

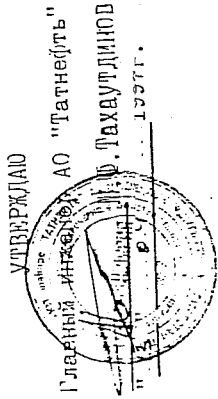
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ТАРНЕФРЬ»
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «НАНОР»

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Инструкция по применению вольтамперного метода
коррозии «Амьлан» для защиты нефтепромыслового
оборудования в системе ПНД

РД 139-12966038-002-97

1997



РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

инструкции по применению водорастворимого
ингибитора коррозии АЛЫАН для защиты
нефтепромыслового оборудования в системе ППД

РД 39-12966038-002-97

Документ разработан:

Акционерным обществом "НАПОР" (АО "НАПОР")

Директор АО "НАПОР"

(тв. исполнитель

ст. научный сотрудник

Исполнитель,

ст. научный сотрудник

А. Р. Пантелеева

Р. Ф. Тишанкина

И. Р. Сагдиев

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

к проекту Руководящего документа "Инструкция по применению водорастворимого ингибитора коррозии АЛЬПАН для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии в системе ППД"

Настоящий проект РД разработан ОАО "НАИОР" на основании договора "Разработка и организация для АО "Татнефть" ингибитора коррозии комплексного действия с использованием сырьевых ресурсов и мощностей нефтехимических и химических предприятий Республики Татарстан" (договор Н.94.013.96 от 1 апреля 1994г.).

Целью разработки является создание Руководящего документа на технологический процесс защиты от коррозии внутренней поверхности оборудования и коммуникаций системы ППД для систем, содержащих сероводород, кислород, растворенный углекислый газ и использование водорастворимого ингибитора коррозии АЛЬПАН.

Область применения - нефтепромысловое оборудование.

АЛЬПАН обладает наивысшей чистотой в России.

Показатели технического уровня разработанного технологического процесса соответствуют показателям лучших отечественных и зарубежных аналогов.

Настоящий проект РД разрабатывается впервые. Проект РД разработан на основании опытно-промышленных испытаний АЛЬПАНа, проведенных на предприятиях АО "Татнефть".

Проект РД был отослан на отзыв в НГДУ "Анакасовнефть", НГДУ "Альметьевнефть", НГДУ "Иркеннефть".

Принципиальных замечаний по проекту РД нет.

Директор ОАО "НАИОР"

Старший научный сотрудник

А. Р. Шаймуратов

Н. В. Шаймуратов

Аннотация

Настоящий документ содержит сведения о технологии применения ингибитора коррозии АЛЬПАН для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии в системах ППД.

Приведены сведения о физико-химических свойствах реагента, технология его применения, правила входного контроля и хранения, требования техники безопасности, технические средства и материалы для осуществления технологического процесса.

В разработке руководящего документа принимали участие сотрудники ОАО "НАИОР": зав. сектором Тишанкина Р.Ф., ст. науч. сотр. Кузнецов А.В., вед. инженер Дмитриева Е.К., ст. науч. сотр. Сагдиев Н.Р., инженер Сафин А.Н., ст. науч. сотр. Мухаметзянова Э.Х.

Инструкция разработана на основании опытно-промышленных испытаний ингибитора коррозии АЛЬПАН, проведенных на предприятиях объединения "Татнефть".

ИНСТРУКЦИЯ

по применению водорастворимого ингибитора коррозии АЛЪПАН для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии в системах ППД

Вводится впервые

Дата введения с 20.04.98 г.

Настоящая инструкция является руководящим документом для инженерно-технических работников при проведении работ по защите от коррозии нефтепромыслового оборудования систем ППД.

1 Общие положения

1.1 Ингибитор коррозии АЛЪПАН (в дальнейшем АЛЪПАН) рекомендуется для защиты нефтепромыслового оборудования в сероводород- и кислородсодержащих средах.

1.2 АЛЪПАН представляет собой аммонийную соль алкилфосфористой и фосфорной кислот в растворителе, выпускается по ТУ 39-12966038-006-97.

1.3 Основные физико-химические показатели ингибитора приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Наименование показателя	Значение показателя
1. Внешний вид	Жидкость от светло-желтого до коричневого цвета
2. Массовая доля активной основы, % в пределах	33-38
3. Массовая доля общего фосфора, %, в пределах	5,0 - 6,5
4. Концентрация водородных ионов (рН) водного раствора реагента с массовой долей 1%, в пределах	6 - 6,5

1	2
5. Температура застывания, °С, не выше	минус 45
6. Защитное действие не менее 90% в стандартном растворе минерализованной воды, содержащей сероводород, при концентрации реагента, мг/дм³, не более	40
7. Защитное действие не менее 85% в стандартном растворе минерализованной воды, содержащей кислород, при концентрации реагента, мг/дм³, не более	50

При получении новой партии АЛЪПАН производится контроль качества ингибитора на соответствие его требованиям технических условий ТУ 39-12966038-006-97

1.4 АЛЪПАН является водо-растворимым ингибитором и ограничительно растворяется в нефти.

2 Требования, предъявляемые к технологическому процессу и средства его осуществления

2.1 Технологический процесс применения АЛЪПАН обеспечивает не менее чем 85% защиту от коррозии оборудования в нефтепромысловых средах, содержащих растворенные кислород и сероводород.

2.2 Условия рационального использования АЛЪПАН:

2.2.1 Выбор рабочей концентрации ингибитора при проведении предварительных опытно-промышленных испытаний зависит от концентрации агрессивных компонентов в нефтепромысловой среде. Рекомендуемая рабочая концентрация АЛЪПАН при содержании в нефтепромысловой среде растворенного кислорода до 3 мг/дм³ составляет 35-50 мг/дм³, выше 3 мг/дм³ 50-70 мг/дм³.

2.2.2 Выбор оптимальной концентрации ингибитора коррозии АЛЪПАН, условия применения конкретизируются в ходе опытно-

промышленных испытаний технологического процесса на каждом конкретном объекте.

2.2.3 При наличии сульфатовсодержащих бактерий рекомендуется наряду с закачкой АЛБПАНа проводить бактерицидные обработки ингибиторами-бактерицидами, например СНПХ-1004, СНПХ-1003.

2.2.4 Система подачи АЛБПАНа в защищаемую систему должна обеспечивать равномерное распределение ингибитора в транспортируемой жидкости. Дозировка АЛБПАНа осуществляется через диспергатор на приемный коллектор насоса очистных сооружений или КНС.

2.2.5 Дозировка АЛБПАНа осуществляется при помощи блочных автоматизированных установок БР-2.5, БР-10 и др.

2.2.6 АЛБПАН обеспечивает нормальный режим работы дозирующих насосов при температуре окружающей среды от 45 до минус 45 °С.

2.2.7 Дозировочный насос должен развивать давление, превышающее максимальное давление системы в точке ввода ингибитора.

2.3 Технологический процесс не оказывает отрицательного влияния на процесс подготовки нефти и не ухудшает ее качество. Ингибитор и продукты его разложения не отравляют катализаторы, применяемые при переработке нефти, а также не ухудшают качество нефтепродуктов. Введение АЛБПАНа в нефтепромысловые среды не стимулирует рост сульфатовсодержащих бактерий.

3 Технология применения ингибитора коррозии АЛБПАН для защиты трубопроводов системы ППД

3.1 При поступлении ингибитора коррозии от каждой партии отбирается проба не менее 500 см³ для проведения анализов по контролю качества на соответствие требованиям технических условий ТУ 39-12966038-006-97. Проба отбирается на месте заполнения а/цистерны и доставляется в лабораторию для проведения анализов. На этикетке, наклеенной на бутылку с герметичной пробкой, должны быть следующие сведения:

- дата отбора пробы
- наименование продукта по паспорту
- номер паспорта на продукт
- ф.и.о. водителя и гос. номер а/цистерны

АЛБПАН транспортируют автоцистерной, освобожденной от остатков других продуктов и сливают в емкость, предварительно очищенную и пропаренную.

3.2 На объектах, где предполагается применение ингибитора коррозии, должны быть проведены следующие основные виды работ:

- выбор оптимального варианта технологии ингибиторной защиты для данного объекта;
- выявление рациональной точки ввода ингибитора в систему (технологическую схему);
- выбор и подготовка точек контроля коррозии;
- выбор и подготовка средств осуществления технологического процесса.

3.3 На оборудованных точках контроля производится отбор проб воды для анализа на содержание кислорода, сероводорода, углекислого газа и СВВ.

3.4 В точках контроля производится оценка агрессивности нефтепромысловых сред гравиметрическим или электрохимическим методами.

3.5 Испытания ингибитора и его внедрение проводятся в соответствии с технологическим регламентом, утвержденным главным инженером нефтегазодобывающего управления.

3.6 В целях создания условий для рационального использования ингибитора предусматриваются следующие технологические приемы:

- очистка внутренней поверхности трубопроводов от отложений;
- ритмичная дозировка ингибитора в сточные воды в соответствии с регламентом применения.

3.7 Технология применения АЛБПАНа включает:

- постоянную дозировку ингибитора в нефтепромысловые среды в зависимости от агрессивности среды в концентрациях 35-70 мг/дм³ (без предварительной ударной дозы).

- на объектах, зараженных сульфатовосстанавливающими бактериями, на фоне постоянного дозирования АЛБПАНа проводится обработка бактериями СНПХ-1004 или СНПХ-1003 в течении суток с удельным расходом 100 мг/дм³ жидкости, в зимнее время - ежеквартально, в летнее время - ежемесячно.

Оптимальной дозировкой, подаваемой на прием насосов-дозаторов считается та доза, при которой достигается степень защиты не менее 85%, а концентрация ингибитора в конце защищаемого направления составляет не менее 35 г/м³ водной фазы. Если указанные параметры при установленном удельном расходе не достигают требуемых величин, то расход реагента увеличивается.

4 Оценка защитного действия ингибитора коррозии в промысловых условиях

4.1 Защитное действие ингибитора АЛБПАНа в системе ППД определяется:

- гравиметрическим методом путем сравнения скорости коррозии образцов-свидетелей, установленных в трубопровод до и в процессе закачки ингибитора;

- электрохимическим методом (приложение А).

При гравиметрическом методе образцы-свидетели после экспозиции в среде обрабатываются в соответствии с ОСТ 39-099-79. Время экспозиции образцов до и в процессе испытания каждого режима дозирования ингибитора должно быть одинаковым, но не менее 21 суток. Скорость коррозии по образцам-свидетелям до испытания АЛБПАНа определяется в отсутствии "остаточного" содержания других ингибиторов или дезмульгаторов-ингибиторов коррозии в системе ППД.

Расчет величины защитного эффекта, определяемый гравиметрическим методом, проводится по ОСТ 39-099-79.

Расчет величины защитного эффекта определяемый электрохимическим методом проводится в соответствии с приложением А.

4.2 Оценка защитного действия АЛБПАНа проводится один раз один раз в месяц.

4.3 При применении АЛБПАНа необходимо производить отбор проб воды по всей длине защищаемого направления и определять в водной фазе содержание АЛБПАНа по методике изложенной в приложении Б.

4.4 Основным критерием эффективности применения ингибитора коррозии АЛБПАНа является снижение аварийности нефтепромыслового оборудования.

5 Указания мер по безопасности и охране окружающей среды

5.1 АЛБПАНа по степени воздействия на организм человека в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 относится к 3 классу опасности (умеренно-опасные вещества). Средне-смертельная доза LD₅₀ составляет 4000 мг/кг.

5.2 АЛБПАНа обладает слабораздражающим действием на кожу и слизистые покровы животных. Аллергенного и резорбтивного действия не оказывает. Обладает слабыми кумулятивными свойствами. ПДК в атмосферном воздухе по метанолу 1,0/0,5 мг/м³. Методика газохроматографического определения летучих компонентов АЛБПАНа в воздухе рабочей зоны в приложении В настоящего РД. ПДК АЛБПАНа в воде водоемов составляет 0,25 мг/дм³, лимитирующий показатель вредности (ЛПВ) - общесанитарный.

5.3. АЛБПАНа по пожароопасным свойствам в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 относится к группе легко воспламеняющихся жидкостей. Температура вспышки в закрытом тигле составляет 30,5 °С, температура воспламенения 36,5 °С, температура самовоспламенения 450 °С.

5.4 Запрещается переливать реагент вблизи источников нагревания, искрения, открытого огня. Оборудование и трубопроводы должны быть заземлены. Все рабочие места должны быть обеспечены средствами пожаротушения (пенные и углекислотные огнетушители, песок, асбестовое одеяло). Электродвигатели, светильники и электропроводка установки по загрузке АЛБПАНа должны быть во взрывозащищенном исполнении.

5.5 Мероприятия по охране природы и рационального использования природных ресурсов заключаются в снижении потерь АЛБПАНа при его производстве, хранении и транспортировании.

Эффективными мерами защиты природной среды являются герметизация оборудования и коммуникаций, устранение утечек и разливов.

5.6 С целью исключения вредного воздействия на окружающую среду категорически запрещается сливать продукт в поверхностные водоемы, используемые для целей хозяйственного и культурно-бытового водопользования.

5.7 При разливе продукта его убирают, посыпая песком место разлива с последующим его удалением в специально отведенное место.

5.8 Продукт непригодный к применению должен возвращаться на переработку или сжигаться в специально отведенном месте.

Применение АЛБПАНа должно осуществляться при соблюдении общих санитарно-гигиенических требований по ГОСТ 12.1.005-88 "Общих требований безопасности" по ГОСТ 12.1.007-76 и "Правил безопасности в нефтедобывающей промышленности".

5.9 К работе с ингибитором АЛБПАН допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие обучение согласно "Положения о порядке обучения рабочих и инженерно-технических работников безопасным методам работы на предприятиях и организациях МНП", ознакомленные с требованиями настоящей инструкции и вредным воздействием реагента на организм.

5.10 Беременные женщины, кормящие матери и лица, имеющие заболевания печени, почек, кожи, к работе с ингибитором не допускаются.

5.11 С целью исключения возможности попадания реагента в воздушной рабочей зоны необходимо обеспечить полную герметичность емкостей, оборудования, коммуникаций и средств отбора проб, предусмотреть механизацию работ при применении реагента.

5.12 Работавшие с АЛБПАНам должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты: костюмы из х/б ткани по ГОСТ 12.4.111-82, ГОСТ 12.4.112-82 или халаты по ГОСТ 12.4.131-83, ГОСТ 12.4.132-83, очки защитные типа 0 или 3Н по ГОСТ 12.4.013-85, резиновые перчатки по ГОСТ 20010-93 или рукавицы по ГОСТ 12.4.010-75, фильтрующий противогаз марки А или БКФ.

5.13 Дезазация загрязненной реагентом спецодежды производится кипячением в растворе соды с массовой долей 5% в течение 1-2 часов или замачиванием в течение суток в том же растворе.

5.14 В случае попадания реагента в глаза их следует промыть большим количеством воды, а затем раствором борной кислоты с массовой долей 1-2%.

5.15 При попадании реагента на кожу необходимо удалить продукт ватным тампоном, смоченным спиртом и промыть водой, затем раствором борной кислоты с массовой долей 1-2%.

5.16 Все производственные бригады и места работы должны быть обеспечены аптечками с набором медикаментов, инструментов и перевязочных материалов для оказания доврачебной помощи.

В состав аптечки должны входить средства от головной боли, болеутоляющие средства (анальгин и др.), йод, вазелин, перманганат калия, борная кислота, нашатырный спирт, бинты, жгуты, термометры, сердечные средства (кордиол, настойка валерианы).

десенсибилизирующие средства (димедрол, глюконат кальция), сода, этиловый спирт с массовой долей 40%.

5.17 В случае затопления небольших количеств реагента тушить его песком, кошмой, углекислотными или пенными огнетушителями. Разлив

шиеся пожары разлитого реагента на большой площади тушить пенной струей.

5.18 Отогревать замерзшие трубы и запорную арматуру следует только паром или горячей водой. Пользование открытым огнем запрещается.

5.19 При необходимости проведения ремонтных работ трубопроводы должны быть освобождены от реагента.

При чистке и ремонте цистерн и емкостей из-под АЛБПАНа следует руководствоваться правилами работ в замкнутых аппаратах.

5.20 Ингибитор коррозии АЛБПАН транспортируется в железнодорожных цистернах (по ГОСТ 10674-82), автоцистернах, стальных бочках и других видах тары, перевозится всеми видами транспорта в условиях, обеспечивающих сохранность продукта и тары.

5.21 АЛБПАН должен храниться в стальных емкостях или в таре, исключающих попадание в них атмосферных осадков и пыли, защищенных от действия прямых солнечных лучей.

Гарантийный срок хранения реагента 12 месяцев со дня изготовления.

Место хранения реагента должно быть обваловано, огорожено и обеспечено необходимыми средствами пожаротушения.

Приложение А

Методика определения защитного действия ингибитора коррозии АЛБПАНа электрохимическим методом

1 Назначение метода

Метод предназначен для определения эффективности защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования контактирующего с сточными водами системы ППД.

2 Сущность метода

Метод заключается в измерении поляризационного сопротивления металлических электродов в неингибированной и ингибированной средах с последующей оценкой защитного действия.

3 Мешающее влияние

Нелостоверную оценку эффективности АЛБПАНа при работе с ним в системе ППД можно получить, если в утилизируемые сточные воды попадает ингибитор или дезульгатор-ингибитор коррозии, применяемые в системе нефтесбора.

Для исключения влияния "остаточного" содержания ингибитора на достоверность результатов защитного действия необходимо определять это "остаточное" содержание других реагентов по существующим методикам. Если это содержание более 5 мг/дм^3 , то поляризационное сопротивление в такой среде, так называемое "фоновое" значение сопротивления, при расчете защитного эффекта АЛБПАНа использовать не рекомендуется. В подобных случаях для определения "фона" рекомендуется подобрать другую контрольную точку в защищаемой системе или обводненную скважину.

4 Аппаратура, материалы и реактивы

Установки, в комплект которой входят:

измеритель скорости коррозии Р-5035;

электрохимическая ячейка (рис. 1), представляющая собой стеклянный сосуд с боковыми отводами и горловиной, притертой под резиновую пробку номер 45;

стержневой измерительный преобразователь лабораторного типа (рис. 2), состоящий из корпуса (1), выполненного из оргстекла или тефлона, в который ввинчены и залиты эпоксидной смолой стойки из углеродистой стали (2) с гнездами для подключения к измерителю скорости коррозии. На стойки привинчиваются через резиновые уплотнения (3) и резиновые прокладки (4) исследуемые электроды (5), представляющие собой металлические стержни из стали марок Ст 3 по ГОСТ 380-88 или Ст 10, 20, 08 КП по ГОСТ 1050-88 диаметром $6,00 \pm 0,01$ мм и длиной $45,00 \pm 0,01$ мм. Измерительный преобразователь вставляется в резиновую пробку номер 45 по ТУ 38-1051835-88;

мешалка с магнитом, заплавленным в стекло или тефлон;

воронка ВД-1-250 ХС по ГОСТ 25336-82;

кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор с массовой долей 15%;

спирт этиловый по ГОСТ 18300-87;

бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76;

шкурка шлифовальная по ГОСТ 6456-82 или по ГОСТ 5009-82.

4.1 Подготовка к испытаниям

4.1.1 Приготовление испытываемой среды

Отобранные в контрольных точках образцы водонефтяной эмульсии переливают в делительные воронки для отделения водной фазы. Расслаивающиеся водонефтяной эмульсии можно производить в стеклянных банках, плотно закрытых крышкой.

Отделяющуюся воду из делительных воронок (или стеклянных банок) с помощью шпателя, опущенного на дно воронки (банки) переливают в электрохимическую ячейку в объеме, достаточном для ее заполнения с небольшим избытком.

4.1.2 Подготовка исследуемых электродов

Рабочую поверхность электродов непосредственно перед испытанием зачищают шкуркой, навинчивают на измерительный преобразователь, обезжиривают этиловым спиртом. Обезжиренные электроды помещают в раствор соляной кислоты с массовой долей 15% до покрытия электродов пузырьками газа и тщательно промывают проточной водой.

4.2 Проведение испытаний

Испытание проводят в неингибируемой и ингибируемой испытываемых средах.

Измерительный преобразователь с электродами, подготовленными по п. 4.1.2 помещают в электрохимическую ячейку, заполненную испытываемой средой по п. 4.1.1 включают магнитную мешалку, подключают измерительный преобразователь к измерителю скорости коррозии Р-5035 и начинают замеры поляризационного сопротивления (R).

При проведении испытаний в неингибируемой среде замеры проводят с интервалом 10-15 мин до получения установившегося значения поляризационного сопротивления, т.е. пока показания прибора в течении часа не будут отличаться друг от друга не более чем на 10-15%.

При проведении испытаний в ингибируемой среде замеры поляризационного сопротивления проводят каждые 30 мин в течение 5-6 часов до получения установившегося значения.

4.3 Обработка результатов

Защитное действие (Z) в процентах определяется по формуле

$$Z = \frac{R_1 - R_0}{R_1} \cdot 100\%$$

где R_1 - поляризационное сопротивление в среде с ингибитором, ом.

R_0 - поляризационное сопротивление в среде без ингибитора,

ом.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 1,5%.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа за 0,89% при доверительной вероятности $P=0,95$.

Приложение Б

Методика экстракционно-фотокolorиметрического определения содержания реагента АЛЪПАН в нефтепромысловых водах

1 Сущность метода

Метод основан на окислении фосфорорганических соединений, входящих в состав реагента, до ортофосфатов и последующем их взаимодействии с молибдатом аммония в кислой среде с образованием фосформолибденовой гетерополиокислоты, восстановлением ее аскорбиновой кислотой в присутствии треххлористой сурьмы до фосформолибденового комплекса, окрашенного в голубой цвет.

Определению мешают высокие концентрации ионов железа. Влияние устраняют добавлением раствора аскорбиновой кислоты в исследуемую пробу после окисления.

2 Оборудование, материалы, реактивы

Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104-88, 2 класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328-82

Секундомер по ТУ 25-1894.003-90

Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83

Колба Кн-1-250-24/29 ТС по ГОСТ 25336-82

Воронка ВД-1-250 ХС по ГОСТ 25336-82

Колбы 1-1000-2, 2-100-2, 1-25-2 по ГОСТ 1770-74

Пипетки 2-2-2-1, 2-2-2-2, 2-2-2-5 по ГОСТ 29227-74

Цилиндры 1-100 (250,500) по ГОСТ 1770-74

Колба Кн-2-250 (500)-34 по ГОСТ 25336-82

Мензурка 1000 по ГОСТ 1770-74

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765-78

Кислота серная по ГОСТ 4204-77; раствор концентрации

$C(1/2H_2SO_4)=0.1$ моль/дм³,

готовят по ГОСТ 25794.1-83

Сурьма (III)- хлорид по ТУ 6-09-17-252-88

Кислота аскорбиновая, пищевая Государственная фармакопея СССР, X. изд., стр. 6

Известь хлорная по ГОСТ 1692-85

Изобутиловый спирт по ГОСТ 6016-77

Изопропиловый спирт по ТУ 6-09-402-87

Натрий углекислый по ГОСТ 84-76

Натрий гидроокись по ГОСТ 4328-77

Калий иодистый по ГОСТ 4232-74

Натрий серноватистокислый, фиксанал по ТУ 6-09-2540-87

Крахмал по ГОСТ 10163-76, раствор с массовой долей 0.5%

3 Подготовка к анализу

3.1 Приготовление молибденового реактива

Раствор 1 : к 300 см³ дистиллированной воды прилить при перемешивании 144 см³ концентрированной серной кислоты. Охладить раствор до комнатной температуры.

Раствор 2 : растворить 12.5 г. молибдата аммония в 200 см³ дистиллированной воды.

Раствор 3 : растворить 0.235 г. хлорида сурьмы в 100 см³ раствора 1.

Растворы 1, 2, 3 слить в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и довести уroveň раствора до метки дистиллированной водой. Готовый раствор хранить в склянке из темного стекла в прохладном месте.

3.2 Приготовление раствора гипохлорита натрия

Раствор А : 20 г. гидроокиси натрия растворить в 180 см³ дистиллированной воды.

Раствор Б : 120 г. углекислого натрия растворить в 180 см³ дистиллированной воды.

В мензурку вместимостью 1 дм³ помещают 300 г хлорной извести приливают растворы А и Б, доводят объем раствора в стакане до 1 дм³ дистиллированной водой. Смесь хорошо перемешивают и оставляют стоять в течение 5 дней в темном месте. Затем прозрачный раствор над осадком осторожно сливают и фильтруют. Хранить в склянке из темного стекла!

3.3 Определение концентрации раствора гипохлорита натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят пипеткой 50 см³ раствора серной кислоты молярной концентрации эквивалента серной кислоты $C(1/2 H_2SO_4)=0.1$ моль/дм³, прибавляют 1 г сухого иодида калия и после растворения вносят от 1 до 2 см³ раствора гипохлорита натрия. Плотнo закрыв колбу, смесь перемешивают и через 5 мин титруют вышедший йод раствором тиосульфата натрия молярной концентрации $C(Na_2S_2O_3)=0.1$ моль/дм³. При наступлении желтой окраски раствора в колбу добавляют 1 см³ раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски раствора. Молярную концентрацию эквивалента гипохлорита натрия (С) в моль/дм³ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_1 V_1}{V_2}$$

где C_1 - молярная концентрация эквивалента тиосульфата натрия $C(Na_2S_2O_3)$, моль/дм³

V_1 - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см³

V_2 - объем аликвотной части раствора гипохлорита натрия, см³

Для анализа используют раствор гипохлорита натрия с молярной концентрацией не менее 0.8 моль/дм³.

3.4 Приготовление раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 5%.

5.00 г аскорбиновой кислоты растворить в 95 см³ дистиллированной воды.

3.5 Приготовление стандартного раствора реагента АЛЬПАН с массовой концентрацией 0.075 г/дм³.

0.250 г реагента растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой. Пипеткой вносят 3 см³ полученного раствора в другую мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор содержит 0.075 мг реагента в 1 см³.

3.6 Построение градуировочного графика

В ряд конических колб вместимостью 250 см³ вносят 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 см³ стандартного раствора реагента АЛЬПАН, доводят объем в колбах до 50 см³ дистиллированной водой приготовленные рабочие растворы содержат: 0.0375, 0.075, 0.1125, 0.15, 0.1875 мг реагента в пробе. В колбы с рабочими растворами добавляют 0.5 см³ концентрированной соляной кислоты и тщательно перемешивают в течение 5 мин. Ставят колбы на разогревную плитку и кипятят в течение 5 мин. Затем вводят в кипящий раствор 3 см³ раствора гипохлорита натрия и кипятят в течение 1.5 часа, подерживая объем раствора в колбе 40 - 50 см³ горячей дистиллированной водой. Растворы после окисления охлаждают, количественно переносят в делительные воронки, доводят общий объем в делительной воронке до 50 см³ и добавляют 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты с массовой концентрацией 5%, перемешивают, добавляют 5 см³ молибденового реактива и хорошо перемешивают. При этом наблюдается постепенное окрашивание растворов в голубой цвет. Через 10 мин в воронки вносят по 20 см³ изобутилового спирта. Встряхивают содержимое воронок в течение 1 мин. После чего отделяют нижний водный слой, а спиртовый слой сливают в мерную колбу вместимостью 25 см³, куда предварительно вносят 1 см³ изопропилового спирта. Доводят объем в колбе до метки изобутиловым спиртом, со-

держимое колб перемешивают и выдерживают 2 мин, измеряют оптическую плотность растворов при $\lambda=670$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм, используя в качестве сравнения изобутиловый спирт.

Из полученного значения оптической плотности вычитают оптическую плотность холостой пробы. Холостую пробу готовят следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят 50 см³ дистиллированной воды, добавляют 0.5 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Ставят на разогревную плитку и кипятят в течение 5 мин. Затем вводят в кипящий раствор 3 см³ раствора гипохлорита натрия и кипятят в течение 1.5 часов. Далее определение проводят как описано выше. По результатам определений строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массу реагента АЛЬПАН в мг, на оси ординат - оптическую плотность стандартных растворов за вычетом оптической плотности холостой пробы.

4 Проведение анализа

Для удаления нефти пробу помещают в делительную воронку и отделяют нижний слой - водный. Объем пробы воды для анализа выбирают в зависимости от предполагаемой концентрации реагента.

В качестве холостой пробы используется проба воды того же происхождения, что и исследуемая вода, но не содержащая реагента. В случае нефтяных эмульсий, эмульсию отбирают в делительную воронку, оставляют на сутки, если разделения не произошло, нагревают на водяной бане до 50°C, затем отделяют нижний водный слой. Окисление холостой пробы воды проводят также, как и исследуемой.

Необходимый для анализа (≈ 5 см³) объем пробы воды вносят в термостойкие конические колбы вместимостью 250 см³, которые тщательно промыты хромовой смесью в день определения. Использовать посуду для других определений не рекомендуется. Объем в колбах доводят до 50 см³ дистиллированной водой, добавляют 0.5 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают в течение 3 мин. Ставят колбы на разогревную плитку и кипятят в течение 5 мин. Затем вводят в кипящий раствор 3 см³ раствора

гипохлорита натрия и кипятят в течение 1,5 часов, поддерживая объем раствора в колбе 40 - 50 см³ горячей дистиллированной водой. Раствор после охлаждения количественно переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³, доводят объем в воронке до 50 см³. Затем добавляют 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты с массовой долей 5% (а при высоком содержании ионов железа в пробе добавляют 20 см³ раствора аскорбиновой кислоты), перемешивают, добавляют 5 см³ молибденового реактива и хорошо перемешивают. Через 20 мин в воронку вносят 20 см³ изобутилового спирта. Встряхивают содержимое воронок в течение 1 мин. После четкого разделения фаз отделяют нижний водный слой, а спиртовый слой сливают в мерную колбу вместимостью 25 см³, куда предварительно вносят 1 см³ изопропилового спирта. Доводят объем раствора в колбе до метки изобутиловым спиртом. Содержимое колбы перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора как описано при построении градуировочного графика (п. 3.6).

При проведении анализа пробы на остаточное содержание реагента необходимо вычитать значения оптической плотности исследуемой воды

$$(D_x): D = D_x - D_0$$

По значению оптической плотности определяют по графику массу реагента (m) в мг.

5 Обработка результатов

Массовую концентрацию реагента АЛbПАН (C_x) в мг/дм³ рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{m \cdot 1000}{V}$$

где m - масса реагента, найденная по градуировочному графику, мг.

V - объем аликвоты пробы воды, взятый для анализа, см³.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 4,5 мг/дм³. Пределы допускаемого расхождения случайной составляющей погрешности измерений + 1,0 мг/дм³ при доверительной вероятности P = 0,95.

Приложение В

Методика газохроматографического определения летучих компонентов ингибитора коррозии АЛБПАН в воздухе рабочей зоны

Экспериментально установлено (путем отбора проб воздуха при различных температурах 20, 30, 40 °С), что летучим компонентом ингибитора коррозии АЛБПАН, содержащегося в воздухе рабочей зоны, является органический растворитель - метиловый спирт. Активная основа ингибитора обладает малой летучестью, и наличие его паров в воздухе не обнаружено.

Метиловый спирт - бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом,

$t_{\text{кипения}} - 64,7^\circ\text{C}$, плотность $d_4^{20} - 0,7924 \text{ г/см}^3$, показатель преломления $n_D^{20} - 1,3286$. Хорошо растворим в воде и органических растворителях.

1 Характеристика метода

Определение основано на использовании метода газодсорбционной хроматографии на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Отбор проб проводится с концентрированием в воду.

Предел измерения в анализируемом объеме пробы (2 мм³) - 0,01 мкл.

Предел измерения в воздухе (при отборе 10 дм³ воздуха) - 2,5 мг/дм³.

Граница суммарной погрешности измерения не превышает 25%.

Диапазон измеряемых концентраций: 2,5 - 25,0 мг/м³.

Предельно допустимая концентрация метилового спирта в воздухе рабочей зоны - 5 мг/м³.

Определению не мешают ароматические углеводороды, спирты C₂ - C₄.

2 Реактивы, растворы и материалы

Метиловый спирт для хроматографии по ТУ 6-09-1999-77.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Основной раствор метилового спирта. В мерную колбу, вместимостью 10 см³, содержащую 10 см³ дистиллированной воды, добавляют мик-

рошприцем 0,65 мм³, т.е. 0,5 мг метилового спирта и получают раствор с концентрацией 50 мг/см³. Другие растворы с концентрацией метилового спирта от 40 до 10 мг/см³ получают соответствующим разбавлением основного раствора дистиллированной водой.

Сорбент: полисорб-1 (фр. 0,1-0,3 мм) по ТУ 6-09-10-1834-88 или поропак Q (80-100 мш).

Гелий газообразный очищенный марки Б по ТУ 51-940-80; водород по ГОСТ 3022-80; сжатый воздух по ГОСТ 17433-80 и ГОСТ 24484-80.

3 Приборы и посуда

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка хроматографическая длиной 1-1,2 м и внутренним диаметром 2-3 мм.

Электроаспиратор ЭА-1А по ТУ 25-11-1590-81 или другой.

Насос водоструйный лабораторный стеклянный по ГОСТ 25336-82.

Поглотительный прибор с пористой пластинкой N 1.

Микрошприц; типа МШ-10.

Линейка с ценой деления 1 мм, по ГОСТ 17435-72.

Лупа измерительная по ГОСТ 25706-83 с ценой деления 0,1 мм и увеличением 10х.

Колба мерная вместимостью 10 см³ по ГОСТ 1770-74

Пипетки стеклянные вместимостью 1,2 и 5 см³ по ГОСТ 29227-91

4 Подготовку к анализу.

4.1 Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью 0,5 дм³ аспирируют через поглотительный прибор с 5 см³ воды, помещенный в баню со льдом (+4°C). Объем воздуха, необходимый для определения 1/2 ПДК метилового спирта составляет 10 дм³.

Отобранные пробы можно хранить в течение 3-х суток.

4.2 Приготовление хроматографической колонки

Заполнение колонки полисорбом-1 или поропаком Q производят небольшими порциями при легком постукивании под вакуумом, добываясь равномерного уплотнения. После заполнения концы колонки закрывают

стеклянной ватой и устанавливают в термостат хроматографа, не подключаая к детектору. Кондиционирование проводят при $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4-6 часов при скорости газа носителя $10-15\text{ см}^3/\text{мин}$.

5 Проведение анализа

2 мм^3 (мкл) раствора из поглотительного прибора вводят в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану в испаритель. Для количественного определения используют метод абсолютной калибровки. Для этого в хроматограф вводят 2 мм^3 (мкл) стандартных растворов метилового спирта с концентрацией 50, 40, 20 и $10\text{ мкг}/\text{см}^3$. На основании полученных данных строят градуировочный график зависимости площадей пиков от концентрации вещества из 3-4 параллельных определений. Условия калибровки и анализа должны быть одинаковыми.

Температура испарителя	130-140 $^{\circ}\text{C}$
Температура термостата	100-120 $^{\circ}\text{C}$
Температура детектора	130-140 $^{\circ}\text{C}$
Расход газа носителя-гелия	25-30 $\text{см}^3/\text{мин}$
Расход водорода	30 $\text{см}^3/\text{мин}$
Расход воздуха	300 $\text{см}^3/\text{мин}$
Объем вводимой пробы	2 мм^3 (мкл)
Скорость диаграммной ленты	300-360 $\text{мм}/\text{час}$
Продолжительность анализа	3-5 мин

Массовую концентрацию метилового спирта в воздухе (C) $\text{мг}/\text{м}^3$ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot Y_1}{Y \cdot Y_2}$$

где A - масса вещества, найденная в анализируемом объеме пробы, мкг ;

Y_1 - общий объем пробы, см^3 ;

Y - объем пробы, взятой для анализа, см^3 ;

Y_1 - объем воздуха в дм^3 , отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям по формуле:

$$Y_2 = \frac{Y_1 (273 + 20) P}{(273 + t) 101.33}$$

где Y_1 - объем воздуха, отобранный для анализа, дм^3 ;

P - барометрическое давление, кПа ($101.33\text{ кПа} = 760\text{ мм рт.ст}$)

t - температура воздуха в месте отбора проб, $^{\circ}\text{C}$

Подписано в печать 19.01.99. Формат 60x84 1/16
Уч.-изд. л. 1.4 Усл. печ. л. 1.75 Заказ 152-99
Тираж 100 экз. Типография «Копия», Казань-25