

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/ T 5329—94

碎屑岩油藏注水水质推荐指标 及分析方法

1995-01-18 发布

1995-07-01 实施

中国石油天然气总公司 发布

目 次

1 主题内容与适用范围	(1)
2 引用标准	(1)
3 名词术语	(1)
4 油藏注水水质推荐指标	(1)
5 油藏注水水质分析方法	(3)
附录 A 评价注水水源确定注水水质的工作内容(补充件).....	(20)
附录 B 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定(补充件).....	(22)
附录 C 酸性靛胭脂溶液的配制与标定(补充件).....	(23)
附录 D 硫化物标准溶液的配制与标定(补充件).....	(24)
附录 E 现场挂片及测试方法(参考件).....	(25)

碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了对碎屑岩油藏注水水质的基本要求、推荐指标及检测水质的分析方法。

本标准适用于碎屑岩油藏不同渗透层对注水水质的要求和油藏注入水的水质分析。

2 引用标准

GB 13196 水质 硫酸盐的测定 火焰原子吸收分光光度法

SY/T 5358 砂岩储层敏感性评价实验方法

SY 5523 油田水分析方法

3 名词术语

3.1 悬浮固体:悬浮固体通常是指在水中不溶解而又存在于水中不能通过过滤器的物质。在测定其含量时,由于所用的过滤器的孔径不同,对测定的结果影响很大。本标准规定的悬浮固体是指采用平均孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的纤维素脂微孔膜过滤,经汽油或石油醚溶剂洗去原油后,膜上不溶于油水的物质。

3.2 悬浮物颗粒直径中值:颗粒直径中值是指水中颗粒的累积体积占颗粒总体积 50% 时的颗粒直径。

3.3 含油:含油是指在酸性条件下,水中可以被汽油或石油醚萃取出的石油类物质,称为水中含油。

3.4 铁细菌:能从氧化二价铁中得到能量的一群细菌,形成的氢氧化铁可在细菌膜鞘的内部或外部储存。

3.5 腐生菌 (TGB):腐生菌是“异养”型的细菌,在一定条件下,它们从有机物中得到能量,产生粘性物质,与某些代谢产物累积沉淀可造成堵塞。

3.6 硫酸盐还原菌 (SRB):硫酸盐还原菌是指在一定条件下能够将硫酸根离子还原成二价硫离子,进而形成副产物硫化氢,对金属有很大腐蚀作用的一类细菌,腐蚀反应中产生硫化铁沉淀可造成堵塞。

4 油藏注水水质推荐指标

4.1 水质基本要求

- a. 水质稳定,与油层水相混不产生沉淀;
- b. 水注入油层后不使粘土矿物产生水化膨胀或悬浊;
- c. 水中不得携带大量悬浮物,以防堵塞注水井渗滤端面及渗流孔道;
- d. 对注水设施腐蚀性小;
- e. 当采用二种水源进行混合注水时,应首先进行室内实验,证实二种水的配伍性好,对油层无伤害才可注入;
- f. 评价注水水源确定注水水质应按附录 A (补充件) 要求进行。

4.2 推荐水质主要控制指标(见表 1)

表1 推荐水质主要控制指标

注入层平均空气 渗透率, μm^2		<0.10			0.1~0.6			>0.6		
标准分级		A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
控制 指 标	悬浮固体含量, mg/L	<1.0	<2.0	<3.0	<3.0	<4.0	<5.0	<5.0	<7.0	<10.0
	悬浮物颗粒直径 中值, μm	<1.0	<1.5	<2.0	<2.0	<2.5	<3.0	<3.0	<3.5	<4.0
	含油量, mg/L	<5.0	<6.0	<8.0	<8.0	<10.0	<15.0	<15.0	<20	<30
	平均腐蚀率, mm/a	<0.076								
	点腐蚀	A1, B1, C1 级: 试片各面都无点腐蚀; A2, B2, C2 级: 试片有轻微点蚀; A3, B3, C3 级: 试片有明显点蚀								
	SRB 菌, 个/mL	0	<10	<25	0	<10	<25	0	<10	<25
	铁细菌, 个/mL	$n \times 10^2$			$n \times 10^3$			$n \times 10^4$		
	腐生菌, 个/mL	$n \times 10^2$			$n \times 10^3$			$n \times 10^4$		

注: ① $1 < n < 10$ 。

② 清水水质指标中去掉含油量。

4.3 注水水质辅助性指标

包括溶解氧、硫化氢、侵蚀性二氧化碳、铁、pH 值等。

4.3.1 水质的主要控制指标已达到注水要求, 注水又较顺利, 可以不考虑辅助性指标; 如果达不到要求, 为查其原因可进一步检测辅助性指标。

4.3.2 水中有溶解氧时可加剧腐蚀。当腐蚀率不达标时, 应首先检测溶解氧, 油层采出水中溶解氧浓度最好是小于 0.05mg/L , 不能超过 0.10mg/L 。清水中的溶解氧要小于 0.50mg/L 。

4.3.3 侵蚀性二氧化碳含量等于零时此水稳定; 大于零时此水可溶解碳酸钙并对注水设施有腐蚀作用; 小于零时有碳酸盐沉淀出现。侵蚀性二氧化碳: $-1.0 < C_{\text{CO}_2} < 1.0\text{mg/L}$ 。

4.3.4 系统中硫化物增加是细菌作用的结果。硫化物过高的水也可导致水中悬浮物增加。清水中不应含硫化物, 油层采出水中硫化物浓度应小于 2.0mg/L 。

4.3.5 水的 pH 值应控制到 7 ± 0.5 为宜。

4.3.6 水中含亚铁时, 由于铁细菌作用可将二价铁转化为三价铁而生成氢氧化铁沉淀。当水中含硫化物 (S^{2-}) 时, 可生成 FeS 沉淀, 使水中悬浮物增加。

4.4 标准分级及使用说明

4.4.1 从油层的地质条件出发, 将水质指标按渗透率小于 0.1, 0.1~0.6, 大于 $0.6\mu\text{m}^2$ 分为三类。由于目前水处理站的工艺条件和技术水平有差异, 对标准的实施有困难, 所以又将每类标准分 3 级要求。

4.4.2 新建的注水处理站和新投入注水开发的油藏, 其注水水质应根据油层的渗透率要求分别执行一级 (A1, B1, C1) 标准。

4.4.3 对实际水处理能力已超过原设计处理能力及建站时间较长需要改造的水处理站, 根据所注油层渗透率可暂时执行相应的 2 级或 3 级标准。

5 油藏注水水质分析方法

5.1 取样前的准备和采集水样的要求

5.1.1 采集注水系统的水样应具有代表性。

5.1.2 取样前应准备好接头和胶皮管线，以便于取样端与注水系统的连接。

5.1.3 取样前将取样阀门打开，以 5~6L/min 的流速畅流 3min 后再取样。

5.1.4 溶解氧、硫化物需在现场及时测定。

5.1.5 腐生菌、硫酸盐还原菌、铁细菌含量分析应在现场接种，同时测定水温，室内培养。若无测试瓶，应现场取样，24h 内送实验室接种。

5.1.6 含油量分析取样时不得用所取水样冲洗取样瓶，应该直接取样。

5.1.7 取侵蚀性二氧化碳水样时，需在取样瓶中加入固体碳酸钙 3~5g。

5.1.8 采样后随即贴上标签，标签上应注明取样日期、时间、地点、取样条件及取样人。

5.2 悬浮固体含量

5.2.1 原理

对悬浮固体含量的测定，本标准推荐采用滤膜过滤法。该法系让水通过已称至恒重的滤膜，根据过滤水的体积和滤膜的增重计算水中悬浮固体的含量。

5.2.2 设备及材料

- a. 微孔薄膜过滤试验仪或其他同类仪器；
- b. 真空泵；
- c. 微波炉或烘箱；
- d. 天平：感量为 0.1mg；
- e. 滤膜：孔径 0.45μm；
- f. 装有氮气的钢瓶；
- g. 量筒：1000mL；
- h. 不含铅汽油。

5.2.3 分析步骤

5.2.3.1 将滤膜放入蒸馏水中浸泡 30min，并用蒸馏水洗 3~4 次。

5.2.3.2 取出滤膜放在微波炉中，在 70℃ 下烘 3min（或在烘箱中，90℃ 下烘 30min），取出后放入干燥器冷至室温，称重。

5.2.3.3 按 5.2.3.2 条重复操作，直至恒重（二次称量差小于 0.2mg）。

5.2.3.4 将欲测水样装入微孔薄膜过滤试验仪中。

5.2.3.5 将已恒重的滤膜用水润湿装到微孔滤器上。

5.2.3.6 用氮气加压，使薄膜过滤试验仪内压力保持在 0.1~0.15MPa，打开阀门过滤水样，并记录流出体积。

5.2.3.7 用镊子从滤器中取出滤膜并烘干，按图 1 所示用汽油冲洗滤膜直到滤液无色为止（至少洗 4 次），取出滤膜烘干。

5.2.3.8 再按图 1 所示用蒸馏水洗滤膜至水中无氯离子。

5.2.3.9 再按 5.2.3.2 和 5.2.3.3 条步骤操作。

5.2.4 计算结果

悬浮固体含量按式（1）计算：

$$C_x = \frac{m_h - m_q}{V_w} \dots\dots\dots(1)$$

式中: C_x ——悬浮固体含量, mg/L;
 m_q ——试验前滤膜质量, mg;
 m_h ——试验后滤膜质量, mg;
 V_w ——通过滤膜的水样体积, L。

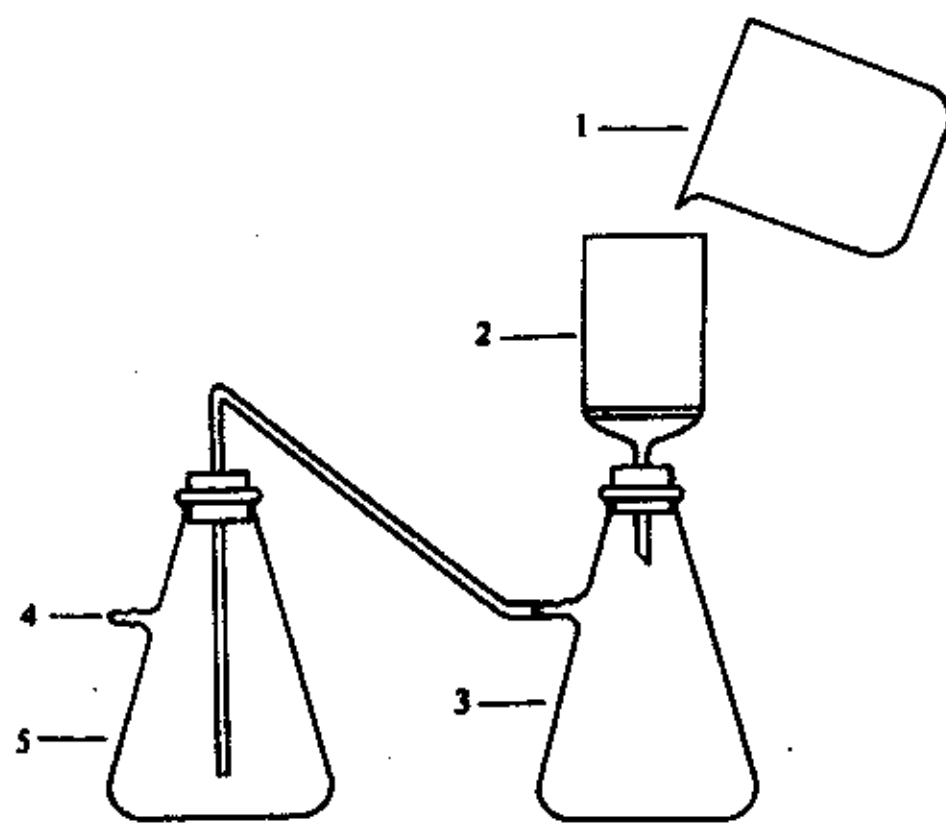


图1 悬浮固体试验装置

1—洗涤溶液;2—过滤器;3—抽空瓶;4—接真空泵;5—缓冲瓶

5.2.5 注意事项

- a. 若水样不含油, 则在分析步骤中可省去洗油操作;
- b. 若水中悬浮固体含量较低, 则应增加过滤水样的体积。

5.3 悬浮固体颗粒直径中值

5.3.1 仪器、材料和试剂

- a. 库尔特颗粒计数器 (或同类仪器);
- b. 过滤器及孔径为 $0.2 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜或超级过滤器;
- c. 烧杯: 1000mL;
- d. 量筒: 1000mL;
- e. 氯化钠: 分析纯;
- f. 标准颗粒: 校正仪器用的标准颗粒可采用直径为 2.09, 8.70, 13.7, 19.1, $39.4 \mu\text{m}$ 的 LATEX 标准颗粒或直径相近的其他标准颗粒。

5.3.2 分析水样前的准备工作

5.3.2.1 配制电解质溶液: 称取分析纯氯化钠 20g 置于烧杯中, 加入蒸馏水 1000mL 使其溶解, 用孔径 $0.2 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜或超级过滤器过滤, 使水中颗粒符合测定要求。

5.3.2.2 选用合适的小孔管和适宜的标准颗粒对仪器进行校正。校正方法详见仪器说明书。

5.3.2.3 悬浮颗粒含量较高的水样, 应采用按 5.3.2.1 条配制的电解质溶液进行稀释。

5.3.3 分析步骤

5.3.3.1 取水样 150~200mL 直接放到样品架上。

5.3.3.2 将取样方式开关指向压力计, 同时选择进样体积开关使之指向需要的体积。

5.3.3.3 按照仪器操作规程进行操作。

5.3.4 打印内容

打印内容包括:

- a. 每一个通道(颗粒直径范围)的颗粒数目与颗粒体积百分数;
- b. 水样中的颗粒总数目;
- c. 取样时间;
- d. 各通道(颗粒直径范围)的累计颗粒数目与累计体积百分数。

5.3.5 计算结果

5.3.5.1 原水样中每个通道(颗粒直径范围)的颗粒数目按式(2)计算:

$$N = 10^3 n \cdot \frac{V_s + V_d}{V_y \cdot V_s} \dots\dots\dots(2)$$

式中: N ——原水样中每个通道的颗粒数目, 个/mL;

n ——分析测得的每个通道 V_y 体积中的颗粒数目, 个;

V_y ——压力计取样体积, μL ;

V_s ——杯中加入被测水样体积, mL;

V_d ——杯中加入电解质溶液体积, mL。

5.3.5.2 水样中颗粒体积计算:

a. 每个通道颗粒体积按式(3)计算:

$$V = 10^{-3} \cdot D^3 \cdot \pi \cdot N / 6 \dots\dots\dots(3)$$

式中: V ——每个通道所含颗粒体积, mm^3 / m^3 ;

D ——对应通道的颗粒直径, μm ;

N ——对应通道的颗粒数, 个/mL。

b. 水样中颗粒总体积按式(4)计算:

$$\Sigma V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_{16} \dots\dots\dots(4)$$

式中: ΣV ——颗粒总体积, mm^3 / m^3 ;

V_1, V_2, \dots, V_{16} ——各个通道的颗粒体积, mm^3 / m^3 。

5.3.5.3 颗粒直径中值的确定: 以颗粒直径为横坐标, 颗粒累加体积百分数为纵坐标作图。在图上颗粒累加体积 50% 时所对应的直径为颗粒直径中值。

5.3.5.4 注意事项: 使用仪器测定颗粒时, 若仪器可自动将测出的颗粒体积累加到 100%, 那么测出的颗粒体积分布可直接由仪器打印出来。当水中颗粒较少, 仪器累加达不到 100% 时, 可采用计算机, 运用式(3)、(4)计算每个通道的颗粒体积 V 与总体积 ΣV 的比值, 再用累加的办法得出来。

5.4 含油量

5.4.1 原理

污水中的油质可以被石油醚、汽油、三氯甲烷等有机溶剂提取, 提取液的颜色深浅度与含油量浓度呈线性关系, 因此可以用比色的方法进行测定。

5.4.2 仪器及试剂

- a. 分光光度计(紫外, 可见光波段);
- b. 天平: 感量为 0.1mg;
- c. 无水氯化钙或无水硫酸钠: 分析纯, 500℃ 煅烧 1h;
- d. 不含铅汽油或石油醚;
- e. 分液漏斗: 250, 500mL;
- f. 细口瓶: 100, 500mL;

- g. 刻度移液管: 1, 5mL;
- h. 比色管 (或容量瓶): 50, 100mL;
- i. 盐酸溶液(1+1);
- j. 量筒: 100, 250, 1000mL。

5.4.3 标准油的提取

取适量含油水样置于分液漏斗中, 加入一定量的石油醚或汽油, 在酸性条件下提取水中油品, 提取液经无水氯化钙 (或无水硫酸钠) 脱水后过滤, 滤液于 78~80℃ 水浴上蒸去石油醚或汽油, 即得标准油样。

5.4.4 标准油溶液的配制

称取 0.5000g 标准油, 用石油醚或汽油溶解于 100mL 容量瓶内并稀释至刻度, 此溶液含油浓度为 5.0mg / mL。

5.4.5 标准曲线的绘制

用移液管分别吸取 0.00, 0.50, ..., 3.00mL 标准油溶液置于 7 只 50mL 比色管中, 用汽油稀释至刻度并摇匀, 以汽油为空白, 在仪器上比色 (电压 10V, 波长 430nm, 比色皿 3cm), 根据测得的光密度值和对应的含油量绘制标准曲线 (亦可选用其他波段)。

5.4.6 取样要求

见 5.1 条。

5.4.7 分析步骤

a. 将水样移入分液漏斗中, 加盐酸溶液(1+1)2.5~5.0mL。用 50mL 汽油分 2 次萃取水样, 每次都洗取样瓶后的汽油倒入分液漏斗中并振摇 1~2min;

b. 将 2 次萃取液都收集于 50mL 比色管中, 用汽油稀释到刻度, 盖紧瓶塞并摇匀, 同时测量被萃取后水样体积 (应减去加盐酸体积), 若萃取液混浊, 应加入无水硫酸钠 (或无水氯化钙), 脱水后再进行比色测定;

c. 用萃取剂(汽油)作空白样, 在分光光度计上测其光密度值 (测定条件同 5.4.5 条), 在标准曲线上查出含油量。

5.4.8 计算结果

$$C_o = 10^3 \frac{m_o}{V_w} \dots\dots\dots(5)$$

式中: C_o ——含油量, mg / L;

m_o ——在标准曲线上查出的含油量, mg;

V_w ——萃取水样体积, ml。

5.4.9 相对偏差

平行样的相对偏差不得超过 15%。

5.5 平均腐蚀率

5.5.1 原理

将试片悬挂在注水体系内, 在正常生产条件下, 30± 2d 后取出, 根据试验前后试片的损失量计算平均腐蚀率。

5.5.2 材料及试剂

- a. 滤纸;
- b. 干燥器;
- c. 游标卡尺: 精度 0.02mm;
- d. 天平: 感量为 0.1mg;

- e. 石油醚: 分析纯;
- f. 丙酮: 分析纯;
- g. 无水乙醇: 分析纯;
- h. 柠檬酸三铵: 分析纯;
- i. 7701 缓蚀剂或同类产品。

5.5.3 试片的加工

5.5.3.1 材质

应以现场实际使用的钢材加工成试片, 一般亦可使用 A3 钢。

5.5.3.2 试片形状及尺寸

试片采用长方形, 外形尺寸 $l \times b \times h$, mm: $76 \times 13 \times 1.5$, 在一端距边线 10mm 处钻一直径为 8mm 小孔并打号。

5.5.3.3 试片加工要求

试片经刨、磨工序使其表面粗糙度 R_a 为 $0.63 \sim 1.25 \mu\text{m}$ 。

5.5.4 准备工作

5.5.4.1 用游标卡尺测量试片尺寸并计算表面积。

5.5.4.2 用石油醚脱脂, 再用无水乙醇清洗, 取出试片用滤纸擦干, 放于干燥器中 4h 后称重, 称准至 0.1mg。

5.5.5 配制试片清洗液

a. 称取柠檬酸三铵 10g, 加入 90mL 蒸馏水使其溶解 (使用时应在水浴上将溶液加热到 60°C)。

b. 在 5%~10% 的盐酸溶液中加入 1%~2% 缓蚀剂 (缓蚀剂浓度由空白片失重小于 1mg 确定), 摇匀待用。

5.5.6 现场挂片

将准备好的试片固定在试片夹座上, 然后安装到注水流程上, 应使其试片侧面迎着水流方向, 挂片时间 $30 \pm 2\text{d}$, 具体安装方法见附录 E (参考件)。

5.5.7 试验后试片的处理

将试片取出, 用滤纸轻轻擦去油污。用丙酮洗油后放于清洗液 (5.5.5a 或 b 项) 中 1~5min (清洗时可用毛刷轻轻刷洗), 试片清洗后用蒸馏水冲洗, 再用乙醇脱水并用滤纸擦干表面, 将其存放于干燥器中 4h 后称重。

5.5.8 计算结果

$$F = \frac{(m_{gf} - m_{hf}) \times 3650}{S \cdot t_f \cdot \rho} \dots\dots\dots(6)$$

式中: F ——平均腐蚀率, mm/a;

m_{gf}, m_{hf} ——试验前、后试片质量, g;

S ——试片表面积, cm^2 ;

t_f ——挂片时间, d;

ρ ——试片材质密度, g/cm^3 。

5.6 腐生菌(TGB)、硫酸盐还原菌 (SRB) 与铁细菌含量

5.6.1 原理

采用绝迹稀释法, 即将欲测定的水样用无菌注射器逐级注入到测试瓶中进行接种稀释, 送试验室培养。根据细菌瓶阳性反应和稀释的倍数, 计算出水样中细菌的数目。

5.6.2 材料

- a. 腐生菌 (TGB) 测试瓶;
- b. 铁细菌测试瓶与指示剂;
- c. 硫酸盐还原菌 (SRB) 测试瓶;
- d. 1mL 注射器 (在 121℃ 灭菌 20min);
- e. 恒温培养箱;
- f. 电热消毒器。

5.6.3 分析步骤

细菌测定推荐采用三次重复法, 也可采用二次重复法。

5.6.3.1 将测试瓶排成一组, 并依次编上序号。若测铁细菌时, 应先用无菌注射器分别向其测试瓶中加入 0.3~0.5mL 指示剂。

5.6.3.2 按 5.1.3 条步骤操作后, 用无菌注射器取 1.0mL 水样注入 1 号瓶内, 充分振荡。

5.6.3.3 用另一支无菌注射器从 1 号瓶内取 1.0mL 水样注入 2 号瓶内, 充分振荡。

5.6.3.4 再更换一支无菌注射器从 2 号瓶中取 1.0mL 水样注入到 3 号瓶中, 充分振荡。

5.6.3.5 依次类推一直稀释到最后一瓶为止。根据细菌含量决定稀释瓶数, 一般稀释到 7 号瓶。

5.6.3.6 把上述测试瓶放入恒温培养箱中 (培养温度控制在现场水温的 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 内), SRB 菌 2 周后读数, TGB 菌和铁细菌 7d 后读数。

5.6.4 细菌生长的鉴别

SRB 瓶中液体变黑或有黑色沉淀, 即表示有硫酸盐还原菌。TGB 瓶中液体由红变黄或混浊即表示有腐生菌。铁细菌测试瓶出现棕红色沉淀即表示有铁细菌。

5.6.5 菌量计量

5.6.5.1 稀释法三次重复菌量统计查表 2。

表 2 稀释法三次重复菌量计数表

生长指标	菌量 个 / mL	生长指标	菌量 个 / mL	生长指标	菌量 个 / mL
000	0.0	201	1.4	302	6.5
001	0.3	202	2.0	310	4.5
010	0.3	210	1.5	311	7.5
011	0.6	211	2.0	312	11.5
020	0.6	212	3.0	313	16.0
100	0.4	220	2.0	320	9.5
101	0.7	221	3.0	321	15.0
102	1.1	222	3.5	322	20.0
110	0.7	223	4.0	323	30.0
111	1.1	230	3.0	330	25.0
120	1.1	231	3.5	331	45.0
121	1.5	232	4.0	332	110.0
130	1.6	300	2.5	333	140.0
200	0.9	301	4.0		

5.6.5.2 稀释法二次重复菌量统计查表 3。

表 3 稀释法二次重复菌量计数表

生长指标	菌量 个 / mL	生长指标	菌量 个 / mL	生长指标	菌量 个 / mL
000	0.0	110	1.3	211	13.0
001	0.5	111	2.0	212	20.0
010	0.5	120	2.0	220	25.0
011	0.9	121	3.0	221	70.0
020	0.9	200	2.5	222	110.0
100	0.6	201	5.0		
101	1.2	210	6.0		

5.6.5.3 重复样细菌计数示例见表 4。

细菌的查表只与重复度有关, 菌量数由表 2 或表 3 中查出近似值, 再扩大相应的次方数即可, 细菌生长结果计算示例见表 4。

表 4 细菌菌量计数示例表

示 例	长 菌 观 察					生长指标	菌 量 个 / mL
	1 号瓶	2 号瓶	3 号瓶	4 号瓶	5 号瓶		
	0 级	1 级	2 级	3 级	4 级		
1	++	++	—	—	—	200×10^1	2.5×10^1
2	+-	—	—	—	—	100×10^0	0.6×10^0
3	+++	+++	+++	++-	—	320×10^2	9.5×10^2
4	+++	+++	+++	+++	+++	$>300 \times 10^4$	$>2.5 \times 10^4$

注:若无测试瓶,亦可采用自制培养基的试管稀释法,具体要求按微生物规范进行。

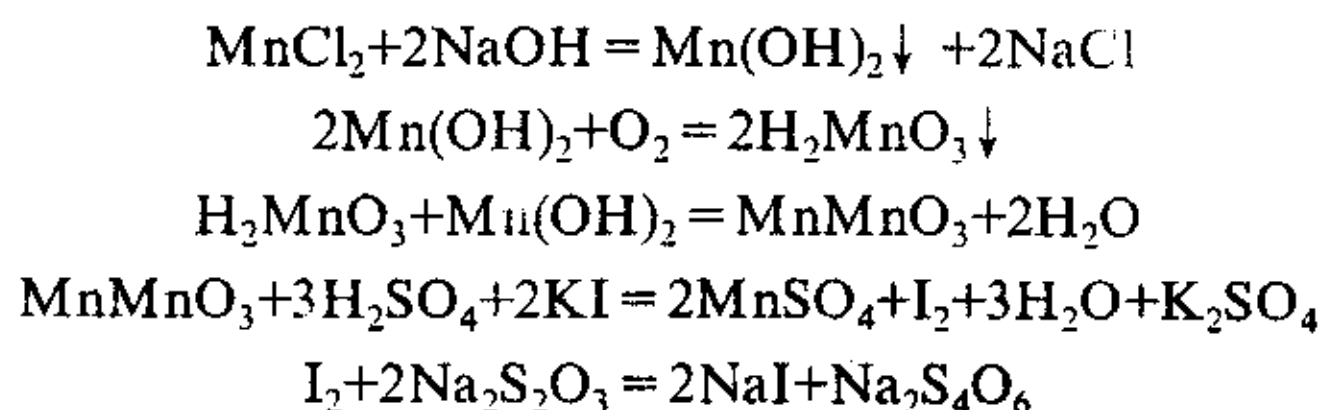
5.7 溶解氧含量

溶解氧含量测定, 推荐采用碘量法和靛胭脂比色法, 野外快速测定采用测氧管比色法。

5.7.1 碘量法

5.7.1.1 原理

水中溶解氧在碱性溶液中能定量地将沉淀的氢氧化锰氧化成锰酸; 在酸性溶液中, 锰酸能与溶液中的碘化钾作用定量析出碘, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定之, 根据消耗体积计算溶解氧含量。反应式如下:



5.7.1.2 材料及试剂

- a. 烧杯: 200, 500mL;
- b. 滴定管: 25mL;
- c. 三角瓶: 250mL;
- d. 移液管: 1.0mL;
- e. 细口瓶: 250~300mL;
- f. 药物天平;
- g. 硫酸: 分析纯, 密度 $1.84\text{g}/\text{cm}^3$;
- h. 取样瓶: 100~150mL;
- i. 硫代硫酸钠: 分析纯;
- j. 硫酸锰: 分析纯;
- k. 氢氧化钠: 分析纯;
- l. 碘化钾: 分析纯;
- m. 溶解淀粉。

5.7.1.3 准备工作

a. 碱性碘化钾溶液

称取 70g 氢氧化钠置于烧杯中, 加入约 60mL 蒸馏水使其溶解并冷至室温; 称取 15g 碘化钾置于另一烧杯中, 加入 20mL 蒸馏水使其溶解; 然后将二种溶液合并, 用蒸馏水稀释至 100mL, 溶液保存于棕色瓶中;

b. 硫酸锰溶液

称取 48g 硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 置于烧杯中, 加入 100mL 蒸馏水使其溶解;

c. 淀粉溶液

称取 1.0g 可溶性淀粉置于烧杯中, 加入少量蒸馏水调成糊状, 再加入沸蒸馏水 100mL, 搅匀;

d. 0.0100mol/L(0.0100N)硫代硫酸钠标准溶液

配制与标定方法见附录 B (补充件)。

5.7.1.4 分析步骤

a. 用称量法测定每个取样用的细口瓶体积;

b. 将取样管插入已知体积 (100~150mL) 的取样瓶底部, 当水满瓶后继续溢流 3~5min;

c. 取出取样管, 立即将移液管插入水面下, 加入碱性碘化钾与硫酸锰溶液各 1.0mL, 立即盖好瓶塞摇动 1min, 静置到沉淀降至样瓶一半的高度再摇动一次;

d. 当瓶中沉淀物已沉降到样瓶底部三分之一部分时, 打开瓶塞加入 2mL 浓硫酸, 盖紧瓶塞摇匀, 静置 3min;

e. 将全部溶液转移到 250mL 的三角瓶中, 用少量蒸馏水洗样瓶, 将洗液合并于三角瓶中;

f. 用 0.0100mol/L(0.0100N)硫代硫酸钠标准溶液滴定至微黄色, 加淀粉指示剂 1mL, 继续滴定到无色为终点, 记下硫代硫酸钠标准溶液的消耗体积。

5.7.1.5 计算结果

$$C_y = \frac{8C_L \cdot V_L}{V_{wb} - V_z} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中: C_y ——水中溶解氧含量, mg/L ;

C_L ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L ;

V_L ——消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL ;

V_z ——加入硫酸锰和碱性碘化钾溶液的总体积, mL ;

V_{wb} ——取样瓶的体积, mL 。

5.7.1.6 相对偏差

溶解氧含量小于 1.0mg/L 时, 平行样的相对偏差小于 10%; 溶解氧含量大于 1.0mg/L 时, 平行样相对偏差小于 5%。

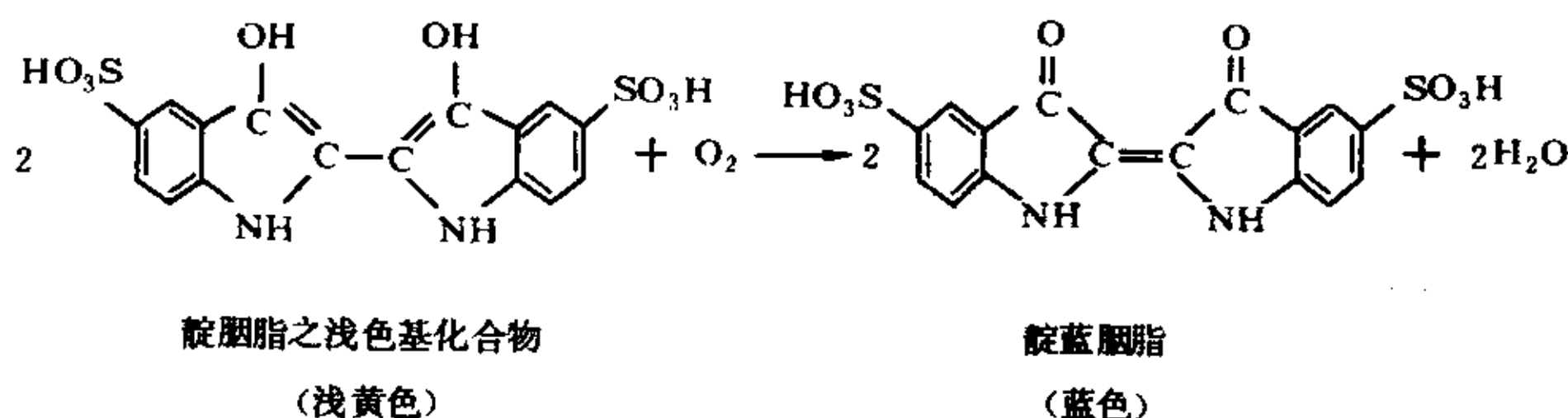
5.7.1.7 注意事项

- a. 取样时加各种溶液要备有专用的移液管;
- b. 测定地下水或污水中的溶解氧时, 还应补加饱和氯化钠碘溶液 (0.0100~0.0500mol/L, 视有机物含量高低而定) 1.0mL, 同时作空白样以消除有机物和还原性物质的干扰;
- c. 测定时也可虹吸出上部清液, 然后加硫酸使沉淀溶解, 补加水后摇匀, 放 3min 后直接在此瓶中滴定。

5.7.2 靛胭脂比色法

5.7.2.1 原理

本方法基于氨性靛胭脂被锌汞齐还原后生成黄色的浅色基化合物, 此化合物遇到水中的溶解氧又被氧化成蓝色, 其颜色的强度决定于水中溶解氧的含量。因此, 可以与标准色阶比较测得水中溶解氧之含量。靛胭脂色基的反应式如下:



本方法适合于溶解氧含量小于 0.2mg/L 的水样。

5.7.2.2 材料及试剂

- a. 比色管: 100mL;
- b. 移液管;
- c. 烧杯;
- d. 三角烧瓶: 100, 150 或 200mL 皆可;
- e. 滴定管: 25mL;
- f. 容量瓶: 100, 200, 500mL;
- g. 细口瓶;
- h. 苦味酸: 分析纯;
- i. 硫酸: 分析纯;
- j. 靛胭脂: 分析纯;
- k. 氨水: 分析纯;
- l. 无砷锌粒: 分析纯;
- m. 汞: 分析纯;
- n. 醋酸: 分析纯。

5.7.2.3 准备工作

a. 锌汞齐

锌粒 1.5 份与汞 1 份 (按质量计) 放在烧杯中, 加入 1% 醋酸溶液 30~50mL, 充分混合, 倒去醋酸, 用蒸馏水冲洗到中性, 最后再用分液漏斗将锌汞齐和汞分离即可。

b. 锌还原滴定管

用 50mL (或 25mL) 滴定管, 在底部垫一层玻璃棉 (厚约 10mm), 先在滴定管中装入蒸馏水, 然后装入锌汞齐, 勿使锌汞齐之间有气泡存在。

c. 酸性靛胭脂储备溶液

称取 1.5g 靛胭脂置于烧杯中, 加入浓硫酸 15mL, 在水浴上加热并不断搅拌, 待全部溶解后用蒸馏水稀释至 500mL 并摇匀。

d. 酸性靛胭脂稀溶液

吸取酸性靛胭脂储备溶液 50mL 置于 100mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度并摇匀以备标定, 具体方法见附录 C (补充件)。

e. 氨性靛胭脂溶液

吸取酸性靛胭脂储备溶液 25.00mL 置于 50mL 容量瓶中, 加氨水(1+1)3.0mL, 然后用蒸馏水稀释至刻度并摇匀 (其中氨浓度为 0.2~0.3mol/L, 必要时可进行氨性靛胭脂溶液碱度的测定)。

f. 靛胭脂浅色基化合物

在锌还原管中加入少量的氨性靛胭脂溶液洗涤锌汞齐 2~3 次, 然后装满 (勿使管内有气泡), 静置数分钟, 待管内由蓝色完全变黄色才可使用, 此还原反应随温度升高而加快。

g. 苦味酸溶液

称取 370mg 苦味酸置于 100mL 烧杯中, 用蒸馏水溶解后转移到 1000mL 容量瓶中并稀释至刻度, 摇匀, 此溶液较稳定, 其黄色强度相当于浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氧的靛胭脂浅色基化合物的色度。

5.7.2.4 标准系列的配制

a. 用一组量过体积的比色管, 按计算量加入酸性靛胭脂稀溶液和苦味酸溶液, 然后用蒸馏水稀释至满管, 塞紧盖子混匀即成。室温下有效期一周 (温度高时应适当缩短);

b. 配制标准系列所需酸性靛胭脂稀溶液、苦味酸以及测定水样时用的浅色基化合物的体积按式 (8), (9), (10), (11) 计算:

$$V_{bd} = 10^{-3} C_{yy} \cdot V_{bz} / T_y \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$V_k = A_k + 10^{-3} V_{bz} (C_{yk} - C_{yy}) / 20 \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$V_q = A_q + 10^{-3} C_{yk} V_{yq} / T_y \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$A_q = 20 A_k / T_y \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中: C_{yy} ——欲配溶解氧色阶的浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$;

C_{yk} ——溶解氧标准系列中的最高浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$;

V_{bd} ——欲配标准所需要的酸性靛胭脂稀溶液的体积, mL;

V_k ——欲配标准所需苦味酸的体积, mL;

V_q ——测定溶解氧时加入比色管中的浅色基化合物的体积, mL;

V_{bz} ——欲配标准所用比色管的总体积, mL;

V_{yq} ——测溶解氧时取样管的体积, mL;

20——苦味酸溶液以氧表示的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

T_y ——酸性靛胭脂稀溶液对氧的滴定度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

A_k ——相当于过剩浅色基化合物的苦味酸溶液的体积 (一般为 0.3~0.5mL), mL;

A_q ——浅色基化合物的过剩量, mL。

5.7.2.5 分析步骤

调整取样管流速使水流呈光滑水柱, 不得有飞溅的水花, 并用水样冲洗比色管二次。将取样管插

入比色管底部，当充满水后再溢流 2min，轻轻将取样管抽出，迅速地加入由计算得出的“ V_q ”mL 靛胭脂浅色基化合物，盖严塞子并摇匀，静置 1~2min，与标准系列进行比较直接读出溶解氧含量。

5.7.2.6 注意事项

a. 已贮有氨性靛胭脂浅色基溶液的还原管应放在阴暗处，以免浅色基染料分解为颜色强度较差的色素而引起误差；

b. 必须严格控制氨性靛胭脂溶液的碱度在 0.2~0.3mol/L 之间；

c. 酸性靛胭脂不可直接加热，否则，所配制的氨性靛胭脂不稳定；

d. 固体苦味酸使用温度不得超过 300℃，绝对不可研磨打击及接近热源，以免引起爆炸。

5.7.3 测氧管比色法

5.7.3.1 原理

将测氧管在流动水中折断，由于测氧管的负压作用，水样被吸入管内。水中的溶解氧与管内试剂发生化学反应而显蓝色或红色。颜色的深浅与溶解氧含量成正比，显色后与标准色阶对比即可测出水中溶解氧含量。

5.7.3.2 测氧管的测量范围

0~0.1, 0~1.0, 0~12mg/L。

5.7.3.3 分析步骤

a. 打开取样阀门，以 5~6L/min 的流速使水畅流 3min；

b. 将测氧塑料杯与取样胶管相接（不能漏气），将流速调至 0.5~1.0L/min，把测氧管插入杯内，待水流稳定后用力下按使测氧管尖端折断；

c. 用食指在水面下按紧断口，取出测氧管，擦干管壁并颠倒数次，直到水溶液混匀为止；

d. 立即同标准色管比较，直接读出溶解氧含量。

5.7.3.4 相对偏差

平行样绝对偏差不得超过标准系列的一个分度值。

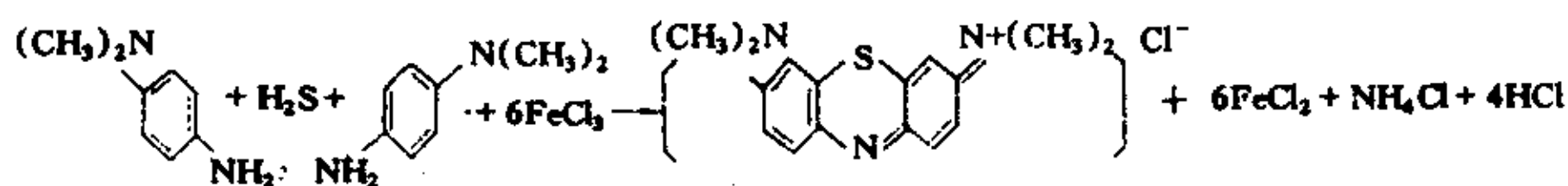
5.8 硫化物(指二价硫)含量

推荐采用亚甲蓝比色法，现场快速测定可用液体测硫管比色法。

5.8.1 亚甲蓝比色法

5.8.1.1 原理

在酸性条件下，硫离子可以与对二甲氨基苯胺盐酸盐（或硫酸盐）和三氯化铁作用，生成可溶性的染料——亚甲蓝，其颜色深度与硫离子浓度成正比。反应式如下：



在比色前加入磷酸氢二铵以除去三价铁离子所呈现的干扰色。

5.8.1.2 仪器及试剂

a. 比色管:25 或 50mL；

b. 分光光度计（可见紫外波段）；

c. 硫酸：相对密度为 1.84，分析纯；

d. 三氯化铁：分析纯；

e. 磷酸氢二铵：分析纯；

f. 醋酸锌: 分析纯;

g. 对二甲氨基苯胺硫酸盐或盐酸盐: 分析纯。

5.8.1.3 准备工作

a. 对二甲氨基苯胺硫酸盐储备溶液

称取 27.2g 对二甲氨基苯胺硫酸盐, 溶于 80mL 硫酸溶液(5+3)中, 转入 100mL 容量瓶内, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀 (或采用对二甲氨基苯胺盐酸盐 15.7g 溶于 100mL 浓盐酸中)。

b. 对二甲氨基苯胺硫酸盐使用液

吸取对二甲氨基苯胺硫酸盐储备溶液 10mL 置于 1000mL 容量瓶中, 用硫酸溶液(1+1)或盐酸(见 5.9.2 d)稀释至刻度, 摇匀。

c. 三氯化铁溶液

称取 100g 三氯化铁, 溶解于 100mL 蒸馏水中。

d. 磷酸氢二铵溶液

称取 40g 磷酸氢二铵, 溶解于 100mL 蒸馏水中。

e. 醋酸锌溶液

称取 22g 醋酸锌, 溶解于 100mL 蒸馏水中。

f. 硫化物标准溶液的配制与标定

详见附录 D (补充件)。

5.8.1.4 样品处理及分析步骤

a. 取 100mL 水样置于已加入了 2~5mL 醋酸锌溶液的细口瓶中, 盖好瓶塞 (亦可用白胶布将瓶盖粘牢, 贴好标签送实验室分析);

b. 小心地吸去取样瓶上部清液, 将沉淀转入 25mL (或 50mL) 比色管中, 用蒸馏水稀释至刻度; 如液面已超过刻度, 应静置沉降后再吸去多余清液;

c. 向样品管及装有 25mL (或 50mL) 蒸馏水的空白管中加入对二甲氨基苯胺硫酸盐使用液 1.5mL、三氯化铁溶液 0.3mL, 摇匀; 静置 5min 后再加入磷酸氢二铵溶液 5.0mL, 摇匀;

d. 将 5.8.1.4c 项所得溶液置于比色皿中, 用空白管的溶液作参比在分光光度计波长 670nm 处测其光密度, 在标准曲线上查出硫含量。

5.8.1.5 标准曲线的绘制

a. 吸取 0.010mg/mL 的硫化物 (S^{2-}) 标准溶液 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, ..., 4.00mL 分别移入 25mL (或 50mL) 比色管中;

b. 以下操作按 5.8.1.4c 和 d 项步骤进行;

c. 以光密度值为纵坐标, 二价硫含量为横坐标绘制标准曲线。

5.8.1.6 计算结果

$$C_L = 10^3 \frac{m_L}{V_w} \dots\dots\dots(12)$$

式中: C_L ——水中硫化物含量, mg/L;

m_L ——在标准曲线上查出的硫含量, mg;

V_w ——取样体积, mL。

5.8.1.7 相对偏差

平行实验之差不超过最小值的 20%。

5.8.2 液体测硫管比色法

具体的测定方法与步骤应按生产厂家的要求进行。

5.8.3 注意事项

- a. 若水样有悬浮物, 可将水接到过滤器上, 在滤器出口端取样;
- b. 当两方法测得结果差别大时, 应以亚甲蓝法测得值为准。

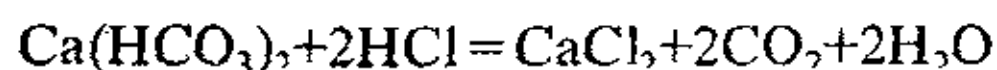
5.9 侵蚀性二氧化碳

5.9.1 原理

水样中加入固体碳酸钙后, 如有侵蚀性二氧化碳存在, 可生成与侵蚀性二氧化碳含量相当的重碳酸根离子。



用标准盐酸溶液测定新增加的碱度:



同时测定未加固体碳酸钙水样的碱度(即原水样的碱度), 从二次测定消耗标准盐酸溶液之差计算侵蚀性二氧化碳的含量。

5.9.2 材料及试剂

- a. 固体碳酸钙: 化学纯;
- b. 甲基橙: 分析纯;
- c. 无水碳酸钠: 高纯;
- d. 盐酸: 分析纯 ($\rho = 1.19\text{g}/\text{cm}^3$);
- e. 酸性靛蓝;
- f. 细口瓶: 300~500mL;
- g. 酸式滴定管: 25mL;
- h. 胖肚移液管: 25, 50mL;
- i. 三角瓶: 150mL;
- j. 烧杯: 200, 500mL;
- k. 容量瓶: 200, 500mL;
- l. 滴瓶: 60mL。

5.9.3 准备工作

5.9.3.1 碳酸钙的制备: 将化学纯碳酸钙研细, 取 100g 置于 1000mL 量筒中, 加入煮沸过的冷蒸馏水, 搅动数分钟, 静置 12h 以上, 弃去上层清液, 再加入煮沸过的冷蒸馏水搅拌数分钟……, 如此处理 4~5 次。将所得固体置滤纸上, 于通风处晾干, 保存于玻璃瓶内备用。

5.9.3.2 取水样: 取容积 250~500mL 具塞细口瓶, 用水洗 3 次, 再将取样管插入瓶底使水从瓶口溢出, 加入 5.9.3.1 条处理的碳酸钙 3~5g, 塞紧瓶塞振荡, 在标签上注明加入碳酸钙的量, 同时再取一份不加碳酸钙的水样。

5.9.3.3 混合指示剂的配制:

- a. 配制 1g/L 甲基橙水溶液;
- b. 配制 2.5g/L 酸性靛蓝水溶液。

将 5.9.3.3 条 a 和 b 项两种溶液按体积比 1+1 混合后即可。

5.9.3.4 0.02mol/L 盐酸溶液: 吸取 1.7mL 浓盐酸置于 1L 容量瓶内, 用无二氧化碳的重蒸馏水稀释至刻度。

5.9.3.5 将高纯的无水碳酸钠放入称量瓶后, 置于烘箱中, 在 180℃ 下恒温 2h, 取出再置于干燥器内, 冷至室温后准确称取 1.0599g 置于烧杯中, 用煮沸并冷却的蒸馏水溶解后转入 1000mL 容量瓶中稀释至刻度摇匀, 此溶液的浓度 $C_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.0200\text{mol/L}$ 。

5.9.3.6 准确吸取 5.9.3.5 条的碳酸钠标准溶液 25mL, 加 5.9.3.3 条混合指示剂 3 滴, 用浓度为

0.02mol/L 盐酸溶液滴定至溶液由绿色变为紫色为终点, 记下盐酸用量 V_c 。

5.9.3.7 吸取 25mL 蒸馏水与标定盐酸相同的条件下做空白滴定, 记下盐酸用量 V_k , 按式 (13) 计算盐酸的准确浓度:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0.2000 \times 25}{V_c - V_k} \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中: C_{HCl} ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

V_c ——滴定碳酸钠标准溶液消耗盐酸的体积, mL;

V_k ——空白样消耗盐酸的体积, mL。

5.9.4 分析步骤

5.9.4.1 将 5.9.3.2 条加碳酸钙粉的取样瓶振荡 2~3 次 (每摇动一次等澄清后再摇第二次), 或在电动振荡器上振荡 6h。

5.9.4.2 待固体碳酸钙全部沉到瓶底后, 用虹吸管吸出上部液体 25 或 50mL, 置于三角瓶中, 加入 5.9.3.3 条混合指示剂 3 滴, 用标准盐酸溶液滴定至紫色为终点。

5.9.4.3 吸取 5.9.4.2 条相同体积的另一瓶不加碳酸钙的水样 25 或 50mL, 置于三角瓶中, 加入 5.9.3.3 条混合指示剂 3 滴, 用标准盐酸溶液滴定至紫色为终点。

5.9.5 计算

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{(V_1 - V_2) \times C_{\text{HCl}} \times 22}{V} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中: V_1 ——加固体碳酸钙水样消耗标准盐酸的体积, mL;

V_2 ——不加固体碳酸钙水样消耗标准盐酸的体积, mL;

C_{CO_2} ——水中侵蚀性二氧化碳的浓度, mg/L。

如果 $V_1 = V_2$ 说明水很稳定, 不结垢也不含侵蚀二氧化碳; $V_1 < V_2$ 说明此水不稳定, 有碳酸盐沉淀出现; $V_1 > V_2$ 说明水中有侵蚀性二氧化碳。

5.10 硫酸钡结垢趋势

5.10.1 测定水中钡离子浓度

测定方法见 SY 5523 的 9.3 条。

5.10.2 测定水中硫酸根离子的浓度

测定方法按 GB 13916 或 SY 5523 的第 8 章。

5.10.3 硫酸钡结垢量的确定

$$B = \frac{(m + a) - \sqrt{(m + a)^2 - 4ma + 4K_{sp}}}{2} \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$C_{\text{BaSO}_4} = B \times 233.36 \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中: B ——水质稳定后水中硫酸钡的结垢量, mol/L;

m, a ——初始条件下水中 Ba^{2+} , SO_4^{2-} 的浓度, mol/L;

K_{sp} —— BaSO_4 的溶度积;

C_{BaSO_4} —— BaSO_4 的结垢量, mg/L。

5.10.4 说明

a. 当 $B > 0$ 时, 有 BaSO_4 生成, 说明水质不稳定, 其值越大结垢越严重;

b. 当 $B < 0$ 时, 没有 BaSO_4 生成, 水质稳定, 不结垢。

5.11 总铁含量

总铁含量的测定, 室内推荐采用磺基水杨酸法, 野外快速测定推荐采用硫氰酸盐法和测铁管法。

5.11.1 磺基水杨酸比色法

5.11.1.1 原理

在酸性介质中, 水样中的二价铁离子用高锰酸钾或双氧水氧化, 控制溶液的 pH 值 ($\text{pH} = 1.8 \sim 2.5$), 三价铁离子与磺基水杨酸反应生成紫色络合物, 其颜色强度与三价铁离子的含量成正比, 借此进行比色测定水中总铁含量。

5.11.1.2 仪器及试剂

- a. 分光光度计 (可见光波段);
- b. 比色管: 50mL;
- c. 容量瓶: 50mL;
- d. 胖肚移液管: 25 或 50mL;
- e. 刻度移液管: 1.0, 5.0 和 10mL;
- f. 双氧水: 分析纯;
- g. 硫酸: 分析纯, 密度 $1.84\text{g}/\text{cm}^3$;
- h. 高锰酸钾: 分析纯;
- i. 磺基水杨酸;
- m. 盐酸: 分析纯; 密度 $1.19\text{g}/\text{cm}^3$;
- n. 铁铵钒: 分析纯;
- p. 氨水: 分析纯。

5.11.1.3 准备工作

- a. 配制 $100\text{g}/\text{L}$ 磺基水杨酸溶液
- b. 配制 $\text{pH} = 2.2$ 的缓冲溶液

吸取 $0.2\text{mol}/\text{L}$ 的盐酸溶液 230mL, 与 $0.2\text{mol}/\text{L}$ 的苯二甲酸氢钾溶液 250mL 混合后用蒸馏水稀释至 1000mL。

c. 铁标准溶液

准确称取 0.8634g 铁铵矾 $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 置于烧杯中, 加蒸馏水使之溶解, 再加入 5mL 硫酸, 最后将溶液转移到 1000mL 容量瓶中, 并用蒸馏水稀释到刻度后摇匀, 此溶液每毫升含三价铁 0.10mg。

吸取上述溶液 10.00mL (或 50.00mL) 置于 100mL 容量瓶中, 并用蒸馏水稀释到刻度后摇匀, 此溶液中三价铁的浓度为 $0.01\text{mg}/\text{mL}$ (或 $0.05\text{mg}/\text{mL}$)。

- d. 配制 $10\text{g}/\text{L}$ 高锰酸钾溶液
- e. 配制盐酸溶液 (1+1)

5.11.1.4 铁标准曲线的绘制

a. 在 50mL 容量瓶中分别加入浓度为 $0.01\text{mg}/\text{mL}$ 的铁标准溶液 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00mL;

b. 用蒸馏水稀释到 25mL, 加入 $\text{pH} = 2.2$ 的缓冲溶液 10mL 及 10% 的磺基水杨酸溶液 1.00mL, 并用蒸馏水稀释到刻度后摇匀, 放置 20min;

c. 在分光光度计上以含铁为零的溶液为空白, 在波长 500nm 处测定光密度值, 根据铁的含量与测得的光密度值绘制标准曲线。

5.11.1.5 分析步骤

- a. 吸取水样 25mL (若水样混浊, 需过滤) 置于 50mL 比色管中, 用蒸馏水作空白, 各加入盐

酸溶液(1+1)1.00mL;

- b. 向 5.11.1.5a 项的比色管中先各加 1 滴 10g/L 高锰酸钾溶液, 待颜色褪去后再补加 1.0mL;
- c. 将 5.11.1.5b 项比色管放到水温约为 80℃ 的水浴中 30min, 若高锰酸钾的颜色褪去, 应再补加直至颜色不褪为止;
- d. 待 5.11.1.5c 项溶液冷却后加入 1~2 滴双氧水使颜色褪去, 沉淀溶解;
- e. 用氨水调节 5.11.1.5d 项溶液的 pH 值在 2.0 左右, 再加入双氧水 0.2~0.5mL;
- f. 向 5.11.1.5e 项溶液中加入 pH=2.2 的缓冲溶液 10mL, 100g/L 的磺基水杨酸溶液 1.00mL, 用蒸馏水冲至 50mL, 摇匀放置 20min 后比色测定 (比色条件同 5.11.1.4c 项)。

注:若水样是未加任何化学剂的清水, 则取 25mL 水样置于比色管中, 可省略 5.11.1.5b~d 项步骤, 直接加入 0.20~0.5mL 双氧水进行氧化, 再按 5.11.1.4b~c 项操作。

5.11.1.6 计算结果

总铁含量按下式计算:

$$C_t = \frac{m_t}{V_w} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots(17)$$

式中: C_t ——水样中总铁含量, mg/L;

m_t ——在标准曲线上查出的总铁含量, mg;

V_w ——水样体积, mL。

5.11.1.7 相对偏差

水中含铁量小于 0.5mg/L 时, 相对偏差小于 20%; 水中含铁量大于 0.5mg/L 时, 相对偏差小于 10%。

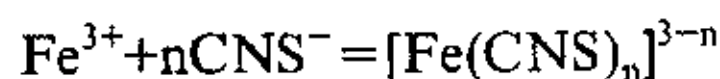
5.11.1.8 注意事项

- a. 若水样颜色较深, 应做空白校正;
- b. 磺基水杨酸与三价铁离子反应, 在不同的 pH 值溶液中生成不同的络合物。在 pH 值较低的溶液中络合物较稳定, 因此, 溶液的 pH 值应控制在 1.8~2.5 之间。

5.11.2 现场快速测铁法——硫氰酸盐法

5.11.2.1 原理

在酸性条件下, 高锰酸钾可将二价铁离子氧化成三价铁离子, 而三价铁离子与硫氰酸根离子作用, 生成红色络合物, 其颜色深度与高铁离子浓度成正比, 此法可测水中总铁。反应式如下:



5.11.2.2 材料及试剂

- a. 比色管:25 或 50mL;
- b. 注射器或移液管: 1 或 5mL;
- c. 盐酸溶液(1+1);
- d. 500g/L 硫氰酸铵溶液;
- e. 铁标准溶液 (见 5.11.1.3c 项);
- f. 10g/L 的高锰酸钾溶液。

5.11.2.3 分析步骤

- a. 按 5.1.1~5.1.3 条取样;
- b. 取 10 或 50mL 水样放入 50mL 比色管中, 此管为样品管;
- c. 取 10 或 50mL 蒸馏水置于另一支 50mL 比色管中, 此管为标准管;
- d. 在样品管、标准管中各加入盐酸溶液(1+1)1.0mL, 逐滴加入 10g/L 的高锰酸钾溶液至红色

不褪，放置 2min，摇匀后再加入 500g/L 的硫氰酸铵溶液 2.00mL，摇匀后静置 5min。

e. 用注射器（或移液管）取标准铁溶液向标准管中逐滴加入，边摇边对比，直到两管颜色相同为止，记下消耗铁标准溶液的体积 V_t 。

5.11.2.4 计算结果

铁含量按下式计算：

$$C_t = \frac{V_t \cdot T_t}{V_w} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中： V_t ——在标准管中加入铁标准溶液的体积，mL；

T_t ——铁标准溶液的浓度，mg/mL。

5.11.3 现场快速测铁法——测铁管法

测铁方法按测铁管生产厂家的使用说明进行操作。

5.11.4 注意事项

- a. 含油污水在处理过程中，由于加入了破乳、缓蚀、杀菌、防垢等化学剂，严重干扰铁的测定，所以用高锰酸氧化破坏有机物时，高锰酸钾必须过量；
- b. 硫氰酸盐法测铁，此法显色后稳定性差，所以标准与样品应同时操作；
- c. 用测铁管法测定时，一般测得结果偏低。

附录 A

评价注水水源确定注水水质的工作内容 (补充件)

为了选择评价水源确定一个合理的注水水质标准, 必须进行如下工作:

A1 测定或收集水及油层岩石性质的基础资料。录取注入水、油层水及油层的有关资料, 这是综合分析研究注水问题的基础。

A1.1 测定注入水及油层水中钾、钠(或钾+钠)、钙、镁、钡、锶、铁(Fe^{2+} 、 Fe^{3+})、铝等阳离子和氯、碳酸根、重碳酸根、二价硫、硫酸根等阴离子的浓度, 分析水中可溶性二氧化硅、溶解氧、侵蚀性二氧化碳、硫化氢等组分的浓度及 pH 值等参数。

A1.2 测定水的温度、密度、粘度、悬浮固体浓度及颗粒分布、腐生菌、硫酸盐还原菌、铁细菌和平均腐蚀率等。

A1.3 测定注水层位岩心的渗透率、孔道分布规律、粘土矿物组成及其含量、岩心的阳离子交换量(C.E.C 值) 以及水敏指数等。

A2 水的配伍性评价:

A2.1 含钡、锶、钙离子的水与含有硫酸根离子的水混合时, 按 5.10 条操作后认为不能生成沉淀时才能注入, 否则应该进行处理。 BaSO_4 结垢量控制指标 $C_{\text{BaSO}_4} < 2.5 \text{ mg/L}$ 。

A2.2 二价硫离子含量高的水与含有二价铁离子的水混注时, 必须考虑硫化亚铁结垢问题。

A2.3 含碱度较高的水与含钙、镁、钡、锶、铁(Fe^{2+})等离子的水相混或当水中游离二氧化碳含量较高, 或二氧化碳逸出使水的 pH 值升高时, 应考虑碳酸盐结垢问题。

A2.4 根据化学的溶度积原理, 参照 5.10 条可以初步判断各离子在水中的稳定性, 易生成沉淀的化合物溶度积见表 A1。

当两种水(注入水与注入水, 或注入水与油层水) 相混合, 如果某化合物的阳离子浓度(mol/L)与阴离子浓度(mol/L)的乘积大于该化合物的溶度积时, 提示可能有沉淀生成, 应进行室内混配试验, 以确定是否可混。

A2.5 C.E.C 值大于 0.09 mmol/g (按一价离子计算) 时, 就不能忽视粘土的水化膨胀。

A2.6 采用天然岩心进行水驱实验, 了解粘土矿物的水化膨胀程度为注水时是否需要防膨提供依据。其试验方法可按 SY/T 5358 的规定执行。

A3 水中悬浮物的不同处理程度对岩心的伤害试验。

A4 根据试验结果提出水质具体指标, 有必要时也可调查水质处理剂的用量, 预算水处理的费用。

A5 现场试注水试验验证所提指标的可行性。

表 A1 难溶化合物溶度积常数

化合物名称	溶度积(25℃)
BaSO_4	1.1×10^{-10}
SrSO_4	2.8×10^{-7}
CaCO_3	4.8×10^{-10}
CaSO_4	6.1×10^{-5}
FeS	4.0×10^{-19}
BaCO_3	8.0×10^{-9}

续表 A1

化合物名称	溶度积(25℃)
SrCO_3	1.0×10^{-9}
Fe(OH)_3	3.8×10^{-38}
Mg(OH)_2	5×10^{-12}
Fe(OH)_2	4.8×10^{-16}
MgCO_3	1×10^{-5}

附录 B

硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定

(补充件)

B1 0.01mol/L 的硫代硫酸钠溶液的配制

称取分析纯的硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 2.5g 置于烧杯中, 加入煮沸过的蒸馏水使其溶解, 再加入 0.2g 碳酸钠, 然后稀释至 1000mL, 混匀。此溶液应贮存于棕色瓶中, 放置数天后用重铬酸钾标准溶液进行标定。

B2 0.00167mol/L (0.0100N) 重铬酸钾标准溶液的配制

称取重结晶或分析纯并在 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 下烘 2h 的重铬酸钾 0.4903g 置于烧杯中, 用蒸馏水溶解后转移到 1000mL 的容量瓶中稀释到刻度, 摇匀。此溶液的浓度即为 0.00167mol/L (0.0100N)。

B3 0.01mol/L 硫代硫酸钠溶液的标定

准确吸取 B2 条标准溶液 20.00mL, 加盐酸溶液 (1+1) 5mL, 加碘化钾 0.5g, 加蒸馏水 35mL 左右, 用硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色时, 加入 10g/L 的淀粉溶液 1mL, 继续滴定至蓝色消失为止, 记下消耗硫代硫酸钠的体积。根据消耗的体积计算其浓度 (标定时应同时做空白样, 其操作方法是只把取 20.00mL 重铬酸钾标准溶液改为蒸馏水, 其他操作与标定相同)。

B4 硫代硫酸钠标准溶液浓度的计算

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 6 \frac{C_z \cdot V_{zg}}{V_{Lz} - V_{Lk}} \dots\dots\dots (B1)$$

式中: $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L;

C_z ——重铬酸钾溶液的浓度, mol/L;

V_{zg} ——重铬酸钾溶液的体积, mL

V_{Lz} ——滴定重铬酸钾溶液时消耗的硫代硫酸钠溶液体积, mL;

V_{Lk} ——滴定空白样时消耗的硫代硫酸钠溶液体积, mL。

附 录 C
酸性靛胭脂溶液的配制与标定
(补 充 件)

C1 配制溶液

- a. 0.0500mol/L 草酸钠储备液: 准确称取在 110℃ 烘 1h 后的草酸钠 (保证试剂) 6.7000g, 用蒸馏水溶解后移到 1000mL 容量瓶中并稀释到刻度, 摇匀;
- b. 0.0050mol/L 草酸钠标准溶液: 将 C1a 项溶液稀释 10 倍即可;
- c. 0.02mol/L 高锰酸钾储备液: 准确称取 3.2g 高锰酸钾, 于 1L 蒸馏水中加热煮沸 1h, 冷却后转入棕色容量瓶中, 放于暗处, 2d 后标定;
- d. 0.0020mol/L 高锰酸钾溶液: 将 C1c 项溶液稀释 10 倍 (用时现配);
- e. 硫酸溶液(1+3);
- f. 25%硫酸溶液: 在 76mL 水中加入 13.6mL 浓硫酸。

C2 分析步骤

C2.1 标定 0.0020mol/L 的高锰酸钾溶液

用移液管取 3 份 20.0mL 0.0500mol/L 的草酸钠标准溶液, 分别加入到 250mL 三角瓶中, 各加入 80mL 蒸馏水及硫酸溶液(1+3)50mL, 加热至 80~90℃, 然后用欲被标定的 0.0020mol/L 高锰酸钾溶液滴至微红色, 并保持 1min 内不消失, 记下高锰酸钾用量。高锰酸钾溶液的浓度按式 (C1) 计算:

$$C_{\text{KMnO}_4} = 0.4 \frac{C_c \times V_c}{V_g} \quad \dots\dots\dots(\text{C1})$$

式中: C_c ——草酸钠溶液的浓度, mol/L;

V_c ——草酸钠溶液的用量, mL;

C_{KMnO_4} ——高锰酸钾溶液的浓度, mol/L;

V_g ——高锰酸钾溶液的用量, mL。

C2.2 标定酸性靛胭脂稀溶液

用移液管吸取 20.00mL 酸性靛胭脂稀溶液 3 份, 分别加入到 250mL 三角瓶中, 再加入 50mL 蒸馏水及 10mL 25% 的硫酸溶液, 用已标定的高锰酸钾标准溶液滴至溶液变黄, 记下高锰酸钾溶液的用量, 酸性靛胭脂稀溶液浓度按式 (C2) 计算:

$$T_y = \frac{40C_g \cdot V_{gm}}{V_{dy}} \quad \dots\dots\dots(\text{C2})$$

式中: C_g ——高锰酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

V_{gm} ——消耗高锰酸钾标准溶液的体积, mL;

V_{dy} ——酸性靛胭脂稀溶液体积, mL;

T_y ——与 1mL 酸性靛胭脂稀溶液作用的氧量, mg/mL。

附录 D

硫化物标准溶液的配制与标定

(补充件)

D1 溶液的配制

D1.1 硫化物标准溶液的配制

称取 2g 硫化钠（分析纯）于具胶塞的 250mL 三角瓶中，加蒸馏水 20mL，再加入盐酸溶液 (1+1)5~10mL，将产生的硫化氢气体立即用 500mL 5g/L 的醋酸锌溶液吸收。再用 10g/L 的氢氧化钠溶液调整吸收液的 pH 值为 9~10。

D1.2 0.005mol/L 碘液的配制

称取碘化钾 2.0g 置于烧杯中，加少量蒸馏水使其溶解，然后称入 1.27g 碘，待溶解后用玻璃漏斗过滤后置于 1000mL 的棕色容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

D1.3 淀粉溶液的配制

配制方法按 5.7.1.3C 项。

D1.4 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定

配制与标定方法见附录 C（补充件）。

D2 硫化物标准溶液的标定

D2.1 准确吸取 D1.1 条溶液 10.00mL 或 20.00mL 于 100mL 碘量瓶中。

D2.2 加蒸馏水 40mL，准确加入 5.00mL 浓度为 0.00500mol/L 碘液。

D2.3 再加入硫酸溶液(1+9)5.0mL，置暗处 3min。

D2.4 用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色时，加入 10g/L 的淀粉溶液 0.5mL，继续滴定至蓝色消失为止，记下消耗的硫代硫酸钠溶液体积 V_{Ls} 。

D2.5 准确吸取浓度 0.00500mol/L 的碘液 5.00mL 置于碘量瓶中，加蒸馏水 50mL。

D2.6 以下操作按 D2.3 和 D2.4 条步骤进行。记下消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积 V_{Ld} 。

D3 二价硫含量的计算

$$C_{S^{2-}} = \frac{16C_s(V_{Ld} - V_{Ls})}{V_{rs}} \dots\dots\dots(D1)$$

式中: $C_{S^{2-}}$ ——二价硫的浓度, mg/mL;

C_s ——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L;

$V_{Ld} - V_{Ls}$ ——滴定二价硫消耗的硫代硫酸钠体积, mL;

V_{rs} ——标定时取二价硫标准溶液的体积, mL。

D4 0.010mg/mL 二价硫标准溶液

用 D3 条硫化物标准溶液稀释配制成含二价硫浓度为 0.010mg/mL 的标准溶液。

附录 E
现场挂片及测试方法
(参考件)

E1 现场挂片装置

E1.1 低压挂片装置

在泵站低压进水管线上选一点，用一直径为 10.16cm 的管线短节，焊接在输水管线上构成三通管，使短节与管线垂直，短节的另一头须套扣，安一闸板式阀门（如图 E1 所示）。

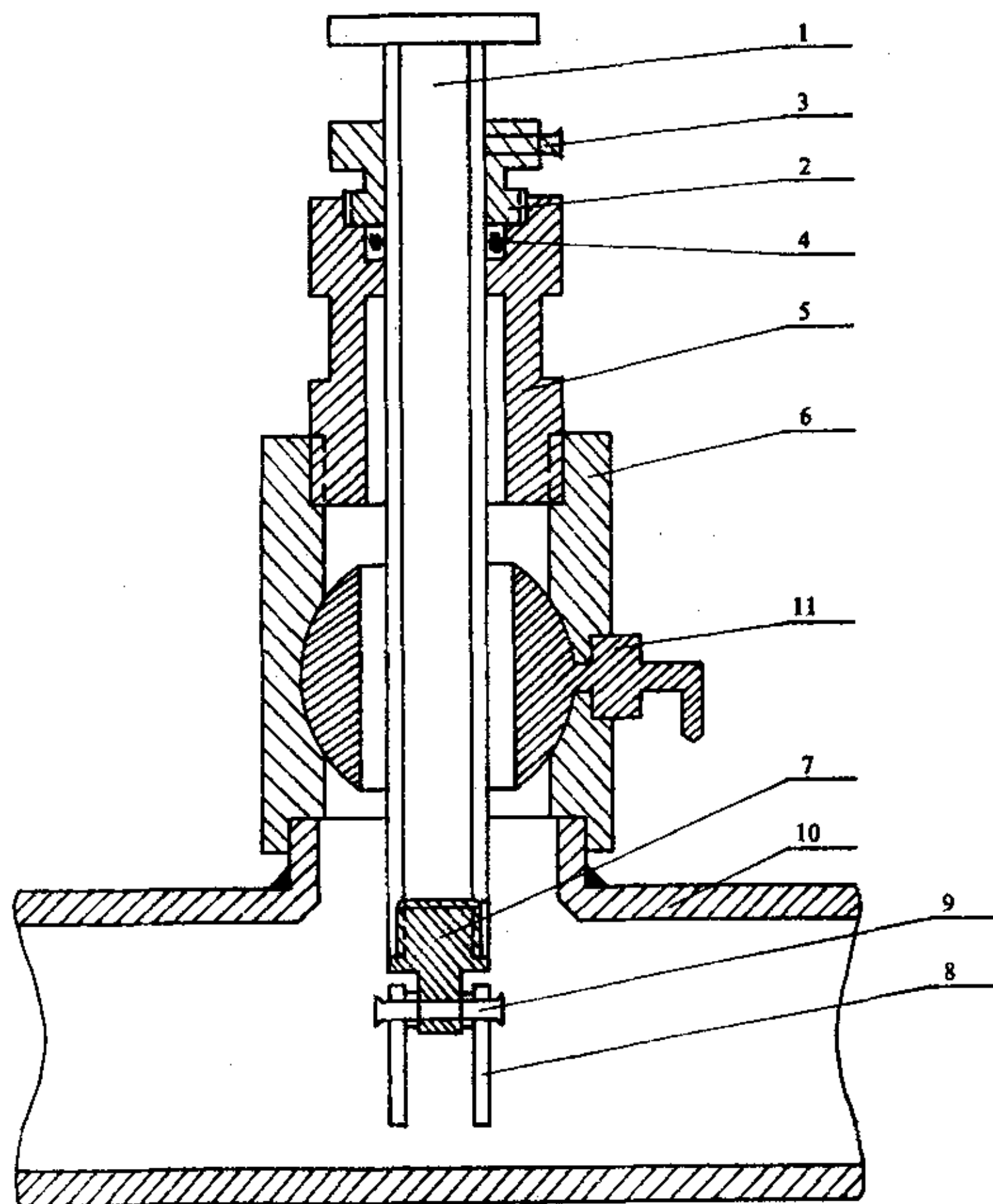


图 E1 低压挂片器安装示意图

1—拉杆;2—压帽;3—固定螺丝;4—“O”型密封圈;5—接管;6—阀门;
7—试片支架;8—试片;9—试片固定螺丝;10—输水管;11—阀门手柄

E1.2 高压挂片装置

在注水井入口管线上选择一点，关闭来水闸门和井口闸门，打开放空阀或取样阀，放压，将一直径为 10.16cm (4in) 管线短节垂直焊接在管线上，构成三通管，短节另一端套内螺纹，与有“O”型密封圈的堵头紧固（图 E2）。

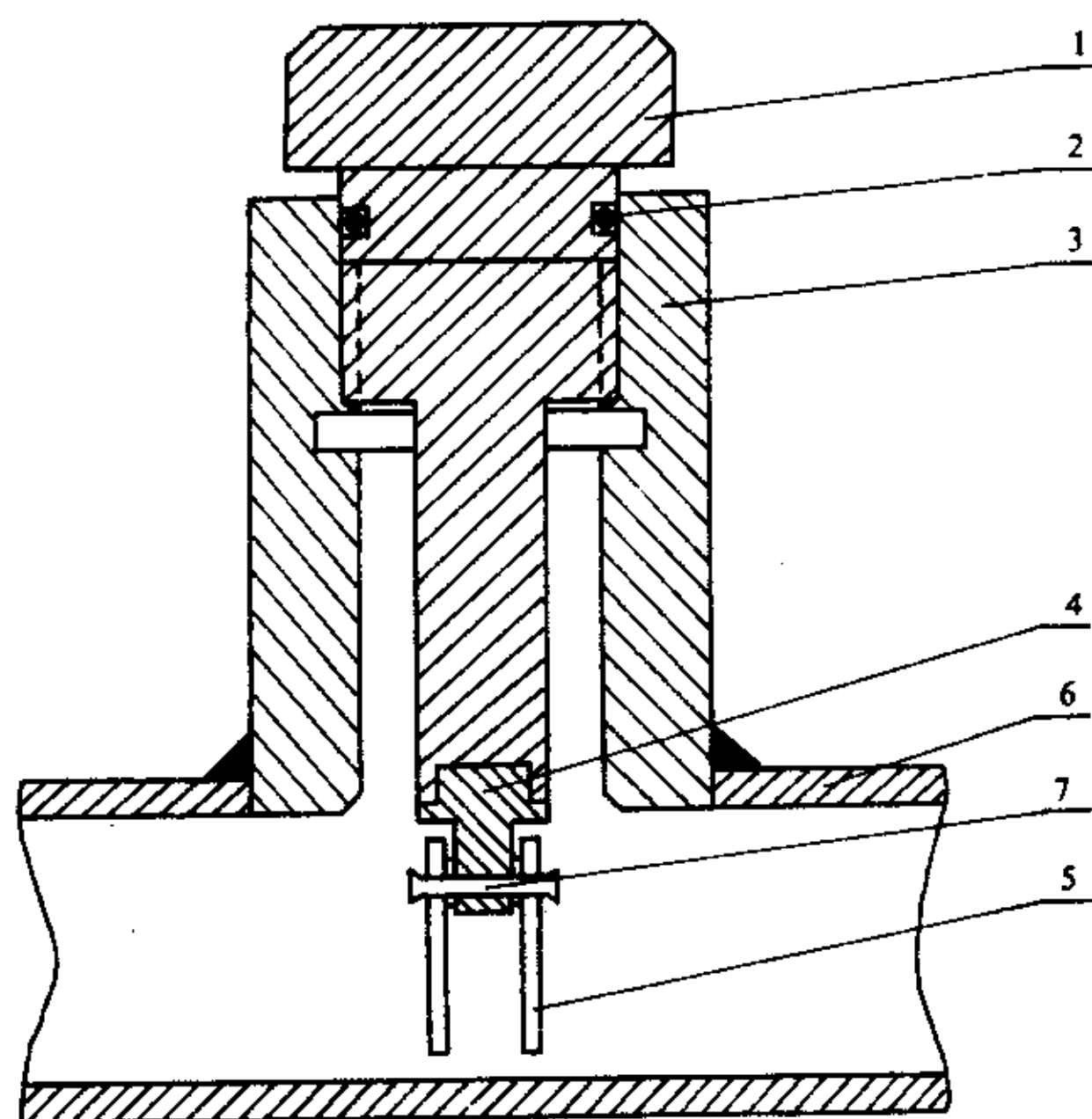


图 E2 高压注水系统挂片器安装示意图

1—丝堵螺帽;2—“O”型密封圈;3—接管;4—试片支架;
5—试片;6—输水管;7—试片固定螺丝

E2 测试方法

E2.1 低压注水系统挂片 (见图 E1)

E2.1.1 将准备好的钢片穿在挂片器试片支架拉杆前端的螺杆上, 垫上聚四氟乙烯垫圈, 用螺帽固定。

E2.1.2 拧松固定螺丝 (3), 将拉杆 (1) 外抽, 使钢片位置处于挂片器接管 (5) 内, 将接管 (5) 与挂片处阀门口对接。

E2.1.3 打开阀门 (6), 使之开启到最大位置, 将拉杆 (1) 推入输入管线内, 转动拉杆使钢片面积最大的两面与水流方向一致。拧紧压帽 (2) 至不漏水, 拧紧固定螺丝 (3)。

E2.2 低压注水系统试片的取出

E2.2.1 试片经 30d 后取出。

E2.2.2 拧松固定螺丝 (3) 及压帽 (2)。

E2.2.3 抽出拉杆 (1)。

E2.2.4 关闭阀门 (6)。

E2.2.5 卸下接管 (5)。

E2.2.6 从试片支架上取下试片。

E2.3 高压注水系统挂片 (见图 E2)

E2.3.1 关闭来水闸门及井口闸门, 打开放空阀或取样阀, 放压。

E2.3.2 卸下管线上测试接口的堵头。

E2.3.3 将准备好的试片穿在试片支架的固定螺丝 (7) 上, 试片两边用聚四氟乙烯垫垫衬, 用螺帽固定。

E2.3.4 将安好试片的挂片器放入测试接口拧紧。

E2.3.5 关闭放空（取样）阀门，打开来水闸门及井口闸门。

E2.4 高压注水系统试片的取出

E2.4.1 试片经 30 ± 2 d 后取出。

E2.4.2 操作按 E2.3.1 条步骤进行。

E2.4.3 拧松挂片器，取出试片。

E2.4.4 将堵头装在测试接口上并拧紧。

E2.4.5 操作按 E2.3.5 条步骤进行。

E3 试验后试片处理

试验后试片的处理见 5.5.7 条。

E4 试片腐蚀状态描述

观察并描述试片表面的腐蚀状态，试片有无点蚀、坑、沟及边缘腐蚀，腐蚀产物的颜色、状态等。

E5 结果计算

结果计算见 5.5.8 条。

附加说明:

本标准由油气田开发专业标准化委员会提出并归口。

本标准由胜利石油管理局地质科学研究院负责起草。

本标准主要起草人李秀凤、江崇梅、王红艳。

本标准 1988 年 9 月首次发布。