

实验技术

张孝华 罗兴树 编著

现代泥浆

石油大学出版社

内 容 提 要

本书简要介绍泥浆现代实验技术。主要内容有泥浆流变性、失水造壁性、抑制性、润滑性、腐蚀性、固相含量、材料和组分的有关测试方法,完井液评价方法,特殊实验技术,常用试剂配制法以及泥浆仪器的结构、原理、性能和使用方法等。

本书对常用实验的测试步骤、结果计算、注意事项等作了详细介绍,对所用仪器难以购置、用得较少的实验作了简明介绍,对新的实验技术和新的泥浆仪器作了大量简介,并附有参考文献。本书结合正文配有大量仪器结构图。

本书部分内容可供石油大专院校选为泥浆实验教学课的实验教材,其它内容可供学生作为了解现代泥浆实验技术的参考教材。本书对泥浆工作者设计新实验方法、试制新的泥浆仪器有重要的参考价值,既可作为泥浆专业和有关专业的实验课教材,也可作为上述专业科研人员、工程技术人员、教师、研究生、大中专学生的参考书。

前 言

泥浆被人们普遍称为石油钻井工程的血液。它在安全、优质、快速钻井中起着关键性作用。在我国和世界其他国家从事泥浆工作的人员数量很大,泥浆专业是一个大的专业,该专业在社会经济建设中有着不可忽视的作用。同时泥浆专业也是一个快速发展中的专业,新实验技术、新仪器不断涌现,并不断完善。因此,广大泥浆工作者较全面了解和掌握现代泥浆实验技术是有重要意义的。

本书编著的意图是为大专院校钻井泥浆专业、油田化学专业、海洋石油工程专业和其它有关专业的学生提供一本泥浆实验教学课的实验教材,同时也为泥浆工作者提供一本有关现代泥浆实验方法、实验仪器的参考书。

本书对常用实验作了详细介绍,从药品配制、实验原理、仪器使用、测试步骤、结果计算到注意事项,一般都作了说明。读者按此说明进行实验就可得到正确的实验结果。此部分内容可选为泥浆实验教学课的实验教材,其它部分可供学生作为了解现代泥浆实验技术的参考教材。本书对所用仪器难以购置、用得较少的实验作了简明介绍,便于读者结合本单位工作,考虑是否需要开展此项实验或购置(试制)相关仪器。本书对新的实验技术和新的仪器作了大量简介,配有大量插图,并在各章后附有参考文献。本书可供泥浆科技人员作为设计新实验方法,试制新泥浆仪器的重要参考资料。

本书第一章简要介绍泥浆实验的共同规则,以及以后各章中常用到的试剂的配制方法,常用仪器的规格型号。第二章至第八章分别介绍与泥浆流变性、失水造壁性、抑制性、润滑性、腐蚀性、固相含量、材料和组分有关的评价、分析、测试技术和有关仪器。第九章介绍完井液评价方法和有关仪器。第十章介绍以上各章未包括的一些重要实验和油基泥浆的部分实验。由于相当多的油基泥浆实验方法与水基泥浆类似,而且油基泥浆在我国用得较少,所以本书未专门列一章介绍油基泥浆的实验方法。

本书由张孝华主编,统稿。第四章由罗兴树编著;其余九章由张孝华编著。

本书在编写过程中得到石油大学和西南石油学院不少同志的多方帮助。李健鹰教授在百忙中抽出时间详细审阅了全书内容,提出了许多宝贵意见。在此,谨对他们表示衷心的感谢。

限于我们的水平,以及时间仓促等原因,书中难免会有一些不足甚至错误之处,敬请读者批评指正。

作 者

1998年12月

目 录

第一章 概述	(1)
§ 1 取样、检验和拒收规则.....	(1)
§ 2 钻井现场取样的推荐规则.....	(2)
§ 3 测试前从泥浆中除气的方法.....	(3)
§ 4 常用试剂的配制方法.....	(4)
§ 5 常用仪器规格型号简述.....	(11)
参考文献.....	(13)
第二章 泥浆流变性评价方法	(14)
§ 1 泥浆粘度和切力测试推荐程序.....	(14)
§ 2 ZNN—DS ₁ 型旋转粘度计的结构与特点.....	(16)
§ 3 新型现场泥浆流变性遥测装置.....	(16)
§ 4 一种新型泥浆流变仪.....	(17)
§ 5 美国两种粘度计简介.....	(19)
§ 6 自动剪切强度仪简介.....	(20)
§ 7 5S—TDL 型范氏稠度仪简介.....	(21)
§ 8 奥氏粘度计.....	(22)
参考文献.....	(23)
第三章 泥浆失水造壁性评价方法	(24)
§ 1 API 失水实验.....	(24)
§ 2 高温高压防塌动滤失仪.....	(26)
§ 3 四种动滤失仪简介.....	(28)
§ 4 泥浆滤饼强度实验方法.....	(31)
§ 5 JHNC 泥饼强度冲刷仪.....	(32)
§ 6 DL—Ⅱ型泥饼测试仪.....	(32)
§ 7 泥浆泥饼质量评价方法.....	(33)
参考文献.....	(34)
第四章 泥浆的抑制性评价方法	(36)
§ 1 泥浆的抑制性概念.....	(36)
§ 2 泥页岩样品的采集与制备.....	(36)
§ 3 泥页岩理化性能的测定方法.....	(36)
§ 4 泥浆抑制性评价实验方法.....	(43)
§ 5 两种防塌试验仪简介.....	(47)
参考文献.....	(48)
第五章 润滑性、粘卡等有关测试	(49)
§ 1 泥浆润滑性能测试方法简介.....	(49)
§ 2 泥浆润滑系数的测定.....	(50)
§ 3 泥浆的润滑性能.....	(50)

§ 4 泥浆泥饼摩阻系数的测定·····	(51)
§ 5 加重材料的磨蚀性测试·····	(52)
§ 6 测卡·····	(54)
§ 7 研究水平井泥浆润滑性的装置·····	(55)
参考文献·····	(56)
第六章 腐蚀性、毒性、生物降解等有关实验 ·····	(57)
§ 1 钻杆腐蚀环试验·····	(57)
§ 2 电阻探针·····	(58)
§ 3 电流探测仪·····	(59)
§ 4 评价油气田缓蚀剂的有效方法——转轮试验法·····	(60)
§ 5 一种失质量试验法·····	(61)
§ 6 硫化氢腐蚀裂开(氢脆)试验·····	(62)
§ 7 JH-2C 型恒电位仪简介·····	(64)
§ 8 DW-3 型旋转电极简介·····	(64)
§ 9 硫化物测定·····	(64)
§ 10 化学法测定泥浆中的硫化物·····	(66)
§ 11 泥浆中溶解氧的测定·····	(67)
§ 12 碳酸盐测定·····	(68)
§ 13 检测硫酸盐还原菌的免疫学法·····	(70)
§ 14 甲醛的测定·····	(70)
§ 15 碳酸锌的测定·····	(71)
§ 16 泥浆生物测定方法·····	(72)
§ 17 油基泥浆毒性评价方法·····	(75)
§ 18 泥浆毒性评价方法的变化·····	(76)
§ 19 废水基泥浆对环境影响的评价方法·····	(77)
§ 20 油田化学剂生物降解室内评价方法简述·····	(79)
参考文献·····	(80)
第七章 固相含量、粒度、密度、喷、漏、携屑等有关实验 ·····	(81)
§ 1 泥浆中水、油和固相含量的测定·····	(81)
§ 2 泥浆中砂含量的测定·····	(83)
§ 3 泥浆中膨润土相当量(亚甲基蓝法)·····	(83)
§ 4 泥浆中膨润土和钻屑等含量的分析·····	(84)
§ 5 用声波测量泥浆的气相与固相含量简介·····	(87)
§ 6 现场确定泥浆中重晶石含量的方法·····	(89)
§ 7 泥浆固相颗粒尺寸分布·····	(90)
§ 8 重晶石的颗粒尺寸分析·····	(92)
§ 9 MICROTRAC 激光粒度仪简介·····	(93)
§ 10 MALVERN 2600 型激光粒度仪及其应用·····	(93)
§ 11 库尔特计数器原理与应用·····	(95)
§ 12 泥浆密度的测定·····	(96)

§ 13	用普通泥浆密度计测量特重液体及固体物质密度	(97)
§ 14	高温高压下泥浆密度的测定	(98)
§ 15	温度压力对泥浆密度的影响	(99)
§ 16	固体加重剂密度的测定	(100)
§ 17	原苏联的随钻检测气侵技术	(101)
§ 18	确定井漏层位的方法	(102)
§ 19	回声仪测试钻井井漏技术	(103)
§ 20	堵漏材料封堵能力评价方法	(104)
§ 21	堵漏试验容器	(106)
§ 22	测定泥浆中小球沉降速度的装置	(106)
§ 23	环空岩屑运移实验	(107)
§ 24	斜井模拟试验装置	(108)
§ 25	大斜度井的井眼净化试验	(109)
	参考文献	(112)
第八章	泥浆材料及组分分析	(114)
§ 1	泥浆碱度和石灰含量测定	(114)
§ 2	P_1/P_2 回滴法	(115)
§ 3	以钙表示的总硬度	(116)
§ 4	钙、镁、硫酸钙测定	(117)
§ 5	工业用氢氧化钠中氢氧化钠和碳酸钠含量的测定	(119)
§ 6	工业用碳酸钠中总碱量的测定	(120)
§ 7	石灰中有效钙(氧化钙)的测定	(120)
§ 8	石膏中硫酸钙的测定	(121)
§ 9	氯化钙分析	(122)
§ 10	泥浆滤液中氯离子含量的测定	(122)
§ 11	食盐分析	(123)
§ 12	泥浆中钾离子含量的测定(含钾量较高时)	(123)
§ 13	泥浆中钾离子含量的测定(含钾量较低时)	(125)
§ 14	泥浆中钾的快速滴定	(126)
§ 15	氯化钾中钾含量的测定	(126)
§ 16	工业用碳酸钾中碳酸钾含量的测定	(127)
§ 17	工业氢氧化钾中氢氧化钾含量的测定	(128)
§ 18	工业液体硅酸钠分析	(128)
§ 19	水玻璃中硅酸钠含量的测定	(129)
§ 20	三氯化铁分析	(130)
§ 21	芒硝中硫酸钠含量的测定	(131)
§ 22	红矾钾中重铬酸钾含量的测定	(131)
§ 23	泥浆中铬酸根的测定	(132)
§ 24	膏状磺化沥青中硫酸钠的测定方法	(132)
§ 25	膨润土阳离子交换容量等的分析法	(133)

§ 26	膨润土在碳酸钠水溶液中的膨胀体积测定法·····	(135)
§ 27	膨润土中蒙脱石含量的测定法·····	(136)
§ 28	泥浆用膨润土品质评价方法·····	(137)
§ 29	三种泥浆用矿粉技术要求·····	(138)
§ 30	泥浆用羧甲基纤维素钠盐性能评价实验·····	(142)
§ 31	两种水解聚丙烯腈盐的性能测定·····	(145)
§ 32	泥浆用磺化褐煤质量评价实验·····	(148)
§ 33	褐煤中腐植酸总量的测定·····	(150)
§ 34	腐植酸钠中腐植酸含量的测定·····	(152)
§ 35	泥浆用磺化栲胶性能评价实验·····	(153)
§ 36	工业单宁酸中单宁酸含量测定·····	(154)
§ 37	泥浆用铁铬木质素磺酸盐理化性能分析·····	(155)
§ 38	泥浆中PAM(或PAC)和HPAN含量的测定·····	(158)
§ 39	泥浆中聚丙烯酰胺剩余浓度的测定·····	(159)
§ 40	聚丙烯酰胺(PAM)相对分子质量的测定·····	(160)
§ 41	部分水解聚丙烯酰胺水解度的测定·····	(161)
§ 42	ZJN-90 泥浆中聚合物质量浓度测定仪·····	(161)
§ 43	测定有机阳离子聚合物的一种方法·····	(163)
§ 44	泥浆用磺甲基酚醛树脂质量评价实验·····	(164)
§ 45	磺化泥浆处理剂磺基含量的测定·····	(165)
§ 46	烷基苯磺酸中磺酸含量的测定·····	(167)
§ 47	表面活性剂HLB值的测定·····	(167)
§ 48	工业甲醛溶液中甲醛含量的测定·····	(168)
§ 49	淀粉含量的测定·····	(169)
	参考文献·····	(170)

第九章 完井液有关评价方法····· (171)

§ 1	储层损害的评价方法·····	(171)
§ 2	毛细管压力技术的实际应用·····	(178)
§ 3	毛细管压力曲线及孔隙喉道测定简介·····	(179)
§ 4	CT和NMR影像简介·····	(180)
§ 5	有关地层损害评价的四种仪器简介·····	(181)
§ 6	水平井储层损害程度的评价方法·····	(183)
	参考文献·····	(184)

第十章 特殊实验技术····· (185)

§ 1	泥浆或滤液pH值的测定·····	(185)
§ 2	泥浆或滤液电阻率的测定·····	(186)
§ 3	用电湿度计测水相活度·····	(186)
§ 4	油包水乳状液的电稳定性·····	(188)
§ 5	苯胺点的测定·····	(188)
§ 6	石油沥青软化点测定法·····	(190)

§ 7 油包水乳化泥浆简要分析	(191)
§ 8 活性剂类型的鉴别方法	(192)
§ 9 泥浆用泡沫剂性能评价方法简介	(193)
§ 10 泥浆用消泡剂的两种检测方法.....	(195)
§ 11 有机阳离子聚合物粘土稳定剂的评价.....	(195)
§ 12 表面张力的测定.....	(196)
§ 13 泥浆压缩率的测定方法.....	(197)
§ 14 现场用七种仪器简介.....	(198)
参考文献.....	(204)

第一章 概述

泥浆是钻井工程的血液,在钻井中有着重要的地位。性能不好的泥浆会给钻井工作带来很多麻烦。因此通过泥浆性能测试,了解泥浆状况,及时进行处理,有利于实现安全优质钻井。对泥浆的测试可使井队人员尽早了解井下复杂情况的预兆,有利于防止事故发生。对泥浆处理剂的测试有利于保证其质量,有利于开发新的处理剂。对接触油气层的泥浆的及时测试,有助于减少地层损害。

本书向读者介绍泥浆、泥浆材料等的有关测试技术。

下面向读者介绍泥浆材料的取样,从泥浆中除气,常用试剂的配制以及常用仪器的规格等一般性问题。

§ 1 取样、检验和拒收规则^[1]

§ 1.1 说明

下文是 API 标准关于材料取样、检验和拒收的正式规则。这一规则适用于重晶石、赤铁矿、各种膨润土、坡缕缬石、海泡石、羧甲基纤维素,也用于有产品质量争议的事件中。

§ 1.2 袋装粉末状材料的取样规则

1. 取来混合成试验用的试样的数量,应是每批材料取 15 个或更多个样品,每个样品质量为 0.45 kg。

2. 若有 1 000 袋或少于 1 000 袋的一批材料,则应从 15 个袋中取样。

3. 取样可按合同双方都同意的下面两种方法中的任一种进行。

(1) 从每袋的上面取至少 0.45 kg 的样品。

(2) 用一支直径不小于 2.5 cm 的能取心的取样管(取样管应能插入被取样的试样袋深处),取到与试样包整个长度大体相同的材料。

§ 1.3 散装粉末状材料的取样规则

1. 从装有 22 700~90 900 kg 的车皮或若干贮存箱取样时,要用一直径不小于 2.5 cm 的能取心的取样管。这一取样管应足够长以便能基本上取到从顶部到底部的被取材料。

2. 应从每一批(每一车皮或每一贮存箱认为是一批)材料中取 15 个样品。如果容器的尺寸不容许以这种方式取样,则应采用合同双方同意的另外一种方法取样。

3. 从装量不到 22 700 kg 的若干箱中取样时,从每 1 箱到 10 箱为一批,至少应取一个样品,从 90 900 kg 或更少的一批材料中取样的总数应不少于 10 个样品。

§ 1.4 形成试样的规则

1. 把从每一批取得的各个样品混合在一起,并用四分法或缩分法提供 6.8 kg 的试样,将此试样等分为三份。

2. 将每一份试样密封在一个不透气的容器中。一份试样给买方;另一份试样给供货方;第三份试样,如果需要的话,保留下来作参考试验用。

§ 1.5 认定试验结果的规则

1. 有关各方都应当用自己的试样做一次测量。

2. 产品质量控制标准试验或众所周知的参考标准试验,如 API 重晶石检测试验,应被列为试验系列的一部分,以同样的方式进行。如果这种试验结果在可接受范围内,则认为试验结果有效并作报告。若不在可接受范围内,则认为结果可疑,应在再试验前找到原因并改正。

§ 1.6 检验规则

要向买主的检验员免费提供仔细取样和检验的各种必要设备。允许用 6 天时间取样和完成可接受的试验。

§ 1.7 拒收规则

如在规范中描述的测试未通过,拒绝接收货物,应在试验完成后,立即通知供货方,并说明拒收原因。

§ 1.8 再试验规则

1. 在初次试验报告日期之后一周内,合同双方中的任何一方可以要求重新试验。重新试验的费用由提出重新试验的一方提供。

2. 如果合同双方不能达成一致意见,则将第三份试样送到双方都满意的受托实验室试验,受托试验的结果应令双方满意。

§ 2 钻井现场取样的推荐规则^[1]

§ 2.1 说明

1. 下面是在钻井现场从特殊的箱罐取试样的推荐规则。它不是法定规则,与 API 规范试验规则有差异。

2. 根据合同双方的协议,这一规则能用于测试送到钻井现场的材料性能。它已用于重晶石和其它加重材料,并取得了较好的效果。因此也应能用于类似的散装膨润土、坡缕缟石和海泡石。

§ 2.2 底流取样用的工具(优先推荐用此种)

1. 底流取样器:如图 1-1 所示。

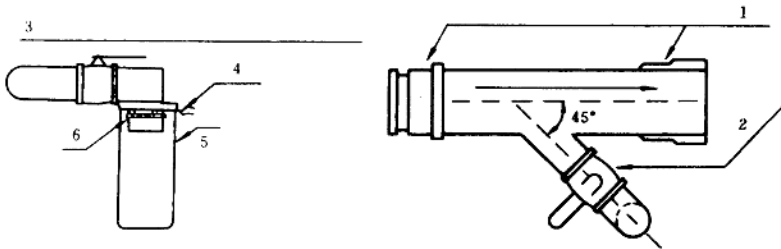


图 1-1 底流取样器

1—102 mm 凸轮锁紧配件;2—50 mm 支管的 50 mm 球阀;

3—球阀和支管的侧视图;4—捆扎绳;5—140 mm×300 mm 帆布袋;6—容器

2. 帆布袋:直径 140 mm,长 300 mm。

3. 容器:有绳袋或其它适当的容器,能保持所有微粒不漏。

§ 2.3 底流取样的规则(优先推荐用此种)

1. 将底流取样器连接到箱罐的出口上。
2. 当卸料时,在分别卸出 1/4、1/2 和 3/4 材料时,分别取三次样,每次取 1.4~2.3 kg 的试样。

注意:不要从顶面或底面第一层取样。

3. 取每份样品前,瞬时打开阀门,把支管中滞留的任何材料吹掉。将一个清洁的帆布袋系到取样器上,打开阀门,使袋充满。

4. 小心将样品从帆布袋移入一个有绳袋或其它适当的容器中。容器上贴上标签,标注各种有关说明。

5. 取另一样品前,倒空帆布袋,对每一箱罐要用一个清洁的或新的帆布袋。

§ 2.4 舀捞取样用的工具

1. 取样勺:如图 1-2 所示。100~150 mm 深,300~450 mm 长。
2. 容器:有绳带或其它适当的容器,能保持所有微粒不漏。

§ 2.5 舀捞取样的规则

1. 小心打开箱罐顶部的盖子,不要让盖子撞击箱罐的顶部。

2. 取走盖子下顶部表面的材料,以形成一个比取样勺宽 1.5 倍的沟。

3. 用取样勺从沟的底部取 1.4~2.3 kg 样品,并移入有绳袋或其他适当的容器中。将容器贴上标签。

4. 在箱罐的中部和两端之间的两个中心点附近重复上述操作,取此两处靠近顶部的材料。

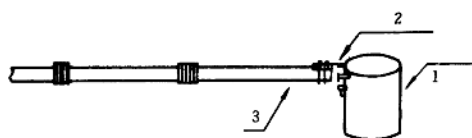


图 1-2 取样勺

1—金属容器;2—接头弯块;3—油漆工用的加长手柄
平的一端连在接头弯块上

§ 3 测试前从泥浆中除气的方法^[1]

§ 3.1 说明

大多数泥浆在实验前除去其中的气体,并不需要特殊的设备。通常加几滴适当的消泡剂再轻微搅拌一下就可以了。在多数情况下,用刮勺搅拌或来回倾倒就足够了。当采用了前面的做法,而泥浆仍含气时,就需采用以下的做法脱气了。

§ 3.2 设备和试剂

一个能抽真空的装置和主消泡剂。

§ 3.3 除气步骤

1. 在一个清洁、干燥的容器中装半容器的气侵泥浆。
2. 在泥浆表面加几滴消泡剂。
3. 插入搅拌器和吸头,用有密封垫的盖子盖紧。
4. 从真空泵到上述仪器加接真空管线,保持大约 17 kPa 的真空度。

注:真空度是抽真空程度的量度,通常以大气压减去容器内残压来表示。真空度越高,则抽空程度越大,容器内残压越低。

5. 增加真空度到 85~91 kPa,继续除气。
6. 如果泥浆已经脱气,部分降低真空度到 50.8~33.9 kPa,观察泥浆中的气泡。
7. 如果脱气不充分,重复上述第 5~6 步,直到气脱净。
8. 用吸头末端的圆柱,完全消除真空,并且移出泥浆样品,供试验用。

§ 4 常用试剂的配制方法^[1,2,3,4,5,6,7,8]

为了节省篇幅,也为了使读者易于查找试剂的配制方法,特将以下各章常用的试剂归纳于下,各章不再重述。本章所列各种试剂的配制方法均按顺序编号,并与以后各章具体测定方法中所用试剂的编号相对应,便于查找。试剂的编排大体按指示剂、缓冲溶液、酸、碱、其它试剂的顺序排列。配制以下试剂的水可用蒸馏水,也可用去离子水。

- [1] 酚酞指示剂 将 1 g 酚酞溶解在 100 mL 乙醇中。
- [2] 定氮混合指标剂,即甲基红-溴甲酚绿混合指示剂 将 0.5 g 溴甲酚绿与 0.1 g 甲基红溶解于 100 mL 95%(体积分数)的乙醇中,用稀氢氧化钠或稀盐酸调至蓝紫色(pH=4.5)。
- [3] 甲基橙指示剂 将 0.1 g 甲基橙溶于 100 mL 水中。
- [4] 硬度指示剂 1 g/L 钙镁指示剂或等效物,1-(1-羟基-4-甲基-2-苯基偶氮)-2-萘酚-4-磺酸的水溶液。
- [5] 钙指示剂 I Calver II 或羟基萘酚蓝或等效物。
- [6] 钙指示剂 III 称取钙指示剂[2-羟基-1-(2-羟基-4-磺基-1-萘基偶氮)-3-萘甲酸] 0.5 g 与 50 g 氯化钠共研细,贮于棕色瓶中。
- [7] 钙指示剂 III 1:50(钙试剂:氯化钾或氯化钠质量比)。
- [8] 铬酸钾指示剂 100 mL 水中溶解 5 g 铬酸钾。
- [9] 铬酸钾溶液 称取 10 g 铬酸钾,溶解于 100 mL 水中,搅拌下滴加硝酸银溶液至出现红棕色沉淀,过滤后使用。
- [10] 溴酚蓝指示剂 30 mL 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中加入 0.4 g 溴酚蓝,即四溴酚磺酸酞。
- [11] 钛黄指示剂 称取 0.08 g 钛黄,溶于 100 mL 水中。
- [12] 甲基红指示剂 将 0.1 g 甲基红用 90%(体积分数)酒精溶解至 100 mL。
- [13] 磺基水杨酸钠指示剂 将 10 g 磺基水杨酸钠溶于 100 mL 水中。
- [14] 2 g/L 铬黑 T 指示剂 将 0.2 g 铬黑 T 和 1 g 盐酸羟胺溶于 96%(体积分数)的乙醇中至 100 mL。
- [15] 10 g/L 淀粉指示剂 将 1 g 可溶性淀粉加入少量冷水,调成糊状,将沸水倾入,充分搅拌后继续煮沸 5 min,保持溶液最终体积为 100 mL。
- [16] 溴百里酚蓝指示剂 将 0.1 g 固体溴百里酚蓝加入 3.2 mL 0.05 mol/L 的 NaOH,在玛瑙研钵中研匀,加水稀至 25 mL,得 4 g/L 的贮备液,使用时再配成 0.4 g/L 的指示剂溶液。
- [17] 二苯胺磺酸钠指示剂 将 0.5 g 二苯胺磺酸钠溶于 100 mL 水中。
- [18] 邻菲罗啉指示剂 将 1.5 g 邻菲罗啉和 1 g 硫酸亚铁铵(或 0.7 g 硫酸亚铁)溶于 100 mL 水中,保存于棕色瓶中。
- [19] 百里香酚酞指示剂 每 100 mL 乙醇(体积分数为 95%)中含 0.1 g 百里香酚酞。

[20] 甲酚红指示剂 1 g/L 的水醇溶液(水与醇体积比为 80 : 20)。

[21] pH=3.5 的缓冲溶液 119 g NaOH 用 500 mL 水溶解后,慢慢加入 1 500 mL 冰醋酸,最后以水冲稀至总体积为 6 L。

[22] pH=4 的缓冲溶液 0.05 mol/L 邻苯二甲酸氢钾的水溶液,24℃时其 pH=4.01。另见[24]号后的注。

[23] pH=7 的缓冲溶液 0.020 66 mol/L 磷酸二氢钾和 0.029 34 mol/L 磷酸氢二钠水溶液,在 24℃时其 pH=7.00。另见[24]号后的注。

[24] pH=10 的缓冲溶液 0.025 mol/L 碳酸钠和 0.025 mol/L 碳酸氢钠水溶液。在 24℃时其 pH=10.01。

注:以上三种缓冲溶液贮存时间不得超过 6 个月,现场使用的瓶上应标出配制日期,瓶子应密封好。

[25] 氨性缓冲溶液(pH=10) 将 20 g 氯化铵溶于少量水中,再加入 100 mL 浓氨水,用水稀至 1 L。

[26] $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 5 mol/L 的 NH_4OH 与 1 mol/L 的 NH_4Cl 等体积混合。

[27] 氨缓冲溶液 将 67.5 g 分析纯氯化铵溶于 100 mL 水中,加入 570 mL 分析纯浓氨水(15 mol/L 浓度),用水稀至 1 L。

[28] 0.1 mol/L 盐酸(即旧称 0.1 N 盐酸) 量取 8.2 mL 密度为 1 190 kg/m³ 的分析纯盐酸,注入 1 000 mL 容量瓶中,用不含二氧化碳的水稀释至刻度,然后用分析纯无水碳酸钠进行如下标定:

取分析纯无水碳酸钠置于 180℃烘箱中烘 2 h 后,放入干燥器内冷却。称取 0.1~0.15 g 碳酸钠三份,分别置于三角瓶中,以 100 mL 经煮沸的热水溶解,加入 3 滴甲基橙指示剂,用配制的 0.1 mol/L 盐酸滴定至溶液由黄色变为微红色为终点。

$$c_{\text{HCl}_2} = m \times 1\,000 / (53.00 \times V)$$

式中 c_{HCl_2} ——盐酸的浓度, mol/L;

53.00——碳酸钠摩尔质量的二分之一, g/mol;

m ——称取碳酸钠的质量, g;

V ——滴定时消耗盐酸溶液的体积, mL。

[29] 2 mol/L 盐酸(即旧称 2 N 盐酸)溶液 量取密度为 1 190 kg/m³ 的分析纯盐酸 164 mL,徐徐注入已盛有 800 mL 水的 1 000 mL 量筒中,待冷却后加水稀至 1 000 mL 刻度。

[30] 1 : 1(体积比)盐酸 1 体积 1 190 kg/m³ 的分析纯浓盐酸注入等体积水中。

[31] 20 g/L 盐酸 量取密度为 1 190 kg/m³ 的分析纯浓盐酸 45.4 mL,徐徐注入已盛有 800 mL 水的 1 000 mL 量筒中,待冷却后加水稀至 1 000 mL 刻度。

[32] 0.1/2 mol/L 硫酸(即旧称 0.1 N 硫酸) 量取密度为 1 840 kg/m³ 的分析纯硫酸 2.7 mL,徐徐注入已盛有 400 mL 水的 1 000 mL 容量瓶中,待冷却至常温后,加水稀至刻度,然后用分析纯无水碳酸钠进行标定,标定方法与前面标定 0.1 mol/L 盐酸(见[28]号)的方法相同。

[33] 2 mol/L 硫酸(即旧称 4 N 硫酸)溶液 量取密度为 1 840 kg/m³ 的分析纯浓硫酸 108 mL,徐徐注入已盛有 800 mL 水的 1 000 mL 量筒中,待冷却后加水稀至 1 000 mL 刻度。

[34] 0.1 mol/L 硝酸(即旧称 0.1 N 硝酸) 量取密度为 1 420 kg/m³ 的分析纯硝酸

6.25 mL,徐徐注入已盛有 400 mL 水的 1 000 mL 容量瓶中,待冷却至常温后,加水稀至刻度。然后用分析纯无水碳酸钠进行标定。标定方法与前面标定 0.1 mol/L 盐酸(见[28]号)的方法相同。也可用 0.1 mol/L 氢氧化钠(见[40]号)进行标定。

[35] 60 g/L H_3BO_3 60 g 固体硼酸溶于含有 5 mL 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂(见前面试剂[2])水中体积至 1 L,用稀盐酸或稀氢氧化钠调至 $pH=4.5$ (溶液呈紫色),此溶液每毫升大约可吸收 1.4 mg 的氨态氮。

[36] 20 g/L 硼酸溶液 将 20 g 硼酸溶于热水(约 60℃)中,冷却后稀至 1 L,并用稀盐酸或稀氢氧化钠调至 $pH=4.5$ (见[35]号)。

[37] 硫磷混合酸 6 体积密度为 1 840 kg/m^3 的硫酸与 4 体积密度为 1 700 kg/m^3 的磷酸混合均匀。

[38] 30%(体积分数)醋酸溶液 量取 300 mL 冰醋酸,用水稀至 1 000 mL。

[39] 2 mol/L 乙酸(即旧称 2 N 乙酸)溶液 量取 118 mL 冰乙酸,用水稀至 1 000 mL。

[40] 0.1 mol/L 氢氧化钠(即旧称 0.1 N 氢氧化钠) 称取 4 g 分析纯氢氧化钠,溶于已煮沸并放冷的水中,弃去下面的碳酸钠沉淀物,取上层清液,用此水稀至 1 000 mL。此溶液浓度约为 0.1 mol/L,准确浓度可用酚酞作指示剂,以前面 0.1 mol/L 的盐酸(见[28]号)标定。也可用邻苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$)标定,标定方法如下:

取分析纯邻苯二甲酸氢钾在 105℃ 烘箱内烘至质量恒定,准确称取 0.5 g,共三份,分别置于 250 mL 三角瓶内,加无二氧化碳的水 100 mL,使邻苯二甲酸氢钾完全溶解,加 2~3 滴酚酞指示剂,用 0.1 mol/L 氢氧化钠滴至粉红色为终点。

$$c_{NaOH} = m \times 1\,000 / (204.22 \times V)$$

式中 c_{NaOH} ——氢氧化钠浓度, mol/L;

204.22——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g/mol;

m ——称取邻苯二甲酸氢钾的质量, g;

V ——滴定时消耗氢氧化钠的体积, mL。

[41] 1 mol/L 氢氧化钠(即旧称 1 N 氢氧化钠) 将 40 g 氢氧化钠溶于水中,冷却后用水稀至 1 L。

[42] 200 g/L 氢氧化钠 将 200 g 氢氧化钠溶于水中,冷却后稀至 1 L。

[43] 20%(质量分数)氢氧化钠溶液 将 20 g 氢氧化钠溶于 80 g 水中。

[44] 氢氧化钠抽提液 10 g 氢氧化钠溶于 1 L 水中,密闭保存。

[45] 0.05 mol/L 氢氧化钾(即旧称 0.05 N 氢氧化钾)-乙醇溶液 称取 2.8 g 氢氧化钾溶于 1 000 mL 无水乙醇中,贮存于棕色试剂瓶内,摇匀,放置 24 h 后进行标定。标定步骤如下:

将一级纯邻苯二甲酸氢钾放入称量瓶中,打开盖子,置于 $(120 \pm 5)^\circ C$ 的烘箱中干燥 2 h。取出后盖上称量瓶,放入干燥器中,冷却 30 min。准确称取三份各为 0.1 g 左右的邻苯二甲酸氢钾(称准至 0.000 1 g)于三个 250 mL 干燥的锥形瓶中,各用 50 mL 经煮沸的水溶解。加入 2 滴的酚酞指示剂,用配制好的氢氧化钾-乙醇溶液滴定至呈淡红色且 30 s 内不消失为终点,记下消耗溶液的体积,按下式计算氢氧化钾-乙醇溶液中氢氧化钾的浓度 c 。

$$c = m / (V \times 0.204\,2)$$

式中 m ——邻苯二甲酸氢钾的质量, g;

V ——滴定时所消耗的氢氧化钾-乙醇溶液的体积, mL;

0.204 2——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量, kg/mol。

[46] 2 mol/L 氢氧化铵(即旧称 2 N 氢氧化铵) 量取 133 mL 浓氨水, 用水稀至 1 000 mL。

[47] 碳酸钙标准溶液 准确称取 1.784 8 g 碳酸钙(优级纯), 置于 100 mL 烧杯中, 滴加体积比为 1:1 的盐酸使其溶解, 加热煮沸片刻, 冷却, 移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 摇匀, 此溶液每毫升含氧化钙(CaO)2 mg。

[48] 0.1 mol/L EDTA 标准溶液 称取 37.2 g 二级纯 EDTA 溶于水, 并稀至 1 000 mL, 以优级纯碳酸钙进行标定。方法如下:

准确吸取 30 mL 碳酸钙标准溶液(见[47]号), 置于 300 mL 烧杯中, 用水稀至 150 mL 左右, 滴加 200 g/L 氢氧化钠(见[42]号)至溶液 pH=12, 过量 2 mL, 加入少许钙指示剂(见试剂[5]), 至溶液呈酒红色, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液变为纯蓝色。EDTA 标准溶液中 EDTA 的浓度 c_{EDTA} (mol/L)按下式计算:

$$c_{\text{EDTA}} = m / (56.08 \times V)$$

式中 m ——氧化钙的质量, mg;

V ——滴定时消耗的 EDTA 标准溶液的体积, mL;

56.08——氧化钙的摩尔质量, g/mol。

[49] 0.1 mol/L 钙标准溶液 称取 14.7 g 二级纯含两个结晶水的氯化钙, 溶解于水中, 用水稀至 1 000 mL, 以钙指示剂 I (见试剂[6])作指示剂, 用 EDTA 标准溶液进行标定。

[50] 亚甲蓝溶液(1mL 相当于 0.01 mmol 一价离子) 每升中有 3.20 g 试剂级亚甲蓝。

注意: 每次配溶液都必须测定试剂级亚甲蓝的水分含量。(93±3)°C 下, 烘干一份 1.000 g 的亚甲蓝至质量恒定(注: 我国学者王蜀燕、杨坤鹏指出应在 150 °C 烘干至质量恒定, 见文献[7])。配亚甲蓝溶液的药剂的质量应当用下式修正。

所取样品的质量 = 亚甲基蓝质量(3.20g)/烘干后与烘干前质量比

[51] 0.1 mol/L 氯化钠(即旧称 0.1 N 氯化钠)标准溶液 称取 2.922 0 g 预先磨细并于 500~600°C 下灼烧至质量恒定的基准氯化钠, 置于烧杯中, 加少量水溶解, 然后移入 500 mL 容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀。

[52] 0.1 mol/L 硝酸银(即旧称 0.1 N 硝酸银)标准溶液 称取 85 g 硝酸银溶于 5 L 水中, 混合均匀后, 贮于棕色瓶中备用(如出现浑浊, 虹吸上层清液过滤)。标定方法如下:

吸取 25.00 mL 上述氯化钠标准溶液(见[51]号), 置于 150 mL 烧杯中, 按测定氯离子手续进行滴定(参见第八章 § 11), 硝酸银标准溶液对氯离子的滴定度 T (g/mL)按下式计算:

$$T = m \times 25 \times 0.6066 / (V \times 500)$$

式中 V ——所用硝酸银标准溶液的体积, mL;

m ——称取基准氯化钠的质量, g(见上一试剂);

0.6066——氯化钠量换算为氯离子量的系数。

[53] 硝酸银标准溶液 质量浓度为 4.791 0 g/L 的硝酸银溶液(相当于 0.001 g/mL 氯离子溶液), 储于琥珀色或不透明的瓶中。

[54] 氯化钾标准溶液 I 将 14.0 g 氯化钾溶于少量水中, 用水稀释到 100 mL。

[55] 氯化钾标准溶液 II 将氯化钾(优级纯)置于马弗炉中, 在 400~500°C 下灼烧 30 min, 在干燥器中冷却 30 min, 准确称取 5 g(准至 0.1 mg), 溶于水中, 定容至 1 L, 摇匀。

[56] 氯化钾溶液 将 5 g 氯化钾溶于 100 mL 水中。

[57] 氯化钾乙醇溶液 将 5 g 氯化钾溶于 50 mL 水中,再加 50 mL 乙醇混匀。

[58] 四苯硼钠碱性溶液 溶解 32.5 g 分析纯四苯硼钠 $[(C_6H_5)_4BNa]$ 于 480 mL 水中,加 2 mL 400 g/L 的氢氧化钠溶液和 20 mL 100 g/L 的氯化镁溶液,搅拌 15 min,用蓝带滤纸过滤,此试剂可使用 1 周左右,如有混浊,使用前应过滤。

[59] 四苯硼钠乙醇溶液 溶解 3.4 g 四苯硼钠 $[(C_6H_5)_4BNa]$ 于 100 mL 无水乙醇中,放置 24 h,使用前用玻璃坩埚过滤,用其清液。

[60] 四苯硼钠(STPB)标准溶液 800 mL 水中加入 8.754 g STPB,加 10~12 g 氢氧化铝,搅拌 10 min 后过滤,向滤液加 2 mL 20% (质量分数)的氢氧化钠溶液,用水稀至 1 L。

[61] 季铵盐(QAS)溶液 500 mL 水中加入 1.165 g 十六烷基三甲基溴化铵。

每月都要检查一次上述 QAS 溶液对 STPB 溶液的浓度比例,为确定 QAS 溶液的相当浓度,先把 2 mL STPB 溶液放入一个滴定容器内,用 50 mL 水稀释,然后加入 1 mL 20% (质量分数)的氢氧化钠溶液(见[43]号),滴入 10~20 滴溴酚蓝指示剂(见[10]号),用 QAS 溶液滴定至颜色由紫蓝变为浅蓝。我们把滴定每毫升 STPB 溶液所需的 QAS 溶液的体积的毫升数称作比例系数,则

$$\text{比例系数} = V_{\text{QAS}}/2$$

式中 V_{QAS} ——滴定 2 mL STPB 溶液所需的 QAS 溶液体积, mL;

2——取用的 STPB 溶液体积, mL。

如果此比例系数不是 4.0 ± 0.5 ,则应算出一个计算 K^+ 量(mg/L)时要用的校正系数:

$$\text{校正系数}(CF) = 8/V_{\text{QAS}}$$

上式中的 8 是指滴定 2 mL STPB 溶液理论上所需的 QAS 溶液的体积, mL。

[62] 四苯硼钠溶液 溶解 20.0 g 四苯硼钠(试剂用)于 800 mL 水中,加入 20.0 g 分析纯氢氧化铝粉末,充分搅拌 10 min,用定性滤纸反复过滤,直到溶液清亮为止,转入 1 L 容量瓶中,加入 2 mL 200 g/L 的氢氧化钠溶液,用水稀至刻度摇匀,老化 48 h,若有沉淀,同前过滤。

[63] 十六烷基三甲基溴化铵溶液(即后称的季铵盐标准溶液) 称取 12.5 g 十六烷基三甲基溴化铵(分析纯),溶于 500 mL 水中,加入无水乙醇 100 mL,充分搅拌溶解,用定性滤纸过滤于 1 L 容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀,如下标定:

用移液管吸取 15 mL 四苯硼钠溶液(即试剂[62])于 250 mL 锥形瓶中,加入氯化钾标准溶液 I (见[55]号)10.00 mL,按样品分析步骤进行滴定(参见第八章 § 14),做空白实验。按下式计算季铵盐标准溶液对钾离子的滴定度 T :

$$T = 50.0 \times 0.5245 / (V_0 - V_1)$$

式中 T ——对钾离子的滴定度, mg/mL;

V_0 ——四苯硼钠空白液消耗季铵盐标准溶液的体积, mL;

V_1 ——四苯硼钠沉淀标准钾后所消耗季铵盐标准溶液的体积, mL;

0.5245——将 KCl 换算成 K^+ 的换算系数。

[64] 洗涤液 即室温下饱和的四苯硼钾水溶液,在含有约 0.1 g 氯化钾的 100 mL 溶液中加入过量的四苯硼钠溶液进行沉淀,生成的四苯硼钾沉淀用玻璃坩埚过滤并用水洗涤至无氯离子,然后将沉淀转移至 5 L 水中呈悬浮状态,摇动 1 h,使用时过滤出所需要的量。

[65] 四苯硼钾饱和溶液 取第八章 § 16 中的测定生成的四苯硼钾 1 g,加 50 mL 乙醇,950 mL 水,振摇后过滤,备用。

[66] 0.1 mol/L 硫代硫酸钠(即旧称 0.1 N 硫代硫酸钠)标准溶液 称取硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)25 g 和无水碳酸钠 0.2 g,溶于 1 000 mL 水中,缓和煮沸 10 min,冷却,放置数日后,定容至 1 000 mL 左右,过滤备用,如下标定:

精确称取在 120℃下干燥至质量恒定的基准重铬酸钾(分析纯)0.2 g,溶于 50 mL 煮沸并冷却的水中,加 2 g 碘化钾和 40 mL 2 mol/L 硫酸(即 4 N 硫酸),待碘化钾溶解后,在暗处放置 10 min,加 150 mL 水,用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠滴定,至溶液变为浅黄色时,加入 3 mL 淀粉指示剂,继续滴定至溶液由蓝色变成蓝绿色为止。

$$\text{硫代硫酸钠浓度} = m / (0.049\ 03 \times V)$$

式中 0.049 03——重铬酸钾摩尔质量的六分之一,kg/mol;

m ——称取重铬酸钾的质量,g;

V ——滴定时消耗硫代硫酸钠的体积,mL。

[67] 0.1/6 mol/L 重铬酸钾(即旧称 0.1 N 重铬酸钾)标准溶液 将重铬酸钾在 130℃的温度下烘烤 3 h,置于干燥器中冷却,然后称取 4.903 6 g 放在烧杯中,加入水溶解,再转入 1 000 mL 容量瓶中,稀至刻度。

[68] 0.4/6 mol/L 重铬酸钾(即旧称 0.4 N 重铬酸钾)溶液 将 20 g 重铬酸钾溶于水,稀至 1 L。

[69] 0.1 mol/L 硫酸亚铁铵(即旧称 0.1 N 硫酸亚铁铵)标准溶液 将 40 g 硫酸亚铁铵溶于 1 L 水中,加入 20 mL 浓硫酸,混匀后移入棕色瓶中贮存,由于硫酸亚铁铵的浓度易改变,每天须用 0.1/6 mol/L 重铬酸钾标准溶液(见[67]号)标定。标定方法如下:

准确吸取 25 mL 的 0.1/6 mol/L 重铬酸钾标准溶液放在 300 mL 锥形瓶中,加入 70~80 mL 水和 10 mL 浓硫酸,冷却后加邻菲罗啉指示剂(见[18]号)3 滴,用 0.1 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液滴定,直到溶液由橙色变成砖红色,硫酸亚铁铵标准溶液中硫酸亚铁铵的浓度 $c(\text{mol/L})$ 同滴定 25 mL 的 0.1/6 mol/L 重铬酸钾标准溶液所用硫酸亚铁铵标准溶液的体积 $V(\text{mL})$ 的关系如下:

$$c = 25 \times 0.1/V$$

[70] 交换液,即 0.5 mol/L 氯化铵—75%(体积分数)酒精溶液 将 26.8 g 氯化铵溶于 140 mL 水中,加入 95%(体积分数)酒精 790 mL,搅匀,用 1:1(体积比)氨水调节 pH 值为 8.3,用水稀至 1 L。

[71] 斐林氏液(廉-爱浓法) 甲液:精确称取 69.278 g 分析纯硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),加水溶解后,稀释定容至 1 000 mL。乙液:称取 346 g 酒石酸钠钾和 100 g 氢氧化钠,加水溶解后,稀释定容至 1 000 mL,以玉米、高粱为原料时标定方法如下:

精确吸取新配制的斐林氏甲液 10 mL,放入 250 mL 碘量瓶中,加入 30%(体积分数)醋酸溶液(见[38]号)4 mL,结晶碘化钾 3 g,摇匀,放置 3 min,游离的碘用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠(见[66]号)滴定,至溶液变为浅黄色时,加入 3 mL 淀粉指示剂,继续滴定至溶液蓝色消失为终点。同时用 10 mL 水代替斐林氏甲液,进行空白试验。

$$\text{斐林氏液的系数} = V \times c \times 0.006\ 357 / 0.017\ 48$$

式中 V ——减去空白后,滴定 10 mL 斐林氏甲液消耗硫代硫酸钠溶液的体积,mL;

0.006 357——0.1 mol/L 硫代硫酸钠 1 mL 相当铜的克数;

0.017 48——硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)的纯度按 99.15%计算,则 1 mL 斐林氏甲液含铜量应为 0.017 48 g;