

Value of the Index of Chemical Oxygen Demand as Measure of the Methanol Content in Return Underground Local-Water of Oil and Gas Condensate Fields

E.A. Reshetnyak[†], N.N. Nemets[‡], O.S. Chernyshova[§], V.M. Ostrovskaya[¶]

[†] V.N. Karazin National University, 4 Svoboda Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine; *e-mail: reshetnyak@karazin.ua

[‡] Ukraine Research Institute of Nature Gas "UkrNDIgaz", 20 Gimnazicheskaya naberezhna Str, Kharkiv, 61010, Ukraine;

[§] SSI "Institute for Single Crystals" NAS of Ukraine, 60 Nauky Ave, Kharkiv, 61072, Ukraine;

[¶] Federal Autonomous Enterprise "25 State research institute of the Ministry of Defence of Russian Federation", 10 Molodogvardeyskaya Str, Moscow, 121351, Russian Federation

Received: June 08, 2019; Accepted: June 20, 2019

DOI: 10.17721/moca.2019.73-78

The method of the methanol content control in samples of return underground local-water of oil and gas condensate fields is described. The determination is based on a preliminary estimation of the chemical oxygen demand index, using an accelerated technique with potentiometric redox titration of potassium dichromate excess. On water-methanol solutions of known composition using the "added-found" method, it was proved that under the conditions of the chosen procedure, the methanol is completely oxidized; the value of the relative standard deviation of the determination results does not exceed 3%. The interfering influence of the components of highly mineralized water samples on the integral assessment of chemical oxygen demand was studied. The accuracy of the determination of methanol in real water samples is proved by the method of standard additives.

Keywords: methanol, chemical oxygen demand, oil and gas condensate fields, reflexive underground local-waters

Величина показателя химического потребления кислорода — мера содержания метанола в возвратных попутно-пластовых подземных водах нефтегазоконденсатных месторождений

Е.А. Решетняк[†], Н.Н. Немец[‡], О.С. Чернышёва[§], В.М. Островская[¶]

[†] Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина; *e-mail: reshetnyak@karazin.ua

[‡] Украинский научно-исследовательский институт природных газов Акционерного общества "Укргаздобыча", Гимназическая наб., 20, Харьков, 61010, Украина;

[§] Государственное научное учреждение «Научно-технический комплекс "Институт монокристаллов" НАН Украины, пр. Науки, 60, Харьков, 61000, Украина;

[¶] Федеральное автономное учреждение "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны Российской Федерации", Москва, Российская Федерация

Поступила: 08 июня 2019 г; Принята: 20 июня 2019 г

DOI: 10.17721/moca.2019.73-78

Описан способ контроля содержания метанола в пробах возвратных попутно-пластовых вод нефтегазоконденсатных месторождений. Определение основано на предварительной оценке показателя химического потребления кислорода, используя ускоренную методику с потенциометрическим окислительно-восстановительным титрованием избытка дихромата калия. На водно-метанольных растворах известного состава методом "введено-найдено" доказано, что в условиях выбранной методики происходит полное окисление метанола; значение относительного стандартного отклонения результатов определения не превышает 3%. Изучено мешающее влияние компонентов проб высокоминерализованных вод на интегральную оценку химического потребления кислорода. Правильность определений содержания метанола в реальных пробах воды доказана методом стандартных добавок.

Ключевые слова: метанол, химическое потребление кислорода, нефтегазоконденсатные месторождения, возвратные попутно-пластовые воды

В нефтегазовой промышленности при добыче основных продуктов попутной составляющей является высокоминерализованная вода, которая поступает на поверхность из пластовых водоносных слоев вместе с нефтью и газом. После отделения воду отстаивают, очищают и возвращают назад в образовавшиеся в породе пустоты. Метод возвращения попутно-пластовых вод в недра представляет собой неотъемлемую часть единого и неразрывного технологического процесса эксплуатации газовых и нефтегазоконденсатных месторождений [1]. В процессе добычи газа или нефти эта вода дополнительно загрязняется ингибиторами гидратообразования и коррозии, продуктами коррозии оборудования, поверхностно-активными веществами, нефтепродуктами и другими примесями.

Для устранения замерзания воды в скважинах на глубине 3–5 км и для предотвращения образования гидратных пробок в ствол скважины искусственно вводят метанол, который, как известно, растворяется в воде в любых соотношениях, но на минеральный состав попутно-пластовых вод не влияет [2]. Количество вводимого метанола в разное время года варьируется от 7 об% летом до 50–60 об% зимой. Извлечение метанола из возвратных попутно-пластовых вод для повторного его использования происходит на установках регенерации после отстаивания воды. Необходимость контроля степени извлечения метанола и определения его остаточной концентрации в возвратной воде является одной из задач для аналитических лабораторий пунктов возврата.

На нефтегазодобывающих предприятиях Украины содержание метанола контролируют методом отгона, используя разницу температур кипения метанола (64.5°C) и воды. Нагревание пробы ведут до температуры 98°C, определяют плотность отгона и с помощью справочных данных устанавливают концентрацию метанола. Время выполнения анализа составляет 3–3.5 ч, относительная погрешность результатов двух-трех параллельных определений может достигать 30 %. Содержание метанола в водах можно контролировать и другими методами, например, хроматографическими [3], спектрофотометрическими [4], электрохимическими (переменноточковая полярография) [5], однако их выполнение требует либо дорогостоящего оборудования, либо значительных временных затрат.

Известно, что интегральным показателем содержания в природных водах органических и неорганических веществ, способных химически окисляться под действием различных окислителей, является «химическое потребление кислорода» (ХПК). Величину показателя ХПК выражают в единицах массовой концентрации атомарного

кислорода ($\text{мгО} \times \text{л}^{-1}$), необходимого для полного окисления восстановителей. Значение ХПК для вод газоносных скважин может достигать 300 $\text{гО} \times \text{л}^{-1}$. Такое высокое значение показателя напрямую связано с содержанием в попутно-пластовых водах метанола. Исходя из минерального состава этих вод, на величину ХПК, кроме метанола, могут влиять хлориды, Fe(II), примеси нефтепродуктов.

При оценке величины ХПК используют как давно известные способы химического окисления восстановителей ионами MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, IO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ClO_3^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, Ce(IV) [6–8], так и способы микроволнового, ультразвукового, УФ- O_3^- , фото- и электрокаталитического окисления [9]. Инструментальные методы окисления требуют специального оборудования, поэтому не получили еще широкого распространения. Согласно нормативным документам и международным стандартам [4, 10, 11], среди химических окислителей преимущество отдают дихромату калия.

Стандартная методика определения дихроматной окисляемости основана на окислении компонентов вод избытком $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в растворе концентрированной серной кислоты; раствор кипятят в течение 2 ч в присутствии катализатора Ag_2SO_4 . Содержание остаточного дихромата определяют титрованием раствором соли Мора ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) в присутствии индикатора N-фенилантрахиновой кислоты или ферроина; по разности объемов титранта определяют количество $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, израсходованного на окисление восстановителей. Мешающее влияние хлорид-ионов устраняют добавлением соли HgSO_4 . Такую методику определения ХПК называют арбитражной.

Если анализируемая вода не содержит трудно окисляемых веществ и если необходимо проводить большое число поточных анализов, используют ускоренную методику определения ХПК. В отличие от арбитражной методики, пробу воды не кипятят 2 ч, а добавляют избыток концентрированной H_2SO_4 . В этом случае увеличивается редокс-потенциал пары Cr(VI)/Cr(III), температура смеси повышается до 100°C и для завершения реакции достаточно 2–5 мин [4].

Наряду с визуальной индикацией конечной точки окислительно-восстановительного титрования (КТТ), применяют кулонометрическое титрование с биамперометрической индикацией КТТ [12]; используют спектрофотометрическое титрование, измеряя светопоглощение раствора при 420 нм (контроль убыли $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) или при 600 нм (контроль появления Cr^{3+}) [4, 9]; фиксируют аналитический сигнал, появляющийся в результате хемилюминесцентной реакции люминол– H_2O_2 – Cr^{3+} [8].

В данной работе предметом изучения стал метод потенциометрической индикации КТТ для

определения остаточной концентрации дихромата как в арбитражной, так и в ускоренной методиках определения ХПК (сопоставляя результаты со стандартным приемом), с целью выбора оптимальной методики для контроля содержания метанола в пробах возвратных попутно-пластовых вод нефтегазоконденсатных месторождений.

Экспериментальная часть

Квалификация использованных в работе реактивов была не ниже «х.ч.», все растворы готовили на дистиллированной воде. Раствор $K_2Cr_2O_7$ с молярной концентрацией эквивалента $0.25 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$ готовили по точной навеске; раствор $FeSO_4$ с концентрацией $\sim 0.25 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$ стандартизовали в начале каждого рабочего дня по раствору $K_2Cr_2O_7$ с N-фенилантраниловой кислотой в качестве индикатора. Для приготовления водно-метанольных растворов использовали метанол плотностью $0.791\text{--}0.793 \text{ г} \times \text{мл}^{-1}$.

Содержание хлоридов в анализируемых пробах воды устанавливали методом осадительного титрования. В качестве титранта использовали раствор $0.10 \text{ моль} \times \text{л}^{-1} AgNO_3$, в качестве индикатора – соль K_2CrO_4 . Концентрацию $Fe(III)$ в пробах воды определяли комплексонометрическим титрованием по раствору $0.10 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$ ЭДТА при pH $1.0\text{--}1.5$ в присутствии индикатора сульфосалициловой кислоты. Для определения содержания $Fe(II)$ в тех же пробах в оттитрованный раствор добавляли 0.1 г сухой соли $K_2S_2O_8$ (переведение $Fe(II)$ в $Fe(III)$) и продолжали титрование. Малые содержания $Fe(II)$ в пробах воды устанавливали фотометрически с ортофенантролином. Светопоглощение растворов измеряли на фотоколориметре КФК–3.

Определение ХПК по ускоренной методике проводили следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 мл последовательно вносили 5 мл водно-метанольного раствора или 5 мл пробы попутно-пластовой воды (в случае необходимости разбавленной); 5 мл раствора $K_2Cr_2O_7$; всыпали 0.4 г $HgSO_4$ и 0.4 г Ag_2SO_4 ; приливали при перемешивании 15 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения раствора до комнатной температуры (в течение 2 мин) приливали 100 мл дистиллированной воды. Непрореагировавший $K_2Cr_2O_7$ оттитровывали раствором $FeSO_4$, фиксируя КТТ визуально или потенциометрически; для титрования применяли микробюретку вместимостью 5 мл . Параллельно проводили холостой опыт, используя вместо исследуемой пробы дистиллированную воду.

В случае арбитражного способа определения ХПК, окисление восстановителей проводили при двухчасовом кипячении 20 мл анализируемой пробы в круглодонной колбе с обратным холодильником, добавляя 15 мл концентри-

рованной H_2SO_4 и остальные реагенты.

Значение ХПК ($\text{мгО} \times \text{л}^{-1}$) вычисляли по формуле:

$$ХПК = \frac{(V(Fe^{2+})_{хол} - V(Fe^{2+})) \cdot c(Fe^{2+}) \cdot M(\frac{1}{2}O) \cdot 1000}{V_{пробы}},$$

где $V(Fe^{2+})_{хол}$ и $V(Fe^{2+})$ – объемы раствора $FeSO_4$, пошедшего на титрование избытка $Cr_2O_7^{2-}$ в холостом опыте и в пробе воды, взятой для анализа; $M(\frac{1}{2}O)$ – молярная масса эквивалента кислорода ($8 \text{ г} \times \text{моль}^{-1}$).

При вычислении содержания метанола в пробе учитывали, что в соответствии с уравнением реакции полного окисления метанола значение показателя ХПК $1.5 \text{ мгО} \times \text{л}^{-1}$ соответствует массовой концентрации метанола $1 \text{ мг} \times \text{л}^{-1}$.

Потенциометрические измерения проводили в цепи с переносом, используя платиновый Red–Ox–электрод ЭПВ–1, хлоридсеребряный полуэлемент сравнения ЭВЛ–1МЗ и рН-метр-милливольтметр рН–673 М.

Результаты и их обсуждение

Водно-метанольные растворы применили для оценки значений ХПК по четырем обсуждаемым методикам: арбитражной и ускоренной, с визуальной и потенциометрической индикацией КТТ. При использовании микробюретки вместимостью 5 мл задавали объем раствора $FeSO_4$, израсходованного на титрование избытка дихромата, от 0.3 до 4.5 мл . Это соответствовало диапазону содержаний метанола в исходном растворе $32\text{--}610 \text{ мг} \times \text{л}^{-1}$ или, в пересчете на показатель ХПК — $48\text{--}915 \text{ мгО} \times \text{л}^{-1}$. При этом соблюдали условие: $V(Fe^{2+})_{хол} - V(Fe^{2+}) > 0.5 \text{ мл}$.

В случае визуальной индикации КТТ, фиксировали изменение цвета раствора от красно-коричневого до изумрудно-зеленого. В случае применения потенциометрического метода, строили кривые титрования (рис. 1) и находили КТТ по резкому изменению сигнала.

Результаты определения ХПК в модельных водно-метанольных растворах по четырем методикам представлены в табл. 1. Видно, что доверительный интервал и относительное стандартное отклонение (s_r) результатов, полученных по методикам I и II, больше, чем с использованием методик III и IV. В двух первых случаях диапазон значений s_r составил $3.7\text{--}11.5\%$, а при потенциометрическом титровании значение s_r не превысило 3% . Однородность дисперсий и отсутствие статистически значимого различия между средними значениями ХПК, полученными по методикам III и IV, подтвердили, применяя F– и t–критерии [13].

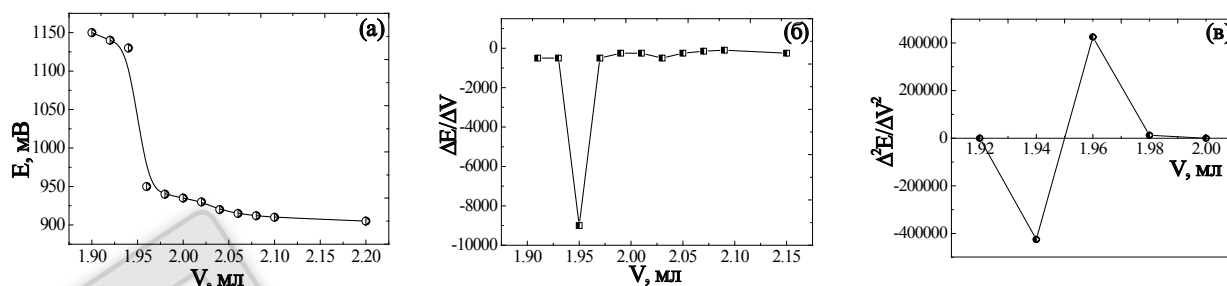


Рис.1. Типичные кривые потенциометрического титрования избытка $K_2Cr_2O_7$ раствором $FeSO_4$: а – интегральная, б – дифференциальная первого порядка, в – дифференциальная второго порядка.

Таблица 1. Результаты определения величины химического потребления кислорода в модельных водно-метанольных растворах.

Введено		Найдено ХПК, $mgO \times l^{-1}$ ($n=4-6$; $P=0.95$)							
c_{CH_3OH} , $mg \times l^{-1}$	ХПК, $mgO \times l^{-1}$	Визуальная индикация КТТ				Потенциометрическое титрование			
		Арбитражная методика I	s_r , %	Ускоренная методика II	s_r , %	Арбитражная методика III	s_r , %	Ускоренная методика IV	s_r , %
65	97.5	101±15	9.4	94±16	10.1	97±3	1.9	96±4	2.6
145	217.5	215±23	6.7	216±26	7.6	218±7	2.0	215±8	2.3
200	300.0	297±35	7.4	294±38	8.1	303±9	1.9	299±8	1.7
280	420.0	422±71	10.6	417±66	10.0	411±12	2.8	405±17	2.6
335	502.5	453±83	11.5	461±77	10.5	502±7	1.3	493±15	2.7
410	615.0	579±64	7.0	575±61	6.7	609±6	1.0	602±16	1.7
470	705.0	661±57	5.4	656±60	5.8	703±9	1.2	695±17	1.5
545	817.5	796±47	3.7	753±120	10.0	812±12	1.4	803±15	1.6

На рис.2 представлена экспериментальная зависимость значений ХПК, оцененных с использованием IV-ой методики, от введенного содержания метанола. Во всем исследуемом диапазоне концентраций метанола зависимость сохраняла линейность, ее описало уравнение прямой линии ($n=12$, $P=0.95$): $ХПК = (1.49 \pm 0.03) \times c(CH_3OH)$. Значение параметра в полученном уравнении статистически не отличается от значения показателя ХПК, равного $1.5 \text{ } mgO \times l^{-1}$, если $c(CH_3OH) = 1 \text{ } mg \times l^{-1}$. Таким образом, в условиях обсуждаемой методики происходит полное окисление метанола и методика не содержит систематической погрешности.

В табл.2 приведены результаты определения содержания метанола в пробах возвратной попутно-пластовой воды, отобранной из скважин нефтегазоконденсатных месторождений в Харьковской и Полтавской области. Величину ХПК оценивали по ускоренной методике с потенциометрическим титрованием избытка дихромата (методика IV). К реальным пробам воды применяли такую же последовательность действий, как и к модельным водно-метанольным растворам. Если, по предварительной оценке, значение ХПК в пробе воды превышало $900 \text{ } mgO \times l^{-1}$, то пробу разбавляли в соответствующее число раз.

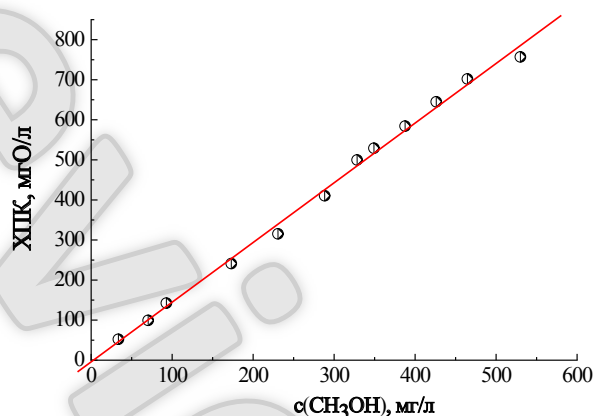


Рис.2. Зависимость величины химического потребления кислорода от введенной концентрации метанола согласно методике IV.

Как было сказано выше, в величину интегрального показателя ХПК могут вносить вклад хлориды, $Fe(II)$, примеси нефтепродуктов, которые входят в состав высокоминерализованных попутно-пластовых вод. Изучение мешающего влияния указанных компонентов стало следующим этапом работы.

Методом осадительного титрования устано-

вили, что в пробах исследуемой воды содержание хлоридов может варьироваться от 30 до 100 г·л⁻¹ (табл. 2). Мешающее влияние Cl⁻-ионов устраняли, добавляя 0.4 г соли HgSO₄ к 5 мл анализируемой пробы воды (предварительно разбавленной). Этого количества соли достаточно для полного связывания хлоридов в прочные комплексы с ионами Hg²⁺.

Содержание Fe(II) в пробах анализируемой воды удавалось определить методом трилонометрического титрования только в первый день после поднятия воды из скважины на поверхность, оно составляло 50–90 мг·л⁻¹. При контакте попутно-пластовой воды с кислородом воздуха Fe(II) окислялось, его концентрация уменьшалась со скоростью ~ 1 мг·л⁻¹ в час и через 4–5 суток достигало значений 0.3–0.7 мг·л⁻¹ (табл. 2). Согласно технологии, воды возвращают в недра через 4–7 суток после поднятия на поверхность. К этому времени вклад Fe(II) в конечную оценку показателя ХПК составляет менее 1% даже при максимальной его концентрации в пробе. Это позволило в дальнейшем пренебрегать влиянием Fe(II) при оценке величины ХПК.

Попутно-пластовые воды нефтегазо-конденсатных месторождений содержат

растворенные углеводороды. На предприятиях «Укргаздобыча» нефтепродукты из анализируемых проб воды экстрагируют в CCl₄ и фотометрируют экстракт. Содержание растворимых углеводородов (в пересчете на декан) составляет 10–30 мг·л⁻¹. Подтверждением этого стали результаты хроматографического исследования¹; методом газовой хроматографии уточнили содержание растворимых органических соединений в пробе воды, отобранной из скважины «Яблуневская». Массовая концентрация углеводородов C₁₀–C₂₇ составила 18 мг·л⁻¹ или, в пересчете на показатель ХПК, 60 мгО·л⁻¹. Эта величина составила всего 0.47% от установленного общего значения ХПК в анализируемой пробе (12700 мгО·л⁻¹, табл. 2). Следовательно, растворимые в воде нефтепродукты не вносят ощутимого вклада в общую оценку ХПК.

Правильность сделанных заключений и правильность полученных результатов определения содержания метанола в анализируемых пробах воды по величине ХПК (с использованием ускоренной методики IV) подтверждена методом стандартных добавок (табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения содержаний хлоридов, Fe(II) и метанола (величины химического потребления кислорода) в пробах возвратной попутно-пластовой воды через 4–5 суток после отбора (n = 3–4, P = 0.95).

Скважина ¹	² K _{разб.}	с(метанол), г·л ⁻¹ /ХПК, гО·л ⁻¹		s _p , %	с(Cl ⁻), г·л ⁻¹	с(Fe(II)), мг·л ⁻¹
		Введено	Найдено			
1	400	0	(244±15)/(366±22)	2.4	79.5±1.2	0.447±0.013
	800	250/375	(495±32)/(742±47)	2.5		
2	5	0	(2.27±0.12)/(3.40±0.18)	2.1	36.5±0.5	0.371±0.009
	10	2.2/3.3	(4.45±0.17)/(6.7±0.2)	1.5		
3	10	0	(5.47±0.15)/(8.2±0.2)	1.7	100.4±1.4	0.608±0.013
	20	5.5/8.2	(10.9±0.2)/(16.4±0.3)	1.2		
4	200	0	(149±4)/(224±6)	1.7	58.3±0.7	0.297±0.011
	400	151/227	(297±7)/(446±10)	1.5		
5	50	0	(29.7±0.9)/(45.1±1.4)	1.9	83.2±1.1	0.411±0.008
	100	32/48	(61.5±1.3)/(92.2±1.9)	1.3		
6	200	0	(131.3±2.8)/(196.6±4.1)	1.3	42.3±0.6	0.654±0.012
	400	133 / 200	(262±5)/(393±7)	1.2		
7	20	0	(8.5±0.3)/(12.7±0.4)	2.2	66.4±0.8	0.587±0.014
	50	17/25	(25.4±0.7)/(38.1±1.0)	1.7		
8	20	0	(7.15±0.18)/(10.6±0.3)	1.6	100.4±1.4	0.608±0.013
	50	7.0/10.5	(14.0±0.4)/(21.0±0.6)	1.8		

Примечания: ¹скважины нефтегазоконденсатных месторождений в Харьковской (Виноградовского (1), Котелевского (2), Кобзевского (3), Мелиховского (4), Юльевского (5), Березовского (6)) и Полтавской (Яблуневского (7), Левинцовского (8)) областях. ²K_{разб.} – коэффициент разбавления исходной пробы попутно-пластовой воды.

¹ Лаборатория судебных, физических, химических и биологических исследований Харьковского НИИ им. Н. С. Бокариуса. Хроматограф «Кристалл 200-М», колонка Quadrex 007–1 (55*0.25 мм), детектор пламенно-ионизационный.

Выводы

Представленные в статье результаты показывают, что для ежедневного поточного контроля высоких содержаний метанола в образцах возвратных попутно-пластовых вод нефтегазоконденсатных месторождений можно рекомендовать ускоренную методику определения химического потребления кислорода с потенциометрическим титрованием избытка дихромата калия. Для обоснования заключения были сопоставлены результаты четырех методик определения дихроматной окисляемости — арбитражной и ускоренной, с визуальной и потенциометрической индикацией конечной точки обратного окислительно-восстановительного титрования.

По результатам проведенных исследований установлено, что в условиях ускоренной методики происходит полное окисление метанола и значение показателя химического потребления кислорода $1.5 \text{ мгО} \times \text{л}^{-1}$ соответствует массовой концентрации

CH_3OH $1 \text{ мг} \times \text{л}^{-1}$; значение относительного стандартного отклонения результатов определения метанола не превышает 3 %; время, необходимое для проведения одного анализа (без учета времени пробоотбора, приготовления и стандартизации исходных растворов), составляет 60–80 мин. Временные затраты снижаются более чем в два раза по сравнению с длительностью определения содержания метанола методом отгонки, при этом погрешность определений снижается в 10 раз.

Правильность определений содержания метанола в реальных пробах воды по величине химического потребления кислорода доказана методом стандартных добавок.

Благодарность

Авторы благодарны научному сотруднику Лаборатории судебных, физических, химических и биологических исследований Харьковского НИИ им. Н.С. Бокариуса, к.х.н. В. Рудневу за помощь в проведении хроматографических измерений.

Список литературы

1. Kul'skij, L. A., Goronovskij, I. T.; Koganovskij, A. M.; Shevchenko, M. A. Spravochnik po svojstvam, metodam analiza i ochistki vody. V 2 kn. *Naukova dumka*, Kiev, 1980. Book 1. P. 680. (in Russ.).
2. Istomin, V. A.; Jakushev, V. S. Gazovye gidraty v prirodnyh uslovijah. *Nedra*, Moscow, 1992. P. 235. (in Russ.).
3. Buhgalter, Je. B. Metanol i ego ispol'zovanie v gazovoj promyshlennosti. *Nedra*, Moscow, 1986. P. 238. (in Russ.).
4. Lur'e, Ju. Ju. Analiticheskaja himija promyshlennyh stochnyh vod. *Himija*, Moscow, 1984. P. 448. (in Russ.).
5. Dedov, A. G.; Zajcev, N. K.; Pavljuk, A. V. Razrabotka metoda analiticheskogo gazovogo operativnogo kontrolja metanola i dijetilenglikolja v stochnyh vodah predpriyatij gazovogo kompleksa. *Ross. Khim. Zh.* **2002**, XLVI (4), 28–33. (in Russ.).
6. Dedkov, Yu. M.; Elizarova, O. V.; Kel'ina, S. Yu. Dichromate method for the determination of chemical oxygen demand. *J. Anal. Chem.* **2000**, 55 (8), 777–781.
7. Dedkov, Ju. M.; Kel'ina, S. Ju.; Elizarova, O. V. CH_3OH $1 \text{ мг} \times \text{л}^{-1}$; значение относительного стандартного отклонения результатов определения метанола не превышает 3 %; время, необходимое для проведения одного анализа (без учета времени пробоотбора, приготовления и стандартизации исходных растворов), составляет 60–80 мин. Временные затраты снижаются более чем в два раза по сравнению с длительностью определения содержания метанола методом отгонки, при этом погрешность определений снижается в 10 раз.
8. Geerdink, R. B.; van den Hurk, R. S.; Epema, O. J. Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges. *Anal. Chim. Acta.* **2017**, 961, 1–11.
9. Jian Ma Determination of chemical oxygen demand in aqueous samples with non-electrochemical methods. *Trends Environ. Anal. Chem.* **2017**, 14, 37–43.
10. International Standards Organization. Water quality – Determinations the Chemical Oxygen Demand. ISO 6060:1989. 11 p.
11. Fomin, G. S. Voda. Kontrol' himicheskoy, bakterial'noj i radiacionnoj bezopasnosti po mezhdunarodnym standartam. 4-e izd. *Protektor*, Moscow, 2010. P. 1007. (in Russ.).
12. Pat. RF 2106628 (opubl. 1998). Spособ uskorenno opredelenija himicheskogo potreblenija kisloroda (HPK) prirodnyh i stochnyh vod. (in Russ.).
13. Doerffel, K. Statistik in der analytischen Chemie. Leipzig: *Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie GmbH*, 1990.