



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01N 1/28 (2023.08); G01N 1/38 (2023.08); G01N 2001/386 (2023.08); G01N 23/083 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2022134361, 26.12.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
26.12.2022Дата регистрации:  
09.01.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.12.2022

(45) Опубликовано: 09.01.2024 Бюл. № 1

Адрес для переписки:

190000, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 75-79, ПАО "Газпром нефть", Чугункиной Л.А.

(72) Автор(ы):

Кунакова Аниса Мухаметгалимовна (RU),  
Усманова Фания Гайнулхаковна (RU),  
Перевалова Наталья Ивановна (RU),  
Ушакова Елена Алексеевна (RU),  
Ронжина Светлана Геннадьевна (RU),  
Пучина Гульфия Рашитовна (RU),  
Фролова Анастасия Вячеславовна (RU),  
Лестев Антон Евгеньевич (RU),  
Богомоллов Павел Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Публичное акционерное общество "Газпром нефть" (ПАО "Газпром нефть") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2740991 C1, 22.01.2021. ГОСТ Р 52247-2004. Нефть. Методы определения хлорорганических соединений // ГОССТАНДАРТ РОССИИ, Москва, 2004, стр.1-57. ЛЕСТЕВ А.Е. и др. Кулонометрический анализ содержания хлорорганических соединений в промышленно выпускаемых химических реактивах // Вестник технологического университета, 2020, Т.23, N.11, стр.23-27. (см. прод.)

(54) Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и способ определения хлорорганических соединений в нефтепромысловых химреагентах

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии. Раскрыт способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и определения хлорорганических соединений, включающий отбор пробы нефтепромыслового химреагента; определение полярности или неполярности пробы нефтепромыслового химреагента; в случае полярной пробы нефтепромыслового химреагента, представленной ингибиторами солеотложений, растворителями солеотложений, кислотными составами, ингибиторами коррозии для водных сред,

осуществляют добавление в полярную пробу нефтепромыслового химреагента неполярного растворителя и осуществление экстрагирования; отбор неполярного экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента; введение раствора нитрата серебра в неполярный экстракт полярной пробы нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка; смешение неполярного экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента с металлорганическим соединением висмута;

определение массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе нефтепромыслового химреагента; в случае неполярной пробы нефтепромыслового химреагента, представленной ингибиторами асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО), растворителями АСПО, нефтерастворимыми деэмульгаторами, депрессорными присадками, осуществляют введение раствора нитрата серебра в неполярную пробу нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка; смешение

неполярной пробы нефтепромыслового химреагента с металлорганическим соединением висмута; определение массовой доли хлорорганических соединений в неполярной пробе нефтепромыслового химреагента с помощью рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Изобретение обеспечивает высокую точность и достоверность определения количественного содержания хлорорганических соединений, уменьшение количества циклов экстрагирования и уменьшение объема реактивов, необходимых для выделения ионов хлора из пробы химреагента. 9 з.п. ф-лы, 2 табл.

(56) (продолжение):

ЕА 039200 В1, 16.12.2021. ГУЛЕВИЧ А.Л. и др. Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ // Пособие для студентов химического факультета, Минск, 2009, стр.1-153. ЛЕОНОВА М.В. и др. Экстракционные методы изготовления лекарственных средств из растительного сырья // Учебно-методическое пособие, Самара, 2012, стр.1-111. РУДАКОВ О.Б. Обобщенные критерии элюирующей способности растворителей в высокоэффективной жидкостной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы, 2012, Т.12, Вып.2, стр.231-239.

RU 2810972 C1

RU 2810972 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*G01N 1/28* (2006.01)  
*G01N 23/083* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*G01N 1/28* (2023.08); *G01N 1/38* (2023.08); *G01N 2001/386* (2023.08); *G01N 23/083* (2023.08)(21)(22) Application: **2022134361, 26.12.2022**(24) Effective date for property rights:  
**26.12.2022**Registration date:  
**09.01.2024**

Priority:

(22) Date of filing: **26.12.2022**(45) Date of publication: **09.01.2024** Bull. № 1

Mail address:

**190000, Sankt-Peterburg, nab. reki Mojki, 75-79,  
PAO "Gazprom neft", Chugunkinoj L.A.**

(72) Inventor(s):

**Kunakova Anisa Mukhametgalimovna (RU),  
Usmanova Faniya Gajnulkhakovna (RU),  
Perevalova Natalya Ivanovna (RU),  
Ushakova Elena Alekseevna (RU),  
Ronzhina Svetlana Gennadevna (RU),  
Puchina Gulfiya Rashitovna (RU),  
Frolova Anastasiya Vyacheslavovna (RU),  
Lestev Anton Evgenevich (RU),  
Bogomolov Pavel Andreevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Publichnoe aktsionernoe obshchestvo "Gazprom  
neft" (PAO "Gazprom neft") (RU)**(54) **METHOD FOR PREPARING SAMPLES OF OILFIELD CHEMICALS AND METHOD FOR DETERMINING ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN OILFIELD CHEMICALS**

(57) Abstract:

FIELD: analytical chemistry.

SUBSTANCE: method for preparing samples of oilfield chemicals and determining organochlorine compounds is disclosed, including taking a sample of the oilfield chemical; determining the polarity or non-polarity of an oilfield chemical sample; in the case of a polar sample of an oilfield chemical, represented by scale inhibitors, scale solvents, acid compounds, corrosion inhibitors for aqueous environments, a non-polar solvent is added to the polar sample of the oilfield chemical and extraction is carried out; selection of a non-polar extract of a polar sample of an oilfield chemical; introducing a solution of silver nitrate into a non-polar extract of a polar sample of an oilfield chemical, ensuring an excess of silver ions until precipitation stops; mixing a non-polar extract of a polar sample of an oilfield chemical with an organometallic compound of bismuth; determination of the mass fraction of organochlorine compounds in a polar sample

of an oilfield chemical; in the case of a non-polar sample of an oilfield chemical, represented by asphalt-resin-paraffin deposit (ARPD) inhibitors, ARPD solvents, oil-soluble demulsifiers, depressants, a solution of silver nitrate is introduced into the non-polar sample of an oilfield chemical to ensure an excess of silver ions until the sediment stops forming; mixing a non-polar sample of an oilfield chemical with an organometallic compound of bismuth; determination of the mass fraction of organochlorine compounds in a non-polar sample of an oilfield chemical using X-ray fluorescence spectrometry.

EFFECT: high accuracy and reliability in determining the quantitative content of organochlorine compounds, reducing the number of extraction cycles and reducing the volume of chemicals required to isolate chlorine ions from a chemical sample.

10 cl, 2 tbl

Изобретение относится к области аналитической химии, а именно к способу подготовки проб нефтепромысловых реагентов для определения точного содержания в них хлорорганических соединений.

5 В настоящее время нефтедобывающая промышленность использует огромное количество различных нефтепромысловых реагентов: стабилизаторы глин, ПАВ, эмульгаторы, деэмульгаторы, модификаторы вязкости, ингибиторы коррозии, ингибиторы АСПО, детергенты, бактерициды и пр. Многие реагенты содержат хлорорганические соединения либо в качестве составляющего компонента, либо в виде примеси, оставшейся в них в результате нарушения технологии их получения.

10 Хлорорганические соединения (ХОС) представляют собой органические соединения, в которых один или более атомов замещены атомами хлора. Легколетучие хлорорганические соединения (ЛХОС) представляют собой группу ХОС, температура кипения которых ниже 204 °С. Из содержащихся в нефти галогенсодержащих соединений именно ХОС создают наибольшие проблемы, так как они являются дополнительным  
15 к неорганическим хлоридам (в ряде случаев весьма значительным) источником хлористоводородной коррозии установок переработки нефти. При переработке нефти в условиях высоких температур они часто разрушаются с образованием коррозионного хлористого водорода, а частично - с образованием более легких соединений, распределяющихся по фракциям нефти.

20 Наибольшая активность ХОС наблюдается на установках предварительной гидроочистки сырья, дизельного топлива, газодифракционирования и риформинга. Пределы выкипания ХОС в основном совпадают с пределами выкипания бензиновых фракций, поэтому основной ущерб наблюдается на установках каталитического риформинга из-за высокой скорости коррозии, обусловленной образованием  
25 хлородоводорода (соляной кислоты) - HCl, и частичной дезактивацией катализаторов. Соляная кислота является сильнейшим коррозионным агентом, кроме того, хлористый водород взаимодействует с аммиаком, образующимся при гидрировании соединений азота, которые традиционно присутствуют в нефти. В результате образуется хлорид аммония (NH<sub>4</sub>Cl) – белое порошкообразное вещество, которое забивает оборудование.  
30 В результате оборудование установок гидроочистки, а также блоков предварительной гидроочистки сырья установок каталитического риформинга и изомеризации подвергаются дополнительному изнашиванию из-за хлористоводородной коррозии, а также забивается отложениями хлористого аммония.

35 ГОСТ Р 51858 «Нефть. Общие технические условия» содержит обязательное определение, помимо традиционных физико-химических показателей (плотность, содержание механических примесей, воды, хлористых солей, сероводорода и меркаптанов, давление насыщенных паров), также и содержания хлорорганических соединений (ХОС). В ГОСТе установлена норма органических хлоридов во фракции нефти, выкипающей до 204 °С - не более 6 ppm.

40 Наиболее часто ХОС в больших количествах обнаруживаются в органических растворителях (например, толуол), гидрофобизаторах на основе N-алкилдиметилбензиламмоний хлорида, смазочных добавках для буровых растворов на основе отработанных масел, а также кислотах, являющихся отходами производства, в технологических процессах которого присутствуют хлорорганические соединения.  
45 В небольших количествах ХОС встречается в ингибиторах коррозии, бактерицидах, ингибиторах комплексного действия.

При определении содержания массовой доли органических хлоридов в нефтепромысловых химреагентах методами рентгенофлуоресцентной спектрометрии,

энергодисперсионной спектрометрии, микрокулонометрическим титрованием, восстановлением бифенилом натрия и последующим потенциометрическим титрованием возникает проблема разделения органических хлоридов от неорганических.

5 Методами рентгенофлуоресцентной спектрометрии, энергодисперсионной спектрометрии определяется общее содержание хлора вне зависимости от того, в каком соединении он находится: органическом или неорганическом.

Методы микрокулонометрического титрования, восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием, а также другие методы (например, ГОСТ 14618.1-78 «Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза.  
10 Методы определения хлора») предусматривают переведение/разрушение органических хлоридов до неорганических с последующим титрованием.

В связи с этим изначальное присутствие в пробе химреагента неорганических хлоридов (например, NaCl, HCl, AlCl<sub>3</sub> и т.д.) будет мешать определению массовой доли органических хлоридов / хлорорганических соединений. Результаты определений будут  
15 недостоверными.

В методах ГОСТ Р 52247 «Нефть. Методы определения хлорорганических соединений» в качестве предварительной операции пробоподготовки предусмотрен отгон нефти (фракции, выкипающей до 204 °С). При анализе химреагентов методами ГОСТ Р 52247 на достоверность результатов оказывает влияние наличие неорганических соединений  
20 хлора и других галогенов, а также серы. Методом рентгенофлуоресцентного анализа определяется весь хлор (в т.ч. неорганический), а не только находящийся в виде хлорорганического соединения. При адаптации методов ГОСТ Р 52247 для применения к нефтепромышленным продуктам возникает проблема с невозможностью перегонки  
25 химреагентов аналогично нефти. В процессе перегонки нефтепромышленные реагенты могут разрушаться или полимеризоваться, водорастворимые и вододиспергируемые химреагенты невозможно отмыть водой от неорганических хлоридов как нефть.

Известен способ определения содержания летучих хлорорганических соединений в сложных смесях по патенту РФ №2219541 (МПК G01N 30/02, дата публикации: 20.12.2003). При этом анализируемую смесь пропускают в потоке газа-носителя через  
30 испаритель при 220-350 °С, затем разделяют в капиллярной колонке хроматографа при 50-320 °С, детектируют при 220-350 °С в электрозахватном детекторе, в который дополнительно подают газ-носитель со скоростью 20 см<sup>3</sup>/мин и по количественному и индивидуальному составу летучих хлорорганических соединений устанавливают  
35 конкретный источник загрязнения.

Недостатком данного метода является невозможность проведения анализа для ряда веществ, а также получение недостоверных результатов при анализе проб. При анализе проб реагентов в виде кислот и кислотных составов методом газожидкостной  
40 хроматографии введение кислот в прибор вызывает коррозию металлических элементов прибора, а введение фтористоводородной кислоты приводит к растворению стеклянных частей прибора. Кроме того, в процессе анализа на достоверность результатов также оказывает влияние наличие неорганических соединений хлора.

Известен способ подготовки проб нефтепромышленных химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора по патенту РФ №2746648 (МПК: G01N 30/06, G01N 33/22, G01N 23/083, дата публикации: 19.04.2021). При этом в анализируемую пробу вводят растворитель, выполняют экстрагирование  
45 хлорсодержащих соединений из экстракционной смеси с последующим расслоением экстракционной смеси на неполярную и полярную фазы, отбирают аликвоту экстракта

растворителя для последующего анализа и определения отсутствия или наличия соединений хлора в аликвоте растворителя, при обнаружении соединений хлора повторную экстракцию с определением хлора в полярной фазе до момента полного отсутствия в ней хлора, при достижении отсутствия соединений хлора в полярной фазе  
5 проводят отбор аликвоты неполярной фазы для последующего определения содержания хлора в аликвоте неполярной фазы.

Недостатком данного метода является необходимость многократного отмыва полярной фазы неполярным растворителем (например, водой) для удаления неорганических соединений хлора. Для некоторых химреагентов процедуру приходится  
10 повторять 15-20 раз, что значительно увеличивает трудозатраты (трудоемкость).

Из уровня техники известен способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений по патенту РФ № 2777703 (МПК G01N 30/14, дата публикации: 08.08.2022). Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов включает отбор пробы нефтепромыслового  
15 химреагента; определение полярности или неполярности пробы нефтепромыслового химреагента; в случае полярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют: добавление в полярную пробу нефтепромыслового химреагента неполярного растворителя и осуществление экстрагирования; отбор экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента; введение раствора нитрата серебра в экстракт  
20 полярной пробы нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка; определение массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе нефтепромыслового химреагента; в случае неполярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют: введение раствора нитрата серебра в неполярную пробу нефтепромыслового химреагента с  
25 обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка; определение массовой доли хлорорганических соединений в неполярной пробе нефтепромыслового химреагента.

Недостатком известного способа является невозможность определения подготовленной пробы с помощью метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии  
30 из-за получения завышенных недостоверных значений.

Технической задачей заявляемого изобретения является снижение риска образования хлорорганических соединений в товарной нефти за счет высокоточного контроля применяемых химических реагентов.

Технический результат – подготовка пробы химреагента, при которой обеспечивается  
35 максимально высокая точность и достоверность определения количественного содержания хлорорганических соединений, присутствующих в реагентах, при этом уменьшение количества циклов экстрагирования и уменьшение объема реактивов, необходимых для выделения ионов хлора из пробы нефтепромыслового химреагента, повышение точности определения наличия хлорорганических соединений в  
40 нефтепромысловых химреагентах с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Технический результат достигается за счет того, что реализуется способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и определения хлорорганических соединений, включающий:

- отбор пробы нефтепромыслового химреагента;
- 45 - определение полярности или неполярности пробы нефтепромыслового химреагента;
- в случае полярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют:
  - добавление в полярную пробу нефтепромыслового химреагента неполярного растворителя и осуществление экстрагирования;

- отбор неполярного экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента;  
 - введение раствора нитрата серебра в неполярный экстракт полярной пробы нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;

5 - смешение неполярного экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента с металлоорганическим соединением висмута;

- определение массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе нефтепромыслового химреагента;

- в случае неполярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют:

10 - введение раствора нитрата серебра в неполярную пробу нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;

- смешение неполярной пробы нефтепромыслового химреагента с металлоорганическим соединением висмута;

15 - определение массовой доли хлорорганических соединений в неполярной пробе нефтепромыслового химреагента с помощью рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

При использовании способа пробоподготовки нефтепромысловых химреагентов, включающего добавление нитрата серебра с целью осаждения неорганических соединений хлора, возникает проблема получения недостоверных результатов на рентгенофлуоресцентном анализаторе (РФА).

20 В ходе апробации способа осаждения неорганических хлоридов с использованием раствора азотнокислого серебра и последующим определением органического хлора на рентгенофлуоресцентном спектрометре (РФА) выяснилось, что значения длин волн серебра (Ag) и хлора (Cl) частично совпадают:

для Ag - диапазон длин волн 4657 мÅ - 4758 мÅ;

25 для Cl - диапазон длин волн 4678 мÅ - 4779 мÅ.

На участке диапазона длинны волны от 4678 мÅ до 4758 мÅ значения Ag и Cl совпадают, что приводит к тому, что анализатор воспринимает оставшийся после осаждения AgNO<sub>3</sub> как хлор.

Чистый раствор 0,1 Н AgNO<sub>3</sub> показывает значение 164 ppm на РФА.

30 Введение в пробу металлоорганического соединения висмута решило эту проблему. В таблице 1 представлено сравнение результатов с добавлением металлоорганического соединения и без него, в качестве методики сравнения использована аттестованная методика измерений «Определение содержания органических хлоридов в химических реагентах, применяемых в процессах добычи, сбора, подготовки и транспортировки  
 35 нефти, методом микрокулонометрического титрования с предварительным сжиганием пробы и специальной пробоподготовкой» (Свидетельство об аттестации методики измерений № 251.0019/ RA.RU.311866/2022, ФР.1.31.2022.43610).

Таблица 1 – Сравнение методик определения ХОС

Образец	Массовая доля ХОС, мкг/г Без добавления металлоорганического соединения (методика известная из уровня техники)	Массовая доля ХОС, мкг/г С добавлением металлоорганического соединения (методика по заявленному способу)	Массовая доля ХОС, мкг/г По методике сравнения
Ингибитор АСПО	51,3	32,4	35,6
Ингибитор кислотной коррозии	172	48,9	51,1
45 Ингибитор коррозии 1	84,5	2,3	1,99
Ингибитор коррозии 2	34,6	1,9	2,19
NaCl	135,8	0	0
9Т	85,5	18,6	19,3
Дезэмульгатор	76,4	2,4	2,91

0,1 Н раствор AgNO <sub>3</sub>	164	0	0
---------------------------------	-----	---	---

Из таблицы 1 видно, что значения содержания ХОС заявленного способа ближе к Методике сравнения, чем по ранее известной методики. Это указывает на то, что заявленный способ определения ХОС намного точнее известного ранее способа.

5 Существует вариант реализации способа, в котором осуществляют экстрагирование до десяти раз.

Существует вариант реализации способа, в котором осуществляют добавление в полярную пробу нефтепромыслового химреагента неполярного растворителя, такого, как изооктан, гексан, толуол, бензол, ксилол, циклогексан, гептан, октан или их смеси.

10 Существует вариант реализации способа, в котором вводят раствор 0,1М нитрата серебра.

Существует вариант реализации способа, в котором после введения раствора нитрата серебра добавляют ледяную уксусную кислоту.

15 Существует вариант реализации способа, в котором полярную и неполярную пробу нефтепромыслового химреагента фильтруют после добавления раствора нитрата серебра.

Существует вариант реализации способа, в котором нефтепромысловый химреагент в вязкой или сыпучей форме предварительно растворяют в растворителе.

20 Существует вариант реализации способа, в котором определение массовой доли хлорорганических соединений осуществляют методом кулонометрического титрования с предварительным сжиганием пробы при температуре выше 1000 °С.

25 Существует вариант реализации способа, в котором перед отбором пробы исследуемого образца нефтепромыслового химреагента, нефтепромысловый химреагент смешивают в соотношении 1:1 с нефтью и дополнительно проводят отгон выкипающей при до 204 °С фракции.

30 Существует вариант реализации способа, в котором в качестве металлоорганического соединения висмута используют раствор растворимого в углеводородах металлоорганического соединения висмута в углеводородном растворителе концентрацией 5000 мкг/г.

Существует вариант реализации способа, в котором в качестве металлоорганического соединения висмута используют октоат висмута.

Описание осуществления изобретения.

35 Для работы рентгенофлуоресцентный спектрометр рекомендуется проградуировать по длинам волн. Процесс градуирования шкалы длин волн включает следующие операции:

- измерение качественного спектра образца со специально подобранным составом с использованием расчетной аппаратной шкалы спектрометра;

- определение и вычитание фона из измеренного спектра;

40 - определение положения максимумов пиков характеристического излучения по аппаратной шкале;

- задание таблицы истинных значений длин волн для найденных в спектре максимумов и соответствующих значений аппаратной шкалы, полученных при выполнении предыдущего шага;

45 - промежуточные значения длин волн для шкалы получаются линейной интерполяцией.

Осуществляют отбор пробы нефтепромыслового химреагента. Затем определяют полярность или неполярность пробы нефтепромыслового химреагента. В качестве полярных проб нефтепромысловых химреагентов обычно выступают ингибиторы

солеотложений, растворители солеотложений, кислотные составы, ингибиторы коррозии для водных сред. В качестве неполярных проб нефтепромысловых химреагентов обычно выступают ингибиторы асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО), растворители АСПО, нефтерастворимые деэмульгаторы, депрессорные присадки.

5 В случае полярной пробы нефтепромыслового химреагента осуществляют добавление в пробу нефтепромыслового химреагента неполярного растворителя (например, изооктан в соотношении 1:1 по массе, при соотношении 1:1 по объему пересчитывают конечный результат с учетом плотности химреагента и изооктана) и проведение экстрагирования хлорорганических соединений. Экстрагирование осуществляют при  
10 перемешивании, встряхивании в течение не менее 3 минут и выдержке в течение не менее 10 минут. В процессе экстрагирования хлорорганические соединения переходят в изооктан.

После экстрагирования осуществляют отбор экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента.

15 В отобранный объем неполярного экстракта полярной пробы добавляют 0,1М раствор нитрата серебра с избытком ионов серебра до прекращения выпадения осадка. Раствор нитрата серебра добавляют в экстракт полярной пробы с избытком. В случае использования делительной воронки на 250 см<sup>3</sup> к 100 см<sup>3</sup> приливают 100 см<sup>3</sup> 0,1М  
20 раствора нитрата серебра, встряхивают и выдерживают до разделения полярной пробы нефтепромыслового химреагента на полярную, неполярную части и осадок. После этого осадок с полярной частью экстракта полярной пробы сливают, приливая новый объем 0,1М раствора нитрата серебра. Обычно необходимо около трех процедур повторения осаждения.

25 При обнаружении соединений хлора необходимо дополнительно ввести раствор нитрата серебра в экстракт полярной пробы. При достижении постоянства результатов осаждения неорганических хлоридов осуществляют смешение неполярного экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента с металлоорганическим соединением висмута.

30 Далее проводят измерения по обнаружению соединений органического хлора в полярной пробе нефтепромыслового химреагента и определение массовой доли хлорорганических соединений.

В случае неполярной пробы (например, ингибитор коррозии/ингибитор АСПО) исследуемого образца нефтепромыслового химреагента осуществляют введение раствора нитрата серебра в пробу исследуемого образца нефтепромыслового химреагента с  
35 избытком ионов серебра до прекращения выпадения осадка. Раствор приливают с избытком. В случае использования делительной воронки на 250 см<sup>3</sup> к 100 см<sup>3</sup> приливают 100 см<sup>3</sup> 0,1М раствора нитрата серебра, встряхивают и выдерживают до разделения пробы на полярную, неполярную части и осадок. После этого осадок с полярной частью  
40 сливают, приливая новый объем 0,1М раствора нитрата серебра.

При обнаружении соединений неорганического хлора осуществляют повторное введение раствора нитрата серебра в неполярную пробу нефтепромыслового химреагента для повторного осаждения неорганических хлоридов (ионов неорганического хлорида). При достижении постоянства результатов последовательных  
45 измерений осуществляют смешение экстракта неполярной пробы нефтепромыслового химреагента с металлоорганическим соединением висмута.

Далее проводят измерения по определению массовой доли хлорорганических соединений.

После подготовки пробы полярного или неполярного нефтепромыслового химреагента определяют содержание ХОС одним из методов: газовая, газожидкостная хроматография, кулонометрическое титрование, рентгенофлуоресцентная спектрометрия.

5 Таким образом, исследование подготовленной полярной или неполярной пробы нефтепромыслового химреагента с добавлением металлорганического соединения висмута вышеуказанным способом анализа с большой степенью достоверности дает результат о действительном содержании органических хлоридов.

10 Перед отбором пробы исследуемого образца нефтепромыслового химреагента, нефтепромысловый химреагент могут смешивать в соотношении 1:1 с нефтью и дополнительно проводить отгон выкипающей при до 204 °С фракции. В частном случае возможно введение подготовленной пробы химического реагента в пробу нефти или нефтепродукта с последующей перегонкой полученной смеси. Данный метод подготовки пробы позволяет имитировать технологический процесс подготовки нефти, тем самым  
15 предоставляя достоверные результаты по определению хлорорганических соединений в нефти в максимально приближенных к реальным условиям. Полученная таким образом проба далее исследуется на предмет количественного содержания ХОС обеспечивает повышение достижение технического результата.

20 Таким образом, использование пробоподготовки с осаждением хлора раствором  $\text{AgNO}_3$  с дальнейшим испытанием на РФА невозможно в силу значительного завышения результатов определения хлора из-за фонового шума от серебра.

Данная проблема решается путём добавления в подготовленную пробу металлорганического соединения висмута. В результате чего рентгенофлуоресцентный спектрометр показывает реальные значения, сопоставимые со значениями, полученными  
25 методом микрокулонометрии.

Таблица 2 – Сопоставление результатов определения ХОС (легколетучих и нелетучих) заявленным способом с РФА методом

Химреагент	Результат методом РФА (рентгенофлуоресцентной спектрометрии), ppm	Результат методом микрокулонометрии, ppm
Ингибитор коррозии	19,8	19,48
Ингибитор солеотложений	0,35	0,33

35 Таким образом, заявленный способ позволяет использовать метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии для определения ХОС в нефтепромысловых химреагентах с более высокой точностью.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и определения хлорорганических соединений, включающий:

- 40 - отбор пробы нефтепромыслового химреагента;
- определение полярности или неполярности пробы нефтепромыслового химреагента;
- в случае полярной пробы нефтепромыслового химреагента, представленной ингибиторами солеотложений, растворителями солеотложений, кислотными составами, ингибиторами коррозии для водных сред, осуществляют:
- 45 - добавление в полярную пробу нефтепромыслового химреагента неполярного растворителя и осуществление экстрагирования;
- отбор неполярного экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента;
- введение раствора нитрата серебра в неполярный экстракт полярной пробы нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения

выпадения осадка;

- смешение неполярного экстракта полярной пробы нефтепромыслового химреагента с металлорганическим соединением висмута;

5 - определение массовой доли хлорорганических соединений в полярной пробе нефтепромыслового химреагента;

- в случае неполярной пробы нефтепромыслового химреагента, представленной ингибиторами асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО), растворителями АСПО, нефтерастворимыми деэмульгаторами, депрессорными присадками, осуществляют:

10 - введение раствора нитрата серебра в неполярную пробу нефтепромыслового химреагента с обеспечением избытка ионов серебра до прекращения выпадения осадка;

- смешение неполярной пробы нефтепромыслового химреагента с металлорганическим соединением висмута;

15 - определение массовой доли хлорорганических соединений в неполярной пробе нефтепромыслового химреагента с помощью рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

2. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и определения хлорорганических соединений по п. 1, в котором осуществляют экстрагирование до десяти раз.

3. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и определения 20 хлорорганических соединений по п. 1, в котором осуществляют добавление в полярную пробу нефтепромыслового химреагента неполярного растворителя, такого как изооктан, гексан, толуол, бензол, ксилол, циклогексан, гептан, октан или их смеси.

4. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и определения хлорорганических соединений по п. 1, в котором вводят раствор 0,1 М нитрата серебра.

25 5. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и определения хлорорганических соединений по п. 1, в котором после введения раствора нитрата серебра добавляют ледяную уксусную кислоту.

6. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и определения 30 хлорорганических соединений по п. 1, в котором полярную и неполярную пробу нефтепромыслового химреагента фильтруют после добавления раствора нитрата серебра.

7. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и определения хлорорганических соединений по п. 1, в котором нефтепромысловый химреагент в вязкой или сыпучей форме предварительно растворяют в растворителе.

35 8. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и определения хлорорганических соединений по п. 1, в котором определение массовой доли хлорорганических соединений осуществляют методом кулонометрического титрования с предварительным сжиганием пробы при температуре выше 1000 °С.

9. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и определения 40 хлорорганических соединений по п. 1, в котором в качестве металлорганического соединения висмута используют раствор растворимого в углеводородах металлорганического соединения висмута в углеводородном растворителе концентрацией 5000 мкг/г.

45 10. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов и определения хлорорганических соединений по п. 1, в котором в качестве металлорганического соединения висмута используют октоат висмута.