

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В  
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация  
Интеллектуальной Собственности  
Международное бюро



(10) Номер международной публикации  
**WO 2021/251845 A1**

(43) Дата международной публикации  
16 декабря 2021 (16.12.2021)

(51) Международная патентная классификация:  
C01B 7/01 (2006.01) G01N 33/22 (2006.01)  
G01N 1/00 (2006.01)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2020/000722

(22) Дата международной подачи:  
17 декабря 2020 (17.12.2020)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:  
2020119393 11 июня 2020 (11.06.2020) RU

(71) Заявитель: **ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ  
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ГЦСС НЕФТЕПРОМ-  
ХИМ" (OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOI  
OTVETSVENNOSTIU "GCSS NEFTEPROMHIM")**  
[RU/RU]; ул. Николая Ершова, 29, оф. 312, г. Казань,  
Республика Татарстан, 420061, g. Kazan (RU).

(72) Изобретатели: **ЛЕСТЕВ, Антон Евгеньевич  
(LESTEV, Anton Evgenevich)**; ул. Курчатова, 8, кв. 54,  
г. Казань, Республика Татарстан, 420087, g. Kazan (RU).  
**ФРОЛОВА, Анастасия Вячеславовна (FROLOVA,  
Anastasiia Viacheslavovna)**; ул. Малая Красная, 6,  
кв. 11, г. Казань, Республика Татарстан, 420015,  
g. Kazan (RU). **РИЗВАНОВА, Гузель Даниловна  
(RIZVANOV, Guzel Danilovna)**; ул. Фучика, 20, кв.  
44, г. Казань, Республика Татарстан, 420139, g. Kazan  
(RU).

(74) Агент: **СУНГАТУЛЛИНА, Надежда Николаевна  
(SUNGATULLINA, Nadezhda Nikolaevna)**; Акционер-

ное общество "Авторское агентство "Артпатент", а/я 43,  
г. Казань, 420202, g. Kazan (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для  
каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для  
каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

— с отчётом о международной поиске (статья 21.3)

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SAMPLES OF OILFIELD CHEMICAL REAGENTS

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ПРОБ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ХИМРЕАГЕНТОВ

(57) Abstract: A method for preparing samples of oilfield chemical reagents in order to detect organochlorides and organically bound chlorine comprises taking a sample of a test specimen, introducing a solvent, extracting chlorine-containing compounds from the extraction mixture with subsequent separation of the extraction mixture into a non-polar phase and a polar phase, taking an aliquot of a solvent extract for subsequent analysis and determination of the absence or presence of chlorine compounds in the solvent aliquot, and, if chlorine compounds are detected, performing re-extraction with detection of chlorine in the polar phase until there is no chlorine at all in said polar phase, and, once there are no chlorine compounds in the polar phase, taking an aliquot of the hydrocarbon (non-polar) phase for subsequent analysis and determination of the chlorine content in the aliquot of the non-polar phase. The invention provides for a high degree of accuracy and reliability of determination of the quantitative content of organochlorides present in reagents.

(57) Реферат: Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора включает отбор пробы исследуемого образца, введение растворителя, выполнение экстрагирования хлорсодержащих соединений из экстракционной смеси с последующим расслоением экстракционной смеси на неполярную и полярную фазы, отбор аликвоты экстракта растворителя для последующего анализа и определение 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, после достижения отсутствия соединений хлора в полярной фазе отбор аликвоты углеводородной (неполярной) фазы для последующего анализа и определение содержания хлора в аликвоте неполярной фазы. Изобретение обеспечивает высокую точность и достоверность определения количественного содержания хлорорганических соединений, присутствующих в реагентах.

WO 2021/251845 A1

## СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ПРОБ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ХИМРЕАГЕНТОВ

5           Область техники

Изобретение относится к области аналитической химии, а именно к способу подготовки проб нефтепромысловых реагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора.

Предшествующий уровень техники

10           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  
15 примеси, оставшейся в них в результате нарушения технологии их получения.

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  
20 соединений именно ХОС создают наибольшие проблемы, так как они являются дополнительным 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  
25 легких соединений, распределяющихся по фракциям нефти.

Наибольшая активность ХОС наблюдается на установках предварительной гидроочистки сырья, дизельного топлива, газофракционирования и риформинга. Пределы выкипания ХОС в основном совпадают с пределами выкипания бензиновых фракций, поэтому основной ущерб наблюдается на установках каталитического  
30 риформинга из-за высокой скорости коррозии, обусловленной образованием 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. В результате  
оборудование установок гидроочистки, а также блоков предварительной гидроочистки  
сырья установок каталитического риформинга и изомеризации подвергается  
дополнительному изнашиванию из-за хлористоводородной коррозии и забивается  
5 отложениями хлористого аммония.

ГОСТ Р 51858 на нефть [1], предписывает 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  
10 установлена норма органических хлоридов во фракции нефти, выкипающей до 204 °С -  
не более 10 ppm.

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

При определении содержания массовой доли органических хлоридов в  
20 нефтепромысловых химреагентах методами рентгенофлуоресцентной спектromетрии,  
энергодисперсионной спектromетрии, микрокулонометрическим титрованием,  
восстановлением бифенилом натрия и последующим потенциометрическим  
титрованием возникает проблема разделения органических хлоридов от  
неорганических.

25 Методами рентгенофлуоресцентной спектromетрии, энергодисперсионной  
спектromетрии 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  
30 (например, ГОСТ 14618.1-78) предусматривают переводение/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 недостоверными.

В методах ГОСТ Р 52247 и ASTM D4929 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 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 нефтепромысловым продуктам возникает проблема с невозможностью перегонки химреагентов аналогично нефти. В процессе перегонки нефтепромысловые 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 (патент РФ №2219541 С1). При этом анализируемую смесь пропускают в потоке газа-носителя через 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 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 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.

#### Раскрытие изобретения

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

Технический результат – высокая точность и достоверность определения количественного содержания хлорорганических соединений, присутствующих в реагентах.

Технический результат достигается тем, что способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора включает отбор пробы исследуемого образца, введение растворителя, выполнение экстрагирования хлорсодержащих соединений из  
5 экстракционной смеси с последующим расслоением экстракционной смеси на неполярную и полярную фазы, отбор аликвоты экстракта растворителя для последующего анализа и определение 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,  
10 после достижения отсутствия соединений хлора в полярной фазе отбор аликвоты углеводородной (неполярной) фазы для последующего анализа и определение содержания хлора в аликвоте неполярной фазы.

Поскольку объекты испытаний представляют собой различные типы химреагентов, разнообразные по химическому составу, нельзя исключить возможность  
15 присутствия неорганического хлора без дополнительных исследований.

Для исключения влияния на достоверность результатов неорганических хлоридов, присутствующих в исследуемом химреагенте предложено проведение предварительной подготовки пробы исследуемого химического реагента.

Данный метод используется после первичного измерения содержания хлора.  
20 Если в химреагенте отсутствуют соединения хлора, то дальнейшие операции не проводят.

Если в химреагенте присутствуют соединения хлора, то проводят дополнительную пробоподготовку для отделения ХОС от водорастворимых неорганических соединений хлора.

25 Для этого осуществляют отбор исследуемого образца, введение растворителя, выполнение экстрагирования хлорсодержащих соединений из экстракционной смеси с последующим расслоением экстракционной смеси на углеводородную и водную фазы, отбор аликвоты из углеводородной (неполярной) фазы для последующего анализа и определение содержания хлора в аликвоте неполярной фазы, отбор аликвоты из водной  
30 (полярной) фазы для последующего анализа и определение содержания хлора в аликвоте полярной фазы, в случае обнаружения хлора в полярной фазе повторную экстракцию углеводородной фазы до полного удаления неорганического хлора, переходящего в водную фазу, после достижения отсутствия соединений хлора в

полярной фазе отбор аликвоты углеводородной (неполярной) фазы для последующего анализа и определение содержания хлора в аликвоте неполярной фазы,

В качестве растворителя используют полярные растворители, например, вода, спирты, водные растворы кислот, и неполярные растворители, например изооктан, 5 гексан, толуол и пр. В случае если исследуемый химический реагент растворим в воде в качестве вводимого растворителя используют неполярные растворители, например изооктан, гексан, толуол, бензол, ксилол, циклогексан, гептан, октан и др. или смесь растворителей (например, смесь гексана, изооктана и толуола). В случае, если исследуемый химический реагент растворим в углеводородных растворителях вводят 10 полярный растворитель.

Соотношение пробы исследуемого образца и растворителя может быть различным, более предпочтительно использование образца и растворителя в равном соотношении.

При исследовании вязких или твердых (порошкообразных, гранулированных и 15 пр.) химических реагентов осуществляют предварительное их растворение в подходящих растворителях (например, указанном в ТУ на исследуемый реагент).

При исследовании твердых (порошкообразных, гранулированных и пр.) химических реагентов нерастворимых ни в одном из растворителей, проводят экстракцию хлорсодержащих соединений из пробы химического реагента неполярным 20 растворителем с последующей обработкой полярным растворителем для удаления неорганических соединений хлора до полного отсутствия соединений хлора в полярной фазе с последующим определением содержания соединений хлора в неполярной фазе.

В процессе экстрагирования неорганические соединения хлора, будучи растворимыми в воде переходят в полярную фазу, в то время как хлорорганические 25 соединения переходят в неполярную углеводородную фазу. Для обеспечения полного перехода неорганических соединений в полярную фазу экстракция может быть проведена многократно с определением хлора в полярной части до момента полного отсутствия в ней хлора.

При исследовании реагентов в виде водных растворов кислот или кислотных 30 составов пробоподготовка дополнительно включает нейтрализацию раствором щелочи.

Количественное соотношение исследуемого образца и вводимого растворителя определяется исходя из заданных границ градуировочного графика и предполагает концентрирование или разбавление пробы (после первичного определения ХОС, в случае, если результат лежит вне градуировочного графика, возможно, соответственно

разбавить или сконцентрировать ХОС в экстракте для попадания в границы графика, в дальнейшем полученная массовая доля ХОС пересчитывается в зависимости от степени разбавления),

После подготовки пробы определяют содержание ХОС или органически  
5 связанного хлора любым из известных методов: газовая, газожидкостная  
хроматография, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, энергодисперсионная  
спектрометрия, микрокулометрическое титрование и пр.

Таким образом, исследование подготовленной пробы любым из известных  
методов анализа с большой степенью достоверности дает представление о  
10 действительном содержании органических хлоридов.

В частном случае возможно введение подготовленной пробы химического  
реагента в пробу нефти, модели нефти или нефтепродукта с последующей перегонкой  
полученной смеси. Данный метод подготовки пробы позволяет имитировать  
технологический процесс подготовки нефти, тем самым предоставляя достоверные  
15 результаты по определению хлорорганических соединений в нефти в максимально  
приближенных к реальным условиям. Полученная таким образом проба далее  
исследуется на предмет количественного содержания ХОС.

#### Варианты осуществления изобретения

20 1. Пробоподготовка для исследования химического реагента, растворимого  
в углеводородах

В случае, если химический реагент растворим только в углеводородных  
растворителях, осуществляют отбор пробы с последующим «отмывом» образца  
полярным растворителем, например водой, по следующей процедуре:

25 Помещают в делительную воронку вместимостью исследуемый образец и  
полярный растворитель, проводят экстракцию, встряхивая содержимое воронки, и  
ожидают расслоение смеси. Затем сливают нижний водный слой и анализируют его  
любым из методов: газовая, газожидкостная хроматография, рентгенофлуоресцентная  
спектрометрия, энергодисперсионная спектрометрия, микрокулометрическое  
30 титрование и пр., используя градуировочную зависимость неорганического хлора в  
воде. Если в результате анализа прибор показывает отсутствие хлора в воде, то делают  
вывод о том, что обнаруженный в образце хлор является органическим.

Если в воде обнаруживается хлор, то процедуру экстракции повторяют до тех  
пор, пока не будет зафиксировано отсутствие хлора в полярной фазе.

После полного «отмыва» образца от неорганического хлора подвергнутый пробоподготовке образец анализируют любым из известных методов: газовая, газожидкостная хроматография, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, энергодисперсионная спектрометрия, микрокулометрическое титрование и пр.

5 Полученный результат является окончательным результатом по массовой доли органического хлора в химреагенте.

2. Пробоподготовка для исследования химического реагента, растворимого в полярных растворителях

В случае, если химический реагент растворим только в воде, осуществляют  
10 отбор пробы с последующим «отмывом» образца неполярным растворителем по следующей процедуре:

Помещают в делительную воронку исследуемый образец и полярный растворитель, проводят экстракцию, встряхивая содержимое воронки в течение 3 мин, и ожидают расслоение смеси. Затем отбирают слой неполярного растворителя и  
15 анализируют его любым из методов: газовая, газожидкостная хроматография, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, энергодисперсионная спектрометрия, микрокулометрическое титрование и пр. Если в результате анализа прибор показывает отсутствие хлора в слое экстракте неполярного растворителя, то делают вывод о том, что обнаруженный в образце хлор является неорганическим и на этом  
20 испытание заканчивают.

Если в слое неполярного растворителя обнаруживают хлор, то проводят двухкратную процедуру экстракции неполярным растворителем на новой пробе химреагента. Выполняют экстрагирование, встряхивая пробу и ожидают расслоения смеси. Водную часть переносят в химический стакан, а экстракт неполярного  
25 растворителя – в емкость с пришлифованной пробкой. Водную часть возвращают в ту же делительную воронку и еще раз экстрагируют неполярным растворителем, отобранном той же пипеткой. После расслоения фаз водную часть пробы отбрасывают, а к экстракту неполярного растворителя, оставшемуся в делительной воронке, приливают первый экстракт неполярного растворителя. Ополаскивают емкость  
30 неполярным растворителем и переносят в делительную воронку.

Объединенные экстракты неполярного растворителя в делительной воронке обрабатывают полярным растворителем, проводят экстракцию, встряхивая содержимое воронки в течение 3 мин, и ожидают расслоение смеси. Затем сливают слой полярного растворителя и анализируют его любым из методов: газовая, газожидкостная



хроматография, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, энергодисперсионная спектрометрия, микрокулометрическое титрование и пр., используя градуировочную зависимость неорганического хлора в воде. Если в слое полярного растворителя обнаруживают хлор, то обработку экстракта неполярного растворителя полярным  
5 растворителем повторяют до отсутствия хлора в слое полярного растворителя. После чего анализируют экстракт неполярного растворителя любым из методов: газовая, газожидкостная хроматография, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, энергодисперсионная спектрометрия, микрокулометрическое титрование и пр. Полученный результат является окончательным результатом по массовой доли  
10 органического хлора в химреагенте.

3. Пробоподготовка для исследования химического реагента в виде водного раствора кислоты или кислотного состава

В случае, если известно, что исследуемый химический реагент представляет собой, например солянокислотную композицию, то необходимо провести  
15 пробоподготовку химреагента по следующей процедуре.

Помещают в делительную воронку химреагент и нейтрализуют его раствором щелочи до слабощелочной реакции по универсальной индикаторной бумаге. К нейтрализованному раствору прибавляют неполярный растворитель и проводят экстракцию, встряхивая содержимое воронки, и ожидают расслоение смеси. Затем  
20 отбирают верхний слой неполярного растворителя и анализируют его любым из методов: газовая, газожидкостная хроматография, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, энергодисперсионная спектрометрия, микрокулометрическое титрование и пр. Если в результате анализа прибор показывает отсутствие хлора в неполярном растворителе, то делают вывод об отсутствии ОХ в составе химреагента.

25 Если в слое неполярного растворителя обнаруживают хлор, то берут новую порцию химреагента, нейтрализуют до слабощелочной реакции и проводят двухкратную процедуру экстракции неполярным растворителем и «отмыв» экстракта неполярного растворителя полярным растворителем как описано выше в п. 2.

## Примеры осуществления изобретения

## Пример 1

5 Был произведен отбор пробы ингибитора коррозии, растворимого в воде и проведена пробоподготовка согласно настоящему изобретению. В таблице 1 приведены результаты обнаружения хлорорганических соединений в исследуемом реагенте:

Таблица 1 Результаты обнаружения ХОС в ингибиторе коррозии до пробоподготовки и после нее

Вид испытаний	Массовая доля ХОС, ppm
Рентгенофлуоресцентный метод (РФА) до пробоподготовки	4235,5
Рентгенофлуоресцентный метод (РФА) после пробоподготовки	476,1
Методика сравнения – Газохроматографический метод (ГХ)	478

10

## Пример 2

15 Был произведен отбор пробы ингибитора АСПО, растворимого в углеводородах и проведена пробоподготовка согласно настоящему изобретению. В таблице 2 приведены результаты обнаружения хлорорганических соединений в исследуемом реагенте:

Таблица 2 Результаты обнаружения ХОС в ингибиторе коррозии до пробоподготовки и после нее

Вид испытаний	Массовая доля ХОС, ppm
Рентгенофлуоресцентный метод (РФА) до пробоподготовки	22,5
Рентгенофлуоресцентный метод (РФА) после пробоподготовки	22,2
Методика сравнения – Газохроматографический метод (ГХ)	24

20

## Пример 3

Был произведен эксперимент: 1 мл бензилхлорида (С=81 ppm) смешали с 30 мл HCl, после чего провели нейтрализацию 30% NaOH до слабощелочной реакции по

универсальной индикаторной бумаге. К нейтрализованному раствору прибавляли 30 мл изооктана и проводили экстракцию. Осуществляли «отмыв» изооктана водой.

В таблице 3 приведены результаты обнаружения ХОС в кислотном составе с использованием пробоподготовки методами РФА и ГХ:

5

Таблица 3 Результаты обнаружения ХОС в кислотном составе с использованием пробоподготовки методами РФА и ГХ

Образец	Номер серии результатов измерений в условиях внутрилабораторной прецизионности	Результат измерений по методике (РФА)		Результат измерений по методике сравнения (ГХ)	Расширенная неопределённость результата измерений по методике сравнения при $k=2$
		$X_1$	$X_2$	$X_{ср}$	
1 мл бензилхлорида (C=81 ppm) + 30 мл HCl →нейтрализация 30% NaOH→экстракция изооктаном 30 мл. Отмыв водой изооктановый слой	1	2,535 (пересчет т 2,535×3 0 =76 ppm)	2,773 (пересчет т 2,773×30 =83,2 ppm)	80	0,16 $\bar{X}_i$

Преимущества заявляемого изобретения:

- 10 - возможность точного и достоверного определения источника загрязнения товарной нефти в виде хлорорганических соединений и органически связанного хлора;
- возможность ведения контроля химических реагентов по содержанию хлорорганических соединений.
- возможность проведения анализа химических реагентов, представленных в
- 15 различной физической форме (жидкость, твёрдое вещество, дисперсная система и т.д.).

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора, включающий отбор пробы исследуемого образца, введение растворителя, выполнение экстрагирования 5 хлорсодержащих соединений из экстракционной смеси с последующим расслоением экстракционной смеси на неполярную и полярную фазы, отбор аликвоты экстракта растворителя для последующего анализа и определение отсутствия или наличия соединений хлора в аликвоте растворителя, при обнаружении соединений хлора повторную экстракцию с определением хлора в полярной фазе до момента полного 10 отсутствия в ней хлора, при достижении отсутствия соединений хлора в полярной фазе отбор аликвоты неполярной фазы для последующего определения содержания хлора в аликвоте неполярной фазы.

2. Способ подготовки проб по п.1, отличающийся тем, что в качестве растворителя используют неполярные растворители, такие как изооктан, гексан, 15 толуол, бензол, ксилол, циклогексан, гептан, октан или их смеси.

3. Способ подготовки проб по п.1, отличающийся тем, что в качестве растворителя используют полярные растворители, такие как вода, спирты, водные растворы кислот.

4. Способ подготовки проб по п.1, отличающийся тем, что образцы 20 исследуемого продукта в вязкой или сыпучей форме предварительно растворяют в подходящем растворителе.

5. Способ подготовки проб по п.1, отличающийся тем, что отбирают навеску твёрдого образца исследуемого продукта нерастворимого ни в полярном, ни в неполярном растворителе, проводят экстракцию неполярным растворителем, 25 обработку экстракта неполярного растворителя полярным растворителем с последующей экстракцией и определением хлора в полярной фазе до момента полного отсутствия в ней хлора, при достижении отсутствия соединений хлора в полярной фазе отбор аликвоты экстракта неполярного растворителя для последующего определения содержания хлора в аликвоте неполярного растворителя. .

30 6. Способ подготовки проб по п.1, отличающийся тем, что образцы исследуемого продукта, представляющие собой водные растворы кислот или кислотные составы, предварительно нейтрализуют раствором щелочи.

7. Способ подготовки проб по п.1, отличающийся тем, что при обнаружении в слое неполярного растворителя соединений хлора, отбирают новую порцию

химреактента, проводят двухкратную процедуру экстракции неполярным растворителем, обработку объединенного экстракта неполярного растворителя полярным растворителем с последующей экстракцией и определением хлора в полярной фазе до момента полного отсутствия в ней хлора, при достижении отсутствия 5 соединений хлора в полярной фазе отбор аликвоты объединенного экстракта неполярного растворителя для последующего определения содержания хлора в аликвоте неполярного растворителя.

8. Способ подготовки проб по п.1, отличающийся тем, что подготовленную пробу химического реактента вводят в пробу нефти, модели нефти или нефтепродукта с 10 последующей перегонкой полученной смеси и последующим анализом.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/RU 2020/000722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		<i><b>C01B 7/01 (2006.01)</b></i> <i><b>G01N 1/00 (2006.01)</b></i> <i><b>G01N 33/22 (2006.01)</b></i>
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C01B 7/00, 7/01, G01N 1/00, G01N 33/00, 33/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, K-PION, Esp@cenet, FIPS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2008141234 A (REVELSKY IGOR ALEKSANDROVICH) 27.04.2010	1-8
A	US 4587834 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 13.05.1986	1-8
A	CN 105424846 A (WANG HAIQUAN) 23.03.2016	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
17 March 2021 (17.03.2021)		29 April 2021 (29.04.2021)
Name and mailing address of the ISA/ RU		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ**

Номер международной заявки

PCT/RU 2020/000722

<p>A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ</p> <p style="text-align: center;"><i>C01B 7/01 (2006.01)</i> <i>G01N 1/00 (2006.01)</i> <i>G01N 33/22 (2006.01)</i></p> <p>Согласно Международной патентной классификации МПК</p>														
<p>B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА</p> <p>Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)</p> <p style="text-align: center;">C01B 7/00, 7/01, G01N 1/00, G01N 33/00, 33/22</p> <p>Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки</p> <p>Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)</p> <p style="text-align: center;">PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, K-PION, Esp@cenet, Информационно-поисковая система ФИПС</p>														
<p>C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Категория*</th> <th style="width: 70%;">Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей</th> <th style="width: 20%;">Относится к пункту №</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>RU 2008141234 A (РЕВЕЛЬСКИЙ ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ) 27.04.2010</td> <td style="text-align: center;">1-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>US 4587834 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 13.05.1986</td> <td style="text-align: center;">1-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>CN 105424846 A (WANG HAIQUAN) 23.03.2016</td> <td style="text-align: center;">1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	A	RU 2008141234 A (РЕВЕЛЬСКИЙ ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ) 27.04.2010	1-8	A	US 4587834 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 13.05.1986	1-8	A	CN 105424846 A (WANG HAIQUAN) 23.03.2016	1-8
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №												
A	RU 2008141234 A (РЕВЕЛЬСКИЙ ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ) 27.04.2010	1-8												
A	US 4587834 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 13.05.1986	1-8												
A	CN 105424846 A (WANG HAIQUAN) 23.03.2016	1-8												
<p><input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы C.      <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении</p>														
<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке</p> <p>“E” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>“T” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“Y” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</p> <p>“&amp;” документ, являющийся патентом-аналогом</p> </td> </tr> </table>			<p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке</p> <p>“E” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>	<p>“T” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“Y” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</p> <p>“&amp;” документ, являющийся патентом-аналогом</p>										
<p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке</p> <p>“E” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>	<p>“T” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“Y” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</p> <p>“&amp;” документ, являющийся патентом-аналогом</p>													
<p>Дата действительного завершения международного поиска</p> <p style="text-align: center;">17 марта 2021 (17.03.2021)</p>		<p>Дата отправки настоящего отчета о международном поиске</p> <p style="text-align: center;">29 апреля 2021 (29.04.2021)</p>												
<p>Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59, ГСП-3, Россия, 125993 Факс: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37</p>		<p>Уполномоченное лицо:  В.С. Панова  Телефон № 499-240-60-15</p>												