



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011103746/28, 02.02.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.02.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.02.2011

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2012 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 27.01.2013 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2301409 C2, 20.06.2007. RU 2275619 C2, 27.04.2006. US 20020106810 A1, 08.08.2002. EP 515194 B1, 31.10.2001. US 7674599 B2, 09.03.2010.

Адрес для переписки:

443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1,
Самарский государственный университет
(СамГУ)

(72) Автор(ы):

Онучак Людмила Артёмовна (RU),
Сизоненко Галина Михайловна (RU),
Арутюнов Юрий Иванович (RU),
Дудиков Вадим Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Самарский государственный
университет" (RU)

**(54) КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ТИОМОЧЕВИНЫ И ФЛУОРЕСЦЕИНА НАТРИЯ ПРИ ИХ
СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к спектрофотометрическим методам анализа и может быть использовано в нефтяной и газовой отраслях промышленности для количественного определения в пластовых водах многокомпонентных композиций индикаторов, например тиомочевина и флуоресцеина натрия. Количественный анализ, при котором исследуемую пробу отделяют от нефти, очищают от механических примесей, освещают в центрифуге, добавляют щелочь для количественного определения флуоресцеина натрия люминесцентным методом, а концентрацию тиомочевина и флуоресцеина натрия определяют интерполяционным методом по результатам трех совокупных измерений, одно из которых

относится к исследуемой пробе, а два других к модельным растворам, приготовленным из исследуемой пробы путем фиксированного разбавления пластовой водой и фиксированной добавки исследуемого индикатора в таком количестве, чтобы сигнал одного из модельных растворов был больше, а для другого меньше, чем сигнал исследуемой пробы. Причем для анализа тиомочевина в исследуемую пробу добавляют фиксированное количество пентацианоакваферриата натрия и флуоресцеин натрия в количестве, равном измеренному в исследуемой пробе люминесцентным методом. Техническим результатом изобретения является повышение точности измерения концентрации тиомочевина и флуоресцеина натрия. 1 пр., 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011103746/28, 02.02.2011**

(24) Effective date for property rights:
02.02.2011

Priority:

(22) Date of filing: **02.02.2011**

(43) Application published: **10.08.2012 Bull. 22**

(45) Date of publication: **27.01.2013 Bull. 3**

Mail address:

**443011, g.Samara, ul. Akademika Pavlova, 1,
Samarskij gosudarstvennyj universitet (SamGU)**

(72) Inventor(s):

**Onuchak Ljudmila Artemovna (RU),
Sizonenko Galina Mikhajlovna (RU),
Arutjunov Jurij Ivanovich (RU),
Dudikov Vadim Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovaniya
"Samarskij gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) QUANTITATIVE ANALYSIS OF THIOUREA AND SODIUM FLUORESCEIN SIMULTANEOUSLY PRESENT IN FORMATION WATER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: quantitative analysis wherein an analysed sample is separated from oil; cleaned from mechanical impurities; clarified in a centrifuge; alkali is added for quantitative determination of sodium fluorescein using a luminescent technique; and concentration of thiourea and sodium fluorescein is determined by an interpolation technique from results of three combined measurements, one of which is associated with the sample and the other two are associated with model solutions prepared from the analysed sample by fixed dilution with formation

water and fixed addition of the analysed indicator in such an amount that the signal of one of the model solutions is greater, and for the other - less than the signal of the analysed sample. To analyse thiourea, a fixed amount of sodium pentacyano-aqua-ferrite and sodium fluorescein in an amount equal to the amount in the sample which is measured by a luminescent technique are added to the analysed sample.

EFFECT: high accuracy of measuring concentration of thiourea and sodium fluorescein.

1 ex, 2 tbl

Изобретение относится к спектрофотометрическим методам анализа и может быть использовано в нефтяной и газовой отраслях промышленности для количественного определения в пластовых водах, специально закачиваемых в продуктивные пласты различных водорастворимых, малосорбируемых породой и экологически безопасных органических и неорганических соединений, называемых индикаторами или трассерами.

Известно (см.: Соколовский Э.В., Соловьев Г.Б., Тренчиков Ю.Т. Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов. М.: Недра, 1986. - 158 с.), что в качестве индикаторов на нефтяных промыслах применяют флуоресцеин натрия, роданид аммония, хлористый натрий, нитраты, карбамид, тиомочевину и другие вещества. Наиболее сложной стадией индикаторных исследований является количественное определение в пластовых жидкостях метящего вещества (индикатора). Это связано с многокомпонентным составом пластовых жидкостей и их большой загрязненностью. Поэтому пробу пластовой воды перед измерением отделяют от нефти, фильтруют и добавляют соответствующие реагенты для анализа.

Известна методика определения концентраций четырехкомпонентной композиции индикаторов (флуоресцеин натрия, нитрат аммония, карбамид, тиокарбамид) при их совместном присутствии в пластовых водах с использованием спектрофотометрии и специальных градуировочных зависимостей для каждого отдельного индикатора (см.: Чернорубашкин А.И., Макеев Г.А., Гавриленко Г.А., Шамкин В.Н. // Нефтепромысловое дело. ВНИИОЭНГ, 1980. №5. С.15-15).

Известен способ спектрофотометрического определения концентраций трех различных индикаторов в пластовых водах (флуоресцеин натрия, роданид калия и карбамид) интерполяционным методом без построения градуировочных зависимостей с использованием двух и более растворов с фиксированным содержанием исследуемых компонентов в качестве внешних стандартов (см.: Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Сизоненко Г.М., Дейнека О.В. Патент РФ №2003134880 от 01.12.2003 г.).

Известна также меченая жидкость для контроля за разработкой нефтегазового месторождения, содержащая в качестве метящего вещества тиомочевину. Количественно тиомочевина в пластовой воде определяется по реакции с калием железосинеродистым в присутствии уксусной кислоты (см.: Соловьев Г.Б., Соколовский Э.В., Сааков С.А. Авторское свидетельство СССР №646036 от 05.02.1979 г. по заявке Северо-Кавказского государственного научно-исследовательского и проектного института нефтяной промышленности №2554605 от 15.12.1977 г.).

Однако известные методики определения количественного содержания как индивидуальных индикаторов, так и отдельных индикаторов при их совместном присутствии в пластовых водах (за исключением флуоресцеина натрия методом люминесценции) имеют относительно низкие значения чувствительности и точности измерения концентрации из-за неучтенных при градуировке погрешностей, вносимых изменяющимся в процессе исследований составом пластовых вод и непостоянным уровнем фона неопределяемых ранее закаченных индикаторов на результаты измерения.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по совокупности существенных признаков является способ определения количественного содержания индикаторов в пластовых водах, при котором пробу, содержащую флуоресцеин натрия в присутствии многокомпонентной композиции индикаторов (нитрат натрия, роданид калия, карбамид), очищают от механических примесей, осветляют центрифугированием, в

полученный раствор добавляют щелочь для количественного определения флуоресцеина натрия люминесцентным методом по предварительно выполненной градуировочной зависимости, причем концентрацию отдельных индикаторов в пробе определяют интерполяцией по результатам трех совокупных спектрофотометрических измерений на длинах волн, фиксированных для каждого отдельного индикатора, одно из измерений проводят для очищенной исследуемой пробы с добавками соответствующих реагентов, а два других измерения проводят для модельных растворов, приготовленных из исходной пластовой воды (без индикаторов) с добавлением флуоресцеина натрия в количестве, равном измеренному в пробе по градуировочной зависимости, и навески исследуемого индикатора в таком количестве, чтобы сигнал спектрофотометра для одного из модельных растворов был больше, а для другого - меньше, чем сигнал исследуемой пробы (см.: Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Сизоненко Г.М., Астров В.И. Патент РФ №2301409 от 20.06.2007 г. по заявке СамГУ №2005124417 от 01.08.2005 г.).

В известном способе количественное содержание флуоресцеина натрия определяют по предварительно выполненной градуировочной зависимости с использованием модельных минерализованных растворов дистиллированной воды с фиксированными добавками флуоресцеина натрия при pH 9.

Недостатками известного способа являются отсутствие возможности спектрофотометрического определения содержания тиомочевины при одновременном присутствии флуоресцеина натрия в пробе из-за наложения его спектра поглощения на спектр тиомочевины, а также снижение точности измерения концентрации флуоресцеина натрия по предварительно выполненной градуировке на модельных растворах дистиллированной воды за счет влияния изменения состава и свойств пластовой воды при исследовании нефтегазовых месторождений.

Задачей изобретения является повышение точности спектрофотометрического определения концентрации тиомочевины и флуоресцеина натрия при их совместном присутствии в пластовых водах.

Эта задача решается за счет того, что при количественном анализе тиомочевины и флуоресцеина натрия при их совместном присутствии в пластовых водах исследуемую пробу отделяют от нефти, очищают от механических примесей, осветляют в центрифуге, добавляют в полученный раствор щелочь для количественного определения флуоресцеина натрия люминесцентным методом, причем концентрации тиомочевины и флуоресцеина натрия определяют интерполяционным методом по результатам трех совокупных измерений, одно из которых относится к исследуемой пробе, а два другие к модельным растворам, приготовленным из исследуемой пробы, с фиксированным разбавлением исходной пластовой водой (без индикатора) и фиксированной добавкой исследуемого индикатора в таком количестве, чтобы сигнал одного из модельных растворов был больше, а для другого меньше, чем сигнал исследуемой пробы, для анализа тиомочевины добавляют в исследуемую пробу фиксированное количество пентацианоакваферриата натрия и флуоресцеина натрия в количестве, равном измеренному в исследуемой пробе люминесцентным методом.

При решении поставленной задачи создается технический результат, который заключается в следующем:

- измерение концентрации тиомочевины и флуоресцеина натрия при их совместном присутствии в пробе осуществляют интерполяционным методом по результатам трех совокупных измерений, одно из которых относится к анализу исследуемой пробы, а два других к модельным растворам, приготовленным из исследуемой пробы путем

фиксированного разбавления и фиксированной добавки исследуемого индикатора в таком количестве, чтобы сигнал для одного из растворов был больше, а для другого меньше сигнала исследуемой пробы;

- добавление флуоресцеина натрия в исследуемую пробу в количестве, равном измеренному люминесцентным методом в пробе при анализе тиомочевины, уменьшает погрешность спектрофотометрического измерения, связанную с наложением спектров поглощения флуоресцеина натрия на спектр комплексного соединения тиомочевины и пентацианоакваферриата натрия на длине волны 590 нм;

- интерполяционный метод измерения позволяет уменьшить погрешность измерения по сравнению с методом абсолютной градуировки за счет линеаризации только участка градуировочной зависимости, в точке измерения между двумя фиксированными внешними добавками, одна из которых обеспечивает большую, а другая меньшую концентрацию индикатора по отношению к его концентрации в исследуемой пробе, а не во всем рабочем диапазоне, как в случае построения градуировочной зависимости от минимальной до максимально возможной концентрации индикатора.

Пример конкретного выполнения способа

Предлагаемый способ количественного анализа тиомочевины и флуоресцеина натрия при их совместном присутствии в пластовых водах выполняют с использованием серийных флуоресцентных и спектрофотометрических анализаторов, например, Флюорат 02-3М («Люмэкс», Санкт-Петербург) и КФК-2.

Способ осуществляют следующим образом. Пробу пластовой воды из нефтескважины, содержащую флуоресцеин натрия в присутствии тиомочевины, предварительно отделяют от нефти в делительной воронке, механические примеси удаляют фильтрованием через бумажный фильтр ФОФС-17 «синяя лента». Затем пробу осветляют путем осаждения коллоидных примесей с помощью коагулянта FeCl_3 в щелочной среде. Полученный раствор переливают вместе с осадком в центрифужные пробирки и центрифугируют при 8-10 тыс. об/мин до тех пор, пока проба не станет прозрачной (без видимой опалесценции). Приготовленные описанным выше способом пробы пластовой воды подвергают следующим дополнительным операциям для определения концентрации флуоресцеина натрия и тиомочевины:

1) определение флуоресцеина натрия. В пробу добавляют несколько капель 2 н. NaOH для получения рН раствора, равного 9. При этом значительно возрастает интенсивность флуоресценции, измерение которой с использованием прибора Флюорат 02-3М при длине волны 525 нм обеспечивает определение концентрации флуоресцеина натрия интерполяционным методом. Для этого проводят дополнительные измерения концентрации флуоресцеина натрия в двух модельных растворах, приготовленных из исследуемой пробы путем фиксированного разбавления исходной пластовой воды (без индикаторов) и фиксированной добавки флуоресцеина натрия в таком количестве, чтобы концентрация индикатора для одного из них была больше, а для другого меньше, чем измеренная прибором в исследуемой пробе;

2) определение тиомочевины. К 25 см^3 исследуемой пробы добавляют $0,5 \text{ см}^3$ раствора пентацианоакваферриата натрия, который готовят следующим образом. В 20 см^3 дистиллированной воды последовательно растворяют 1 г нитропруссиды натрия и 1 г гидроксилamina солянокислого. Затем добавляют 2 г гидрокарбоната натрия. После прекращения выделения CO_2 добавляют $0,1 \text{ см}^3$ чистого жидкого

брома, перемешивают, фильтруют и разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до 50 см³. Реактив сохраняет свои свойства около двух недель.

Измерение концентрации тиомочевины проводят после 40-50-минутной выдержки для полного завершения реакции образования комплекса тиомочевины и пентацианоакваферриата натрия.

Концентрацию тиомочевины определяют на фотоколориметре КФК-2 с кюветой толщиной 3 см и длине волны 590 нм интерполяционным методом по результатам трех совокупных измерений, одно из которых исследуемая проба, а два других - модельные растворы, приготовленные из исследуемой пробы с фиксированным разбавлением исходной пластовой воды и фиксированной добавкой тиомочевины в таком количестве, чтобы сигнал прибора для одного из них был больше, а для другого меньше сигнала в пробе. Для повышения точности анализа, в связи с наложением спектров поглощения флуоресцеина натрия на спектр комплексного соединения тиомочевины при длине волны 590 нм при определении концентрации тиомочевины, в исследуемую пробу добавляют флуоресцеин натрия в количестве, равном измеренному по п.1. интерполяционным методом на приборе Флюорат 02-3М.

Экспериментальную оценку выполнения предлагаемого и известного способов количественного анализа тиомочевины и флуоресцеина натрия при их совместном присутствии в пластовых водах проводили на примере анализа трех смесей этих индикаторов. Первая и вторая смеси содержали соответственно минимальные и максимальные концентрации анализируемых индикаторов, измеряемые приборами Флюорат 02-3М и КФК-2. Третья смесь содержала средние значения концентраций индикаторов в диапазоне измерения приборов. Для определения содержания отдельных индикаторов в анализируемой пробе известным способом использовали градуировочные зависимости вида

$$D_i = a_i + b_i C_i, \quad (1)$$

где D_i - сигнал спектрофотометра; C_i - концентрация индикатора; a_i и b_i - коэффициенты градуировочной зависимости.

Градуировочные растворы готовили с использованием среднеминерализованной пластовой воды с добавками соответствующих реагентов для каждого отдельного индикатора. При построении градуировочной зависимости для определения тиомочевины в градуировочные растворы дополнительно добавляли флуоресцеин натрия со средней в пределах диапазона измерения концентрацией, чтобы уменьшить его влияние на результат измерения концентрации тиомочевины из-за наложения спектров поглощения при измерении индикаторов на выбранной длине волны.

Результаты градуировки приборов представлены в таблице 1.

Результаты градуировки приборов для определения тиомочевины и флуоресцеина натрия					Таблица 1
№ п/п	Наименование индикаторов и измерительного прибора	Линейный диапазон измерения концентрации, мг/л	Коэффициенты градуировочной зависимости и доверительные интервалы измерения		
			$b \pm \Delta b$	$a \pm \Delta a$	
1	Флуоресцеин натрия Флюорат 02-3М	0,02-0,2	0,9±0,045	0,11±0,055	
2	Тиомочевина КФК-2	2,0-20,0	0,06±0,003	0,21±0,02	

Измерение концентрации индикаторов предлагаемым способом осуществляли интерполяционным методом по результатам трех совокупных измерений по уравнению

$$C_i = D_i \sqrt{\frac{C_1 \cdot C_2}{D_1 \cdot D_2}}, \quad (2)$$

где C_i - концентрация i -го индикатора в исследуемой пробе; C_1 и C_2 - концентрации индикатора в двух модельных растворах; D_i , D_1 и D_2 - сигналы спектрофотометра соответственно для i -го индикатора в пробе и в модельных растворах 1 и 2, причем $D_1 > D_i > D_2$.

Результаты эксперимента сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Сравнительные данные экспериментальной проверки известного и предлагаемого способов

№ п/п	Исследуемые смеси	Концентрация индикатора, мг/л	Известный способ			Предлагаемый способ				
			Сигнал прибора, D_i	Концентрация, измеренная по (1), мг/л	δ^* , %	Сигнал прибора			Концентрация, измеренная по (2), мг/л	δ^* , %
						D_1	D_2	D_i		
1	Флуоресцеин натрия	0,04	0,144	0,038	5,0	0,137	0,155	0,145	0,039	2,5
	Тиомочевина	2,0	0,315	1,75	12,5	0,401	0,224	0,326	1,93	3,5
2	Флуоресцеин натрия	0,2	0,304	0,216	8,0	0,305	0,256	0,297	0,208	3,8
	Тиомочевина	20,0	1,576	22,76	13,8	1,582	1,23	1,46	20,86	4,3
3	Флуоресцеин натрия	0,12	0,211	0,112	6,6	0,221	0,198	0,214	0,116	3,3
	Тиомочевина	11,0	0,94	11,7	6,4	0,916	0,814	0,891	11,35	3,2

* Относительная погрешность определения концентрации i -го индикатора по уравнениям (1) и (2).

Как видно из приведенных в таблице 2 данных, предлагаемый способ обеспечивает значительное повышение точности определения количественного содержания тиомочевина и флуоресцеина натрия при их совместном присутствии в исследуемых пробах по сравнению с известным способом. Так, при анализе всех трех исследуемых смесей максимальная относительная погрешность определения концентрации тиомочевина не превышает 4,3%, в то время как для известного способа максимальная погрешность определения концентрации тиомочевина составляет 13,8%.

Определение концентрации флуоресцеина натрия и тиомочевина интерполяционным методом в предлагаемом способе вместо построения градуировочной зависимости обеспечило уменьшение относительной погрешности измерения в среднем более, чем в два раза, что, по-видимому, связано с частичным исключением нелинейности сигнала приборов от концентрации на результаты измерения.

Использование предлагаемого способа количественного анализа тиомочевина и флуоресцеина натрия в пластовых водах позволяет повысить точность определения многокомпонентных композиций индикаторов при индикаторных исследованиях на нефтяных промыслах за счет нелинейности сигнала в точке измерения, а также уменьшить трудозатраты при измерении путем исключения градуировочной зависимости.

Формула изобретения

Количественный анализ тиомочевина и флуоресцеина натрия при их совместном присутствии в пластовых водах, при котором исследуемую пробу отделяют от нефти, очищают от механических примесей, осветляют в центрифуге и добавляют в полученный раствор щелочи для количественного определения флуоресцеина натрия

люминесцентным методом, отличающийся тем, что концентрации тиомочевины и флуоресцеина натрия определяют интерполяционным методом по результатам трех совокупных измерений, одно из которых относится к исследуемой пробе, а два
5 других - к модельным растворам, приготовленным из исследуемой пробы путем фиксированного разбавления исходной пластовой водой (без индикатора) и фиксированной добавки исследуемого индикатора в таком количестве, чтобы сигнал одного из модельных растворов был больше, а другого меньше, чем сигнал исследуемой пробы, причем для анализа тиомочевины в исследуемую пробу
10 добавляют фиксированное количество пентацианоакваферриата натрия и флуоресцеин натрия в количестве, равном измеренному в исследуемой пробе люминесцентным методом.

15

20

25

30

35

40

45

50