

|  |
| --- |
| **ПРИЛОЖЕНИЕ 1 К ТИПОВЫМ ТРЕБОВАНИЯМ КОМПАНИИ  «КОНТРОЛЬ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОБЪЕКТАХ ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ КОМПАНИИ»** |

**РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОТБОРУ ПРОБ И ПРОБОПОДГОТОВКЕ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОСТЕЙ (НЕФТЕГАЗОВОДЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ) И НЕФТЕШЛАМОВ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**№ П1-01.05 ТТР-0149**

**ВЕРСИЯ 1**

**МОСКВА**

**2024**

СОДЕРЖАНИЕ

[1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ 3](#_Toc135318897)

[2. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАКТИВАМ 4](#_Toc135318898)

[2.1. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ 4](#_Toc135318899)

[2.2. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА 4](#_Toc135318900)

[2.3. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ 4](#_Toc135318901)

[3. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 6](#_Toc135318903)

[4. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА 7](#_Toc135318904)

[5. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 8](#_Toc135318905)

[6. ОТБОР ПРОБ 9](#_Toc135318906)

[7. ПОДГОТОВКА ПРОБ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОСТЕЙ 10](#_Toc135318907)

[8. ПОДГОТОВКА ПРОБ НЕФТЕШЛАМОВ 12](#_Toc135318908)

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ
   1. Настоящие рекомендации применены для отбора и подготовки проб НСЖ, из которых получение фракции, выкипающей до 204°С (нафты) по ГОСТ Р 52247-2021 без предварительной пробоподготовки не представляется возможным.

*Примечание: Например, в случае высокой обводненности, при которой в процессе перегонки по ГОСТ Р 52247-2021 отделенной из пробы нефти, даже после действия на нее обезвоживающих реагентов возможны выбросы нефти в приемный сосуд для сбора фракции нафты. Это происходит, если содержание воды в нефти составляет более 0,5 %.*

* 1. Объектами исследований могут являться содержимое нефтешламовых амбаров, НШУ, устойчивые трудноразделимые водонефтяные эмульсии, включая получаемые на выходе из скважин, после розлива НСЖ или накопленные в резервуарах-отстойниках (или другого назначения) на площадочных объектах подготовки.
  2. Под НСЖ понимается гетерогенная (неоднородная) система, содержащая две и более несмешивающиеся друг с другом жидкости (при этом одной из жидкостей является нефть и (или) нефтепродукты), в которой могут быть также твердые вещества (механические примеси) и газы.
  3. Под нефтешламами понимают сложные физико-химические смеси, которые состоят из нефтепродуктов, механических примесей и воды. Соотношение составляющих нефтешлам элементов может быть самым различным. Нефтяные шламы образуются при проведении таких производственных процессов, как переработка, добыча и транспортировка нефти.

1. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАКТИВАМ

Для отбора и последующей пробоподготовки НСЖ, а также нефтешламов применяют следующие СИ, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

1. **СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ**
   * 1. Весы лабораторные с пределами допускаемой погрешности не более ±0,1 г.
     2. Термометр типа ТЛ 4 № 2, ТЛ 1 № 1, 2 (для контроля температуры внутри бани водяной при термостатировании).
     3. Цилиндры мерные стеклянные емкостью 10, 50, 100, 500 и 1000 см3 по ГОСТ 1770-74.

Допускается использование других СИ утвержденных типов с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

1. **ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА**
2. Баня водяная лабораторная, обеспечивающая возможность поддержания температуры (40±1) °С и (50±1) °С.
3. Суховоздушный термостат для хранения проб, обеспечивающий температуру +50 °С.
4. Воронка ВК-250 ХС по ГОСТ 25336-82.
5. Воронка ВД-2-1000 ХС по ГОСТ 25336-82.
6. Воронка В-36-50 КС по ГОСТ 25336-82.
7. Штатив лабораторный.
8. Колбы конические КН−1−100−29/32 по ГОСТ 25336-82.
9. Стаканы В-1-50 ТС, В-1-100 ТС по ГОСТ 25336-82.
10. Воронка фильтрующая по ГОСТ 25336-82.
11. **РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ**
12. Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018 или по п. 6.2 ГОСТ Р 52247-2021.
13. Бензин-растворитель для резиновой промышленности по ТУ 38.401-67-108-92 или Нефрас С-50/170 по ГОСТ 8505-80 либо другой растворитель с температурой кипения до 204º С.
14. Толуол нефтяной, ч.д.а по ГОСТ 14710-78.
15. Натрий сернокислый безводный, хч, по ГОСТ 4166-76.
16. Силикагель АСКГ или КСКГ по ГОСТ 3956-76.
17. Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76 или беззольный бумажный фильтр марки «Белая лента» или «Красная лента».
18. Деэмульгатор, не содержащий ХОС.
19. Раствор гидроокиси калия, 1 моль/дм3, приготовленный с применением воды по п. 6.2 ГОСТ Р 52247-2021.

Применяемые растворители должны предварительно пройти входной контроль на отсутствие ХОС. Если в документах на реактивы нет других указаний, за отсутствие в них хлора принимают содержание менее 1 млн-1 (ppm, мкг/г).

1. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
   1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.
   2. При работе с электроустановками необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019-2017.
   3. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.
   4. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Работу необходимо проводить в вытяжном шкафу. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88.
   5. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004-2015.
   6. Утилизацию проб после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативной документацией, разработанной в организации.
2. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА

Работы по пробоподготовке проб может производить лаборант химического анализа, освоивший данную рекомендацию.

К отбору проб допускаются лица с образованием не ниже среднего и имеющие квалификационный разряд не ниже третьего.

1. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При подготовке проб соблюдают следующие условия:

* температура окружающего воздуха, °С 20 ± 5;
* относительная влажность воздуха, %, не более 80;
* атмосферное давление, кПа от 84,0 до 106,6.

1. ОТБОР ПРОБ
   1. Отбор проб НСЖ со скважин и резервуаров проводится в соответствии с разделом 4 [ГОСТ 2517-2012](kodeks://link/d?nd=1200103869) и ГОСТ 31873-2012. Отбор проб с поверхности хранилищ осуществляют зачерпыванием с верхнего нефтяного слоя или из линии откачки при заборнике, расположенном в верхнем нефтяном слое.
   2. Отбор проб нефтешламов производится в соответствии с разделом 4 [ГОСТ 2517-2012](kodeks://link/d?nd=1200103869).
   3. Упаковка, маркировка и хранение проб выполняется в соответствии с разделом 6  
      [ГОСТ 2517-2012](kodeks://link/d?nd=1200103869). Пробы отбираются в металлические или стеклянные ёмкости с притертыми или винтовыми пробками.
   4. Объем отбираемой пробы НСЖ зависит от степени обводненности нефти. Заполнение пробоотборной ёмкости выполняется в объеме не более 90 % от вместимости емкости. Если пробу НСЖ отбирают при температуре ниже комнатной, при отборе пробы над образцом оставляют достаточное воздушное пространство для расширения при комнатной температуре. Для отбора проб НСЖ не допускается использование пластиковой пробоотборной посуды.
   5. Подготовка пробоотборной посуды, емкостей выполняется в соответствии с требованиями п. 3.4 ГОСТ 2517-2012, п. 5.1.4 и п. 6.1 настоящий Типовых требований. Применяемые моющие средства не должны содержать хлора. Бензин-растворитель, применяемый для ополаскивания пробоотборной посуды, емкостей предварительно должен быть проверен на отсутствие хлора.
2. ПОДГОТОВКА ПРОБ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОСТЕЙ
3. При наличии четкой границы раздела фаз «вода - нефть» пробу НСЖ необходимо поместить в делительную воронку вместимостью 1000 см3, закрыть воронку крышкой, подождать до установления раздела фаз «нефть-вода».
4. Тщательно «отбить» нефтяную фазу от остатков воды стеклянной палочкой или проволокой с петлёй на конце. После гравитационного отстаивания, расслоения и образования четкой границы раздела фаз «вода - нефть» кран делительной воронки открыть, водный и промежуточный слои слить в мерный цилиндр.
5. Повторять процедуру многократно до тех пор, пока не перестанет отделяться вода. С целью получения количества нефти, достаточного для дальнейшего определения ХОС, процедура с высокообводненной пробой НСЖ повторяется несколько раз. Полученные аликвоты нефти необходимо объединить.
6. При отсутствии четкой границы раздела фаз «вода - нефть» емкость с пробой НСЖ поместить в водяную баню, при этом вода в бане должна быть не выше температуры окружающей среды. Термостатирование емкости с пробой НСЖ проводится при температуре (40±1) °С в течение 1 часа или до четкого разделения фаз, при необходимости допускается повысить температуру до (50±1) °С.
7. При отстаивании НСЖ допускается применение деэмульгатора для разрушения водно-нефтяной эмульсии. Для этого, до установки в баню необходимо добавить в емкость с пробой НСЖ несколько капель деэмульгатора и тщательно перемешать.
8. Емкость с пробой извлечь из бани, установить на рабочую поверхность вытяжного шкафа, охладить до комнатной температуры.

*Примечание: Применяемый деэмульгатор должен предварительно пройти входной контроль на отсутствие ХОС. Контроль деэмульгатора на наличие ХОС допускается проводить как при помощи метода газожидкостной хроматографии, так и согласно МИ №2/7-3-2022.*

1. При наличии стойкой эмульсии, допускается емкость с нефтью предварительно выдержать в суховоздушном термостате при температуре не выше 50 ⁰C течение нескольких часов и только затем пробу НСЖ подвергать разделению. При необходимости добавить деэмульгатор.
2. В нефтяную фазу добавить предварительно прокаленный при температуре 300-350 ⁰С и охлажденный в эксикаторе сульфат натрия (Na2SO4) или силикагель в количестве приблизительно 10 г на 100 см3 пробы (или 2-5 % от массы пробы). Тщательно перемешать смесь встряхиванием в течение 2 минут.
3. Нефть с осушителем (Na2SO4 или силикагель) выдержать не менее 2-3 часов. Если осушитель «схватился» и не пересыпается, то в пробу необходимо внести дополнительное количество сульфата натрия или силикагеля.
4. Осторожно, без резкого перемешивания, перенести количественно нефтяную фазу без осушителя в отдельную емкость.
5. Полученную нефтяную фазу необходимо использовать для получения фракции, выкипающей до температуры 204 °С.
6. Затем удалить сероводород и неорганические галоиды (хлориды) последовательной промыванием водным раствором КОН, 1 моль/дм3, и дистиллированной водой согласно  
   п. 7.4.3 ГОСТ Р 52247-2021.
7. Далее выполнять испытания по ГОСТ Р 52247-2021 любым из 4-х методов.
8. Массовую долю хлорорганических соединений в подготовленной пробе нефти вычисляют согласно рекомендациям изложенным в п. 8.4.2, п. 9.5.2, п. 10.6.3, п. 11.7.11 ГОСТ Р 52247-2021, умножая значение массовой доли хлорорганических соединений во фракции нафты (значение, полученное на анализаторе) на выход фракции, выкипающей при атмосферном давлении в интервале температур от начала кипения до 204 ⁰С.
9. ПОДГОТОВКА ПРОБ НЕФТЕШЛАМОВ
10. Отделить свободную воду с примесями от нефтяной фазы пробы нефтешлама.
11. Полученную пробу нефтешлама тщательно перемешать.
12. Взять (50,0 ± 0,1) г нефтешлама.
13. Добавить (50,0 ± 0,1) г растворителя.

*Примечание: В качестве растворителя предпочтительно применять керосин, толуол, ксилол или либо другой растворитель содержащий ароматические углеводороды (с температурой начала кипения до 204 ⁰С).*

*Использование растворителей, которые содержат в составе только нормальные алканы нежелательно по причине низкой растворимости в них нефтешлама.*

*Применяемый растворитель должен предварительно пройти входной контроль на отсутствие ХОС. Контроль растворителя на наличие ХОС допускается проводить любым из методов ГОСТ Р 52247-2021*.

1. Перемешать смесь нефтешлама и растворителя.
2. Выдержать смесь в герметичной таре в водяной бане при температуре (40 ± 1) ⁰С в течение 1 часа, при необходимости допускается повысить температуру до (50 ± 1) ⁰С.
   * 1. При отстаивании смеси допускается применение деэмульгатора, не содержащего ХОС, для разрушения водно-нефтяной эмульсии.
     2. Для отстаивания допускается применении центрифуги с объемом пробирки не менее 50 см3.
3. Довести раствор до комнатной температуры. Перенести раствор в делительную воронку.
4. Отделить водную часть от неводной.
5. Дважды провести процедуру: добавить в водную часть (10,0 ± 0,1) г подогретого до  
   40-50 ⁰С растворителя (для избежания потерь АСПО в делительной воронке), тщательно перемешать, перенести водную части с растворителем в делительную воронку с неводной частью нефтешлама.
6. Слить водную часть.
7. Углеводородный слой перенести в емкость (стеклянный флакон (бутыль), колба с притертой пробкой или аналог.)
8. В фильтрат добавить предварительно прокаленный и просушенный осушитель (охлажденный безводный сульфат натрия или силикагель) в количестве приблизительно 10 г на 100 см3 фильтрата. Прокаленный осушитель необходимо выдержать не менее 1 часа. Осторожно, без резкого перемешивания, перенести количественно фильтрат без силикагеля (сульфата натрия) в отдельную емкость.
9. Использовать фильтрат (весь объем) в качестве фракции, выкипающей до температуры 204 ⁰С.
10. Далее проводить испытания по ГОСТ Р 52247-2021 любым из 4-х методов.
11. Расчет результатов получения ХОС через экстракт:

Содержание ХОС (Х), в мкг/г (ppm, млн-1) в нефтешламах рассчитывается по следующей формуле:

**Х = (С – Сp \* (mp/mф))\*((mр + mн)/mн) \* f**,

где:

С – концентрация (содержание) ХОС во фракции (показание анализатора), мкг/г.;

Ср – концентрация (содержание) ХОС в растворителе, мкг/г.;

mр – масса добавленного растворителя, г.;

mф – масса фракции, г.;

mн – масса пробы нефтешлама, взятая для испытания, г.;

f – выход фракции, f = mф /(mн + mp).

В случае если масса растворителя составляет 100 г, а масса воды 50 г, то формула расчета ХОС в воде выглядит следующим образом:

**Х = (С – Сp \* (100/mф) \* 3 \* f.**

*Пример расчета:*

*При проведении испытаний содержание ХОС во фракции составило 2 мкг/г, содержание ХОС в растворителе 0,8 мкг/г, масса фракции 110 г.*

*Содержание ХОС в воде будет равно:*

*X = (2 – 0,8 \* (100/1100)) \* (110/ (100+50)) = 2,8 мкг/г.*

В случае если масса растворителя составляет 100 г, а масса нештешлама 50 г., масса фракции 100 г (в нефтешламе отсутствуют фракция, выкипающая до 204 ⁰С), то формула расчета ХОС в воде выглядит следующим образом:

**Х = (С – Ср) \* 2.**

*Пояснения:*

*Формула допускает вариант, что в нефтешламе есть фракция, выкипающая до 204⁰С.*