

|  |
| --- |
| **ПРИЛОЖЕНИЕ 2 К ТИПОВЫМ ТРЕБОВАНИЯМ КОМПАНИИ  «КОНТРОЛЬ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОБЪЕКТАХ ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ КОМПАНИИ»** |

**РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОТБОРУ ПРОБ И ПРОБОПОДГОТОВКЕ СТОЧНЫХ И ПОДТОВАРНЫХ ВОД, А ТАКЖЕ ВОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**№ П1-01.05 ТТР-0149**

**ВЕРСИЯ 1**

**МОСКВА**

**2024**

СОДЕРЖАНИЕ

[1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ 3](#_Toc135318983)

[2. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАКТИВАМ 4](#_Toc135318984)

[2.1. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ 4](#_Toc135318985)

[2.2. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА 4](#_Toc135318986)

[2.3. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ 4](#_Toc135318987)

[3. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 5](#_Toc135318988)

[4. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА 6](#_Toc135318989)

[5. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 7](#_Toc135318990)

[6. ОТБОР ПРОБ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ 8](#_Toc135318991)

[7. ПОДГОТОВКА ПРОБ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ 9](#_Toc135318992)

[8. РАСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ 10](#_Toc135318993)

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ
   1. Настоящие рекомендации распространяются на сточные воды, подтоварные воды, а также водные технологические растворы и устанавливают порядок отбора проб перечисленных объектов, а также их подготовку для последующего определения массовой доли ХОС.
   2. Под сточными водами подразумеваются воды производственные, отобранные из технологических амбаров, нефтешламовых накопителей, хозяйственно-бытовые после ОС, а также водный слой с НШУ и ПДО. Под подтоварными водами понимается жидкая составляющая скважинной продукции отобранная на устье скважины или накопленная в резервуарах площадочных объектов с крайне высокой обводненностью (нефтяная пленка), где прямое использование ГОСТ Р 52247-2021 для определения ХОС невозможно.
   3. Рекомендации также распространяются для использования при определении ХОС в водных технологических жидкостях – например, готовые водные растворы для промывок скважин и ГРП, готовые и отработанные буровые растворы и т.п.
2. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАКТИВАМ

Для отбора и последующей пробоподготовки сточных, подтоварных вод, а также водных технологических растворов применяют следующие устройства, материалы, 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).

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

* 1. **ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА**
     1. Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру нагрева 120 °С.
     2. Холодильник для хранения проб, обеспечивающий температуру (+2…+10)°С.
     3. Колбы конические КН−1−100−29/32 ТС, КН-2-100-34 по ГОСТ 25336-82.
     4. Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76.
     5. Стаканы В-1-50 ТС, В-1-100 ТС по ГОСТ 25336-82.
     6. Воронка ВД-2-250 ХС по ГОСТ 25336-82.
     7. Воронка ВК-250 ХС по ГОСТ 25336-82.
     8. Воронка В-36-50 КС по ГОСТ 25336-82.
     9. Флаконы из тёмного стекла вместимостью 100 см3 или большего объема с винтовой крышкой для хранения проб воды.
  2. **РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ**
     1. Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018 или по п. 6.2 ГОСТ Р 52247-2021.
     2. 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 204 С.
     3. Толуол нефтяной, ч.д.а по ГОСТ 14710-78.
     4. Натрий сернокислый безводный, хч, по ГОСТ 4166-76.
     5. Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76 или беззольный бумажный фильтр марки «Белая лента» или «Красная лента».

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 ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ
   1. При отборе пробы с поверхности водоема или водотока используют стеклянную бутыль или эмалированное ведро[[1]](#footnote-1). Допускается использовать другие пробозаборные устройства при условии, что материал пробоотборников должен быть химически стойким и исключать возможность изменения состав. Если на поверхности водоема расположена нефтяная «шапка», отбор проб осуществляют зачерпыванием ниже нефтяного слоя или из линии откачки воды при заборнике, расположенном ниже нефтяного слоя. Допускается использовать другие пробозаборные устройства при условии, что материал пробоотборников должен быть химически стойким и исключать возможность изменения состава отобранной пробы за время её нахождения в сосуде.
   2. Отбор проб со скважин и резервуаров аналогичен правилам отбора проб НСЖ, именно в соответствии с разделом 4 [ГОСТ 2517-2012](kodeks://link/d?nd=1200103869) и ГОСТ 31873-2012. Отбор проб технологических жидкостей осуществляется в стеклянные бутыли или эмалированные ведра после их приготовления путем слива из крана емкости (стационарной или автоцистерны) или зачерпыванием из верхней горловины.
   3. Проба воды из пробозаборного устройства переносится в стеклянные флаконы, герметично закрывающиеся завинчивающимися крышками. Флаконы заполняют пробой воды до пробки, минимизируя воздушное пространство. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 100 см3.
   4. Подготовка ёмкостей для хранения проб заключается в тщательной промывке горячей водопроводной водой, ополаскивании дистиллированной водой и высушивании в сушильном шкафу при температуре 120 °С не менее 2 ч.
   5. При отборе проб воды для определения ХОС в связи с возможными потерями за счет улетучивания, промежуток времени между отбором пробы из водного объекта и перенесением пробы в специальные емкости должен быть минимальным.
   6. Отобранные пробы допускается хранить до начала анализа в течение суток с момента отбора без принудительного охлаждения. Если в указанный срок анализ не начат, то пробы воды могут дополнительно храниться в течение 7 суток при температуре (2-10) °С в герметично укупоренных ёмкостях при отсутствии в месте хранения паров органических растворителей (пары растворителей могут диффундировать через полимерные пробки в ёмкости).
2. ПОДГОТОВКА ПРОБ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ
   1. Поместить в делительную воронку (50,0 ± 0,1) г воды исходной пробы.
   2. Добавить (50,0 ± 0,1) г растворителя.

*Примечание: в качестве растворителя предпочтительно применять нефрас либо другой органический растворитель, с температурой начала кипения до 204 ⁰С. При необходимости допускается применение толуола. Применяемый растворитель должен предварительно пройти входной контроль на отсутствие ХОС. Контроль растворителя на наличие ХОС допускается проводить согласно МИ №2/7-3-2022.*

* 1. В течение 5 минут интенсивно перемешать (встряхиванием) делительную воронку с содержимым.
  2. После полного отстаивания и расслоения двух фаз отделить водную часть (нижний слой) от неводной (верхний слой). В случае плохого разделения фаз допускается применение деэмульгатора для разрушения водно – углеводородной эмульсии.

*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 по МИ №2/7-3-2022.*

* 1. Повторно провести процедуру экстрагирования нефтепродуктов из пробы воды: добавить в водную часть (10,0 ± 0,1) г растворителя, тщательно перемешать, перенести водную часть с растворителем в делительную воронку с неводной частью.
  2. Слить водную часть.
  3. Неводную часть (экстракт) профильтровать через стеклянную воронку с бумажным фильтром в отдельную коническую колбу для удаления остатка воды.
  4. Фильтр промыть растворителем в количестве (10,0 ± 0,1) г, который добавить к фильтрату (неводная часть пробы).
  5. Использовать фильтрат (весь объем) в качестве фракции, выкипающей до температуры 204 ⁰С.
  6. Далее проводить испытания по ГОСТ Р 52247-2021 любым из 4-х методов.
  7. При необходимости (в случае наличия свободной воды), в фильтрат полученный в п. 7.8 добавить предварительно прокаленный и просушенный осушитель (охлажденный безводный сульфат натрия или силигагель) 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.

1. РАСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

**Х = (С – Сp \* (mp/mф))\*((mр + mв)/mв) \* 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.;*

*mв – масса пробы воды, взятая для испытания, г.;*

*f – выход фракции, f = mф /(mв + 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 \* (100/110)) \* 3\*(110/ (100+50)) = 2,8 мкг/г.*

*В случае если масса растворителя составляет 100 г, а масса воды 50 г., масса фракции 100 г (в воде отсутствуют органические соединения), то формула расчета ХОС в воде выглядит следующим образом:*

***Х = (С – Ср) \* 2.***

*Заключение:*

*При получении результата испытаний 3 и более мкг/г необходимо повторить испытание с проведением отгона фракции, выкипающей до температуры 204 ⁰С.*

1. Отбор пробы выполняется зачерпыванием с прихватом углеводородной фазы, если таковая имеется. [↑](#footnote-ref-1)