

|  |
| --- |
| **ПРИЛОЖЕНИЕ 7 К ТИПОВЫМ ТРЕБОВАНИЯМ КОМПАНИИ  «КОНТРОЛЬ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОБЪЕКТАХ ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ КОМПАНИИ»** |

**ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА ПО ОЦЕНКЕ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРЕКУРСОРОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

**№ П1-01.05 ТТР-0149**

**ВЕРСИЯ 1**

**МОСКВА**

**2024**

СОДЕРЖАНИЕ

[1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ 3](#_Toc135318715)

[2. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 4](#_Toc135318716)

[3. МЕШАЮЩИЕ ФАКТОРЫ 5](#_Toc135318717)

[4. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ, РЕАКТИВАМ 6](#_Toc135318718)

[4.1. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ 6](#_Toc135318719)

[4.2. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ 6](#_Toc135318720)

[4.3. РЕАКТИВЫ 8](#_Toc135318721)

[5. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ 10](#_Toc135318722)

[6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 11](#_Toc135318723)

[7. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА 12](#_Toc135318724)

[8. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ 13](#_Toc135318725)

[9. ОТБОР ПРОБ 14](#_Toc135318726)

[10. ПОДГОТОВКА АППАРАТУРЫ К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ 15](#_Toc135318727)

[10.1. ПОДГОТОВКА АППАРАТУРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАФТЫ 15](#_Toc135318728)

[10.2. ПОДГОТОВКА АППАРАТУРЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ 15](#_Toc135318729)

[11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ 18](#_Toc135318730)

[11.1. ПОЛУЧЕНИЕ НАФТЫ 18](#_Toc135318731)

[12. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 21](#_Toc135318732)

[12.1. ПОЛУЧЕНИЕ НАФТЫ 21](#_Toc135318733)

[13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ 23](#_Toc135318734)

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика устанавливает метод определения присутствия и массовой доли хлорорганических соединений (массовой доли органических хлоридов) в товарной нефти в присутствии смеси ХР, используемых в процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти в дозировках свыше 5 000 мг/л (ГТМ, промывки скважин, обработка призабойной зоны, задавки ингибиторов в пласт и др.).

Метод заключается в вводе смеси реагентов в нефть, перегонке пробы нефти без смеси реагентов и пробы нефти со смесью реагентов, рентгенофлуоресцентная спектрометрия с использованием внутреннего стандарта.

Настоящая методика применима для следующих типов химических реагентов, применяемых на стадиях строительства и ремонта скважин, при операциях увеличения нефтеотдачи, в т.ч. третичными методами, и заводнения, в процессах добычи, транспорта и подготовки нефти:

* жидкие нефтерастворимые;
* жидкие водорастворимые;
* реагенты твердой товарной формы (водорастворимые);
* полимерные суспензионные;
* твердые вещества, используемые как нерастворимые осадки.

1. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

**Таблица 1**

**Метрологические характеристики методики определения хлорорганических соединений в смесях химических реагентов**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **№** | **ПОКАЗАТЕЛЬ** | **ДИАПАЗОН ИЗМЕРЕНИЙ, МЛН-1 (PPM, МКГ/Г)** | **ПРЕДЕЛ ПОВТОРЯЕМОСТИ, *R*, МЛН-1 (PPM, МКГ/Г)** | **ПРЕДЕЛ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ, *RL*, МЛН-1 (PPM, МКГ/Г) *P* = 0,95, *N* = 2** |
| 1 | Массовая доля хлорорганических соединений (массовая доля органических хлоридов) в образце нафты, полученном из нефти с добавлением смеси химических реагентов | От 2,0 до 50,0 | 0,364\*(Х̅)0,657 | 0,980\*(Х̅)0,484 |
| *Примечания:*  *1. Значение предела повторяемости r соответствует значению стандартной неопределенности ur, характеризующей разброс результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости.*  *2. Значение предела внутрилабораторной прецизионности RL соответствует значению стандартной неопределенности uRл, характеризующей разброс всех результатов анализа полученных по методике в условиях внутрилабораторной прецизионности.* | | | | |

1. МЕШАЮЩИЕ ФАКТОРЫ

Мешающим факторов является высокое содержание серы. При содержании серы свыше 0,5% масс. в образце (фракции нефти, выкипающей до 204  С) корректируют результаты определения массовой доли хлорорганических соединений (массовой доли органических хлоридов) на содержание серы по процедуре, приведенной в п. 11.1.9.8.

1. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ, РЕАКТИВАМ
2. **СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ**
3. Получение нафты.
4. Термометр АСТМ 2С (от минус 5 °C до плюс 300 °C).

*Примечание: Допускается применять другие устройства измерения температуры, такие как ртутные термометры, термопары или термометры сопротивления, если их показания и точность обеспечивают получение фракции 204 °C с аналогичными характеристиками, как при применении термометра FSTM 2C.*

1. Секундомер любого типа.
2. Весы с погрешностью взвешивания не более 0,1 г.
3. Колба мерная вместимостью 10 см3.
4. Спектрометр рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный, способный измерять скорость счета импульсов рентгенофлуоресцентного излучения Cl, Bi, и S в диапазоне длин волн от 0,470 до 0,550 нм.
5. Весы специального (I) класса точности с наибольшим пределом взвешивания не менее 220 г.
6. Пипетки, дозаторы

Для переноса жидкости допускается использовать любые подходящие по объему и химической устойчивости пипетки, в том числе дозаторы и одноразовые пластиковые пипетки Пастера.

1. Средства измерений температуры с диапазоном измерений от 0 °С до 50 °C и пределом допускаемой погрешности не более 0,5 °C.
2. Средства измерений давления, обеспечивающие измерение атмосферного давления в диапазоне от 80,0 до 106,7 кПа с пределом допускаемой погрешности не более 0,7 кПа.
3. Средства измерений относительной влажности, обеспечивающие измерение относительной влажности воздуха в диапазоне от 30 % до 90 % с пределом абсолютной погрешности не более 6 % в интервале значений температуры по «сухому» термометру от 10°С до 30 °C.
4. Все средства измерений должны быть внесены Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений и иметь действующие сроки поверки. Средства измерений подлежат поверке (калибровке) метрологическими службами, аккредитованными на право поверки (калибровки) СИ, в соответствии с нормативными документами, принятыми в РФ.
5. **ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ**
6. Получение нафты.

Используют аппаратуру и посуду, приведенную в ГОСТ 2177-99 или ГОСТ Р 57036-2016 или указанную ниже:

1. Колба для перегонки круглодонная из боросиликатного стекла вместимостью 1 дм3 с одним коротким горлышком и стеклянным шлифом 24/40.
2. Переходник Т-образный из боросиликатного стекла с боковым отводом под углом 75° со стеклянными шлифами 24/40.
3. Переходник для термометра из боросиликатного стекла с внутренним стеклянным шлифом 24/40.
4. Холодильник Либиха из боросиликатного стекла длиной 300 мм со стеклянными шлифами 24/40.
5. Устройство соединительное вакуумное из боросиликатного стекла с отводом под углом 105 °, со стеклянными шлифами 24/40.
6. Проволочные зажимы для стеклянных шлифов из нержавеющей стали.
7. Сосуд для ледяной бани (сосуд для охлаждения) вместимостью 4 дм3.
8. Медная трубка для теплообмена, охлаждающего воду холодильника.
9. Электронагревательный кожух объемом 1 дм3, с мощностью верхнего нагревательного элемента 140 Вт, нижнего нагревательного элемента – 380 Вт.

*Примечание: Допускается применять в качества электронагревательного кожуха другие устройства, имеющие такие же технические характеристики.*

1. Регуляторы нагрева для регулирования температуры верхнего и нижнего нагревательных элементов кожуха напряжением 120 В, силой тока 10 А.

Допускается при сборке стеклянного аппарата для перегонки применять аналогичные комплектующие.

1. Средства против бурного кипения кипелки – стеклянные шарики диаметром   
   3-5 мм или кусочки пористого материала, устойчивого в данной среде (пемза, керамика, триоксид алюминия).
2. Делительная воронка достаточной вместимости для промывки полученного объема нафты.
3. Цилиндр приемный из боросиликатного стекла достаточной вместимостью со стеклянным шлифом 24/40.
4. Допускается при условии не снижения точности определения использовать:

* при сборке стеклянного аппарата для перегонки (дистилляции) аналогичные комплектующие;
* в качестве электронагревательного кожуха другие устройства, имеющие такие же технические характеристики;
* другие приборы и средства измерения, в том числе автоматические, если их применение обеспечивает получение такой же фракции 204 °С, как и при использовании указанных выше приборов.

1. Пленка рентгенопрозрачная толщиной от 3 до 5 мкм для удержания образца в кювете, обеспечивающая низкое поглощение первичного и вторичного рентгеновского излучения. Допускается использовать любую пленку, химически устойчивую к воздействию образца и не содержащую хлор, например, полиэфирную, полипропиленовую, поликарбонатную или полиамидную.
2. Кюветы для образца.

Используют одноразовые или многоразовые кюветы, рекомендованные изготовителем спектрометра. Кюветы должны быть химически устойчивыми к испытуемому материалу.

1. Пипетки, дозаторы.

Для переноса жидкости допускается использовать любые подходящие по объему и химической устойчивости пипетки, в том числе дозаторы и одноразовые пластиковые пипетки Пастера.

1. **РЕАКТИВЫ**
2. Получение нафты.

Во всех испытаниях должны применяться химически чистые (х.ч.) реактивы.

1. Ацетон по ГОСТ 2768-84, не содержащий соединений хлора.

*Примечание: Осторожно. Чрезвычайно воспламеняем, может быть причиной пожара, опасен для здоровья.*

1. Калия гидроокись, раствор 1 моль/дм3 в дистиллированной или деионизированной воде.

*Примечание: Осторожно. Может вызвать сильные ожоги кожи.*

1. Вода.

Дистиллированная вода с удельной электрической проводимостью при 25 °С, не более   
0,25 мкСм/см.

1. Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76, проверенная на отсутствие ионов хлора по ГОСТ 12524-78.
2. Смазка вакуумная для герметизации шлифов и запорного крана, не содержащая хлор.
3. Серебро азотнокислое о ГОСТ 1277-75, раствор 0,1 моль/дм3.
4. Толуол, не содержащий соединений хлора.

*Примечание: Осторожно. Воспламеняем. Опасен для здоровья.*

1. Допускается использовать реактивы чистоты/квалификации не ниже х.ч.
2. Нефть с выходом фракции нк-204 °С от 15 до 30% масс. (по ГОСТ 2177-99) и с содержанием воды не более 0,5% масс. (по ГОСТ 2477-2014).
3. В случае невозможности использования нефти по п. 5.3.1.9 допускается применение модельной смеси («модельной нефти») следующего состава: 5% масс. нефраса С2-80/120 по ГОСТ 26377-84, 5% масс. эфира петролейного «чистый» 70/100 по  
   ТУ 2631-075-44493179-01, 5% масс. топлива ТС-1 по ГОСТ 10227-86, 85% масс. дизельного топлива ЕВРО, межсезонного, сорта Е, экологического класса К5, марки ДТ-Е-К5 по  
   ГОСТ 32511-2013.

Следует использовать реактивы квалификации х.ч.

1. Хлорбензол или другое растворимое в углеводородах соединение хлора для приготовления градуировочных образцов.
2. Внутренний стандарт - металлорганическое соединение висмута (например, октоат), растворимое в углеводородах. Допускается применять стандартные образцы висмута в углеводородах.
3. Белое минеральное масло с массовой долей хлора менее 1 млн-1 (ppm, мкг/г) или другой подходящий разбавитель, например, изооктан, содержащий менее 1 млн-1 (ppm, мкг/г) хлора. Если содержание хлора в разбавителе не сертифицировано, следует удостовериться в отсутствии детектируемого содержания хлора - интенсивность линии хлора при анализе разбавителя должна соответствовать содержанию менее 1 млн-1 (ppm, мкг/г).
4. Спирт этиловый ректификованный для очистки кювет.
5. Образец для учета дрейфа - керамический диск со стабильным во времени содержанием хлора, входящий в комплект спектрометра.
6. Реактивы и стандартные образцы должны быть укомплектованы паспортами с не истёкшим сроком годности.
7. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с метрологическими и (или) техническими характеристиками не хуже, чем у вышеперечисленных.
8. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с метрологическими и (или) техническими характеристиками не хуже, чем у выше перечисленных, в том числе импортного производства.
9. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ
10. Сущность методики состоит во введении навески смеси химических реагентов в нефть, перегонке нефти с целью получения фракции нафты. После этого в полученной фракции нафты определяется содержание хлорорганических соединений (массовой доли органических хлоридов).
11. Полученное значение общего хлора в нафте, в ppm, сравнивается со значением, полученным в ходе проведения холостого эксперимента. Холостой эксперимент заключается в добавлении в товарную нефть 1% масс. водного раствора соляной кислоты концентрации и товарной марки, применяемой в ОГ, отгонке нафты из получившейся смеси и определении содержания общего хлора в этой пробе фракции нефти, выкипающей до 204  С по методу В ГОСТ 52247-2021. По результатам сравнения полученного значения общего хлора во фракции нефти, выкипающей до 204  С, отогнанной из смеси тестируемых реагентов в товарной нефти, со значением во фракции нефти, выкипающей до 204  С, отогнанной из смеси холостого эксперимента, на основании критерия кратности увеличения численного значения общего хлора, устанавливается степень негативного влияния от техногенной генерации ХОС в отношении реагентов, проходящих тестирование. Нефть может применяться для последующего испытания со смесью реагентов только в случае получения массовой доли хлорорганических соединений (массовая доля органических хлоридов) в отогнанном образце нафты ниже измеряемого по методике диапазона (менее 2 ppm). На основании результата испытания пробы нефти со смесью химических реагентов делается вывод о техногенном образовании хлорорганических соединений (органических хлоридов), в результате химического взаимодействия химических реагентов между собой/с нефтью.
12. Получение фракции нефти, выкипающей до 204  С:

Готовят образец нефти с суммарным содержанием смеси химических реагентов 1 % масс. (по 0,5% масс. каждого). Перегоняют полученную смесь для получения нафты, фракции, выкипающей до 204 °С (400 °F).

Метод разгонки адаптирован из методики дистилляции нефтепродуктов по ASTM D86, или по ГОСТ Р 57036-2016, или по ГОСТ 2177-99.

Фракцию нефти, выкипающую до 204  С промывают щелочью и при необходимости промывку повторяют до полного удаления сероводорода. Фракцию нафты, не содержащую сероводород, промывают водой до полного удаления неорганических соединений хлора.

Метод устанавливает определение массовой доли хлорорганических соединений (массовой доли органических хлоридов) в промытой фракции нафты с использованием рентгено-флуоресцентной спектрометрии с использованием внутреннего стандарта.

В выделенную и подготовленную фракцию нафты вводят внутренний стандарт - раствор висмута в неполярном растворителе с массовой долей висмута 5000 млн-1 и помещают в пучок рентгеновских лучей, измеряют интенсивность пиков флуоресценции хлора и висмута методом полихроматической волнодисперсионной рентгеновской спектрометрии. Сравнивают отношение интенсивности пика хлора к интенсивности пика висмута с заранее подготовленной градуировочной кривой. Непосредственно перед проведением измерения наливают образец в две кюветы, закрывают пленкой и, последовательно помещая кюветы в спектрометр, проводят измерения. Регистрируют результаты измерения, полученные в двух кюветах. Рассчитывают результат единичного испытания как среднеарифметическое значение измерений, полученных последовательно в двух кюветах. Рассчитывают массовую долю хлорорганических соединений (массовую долю органических хлоридов) в нафте как среднеарифметическое значение двух единичных результатов испытаний.

1. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
2. При проведении измерений необходимо соблюдать требования охраны труда при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-2017, правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением в соответствии с Федеральными нормами и правилами в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91, иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88. Действия с растворами и пробами после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативными документами (ТУ, ГОСТ и т.п.) на используемые реактивы и материалы.
3. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА
4. К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лаборанты химического анализа, имеющие квалификационный разряд не ниже четвертого, инженеры-химики, освоившие данную методику и имеющие опыт работы в лаборатории.
5. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ
6. При выполнении измерений в помещении соблюдают следующие условия:

* температура окружающего воздуха от 15 °С до 30 °С;
* атмосферное давление от 85 до 105 кПа (630 -800 мм рт.ст.);
* относительная влажность воздуха не более 80 %.

1. Дополнительные требования к условиям измерений устанавливаются в соответствии с требованиями, регламентированными в технической документации к используемому оборудованию.
2. В помещениях, предназначенных для проведения измерений, должны быть обеспечены меры, исключающие внесения посторонних веществ, в том числе пыли в воздух рабочей зоны и вокруг лабораторного оборудования, а также паров кислот, щелочей органических растворителей. Помещения для выполнения испытаний содержатся в условиях полного отсутствия загрязнений, а также должна отсутствовать вибрация или иные факторы, влияющие на работу средств измерений, определение массы и объема.
3. При выполнении операций, предусмотренных методикой, следует руководствоваться общими указаниями по проведению испытаний, изложенными в ГОСТ 27025-86. Растворы готовят, руководствуясь ГОСТ 4517-2016.
4. ОТБОР ПРОБ
5. Пробы нефти и химических реагентов отбирают по ГОСТ 2517-2012 или ASTM D4057, ASTM D4177 или ГОСТ 31873-2012. Для сохранения летучих компонентов, присутствующих в некоторых образцах, не следует оставлять открытыми контейнеры с пробами.
6. Чтобы предотвратить потерю массовой доли хлорорганических соединений (массовой доли органических хлоридов) или загрязнение образца при открытии контейнера, рекомендуется по возможности испытывать образцы сразу после отбора проб.

*Примечание: Осторожно. Если пробу отбирают при температуре ниже комнатной, над образцом оставляют достаточное воздушное пространство для расширения при комнатной температуре.*

1. Перед началом испытания и взятием образца пробу в контейнере тщательно перемешивают.
2. ПОДГОТОВКА АППАРАТУРЫ К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ
3. **ПОДГОТОВКА АППАРАТУРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАФТЫ**
4. Всю стеклянную химическую посуду ополаскивают последовательно толуолом и ацетоном, затем сушат струей сухого газообразною азота. Взвешивают и записывают массу круглодонной колбы и приемного цилиндра. Собирают стеклянный аппарат для перегонки, герметизируют все шлифы смазкой (п. 4.3.1.5) и проволочными зажимами во избежание ослабления соединений.
5. Положение термометра регулируют в Т-образном переходнике таким образом, чтобы нижний конец капилляра был на уровне наивысшей точки нижней части внутренней стенки той части переходника, которая соединяется с холодильником.
6. Примечание - Схема, показывающая правильное положение термометра, приведена в ASTM D86, ГОСТ 2177-99 и ГОСТ Р 57036-2016.
7. Медной трубке придают форму змеевика, оставляя пространство в центре, чтобы установить внутри сосуда для охлаждения приемный цилиндр.
8. С помощью поливинилхлоридной (ПВХ) трубки один конец медного змеевика соединяют с источником воды, а другой присоединяют к нижнему отводу охлаждающей рубашки холодильника Либиха. Верхний отвод холодильника присоединяют к сливу воды. Сосуд для охлаждения заполняют смесью лед-вода и пускают воду в холодильник. Температуру холодильника поддерживают ниже 10 °С.
9. **ПОДГОТОВКА АППАРАТУРЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ**
   * 1. Перед каждым использованием очищают и сушат многоразовые кюветы для образца. Для каждого образца следует использовать новый, не применявшийся ранее, чистый отрезок пленки. Не следует прикасаться к внутренней поверхности кюветы, а также к натянутой на кювету пленке, т.к. загрязнения от отпечатков пальцев могут исказить результаты определения малых неличин массовой доли органических хлоридов. Складки на пленке, закрывающей образец в кювете, оказывают влияние на измеряемую интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения хлора, поэтому для получения достоверных результатов испытаний необходимо обеспечить равномерное и сильное натяжение пленки.
     2. Устанавливают и готовят к работе рентгенофлуоресцентный спектрометр в соответствии с рекомендациями изготовителя. Включают спектрометр и выдерживают для стабилизации работы его электронных компонентов.
     3. Градуировка.
10. Приготовление градуировочных растворов и образцов.
11. Приготовление градуировочных растворов (ГР-1 -ГР-6).

Готовят градуировочные растворы (ГР-1 -ГР-6) разбавлением хлорсодержащего реактива  
(п. 4.3.3.1), используя не содержащее хлора белое минеральное масло (п. 4.3.3.3) или другой подходящий разбавитель. Предварительно следует рассчитать массовую долю хлора в хлорсодержащем реактиве и готовить градуировочные растворы с учетом этого значения. При необходимости можно приготовить промежуточный раствор хлорсодержащего реактива в разбавителе с массовой долей хлора 200 млн-1 (ppm, мкг/г), а градуировочные растворы готовить путем дальнейшего разбавления приготовленного промежуточного раствора. Все реактивы, используемые для градуировки, должны быть получены из надежного источника.

Рекомендуемые величины массовой доли хлора в градуировочных растворах приведены в Таблице 2.

**Таблица 2**

**Массовые доли хлора в градуировочных растворах**

|  |  |
| --- | --- |
| **ШИФР ГРАДУИРОВОЧНОГО РАСТВОРА** | **МАССОВАЯ ДОЛЯ ХЛОРА В ГРАДУИРОВОЧНОМ РАСТВОРЕ, МЛН-1 (PPM, МКГ/Г)** |
| ГР-1 | 0 (разбавитель без добавления хлора) |
| ГР-2 | 2 |
| ГР-3 | 5 |
| ГР-4 | 10 |
| ГР-5 | 20 |
| ГР-6 | 30 |

1. При вычислении массовой доли хлора в приготовленных градуировочных растворах *С*Cl, млн-1 (ppm, мкг/г), следует учитывать возможное содержание хлора в разбавителе по формуле

*СCl* = ,

где:

*М*хср – масса хлорсодержащего реактива, г;

*С*хср – массовая доля хлора в хлорсодержащем реактиве, млн-1 (ppm, мкг/г);

*М*разб – масса разбавителя, г;

*С*разб – массовая доля хлора в разбавителе, млн-1 (ppm, мкг/г).

1. Приготовление раствора висмута в белом минеральном масле.

Для приготовления раствора с массовой долей висмута 5000 млн-1 (ppm, мкг/г) растворяют навеску металлорганического соединения висмута (п. 4.3.3.2) в навеске белого минерального масла. Рассчитывают величину навески металлорганического соединения висмута, исходя из массовой доли висмута в этом соединении, а также необходимой общей массы приготовляемого раствора.

1. Допускается использовать имеющиеся в продаже градуировочные растворы с величинами массовой доли хлора, соответствующими значениям, приведенным в таблице 1. Если такие растворы уже содержат внесенный внутренний стандарт (п. 4.3.3.2), при их использовании стадию добавления внутреннего стандарта (п. 10.3.3.1.5) пропускают.
2. Приготовление градуировочных образцов (ГО-1 - ГО-6).

Добавляют в каждый градуировочный раствор массой не менее (10,00±0,01) г навеску внутреннего стандарта (раствор органического соединения висмута в минеральном масле по п. 10.3.3.1.3). Масса навески внутреннего стандарта, г, равна произведению 0,1 на массу градуировочного раствора, г, используемого для приготовления градуировочного образца.

1. Хранят градуировочные образцы в темном прохладном месте в герметично закрытой таре.
2. Измеряют интенсивность аналитической линии хлора и висмута каждого градуировочного образца по процедурам, изложенным в разделе 11.3. Полученные данные используют для построения градуировочной характеристики.
3. Строят градуировочную характеристику, используя программное обеспечение и алгоритмы, предоставленные изготовителем оборудования. Градуировочная зависимость обычно имеет следующий вид:

*CCl* = *k*1\* + *k*0,

где:

*CCl* – массовая доля хлора (органического хлора), млн-1 (ppm, мкг/г);

*k1, k0* – коэффициенты градуировочной завивимости;

*ICl* – интенсивность аналитической линии хлора, импульс/с;

*IBi* - интенсивность аналитической линии висмута, импульс/с.

1. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ
2. **ПОЛУЧЕНИЕ НАФТЫ**
3. В первую очередь проводят испытание для образца нефти без добавления смеси химических реагентов (холостое испытание).

В случае получения массовой доли хлорорганических соединений (массовой доли органических хлоридов) в отогнанном образце нафты ниже измеряемого по методике диапазона (менее 2 ppm) образец нефти считается пригодным для проведения испытания с добавлением смеси химических реагентов.

В случае получения иного результата холостого испытания необходимо заменить образец нефти на соответствующий данному требованию.

1. Проведение холостого испытания нефти.

Во взвешенную круглодонную колбу помещают 400 г нефти. Допускается использовать другую массу образца нефти при условии отбора достаточного количества нафты для последующих операций.

Для холостого испытания должна использоваться та же проба нефти, что и для эксперимента со смесью реагентов.

1. В колбу помещают 5-6 кипелок (п. 4.2.1.11) и присоединяют к аппарату для перегонки. Вокруг колбы помещают электронагревательный кожух и укрепляют снизу.

Электронагревательный кожух присоединяют к регуляторам нагрева. Включают нагрев и начинают перегонку до температуры 204 °С с учетом поправки шкалы термометра и поправки на барометрическое давление.

Нагрев регулируют так, чтобы скорость перегонки составляла приблизительно 5 см3/мин.

При температуре 204 °С перегонку заканчивают, отсоединяют и удаляют приемный цилиндр. Отключают регуляторы температуры и снимают с колбы нагревательный кожух. Взвешивают приемный цилиндр с дистиллятом и записывают массу с точностью до 0,1 г.

1. Прецизионность методов определена только при применении ртутных стеклянных термометров. При применении альтернативных устройств измерения температуры их показания должны быть такими же, как и у ртутных термометров, так как альтернативные устройства измерения температуры могут показывать значения температуры с запаздыванием по сравнению с ртутными стеклянными термометрами, что следует учитывать при установлении выхода фракции нафты и момента окончания перегонки.
2. Полученную фракцию нафты переносят из приемного цилиндра в делительную воронку и промывают три раза равными объемами раствора гидроокиси калия 1 моль/дм3. После этого нафту промывают три раза равными объемами воды. Объем, взятый на одну промывку, равен объему полученной фракции нафты.

Раствор гидроокиси калия удаляет сероводород, а вода удаляет следы неорганических хлоридов, присутствующих в сырой нефти или растворе щелочи, как загрязняющие примеси.

После завершения промывок фракцию нафты фильтруют, чтобы удалить оставшуюся воду, собирают в чистый стеклянный сосуд с притертой пробкой и определяют массовую долю хлорорганических соединений (массовую долю органических хлоридов) рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектрометрией.

1. Определяют плотность нафты при комнатной температуре, взвешивая 10,0 см3 в мерной колбе вместимостью 10 см3. Значение массы округляют до 0,1 г.
2. Проводят испытание полученного образца нафты в соответствии с изложенным методом.
3. Приготовление образца нефти со смесью химических реагентов.

В случае получения удовлетворительного результата при проведении холостого испытания используют данный образец нефти для испытания с добавлением смеси химических реагентов.

1. Для смеси нефтерастворимых реагентов:

Во взвешенную круглодонную колбу помещают по 2 г каждого химического реагента и 396 г нефти (п. 4.3.1.8) или модельной нефти (п. 4.3.1.9). Допускается использовать другую массу образцов нефти и химических реагентов с учетом того, что должна использоваться та же общая масса образца, что и для холостого испытания, а дозировка смеси реагентов должна составлять 1 % масс. Полученную смесь тщательно перемешивают, аккуратно взбалтывая содержимое колбы в течение 1 минуты.

1. Для смеси водорастворимых реагентов:

Во взвешенную круглодонную колбу помещают по 2 г каждого химического реагента и 396 г нефти (п. 4.3.1.8) или модельной нефти (п. 4.3.1.9). Допускается использовать другую массу образцов нефти и химических реагентов с учетом того, что должна использоваться та же общая масса образца, что и для холостого испытания, а дозировка смеси реагентов должна составлять 1 % масс. Полученную смесь тщательно перемешивают, аккуратно взбалтывая содержимое колбы в течение 1 минуты.

Для реагентов, содержащих в своем составе воду, может наблюдаться нестабильность перегонки при использовании нефти по п. 4.3.1.8, что требует дополнительной осторожности при проведении испытаний. Для таких реагентов рекомендуется проведение испытания с использованием модельной нефти по п. 4.3.1.9 и (или) изменение соотношения смесь реагентов/нефть (модельная нефть). При этом минимальная дозировка одного реагента составляет 0,5 % масс.

1. Для смеси водорастворимых реагентов твердой товарной формы:

Готовят раствор каждого исследуемого реагента в воде с концентрацией 300 г/л в количестве, достаточном для выполнения испытаний. В случае более низкой растворимости реагента в воде готовят раствор с максимальной концентрацией при 20±4 °С.

Во взвешенную круглодонную колбу помещают по 2 г каждого водного раствора химического реагента и 396 г нефти (п. 4.3.1.8) или модельной нефти (п. 4.3.1.9). Допускается использовать другую массу образцов нефти и химического реагента с учетом того, что должна использоваться общая масса образца, что и для холостого испытания, а дозировка смеси реагентов должна составлять 1 % масс. Полученную смесь тщательно перемешивают, аккуратно взбалтывая содержимое колбы в течение 1 минуты.

Для растворов реагентов твердой товарной формы может наблюдаться нестабильность перегонки при использовании нефти по п. 4.3.1.8, что требует дополнительной осторожности при проведении испытаний. Для таких реагентов рекомендуется проведение испытания с использованием модели нефти по п. 4.3.1.9 и (или) изменение соотношения реагент/нефть (модель нефти). При этом минимальная дозировка реагента составляет 0,5 % масс.

1. Для смеси полимерных суспензионных реагентов и твердых веществ, используемых как нерастворимые осадки:

Во взвешенную круглодонную колбу помещают по 2 г каждого химического реагента и 396 г нефти (п. 4.3.1.8) или модельной нефти (п. 4.3.1.9). Допускается использовать другую массу образцов нефти и химического реагента с учетом того, что должна использоваться та же общая масса образца, что и для холостого испытания, а дозировка смеси реагентов должна составлять 1 % масс. Полученную смесь тщательно перемешивают, аккуратно взбалтывая содержимое колбы в течение 1 минуты.

1. Проведение испытания со смесью реагентов.

Проводят испытания образца нефти со смесью химических реагентов, приготовленного по  
п. 11.1.7, аналогично холостому (п. 11.1.3-11.1.6).

1. В первую очередь проводится испытание образца нафты, полученного в ходе холостого испытания. В случае получения результата «менее 2 ppm» проводится испытание образца нефти с добавлением смеси химических реагентов.
2. Смешивают пробу свежеотогнанной и промытой нафты массой не менее (10,00±0,01) г с навеской внутреннего стандарта (10.3.3.1.3) массой, равной произведению 0,1 на массу градуировочного раствора, г, используемого для приготовления градуировочного образца.
3. Подготовленную пробу нафты с введенным внутренним стандартом (п. 12.3.2) помещают в кювету согласно инструкции на конкретный спектрометр.
4. После заполнения кюветы следует убедиться в отсутствии подтекания образца, при его обнаружении следует взять новую кювету и заполнить ее новой порцией образца. Испытание проводят в течение короткого времени после заполнения кюветы.

От каждой подготовленной по п. 10.3.2 пробы нафты готовят два образца (кюветы). Образцы контроля качества следует готовить точно таким же образом, как образцы неизвестного состава.

1. Устанавливают кюветы с пробой в спектрометр (в пучок первичного излучения) в соответствии с инструкцией изготовителя.
2. Вместе с двумя образцами пробы устанавливают образец для учета дрейфа. Учитывают дрейф автоматически, используя программное обеспечение спектрометра.
3. Измерение интенсивности аналитических линий хлора, серы и висмута, а также вычисление массовой доли органических хлоридов проводят автоматически, используя программное обеспечение спектрометра.
4. Если содержание серы в образце нафты превышает 0,5% масс., рекомендуется применять корректировку результатов определения массовой доли органических хлоридов на содержание серы, которую проводят автоматически, используя программное обеспечение спектрометра.
5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ
6. **ПОЛУЧЕНИЕ НАФТЫ**
7. Выход фракций нафты *f*, % масс. вычисляют по формуле:

*f* = *m*н/*m*с\*100,

где:

*m*н – масса собранной фракции нафты, г;

*m*с – масса перегоняемого образца, г.

1. Плотность ρ, г/см3, вычисляют по формуле:

*ρ* = *m*/*V,*

где:

*m* – масса образца, г;

*V* – объем образца, см3.

1. Вычисляют массовую долю хлорорганических соединений (массовую долю органических хлоридов) в нафте (*Х*хол, млн-1 (ppm, мкг/г)) и в пробе нафты, полученной из нефти с добавлением смеси химических реагентов (*Х*реаг i, млн-1 (ppm, мкг/г)) в нафте автоматически по градуировочной характеристике.
2. В случае получения результата «менее 2 ppm» для холостой пробы (*Х*хол) проводится испытание образца нефти с добавлением смеси химических реагентов.

При получении результата измерений равного или более 2 ppm для испытания смеси химических реагентов необходимо использовать другой образец нефти (или «модель нефти»).

1. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух последовательных определений пробы со смесью химических реагентов (Х̅реаг), полученных в условиях повторяемости, для которых выполняется условие приемлемости:

| *Х*реаг1 – *Х*реаг2 | ≤ r *x̅*реаг,

где:

*Х*реаг1, *Х*реаг2 – результаты определения в условиях повторяемости, млн-1 (ppm, мкг/г);

r *x̅*реаг – значение предела повторяемости, ppm (Таблица 1).

Если условие повторяемости не выполняется, повторяют испытание.

1. На основании полученного значения *X̅*pear определяют присутствие и массовую долю хлорорганических соединений (массовую долю органический хлоридов), образованных техногенно в результате взаимодействия химических реагентов между собой/с нефтью.

В случае получения результата «менее 2 ppm» делается вывод об отсутствии хлорорганических соединений (органический хлоридов), образованных техногенно в результате взаимодействия химических реагентов между собой/с нефтью.

В случае получения результата, равного или более 2 ppm, делается вывод о присутствии хлорорганических соединений (органический хлоридов), образованных техногенно в результате взаимодействия химических реагентов между собой/с нефтью, при этом массовую долю хлорорганических соединений (органический хлоридов), млн-1 (ppm, мкг/г) можно рассчитать по формуле:

*Z* = ,

где:

*X̅*реаг – среднее значение массовой доли хлорорганических соединений в нафте со смесью химических реагентов, млн-1 (ppm, мкг/г);

*f* – выход фракции нафты, % масс.

*y* – дозировка химических реагентов в смеси с нефтью, % масс.

Для водорастворимых реагентов твердой товарной формы массовая доля ХОС, млн-1 (ppm, мкг/г), в смеси химических реагентов рассчитывается по формуле:

W = ,

где:

X̅реаг – среднее значение массовой доли хлорорганических соединений в нафте со смесью химических реагентов, млн-1 (ppm, мкг/г);

*f* – выход фракции нафты, % масс.;

*y* – дозировка химических реагентов в смеси с нефтью, % масс.;

*a* – концентрация реагентов в растворе, г/дм3;

*ρ* – плотность раствора химических реагентов, г/см3.

1. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ
2. Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики проводят, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности рутинного анализа с изменяющимися факторами «время» и «оператор» по п. 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и показателя правильности по п. 5.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Проверку стабильности выполняют с применением контрольных карт Шухарта.
3. Периодичность контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории. Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.
4. При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.