



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01N 21/64 (2023.05); G01N 30/02 (2023.05)

(21)(22) Заявка: 2023105600, 10.03.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.03.2023Дата регистрации:  
23.06.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.03.2023

(45) Опубликовано: 23.06.2023 Бюл. № 18

Адрес для переписки:

423462, Респ. Татарстан, г. Альметьевск, ул.  
Тельмана, 88, Баров Юрий Николаевич

(72) Автор(ы):

Фархутдинов Ильдар Зуфарович (RU),  
Камышников Антон Геннадьевич (RU),  
Береговой Антон Николаевич (RU),  
Заиров Рустэм Равилевич (RU),  
Довженко Алексей Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Публичное акционерное общество  
"Татнефть" имени В.Д. Шашина (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2301409 С2, 20.06.2007. ТЮТЯЕВ  
А.В, КОМАРОВА О.Д. "ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
КОНЦЕНТРАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ  
ТРАССЕРОВ В ПЛАСТОВОЙ  
ЖИДКОСТИ", ТРУДЫ  
ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-  
ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
"АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И  
ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ В  
НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ", САМАРА,  
2021. ЕВГЕНЬЕВ М.И., ЕВГЕНЬЕВА И.И.,  
СОПИН В.Ф., ИСМАИЛОВА Р.Н.,  
МИНУЛЛИН Р.М. (см. прод.)(54) Способ детектирования флуоресцентных и спиртовых трассеров при их совместном присутствии в  
пластовых водах при проведении трассерных межскважинных исследований

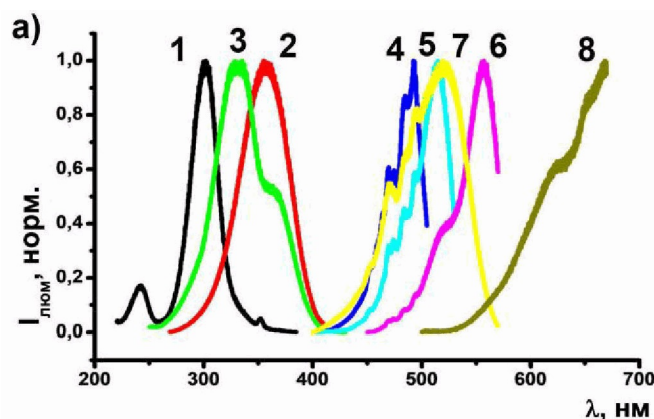
(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии и может быть использовано в области нефтяной промышленности, в частности при исследовании скважин и межскважинного пространства. Способ детектирования флуоресцентных и спиртовых трассеров при их совместном присутствии в пластовых водах при проведении трассерных межскважинных исследований, включающий анализ композиции из индикаторов для геофизических исследований в пластовой воде при их совместном присутствии, отделение исследуемой пробы пластовой воды от нефти, очистку пробы от мелкодисперсных и

органических примесей путём осветления коагулянтом в щелочной среде и центрифугирования, разделение пробы на несколько порций, добавление в каждую порцию пробы дополнительных реагентов для улучшения качества проводимого анализа, проведение последовательного количественного анализа композиции из индикаторов в образованных порциях пробы методами флуоресцентной спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Композиция индикаторов состоит из сульфосалициловой кислоты, 4-метилумбеллиферона, тинопала CBS-х,

флуоресцеина натрия, эозина Б, родамина С, сафранина Т, метиленового синего, моноэтаноламина, диэтаноламина, пропиленгликоля, 2-этоксиэтанола, этиленгликоля, диэтиленгликоля, изопропанола, глицерина, при этом флуоресцентные трассеры анализируют при рН среды, в которой они проявляют наиболее интенсивные свойства люминесценции с учётом пересечения спектров люминесценции трассеров с близким

расположением пиков эмиссии, а трассеры на основе спиртов с широким диапазоном температур кипения 82,4 - 290°C анализируют при оптимальном подборе условий скорости потока газа-носителя и развёртки температуры колонки хроматографа. Техническим результатом является повышение точности количественного определения трассеров и уменьшение погрешности снятия спектров. 2 ил., 3 табл.



Фиг. 1

(56) (продолжение):

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ТРАССЕРОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ, ВЕСТНИК КАЗАНСКОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА, N 10, 2014. RU 2275619 С2, 27.04.2006.**

RU 2798683 C1

RU 2798683 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

G01N 21/64 (2023.05); G01N 30/02 (2023.05)

(21)(22) Application: 2023105600, 10.03.2023

(24) Effective date for property rights:  
10.03.2023Registration date:  
23.06.2023

Priority:

(22) Date of filing: 10.03.2023

(45) Date of publication: 23.06.2023 Bull. № 18

Mail address:

423462, Resp.Tatarstan, g. Almetevsk, ul. Telmana,  
88, Barov Yuriy Nikolaevich

(72) Inventor(s):

Farkhutdinov Ildar Zufarovich (RU),  
Kamyshnikov Anton Gennadevich (RU),  
Beregovoi Anton Nikolaevich (RU),  
Zairov Rustem Ravilevich (RU),  
Dovzhenko Aleksei Pavlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Publichnoe aktsionernoe obshchestvo «Tatneft»  
imeni V.D. Shashina (RU)

## (54) METHOD FOR DETECTING FLUORESCENT AND ALCOHOL TRACERS IN THEIR JOINT PRESENCE IN FORMATION WATERS DURING TRACER INTERWELL SURVEYS

(57) Abstract:

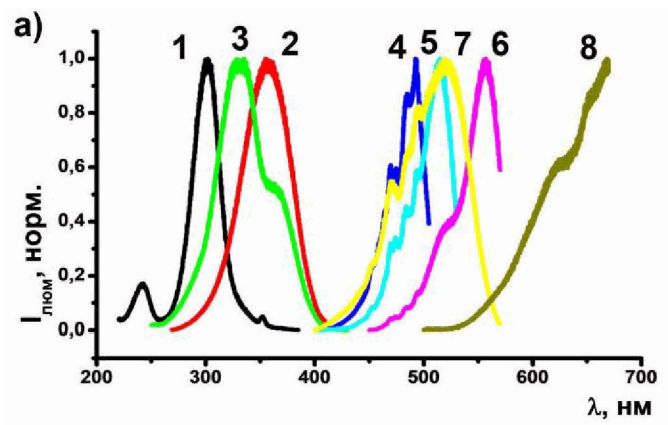
FIELD: analytical chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in the field of the oil industry, in particular in the study of wells and interwell space. A method for detecting fluorescent and alcohol tracers in their joint presence in formation waters during tracer cross-well surveys, including analysis of a composition of indicators for geophysical surveys in formation water with their joint presence, separation of the studied sample of formation water from oil, purification of the sample from fine and organic impurities by clarification with a coagulant in an alkaline medium and centrifugation, dividing the sample into several portions, adding additional reagents to each portion of the sample to improve the quality of the analysis, carrying out sequential to quantitative analysis of the composition of indicators in the formed portions of the sample using fluorescence spectroscopy methods and chromato-mass spectrometry. The indicator composition consists of sulfosalicylic acid, 4-

methylumbelliferone, tinopal CBS-x, sodium fluorescein, eosin B, rhodamine C, safranin T, methylene blue, monoethanolamine, diethanolamine, propylene glycol, 2-ethoxyethanol, ethylene glycol, diethylene glycol, isopropanol, glycerine, whereas fluorescent tracers are analysed at the pH of the medium in which they exhibit the most intense luminescence properties, taking into account the intersection of the luminescence spectra of tracers with a close arrangement of emission peaks, and tracers based on alcohols with a wide boiling temperature range of 82.4 - 290°C are analysed under optimal conditions for the flow rate of the carrier gas and the temperature sweep of the chromatograph column.

EFFECT: increased accuracy of the quantitative determination of tracers and reduced error in taking spectra.

1 cl, 2 dwg, 3 tbl



Фиг. 1

R U 2 7 9 8 6 8 3 C 1

R U 2 7 9 8 6 8 3 C 1

Изобретение относится к аналитической химии и может быть использовано в области нефтяной промышленности, в частности при исследовании скважин и межскважинного пространства при разработке нефтяных месторождений для количественного определения шестнадцати трассеров (сульфосалициловая кислота, 4-метилумбеллиферон, тинопал CBS-х, флуоресцеин натрия, эозин Б, родамин С, сафранин Т, метиленовый синий, моноэтаноламин, диэтаноламин, пропиленгликоль, 2-этоксиэтанол, этиленгликоль, диэтиленгликоль, изопропанол, глицерин) в пластовых водах с использованием минимального количества шагов пробоподготовки и методов анализа.

На данный момент известна методика определения концентраций трассеров при совместном присутствии (флуоресцеин натрия, роданид калия, карбамид) в пластовых водах с использованием градуировочного эксперимента и применением спектрофотометрического анализа (патент RU № 2275619, МПК G01N 21/17, опубл. 27.04.2006 г., Бюл. № 12). Проба пластовой воды отделяется от нефти в делительной воронке и очищается от мелкодисперсных твердых примесей с помощью бумажных фильтров. Осветление пробы происходит при добавлении коагулянта и щелочи, а затем центрифугированием удаляют образовавшиеся твердые частицы. Далее проба делится на несколько равных частей по количеству исследуемых трассеров. В каждую порцию вводятся дополнительные реагенты и фиксированные добавки для повышения точности анализа при совместном присутствии трассеров. В результате трех оптических измерений итерполяционным методом каждой части пробы получают данные о количественном содержании трассеров в них. Техническим результатом является повышение точности оптических измерений в нелинейной области зависимости сигнала от концентрации за счет линейризации участка зависимости в точке измерения между двумя фиксированными добавками.

Недостатком данного метода является необходимость знания о приблизительной концентрации трассера в пробе для добавления точных количеств фиксированных добавок, а также малое количество трассеров, количественно определяемых при совместном присутствии.

Еще один способ определения концентрации трассеров (флуоресцеин натрия, нитрат калия, роданид калия и карбамид) при их совместном присутствии в пробе пластовой воды из нефтеперерабатывающей скважины (патент RU № 2301409, МПК G01J 3/00, опубл. 20.06.2007 г., Бюл. № 17). Проба пластовой воды отделяется от нефти физическим способом, фильтруется для удаления твердых примесей и осветляется с помощью агентов-коагулянтов в щелочной среде с последующим центрифугированием до исчезновения видимой опалесценции. Проба делится на несколько равных частей по количеству трассеров. Количественное определение трассеров в каждой пробе проводится с помощью трех оптических измерений: одно измерение для подготовленной пробы, а два других для модельных растворов, искусственно приготовленных из пластовой воды с фиксированным добавлением флуоресцеина натрия в количестве, как и в исследуемой пробе, и определяемых трассеров.

Техническим результатом является повышение точности количественного определения всех трассеров за исключением флуоресцеина натрия, а также уменьшение погрешности снятия спектров за счет вычитания его сигнала.

Недостатком данного метода является долгая подготовка модельных растворов, отсутствие методики количественного определения флуоресцеина натрия при совместном присутствии с другими трассерами в исходной пробе, а также малое количество трассеров, количественно определяемых при совместном присутствии.

Наиболее близким по технической сущности является способ проведения анализа

пластовой воды, включающей в себя композицию из девяти трассеров: флуоресцеина натрия, родамина С, тиомочевины, карбамида, роданида аммония, нитрата натрия, изопропанола, пропанола, и трет-бутанола (патент RU № 2762994, МПК G01N 21/17, опубл. 04.11.2020 г., Бюл. № 36). Данный способ анализа включает отделение

5 исследуемой пробы пластовой воды от нефти, осветление фильтрацией через гидрофильный мембранный фильтр, разделение индикаторов, пропусканием пробы через гидрофобизированный силикагель с привитыми октальными группами С8, разделение элюата на порции, добавление соответствующих реагентов для анализа ионных индикаторов и измерение поглощения при характеристических для каждого индикатора

10 длинах волн, количественное определение флуоресцеина натрия и родамина С люминесцентным методом проводят путем их десорбции с сорбента смесью метанола с водой в объемном соотношении 80:20, добавляют боратный буфер с рН = 9,18 и проводят измерения, алифатические спирты определяют газохроматографическим методом путем анализа паровой фазы с добавлением высаливателя. Количественное

15 определение отдельных индикаторов проводят по отдельно построенной градуировке на пластовой воде, не содержащей индикаторы.

Недостатками способа являются длительность и сложность реализации проведения анализа из-за большого количества шагов пробоподготовки, а также малое количество совместно определяемых трассеров, что ограничивает возможность применения данного

20 способа при анализе крупных нефтегазовых месторождений.

В настоящее время для исследования строения пласта и проведения соответствующих геофизических испытаний требуется одновременное использование большего числа индикаторов (обычно 12-16).

Сущностью заявленного изобретения является разработка простого, чувствительного

25 и селективного способа количественного определения шестнадцати трассеров (сульфосалициловая кислота, 4-метилумбеллиферон, тинопал CBS-х, флуоресцеин натрия, эозин Б, родамин С, сафранин Т, метиленовый синий, моноэтаноламин, диэтаноламин, пропиленгликоль, 2-этоксиэтанол, этиленгликоль, диэтиленгликоль, изопропанол, глицерин) в пластовых водах с использованием минимального количества

30 шагов пробоподготовки и методов анализа.

Способ детектирования флуоресцентных и спиртовых трассеров при их совместном присутствии в пластовых водах при проведении трассерных межскважинных исследований, включающий анализ композиции из индикаторов для геофизических исследований в пластовой воде при их совместном присутствии, отделение исследуемой

35 пробы пластовой воды от нефти, очистку пробы от мелкодисперстных и органических примесей путём осветления коагулянтном в щелочной среде и центрифугирования, разделение пробы на несколько порций, добавление в каждую порцию пробы дополнительных реагентов для улучшения качества проводимого анализа, проведение последовательного количественного анализа композиции из индикаторов в

40 образованных порциях пробы методами флуоресцентной спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Новым является то, что композиция индикаторов состоит из сульфосалициловой кислоты, 4-метилумбеллиферона, тинопала CBS-х, флуоресцеина натрия, эозина Б, родамина С, сафранина Т, метиленового синего, моноэтаноламина, диэтаноламина,

45 пропиленгликоля, 2-этоксиэтанола, этиленгликоля, диэтиленгликоля, изопропанола, глицерина, при этом флуоресцентные трассеры анализируют при рН среды, в которой они проявляют наиболее интенсивные свойства люминесценции с учётом пересечения спектров люминесценции трассеров с близким расположением пиков эмиссии, а трассеры

на основе спиртов с широким диапазоном температур кипения 82,4 - 290 °С анализируют при оптимальном подборе условий скорости потока газа-носителя и развёртки температуры колонки хроматографа.

Технический результат данного изобретения заключается в использовании на стадии анализа свойства аддитивности сигналов флуоресценции трассеров на основе флуоресцентных красителей, а также в подборе оптимальных условий анализа трассеров на основе спиртов методом газовой хромато-масс-спектрологии с применением программируемой развёртки температуры, при которой возможно одновременное определение как низкокипящих, так и высококипящих полярных органических соединений, что позволяет просто, без дополнительных затрат на пробоподготовку проводить одновременное определение восьми флуоресцентных и восьми полярных органических трассеров в одной пробе с сохранением точности проводимых исследований на приемлемом уровне и использованием только двух методов анализа.

На фиг. 1 показаны спектры возбуждения трассеров 1-8 согласно нумерации в таблице 1.

На фиг. 2 показаны эмиссии трассеров 1-8 согласно нумерации в таблице 1.

#### **Пример конкретного выполнения способа**

В рамках данного способа для анализа флуоресцентных индикаторов используется флуоресцентный спектрофотометр Hitachi\_F-7000, для анализа спиртов используется Хромато-масс-спектрометр GCMS 2010 Plus Shimadzu (Япония) с использованием неполярной капиллярной колонки «Zebtron» (30 м - длина, 0,25мм - диаметр, толщина слоя фазы - 1 мкм, газ-носитель - гелий) и электронной ионизацией образцов. Идентификация компонентов проводится с использованием библиотеки масс-спектров NIST-11, включающей 212961 индивидуальных соединений.

Предложенный способ анализа проб пластовой воды осуществляют следующим образом.

Пробу пластовой воды, содержащую композицию из шестнадцати трассеров (сульфосалициловой кислоты, 4-метилумбеллиферона, тинопала CBS-х, флуоресцеина натрия, эозина Б, родамина С, сафранина Т, метиленового синего, моноэтаноламина, диэтаноламина, пропиленгликоля, 2-этоксиэтанола, этиленгликоля, диэтиленгликоля, изопропанола, глицерина) подвергают первичной очистке от механических примесей методом фильтрации через бумажный фильтр (синяя лента). Далее проводят осветление пробы при помощи коагулянта FeCl<sub>3</sub> в щелочной среде. Полученный раствор проходит фильтрацию, отстаивается в течение суток и проходит повторную фильтрацию перед дальнейшим анализом.

Количественное определение отдельных индикаторов проводят по группам с использованием предварительно построенной градуировки на пластовой воде, не содержащей индикаторы.

Градуировку флуоресцентных трассеров, как и их определение, проводят при рН среды, соответствующей наиболее интенсивной люминесценции исследуемого трассера.

4-метилумбеллиферон, флуоресцеин натрия, сафранин Т, родамин С, метиленовый синий лучше определяются в щелочной среде при рН ≈ 9; сульфосалициловая кислота, тинопал CBS-х, эозин Б - в нейтральной, а сафранин Т - в кислой. Определение интенсивности люминесценции проводят с использованием прибора Hitachi\_F-7000, сохраняя настройки прибора, такие как: мощность источника света и щели монохроматоров, между градуировкой и испытанием для определяемого трассера одинаковыми. По градуировке определяют коэффициенты в линейной зависимости интенсивности люминесценции индикатора от его концентрации:

$$y = a \cdot x + b, \quad (1),$$

где  $y$  - сигнал спектрофотометра или хроматографа;

$x$  - концентрация исследуемого индикатора  $C_i$ , г/дм<sup>3</sup>;

$a$  и  $b$  - коэффициенты градуировочной зависимости.

Для построения градуировочных зависимостей используется вода средней минерализации с массовой долей соли 10 % и ситуативно модулируемой рН при помощи буфера на основе глицина.

Результаты градуировки приборов (№ 1) для отдельных трассеров приведены в таблице 1.

| Таблица 1 - Результаты градуировки приборов для шестнадцати трассеров |                           |  |  |  |  |
|---|---------------------------|--|--|--|--|
| №   | Наименование трассера     | Коэффициенты градуировочной зависимости № 1                  |  | Коэффициенты градуировочной зависимости № 2                        |  |
|   |                           | $a_I \pm \Delta a_I$<br>( $\lambda_{ex}; \lambda_{em}; pH$ ) | $b_I \pm \Delta b_I$<br>( $\lambda_{ex}; \lambda_{em}; pH$ ) | $a_{II} \pm \Delta a_{II}$<br>( $\lambda_{ex}; \lambda_{em}; pH$ ) | $b_{II} \pm \Delta b_{II}$<br>( $\lambda_{ex}; \lambda_{em}; pH$ ) |
| 1   | Сульфосалициловая кислота | $4,23 \cdot 10^7$<br>(300; 400; 7)                           | 111,5  | $1,02 \cdot 10^6$<br>(330; 450; 9)                                 | 351  |
| 2   | Тинопал                   | $1,98 \cdot 10^8$<br>(360; 410; 7)                           | 330  | $0,94 \cdot 10^8$<br>(330; 450; 9)                                 | 349  |
| 3   | 4-метилумбеллиферон       | $0,808 \cdot 10^8$<br>(330; 450; 9)                          | 348  | $0,75 \cdot 10^6$<br>(360; 410; 7)                                 | 325  |
| 4   | Флуоресцеин               | $8,34 \cdot 10^8$<br>(490; 513; 9)                           | 123  | -  | -  |
| 5   | Эозин Б                   | $2,02 \cdot 10^8$<br>(515; 535; 7)                           | 142  | $0,97 \cdot 10^7$<br>(518; 587; 3)                                 | 115  |
| 6   | Родамин С                 | $2,74 \cdot 10^8$<br>(555; 580; 9)                           | 113  | $7,07 \cdot 10^7$<br>(518; 587; 3)                                 | 110  |
| 7   | Сафранин Т                | $1,31 \cdot 10^7$<br>(518; 587; 3)                           | 112  | $1,93 \cdot 10^6$<br>(555; 580; 9)                                 | 111  |
| 8   | Метиленовый синий         | $0,74 \cdot 10^7$<br>(666; 687; 9)                           | 100  | -  | -  |
| 9   | Пропиленгликоль           | $2,89 \cdot 10^7$<br>(-; ; 7)                                | 244<br>(-; ; 7)  | -  | -  |
| 10  | Диэтаноламин              | $1,15 \cdot 10^7$<br>(-; ; 7)                                | 161<br>(-; ; 7)  | -  | -  |
| Продолжение таблицы 1   |                           |  |  |  |  |
| 11  | Диэтиленгликоль           | $1,83 \cdot 10^7$<br>(-; ; 7)                                | 192<br>(-; ; 7)  | -  | -  |
| 12  | Этиленгликоль             | $2,23 \cdot 10^7$<br>(-; ; 7)                                | 213<br>(-; ; 7)  | -  | -  |
| 13  | Пропанол                  | $3,16 \cdot 10^7$<br>(-; ; 7)                                | 516<br>(-; ; 7)  | -  | -  |
| 14  | Изопропанол               | $9,34 \cdot 10^7$<br>(-; ; 7)                                | 232<br>(-; ; 7)  | -  | -  |
| 15  | Глицерин                  | $3,59 \cdot 10^7$<br>(-; ; 7)                                | 326<br>(-; ; 7)  | -  | -  |
| 16  | Моноэтаноламин            | $4,25 \cdot 10^7$<br>(-; ; 7)                                | 457<br>(-; ; 7)  | -  | -  |

Спектры люминесценции 4-метилумбеллиферона и тинопала CBS-х, а также родамина С и сафранина Т попарно пересекаются (фиг. 1, 2), спектр люминесценции эозина Б частично накладывается на спектр люминесценции сафранина Т, также как люминесценция сульфосалициловой кислоты частично накладывается на люминесценцию тинопала CBS-х, в связи с чем, для каждого из этих трассеров проводится



дополнительная градуировка прибора (№ 2) при условиях съёмки люминесценции мешающего индикатора, отличающиеся главным образом длинами волн возбуждения и эмиссии, а также рН среды. Перекрывание спектров люминесценции между остальными трассерами пренебрежимо мало за счёт большого различия в их длинах волн возбуждения, что позволяет не учитывать их пересечение.

Анализ концентрации трассеров проходит по группам, построенным с учётом наиболее эффективной для определения рН среды и метода исследования:

- **4-метилумбеллиферон, флуоресцеин натрия, родамин С, метиленовый синий.** К некоторой аликвоте исследуемой пробы объёмом 10 мл добавляют 1 мл раствора буфера на основе глицина с рН = 9 и концентрацией 1 г/л, тем самым переводя среду раствора в щелочную область. Люминесценцию определяют при длинах волн возбуждения  $\lambda_{ex} = 330$  нм, 490 нм, 555 нм, 666 нм и длинах волн эмиссии 446 нм, 513 нм, 580 нм, 687 нм для трассеров 4-метилумбеллиферон, флуоресцеин натрия, родамин С и метиленовый синий соответственно.

- **Сульфосалициловая кислота, тинопал CBS-х, эозин Б.** Некоторую аликвоту исследуемой пробы исследуют без дополнительной модуляции среды при рН = 7 - 8. Исследования проводят при длинах волн возбуждения  $\lambda_{ex} = 300$  нм, 360 нм, 515 нм и длинах волн эмиссии  $\lambda_{em} = 400$  нм, 410 нм, 535 нм для трассеров сульфосалициловая кислота, тинопал CBS-х, эозин Б.

- **Сафранин Т.** К некоторой аликвоте исследуемой пробы объёмом 10 мл добавляют 1 мл раствора буфера на основе глицина с рН = 3 и концентрацией 1 г/л, тем самым переводя среду раствора в кислую область, где сильнее выражена люминесценция Сафранина Т. Люминесценцию определяют при длинах волн возбуждения  $\lambda_{ex} = 520$  нм и длинах волн эмиссии  $\lambda_{em} = 587$  нм для трассеров сафранин Т соответственно.

- **Моноэтаноламин, диэтаноламин, пропиленгликоль, 2-этоксиэтанол, этиленгликоль, диэтиленгликоль, изопропанол, глицерин.** Некоторую аликвоту исследуемой пробы исследуют без дополнительной модуляции среды при рН = 7 - 8 методом газовой хромато масс-спектрологии. В инжектор при температуре 280 °С вводится 0,1 мкл образца, который при скорости потока газа-носителя в колонке (гелий) - 1,5 мл/мин, начальной температуре колонки 40 °С со скоростью нагрева 10°С/мин до 250 °С, проходит разделение на неполярной капиллярной колонке «Zebron» длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной слоя фазы 1 мкм с электронно-ионным ионизатором при температуре источника ионов 220 °С. По площади пиков на хроматограмме определяют концентрацию полярных трассеров.

Таким образом, определяют восемь параметров люминесценции ( $I_1 - I_8$ ), которые позволяют определить концентрацию каждого флуоресцентного трассера по отдельности. Полученные значения должны находиться в диапазоне линейного определения концентрации для определяемого трассера, которые указаны в таблице 2.

Таблица 2 - Линейное определение концентрации для трассеров

| № | Трассер                   | Условное обозначение интенсивности люминесценции | Диапазон линейного определения концентрации, г/дм <sup>3</sup> |
|---|---------------------------|--|--|
|   | Сульфосалициловая кислота | $I_{СК}$   | $10^{-5} - 10^{-3}$  |
|   | Тинопал                   | $I_T$  | $10^{-6} - 10^{-4}$  |
|   | 4-метилумбеллиферон       | $I_{4М}$   | $10^{-6} - 10^{-4}$  |
|   | Флуоресцеин               | $I_{Ф}$  | $10^{-6} - 10^{-4}$  |
|   | Эозин Б                   | $I_{Э}$  | $10^{-6} - 10^{-4}$  |

|    |                   |          |                     |
|----|-------------------|----------|---------------------|
|    | Родамин С         | $I_p$    | $10^{-6} - 10^{-4}$ |
|    | Сафранин Т        | $I_{CT}$ | $10^{-5} - 10^{-3}$ |
|    | Метиленовый синий | $I_{MC}$ | $10^{-5} - 10^{-3}$ |
| 5  | Пропиленгликоль   | -        | $10^{-3} - 1$       |
|    | Диэтанолламин     | -        | $10^{-3} - 1$       |
|    | Диэтиленгликоль   | -        | $10^{-3} - 1$       |
|    | Этиленгликоль     | -        | $10^{-3} - 1$       |
|    | Пропанол          | -        | $10^{-3} - 1$       |
| 10 | Изопропанол       | -        | $10^{-3} - 1$       |
|    | Глицерин          | -        | $10^{-3} - 1$       |
|    | Моноэтаноламин    | -        | $10^{-3} - 1$       |

Концентрации трассеров на основе сульфосалициловой кислоты, флуоресцеина натрия, эозина Б, метиленового синего, а также моноэтаноламина, диэтанолламина, пропиленгликоля, 2-этоксиэтанола, этиленгликоля, диэтиленгликоля, изопропанола, глицерина определяют по формуле (1) с известными коэффициентами  $a_I$  и  $b_I$ , определёнными ранее по градуировке, предварительно домножив значения люминесценции для флуоресцеина натрия и метиленового синего на коэффициент 1,1 с целью учёта разбавления при заданиях pH.

Концентрации тинопала CBS-х и 4-метиллумбеллиферона определяются из следующей системы уравнений с двумя неизвестными:

$$I_T = C_T \cdot a_{T(I)} + C_{4M} \cdot a_{4M(I)} + C_{СК} \cdot a_{СК(I)} + b_{T(I)}, \quad (2)$$

$$1,1 \cdot I_{4M} = C_{4M} \cdot a_{4M(I)} + C_T \cdot a_{T(I)} + b_{4M(I)}, \quad (3)$$

где 1,1 - коэффициент разбавления пробы 4-метиллумбеллиферона при модулировании pH среды,

$a_{n(m)}$ ,  $b_{n(m)}$  - коэффициенты из уравнения градуировочной прямой,

$n$  - индекс обозначающий принадлежность коэффициента к градуировочной прямой индивидуального трассера (совпадает с индексом в условном обозначении интенсивности люминесценции),

$m$  - индекс определяющий номер используемой градуировочной зависимости,

$C_T$ ,  $C_{4M}$  - концентрации тинопала CBS-х и 4-метиллумбеллиферона соответственно.

Концентрации трассеров родамина С и сафранина Т определяются из другой системы уравнений с двумя неизвестными:

$$1,1 \cdot I_{CT} = C_{CT} \cdot a_{CT(I)} + C_R \cdot a_{R(I)} + C_Э \cdot a_{Э(I)} + b_{CT(I)}, \quad (4)$$

$$1,1 \cdot I_p = C_{R(I)} \cdot a_{R(I)} + C_{CT} \cdot a_{CT(I)} + b_{R(I)}, \quad (5)$$

где 1,1 - коэффициент разбавления проб родамина С и сафранина Т при модулировании pH среды,

$a_{n(m)}$ ,  $b_{n(m)}$  - коэффициенты из уравнения градуировочной прямой,  $n$  - индекс обозначающий принадлежность коэффициента к градуировочной прямой индивидуального трассера (совпадает с индексом в условном обозначении интенсивности люминесценции),

$m$  - индекс, определяющий номер используемой градуировочной зависимости,

$C_{CT}$ ,  $C_R$  - концентрации сафранина Т и родамина С соответственно.

Экспериментальную оценку выполнения предлагаемого способа определения концентраций шестнадцати индикаторов (сульфосалициловая кислота, 4-

метилумбеллиферон, тинопал CBS-х, флуоресцеин натрия, эозин Б, родамин С, сафранин Т, метиленовый синий, моноэтаноламин, диэтаноламин, пропиленгликоль, 2-этоксизтанол, этиленгликоль, диэтиленгликоль, изопропанол, глицерин) в пластовой воде проводили на примере анализа трех смесей этих индикаторов. Результаты количественного определения индикаторов в пластовой воде без проведения сорбции и с сорбцией представлены в таблице 3.

Относительную погрешность определения концентрации n-го индикатора определяли по формуле:

$$\delta C = \frac{C_n - C_{\text{вв}}}{C_{\text{вв}}}, \quad (6)$$

где  $C_{\text{вв}}$  - введённая в образец концентрация трассера, г/дм<sup>3</sup>,

$C_n$  - определённая концентрация трассера n в образце, г/дм<sup>3</sup>.

| Таблица 3 - Результаты количественного определения индикаторов в пластовой воде без проведения сорбции и с сорбцией |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|
| Наименование трассера   | Введённая концентрация $C_{\text{вв}}$ , г/дм <sup>3</sup> | Определённая концентрация                                  |  |  |  |
|   |  | Расчёт по градуировочной зависимости концентрации трассера |  | Расчёт с использованием аддитивности сигнала люминесценции трассеров |  |
|   |  | $C_n$ , мкг/см <sup>3</sup>                                | Относительная погрешность $\delta C$ , % | $C_n$ , мкг/см <sup>3</sup>  | Относительная погрешность $\delta C$ , % |
| Смесь № 1   |  |  |  |  |  |
| Сульфосалициловая кислота   | $6,00 \cdot 10^4$  | $5,92 \cdot 10^4$  | 1,28                                     | $5,92 \cdot 10^4$  | 1,28                                     |
| Тинопал   | $5,00 \cdot 10^4$  | $4,77 \cdot 10^4$  | 4,53                                     | $5,01 \cdot 10^4$  | 0,19                                     |
| 4-метилум беллиферон  | $2,00 \cdot 10^5$  | $2,57 \cdot 10^5$  | 28,58                                    | $2,08 \cdot 10^5$  | 3,77                                     |
| Флуоресцеин   | $1,00 \cdot 10^5$  | $9,50 \cdot 10^6$  | 5,00                                     | $9,50 \cdot 10^6$  | 5,00                                     |
| Эозин Б   | $2,50 \cdot 10^5$  | $2,40 \cdot 10^5$  | 3,89                                     | $2,40 \cdot 10^5$  | 3,88                                     |
| Родамин С   | $1,50 \cdot 10^5$  | $1,47 \cdot 10^5$  | 1,95                                     | $1,36 \cdot 10^5$  | 9,40                                     |
| Сафранин Т  | $4,00 \cdot 10^4$  | $4,22 \cdot 10^4$  | 5,39                                     | $3,73 \cdot 10^4$  | 6,65                                     |
| Метиленовый синий   | $5,00 \cdot 10^4$  | $4,67 \cdot 10^4$  | 6,62                                     | $4,67 \cdot 10^4$  | 6,62                                     |
| Пропиленгликоль   | 0,019  | 0,0194   | 2,11                                     | -  | -  |
| Диэтаноламин  | 0,066  | 0,0708   | 7,34                                     | -  | -  |
| Продолжение таблицы 3   |  |  |  |  |  |
| Диэтилен гликоль  | 0,012  | 0,0131   | 8,87                                     | -  | -  |
| Этиленгликоль   | 0,027  | 0,0288   | 6,71                                     | -  | -  |
| Пропанол  | 0,035  | 0,0378   | 7,89                                     | -  | -  |
| Изопропанол   | 0,019  | 0,0197   | 3,87                                     | -  | -  |
| Глицерин  | 0,064  | 0,0687   | 7,36                                     | -  | -  |
| Моно этаноламин   | 0,044  | 0,0444   | 0,85                                     | -  | -  |
| Смесь № 2   |  |  |  |  |  |
| Сульфосалициловая кислота   | $2,00 \cdot 10^4$  | $2,16 \cdot 10^4$  | 7,89                                     | $2,16 \cdot 10^4$  | 7,89                                     |
| Тинопал   | $2,00 \cdot 10^5$  | $5,40 \cdot 10^5$  | 170,04                                   | $1,86 \cdot 10^5$  | 7,23                                     |
| 4-метилум беллиферон  | $3,00 \cdot 10^5$  | $3,17 \cdot 10^5$  | 5,54                                     | $3,05 \cdot 10^5$  | 1,59                                     |
| Флуоресцеин   | $2,00 \cdot 10^5$  | $1,92 \cdot 10^5$  | 4,07                                     | $1,92 \cdot 10^5$  | 4,07                                     |
| Эозин Б   | $4,00 \cdot 10^5$  | $4,31 \cdot 10^5$  | 7,74                                     | $4,31 \cdot 10^5$  | 7,74                                     |
| Родамин С   | $3,00 \cdot 10^5$  | $2,89 \cdot 10^5$  | 3,59                                     | $3,03 \cdot 10^5$  | 1,16                                     |
| Сафранин Т  | $2,00 \cdot 10^4$  | $3,72 \cdot 10^4$  | 85,84                                    | $2,14 \cdot 10^4$  | 7,00                                     |
| Метиленовый синий   | $3,00 \cdot 10^4$  | $3,19 \cdot 10^4$  | 6,34                                     | $3,19 \cdot 10^4$  | 6,34                                     |
| Пропиленгликоль   | 0,043  | 0,0459   | 6,75                                     | -  | -  |
| Продолжение таблицы 3   |  |  |  |  |  |
| Диэтаноламин  | 0,048  | 0,0501   | 4,40                                     | -  | -  |

|    |                           |                   |                   |       |                   |      |
|----|---------------------------|-------------------|-------------------|-------|-------------------|------|
|    | Диэтилен гликоль          | 0,005             | 0,0054            | 7,30  | -                 | -    |
|    | Этиленгликоль             | 0,019             | 0,0192            | 0,79  | -                 | -    |
|    | Пропанол                  | 0,067             | 0,0720            | 7,42  | -                 | -    |
|    | Изопропанол               | 0,033             | 0,0350            | 6,18  | -                 | -    |
| 5  | Глицерин                  | 0,065             | 0,0698            | 7,43  | -                 | -    |
|    | Моно этаноламин           | 0,057             | 0,0609            | 6,85  | -                 | -    |
|    | Смесь № 3                 |                   |                   |       |                   |      |
|    | Сульфосалициловая кислота | $8,00 \cdot 10^4$ | $8,49 \cdot 10^4$ | 6,12  | $8,49 \cdot 10^4$ | 6,12 |
|    | Тинопал                   | $7,00 \cdot 10^5$ | $8,50 \cdot 10^5$ | 21,49 | $6,78 \cdot 10^5$ | 3,14 |
| 10 | 4-метилум беллиферон      | $1,50 \cdot 10^5$ | $1,95 \cdot 10^5$ | 29,77 | $1,48 \cdot 10^5$ | 1,18 |
|    | Флуоресцеин               | $5,00 \cdot 10^5$ | $5,12 \cdot 10^5$ | 2,37  | $5,12 \cdot 10^5$ | 2,37 |
|    | Эозин Б                   | $1,50 \cdot 10^5$ | $1,46 \cdot 10^5$ | 2,44  | $1,46 \cdot 10^5$ | 2,44 |
|    | Родамин С                 | $5,00 \cdot 10^5$ | $4,73 \cdot 10^5$ | 5,46  | $4,74 \cdot 10^5$ | 5,30 |
|    | Сафранин Т                | $7,00 \cdot 10^4$ | $8,46 \cdot 10^4$ | 20,88 | $6,65 \cdot 10^4$ | 4,96 |
| 15 | Метиленовый синий         | $8,00 \cdot 10^4$ | $7,58 \cdot 10^4$ | 5,26  | $7,58 \cdot 10^4$ | 5,26 |
|    | Продолжение таблицы 3     |                   |                   |       |                   |      |
|    | Пропиленгликоль           | 0,020             | 0,0210            | 4,97  | -                 | -    |
|    | Диэтаноламин              | 0,007             | 0,0075            | 7,64  | -                 | -    |
|    | Диэтилен гликоль          | 0,074             | 0,0786            | 6,27  | -                 | -    |
|    | Этиленгликоль             | 0,026             | 0,0277            | 6,45  | -                 | -    |
| 20 | Пропанол                  | 0,021             | 0,0220            | 4,96  | -                 | -    |
|    | Изопропанол               | 0,032             | 0,0323            | 1,02  | -                 | -    |
|    | Глицерин                  | 0,048             | 0,0513            | 6,83  | -                 | -    |
|    | Моно этаноламин           | 0,012             | 0,0127            | 5,63  | -                 | -    |

Таким образом, предлагаемый способ позволяет улучшить чувствительность определения флуоресцентных трассеров с пересекающимися спектрами люминесценции относительно известного прямого метода определения основанного на пропорциональности интенсивности сигнала люминесценции к концентрации, а также позволяет с достаточно низкой погрешностью определять полярные трассеры на основе спиртов при их одновременном присутствии.

Применение предлагаемого способа детектирования флуоресцентных и спиртовых трассеров при их совместном присутствии в пластовых водах при проведении трассерных межскважинных исследований позволяет, сохраняя количество задействуемых трассеров, избежать длительного этапа пробоподготовки и использования соединений ионной природы, анализ которых, как правило, сопровождается значительными погрешностями ввиду их возможного присутствия в породе, а также позволяет повысить точность определения флуоресцентных трассеров за счёт учёта наложения их спектров возбуждения и эмиссии при параметрах определения.

#### (57) Формула изобретения

Способ детектирования флуоресцентных и спиртовых трассеров при их совместном присутствии в пластовых водах при проведении трассерных межскважинных исследований, включающий анализ композиции из индикаторов для геофизических исследований в пластовой воде при их совместном присутствии, отделение исследуемой пробы пластовой воды от нефти, очистку пробы от мелкодисперсных и органических примесей путём осветления коагулянтном в щелочной среде и центрифугирования, разделение пробы на несколько порций, добавление в каждую порцию пробы дополнительных реагентов для улучшения качества проводимого анализа, проведение последовательного количественного анализа композиции из индикаторов в образованных порциях пробы методами флуоресцентной спектроскопии и хромато-

масс-спектрометрии, отличающийся тем, что композиция индикаторов состоит из сульфосалициловой кислоты, 4-метилумбеллиферона, тинопала CBS-х, флуоресцеина натрия, эозина Б, родамина С, сафранина Т, метиленового синего, моноэтаноламина, диэтаноламина, пропиленгликоля, 2-этоксиэтанола, этиленгликоля, диэтиленгликоля, 5 изопропанола, глицерина, при этом флуоресцентные трассеры анализируют при рН среды, в которой они проявляют наиболее интенсивные свойства люминесценции с учётом пересечения спектров люминесценции трассеров с близким расположением пиков эмиссии, а трассеры на основе спиртов с широким диапазоном температур кипения 82,4 - 290°С анализируют при оптимальном подборе условий скорости потока 10 газа-носителя и развёртки температуры колонки хроматографа.

15

20

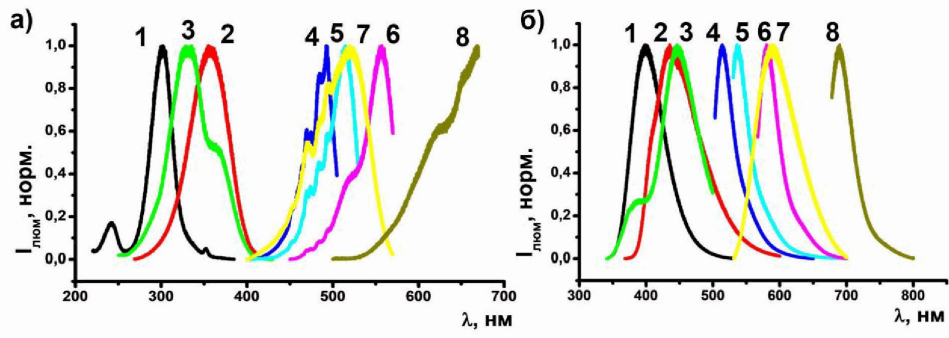
25

30

35

40

45



Фиг. 1

Фиг. 2