



УКРАЇНА

(19) UA (11) 57810 (13) U
(51) МПК
G01N 33/18 (2011.01)
G01N 21/29 (2011.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВІЗУАЛЬНОГО БІНАРНОГО ТЕСТУВАННЯ СУЛЬФАТ-ІОНІВ В ПРОБАХ ЗВОРОТНИХ СУПУТНЬО-ПЛАСТОВИХ ВОД

1

(21) u201010731

(22) 06.09.2010

(24) 10.03.2011

(46) 10.03.2011, Бюл.№ 5, 2011 р.

(72) РЕШЕТНЯК ОЛЕНА ОЛЕКСАНДРІВНА, НІМЕЦЬ НАТАЛЯ МИКОЛАЇВНА, АСМОЛОВ ВІТАЛІЙ ЄВГЕНОВИЧ, ПАНТЕЛЕЙМОНОВ АНТОН ВІТАЛІЙОВИЧ, ХОЛІН ЮРІЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ

(73) ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

(57) 1. Спосіб візуального бінарного тестування сульфат-іонів в пробах зворотних супутньо-пластових вод, заснований на прямій залежності мутності суспензії сульфату барію від концентрації в ній сульфат-іонів, що включає співставлення мутності досліджуваних проб у вигляді суспензії сульфату барію, отриманої шляхом введення хлориду барію до проби досліджуваної води, з мутністю зразків порівняння у вигляді суспензії сульфату барію, який **відрізняється** тим, що при тестуванні проби досліджуваної води використовують тільки один зразок порівняння для бінарного тестування у вигляді стабілізованої суспензії сульфату барію з пороговою концентрацією сульфат-іонів нижче нормованої граничної концентрації, з урахуванням потрібної точності тестування, шляхом візуального співставлення мутності досліджуваної проби з мутністю зразка порівняння, причому, якщо мутність досліджуваної проби більше мутності зразка порівняння для бінарного тестування, то концентрацію сульфат-іонів в досліджуваній пробі оцінюють як вищу за нормовану граничну концентрацію, а якщо менше, то, відповідно, як нижчу за нормовану граничну концентрацію.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що при попередньому визначенні порогової концентрації сульфат-іонів в зразку порівняння для бінарного тестування спочатку готують нормований зразок у вигляді стабілізованої суспензії сульфату барію з концентрацією сульфат-іонів, що дорівнює нормо-

2

ваній граничній концентрації, наприклад 500 мг/л, і зразки порівняння у вигляді суспензій з меншими концентраціями сульфат-іонів, а потім незалежні спостерігачі у кількості 10-15 осіб співставляють мутність кожного зразка порівняння з мутністю нормованого зразка та фіксують негативні або позитивні відповіді на питання у вигляді: "Мутність цього зразка порівняння менша за мутність нормованого зразка?" і далі виявляють інтервал ненадійності як діапазон концентрацій сульфат-іонів, в якому має місце розкид відповідей спостерігачів, потім інтервал ненадійності розбивають на k рівнів концентрацій сульфат-іонів із кроком $\Delta c = c_k - c_{k-1}$, де c_k та c_{k-1} - суміжні концентрації, при цьому значення Δc вибирають більше абсолютної похибки приготування суспензій, після чого тричі повторюють приготування набору зразків порівняння і для кожного значення c_k отримують 45-50 результатів трьох серій спостережень, обчислюють частоти фіксування негативних відповідей спостерігачів у кожній серії: $P(c_k) = n_k / N_k$, де n_k - число негативних відповідей, N_k - загальне число відповідей в серії, усереднюють значення частоти у серіях $\overline{P(c_k)}$, обчислюють стандартне відхилення частоти S_k , перевіряють відповідність емпіричної залежності $\overline{P(c_k)}$ математичним функціям відомих розподілів, використовуючи статистичні критерії, наприклад χ^2 і Колмогорова-Смирнова λ , а потім за вибраним видом розподілу при довірчій імовірності 0,05 визначають порогову концентрацію сульфат-іонів в зразку порівняння для бінарного тестування.

3. Спосіб за п. 1 і п. 2, який **відрізняється** тим, що співставлення мутності суспензій проводять при боковому розсіяному денному освітленні на чорному фоні.

(19) UA (11) 57810 (13) U

Корисна модель відноситься до аналітичної хімії, зокрема, до області візуального тестового аналізу і може знайти використання при скринінгу великої кількості проб підземних вод з метою виділити зразки, вміст сульфат-іонів в яких перевищує нормовану граничну концентрацію.

Найбільш близьким до заявленого технічного рішення є спосіб візуального визначення вмісту сульфат-іонів в питній воді (якісна проба) [1], заснований на прямій залежності мутності суспензії сульфату барію від концентрації в ній сульфат-іонів що включає співставлення мутності досліджуваних проб у вигляді суспензії сульфату барію, отриманої шляхом введення хлориду барію в проби досліджуваної води, з мутністю зразків порівняння у вигляді суспензії сульфату барію.

Відомий спосіб дозволяє виявити і визначити сульфат-іони в досліджуваній воді в діапазоні концентрацій від 10 до 320 мг/л. Недоліком відомого способу є необхідність приготування стандартної шкали з шести зразків порівняння, при цьому введення стабілізатора суспензії сульфату барію не передбачається.

Задача існуючої корисної моделі визначається вимогою проводити експрес-контроль сульфат-іонів в пробах супутньо-пластових вод безпосередньо на пунктах повернення. Вміст сульфат-іонів, що контролюється в зворотній воді не повинен перевищувати нормовану граничну концентрацію $C_{\text{гран}} = 500 \text{ мг/л}$ [2]. Оператору достатньо знати, чи концентрація сульфат-іонів в пробі досліджуваної води більше або менше нормованої граничної концентрації, знання більш точного значення концентрації не потребується. Технічною задачею є створення такого способу візуального бінарного тестування сульфат-іонів в пробах зворотних супутньо-пластових вод нафтогазоконденсатних родовищ, при якому імовірність пропуску хибно негативного результату тестування не перевищить 5%.

Поставлене завдання досягається тим, що в способі, прийнятому за найближчий аналог, заснованому на прямій залежності мутності суспензії сульфату барію від концентрації в ній сульфат-іонів, що включає співставлення мутності досліджуваних проб у вигляді суспензії сульфату барію, отриманої шляхом введення хлориду барію в проби досліджуваної води, з мутністю зразків порівняння у вигляді суспензії сульфату барію; згідно корисної моделі, що заявляється, при тестуванні досліджуваної проби води використовують тільки один зразок порівняння для бінарного тестування у вигляді стабілізованої суспензії сульфату барію з пороговою концентрацією сульфат-іонів нижче нормованої граничної концентрації, з урахуванням потрібної точності тестування, шляхом візуального співставлення мутності досліджуваної проби з мутністю зразка порівняння, причому, якщо мутність досліджуваної проби більша за мутність зразка порівняння для бінарного тестування, то концентрацію сульфат-іонів в досліджуваній пробі оцінюють як вищу за нормовану граничну концентрацію, а якщо менша, то, відповідно, як нижчу за нормовану граничну концентрацію.

Рекомендовано при попередньому визначенні порогової концентрації сульфат-іонів в зразку порівняння для бінарного тестування спочатку приготувати нормований зразок у вигляді стабілізованої суспензії сульфату барію з концентрацією сульфат-іонів, що дорівнює нормованій граничній концентрації, наприклад 500 мг/л, і зразки порівняння у вигляді суспензій з меншими концентраціями сульфат-іонів, а потім за допомогою незалежних спостерігачів у кількості 10-15 осіб співставляти мутність кожного зразка порівняння з мутністю нормованого зразка та фіксувати негативні або позитивні відповіді на питання у вигляді: «Мутність цього зразка порівняння менша за мутність нормованого зразка?» і далі виявляти інтервал ненадійності як діапазон концентрацій сульфат-іонів, в якому має місце розкид відповідей спостерігачів, потім інтервал ненадійності розбити на k рівнів концентрацій сульфат-іонів із кроком $\Delta c = c_k - c_{k-1}$, де c_k та c_{k-1} – суміжні концент-

рації, при цьому значення Δc повинно бути більше абсолютної похибки приготування суспензій, після чого тричі повторити приготування набору зразків порівняння і для кожного значення c_k отримати 45-50 результатів трьох серій спостережень, обчислити частоти фіксування негативних відповідей спостерігачів у кожній серії: $P(c_k) = n_k / N_k$, де n_k – число негативних відповідей, N_k – загальне число відповідей в серії, усереднити значення частоти у серіях $\overline{P(c_k)}$, обчислити стандартне відхилення частоти s_k , перевірити відповідність емпіричної залежності $\overline{P(c_k)}$ математичним функціям відомих розподілів, використовуючи статистичні критерії, наприклад, χ^2 і Колмогорова-Смирнова λ , а потім за обраним видом розподілу при довірчій імовірності 0,05 визначити порогову концентрацію сульфат-іонів в зразку порівняння для бінарного тестування.

Співставлення мутності суспензій найкраще проводити при боковому розсіяному денному освітленні на чорному фоні.

Спосіб реалізують наступним чином.

Готують зразок порівняння у вигляді стабілізованої суспензії сульфату барію з концентрацією сульфат-іонів, що відповідає попередньо визначеній пороговій концентрації, та готують стабілізовану суспензію сульфату барію в пробі досліджуваної води. Суспензії, що приготували, виливають в пробірки, пробірки закривають пробками, встановлюють в штативі та при боковому розсіяному денному світлі на чорному фоні візуально співставляють мутність досліджуваної проби із мутністю зразка порівняння. Фіксують результат тестування: якщо мутність зразку досліджуваної проби більша за мутність зразка порівняння, то концентрація сульфат-іонів в досліджуваній пробі вище нормованої граничної концентрації, якщо менша, то концентрація сульфат-іонів в досліджуваній

пробі, відповідно, нижче нормованої граничної концентрації.

Приклад реалізації корисної моделі.

В якості стабілізатора суспензії сульфату барію використовували спиртовий розчин гліцерину, що вміщує дрібнодисперсну завись сульфату барію. Його готували наступним чином: зливали 200 мл 0,05 моль/л розчину сульфату натрію і 100 мл 0,1 моль/л розчину хлориду барію, додавали 10 мл 6 моль/л розчину соляної кислоти. Осад сульфату барію, що утворився, витримували на протязі двох тижнів під маточним розчином, відфільтровували, сушили при 110-120°C і ретельно розтирали у порцеляновій чашці. В пробірці готували 10 мл етанол-гліцеринової суміші в об'ємному співвідношенні 2:1. В отриману суміш вносили 0,4 г порошку сульфату барію, перемішували і центрифугували протягом 5 хв. Суспензію зливали з осаду і використовували в якості стабілізатору.

Для приготування стабілізованої суспензії сульфату барію з різною концентрацією сульфат-іонів і рН 2,5 в мірні колби місткістю 25 мл вносили по 1,1 мл солянокислого розчину сульфату барію з масовою часткою барію 10 % і рН 1, 3 краплі (0,1 мл) етанол-гліцеринової суспензії і аліквоту розчину сульфату натрію з масовою концентрацією сульфат-іонів 1 г/л або аліквоту досліджуваної води. Розчини ретельно перемішували після додавання кожного реагенту, доводили до мітки дистильованою водою і знову ретельно перемішували.

ли, при цьому розчини, що вміщали сульфат-іони, приливали з однаковою швидкістю.

Для визначення порогової концентрації сульфат-іонів у зразку порівняння для бінарного тестування приготували нормований зразок стабілізованої суспензії сульфату барію, що відповідав нормованій граничній концентрації сульфат-іонів $C_{\text{гран}} = 500 \text{ мг/л}$, і зразки порівняння суспензій

для менших концентрацій сульфат-іонів. На підставі відповідей п'ятнадцяти спостерегаців, які співставляли мутності зразків порівняння і нормованого зразка, виявили інтервал ненадійності. За нижню межу інтервалу прийняли значення концентрації сульфат-іонів 400 мг/л, для якої усі спостерегаці дали позитивну відповідь на питання: «Мутність цього зразка порівнювання менша за мутність нормованого зразка?». За верхню межу інтервалу прийняли значення нормованої граничної концентрації 500 мг/л. Виявлений інтервал розбили на 10 концентрацій з кроком 10 мг/л. Приготували три серії розчинів стабілізованої суспензії сульфату барію; для кожної концентрації сульфат-іонів $c(\text{SO}_4^{2-})$ отримали по 45 спостережень, обчислили частоти фіксування негативних відповідей спостерегаців у кожній серії, усереднили частоти у трьох серіях $\overline{P(c_k)}$ і обчислили їх стандартні відхилення s_k . Отримані результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1

$c(\text{SO}_4^{2-}) \text{ мг/л}$	500	490	480	470	460	450
$\overline{P(c_k)}$	1,000	0,533	0,489	0,422	0,333	0,333
s_k	0,000	0,077	0,080	0,044	0,039	0,039

Продовження табл. 1

$c(\text{SO}_4^{2-}) \text{ мг/л}$	440	430	420	410	400
$\overline{P(c_k)}$	0,289	0,267	0,200	0,089	0,000
s_k	0,059	0,039	0,039	0,022	0

Перевірили відповідність експериментальної залежності частоти фіксування негативних відповідей спостерегаців в інтервалі ненадійності математичним функціям відомих розподілів: нормального, логістичного, логнормального, експоненційного, використовуючи статистичні критерії χ^2 і λ . Встановили, що експериментальну залежність $\overline{P(c_k)}$ краще описала функція нормального розподілу. При довірчій імовірності 0,05 обчислили значення порогової концентрації для зразка порівняння $C_{\text{порівн}} = 470 \text{ мг/л}$.

Для аналізу було надано три проби води з районів видобутку газу в Харківській області: №1 – Березівська свердловина (з глибини 4500 м), №2 – Богатойська свердловина (з глибини 4000 м), №3 – Вишнівська свердловина (на усті).

Приготували зразок порівняння в виді стабілізованої суспензії сульфату барію з концентрацією сульфат-іонів $C_{\text{порівн}} = 470 \text{ мг/л}$ та приготували стабілізовані суспензії в пробах досліджуваних вод. Приготовлені суспензії вилили в пробірки, закрили пробками і встановили в штативі. Перед візуальним співставленням мутності досліджуваних проб із мутністю зразка порівняння вміст пробірок перемішували (суспензії стабільні на протязі 3-5 хвилин).

Для перевірки правильності результатів бінарного тестування уточнили концентрацію сульфат-іонів $c(\text{SO}_4^{2-})$ в пробах досліджуваних вод, використовуючи спектрофотометричне визначення сульфатів з нітхромазо. В табл. 2 наведені результати бінарного тестування проб зворотних супут-

ньо-пластових вод з використанням одного зразку порівняння і результати підтверджуючої методики.

Таблиця 2

Номер проби	$c(\text{SO}_4^{2-})$ мг/л	
	Бінарне тестування	Спектрофотометричне визначення
1	менше 500	215 ± 12
2	менше 500	84 ± 4
3	більше 500	1378 ± 11

Із результатів виходить, що обидва методи показали узгоджувані результати, в пробі №3 вміст сульфат-іонів перевищує нормовану граничну кон-

центрацію, тому перед поверненням в надра воду необхідно додатково підготовлювати.

Даний спосіб дозволяє проводити візуальне бінарне тестування сульфат-іонів в пробах зворотних супутньо-пластових вод нафтогазоконденсатних родовищ з використанням одного зразку порівняння з імовірністю пропуску хибно негативного результату тестування, що не перевищує 5%.

Джерела інформації:

1. ГОСТ Р 4389-72. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов.

2. СОУ 90.0-30019775-041:2005. Охорона природи. Поводження з відходами. Захоронення стічних вод у надра з використанням нафтогазових свердловин. Київ, 2005. 39с.