

***О. К. Кузьмина, Е. Д. Грибова, И. В. Мухина***

## **Разработка способа определения группы индикаторов в пластовых водах для проведения геофизических исследований**

*Предложен алгоритм анализа группы индикаторов (уранин, эозин, родамин С, тиомочевина, тиоцианат-ион, мочевина), позволяющий исключить их мешающее влияние на определение друг друга. В предложенном методе сначала проводят разделение флуоресцентных красителей и ионных индикаторов на сорбционных патронах. Причем флуоресцентные красители сорбируются на патроне, а ионные индикаторы проходят через сорбционный патрон. Для определения ионных индикаторов (тиомочевины, карбамида, родамида аммония) спектрофотометрическим методом элюят разделяют на порции по числу определяемых индикаторов и в каждую порцию добавляют дополнительные реагенты для анализа соответствующих индикаторов. Флуоресцентные красители элюируют с сорбента метанолом и проводят их количественный анализ.*

**Ключевые слова:** твердофазная экстракция, флуоресцентные красители, ионные индикаторы, флуориметрия, спектрофотометрия.

### **Об авторах**

**Кузьмина Олеся Кенжигалиевна** – аспирант 2-го года обучения кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». E-mail: lesy-69@yandex.ru. Московская обл., г. Дубна, пр-т Боголюбова, д. 25, кв. 402.

**Грибова Елена Дмитриевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». E-mail: elena\_g67@mail.ru.

**Мухина Ирина Владимировна** – старший преподаватель кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». E-mail: musha08\_@mail.ru.

В настоящее время основным методом повышения нефтеотдачи является заводнение, т.е. вытеснение нефти водой. На технологический процесс заводнения решающее влияние оказывает неоднородность пласта [12]. Для исследования неоднородности пласта и определения направления основных фильтрационных потоков используют индикаторный метод. Он основан на введении в нагнетательные скважины индикаторов, которые оттесняются к добывающим скважинам нагнетаемой водой. В пластовой воде добывающих скважин контролируют содержание индикаторов в зависимости от времени после их закачки и по результатам исследований проводят интерпретацию полученных данных [4]. Индикаторные методы исследования нефтяных пластов являются наиболее доступными методами получения достоверной информации о фильтрационных свойствах межскважинного пространства. Применение этих методов дает возможность определить истинную скорость и

направление движения пластовых жидкостей и нагнетаемой в залежи воды, распределение потоков по пластам, между отдельными скважинами и источниками их обводнения.

Использование в одном эксперименте нескольких (6–9) индикаторов одновременно значительно расширяет возможности метода, позволяет экономить время и средства, а также дает более полную информацию для оценки фильтрационной неоднородности месторождения и остаточной нефтенасыщенности пласта.

В качестве индикаторов обычно используют флуоресцентные красители (уранин, эозин, амино-Г-кислота, родамины С и Ж) [5], алифатические одноатомные спирты (C1–C4) [1] и ионные индикаторы, такие как хлориды, тиоцианаты, нитраты, фосфаты, карбамид, тиомочевина и другие вещества [11]. Технологический эффект индикаторных исследований зависит от правильности результатов определения индикаторов, поэтому решающее значение имеет разработка методики определения индикаторов в водной фазе добывающих скважин.

При определении индикаторов, содержащихся в пластовых водах, спектрофотометрическим методом искажающее влияние на результат анализа оказывают не только матричные примеси, но и флуоресцентные красители из-за наложения их спектра поглощения на спектры других индикаторов [6–9]. Недостатком существующих методов является низкая чувствительность методик, значительные трудозатраты при проведении анализа и нецелесообразность её использования в случае присутствия в пластовой воде более трех индикаторов одновременно.

Целью данной работы является разработка высокочувствительного, селективного способа количественного определения флуоресцина натрия, родамина С, эозина, тиомочевины, карбамида и роданида аммония в пластовых водах при их совместном присутствии.

### Экспериментальная часть

**Аппаратура:** спектрофлуориметр «Флюорат-02-Панорама» (Люмэкс, Санкт-Петербург), спектрофотометр *UNICO* 2100 (Юнико-СИС, Санкт-Петербург).

**Реагенты:** роданид аммония,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  «ч.д.а.» («Химреактивкомплект», Россия); соляная кислота концентрированная,  $\text{HCl}$  «ос.ч.», («Сигма Тек», Россия); хлорид железа (III) 6-ти водный,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , «ч.», («ХИММЕД», Россия); этиловый спирт,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Таблица 1. Максимумы возбуждения и испускания изученных красителей

Краситель	Экспериментальные данные		Литературные данные	
	$\lambda_{\text{возб.}}$ , нм	$\lambda_{\text{исп.}}$ , нм	$\lambda_{\text{погл.}}$ , нм	$\lambda_{\text{исп.}}$ , нм
Уранин	490	514	490	514
Эозин	516	544	514–520	540
Родами С	545	576	552	580

Из приведенных данных (см. табл. 1) видно, что полученные результаты хорошо совпадают с литературными [10; 13–15].

Для анализа флуоресцентных красителей на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» (Люмэкс, Санкт-Петербург) можно использовать два способа регистрации спектров – в режиме регистрации и в режиме синхронного сканирования. Если анализировать флуоресцентные красители в режиме регистрации, то спектры испускания снимают при длине волны возбуждения для уранина

«78%»; метиловый спирт,  $\text{CH}_3\text{OH}$  «99.9%», («Lab-Scan», Польша); карбамид,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  «ч.», («ЭКРОС», Россия); *n*-диметиламинобензальдегид,  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  «ч.д.а.»; тиокарбамид,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  «ч.д.а.», («Вектон», Россия); нитропруссид натрия,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  «ч.д.а.»; гидроксиламин солянокислый,  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  «ч.д.а.», («Вектон», Россия); гидрокарбонат натрия,  $\text{NaHCO}_3$  «ч.д.а.», («Вектон», Россия); жидкий бром,  $\text{Br}_2$ , «ч.», («Вектон», Россия); флуоресцеин натрия,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$  «99.1», («Sigma-Aldrich», Россия); эозин,  $\text{C}_{20}\text{H}_{8}\text{Br}_4\text{O}_5$  «99.1», («Sigma-Aldrich», Россия); родамин С,  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$  «99.1», («Sigma-Aldrich», Россия); дистиллированная вода.

### Результаты и их обсуждение

**Определение флуоресцентных красителей.** Для определения флуоресцентных красителей был выбран флуориметрический метод, т.к. он является наиболее чувствительным и селективным для анализа этого класса соединений. Чтобы выбрать длины волн возбуждения и испускания, при которых интенсивность флуоресценции максимальна, нами были изучены спектры возбуждения и испускания для всех красителей [2]. Оптимальные длины волн возбуждения и испускания приведены в табл. 1.

490 нм, для эозина 516 нм, для родамина С 545 нм в диапазоне измерения 470–600 нм [2].

Режим синхронного сканирования позволяет получить более четкие и узкие пики. При синхронном сканировании оптимальную величину стоксова сдвига  $\Delta\lambda$  выбирают как разницу между максимумами флуоресценции и возбуждения. Для уранина, эозина, родамина С эту величину можно взять равной 25 нм (см. табл. 1), поэтому определение уранина, эозина и родамина С проводят в режиме синхронного сканирования со стоксовым сдвигом  $\Delta\lambda=25$  нм и диапазоном измерения 470–600 нм (рис. 1).

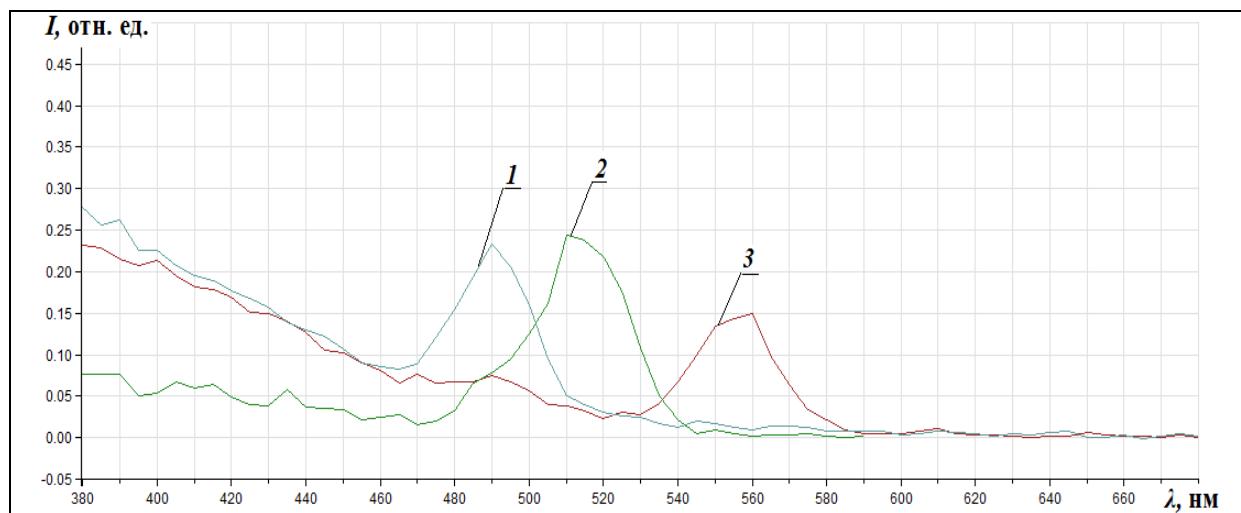
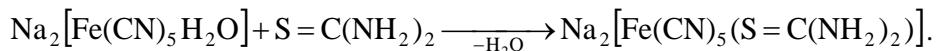


Рис. 1. Спектр уранина (1), эозина (2), родамина С (3) в режиме синхронного сканирования со стоксовым сдвигом  $\Delta\lambda = 25$  нм

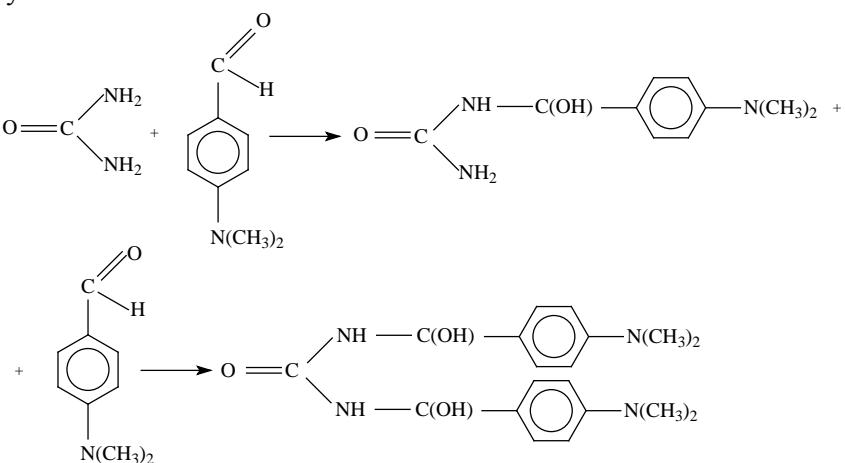
Таким образом, наши исследования показали, что использование режима синхронного сканирования на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» позволяет определять три флуоресцентных красителя одновременно с требуемой чувствительностью определения.



Для определения тиомочевины в мерную колбу вместимостью 25,0 см<sup>3</sup> помещают 0,6 см<sup>3</sup> раствора пентацианоакваферрата (III) натрия, 24 см<sup>3</sup> пластовой воды и доводят до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 590 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см по отношению к холостому раствору.

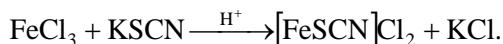
**Определение тиомочевины.** В основе используемого нами метода определения тиомочевины лежит фотоколориметрическая реакция тиомочевины с пентацианоакваферратом (III) натрия, дающая интенсивное зеленое окрашивание по схеме:

**Определение карбамида.** В основе выбранного метода определения карбамида лежит его фотоколориметрическая реакция с п-диметиламинобензальдегидом в уксусно-кислой среде, дающая интенсивное желтое окрашивание.



Для определения карбамида в мерную колбу вместимостью 25,0 см<sup>3</sup> помещают 3 см<sup>3</sup> раствора п-диметиламинобензальдегида с концентрацией 80 г/дм<sup>3</sup>, 1 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, 21 см<sup>3</sup> пластовой воды и доводят до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 440 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см по отношению к холостому раствору.

**Определение тиоцианат-иона.** Для определения тиоцианат-иона нами была выбрана фотоколориметрическая реакция с хлоридом железа (III). В системе Fe(III)–SCN<sup>–</sup> возможно образование комплексов состава [Fe(SCN)<sub>n</sub>]<sup>3–n</sup>, где n = 1–6. Поскольку определение SCN<sup>–</sup> происходит в избытке Fe(III), то единственным образующим комплексом является [FeSCN]<sup>2+</sup> по схеме:



Для определения тиоцианат-иона в мерную колбу вместимостью 25,0 см<sup>3</sup> помещают 6 см<sup>3</sup> раствора 0,7 М железа, 2 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, 18 см<sup>3</sup> пластовой воды и доводят до метки дистиллированной

водой. Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 490 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см по отношению к холостому раствору.

#### Построение градуировочных графиков

Градуировочные графики для определения флуоресцентных красителей были построены в режиме регистрации при длине волны возбуждения каждого красителя и в режиме синхронного сканирования. Все градуировочные графики линейны, но наиболее лучший коэффициент корреляции  $R^2 > 0,99$  был получен при использовании режима синхронного сканирования. Поэтому спектры для флуоресцентных красителей снимали в режиме синхронного сканирования. Диапазон определяемых концентраций 5·10<sup>–4</sup>...10<sup>–1</sup> мкг/см<sup>3</sup>.

Градуировочные графики для определения уранина, родамина С, эозина, тиомочевины, карбамида и тиоцианат-иона линейны и описываются уравнениями, приведенными в табл. 2.

Таблица 2. Уравнения градуировочных графиков индикаторов

Флуоресцентный индикатор	Уравнение градуировочного графика*	Коэффициент корреляции
Уранин	$y = 0,0042x - 7 \cdot 10^{-4}$	$R^2 = 0,991$
Родамин С	$y = 0,0141x - 7 \cdot 10^{-4}$	$R^2 = 0,999$
Эозин	$y = 0,0131x - 8 \cdot 10^{-5}$	$R^2 = 0,998$
Тиомочевина	$y = 12,061x - 0,124$	$R^2 = 0,999$
Карбамид	$y = 151,300x - 3,706$	$R^2 = 0,999$
Тиоцианат-ион	$y = 7,121x + 0,165$	$R^2 = 0,999$

\* x – интенсивность;  
y – содержание ионного индикатора, мкг/см<sup>3</sup>.

Предел обнаружения, рассчитанный исходя из данных статистической обработки линейной градуировочной функции [3], составляет:

• для тиомочевины: 0,2 мкг ( $P = 0,99$ ,  $n = 9$ ), а рассчитанный минимально значимый чистый аналитический сигнал равен  $A = 0,022$ .

• карбамида:  
○ 4 мкг ( $P = 0,95$ ,  $n = 3$ ),  $A = 0,015$   
(толщина поглощающего слоя 3 см).

○ 1 мкг ( $P = 0,95$ ,  $n = 3$ ),  $A = 0,015$   
(толщина поглощающего слоя 5 см).

• тиоцианат-иона: 0,4 мкг ( $P = 0,95$ ,  $n = 3$ ),  $A = 0,012$ .

#### Анализ модельных смесей

Известно, что спектрофотометрическому определению тиоцианат-иона, карбамида и тиомочевины будет мешать присутствие флуоресцентных красителей [6]. Чтобы провести их количественное определение, необходимо разделить флуоресцентные красители и ионные индикаторы. Для этого

мы использовали метод твердофазной экстракции. Нами была выбрана схема анализа, когда флуоресцентные красители сорбируются и концентрируются на сорбенте, а ионные индикаторы, определяемые спектрофотометрическими методами анализа (тиоцианат-ион, карбамид и тиомочевина), проходят через патрон.

Для исследования возможности разделения композиции флуоресцентных красителей и индикаторов, определяемых спектрофотометрическим методом, были проведены исследования по их разделению с флуоресцентными красителями с использованием твердофазной экстракции (ТФЭ). В качестве индикаторов, определяемых спектрофотометрическим методом, выступали тиоцианат-ион, карбамид и тиомочевина. Для этого готовили две модельные смеси с разным содержанием индикаторов (уранин, родамин С, эозин, тиомочевина, карбамид, тиоцианат-ион).

Для концентрирования и очистки флуоресцентных красителей наиболее пригодна обращенно-фазовая ТФЭ, выполняемая в системах, в которых сорбент менее полярен, чем элюент. Так как молекулы родаминовых

и флуоресциновых красителей содержат ксантеновое ядро, в которое введена циклическая карбоксифенильная группа в *пара*-положении относительно атома кислорода, можно предположить, что они должны сорбироваться на неполярных сорбентах, а тиоцианат-ион, карбамид и тиомочевина будут проходить через сорбент. Поэтому для оценки возможности сорбции флуоресцентных красителей на сорбционных патронах нами были выбраны патроны ДИАПАК С1, С8, С16 снабженные гидрофобизированным силикагелем с привитыми метильными (С1), октильными (С8) и гексадецильными (С16) группами с увеличивающейся гидрофобностью.

Проведенные исследования показали, что флуоресцентные красители хорошо сорбируются на всех выбранных сорбентах, но на стадии элюирования удобнее использовать патроны С8. Также было установлено, что флуоресцентные красители полностью элюируются с сорбционного патрона 4 см<sup>3</sup> смеси метанол-вода в соотношении 4:1.

Результаты определения индикаторов в модельных смесях, без и после проведения стадии сорбции, представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты количественного определения индикаторов без проведения сорбции и с сорбцией

Анализируемый индикатор	Введено $C_{исх}$ , мкг/см <sup>3</sup>	Найдено $C_i$ , мкг/см <sup>3</sup>
Смесь № 1		
Уранин	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$(1,18 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$
Эозин		$(1,15 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$
Родамин С		$(1,16 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$
Тиомочевина	1,96	$2,01 \pm 0,24$
Тиоцианат-ион	1,52	$1,65 \pm 0,18$
Карбамид	11,20	$11,71 \pm 1,29$
Смесь № 2		
Уранин	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$(0,93 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$
Эозин		$(0,94 \pm 0,11) \cdot 10^{-2}$
Родамин С		$(0,95 \pm 0,11) \cdot 10^{-2}$
Тиомочевина	1,96	$1,97 \pm 0,24$
Тиоцианат-ион	1,55	$1,52 \pm 0,16$
Карбамид	5,00	$4,71 \pm 0,52$

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что при разделении флуоресцентных красителей и ионных индикаторов все инди-

каторы определяются в пределах погрешности спектрофотометрической методики. Относительная погрешность определения тио-

мочевины составляет 12%, карбамида – 11%, тиоцианат-иона – 10%. Содержание индикаторов в пробах вычисляли по предварительно построенным градиуровочным графикам или по уравнениям прямых, соответствующих прямолинейным участкам градиуровочных графиков.

Линейный диапазон измерения концентраций индикаторов при их совместном присутствии предлагаемым и известным способами представлены в табл. 4.

**Таблица 4. Линейный диапазон измерения концентраций индикаторов при их совместном присутствии предлагаемым и известным способами**

№ п/п	Наименование индикатора	Линейный диапазон измерения концентраций предлагаемым способом, мкг/см <sup>3</sup>	Линейный диапазон измерения концентраций известным способом [6; 8], мкг/см <sup>3</sup>
1	Уранин	$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-1}$	0,02–0,20
2	Родамин С	$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-1}$	-
3	Эозин	$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-1}$	-
4	Тиомочевина	0,4–6,0	2,0–20,0
5	Карбамид	1,0–30,0	10,0–100,0
6	Тиоцианат-ион	0,4–6,0	2,0–20,0

Таким образом, нами разработан способ проведения анализа группы индикаторов уранина, эозина, родамина С, тиомочевины, карбамида и тиоцианат-иона с использованием метода ТФЭ. Использование предлагаемого способа позволяет за счет разделения флуоресцентных красителей и ионных индикаторов повысить чувствительность, точность и экспрессность определения многокомпонентных композиций индикаторов при индикаторных исследованиях на нефтяных промыслах, а также значительно уменьшить трудозатраты путем исключения трех измерений для определения одного индикатора.

## Библиографический список

1. Арутюнов Ю.И., Ефремов А.О., Онучак Л.А., Дудиков В.С. Исследование распределения алифатических одноатомных спиртов С1–С5 в системе «пластовая вода – н-додекан» // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 2012. Вып. 3/1(94). С. 121–131.
2. Басова Е.М., Иванов В.М., Апендеева О.К. Возможности спектрофлуориметра «Флюор-рат-02-Панорама» в анализе смеси флуоресцентных красителей // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. 2014. Т. 55, № 5. С. 281–295.
3. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. С. 164.
4. Конев Д.А. Современные научно-технические технологии // Исследование нефтяных пластов с помощью индикаторного метода. 2014. № 7. С. 23–24.
5. Конев Д.А. Исследование нефтяных пластов с помощью индикаторного метода // Современные научно-технические технологии. 2014. № 7. С. 23–26.
6. Пат. Российской Федерации. Количественный анализ тиомочевины и флуоресцина натрия при их совместном присутствии в пластовых водах / Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Ефремов А.О., Дудиков В.С.; заявитель и правообладатель ГОУ ВПО «Самарский гум. ун-т». № 2011103746/28(005183); заявл. 02.02.2011.
7. Пат. Российской Федерации. Способ спектрофотометрического определения концентраций индикаторов в пластовых водах / Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Сизоненко Г.М., Дейнека О.В.; заявитель и правообладатель ГОУ ВПО «Самарский гум. ун-т». № 2003134880; заявл. 01.12.2003.
8. Пат. Российской Федерации. Способ определения количественного содержания индикаторов в пластовых / Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Сизоненко Г.М., Астров В.И.; заявитель и правообладатель ГОУ ВПО

«Самарский гом. ун-т». № 2005124417; заявл. 01.08.2005.

9. Пат. Российской Федерации. Количественный анализ тиомочевины и флуоресцина натрия при их совместном присутствии в пластовых водах / Онучак Л.А., Сизоненко Г.М., Артюнов Ю.И., Дудиков В.С.; заявитель и правообладатель ГОУ ВПО «Самарский гум. ун-т». № 2473885 от 02.02.2011 г.

10. Селиванов Е.В., Звягинцев Е.Н. Красители в биологии и медицине: справочник. Барнаул: Азбука, 2003. 40 с.

11. Соколовский Э.В., Соловьев Г.Б., Тренчиков Ю.И. Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов. М.: Недра, 1986. 158 с.

12. Применение индикаторных методов для контроля за разработкой нефтяных месторождений / Чернорубашкин А. И., Макеев Г. А., Гавриленко Г. А. М.: ВНИОЭНГ, 1985. 40 с.

13. Brackmann U. Lambdachrome Laser Dyes // Göttingen. 1997. 284 p.

14. Oregon medical laser center. URL: <http://ru-ru.invitrogen.com/site/ru/ru/home/References/Molecular-Probes-The-Handbook/tables/Molecular-Probes-amine-reactive-dyes.html> (дата обращения: 29.03.2014)

15. Oregon Medical Laser Center (2012). URL: <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/009.html> (дата обращения: 29.03.2014)

---

*Поступила в редакцию  
28.10.2016*