

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 112**

51 Int. Cl.:

G01N 21/64 (2006.01)

G01N 21/77 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2014 PCT/FI2014/050878**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15075309**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2014 E 14805965 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 3071950**

54 Título: **Método para analizar una muestra que comprende por lo menos un primer y un segundo inhibidor de incrustaciones**

30 Prioridad:

19.11.2013 FI 20136152

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.12.2017

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**NUUTINEN, VESA;
TOIVONEN, SUSANNA;
JOHNSTONE, JAMES;
HÄRMÄ, HARRI;
LEHMUSTO, MIRVA;
TIITTANEN, SATU;
VÄISÄNEN, PAVE;
SIIVONEN, JOONAS y
MUNDILL, PAUL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 648 112 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para analizar una muestra que comprende por lo menos un primer y un segundo inhibidor de incrustaciones

La presente invención se refiere a un método para analizar una muestra que comprende por lo menos un primer y un segundo inhibidor de incrustaciones según los preámbulos de las reivindicaciones independientes adjuntas.

5 Los inhibidores de incrustaciones se usan, por ejemplo, en la producción de petróleo mar adentro, para estimulación de pozos de petróleo, para controlar y/o prevenir las deposiciones de incrustaciones. Un inhibidor de incrustaciones se puede inyectar continuamente dentro de un pozo petrolífero, o se puede inyectar periódicamente si se emplea un denominado tratamiento de inyección a presión. En el tratamiento de inyección a presión se inyecta un pulso de inhibidor de incrustaciones dentro del pozo de petróleo y el inhibidor de incrustaciones sale fuera dentro de los
10 fluidos producidos. La concentración del inhibidor de incrustaciones en los fluidos producidos debe ser suficientemente alta para evitar la formación o precipitación de incrustaciones. La concentración de inhibidor de incrustaciones normalmente decrece exponencialmente después de la inyección inicial, y cuando la concentración ha caído por debajo de un valor predeterminado se repite el tratamiento de inyección a presión del pozo de petróleo. Consecuentemente, es importante obtener un conocimiento fiable acerca de la concentración del inhibidor de
15 incrustaciones en los fluidos producidos para asegurar un tratamiento a tiempo de inyección a presión. Si el tratamiento de inyección a presión se realiza demasiado tarde, se pueden formar incrustaciones perjudiciales y alterar el procedimiento de producción.

Hoy en día se usan diferentes técnicas analíticas para determinar la concentración de inhibidor de incrustaciones en los fluidos producidos. Los ejemplos de técnicas usadas son plasma inductivamente acoplado (IPC)-, cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC)-, y cromatografía de líquidos (LC)-espectrometría de masas (MS). Sin embargo, hay una necesidad continua de nuevos, precisos y simples métodos analíticos.

Además, en muchos yacimientos petrolíferos varios pozos de petróleo se inyectan a presión al mismo tiempo. Los fluidos producidos son una mezcla de fluidos de todos los pozos de petróleo, y comprenden trazas de inhibidor de incrustaciones de cada pozo. Si se inyectan diferentes inhibidores de incrustaciones en cada uno de los pozos de
25 petróleo, sería ventajoso si la concentración de los diferentes inhibidores de incrustaciones se pudiera determinar separadamente. Esto permitiría el correcto ciclo de tratamiento individual de inyección a presión para cada pozo de petróleo, separadamente de los otros pozos de petróleo.

Algunos procedimientos conocidos se describen en Poynton, N. et al.: "Development of a New Tagged Polymeric Scale Inhibitor with Accurate Low-level Residual Inhibitor Detection, for Squeeze Applications", SPE International Conference On Oilfield Scale, 30 May 2012; y en los documentos US 6.329.205; US 3012/032093; US 2004/135125; US 6.312.644 y US 5.398.548.

Es un objetivo de la presente invención reducir o incluso eliminar problemas que aparecen en la técnica anterior.

Un objetivo de la invención es proporcionar un método simple y fiable para determinar las concentraciones de por lo menos dos inhibidores de incrustaciones en una muestra, especialmente en una muestra de yacimiento petrolífero.

35 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método rápido para determinar las concentraciones de por lo menos dos inhibidores de incrustaciones en una muestra.

Para realizar los objetivos antes mencionados, entre otras, la invención está caracterizada por lo que se presenta en las partes caracterizantes de las reivindicaciones independientes adjuntas.

40 Algunas realizaciones preferidas según la invención se describen en las reivindicaciones dependientes presentadas adicionalmente a continuación.

Un método típico según la presente invención para analizar una muestra líquida que comprende por lo menos un primer y un segundo inhibidor de incrustaciones, inhibidores de incrustaciones que son compuestos orgánicos sintéticos que comprenden por lo menos un grupo ionizado, comprende

- diluir y/o purificar opcionalmente la muestra,

45 - permitir que el primer y el segundo inhibidor de incrustaciones en la muestra interactúen con un reactivo que comprende iones lantánido(III),

- excitar la muestra a una primera longitud de onda de excitación y detectar una señal de la muestra que se deriva de los iones lantánido(III) a una longitud de onda de la señal usando una medida de luminiscencia con resolución temporal,

50 - determinar la concentración total del primer y segundo inhibidor de incrustaciones usando la señal detectada de la muestra,

- determinar la concentración del primer inhibidor de incrustaciones en la muestra,

- determinar la concentración del segundo inhibidor de incrustaciones matemáticamente usando los resultados obtenidos para la concentración total y para la concentración del primer inhibidor de incrustaciones.

El método según la presente invención es apropiado para determinar concentraciones de inhibidores de incrustaciones en cualquier sistema de agua industrial o muestras de sistemas de agua industrial donde se emplean inhibidores de incrustaciones. Estos sistemas de agua industrial incluyen, pero no están limitados a, sistemas de agua de torre de refrigeración, incluyendo sistemas de recirculación abierta, cerrada y de paso único; pozos de petróleo, formaciones de fondo de pozo, pozos geotérmicos y otras aplicaciones en yacimientos petrolíferos; calderas y sistemas de agua de caldera; aguas de proceso de minerales incluyendo lavado, flotación y beneficio de minerales; digestores de fábricas de papel, lavadoras, plantas de blanqueo y sistemas de aguas blancas; evaporadores de licor negro en la industria de la pasta papelera; depuradores de gases y lavadores de aire; procesos de colada continua en la industria metalúrgica; sistemas de aire acondicionado y refrigeración; agua industrial y de proceso de petróleo; agua de enfriamiento y calentamiento de contacto indirecto, tal como agua de pasteurización; sistemas de recuperación y purificación de agua; sistemas de agua de filtración de membrana; corrientes de procesamiento de alimentos, tales como corrientes de procesamiento de carne, vegetales, remolacha azucarera, caña de azúcar, granos, aves, frutas y soja; y sistemas de tratamiento de residuos, así como en clarificadores, aplicaciones líquido-sólido, tratamiento de aguas residuales municipales y sistemas de agua industriales o municipales. Preferentemente, el método se usa para analizar la concentración de inhibidor de incrustaciones de muestras procedentes de pozos de petróleo, formaciones de fondo de pozo, pozos geotérmicos y otras aplicaciones de yacimientos petrolíferos. Aunque algunos de los métodos ejemplares se describen aquí en relación con una muestra que procede de un yacimiento petrolífero o un pozo de petróleo o en un proceso de producción de petróleo, se entenderá que los métodos se pueden adaptar para su uso con otras muestras y/o sistemas.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que usando los métodos ejemplares descritos aquí, la señal de luminiscencia con resolución temporal derivada de un reactivo que ha interaccionado que comprende un ion lantánido(III), tal como europio, excitada a una primera longitud de onda apropiada, se correlaciona con precisión con la concentración de inhibidor de incrustaciones en una muestra. Este método se puede utilizar para determinar la presencia y/o concentración de una pluralidad de inhibidores de incrustaciones en una muestra, ya sea individualmente o combinados. Según los métodos, las concentraciones de algunos inhibidores de incrustaciones individuales se pueden obtener usando luminiscencia con resolución temporal, mientras que las concentraciones de otros inhibidores de incrustaciones se pueden determinar mediante otra técnica analítica o métodos de detección, por ejemplo, medida fluorescente directa, o se puede determinar indirectamente, tal como la deducción matemática. De este modo según las realizaciones ejemplares, no es necesario determinar directamente la concentración de todos los inhibidores de incrustaciones individuales. La presente invención también proporciona un método para detectar incluso bajas concentraciones de inhibidor de incrustaciones en una muestra, tal como una muestra de yacimiento petrolífero. Se puede lograr una reducción significativa del límite de detección de las concentraciones de inhibidores de incrustaciones usando la señal de luminiscencia con resolución temporal de un ion lantánido(III). La señal detectada de la muestra del lantánido(III) normalmente se incrementa en presencia de inhibidores de incrustaciones y se correlaciona con la concentración total de los inhibidores de incrustaciones en la muestra. Una ventaja adicional es que el método según la invención es simple y rápido de realizar.

Como se usa aquí, la expresión "inhibidor de incrustaciones" se usa en su sentido ordinario tal como entienden los expertos en la técnica, y de este modo se puede usar aquí para referirse a o para describir composiciones químicas sintéticas o compuestos orgánicos sintéticos, que comprenden por lo menos un grupo ionizado y que, cuando se añaden a un sistema acuoso que tiende a formar incrustaciones, reduce, controla, dispersa o inhibe la formación, deposición y/o adherencia de los depósitos de incrustaciones en las superficies del sustrato en contacto con un sistema acuoso formador de incrustaciones. En el contexto de las realizaciones ejemplares, la expresión "inhibidor de incrustaciones" denota un compuesto o sustancia orgánica sintética, preferentemente un polímero o copolímero sintético.

Como se usa aquí, el término "polímero" se usa para indicar una sustancia sintética que se compone de varias unidades monoméricas que se repiten, iguales o diferentes, unidas entre sí para formar una cadena principal polimérica. Un polímero está formado por lo menos por dos, preferentemente una pluralidad de monómeros. Como se usa en este documento, el término "copolímero" se usa para indicar un polímero que comprende dos o más unidades de monómero diferentes. El tipo del copolímero depende de la disposición de las diferentes unidades monoméricas en su estructura. El copolímero puede ser un copolímero alterno, aleatorio, de bloques o de injerto.

La muestra, que comprende por lo menos un primer y un segundo inhibidores de incrustaciones, es una muestra líquida.

Según una realización ejemplar, el primer y/o el segundo inhibidores de incrustaciones comprenden por lo menos uno, preferentemente dos o más grupos ionizados, más preferentemente por lo menos tres grupos ionizados, incluso más preferentemente por lo menos cuatro grupos ionizados, unidos a la estructura del compuesto o cadena principal de polímero/copolímero. Según otra realización ejemplar los inhibidores de incrustaciones comprenden uno o dos grupos ionizados, por lo menos para algunas de las unidades monoméricas del polímero/copolímero inhibidor de incrustaciones. No es necesario que todas las unidades monoméricas comprendan grupos ionizados. Los grupos

ionizados se pueden seleccionar de fosfatos, fosfonatos, carboxilatos, sulfonatos y/o aminas, preferentemente carboxilatos, sulfonatos y/o aminas. Las aminas pueden ser aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias y/o aminas cuaternarias. Los fosfatos pueden ser fosfatos primarios o fosfatos secundarios. En caso de que el inhibidor de incrustaciones comprenda dos o más grupos ionizados, los grupos ionizados en un inhibidor de incrustaciones pueden ser todos similares o pueden ser diferentes entre sí. Un inhibidor de incrustaciones puede ser aniónico, catiónico o de ion híbrido, preferentemente aniónico.

En realizaciones ejemplares, uno o más de los grupos ionizados del inhibidor de incrustaciones son capaces de interactuar con los reactivos que comprenden iones lantánido(III). En este contexto, el término "interaccionar" significa que los grupos ionizados pueden reaccionar, coordinarse y/o quelarse con los reactivos que comprenden iones lantánido(III). Especialmente, los grupos ionizados del inhibidor de incrustaciones pueden reaccionar, coordinarse y/o quelarse con los iones lantánido(III).

Según varias realizaciones de la invención, los inhibidores de incrustaciones se seleccionan del grupo que comprende compuestos de polielectrolito que comprenden grupos carboxilato y/o fosfonato; homopolímeros y copolímeros de monómeros de ácido etilénicamente insaturado; organofosfonatos; y sus combinaciones. Los compuestos de polielectrolito pueden comprender una multiplicidad de grupos interactivos, que pueden ser ionizados, por ejemplo, grupos carboxilato y/o fosfonato. El primer y/o el segundo inhibidor de incrustaciones puede ser, por ejemplo, un ácido policarboxílico, tal como ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, ácido polimaleico o cualquiera de sus sales con cationes monovalentes. Alternativamente, el primer y/o segundo inhibidor de incrustaciones puede ser, por ejemplo, anhídrido maleico. El primer y/o segundo inhibidor de incrustaciones puede ser un homopolímero o un copolímero de un monómero de ácido alfa-, beta-etilénicamente insaturado tal como ácido acrílico o ácido metacrílico, un diácido tal como ácido maleico o anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, monoésteres de diácidos con alcanos que tienen 1 - 8 átomos de carbono, y/o sus mezclas. En el caso de que el primer y/o el segundo inhibidor de incrustaciones sea un copolímero, puede estar compuesto por dos o más comonómeros, y el primer comonómero puede ser cualquier monómero alfa-, beta-etilénicamente insaturado y el segundo comonómero puede ser un grupo o monómero no polar, tal como estireno o monómero olefínico; o un grupo o monómero funcional polar, tal como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, alcohol vinílico, un acrilato de alquilo, vinilpiridina, vinilpirrolidona, acrilamida o un derivado de acrilamida, etc.; o un grupo o monómero funcional iónico, tal como ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico o ácido vinilfosfónico. El primer y/o segundo inhibidor de incrustaciones puede ser un organofosfonato, tal como ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido 1-hidroxi-etiliden-1,1-difosfónico, ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) o ácido fosfonobutano-tricarboxílico.

El inhibidor de incrustaciones puede tener cualquier peso molecular necesario o deseado. Por ejemplo, en una realización ejemplar, el inhibidor de incrustaciones puede tener un peso molecular de aproximadamente 500 a aproximadamente 100.000 Dalton, preferentemente de 500 a 100.000 Dalton, más preferentemente de 500 a 30.000 Dalton, incluso más preferentemente 500-12.000 Dalton.

En realizaciones ejemplares, la dosificación o concentración del(de los) inhibidor(es) de incrustaciones en un sistema acuoso será una cantidad suficiente para producir un resultado de reducción, control o inhibición deseado. En cada sistema, el(los) inhibidor(es) de incrustaciones puede(n) tener un punto de ajuste predeterminado, por ejemplo, cantidad o intervalo, para lograr un efecto deseado. Los métodos ejemplares se pueden usar para detectar la concentración del(de los) inhibidor(es) de incrustaciones en el sistema, de modo que se pueda conseguir y/o mantener la(s) cantidad(es) o intervalo(s) efectiva(s) predeterminada(s). Por ejemplo, la concentración total de inhibidores de incrustaciones en una muestra líquida que procede, por ejemplo, de un yacimiento petrolífero, pozo de petróleo o en un proceso de producción de petróleo, puede estar en el intervalo de 0,5 - 200 ppm, preferentemente 1 - 50 ppm, más preferentemente 1 - 10 ppm. La sensibilidad del método se puede seleccionar de modo que pueda detectar la concentración de los inhibidores de incrustaciones dentro de la cantidad o intervalo efectivo. Por ejemplo, el método se puede configurar para detectar o medir directamente la concentración de los inhibidores de incrustaciones en la muestra líquida dentro de este intervalo. Alternativamente, se pueden tomar etapas adicionales para adaptar el método o modificar la muestra, por ejemplo, con etapas de purificación y/o dilución opcionales, de modo que las concentraciones de los inhibidores de incrustaciones en el mismo caigan dentro de los límites de detección del método.

Según una realización de la invención, uno o más de los inhibidores de incrustaciones en una muestra interactúan con un reactivo que comprende ion lantánido(III), y el(los) producto(s) de interacción resultante(s) se detecta(n) usando una técnica de luminiscencia con resolución temporal. Un ion lantánido(III) ejemplar se selecciona de reactivos que comprenden iones europio, terbio, samario o disprosio, preferentemente ion europio o terbio. Incluso más preferentemente, el ion lantánido(III) es ion europio. Los reactivos ejemplares que comprenden un ion lantánido(III) pueden ser una sal de lantánido(III), tal como EuCl_3 o TbCl_3 , o un quelato de lantánido luminiscente, tal como $\{2,2',2'',2'''\text{-}[(4'\text{-fenil-}2,2':6'-2''\text{-terpiridina-}6,6''\text{-diil})\text{bis}(\text{metilnitrilo})]\text{tetrakis}(\text{acetato})\}\text{-europio(III)}$ o $2,2',2'',2'''\text{-}[[4\text{-}(4\text{-fenil)etnil}]\text{piridin-}2,6\text{-diil}]\text{bis}(\text{metilnitrilo})]\text{tetraquis}(\text{acetato})\text{europio(III)}$. Preferentemente, el reactivo que comprende un ion lantánido (III) es una sal de lantánido (III), tal como EuCl_3 o TbCl_3 , más preferentemente sal de europio(III), tal como EuCl_3 .

Según otra realización de la invención, también es posible usar una combinación de diferentes reactivos con iones

lantánido(III) iguales o diferentes. Por ejemplo, si la muestra comprende una pluralidad de inhibidores de incrustaciones diferentes que tienen diferente afinidad por diferentes reactivos y/o iones lantánido(III), es posible determinar la concentración total de uno o más de los inhibidores de incrustaciones usando una señal de la muestra de un primer reactivo que tiene un ion lantánido(III) y la concentración de uno o más de los inhibidores de incrustaciones usando una señal de la muestra de un segundo reactivo diferente que tiene un ion lantánido(III).

Según una realización, es posible usar una cantidad relativamente baja de ion lantánido(III) para determinar la concentración total de inhibidor de incrustaciones en la muestra. Según una realización, la concentración del ion lantánido(III) puede estar en el intervalo de 0,01 - 10 mM, preferentemente 0,01 - 1 mM, más preferentemente 0,01 mM - 0,1 mM, incluso más preferentemente alrededor de 0,01 mM. La concentración de ion lantánido(III) se da para el volumen de muestra final para el que se realiza la medida de luminiscencia con resolución temporal.

Según las diversas realizaciones, la medida de luminiscencia con resolución temporal se puede usar para medir la concentración de un inhibidor de incrustaciones individual, o de una pluralidad de los mismos, en una muestra líquida, y/o para medir la concentración combinada de una pluralidad de inhibidores de incrustaciones. En realizaciones en las que se determina una concentración de inhibidor de incrustaciones individual, el reactivo que comprende ion lantánido(III) se puede configurar para interactuar preferentemente con el inhibidor de incrustaciones individual seleccionado que se está midiendo, y el producto de interacción se detecta usando una medida de luminiscencia con resolución temporal. En realizaciones en las que se determina una concentración combinada de una pluralidad de inhibidores de incrustaciones, el reactivo que comprende ion lantánido(III) se puede configurar para interactuar con todos de la pluralidad de inhibidores de incrustaciones, y los productos de interacción combinados se detectan usando una medida de luminiscencia con resolución temporal.

Preferentemente, la medida de luminiscencia con resolución temporal es una medida de fluorescencia con resolución temporal. En la fluorescencia con resolución temporal, la muestra que contiene el producto o productos de interacción de uno o más inhibidores de incrustaciones y uno o más reactivos que comprenden el ion lantánido(III) se excita a una longitud de onda de excitación y se detecta la señal de fluorescencia de la muestra a una longitud de onda de la señal de emisión. Un tiempo de puerta ejemplar entre la excitación y la emisión puede ser, por ejemplo, 0,5 - 800 μ s, preferentemente 1 - 500 μ s. La longitud de onda de la señal de emisión es típicamente mayor que la longitud de onda de excitación.

Las longitudes de onda de excitación, que se usan en el presente método, se pueden seleccionar o determinar estudiando los máximos de excitación en los espectros de excitación de los productos de interacción formados de cada inhibidor de incrustaciones y reactivo(s) que comprenden ion lantánido(III). Por ejemplo, la longitud de onda de excitación puede estar en el intervalo de 200 - 400 nm y la longitud de onda de la señal de emisión para la señal de la muestra puede ser de alrededor de 500 - 650 nm. Por ejemplo, la longitud de onda de excitación para europio es 340 nm y la longitud de onda de la señal de emisión óptima es 615 nm. Correspondientemente, la longitud de onda de excitación para el terbio es de 254 nm y la longitud de onda de la señal de emisión óptima de 545 nm. El espectro de excitación para cada respectivo inhibidor de incrustaciones y reactivo que han reaccionado que comprende ion lantánido(III) se puede medir antes de comenzar el protocolo de determinación o el espectro de excitación se puede obtener o estimar a partir de la bibliografía.

Por ejemplo, la segunda longitud de onda de excitación puede ser sustancialmente el máximo de excitación del primer inhibidor de incrustaciones en presencia del reactivo que comprende ion lantánido(III), y una tercera longitud de onda de excitación sucesiva puede ser sustancialmente el máximo de excitación del segundo inhibidor de incrustaciones en presencia del reactivo que comprende ion lantánido(III). Los reactivos para determinar el primer y el segundo inhibidor de incrustaciones pueden ser iguales o diferentes. Los reactivos pueden, por ejemplo, comprender diferentes iones lantánido(III).

Si la luminiscencia con resolución temporal se usa para medir una pluralidad de productos de interacción dentro de una muestra, el método se puede configurar para distinguir mejor las señales del producto de interacción unas de otras. Por ejemplo, es posible usar diferentes longitudes de onda de excitación, diferentes reactivos que comprenden diferentes iones lantánido(III), y/o diferentes modificadores de señal, respectivamente, con uno o más de los productos de interacción, para ayudar a distinguir las señales resultantes de tales productos de interacción.

Según una realización, puede ser deseable tener una diferencia medible entre las longitudes de onda de excitación del primer y segundo, y opcionalmente de cualquier inhibidor de incrustaciones sucesivo que interactúan. Por ejemplo, la diferencia entre la primera longitud de onda de excitación y la segunda longitud de onda de excitación, y cualquier longitud de onda de excitación sucesiva, puede ser de por lo menos 10 nm, preferentemente por lo menos 20 nm, más preferentemente por lo menos 25 nm. Dependiendo de la sensibilidad del dispositivo de medida, una mayor diferencia entre las longitudes de onda de excitación puede hacer más fácil distinguir las señales detectadas correspondientes a las respectivas concentraciones de inhibidor de incrustaciones en la muestra.

Según una realización de la invención, un modificador de señal, que comprende un ion metálico, se puede añadir a la muestra antes de la excitación de la muestra. El modificador de señal se puede usar para modificar la señal de la muestra, por ejemplo, su intensidad, o para modificar la diferencia entre las longitudes de onda de excitación para diferentes inhibidores de incrustaciones. Un modificador de señal ejemplar puede comprender un ion metálico, que

se selecciona de un grupo que comprende cobre, níquel, cromo, hierro, oro, plata, cobalto y cualquiera de sus mezclas. Preferentemente, el modificador de señal comprende cobre (II). También puede ser posible modificar el efecto de la matriz de la muestra en la señal de la muestra usando un modificador de señal.

5 Según una realización de la invención, la muestra comprende tres o más inhibidores de incrustaciones diferentes y la excitación se realiza a tres o más longitudes de onda de excitación, respectivamente. Cada longitud de onda de excitación se puede elegir según el máximo de excitación para cada inhibidor de incrustaciones que interacciona que se está determinando.

10 Según una realización de la invención, la concentración del primer inhibidor de incrustaciones se determina excitando la muestra a una segunda longitud de onda de excitación y detectando una primera señal de inhibidor de incrustaciones usando una medida de luminiscencia con resolución temporal. La primera señal del inhibidor de incrustaciones se puede detectar a la longitud de onda de la señal o la primera señal del inhibidor de incrustaciones se puede detectar a una primera longitud de onda de la señal, que es diferente de la longitud de onda de la señal. También es posible determinar la concentración de cualquier inhibidor de incrustaciones sucesivo excitando la muestra a una longitud de onda de excitación sucesiva individual para cada inhibidor de incrustaciones sucesivo o para cada producto de interacción sucesivo de cada inhibidor de incrustaciones sucesivo y detectando señales de inhibidor de incrustaciones sucesivo usando medidas de luminiscencia con resolución temporal. Las señales del inhibidor de incrustaciones sucesivas se pueden detectar a longitudes de onda apropiadas, por ejemplo, a una longitud de onda de señal sucesiva para cada inhibidor de incrustaciones sucesivo que ha interaccionado. A la primera o sucesiva longitud de onda se puede excitar un inhibidor de incrustaciones individual o dos o más inhibidores de incrustaciones. En el caso de que se exciten dos o más productos de interacción de dos o más inhibidores de incrustaciones a la primera o sucesiva longitud de onda, la señal obtenida se correlaciona con la suma de concentraciones de estos inhibidores de incrustaciones excitados. La concentración de un inhibidor de incrustaciones individual se puede obtener matemáticamente usando la concentración total determinada a la longitud de onda de la señal y una o más de las sumas de concentraciones a la primera o sucesivas longitudes de onda.

25 La muestra normalmente comprende por lo menos dos inhibidores de incrustaciones, cuya concentración en la muestra se determina. La concentración de los inhibidores de incrustaciones individuales se puede determinar usando luminiscencia con resolución temporal o cualquier otra técnica analítica apropiada. Según una realización de la invención, la concentración del primer, segundo y/o cualquier inhibidor de incrustaciones sucesivo se determina usando luminiscencia, fluorescencia directa, absorbancia, espectrofotometría, medida de rotación óptica, recuento de fotones, plasma acoplado inductivamente (IPC)-, cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)-, cromatografía de líquidos (LC)-espectrometría de masas (MS), cromatografía de exclusión de tamaños, métodos colorimétricos, RMN, luminiscencia con resolución temporal, o una de sus combinaciones. Para determinar concentraciones individuales para una pluralidad de diferentes inhibidores de incrustaciones, respectivamente, en una muestra se puede usar cualquier combinación posible de dichas técnicas analíticas o métodos de detección. Para detectar una pluralidad de diferentes inhibidores de incrustaciones, respectivamente, en una muestra se puede usar cualquier combinación posible de dichas técnicas analíticas o métodos de detección. Por ejemplo, en una muestra que comprende tres inhibidores de incrustaciones, las concentraciones del primer y segundo inhibidor de incrustaciones, así como la concentración total, se pueden determinar usando reactivos que comprenden iones lantánido(III) y la medida de luminiscencia con resolución temporal y la concentración del tercer inhibidor de incrustaciones se puede determinar matemáticamente por sustracción de la primera y la segunda concentración de inhibidor de incrustaciones de la concentración total. Alternativamente, uno de los inhibidores de incrustaciones se puede marcar con un marcador de fluorescencia, tal como fluoresceína, y la concentración individual de ese inhibidor de incrustaciones marcado se puede determinar por detección directa de la fluorescencia del marcador.

45 En realizaciones ejemplares, la muestra se puede pretratar antes de que se mida la concentración de uno o más inhibidores de incrustaciones. Según una realización de la invención, la muestra se puede purificar antes de la adición y/o interacción con el reactivo que comprende ion lantánido(III) para la retirada de sustancias y/o compuestos que molestan o interfieren. Por ejemplo, la limpieza previa puede ayudar a minimizar el ruido de fondo causado por los componentes de una muestra líquida, por ejemplo, sistema acuoso. Los métodos ejemplares de purificación incluyen, por ejemplo, centrifugación, cromatografía de exclusión de tamaños, limpieza con cartuchos de extracción en fase sólida (SPE), técnicas de diálisis, métodos de extracción para retirar hidrocarburos, filtración, microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, centrifugación de membrana y otros métodos usados para separar las especies poliméricas de los compuestos más pequeños, por ejemplo, otros productos químicos o sales de tratamiento. En una realización, la concentración de sal de la muestra se puede reducir o las partículas insolubles se pueden retirar antes de la adición del reactivo que comprende el ion lantánido(III) y de la medida de luminiscencia con resolución temporal. En otra realización ejemplar, si la concentración inicial del inhibidor de incrustaciones en la muestra es alta, por ejemplo, fuera de los límites de detección del método, la muestra se puede diluir antes de la adición y/o interacción con el reactivo que comprende el ion lantánido(III). Los posibles diluyentes son agua, una o más disoluciones tampón acuosas, o cualquiera de sus mezclas. En realizaciones ejemplares, se pueden realizar una o más de las etapas de pretratamiento anteriores en una muestra antes de medir la concentración de inhibidor de incrustaciones. Por ejemplo, antes de la medida, la muestra se puede purificar o diluir, o la muestra se puede tanto purificar como diluir.

En realizaciones ejemplares, se pueden añadir uno o más tampones a la muestra antes de la medida, para mejorar

la relación señal/ruido y señal/fondo de las señales detectadas de la muestra. Los ejemplos de estos tampones incluyen, por ejemplo, los que comprenden derivados de ácido sulfónico, tales como, por ejemplo, HEPES (ácido 2-[4-(2-hidroxietil)piperazin-1-il]etanosulfónico, pKa 7,48), PIPES (ácido 1,4-piperazinadietanosulfónico, pKa 6,76), MOPS (ácido 3-morfolinopropano-1-sulfónico, pKa 7,2) y MES (ácido 2-(N-morfolino)etanosulfónico, pKa 6,15), siendo preferido HEPES. Además, un tampón preferido es TRIS (2-amino-2-hidroximetil-propano-1,3-diol), especialmente usado como una mezcla con un tampón que comprende un derivado de ácido sulfónico, tal como HEPES.

Según una realización, el valor del pH de la muestra se ajusta a un nivel apropiado, por ejemplo, en el intervalo entre pH 3 y pH 8, preferentemente en el intervalo de pH 5 a pH 8. Se puede usar cualquier tampón apropiado que no altere significativamente la detección de la señal de la muestra. Los tampones ejemplares se dan anteriormente, pero también se pueden usar otros tampones.

El método según la invención es cuantitativo, es decir, las señales que se obtienen para la muestra o para el primer, segundo o cada inhibidor de incrustaciones sucesivo, corresponden a la concentración total de todos los inhibidores de incrustaciones o a las concentraciones individuales del primer, segundo o cada inhibidor de incrustaciones sucesivo.

El análisis de las concentraciones de inhibidor de incrustaciones según la presente invención se puede realizar en cualquier recipiente de fluidos o de detección apropiado. El recipiente de fluidos puede ser, por ejemplo, un pocillo, una parte de un dispositivo fluídico, un chip microfluídico o una cubeta. El recipiente de fluido se puede seleccionar para proporcionar una cantidad predeterminada de fluido de muestra para la medida. Según una realización de la invención, el método se puede realizar en un solo recipiente de fluido o en una pluralidad de recipientes de fluido individuales.

En el caso de que la concentración de los inhibidores de incrustaciones se determine usando una pluralidad de recipientes de fluido, la determinación de cada uno se puede realizar por separado, por ejemplo, en paralelo o en serie, usando un número apropiado de recipientes de fluido. Por ejemplo, se puede seleccionar un número predeterminado de recipientes de fluido, que corresponde al número de inhibidores de incrustaciones a detectar. Cada recipiente de fluido se puede configurar independientemente para determinar un inhibidor de incrustaciones respectivo. Se puede usar el mismo o diferente método de detección en cada recipiente de fluido, dependiendo, por ejemplo, de la naturaleza del inhibidor de incrustaciones.

Cada recipiente de fluido puede comprender independientemente un reactivo apropiado seleccionado para el(los) inhibidor(es) de incrustaciones a determinar en ese recipiente. Se pueden usar las mismas o diferentes técnicas de análisis para diferentes recipientes de fluido. Por ejemplo, según una realización de la invención, la muestra puede comprender primer, segundo y tercer inhibidor de incrustaciones, de los cuales el tercer inhibidor de incrustaciones está marcado con un cromóforo. Se añade un volumen fijo de la muestra a tres recipientes de fluido. El primer y el segundo recipiente comprenden reactivos con iones lantánido(III). En el primer recipiente de fluido, los inhibidores de incrustaciones se dejan interactuar con el reactivo que comprende ion lantánido(III), la muestra se excita a la primera longitud de onda de excitación y la señal de fluorescencia con resolución temporal para la concentración total de inhibidor de incrustaciones se detecta a la longitud de onda de la señal. En el segundo recipiente de fluido, el primer inhibidor de incrustaciones se deja interactuar con el reactivo que comprende el ion lantánido(III), la muestra se excita a la segunda longitud de onda de excitación, que es específica para el primer inhibidor de incrustaciones y la señal de fluorescencia con resolución temporal para la concentración del primer inhibidor de incrustaciones se detecta a la primera longitud de onda de la señal. En el tercer recipiente de fluido, la concentración del tercer inhibidor de incrustaciones se obtiene midiendo la absorbancia inherente de la muestra. Dado que solo el tercer inhibidor de incrustaciones comprende un cromóforo, la absorbancia medida es proporcional a la concentración del tercer inhibidor de incrustaciones en la muestra. En el caso de que el tercer inhibidor de incrustaciones se marque con un marcador fluorescente, la determinación de la concentración del tercer inhibidor de incrustaciones se puede realizar en base a una señal directa de fluorescencia del marcador. Usando los resultados obtenidos de los tres recipientes de fluido, se puede determinar matemáticamente las concentraciones respectivas del primer, segundo y tercer inhibidor de incrustaciones en la muestra, usando un algoritmo.

Según otra realización de la invención, la muestra comprende un primer inhibidor de incrustaciones y un segundo inhibidor de incrustaciones y la concentración de cada uno en la muestra se determina, respectivamente, en el primer y segundo recipiente de fluido. En el primer recipiente de fluido, se permite que el primer inhibidor de incrustaciones interactúe con una cantidad conocida de un reactivo que comprende ion terbio(III). En el segundo recipiente, el segundo inhibidor de incrustaciones se deja interactuar con una cantidad conocida de un reactivo que comprende ion europio(III). Las concentraciones individuales del primer y el segundo inhibidor de incrustaciones se determinan en base a las señales de fluorescencia con resolución temporal de la muestra medidas de terbio y europio que reaccionaron con el primer y el segundo inhibidor de incrustaciones, respectivamente.

Según una realización de la invención, el método se puede realizar en un solo recipiente de fluido. La muestra comprende primer, segundo y tercer inhibidor de incrustaciones, de los cuales el tercer inhibidor de incrustaciones está marcado con un fluoróforo. Se añade un volumen fijo de la muestra a un recipiente de fluido, por ejemplo, cubeta, que comprende un reactivo que comprende ion lantánido(III) y los inhibidores de incrustaciones se dejan

interaccionar con el reactivo que comprende ion lantánido(III). La concentración total de los inhibidores de incrustaciones en la muestra se obtiene cuando la muestra se excita a la primera longitud de onda de excitación y se detecta la señal de fluorescencia con resolución temporal de la muestra para la concentración total a la longitud de onda de la señal. La concentración del primer inhibidor de incrustaciones se obtiene cuando la muestra se excita a la segunda longitud de onda de excitación, que es específica para el primer inhibidor de incrustaciones y se detecta la segunda señal de fluorescencia con resolución temporal de la muestra a la longitud de onda de la señal, correspondiendo esta segunda señal de la muestra a la concentración del primer inhibidor de incrustaciones. La concentración del tercer inhibidor de incrustaciones se obtiene midiendo la señal de fluorescencia específica del fluoróforo.

Los métodos descritos aquí se pueden automatizar o se pueden realizar manualmente. Según una realización, el método se realiza como medida en línea. En una realización ejemplar, la medida se usa preferentemente en el sitio, tal como en una plataforma petrolífera mar adentro y proporciona información casi instantánea sobre la producción en curso. En algunas realizaciones, el tiempo de medida es relativamente rápido, de modo que, por ejemplo, el tiempo de medida total para analizar una muestra desde la purificación opcional hasta obtener el valor de concentración del inhibidor de incrustaciones puede ser menor de 15 minutos, preferentemente menor de 10 minutos.

Para determinar la concentración de un inhibidor de incrustaciones, se puede preparar una curva estándar o punto estándar antes de realizar el método de determinación. La concentración del inhibidor de incrustaciones se puede calcular en base a la señal obtenida de la muestra usando la predeterminada curva estándar o punto estándar. De manera correspondiente, se puede preparar una curva estándar o punto estándar para cada inhibidor de incrustaciones sucesivo que se determine. La curva estándar también se puede preparar para la concentración total. Alternativamente, el instrumento de medida puede estar precalibrado.

En el caso de que la muestra comprenda una pluralidad de inhibidores de incrustaciones, que absorben energía de excitación a la misma longitud de onda, la señal de la muestra se puede, de hecho, correlacionar con la concentración total de todos los inhibidores de incrustaciones en la muestra.

El método según una realización de la invención es apropiado para analizar la concentración de por lo menos dos inhibidores de incrustaciones en una muestra que procede de un campo petrolífero o un pozo de petróleo o en un proceso de producción de petróleo. Por ejemplo, la invención es apropiada para determinar la concentración de por lo menos un primer y un segundo inhibidor de incrustaciones en una muestra, que es una mezcla de fluidos que procede de por lo menos dos pozos de petróleo sometidos a inyección a presión. El ciclo de tratamiento de inyección a presión para cada pozo de petróleo se determina según los resultados de concentración obtenidos.

Experimental

Una realización de la invención se describe más detalladamente en el siguiente ejemplo no limitante.

El ejemplo 1 emplea polímeros inhibidores de incrustaciones, que son policarboxilatos sulfonados, es decir, copolímeros que comprenden monómeros basados en alilsulfonato y anhídrido maleico en una relación molar de 50/50. El peso molecular de los copolímeros está entre 1.500 y 12.000 Da. En el Ejemplo 1, se hace referencia a los siguientes polímeros inhibidores de incrustaciones, dados en la Tabla 1:

Tabla 1 Polímeros inhibidores de incrustaciones del Ejemplo 1

Polímero	Descripción
P1	Policarboxilato sulfonado
P2	Policarboxilato sulfonado con un resto fluorescente
P40	Policarboxilato sulfonado con un resto fosforoso

40 Ejemplo 1

La concentración total de una mezcla de polímeros inhibidores de incrustaciones P1, P2 y P40 se midió añadiendo a un recipiente de fluido 400 μ l de polímero en salmuera sintética que comprende NaCl 600 mM, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 7 mM, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 15 mM, KCl 3 mM y $BaCl_2$ 0,5 mM en disolución acuosa MilliQ. A continuación se añadió, 100 μ l de una disolución que contiene $CaCl_2$ 0,5 M, tris(hidroximetil)aminometano (TRIS) 12,5 mM, 12,5 mM de ácido 2-[4-(2-hidroxietil)piperazin-1-il]etanosulfónico (HEPES), seroalbúmina bovina 8,3 μ M y 0,8 μ M de {2,2',2'',2'''-[4'-fenil-2,2':6'-2''-terpiridina-6,6''diil]bis-(metilenitrilo)]tetraquis(acetato)}europio(III). Se añadieron 450 μ l de la disolución preparada anteriormente a una disolución de 50 μ l de $CuCl_2$ 1,5 mM en agua. Se midieron 100 μ l de esta disolución final para obtener la señal de luminiscencia con resolución temporal en una placa de microtitulación con el lector de luminiscencia Victor 1420 usando longitud de onda de excitación de 340 nm, longitud de onda de emisión de 614

nm, tiempo de retardo de 400 μ s y ventana de medida 400 μ s.

5 A continuación, 250 μ l de muestra en salmuera sintética que contiene la mezcla de polímeros inhibidores de incrustaciones P1, P2 y P40 se midieron adicionalmente para obtener la fluorescencia en una placa de microtitulación con un lector de luminiscencia Tecan usando longitud de onda de excitación de 230 nm y una relación de longitudes de onda de emisión de 290/320 nm, esta medida de fluorescencia no periódica usando la selección de longitud de onda dio como resultado la concentración de polímero P2.

10 Finalmente, se midieron 250 μ l de muestra en salmuera sintética que contiene una mezcla de polímeros inhibidores de incrustaciones P1, P2 y P40, EuCl_3 10 μ M y HEPES-NaOH 5 mM, pH 7 usando luminiscencia con resolución temporal con el lector Victor 1420. El polímero inhibidor de incrustaciones P40 produjo niveles altos de señal de luminiscencia comparado con los polímeros inhibidores de incrustaciones P1 y P2, proporcionando un método para medir la concentración de P40.

15 Consecuentemente, la primera medida proporcionó la concentración total de polímeros inhibidores de incrustaciones como se muestra en la Figura 1, la segunda medida dio la concentración del polímero inhibidor de incrustaciones P2 como se muestra en la Figura 2, la tercera medida dio como resultado la concentración del polímero inhibidor de incrustaciones P40 como se muestra en la Figura 3 y se usó un algoritmo para calcular a partir de los datos de concentración obtenidos la concentración de polímero inhibidor de incrustaciones P1 como se muestra en la Figura 4. A un algoritmo de red neuronal feedforward se le puede enseñar a calcular la concentración de cada polímero inhibidor de incrustaciones usando la información acerca de las concentraciones de los polímeros totales y de los polímeros P2 y P40. En las Figuras 1 a 4, el eje X denota la concentración de polímero real en ppm, el eje Y denota la concentración de polímero medida en ppm.

20 Es evidente para una persona experta en la técnica que la invención no está limitada exclusivamente a los ejemplos descritos anteriormente, sino que la invención puede variar dentro del alcance de las reivindicaciones presentadas a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para analizar una muestra que comprende por lo menos un primer y un segundo inhibidor de incrustaciones, inhibidores de incrustaciones que son compuestos orgánicos sintéticos que comprenden por lo menos un grupo ionizado, comprendiendo el método
- 5 - diluir y/o purificar opcionalmente la muestra,
- permitir que el primer y el segundo inhibidor de incrustaciones en la muestra interaccione con un reactivo que comprende ion lantánido(III),
- excitar la muestra a una primera longitud de onda de excitación y detectar una señal de la muestra que se deriva del ion lantánido(III) a una longitud de onda de la señal usando una medida de luminiscencia con resolución temporal,
- 10 - determinar la concentración total del primer y segundo inhibidor de incrustaciones usando la señal detectada de la muestra,
- determinar la concentración del primer inhibidor de incrustaciones en la muestra,
- 15 - determinar la concentración del segundo inhibidor de incrustaciones matemáticamente usando los resultados obtenidos para la concentración total y para la concentración del primer inhibidor de incrustaciones.
2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por determinar la concentración del primer inhibidor de incrustaciones excitando la muestra a una segunda longitud de onda de excitación y detectando una señal del primer inhibidor de incrustaciones usando una medida de luminiscencia con resolución temporal.
3. Un método según la reivindicación 2, caracterizado por detectar la señal del primer inhibidor de incrustaciones a la longitud de onda de la señal o una longitud de onda de la primera señal, que es diferente de la longitud de onda de la señal.
- 20 4. Un método según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por determinar la concentración de cualquier inhibidor de incrustaciones sucesivo excitando la muestra a una longitud de onda de excitación sucesiva individual para cada inhibidor de incrustaciones sucesivo y detectar una señal del inhibidor de incrustaciones sucesivo usando una medida de luminiscencia con resolución temporal.
- 25 5. Un método según la reivindicación 2, reivindicación 3, o reivindicación 4 cuando depende de la reivindicación 2 o la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la diferencia entre la primera longitud de onda de excitación y la segunda longitud de onda de excitación, y cualquier longitud de onda de excitación sucesiva, es por lo menos 10 nm, preferentemente por lo menos 30 nm, más preferentemente por lo menos 25 nm.
- 30 6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado por el hecho de que la medida de luminiscencia con resolución temporal es una medida de fluorescencia con resolución temporal.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado por determinar la concentración del primer, segundo y/o cualquier inhibidor de incrustaciones sucesivo usando luminiscencia, fluorescencia directa, absorbancia, espectrofotometría, medida de rotación óptica, recuento fotónico, plasma inductivamente acoplado (IPC)-, cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC)-, y cromatografía de líquidos (LC)-espectrometría de masas (MS), cromatografía de exclusión de tamaños, métodos colorimétricos, RMN, luminiscencia con resolución temporal, o una de sus combinaciones.
- 35 8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado por el hecho de que el reactivo que comprende ion lantánido(III) es una sal de lantánido(III) o un quelato de lantánido luminiscente, y/o el ion lantánido se selecciona de reactivos que comprenden iones europeo, terbio, samario o disprosio, preferentemente iones europeo o terbio.
- 40 9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado por el hecho de que la concentración del ion lantánido(III) está en el intervalo de 0,01 - 10 mM, preferentemente 0,01 - 1 mM, más preferentemente 0,01 mM - 0,1 mM, incluso más preferentemente alrededor de 0,01 mM.
- 45 10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, caracterizado por el hecho de que el primer y/o segundo inhibidor de incrustaciones comprende dos o más grupos ionizados, que se seleccionan de fosfatos, fosfonatos, carboxilatos, sulfonatos, y/o aminas, preferentemente carboxilatos, sulfonatos y/o aminas.
- 50 11. Un método según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que los inhibidores de incrustaciones se seleccionan del grupo que comprende compuestos de polielectrolito que comprenden grupos carboxilato y/o fosfonato; homopolímeros y copolímeros de monómeros de ácido etilénicamente insaturado; organofosfonatos, y sus combinaciones.

12. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 11, caracterizado por el hecho de que la concentración total de los inhibidores de incrustaciones en la muestra es 0,5 - 200 ppm, preferentemente 1 - 50 ppm, más preferentemente 1 - 10 ppm.
- 5 13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 12, caracterizado por añadir un modificador de señal, que comprende un ion metálico, preferentemente seleccionado de un grupo que comprende cobre, níquel, cromo, hierro, oro, plata, cobalto, y cualquiera de sus mezclas, a la muestra antes de la excitación de la muestra.
- 10 14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 - 13, caracterizado por el hecho de que la muestra se purifica usando un método de purificación seleccionado de centrifugación, cromatografía de exclusión de tamaños, limpieza con cartuchos de extracción de fase sólida (SPE), técnicas de diálisis, métodos de extracción para retirar hidrocarburos, filtración, microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, centrifugación con membrana y cualquiera de sus combinaciones, y/o un valor de pH de la muestra se ajusta a un nivel en el intervalo entre pH 3 y pH 8, preferentemente en el intervalo de pH 5 a pH 8.
- 15 15. El uso de un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 14 para analizar la concentración de por lo menos dos inhibidores de incrustaciones en una muestra que procede de un yacimiento petrolífero o un pozo de petróleo o de un procedimiento de producción de petróleo.

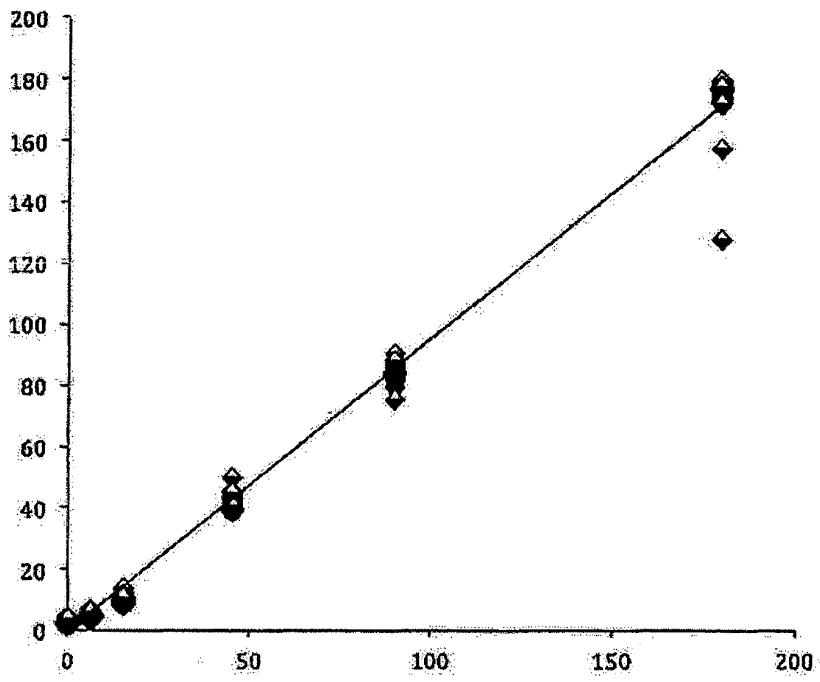


FIG. 1

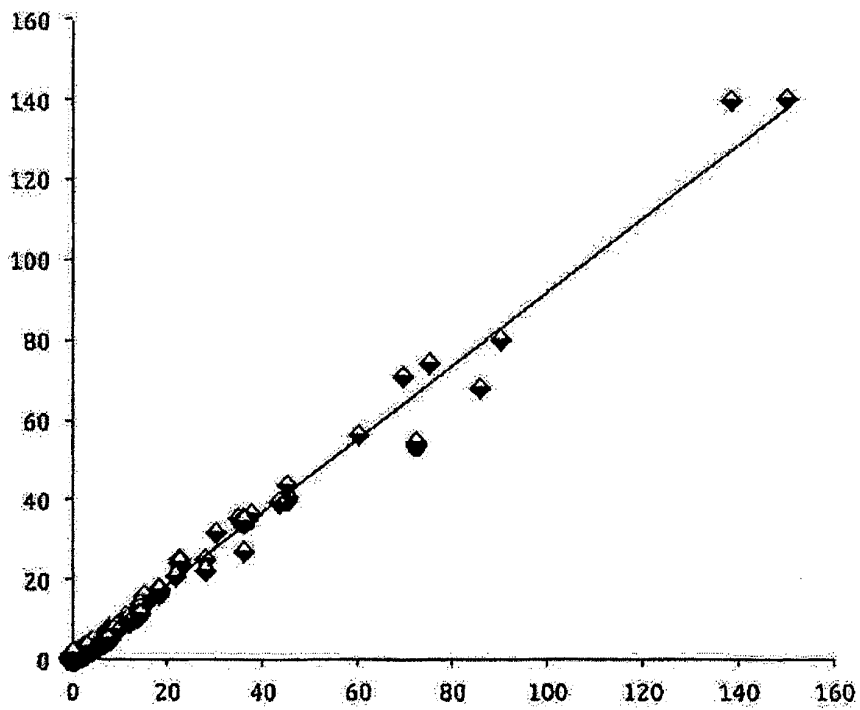


FIG. 2

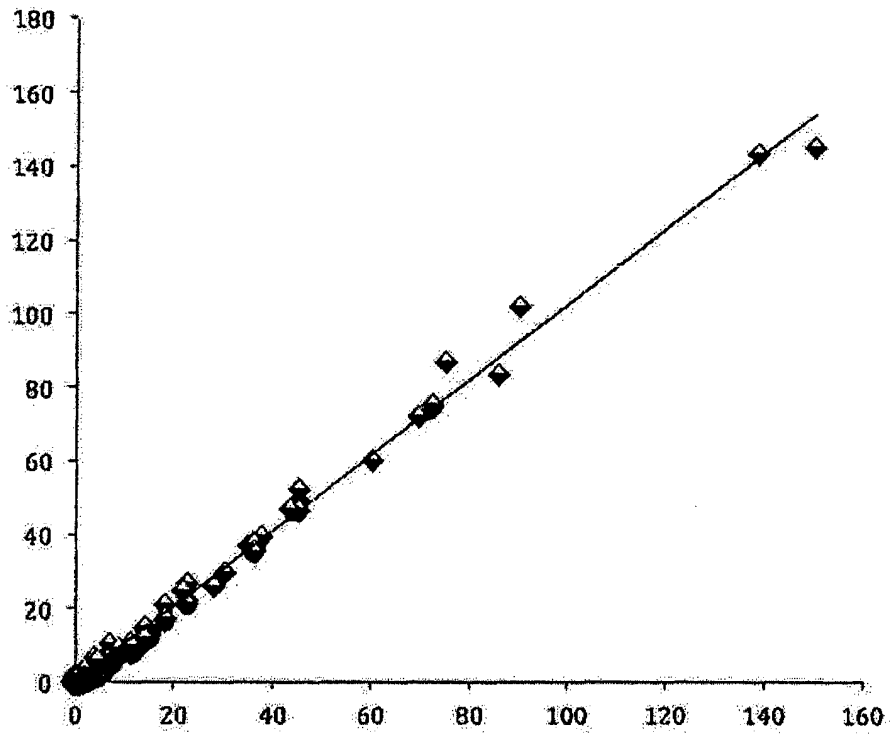


FIG. 3

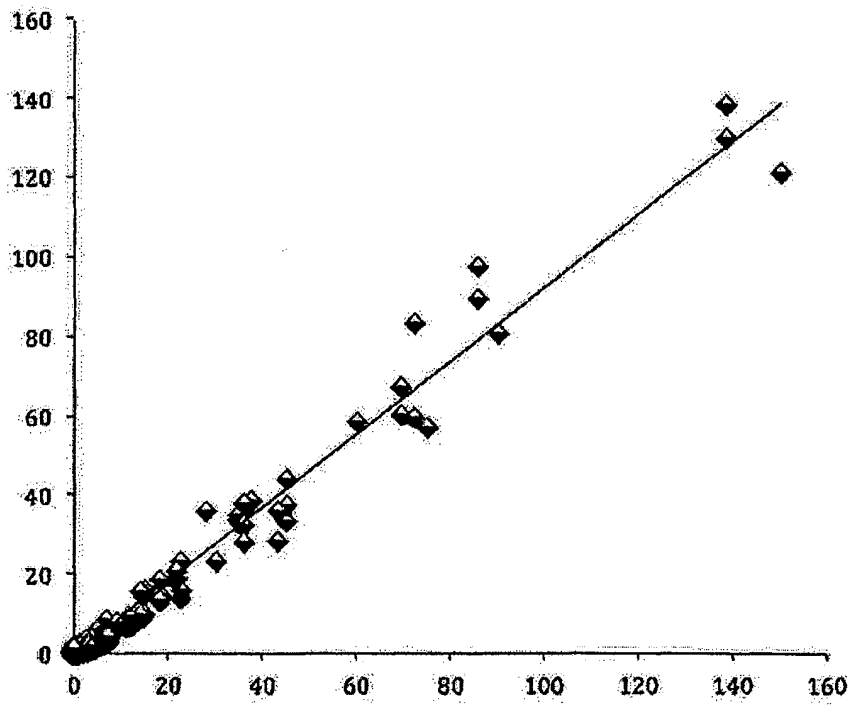


FIG. 4