

УДК 661:543-4

А. Е. Лестев, Е. В. Миронова, П. А. Богомолов,  
Я. В. Ившин, Ж. В. Межевич

## КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННО ВЫПУСКАЕМЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВАХ

*Ключевые слова:* хлорорганические соединения, определение ХОС, химические реактивы, безопасность нефтяной отрасли, загрязнение нефти, ХОС в растворителях, кулонометрический метод.

*В статье рассматривается апробация определения содержания хлорорганических соединений в промышленно выпускаемых химических реактивах кулонометрическим методом с целью недопущения применения химических реактивов, загрязненных хлорорганическими соединениями (ХОС), в процессах добычи и транспортировки нефти. Проанализировано семь растворителей различной степени чистоты на содержание хлорорганических соединений, обнаружены растворители, загрязненные ХОС. Актуальность исследования определяется новыми требованиями технического регламента ТР ЕАЭС 045/2017, устанавливающими требования к отсутствию хлорорганических соединений в химреактивах, применяемых в процессах добычи и транспорта нефти. Для реализации контроля по установленному требованию необходимо провести апробацию методов и разработку методик измерений ХОС в различных химреактивах. Исследование проводилось на новой модификации широкодиапазонного кулонометра Multi EA 5100, обеспечивающего реализацию метода сжигания пробы с последующим кулонометрическим титрованием ионов хлора ионами серебра с образованием слабо растворимого хлорида серебра. Пробоподготовка для отделения органических хлоридов от неорганических осуществлена по способу патента РФ 2713166. По итогам исследования сделан вывод о принципиальной возможности наличия ХОС в химических реактивах класса «чистый», «чистый для анализа» и «химически чистый». Даны практические рекомендации для производителей химреактивов и их потребителей – нефтяных компаний и производителей нефтепромысловой химии в части контроля качества и входного контроля химических реактивов.*

А. Е. Lestev, E. V. Mironova, P. A. Bogomolov,  
Ya. V. Ivshin, Zh. V. Mezhevich

## COULONOMETRIC ANALYSIS OF THE ORGANOCHLORINE COMPOUNDS CONTENT IN INDUSTRIAL PRODUCED CHEMICAL REAGENTS

*Key words:* organochlorine compounds, determination of organochloride, chemical reagents, oil industry safety, oil pollution, organochloride in solvents, coulometric method.

*The article discusses the approbation of the determination of the content of organochlorine compounds (OCC) in industrially produced chemical reagents by the coulometric method in order to prevent the use of the OCC contaminated chemical reagents in the processes of oil production and transportation. The OCC content in seven solvents of various degrees of purity was analyzed, and solvents contaminated with OCC were found. The relevance of the study is dictated by the new requirements of the technical regulation TR EAEU 045/2017, which establish the requirements for the absence of OCC in chemicals used in the processes of oil production and transportation. To implement control according to the established requirement, it is necessary to test the methods and develop methods for measuring OCC in various chemicals. The study was carried out on a new modification of the Multi EA 5100 wide-range coulometer, that provides the implementation of the sample combustion method with subsequent coulometric titration of chlorine ions with silver ions with the formation of poorly soluble silver chloride. Sample preparation for the separation of organic chlorides from inorganic ones was carried out according to the RF patent 2713166 method. Based on the results of the study, it was concluded that the presence of COS in chemical reagents of the class "pure", "pure for analysis" and "chemically pure" is fundamentally possible. Practical recommendations are given for manufacturers of chemical reagents and their consumers, oil companies and producers of oilfield chemicals in terms of quality control and incoming control of chemical reagents.*

### Введение

Хлорорганические соединения (ХОС) представляют собой группу галогенорганических загрязнителей нефти, приводящих к коррозионным разрушениям оборудования нефтеперерабатывающих заводов и пассивации катализаторов риформинга нефти. ХОС характеризуются сложностью удаления их из нефти при её подготовке. Опасность ХОС обусловлена их разложением в процессах нефтепереработки с образованием хлороводорода – активного коррозионного агента.

01.07.2019 г. вступил в действие Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» ТР ЕАЭС 045/2017, в котором появилось требование о недопустимости применения при изготовлении (производстве) и транспортировке нефти химических реактивов, содержащих хлорорганические соединения [1]. Выход технического регламента поставил перед нефтедобывающими компаниями целый ряд научных вопросов, заключающихся в поиске причин попадания, образования хлорорганических соединений (ХОС) [2, с. 63], разработке точных

методов определения ХОС и процедур недопущения химводородов, содержащих ХОС.

Формулировки технического регламента охватывают большой спектр производственных процессов, в которых применяются химические реагенты. На любом производстве существует производственная лаборатория, осуществляющая контроль качества получаемой продукции, также имеются лаборатории, осуществляющие входной контроль нефтепромысловых химических реагентов, применяемых в процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти.

Во всех химических лабораториях используют покупаемые химические реактивы, используемые для самых разных целей: от непосредственного использования при проведении анализов в качестве растворителей до мытья посуды.

Таким образом, покупаемые химические реактивы также участвуют в производственных процессах по изготовлению (производству) и транспортировке нефти и на них также должно распространяться требование технического регламента.

Цель настоящей статьи заключалась в апробации определения содержания хлорорганических соединений в промышленно выпускаемых химических реактивах кулонометрическим методом. Поскольку применение химических продуктов, содержащих любые хлорорганические соединения, запрещено, то необходима разработка и апробация методов определения общего содержания ХОС. Идентификация ХОС, в данном случае, не имеет принципиального значения.

Для проведения анализов по определению содержания ХОС в химреакнтах необходимо подобрать соответствующее оборудование и разработать методику определения, включающую процедуру пробоподготовки [3].

### Методика эксперимента

Анализ проводили с помощью широкодиапазонного кулометра Multi EA 5100 фирмы Analytik Jena, обеспечивающего анализ ионов хлора путем титрования ионами серебра. Первичная апробация прибора произведена на химических реактивах – растворителях разной степени чистоты.

В качестве основного метода исследования химических реактивов на содержание ХОС был выбран метод сжигания пробы и последующего микрокулонометрического титрования, заключающийся в следующих этапах (аналогичных методу Б ГОСТ Р 52247 [4] для анализа подготовленной нефти):

- химический реактив вводили в поток инертного газа при температуре 1000 – 1100°C, где происходит пиролиз пробы, после чего проба сжигается в кислороде;

- органически связанный хлор (хлор, связанный ковалентной связью с углеводородным радикалом, синоним хлорорганического соединения) переводился в неорганическое соединение

(хлороводород), которое затем попадало в ячейку для титрования;

- ионы хлора в ячейке титрования взаимодействовали с ионами серебра, которые восстанавливались микрокулонометрическим титрованием.

Прибор **Multi EA 5100** представляет собой кулонометр. В модуле для определения содержания хлора имеется 3 рабочих диапазона. Для каждого рабочего диапазона используется отдельная ячейка для титрования.

**Таблица 1 - Техническая характеристика рабочих диапазонов прибора Multi EA 5100**

Ячейка для титрования	«высокая чувствительность» (стандарт)	«нормальная чувствительность» (опция)	«высокая концентрация» (опция)
Показания	Потенциометрия	Биамперометрия	Биамперометрия
Диапазон измерений (абсолютный хлор)	0,01-10 мкг	1-100 мкг	10-1000 мкг
Максимальный ток генератора	100 мкА	1 мА	10 мА
Объем электролита	65 мл	15 мл	120 мл

Сенсорный электрод используется только в ячейке «высокой чувствительности», в предыдущей модели Multi EA 5000 он совмещал индикаторный электрод и электрод сравнения.

Модификация Multi EA 5100 отличается от предыдущих моделей как раз устройством сенсорного электрода, который в новой версии оказался разделенным на сенсорный электрод и электрод сравнения (рис.1).



**Рис. 1 - Электрод сравнения и сенсорный электрод прибора Multi EA 5100**

Сенсорный и электрод сравнения всегда вставляются в измерительную ячейку вместе. Сенсорный электрод имеет хлорированный

сенсорный штифт, который вставляется в измерительную ячейку, и золотой контакт.

Электрод сравнения в качестве электролита содержит тот же раствор электролита уксусной кислоты, который используется в измерительной ячейке. Электролит подается через заливное отверстие. Заливное отверстие электрода сравнения во время работы должно быть открыто. Отверстия в крышке измерительной ячейки предназначены для выравнивания сенсорного штифта сенсорного электрода по отношению к диафрагме электрода сравнения.

К электроду сравнения подключен предварительный усилитель. Его соединительные кабели соединяют электрод сравнения с электродом датчика и с разъемом на модуле обнаружения.

Пара рабочих электродов используется для генерации ионов серебра, необходимых для химического осаждения. Они представляют собой платиновый катод с соляным мостиком и серебряный анод (рис. 2).



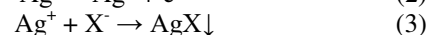
Рис. 2 - Рабочие электроды: слева – платиновый катод, справа – серебряный анод

Метод кулонометрического титрования основывается на свойстве растворения ионов серебра в электролите при прохождении тока через серебряный анод к платиновому катоду. В качестве анода используется серебро, т.к. ионы серебра при взаимодействии с ионами хлора дают труднорастворимую соль, выпадающую в осадок. Это явление описывается законом Фарадея, в соответствии с которым масса вещества, растворенного при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональна электрохимическому эквиваленту вещества.

$$m = \frac{Q}{F} \times \frac{M}{n}, \quad (1)$$

где  $Q$  – количество электричества (Кл), необходимое для растворения на электроде  $m$  граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной  $M/n$  ( $M$  – молярная масса вещества;  $n$  – число электронов, участвующих в электродной реакции).

Принцип работы прибора заключается в том, что после сжигания пробы хлороводород (а также бромоводород и йодоводород), содержащийся в осушенном потоке газовой пробы, поглощается раствором электролита. Подаваемые ионы хлора титруются электролитическим способом созданными ионами серебра с образованием слабо растворимого хлорида серебра. Титрование происходит в уксусной кислоте, чтобы по возможности получить полную реакцию  $AgCl$  (снижение ионного произведения  $AgCl$ ).



Таким образом, содержание хлора рассчитывается по количеству электричества, израсходованного на растворение серебра. В качестве катода используется платина из-за её инертности. На поверхности платинового катода происходит реакция восстановления водорода.



Титрование до конечной точки выполняется вместе с потенциометрической индикацией, для чего используется сенсорный электрод на ионы серебра.

Градуировка прибора осуществлялась по стандартным образцам германского производства хлорбензола в изооктане с различной концентрацией: 0; 1; 5; 10; 500 мг/л. Данные градуировки приведены в табл. 2, по ним программа прибора автоматически строит градуировочный график. Кроме того, показания прибора были проверены на государственных стандартных образцах (ГСО) российского производства – ГСО 10150-2012 СО-ХОН ПА Стандартный образец массовой доли хлорорганических соединений в нефти (имитатор) с аттестованными значениями 2,0; 4,6; 9; 26; 44,9 млн<sup>-1</sup> (мкг/г).

Таблица 2 - Данные градуировки

Точки измерения	Концентрация ХОС по СО, мг/л	Концентрация ХОС определенная, мг/л
1	0,00	0,00
2	1,00	0,99635
3	5,00	5,03
4	10,00	9,99
5	500,00	500,04

Прибор автоматически определяет расхождения между параллельными измерениями и выдаёт вместе с результатами. В ходе эксперимента расхождения между параллельными измерениями варьировались от 0,26 % до 1 %, что значительно меньше пределов, установленных ГОСТ Р 52247 для метода Б [4, с. 9].

#### Объекты исследования

В качестве объектов для исследования были отобраны различные растворители разных степеней чистоты российского производства,

проанализированные в рамках проведения входного контроля для использования в ООО «ГЦСС Нефтепромхим». Во избежание конфликта интересов с производителями и поставщиками анализируемых химических реактивов в настоящей статье не раскрываются наименования производителей, поставщиков и нормативной документации. Данные растворители применяются практически в каждой аналитической лаборатории, кроме того производители нефтепромысловых химреагентов также используют растворители класса «ч.», «х.ч.», «ч.д.а.» в составе своих рецептур.

### Обсуждение результатов

Отобранные химические реактивы были поочередно проанализированы на содержание органического хлора на приборе Multi EA 5100 методом микрокулонометрического титрования (табл. 3).

**Таблица 3 - Результаты определения массовой доли соединений хлора в химических реактивах – растворителях отечественного производства**

№ образца	Растворитель	Массовая доля органического хлора, млн <sup>-1</sup> (ppm)
1	<i>n</i> -гептан, «ч»,	27,2
2	Петролейный эфир 40/70,	0,56
3	Петролейный эфир 70-100, «х.ч.»,	0,375
4	Бутанол-1, «ч»,	0,274
5	Толуол, «ч.д.а.»,	0,22
6	<i>n</i> -гексан, «ч.д.а.»	11,11
7	Циклогексан, «ч.д.а.»,	0,73

Из результатов анализа видно, что растворители содержат в своем составе соединения хлора. Наибольшее содержание соединений хлора отмечено в *n*-гептане и *n*-гексане.

Для подтверждения того, что обнаруженные соединения хлора являются органическими, была произведена пробоподготовка по патенту 2713166 [3] для отделения хлорорганических соединений от неорганических соединений хлора, заключающаяся в экстракции неорганических соединений хлора полярным растворителем и переходе ХОС в неполярную фазу. Пробы были повторно проанализированы (табл. 4).

Прецизионность измерений оценивалась в соответствии с ГОСТ Р 52247 для метода Б [4, с. 9]. Расхождения между параллельными измерениями были значительно меньше пределов, установленных ГОСТом, что говорит о хорошей сходимости результатов испытаний.

Таким образом, показано, что обнаруженный хлор в растворителях является органическим. Также видно, что хлорорганические соединения

содержатся в растворителях вне зависимости от их степени чистоты. ХОС обнаружены в химреактивах класса «чистый», «чистый для анализа» и «химически чистый». Таким образом, данные обозначения не являются гарантией отсутствия хлорорганических соединений в химреактивах, несмотря на любые заверения производителей о невозможности их наличия.

**Таблица 4 - Результаты повторного определения массовой доли органического хлора в химических реактивах – растворителях**

№ образца	Растворитель	Массовая доля органического хлора, млн <sup>-1</sup> (ppm)
1	<i>n</i> -гептан, «ч», Россия	27,0
2	<i>n</i> -гексан, «ч.д.а.» 1 производитель, Россия	11,08

Кулонометрический метод не позволяет идентифицировать обнаруженные ХОС. Из опыта работы ООО «ГЦСС Нефтепромхим» известно, что в органических растворителях могут присутствовать дихлорметан (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), тетрахлорэтилен (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) и другие ХОС.

### Выводы

Результаты исследования показали принципиальную возможность содержания хлорорганических соединений в составе химических реактивов разной степени чистоты.

Применение и использование химических реактивов в нефтяной отрасли без предварительных испытаний на содержание хлорорганических соединений может привести к серьезным технологическим проблемам и финансовым издержкам, как для нефтяной компании [4, с. 40], так и для производителей нефтепромысловой химии, связанным с загрязнением нефти хлорорганическими соединениями и соответствующими штрафными санкциями.

Другой проблемой является возможность получения недостоверных результатов по содержанию хлорорганических соединений при использовании непроверенных химических реактивов или даже посуды из-под них. Известно, что отобранные пробы технологических жидкостей зачастую разливают в бутылки из-под гексана, толуола или изоктана. При этом остаточное содержание ХОС в плохо промытой бутылке может показать наличие ХОС в образце пробы, даже если в ней ХОС отсутствуют.

По результатам проведенных исследований рекомендуется:

- нефтяным компаниям и производителям нефтепромысловой химии осуществлять входной контроль химических реактивов по параметру «массовая доля хлорорганических соединений»;

- нефтяным компаниям и производителям нефтепромысловой химии включать в техническую и квалификационную часть тендерной документации требование о недопустимости содержания хлорорганических соединений в поставляемых химических реактивах;

- производителям и поставщикам химических реактивов перед поставкой своей продукции нефтяным компаниям и производителям нефтепромысловой химии осуществлять контроль качества по параметру «массовая доля хлорорганических соединений».

### Литература

- 1.ТР ЕАЭС 045/2017. Технический регламент Евразийского экономического союза "О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию" // ТЕХЭКСПЕРТ [Электронный ресурс]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/556173489>
- 2.Синёв А.В., Девяшин Т.В., Кунакова А.М., Сайфутдинова Л.Р., Усманова Ф.Г., Крикун А.Н., Лестев А.Е. Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений // ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. – 2019. – №4(14). – С. 63-69.
- 3.Пат. 2713166 Российская Федерация, МПК7 G01N 30/06 (2006.01). Способ подготовки проб нефтепромысловых химвеществ для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора / Лестев А.Е., Фролова А.В., Ризванова Г.Д.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ГЦСС Нефтепромхим». – № 2019123129 ; заявл. 22.07.2019, Бюл. № 4. – 15 с. : ил.
- 4.ГОСТ Р 52247-2004. Нефть. Методы определения хлорорганических соединений.
- 5.Крикун Н.Г. Проблемы применения химвеществ в нефтяной отрасли России // ТехНАДЗОР. – 2012. - № 8(69). – С. 40-41.

© **А. Е. Лестев**, к.и.н., зам. директора по научной работе ООО «ГЦСС Нефтепромхим», старший преподаватель кафедры ТЭП КНИТУ, [lestev@gcssnph.ru](mailto:lestev@gcssnph.ru); **Е. В. Миронова**, к.х.н., ведущий инженер ООО «ГЦСС Нефтепромхим»; **П. А. Богомолов**, химик ООО «ГЦСС Нефтепромхим», инженер кафедры ТЭП КНИТУ; **Я. В. Ившин**, д.х.н., профессор кафедры ТЭП КНИТУ; **Ж. В. Межевич**, к.х.н., доцент кафедры ТЭП КНИТУ.

© **A. E. Lestev**, Ph.D, Deputy Director for Research, LLC "GCSS Neftepromkhim", Senior Lecturer of the Department of Electrochemical Production Technology, KNRTU, [lestev@gcssnph.ru](mailto:lestev@gcssnph.ru); **E. V. Mironova**, Ph.D, Leading Engineer, GCSS Neftepromkhim LLC; **P. A. Bogomolov**, chemist of LLC "GCSS Neftepromkhim", engineer of the Department of the Department of Electrochemical Production Technology, KNRTU; **Ya. V. Ivshin**, Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Electrochemical Production Technology, KNRTU; **Zh. V. Mezhevich**, Ph.D, Associate Professor of the Department of Electrochemical Production Technology, KNRTU.