

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА В НЕФТИ. ОБЗОР АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Новиков Е. А., канд. хим. наук,
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
e-mail: novikov.ea@gubkin.ru

Присутствие хлора в нефти принято связывать с проблемами ее транспортировки и переработки. Современные аналитические методы позволяют надежно определять хлор в нефти в различных формах. Цель данной статьи – обзор существующих методов определения нежелательных соединений хлора в нефти.

Хлорсодержащие соединения в нефти по их влиянию на оборудование можно подразделить на три категории.

1. Хлористые соли. Неорганические хлориды щелочных и щелочноземельных металлов всегда присутствуют в пластовых флюидах, сопровождающих нефть, и извлекаются вместе с ней при добыче. При подготовке к транспортировке и переработке их содержание снижают до приемлемого уровня. Присутствие неорганических хлоридов в совокупности с влагой в трубе – негативный фактор, вызывающий медленную коррозию стенок труб. Из-за этого трубы требуют регулярной диагностики, ремонта и замены. При переработке нефти хлористые соли вредны как сами по себе (склонны к образованию твердых отложений), так и в производной форме: при их гидролизе в присутствии водорода и воды образуется хлористый водород (соляная кислота). Для борьбы с этой проблемой нефть перед переработкой тщательно обессоливают, а при перегонке добавляют нейтрализаторы хлористого водорода – щелочи и амины.

Понятно, что содержание неорганических хлоридов нужно контролировать. Это делают в соответствии со стандартным методом [1], в котором соли предварительно извлекают из нефти в водную фазу экстракцией, а затем титруют экстракт связывающей хлориды солью серебра. По количеству серебра, затраченного на титрование, находят содержание хлоридов.

Есть еще электрометрический метод [2], который дает информацию о суммарном содержании всех солей в нефти. Как правило, это значение выше, чем полученное по методу [1], так как кроме хлоридов учитывает содержание всех неорганических солей, включая сульфаты.

2. Органические соединения хлора. В русскоязычной литературе их часто называют «органические хлориды» по аналогии с английским термином “organic chlorides”, что терминологически не вполне

оправдано, поскольку русским термином «хлорид» принято обозначать неорганический хлорид-ион. Мы будем пользоваться термином «хлороорганические соединения» (ХОС). Их можно подразделить еще на две группы.

2А. Нативные (природные) ХОС. Встречаются во всех нефтях, за некоторым исключением [3].

Сосредоточены главным образом в асфальто-смолистой части нефти. Их содержание зависит от природы нефти и изменяется в широких пределах: от практически «отсутствия» в веселовской нефти до 97 мг/дм³ в ромашкинской нефти [4], причем для некоторых нефтей содержание ХОС более чем на порядок выше содержания неорганических хлористых солей, остающихся в нефти после обессоливания. Нативные ХОС сами по себе коррозионной активностью не обладают, но при перегонке нефтей до 380°С частично разлагаются с выделением хлористого водорода и частично крекингуются, превращаясь в ХОС с меньшей молекулярной массой, которые распределяются во фракциях нефти [3]. Установлено [4], что расход нейтрализаторов (щелочей и аминов) на установках первичной перегонки нефти значительно, в 5–20 раз, превышает требуемый для нейтрализации хлористого водорода, выделяющегося при гидролизе остаточных хлористых солей.

Официального стандартизованного метода количественного определения хлора, входящего в состав нативных нефтяных ХОС, нет. Определить его можно исследовательскими методами, например по методике СвНИИ НП [5] сжиганием в калориметрической бомбе в кислороде под давлением с последующим титриметрическим определением образовавшихся хлоридов.

2Б. Хлорсодержащие химические реагенты.

Это такие легколетучие ХОС, как хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, трихлорэтан, тетрахлорэтан и им подобные, которые при разгонке нефти могут попадать в легкую бензи-

новую фракцию. В природной нефти их нет, они – чисто рукотворные добавки, используемые для повышения нефтеотдачи пластов и для удаления парафиновых отложений. В чистом виде эти соединения весьма устойчивы, имеют низкую реакционную способность и для транспортировки по трубам совершенно не опасны. Проблемы возникают при переработке. Уже в процессе перегонки под действием высокой температуры в присутствии остаточной воды в результате гидролиза образуется хлористый водород. Далее отогнанную фракцию (как бензиновую, так керосиновую и дизельную) подвергают гидроочистке от серосодержащих соединений обработкой водородом на катализаторе при высоком давлении. В этих условиях большая часть органически связанного хлора превращается в хлористый водород. При значительных содержаниях летучих ХОС установка гидроочистки может быть разрушена им за считанные дни. То же самое относится и к процессу риформинга, где также используют реакции с водородом под давлением.

Следующая проблема – образование солей при реакции выделившегося в большом количестве хлористого водорода с нейтрализаторами. Образующиеся твердые отложения солей закупоривают трубопроводную арматуру.

Впервые проблема вредного воздействия ХОС проявилась в Российской Федерации весной 2001-го года, когда летучие ХОС начали использовать для повышения нефтеотдачи пластов. Так, в патенте RU № 2125647 от 1999 года описано использование состава для добычи нефти, содержащего 15–25 % хлороформа или четыреххлористого углерода в качестве растворителя. Исследования нефти Ангарского НПЗ в конце 2001 г. – начале 2002 г. выявили наличие в ней значительных количеств ХОС: четыреххлористого углерода, трихлорэтилена и 1,1,1,2-тетрахлорэтана [3], которые при первичной переработке переходили в бензиновую фракцию, а затем в процессе гидроочистки подвергались гидрированию с образованием HCl. Источником этих легких ХОС являлись закачиваемые в скважину реагенты АПК и АМК [3]. Имеются сведения об использовании при добыче нефти и других синтетических ХОС.

В 2001 году приказом Минэнерго России от 18.10.2001 № 294 было запрещено применение хлорорганических реагентов в процессе добычи нефти. Однако в 2012 году приказом Минэнерго России от 05.05.2012 № 228 этот запрет был снят. Весной 2019 года произошел новый инцидент вброса ХОС в трубопроводную систему с соответствующими катастрофическими последствиями.

Методы количественного определения ХОС в нефти

Рассмотрим аналитические методы, применяемые для количественного определения легколетучих ХОС в нефти. Будем рассматривать только методы, имеющие статус официальных стандартов – действующие ГОСТы и легальные переводы иностранных методов.

На сегодня в мире существует только три метода количественного определения ХОС в нефти, имеющие статус официальных стандартов: международный стандарт ASTM D 4929–17 [6], стандарт Российской Федерации ГОСТ Р 5224–2004 [7] и межгосударственный стандарт ГОСТ 33342–2015 [8].

Исторически первым в мире был принятый в 1989 году метод ASTM D 4929–89, который дожил практически в неизменном виде до ASTM D 4929–2004. В нем описывались две процедуры определения ХОС в предварительно отогнанной из пробы нефти легкой фракции (нафты): Метод А (Method A), включающий обработку нафты бифенилом натрия с последующим титрованием образовавшихся хлоридов, и Метод В (Method B), включающий окислительное сжигание пробы нафты в потоке кислорода с последующим кулонометрическим титрованием.

В начале века на основе ASTM D 4929–99 в России был разработан ГОСТ Р 52247–2004, представлявший собой аутентичный перевод этого стандарта. Методы А и Б перешли в этот ГОСТ из ASTM D 4929–99 без изменений.

Впоследствии как в ASTM D 4929, так и в ГОСТ Р 52247 были введены методы определения ХОС, основанные на использовании рентгенофлуоресцентной спектроскопии. На этой стадии произошло «раздваивание» метода ASTM D 4929. В новую версию ГОСТ Р 52247–2004, являющийся модифицированным по отношению к ASTM D 4929–99, вошла отечественная разработка, выполненная на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ с использованием волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных (ВДРФ) спектрометров (Метод В).

В 2015 году на основе ГОСТ Р 52247–2004 и более свежего ASTM D 4929–07 (2004) был разработан межгосударственный стандарт ГОСТ 33342–2015. В него вошли без изменения методы А и Б из ASTM D 4929–2007 и рентгенофлуоресцентный Метод В из ГОСТ Р 52247–2004, причем наряду с волнодисперсионными (ВДРФ) спектрометрами отечественной разработки допускалось использовать монохроматические (МВДРФ, в английской аббревиатуре MWDXRF) спектрометры типа Clora, разработанные компанией ХОС (США).

В новый ASTM D 4929–2017 вошли зарубежные разработки на основе рентгеновских спектрометров сразу трех типов:

- а) энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный (ЭДРФ, в английской аббревиатуре EDXRF);
- б) монохроматический энергодисперсионный (МЭДРФ, MEDXRF);
- в) монохроматический волнодисперсионный (МВДРФ, MWDXRF).

Для наглядности последовательность развития методов представлена на рис. 1.

Рассмотрим подробно сущность каждого из методов.

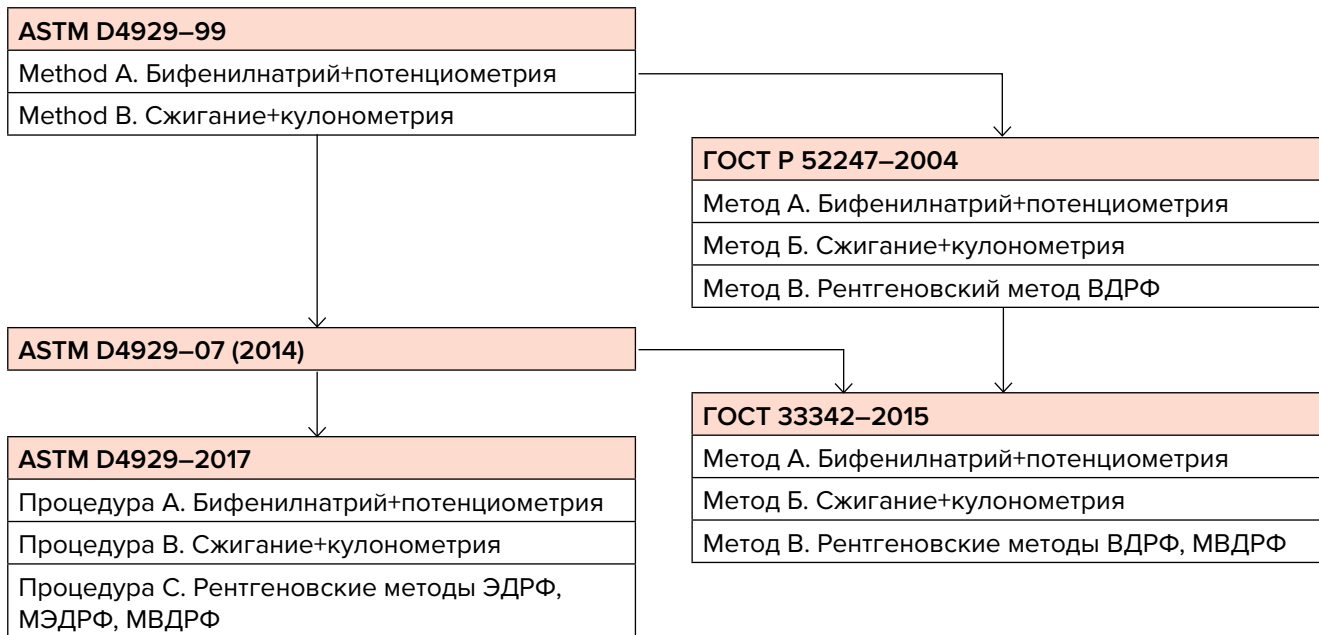


Рис. 1. Методы определения ХОС в нефти и процедуры в них

Отгонка фракции нефти. Общая процедура для всех методов

Для отгонки используют стеклянный перегонный аппарат, показанный на рис. 2. Он состоит из круглодонной колбы на 1 л, тройникового переходника, в верхнюю часть которого вставляют термометр, холодильник, алонжа и приемного цилиндра. Разъемные соединения (шлифы) всех стеклянных частей имеют размерность 24/40. Первая цифра означает диаметр шлифа в мм, вторая – его длину. 24/40 – это нестандартная для России размерность, задаваемая стандартом США Commercial Standard 21. Ближайший российский стандартный размер по ГОСТ 8682–93 был бы 24/29. Тем не менее, во всех рассматриваемых ГОСТах размеры шлифов даны американские.

Колбу устанавливают в колбонагреватель с верхней греющей манжетой, приемный цилиндр охлаждают льдом. В колбу помещают 500 мл пробы нефти и отгоняют фракцию до температуры кипения 204° С. Откуда такая странная некруглая цифра? Это – переведенное в градусы Цельсия значение 400° F из исходного американского стан-



Рис. 2. Аппарат для получения фракции нефти

дарта, примерно и округленно соответствующее верхней границе выкипания бензиновой фракции. Присутствие органического хлора именно в этой фракции, как мы уже отметили, представляет наибольшую угрозу для перерабатывающего оборудования.

Полученную нефть промывают щелочью для удаления сероводорода, затем водой для удаления неорганических хлоридов, фильтруют, чтобы удалить оставшуюся воду.

В п. 3.1 ГОСТ Р 52247–2004 и ГОСТ 33342–2015 в описании сущности метода сказано, что перегонку проводят по стандарту ASTM D 86. Однако в этом стандарте перегонная колба имеет объем всего 125 мл, и как в нее можно поместить пробу 500 мл нефти – непонятно. Видимо, в текст вкралась ошибка. В оригинале стандарта ASTM D 4929 сказано, что применяется метод разгонки, адаптированный из ASTM D 86.

Далее нефть анализируют одним из допустимых методов.

Процедуры определения содержания хлора в отгонной фракции нефти

Метод¹ А (ASTM D 4929–17, ГОСТ Р 52247–2004, ГОСТ 33342–2015). Восстановление бифенилом натрия и потенциометрия.

Пробу промытой нефти переносят в делительную воронку, добавляют толуол и раствор бифенила натрия². Реагент представляет собой аддукт натрия и бифенила в диметилевого эфира этиленгликоля. Фактически этот реагент является раствором металлического натрия в органическом растворителе. Происходящая реакция называется реакцией Вюрца и описывается уравнением

¹ В ASTM D 4929–2017 используется термин Procedure – «Процедура».

² Химическая формула $C_{12}H_{10}Na$. Название по международной номенклатуре IUPAC: sodium;1,1'-biphenyl.



где R-X – органическое соединение хлора, брома или йода.

Избыток реагента разлагают кислотой, отделяют водную фазу, упаривают ее для уменьшения объема и далее титруют полученный раствор (экстракт), содержащий галогенид-ионы, потенциометрически.

На рис. 3 показана схема ячейки для потенциометрического титрования.

В этой схеме измерительным электродом служит серебряный электрод, покрытый нерастворимой солью хлорида серебра. Его электрический потенциал (ЭДС) в растворе прямо пропорционален логарифму концентрации галогенид-ионов. В качестве второго, опорного, электрода (электрода сравнения) используют стеклянный электрод общего назначения. Его потенциал зависит только от концентрации ионов водорода H⁺ в растворе, которая в данном случае постоянна. Таким образом, измеритель ЭДС фиксирует изменение исключительно концентрации галогенид-ионов в растворе.

$$E \sim \lg[X^-]. \quad (2)$$

Не следует путать измерительные хлорсеребряные электроды, применяемые в этом методе, с хлорсеребряными электродами сравнения. Это – электроды из металлического серебра, покрытые нерастворимой солью хлорида серебра. В электрохимии они называются электродами второго рода. Покрытие выполняют воздействием электрического тока. В п. 14.1 ГОСТ Р 52247 описана процедура нанесения хлорсеребряного покрытия на серебряный электрод. Предлагается опустить пару электродов в раствор хлористого калия и подавать на них напряжение 1,5 В, попеременно меняя полярность на несколько секунд. Эту процедуру можно не делать вручную, выпускаются автоматические устройства для нанесения хлорсеребряного покрытия.

В подготовленную ячейку вводят упаренный экстракт, смешанный с ацетоном, и титруют 0,01 М раствором нитрата серебра до достижения точки перегиба (точки эквивалентности) на кривой титрования.

Происходящая реакция осадительного титрования описывается уравнением



Число грамм-эквивалентов хлора в точке эквивалентности равно числу грамм-эквивалентов серебра. Последнее известно, и из него рассчитывают концентрацию хлорида в растворе.

Соответствующее массовое содержание хлора в нефти рассчитывают с учетом ее плотности и объема. Если в нефти присутствовали бром и йод, они также будут определены как хлор.

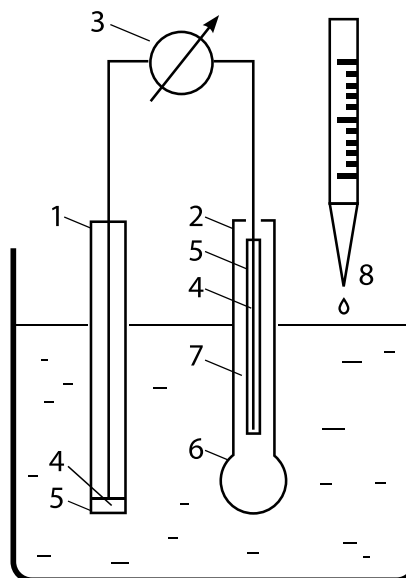


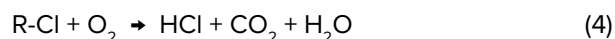
Рис. 3. Ячейка для потенциометрического титрования хлоридов: 1 – измерительный электрод; 2 – стеклянный электрод сравнения; 3 – измеритель ЭДС (милливольтметр); 4 – Ag; 5 – AgCl; 6 – стеклянная мембрана; 7 – внутренний раствор сравнения; 8 – титрант – раствор AgNO₃

Отметим, что Метод А не требует калибровки по стандартным образцам. Передача значения массовой доли хлора/хлорида происходит через титр раствора нитрата серебра, который стандартизуют по точной навеске галогенида, либо по соответствующему стандартному раствору. Процедура определения титра нитрата серебра в рассматриваемых методах не описана.

В Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений числится аттестованная **Методика измерений массовой доли органически связанного хлора при определении содержания хлорорганических соединений в нефти методом потенциометрического титрования ИС-09-2010-НП**. Номер методики ФР.1.31.2017.26406, № свидетельства об аттестации 253.0005/RA.RU.311866/2017. К сожалению, нам не удалось получить эту методику ни в открытом доступе, ни на коммерческой основе. Судя по названию, данный метод близок к Методу А ГОСТ Р 52247, ГОСТ 33342.

Метод¹ Б (ASTM D4929-17, ГОСТ Р 52247-2004, ГОСТ 33342-2015). Сжигание и микрокулонометрическое титрование.

Пробу вводят с постоянной скоростью в поток газа-носителя, который далее смешивается с потоком кислорода и поступает в пиролизную печь при температуре 800° С (рис. 4). При этом ХОС сгорают с образованием углекислого газа, воды, хлорид- и оксихлорид-ионов:



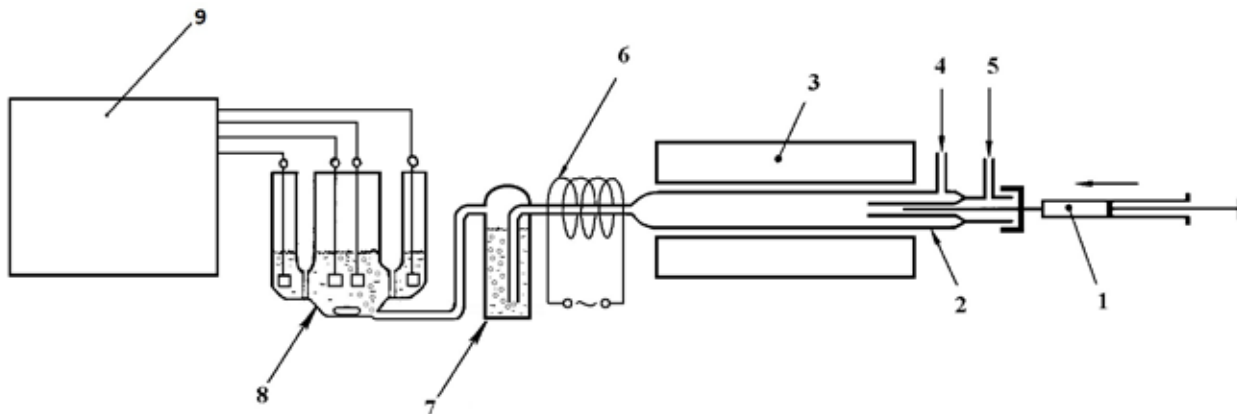
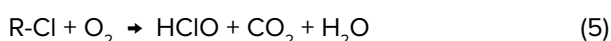


Рис. 4. Схема прибора для определения ХОС методом сжигания с последующим кулонометрическим титрованием: 1 – шприц для ввода пробы; 2 – кварцевая пиролизная трубка; 3 – пиролизная печь; 4 – ввод кислорода; 5 – ввод газа-носителя; 6 – обогреваемая газовая линия; 7 – осушитель; 8 – титрационная ячейка; 9 – генератор тока и микрокулометр



Образовавшиеся при сгорании газы сначала подвергаются осушке, затем поступают в кулонометрическую титрационную ячейку. Для осушки традиционно используется барботер, заполненный концентрированной серной кислотой. Некоторые производители применяют бескислотные осушители.

Титрационная ячейка имеет две пары электродов: генераторную и индикаторную. Генераторная пара представляет собой два серебряных электрода, при пропускании тока через которые образуются катионы серебра, служащие титрантом для хлоридов:



В ячейке в водной среде происходит реакция необратимого связывания хлоридов серебром:



Индикаторная пара электродов играет ту же роль, что и при обычном потенциометрическом титровании (см. рис. 3) и служит для определения конечной точки титрования.

Поскольку один ион серебра реагирует с одним хлорид-ионом, количество электричества, затраченное на генерирование ионов серебра, эквивалентно количеству хлора из пробы, превратившегося в хлорид-ион.

Электролитом служит смесь 70 %-ной концентрированной (ледяной) уксусной кислоты и 30 %-ной деионизованной воды. Чистота электролита имеет критическое значение для корректной работы оборудования. Кислоту следует использовать категории не ниже ос.ч., можно дополнительно очистить ее перегонкой. Воду рекомендуется готовить пропусканием бидистиллята через деионизатор.

Метод Б предусматривает два варианта передачи значения массовой доли хлора: а) с помощью микрокулометра, выдающего показания непосредственно в нанограммах хлорида (абсолютный метод), и б) посредством калибровки по

стандартному образцу. Во втором варианте готовят калибровочный образец из химически чистого хлорбензола разбавлением изооктаном. Искомую концентрацию хлора определяют по соотношению сигналов от стандартного и анализируемого образцов. По сути, метод предписывает использовать одноточечную калибровку. На практике некоторые производители приборов рекомендуют строить калибровку по нескольким точкам для улучшения точности измерений.

Наряду с галогенид-ионами при сжигании образуются также анионы, содержащие атомы кислорода – оксигалогениды OCl^- , OBr^- , OI^- (5). Если в пробе присутствовали органические соединения брома и йода, они также попадут в титрационный раствор в виде бромидов, оксидбромидов, йодидов и оксийодидов.

Химия оксигалогенидов изучена плохо, и сказать в деталях, что происходит при их реакции с катионами серебра, затруднительно. По информации из методов [6, 7, 8] оксихлориды с ионами серебра реагируют подобно хлоридам, а оксидбромиды и оксийодиды – нет. Однако по справочным данным [9] оксихлорид серебра AgOCl неустойчив и разлагается в растворе с образованием нерастворимого AgCl и растворимого AgClO_3 , следовательно, можно предположить, что органический хлор после сжигания также не полностью определяется в виде AgCl .

Также отметим, что сера, присутствующая в пробе, сгорает с образованием двуокиси серы и мешает определению. Массовая доля серы в анализируемом образце нефти не должна превышать массовую долю хлора более чем в 10 000 раз.

Рентгеновские методы

Рентгеновские методы определения содержания хлора основаны на измерении вторичного флуоресцентного сигнала атомов хлора, возникающего под действием более жесткого первичного рентгеновского излучения, возбуждающего атомы (рис. 5). Интенсивность вторичного излучения является мерой количественного содержания атомов хлора в веществе.

Можно классифицировать рентгенофлуоресцентные методы на основе принципов, применяемых как для генерации первичного излучения, так и для регистрации вторичного излучения.

Первичное излучение может быть:

- а) полихроматическим;
- б) монохроматическим.

При регистрации вторичного излучения можно использовать:

- а) дисперсию по длинам волн (*волнодисперсионный метод*);
- б) дисперсию по энергиям (*энергодисперсионный метод*).

Особенности всех подходов рассмотрим ниже.

1. Полихроматическое облучение, волнодисперсионная регистрация.

На рис. 6 изображена оптико-механическая схема анализатора хлора «Спектроскан SWCL» производства ООО «НПО «Спектрон». Данный анализатор использует полихроматическое облучение образца и выделение сигнала вторичного излучения разложением его по длинам волн (*волнодисперсионный метод, ВДРФ*).

Пробу в ячейке, имеющей «окно» из тонкой полимерной пленки, пронизываемой для излучения, облучают напрямую полихроматическим излучением рентгеновской трубки с металлическим анодом. В данном приборе используется рентгеновская трубка с анодом из титана. Вторичное излучение от пробы попадает в вакуумную камеру, в которой осуществляется выделение на дифракционном кристалле из непрерывного спектра вторичного излучения аналитического сигнала от атомов хлора, а именно, спектральной полосы, соответствующей $K\alpha$ – электронному переходу с длиной волны 0,4729 нм. Выделенный сигнал регистрируется пропорциональным счетчиком. Число импульсов, регистрируемое счетчиком за заданный промежуток времени, пропорционально концентрации хлора в пробе.

2. Монохроматическое облучение, волнодисперсионная регистрация.

В это схеме используют два монохроматора: один – для первичного облучения пробы, другой – для вторичного излучения (рис. 7). Особенность такого подхода – значительное снижение величины фонового сигнала от матрицы образца. При этом за счет использования двух монохроматоров вместо одного оптический путь рентгеновского луча примерно в два раза больше, чем при полихроматическом облучении. Поскольку любой оптический сигнал ослабляется пропорционально квадрату расстояния, интенсивность полезного регистрируемого сигнала в этой схеме в несколько раз меньше, чем в случае полихроматического облучения.

3. Полихроматическое либо монохроматическое облучение, энергодисперсионная регистрация.

При энергодисперсионном методе регистрации вторичного излучения вместо кристалла монохроматора используют дискриминационный анализа-



Рис. 5. Флуоресцентное излучение атома

тор энергии излучения. Для первичного облучения пробы может использоваться как полихроматическое (ЭДРФ, EDXRF), так и монохроматическое (МЭДРФ, MEDXRF) излучение. Энергодисперсионные приборы для определения органического хлора не получили широкого распространения в Российской Федерации, и подробно останавливаться на них мы не будем.

Передача значения массовой доли хлора во всех рентгеновских методах осуществляется от стандартного образца содержания хлора путем построения калибровочного графика по калибровочным образцам, приготовленным из этого стандартного образца разбавлением. Имеющиеся на момент написания статьи стандартные образцы описаны ниже.

Остановимся далее на процедурах измерения рентгеновскими методами, описанных во всех рассматриваемых стандартах.

Метод В (ГОСТ Р 52247–2004, частично ГОСТ 33342–2015, но не ASTM D 4929–2017)

Представляет собой волнодисперсионный метод с полихроматическим облучением образца. Этот метод практически полностью соответствует рентгенофлуоресцентному методу определения

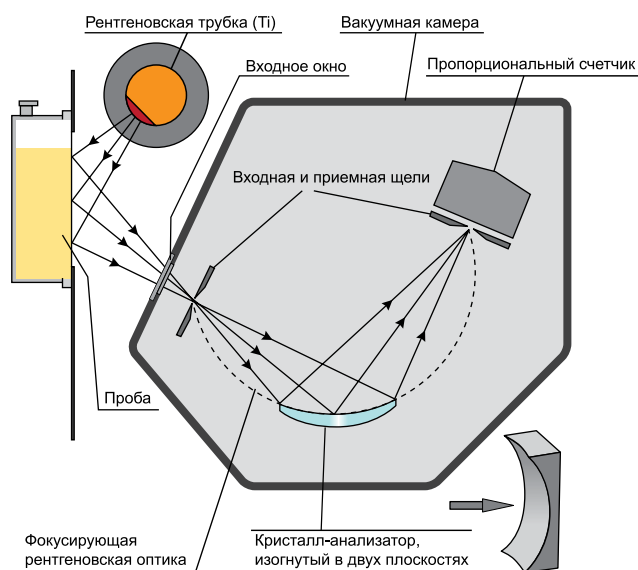


Рис. 6. Оптико-механическая схема анализатора хлора «Спектроскан SWCL». Публикуется с разрешения ООО «НПО «Спектрон»

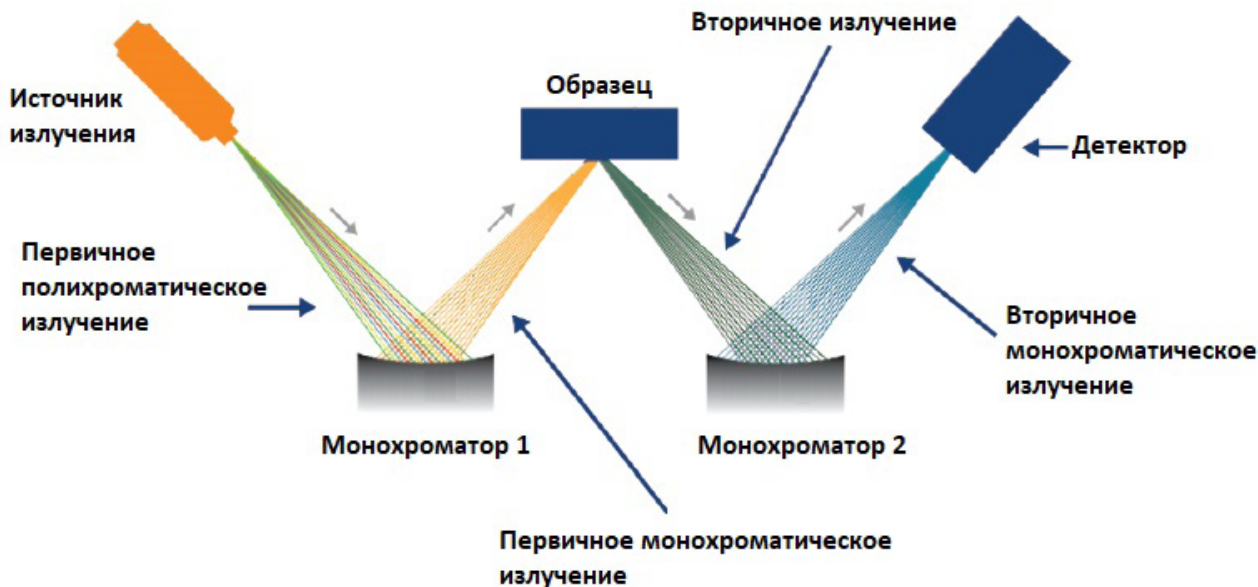


Рис. 7. Принципиальная оптическая схема монохроматического волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора. Рисунок с сайта www.xos.com.

хлора в нефтепродуктах, описанному в стандарте ИСО 15597:2001 [10]³. В этом методе используется принцип измерения, основанный на введении в пробу внутреннего стандарта – заранее заданного количества раствора висмута в неполярном растворителе. Аналитическим сигналом служит отношение

$$R_0 = \frac{I_{Cl} - I_{B,Cl}}{I_{Bi,Cl} - I_{B,Cl}}, \quad (8)$$

где R_0 – аналитический сигнал;

I_{Cl} – интенсивность K_{α} – линии хлора (0,4729 нм);

$I_{B,Cl}$ – интенсивность фонового излучения на K_{α} –линии хлора;

$I_{Bi,Cl}$ – интенсивность M_{β} – линии висмута (0,4909 нм) [10].

Таким образом, за счет деления величины сигнала от определяемого количества хлора на величину сигнала от известного количества висмута минимизируют влияние матрицы пробы. Поскольку M_{β} – линия висмута близка к K_{α} – линии хлора, снижение обоих сигналов за счет влияния матрицы пробы будет примерно одинаковым, а их отношение – матрицезависимым.

Для реализации этого метода подходят анализаторы «Спектроскан SWCL» и «Спектроскан МАКС-GV» производства ООО «НПО «Спектрон».

Процедура С (Procedure C; только ASTM D4929–2017)

Как уже было отмечено, в этой процедуре допускается использование рентгенофлуоресцентных

методов трех типов: MWDXRF, MEDXRF и EDXRF. Наибольшее распространение в РФ получил первый из этих методов, разработанный компанией X-Ray Optical Systems (XOS), США. Он реализован в анализаторах Clora, Clora 2XP и Clora+S. Два других метода не получили широкого распространения. В MWDXRF за счет монохроматического облучения значительно снижается фоновый сигнал от матрицы пробы, использование внутреннего стандарта не требуется.

Метод В в варианте МВДФ (ГОСТ 33342–2015, но не ГОСТ Р 52247-2004)

Эта процедура в ГОСТ 33342–2015 детально не описана. Сказано лишь, что «можно использовать монохроматический РВДС» и «допускается применять аппаратуру другого типа, например, монохроматический РВДС типа Clora».

Стандартные образцы содержания хлора

Первыми ГСО, пригодными для передачи единицы массовой доли органического хлора, были ГСО 3308–85 «Хлорбензол 99,90%» и ГСО 7142–95 «ГСО состава хлорбензола». На момент написания статьи срок действия регистрационных свидетельств на эти ГСО истек, и производство их прекращено.

Информацию о действующих ГСО ХОС можно найти на официальном портале Государственной службы СО. В табл. 1 приводим выписку из каталога стандартных образцов ХОС утвержденных типов, допущенных к выпуску и применению на территории Российской Федерации, актуальных на момент написания статьи.

³ Метод ИСО 15597:2001 [10] и идентичный ему СТ РК ИСО 15597–2011 [11] являются методами определения органического хлора и брома в нефтепродуктах. К анализу сырой нефти они неприменимы. Термин «нефть» в русских текстах этого стандарта ошибочен. Согласно описанию назначения метода в п. 1 он применим к «жидким нефтепродуктам, синтетическим маслам и жидкостям, а также присадкам к нефтепродуктам (включая отработанные масла), которые растворимы в органических растворителях».

Официальные ГСО массовой доли хлора по состоянию на 2-й квартал 2018 года			
№ п/п	Номер в Госреестре	Наименование СО	Краткое описание
1	7142-95М	СО состава хлорбензола в метаноле	Раствор хлорбензола в метаноле
2	7211-95	СО состава тетрахлорметана	Очищенный тетрахлорметан
3	7212-95	СО состава тетрахлорэтилена	Очищенный тетрахлорэтилен
4	10741-2016	СО массовой доли хлорорганических соединений в нефти (имитатор) (СО ХН-ПА)	Раствор хлорбензола (ГСО 7142–95) в изооктане
5	11232-2018	СО массовой доли хлорорганических соединений в нефти (ХОН-ТЦСМ)	Смесь нефти различных месторождений России с добавкой раствора хлорбензола в изооктане
6	8860-2007	СО содержания хлорорганических соединений в нефти (ХО-0.4-ЭК)	Раствор хлорбензола в <i>n</i> -ундекане
7	8861-2007	СО содержания хлорорганических соединений в нефти (ХО-13-ЭК)	Раствор хлорбензола в <i>n</i> -ундекане
8	8862-2007	СО содержания хлорорганических соединений в нефти (ХО-130-ЭК)	Раствор хлорбензола в <i>n</i> -ундекане
9	8852-2007	СО содержания хлорорганических соединений в нефти (ХОН-2-ЭК)	Раствор изоамилхлорида в смеси толуола, <i>n</i> -декана, <i>n</i> -додекана и трансформаторного масла
10	9263-2008	СО массовой доли хлорорганических соединений в нефти (СТ-Н-ХО)	Стабилизированная смесь нефтей различных месторождений России
11	8884-2007	СО массовой доли хлорорганических соединений в нефти (ХОС-ТЦСМ)	Стабилизированная смесь нефти месторождений Тюменской области
12	9562-2010	СО массовой доли хлорорганических соединений в нефти (ХОН-2-НС)	Раствор хлорбензола в смеси изооктана, топлива для реактивных двигателей и трансформаторного масла
13	10150-2012	СО массовой доли хлорорганических соединений в нефти (имитатор) (СО ХОН-ПА)	Раствор изоамилхлорида в смеси топлива для реактивных двигателей ТС-1 и вазелинового масла РВ100
14	10150-2012	СО массовой доли хлорорганических соединений в нефти (имитатор) (СО ХОН-ПА)	Раствор изоамилхлорида в смеси топлива для реактивных двигателей ТС-1 и вазелинового масла РВ100

Прецизионность методов

Необходимо отметить, что значения повторяемости и воспроизводимости, приведенные в рассматриваемых методах, нельзя сравнивать, так как они приведены в расчете на разные базисы: в одном случае на массу отогнанной фракции нефти, в другом – на массу изначальной пробы сырой нефти.

В ASTM D 4929 и процедурах, перешедших из него в ГОСТы, значения повторяемости и воспроизводимости даны в пересчете на концентрацию хлора в сырой нефти, а в гостовских рентгенофлуоресцентных методах соответствующие значения относятся к содержанию хлора в отогнанной фракции нефти. При этом для метода MWDXRF произошла коллизия значений прецизионности: в ASTM D 4929–2017 они приводятся к массе пробы сырой нефти, а в ГОСТ 33324–2015 – к массе фракции нефти.

Корректно сравнивать эти значения невозможно хотя бы потому, что доля фракции нефти зависит от природы нефти, и для разных нефтей будет разной.

Рассмотрим метрологические характеристики методов более подробно.

Воспроизводимость

В табл. 2 и 3 приведены значения воспроизводимости определения органического хлора по ASTM D 4929–2017, ГОСТ Р 52247–2004, ГОСТ 33342–2015.

Как мы видим, значения воспроизводимости в этих двух методах указаны для разных диапазонов и разных продуктов. В первом случае для сырой нефти в диапазоне 1...10 мг/кг, во втором – для фракции нефти в диапазоне 5...50 мг/кг. Эти диапазоны можно считать сопоставимыми в предположении, что доля отогнавшейся фракции нефти составляет 20 %. Тогда 1 мг/кг хлора из пробы нефти чисто теоретически превратится в 5 мг/кг во фракции нефти. На практике это значение будет либо меньше, если в нефти отсутствуют нативные ХОС, и она загрязнена только легколетучими ХОС, либо больше, если нативных ХОС много, и они при разложении частично перейдут в нефть. Сделав такое предположение, можно попытаться оценочно сравнить значения воспроизводимости методов.

Сравнение будет корректным только при чисто абстрактном допущении, что а) в анализируемой нефти отсутствуют нативные ХОС и б) летучие ХОС отгоняются в нефть со 100 %-ным выходом. Сравнительные значения воспроизводимости методов при таком допущении приведены в табл. 4.

Первое место по воспроизводимости следует отдать методу А, который на уровне 1 мг/кг хлора в нефти, что примерно соответствует 5 мг/кг хлора в 20%-ной нефти, показывает самую низкую вариативность ±0,8 мг/кг. На последнем месте будет EDXRF, который в тех же условиях показывает наи-

Таблица 2

Воспроизводимость ⁴ определения хлора по ASTM D 4929–2017, ГОСТ Р 52247–2004, ГОСТ 33342–2015, мг/кг. Значения приведены в пересчете на сырую нефть					
Cl в пробе нефти, мг/кг	Химические методы, общие для ASTM D 4929–2017, ГОСТ Р 52247–2004, ГОСТ 33342–2015		Рентгенофлуоресцентные методы. Процедура С. Только ASTM D 4929–2017		
	Метод А (Процедура А)	Метод Б (Процедура В)	MWDXRF	MEDXRF	EDXRF
1	0,8	1,2	1,2	1,5	2,4
2	1,2	1,8	1,7	2,0	3,0
5	2,0	2,8	2,5	3,0	4,5
10	3,1	3,8	3,4	4,1	6,2

большой разброс. Остальные методы в этих же условиях обладают близкой воспроизводимостью, колеблющейся около значения ± 2 мг/кг. Так, например, ВДРФ позволяет определять 5 мг/кг хлора в нефти (~ 25 мг/кг в нефти) с воспроизводимостью ± 2 мг/кг, что близко к значению $\pm 2,5$ для MWDXRF в условиях сделанного нами допущения. Для MWDXRF по версии ГОСТ 33342–2015 эти значения равны.

В 2018 году ОАО «ВНИИНП» были завершены межлабораторные испытания анализатора «Спектроскан SWCL» в диапазоне 2...50 мг/кг содержания хлора в нефти в целях уточнения показателей прецизионности. Обновленные значения прецизионности планируется внести в новые версии ГОСТов.

Повторяемость

В связи с тем что нас интересует сопоставление методов, значения повторяемости определений в пределах каждого отдельного метода мы рассматривать не будем. Соответствующие значения можно найти в текстах методов.

Систематическая погрешность

Отметим, что при приведении результата содержания ХОС к сырой нефти все рассматриваемые методы обладают систематической погрешностью. Она описана в п. 32.2 ASTM D 4929 и соответствующих параграфах ГОСТов.

Систематическую погрешность изучали методом введения известных количеств различных ХОС в пробы нефти и ее последующим анализом. Результаты показали, что определяемые значения всегда ниже реальных, и связано это с тем, что летучие ХОС не полностью отгоняются в анализируемую фракцию нефти.

Мешающие влияния

Как мы уже отмечали, присутствующие в пробе органические соединения брома и йода вносят положительный вклад в результат анализа по методам А и Б, основанных на переводе органически связанных галогенов в галогенид-ионы. Для рентгенофлуоресцентных методов мешающие влияния отсутствуют.

Нормативы содержания ХОС в нефти

В Российской Федерации на сегодняшний день действуют три документа, регламентирующие содержание ХОС в нефти.

1. ГОСТ 31378–2009 «Нефть. Общие технические условия» и ГОСТ Р 51858–2002 «Нефть. Общие технические условия» нормируют содержание хлорорганических соединений на уровне **10 мг/кг** во фракции нефти, выкипающей при 204° С.

2. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию (ТР ЕАЭС 045/2017)», устанавливает норматив содержания массовой доли органических хлоридов во фракции, выкипающей до температуры 204° С, **не более 6 мг/кг**.

Нормирование содержания ХОС в нефти по содержанию их во фракции, отогнанной до 204° С нефти представляется наиболее логичным. Если нормировать содержание ХОС в пересчете на сырую нефть, то могут возникнуть неоднозначные толкования такого норматива. Процентная доля отогнанной нефти будет разной для разных нефтей. При небольшой процентной доле отогнавшейся нефти значение массовой доли ХОС в

Таблица 3

Воспроизводимость ⁴ определения хлора по ГОСТ Р 52247–2004, ГОСТ 33342–2015, мг/кг. Значения даны для содержания хлора во фракции нефти, отгоняющейся до 204° С			
Cl во фракции нефти, мг/кг	Рентгенофлуоресцентные методы		
	ГОСТ Р 52247–2004, Метод В		ГОСТ 33342–2015, Метод В
	ВДРФ	ВДРФ, MWDXRF	
5	2		2
10	2		2
50	2		2

⁴Расхождение результатов двух единичных и независимых испытаний, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени может превышать эти значения только в одном случае из 20.

Таблица 4

Воспроизводимость ⁴ определения хлора по ASTM D 4929–2017, ГОСТ Р 52247–2004, ГОСТ 33342–2015, мг/кг. Значения взяты из табл. 2 и 3 в допущении, что в анализируемой нефти нет нативных ХОС, легколетучие ХОС полностью перегнались в нефть и доля отогнанной фракции нефти составляет 20 %								
Cl, мг/кг с учетом 20 %-ного отгона нефти		Химические методы		Рентгенофлуоресцентные методы				
		Метод А (Процедура А)	Метод Б (Процедура В)	ASTM D 4929-2017, Процедура С			ГОСТ Р 52247-2004, Метод В	ГОСТ 33342-2015, Метод В
В нефти	В нефти			MWDXRF	MEDXRF	EDXRF	ВДФ	ВДФ, MWDXRF
1	5	0,8	1,2	1,2	1,5	2,4	2	2
2	10	1,2	1,8	1,7	2,0	3,0	2	2
5	25	2,0	2,8	2,5	3,0	4,5	2	2
10	50	3,1	3,8	3,4	4,1	6,2	2	2

пересчете на нефть окажется невелико, и может не вызвать тревоги, тем не менее, легкая фракция нефти, даже при небольшой ее доле, может содержать много органического хлора и будет опасна для оборудования.

Для иллюстрации этих соображений рассмотрим граничные случаи высокого и низкого содержания ХОС в нефти и нафте (табл. 5).

В первой колонке – четыре условных образца нефтей с различной долей фракции нефти и различным содержанием ХОС в ней, определенным по рассматриваемым методам. Образцы 1 и 2 – тяжелые нефти с крайне малым (1 %) содержанием легких фракций. Образцы 3 и 4 – легкие нефти с высоким (50 %) содержанием легких фракций.

Первые два образца будут забракованы по всем критериям превышения содержания ХОС в нафте, однако в пересчете на нефть содержания ХОС окажутся исчезающе малыми и лежащими ниже пределов количественного определения всех методов (см. табл. 2).

Образец 3 будет признан качественным как по критерию ГОСТ 31378 и ГОСТ Р 51858, так и по ТР ЕАЭС 045/2017, но содержание ХОС в нем в пересчете на нефть 10 мг/кг будет выглядеть высоким.

Образец 4 будет признан качественным как по критерию ГОСТ 31378 и ГОСТ Р 51858, но будет забракован по критерию ТР ЕАЭС 045/2017. Содержание ХОС в пересчете на нефть в нем будет еще более высоким: 18 мг/кг.

Как установить объективный критерий содержания ХОС в нефти для этих и подобных им образцов – вопрос весьма неоднозначный.

Кроме всего сказанного, при нормировании содержания органического хлора в нафте снимается проблема систематической погрешности рассматриваемых методов, связанная с неполным переходом ХОС в нефть при перегонке.

Абсолютные значения допустимого содержания ХОС 6...10 мг/кг в нафте также оправданы. При вбросе в товарную нефть легколетучих ХОС это значение в нафте будет превышено в разы и будет надежно определено всеми рассматриваемыми методами. С другой стороны, нельзя устанавливать и слишком низкий норматив, так как это может привести к ложноположительным результатам при контроле превышения содержания хлора в нефти. Превышение слишком низкого норматива может быть вызвано нативными ХОС, которые присутствуют в нефти практически всегда, но не оказывают катастрофического вреда.

Выводы

1. Какой метод для определения хлора в нефти выбрать?

Выбор метода зависит от нескольких вводных условий и целей, которые ставит аналитик.

Восстановление бифенилом натрия + потенциометрия. Этот метод обладает наилучшей прецизионностью. Он также требует минимального материального обеспечения: нужна установка для перегонки, стеклянная посуда для обработки нефти, свежий реактив – бифенил натрия, укомплектованный потенциометрический титратор и электрическое устройство для нанесения хлорсеребряного

Таблица 5

Граничные случаи высоких и низких содержаний ХОС в нефтях			
Образец нефти	Фракция нефти до 204° С, %	Содержание ХОС в нафте, ГОСТ Р 52247, мг/кг	Содержание ХОС в пересчете на нефть по ГОСТ Р 52247 п. 21.2, мг/кг
Образец 1	1	90	0,9
Образец 2	1	11	0,11
Образец 3	50	5	10
Образец 4	50	9	18

покрытия на серебряные электроды. Недостатки метода А – высокая стоимость и ограниченный срок хранения бифенила натрия, а также высокие требования к квалификации лаборанта. Выполнение методики требует особой аккуратности. Грязная посуда и даже грязные руки могут исказить результат! Анализ трудоемок. Время анализа одной пробы отогнанной нефти – около 2 часов.

Сжигание и микрокулонометрическое титрование. Экспрессно и не требует дорогостоящих расходных реактивов. Время анализа одной пробы нефти по предварительно построенной калибровке составляет 3–5 мин. К недостаткам относятся высокая стоимость импортной аппаратуры (отечественного аналога на сегодня нет), необходимость регулярного приобретения газов и организации их подвода в лабораторию, а также необходимость работы с опасными реагентами – концентрированными уксусной и серной кислотами. Пиролизную печь прибора нужно постоянно держать прогретой, для этого требуется круглосуточный режим работы лаборатории.

Рентгенофлуоресцентные методы. При выборе рентгенофлуоресцентного метода имеет смысл остановиться на волнодисперсионных приборах, показывающих лучшую прецизионность по сравнению с энергодисперсионными. При выборе между приборами отечественного и зарубежного производства следует учитывать такие факторы, как стоимость оборудования, его обеспеченность своевременной сервисной поддержкой, расходными материалами, перспективы экономических санкций со стороны зарубежных производителей.

2. Что показывает значение, определенное по методам ASTM D 4929, ГОСТ Р 52247, ГОСТ 33342? Каково истинное содержание ХОС в нефти?

Значение содержания ХОС, пересчитанное на нефть с учетом доли отогнанной до 204° С нефти (п. 16.2 в ГОСТ Р 52247–2004, п. 17.2 в ГОСТ 33342–2015), не является истинным содержанием ХОС в нефти в силу следующих факторов:

1. Легколетучие ХОС (хлорсодержащие реагенты) не полностью отгоняются во фракцию 204° С. Некоторая их часть перегоняется с более тяжелыми светлыми фракциями и в общем результате содержания ХОС в нефти учтена не будет. Это является причиной наличия систематической погрешности рассматриваемых методов при выдаче результата содержания хлора в сырой нефти.

2. Оно не включает в себя значения содержания нативных ХОС, которые не отогнались до 204° С, и которые, тем не менее, могут разлагаться с выделением хлористого водорода и других органических хлорсодержащих соединений при больших температурах в процессах переработки.

Вследствие этих двух факторов истинный результат содержания ХОС в нефти будет в общем случае выше, чем тот, который получается пересчетом из их содержания в легкой фракции.

Выражаясь в метрологических терминах, можно сказать, что результат определения содержания хлора, пересчитанный на нефть из его содержания в легкой нефти, обладает большей неопределенностью, чем прямой результат определения содержания хлора в нефти.

Так, например, авторы работы [12] анализировали пять образцов нефтей по исследовательской методике СвНИИ НП [5] и установили, что соотношение содержаний ХОС во фракции, перегоняющейся до 200° С и во фракции, перегоняющейся от 200 до 360° С составляло 9:13; 10:15; 9:15, 8:14 и 16:9 мг/кг. В 4 случаях из 5 содержание ХОС во фракции 200...360° С было выше, чем в более легкой фракции, отгоняющейся до 200° С. Эти результаты свидетельствуют о том, что указанная неопределенность может быть весьма велика.

При представлении результата анализа по ASTM D 4929, ГОСТ Р 52247, ГОСТ 33342 нужно всегда отдавать себе отчет, что этот результат относится к содержанию в нефти только легколетучих ХОС, которые отогнались с легкой фракцией нефти до 204° С. Он служит надежным индикатором содержания ХОС, привнесенных в нефть извне. ХОС, содержащиеся в более тяжелых фракциях нефти, как привнесенные, так и нативные, этим методом определить невозможно.

В связи с этим нормирование содержания ХОС в нефти по содержанию хлора в *отогнанной фракции нефти, а не в самой нефти*, полностью оправданно.

Определить суммарное содержание хлора в нефти, если это необходимо, можно исследовательскими методами, например, сжиганием в калориметрической бомбе в кислороде под давлением с последующим количественным определением образовавшихся хлоридов (методика СвНИИ НП [5]). Можно применять также масс-спектрометрические, хроматографические и рентгеновские методы. Все эти исследовательские методы не являются официально стандартизованными. Выражаясь простым языком, достоверность такого определения остается на совести аналитика и юридически оспорена быть не может.

Современные аналитические методы позволяют определять, кроме суммарного содержания хлора в нефти, также и содержание индивидуальных летучих ХОС. Имеется аттестованная в ранге стандарта организации (СТО) методика измерения массовых долей трех летучих ХОС: тетра-хлорметана, тетра-хлорэтилена и бензилхлорида в нефти методом газожидкостной хроматографии с электронозахватным детектором [13].

3. Что дальше?

При контроле содержания ХОС в нефти в процессе ее транспортировки закономерно встает вопрос: нельзя ли контролировать содержание хлора на потоке, не отбирая пробы для лаборатории? Этим вопросом озадачены ведущие российские НИИ, занимающиеся проблемами нефти. Наиболее очевидный подход в

решении этой проблемы – использование «бесконтактных» рентгеновских методов. Основная трудность в том, что рентген «видит» все атомы хлора в нефти, включая все его неорганические и любые органических соединения, т. е. суммарный хлор. Осуществление отгонки легкой фракции нефти на потоке связано с запредельными техническими трудностями.

Логичным было бы утвердить новые объединенные версии ГОСТ Р 52247 и ГОСТ 33342, в которые были бы включены, наряду с методами А и Б, все рентгенофлуоресцентные методы, включая как отечественные, так и иностранные разработки. Метрологические характеристики методов этой группы нужно будет определить межлабораторными сличениями для фракции нефти. Только в этом случае метрологические характеристики методов будут корректно сопоставимы.

Литература

1. ГОСТ 21534–76 Нефть. Методы определения содержания хлористых солей.
2. ГОСТ 33703–2015 Нефть. Определение солей электрометрическим методом.
3. Хуторянский Ф. М. Хлорорганические соединения в нефти. История вопроса и проблемы настоящего // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2002. № 3. С. 6–7.
4. Хуторянский Ф. М. ХОС. Распределение по фракциям и способы удаления из нефти на стадии ее подготовки к переработке // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2002. № 4. С. 9–13.
5. Занозина И. И., Бабинцева М. В., Полищук Н. В., Занозин И. Ю., Черентаева В. В., Дискина Д. Е. Определение хлора в нефтях и светлых фракциях // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 3. С. 14–15.
6. ASTM D 4929–17. Standard Test Method for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil. Аутентичный перевод: АСТМ Д 4929–17. Стандартные методы испытания для определения содержания органических хлоридов в сырой нефти. ФБУ «КВФ Интерстандарт».
7. ГОСТ Р 52247–2004 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений.
8. ГОСТ 33342–2015 Нефть. Методы определения органического хлора.
9. Mellor J. W. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. 2, p. 271.
10. ISO 15597–2001. Petroleum and related products - Determination of chlorine and bromine content - Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry.
11. СТ РК ИСО 15597–2011. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания хлора и брома. Дисперсионно-волновая рентгенофлуоресцентная спектрометрия.
12. Занозина И. И., Бабинцева М. В., Шабалина Т. Н., Тыщенко В. А., Занозин И. Ю., Хлопцев М. А. Концепция комплексного определения содержания хлорорганических соединений в нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 7. С. 8–10.
13. МВИ 223.0087/01.00258/2013 Нефть и нефтепродукты. Методика выполнения измерений массовых долей летучих хлорорганических соединений (тетрахлорметана, тетрахлорэтилена, бензилхлорида) в нефти и нефтепродуктах методом газожидкостной хроматографии. Свидетельство об аттестации МВИ № 223.0087/01.00258/2013 от 14.05.2013. Правообладатель ОАО «ТомскНИПИнефть».