

В. Н. Гусаков (к.х.н., с.н.с.), В. Р. Ахметова (д.х.н., проф., зав. лаб.)

ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИЙ ЭКСПРЕСС-ТЕСТ ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТИ

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
лаборатория гетероатомных соединений
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: vnirara@mail.ru

V. N. Gusakov, V. R. Akhmetova

PYRIDINE-CONTAINING RAPID TEST FOR QUALITATIVE DETECTION OF ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN OIL

*Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRC of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: vnirara@mail.ru*

Разработан и испытан индикаторный способ качественного обнаружения хлорорганических соединений (ХОС) в нефти, водонефтяных смесях, эмульсиях, попутно добываемой воде. Простая процедура индикации ХОС, позволяющая провести тестирование как в лабораторных, так и в полевых условиях без использования специального аналитического оборудования, основана на изменении окраски пиридинсодержащей индикаторной композиции от бесцветной (в отсутствие ХОС), до розовой, оранжевой или красной в их присутствии. В целях исключения риска попадания ХОС в объекты подготовки и товарную нефть проведены промышленные испытания способа на пункте приема/слива жидкости освоения скважин одного из нефтедобывающих предприятий. Индикаторной пиридинсодержащей композицией протестировано 62 пробы водонефтяной жидкости, в том числе 4 модельных с добавками ХОС. Показана 100%-ная сходимости результатов экспресс-теста и лабораторного анализа определения ХОС в 21 пробе водонефтяной жидкости. Способ может быть использован для оценки риска образования и выноса ХОС, контроля наличия/отсутствия ХОС в образцах нефти, водонефтяных смесях и эмульсиях, попутно добываемой воде, растворах кислот и дальнейшего количественного анализа образцов с наличием ХОС в стационарных лабораториях.

Ключевые слова: водонефтяные смеси; индикаторная реакция; хлорорганические соединения.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНК УФИЦ РАН [FMRS-2022-0079 (2022-2024)] с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования «Агидель».

An indicator method for the qualitative detection of organochlorine compounds (OCCs) for oil, oil-water mixtures, emulsions, and associated produced water has been developed. A simple procedure for indicating organochlorine compounds makes it possible to perform the test both in laboratory and field conditions without the use of special analytical equipment. The basis of the method is a change in the color of the indicator composition in the presence of organochlorine compounds from colorless, in the absence of OCCs, to pink, orange or red in the presence of OCCs. The method eliminates the risk of organochlorine compounds getting into oil treatment equipment and commercial oil. Field tests of the method were carried out at a well development fluid drainage point at one of the production enterprises. Pyridine-containing rapid indicator test was used to test 62 samples of oil-water liquid, including 4 model samples with COC additives. A 100% convergence of the results of the rapid test and laboratory analysis of the determination of COCs in 21 samples of water-oil liquid was shown. Area of applicability of the Method: assessment of the risk of formation and removal of chemical substances; monitoring the presence/absence of COCs in oil samples, oil-water mixtures and emulsions, and associated produced water; sampling for quantitative analysis in stationary laboratories.

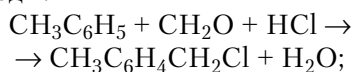
Key words: indicator reaction; organochlorine compounds; water-oil mixtures

The work was carried out in accordance with the research plans of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRC of the RAS [FMRS-2022-0079 (2022-2024)] using the equipment of the Regional Center for Collective Use «Agidel».

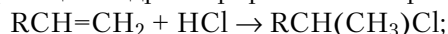
Дата поступления 05.07.24

Известны реакции компонентов нефти, пластических флюидов и соляной кислоты в смеси с другими нефтепромысловыми реагентами, приводящие к генерации хлорорганических соединений (ХОС) ¹:

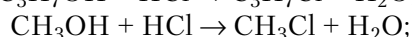
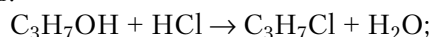
- реакция Блана, вступают все ароматические углеводороды:



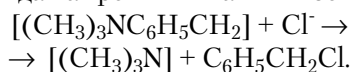
- реакция гидрохлорирования олефинов:



- реакция нуклеофильного замещения спиртов:



- термическое разложение солей бензиламмонийхлорида на третичный амин и бензилхлорид:



Таким образом, с жидкостью освоения скважин, доставляемой бойлерами на пункты слива, хлорорганические соединения могут быть принесены в объекты сбора и подготовки нефти.

Для организации оперативного контроля жидкости, доставляемой бойлерами в пункты приема и утилизации, необходим метод определения наличия ХОС, позволяющий провести тестирование жидкости оперативно непосредственно в пункте приема.

Определение содержания ХОС во фракциях «начало кипения–204 °С» с использованием газожидкостной хроматографии с электронзахватным детектором (ГЖХ ЭЗД), а также метода хромато-масс-спектрометрии позволили идентифицировать нативные ХОС: трихлорметан, дихлорметан, хлорпарафины (1-хлороктан, 1-хлортетрадекан), хлорсодержащие гетероатомные соединения (5-пентадециловый эфир-3-хлорвалериановой кислоты, 10-хлордецилэтиловый эфир фумаровой кислоты) ².

Обзор методов обнаружения хлорорганических соединений показал несколько решений ^{3–6}. Полупроводниковый газовый сенсор ³ принцип действия которого заключается в том, что проба испытуемого реагента/нефти помещается в испытательную камеру малого объема, датчик расположен в крышке камеры над поверхностью жидкости. Через камеру прокачивается воздух с заданной кратностью газообмена, после чего подачу воздуха прекращают. Пары углеводородов и ХОС испаряются пропорционально давлению паров над раствором. Содержание ХОС определяется в газовой фазе. Датчик имеет встроенные терморе-

зистор, обеспечивающий нагрев подложки до заданной температуры детектирования. На катализаторе датчика происходит разложение углеводородов и ХОС в присутствии кислорода воздуха. На чувствительном полупроводниковом элементе происходит детектирование хлора в виде хлористого водорода.

Значительное упрощение процедуры подготовки проб нефти и нефтесодержащей жидкости обеспечивает анализ паровой фазы, отбираемой над жидкой фазой. Регистрацию индивидуальных компонентов осуществляют при помощи электронзахватного (ЭЗД) или детектора постоянной скорости рекомбинации (ДПР) газового хроматографа. Отбор пробы нефти осуществляют из потока нефти, а перед доставкой в аналитическую колонку осуществляют подготовку пробы нефти путем подачи пробы в емкость парового пробоотборника с краном-дозатором, нагрева, выдержки до достижения равновесия между жидкой фазой и испаряемой газовой фазой пробы нефти. После чего испаряемую газовую фазу пробы нефти дозируют из парового пробоотборника с краном-дозатором на газовый хроматограф путем подачи избыточного давления газа-носителя и подачи испаряемой газовой фазы пробы нефти в петлю крана-дозатора.

Подобные решения опубликованы ПАО «Транснефть» ⁴, ФГУП «Аналитприбор» (г. Смоленск) ⁷, ПАО «Газпром нефть» ⁸, ООО НТФ «БАКС» (г. Самара) ⁷, Компанией «Хромос Инжиниринг» ¹⁰.

Необходимость применения газовых хроматографов и вспомогательного оборудования в условиях стационарной лаборатории делает невозможным использовать эти способы определения ХОС в полевых условиях в сжатые сроки.

Авторы ⁵ предложили использовать способность хлоридов образовывать устойчивые комплексы с ртутью (II), результатом которой является ослабление окраски комплекса ртути (II) с дифенилкарбазоном (ДФК). Индикаторная реакция протекает по схеме, представленной на рис. 1.

Комплекс ртути (II) с дифенилкарбазоном при взаимодействии с хлорид-ионами разрушается и интенсивность фиолетовой окраски уменьшается.

Процедура включает промывание нефти от хлорид-ионов, перевод органического хлора в хлорид-ион раствором бифенила натрия в толуоле, в которой в промытую фракцию нефти добавляют раствор бифенила натрия в толуоле, перемешивают, вносят полиметакрилатную матрицу (ПММ) с иммобилизованным комплексом (ДФК) дифенилкарбазона с ртутью, определяют количественное содержание хлорорганических соединений в исходной пробе по результатам из-

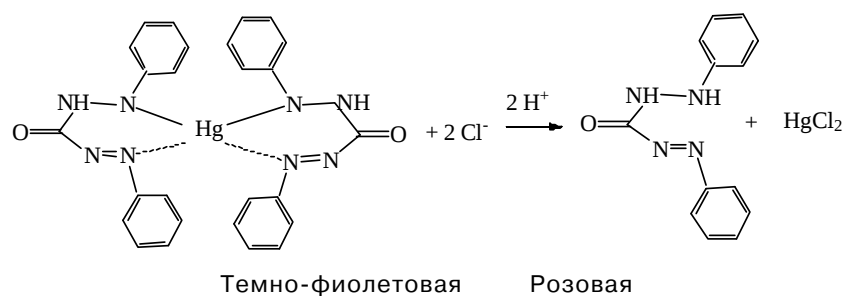


Рис. 1. Реакция хлорид иона с дифенилкарбазоном ртути

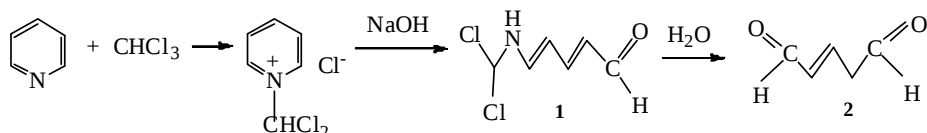


Рис. 2. Реакция образования глутаконового альдегида 2

мерений светопоглощения окрашенного комплекса при длине волны 550 нм, используя градуировочный график, или по визуальной оценке интенсивности окраски полимерной матрицы.

Исследование показало, что оптический сенсор на основе ПММ-ДФК-Hg (II) обладает воспроизводимостью аналитического сигнала при концентрациях анионов хлорида, существенно превышающих концентрацию ХОС, допускаемых в нефти и нефтепродуктах. Этот вариант сенсора может быть использован для определения хлорид-ионов в поверхностных, буровых или пластовых водах. По данным ^{5, 6} метод калибруется от концентрации хлоридов от 120 мг/дм³.

Наиболее простым в исполнении является способ определения хлорорганических соединений с использованием параметиланилина ⁶. Предварительно готовят раствор реагента, которым пропитывают бумагу или иной пористый носитель, либо используют раствор непосредственно. Исследуемое вещество смешивают с раствором реагента либо наносят на бумагу. После облучения полным светом ртутной лампы судят о наличии и количестве ХОС по окраске.

Целью настоящей работы являлась разработка индикаторного способа обнаружения хлорорганических соединений, основанного на реакции Фудживара, в нефтесодержащей жидкости в лабораторных и промышленных условиях.

Объекты исследования: нефть, жидкость освоения скважин, водонефтяные смеси и эмульсии, попутно-добываемая вода.

Методы исследования. Хлороформ и ряд других моно- и полигалогенсодержащих соединений можно обнаружить при помощи реакции Фудживара ¹¹, которая основана на взаимодействии этих веществ с пиридином в присутствии щелочи. Например, при взаимодействии трихлорметана с пиридином и щелочью образуется окра-

шенный глутаконовый альдегид. При этой реакции вначале образуется соль пиридиния. Под влиянием щелочи соль пиридиния превращается в хлорпроизводное **1**, при гидролизе которого образуется глутаконовый альдегид **2**, имеющий красную окраску (рис. 2).

Для нефтесодержащих жидкостей обнаружение хлорорганических соединений осуществляли следующей последовательностью операций.

Смешивают 3±1 мл пробы (нефть, водонефтяная смесь, водонефтяная эмульсия, попутная вода) и 12±1 мл дистиллированной воды и перемешивают в течение 2 мин. Вводят 8–10 мл водной части в стеклянный флакон с резиновой пробкой, в который предварительно помещают 4 мл углеводородного алифатического растворителя. Содержимое флакона перемешивают в течение 3 мин, после чего отбирают из флакона верхнюю углеводородную часть в объеме 3±1 мл. Углеводородную часть вводят во флакон, содержащий смесь пиридина и раствора щелочи, прокалывая пробку флакона. Флакон нагревают до температуры не менее 50 °С, и выдерживают не менее 10 мин. Визуально фиксируют окраску среднего слоя жидкости.

При наличии в пробе хлорорганических соединений развивается розовое, светло-красное, оранжевое или красное окрашивание.

В зависимости от условий проведения качественной реакции индивидуальные хлорорганические соединения могут быть обнаружены на уровне расчетной чувствительности, указанной в табл. 1. Расчет чувствительности проведен на основании данных по молярному коэффициенту поглощения (*E*) продуктов индикаторной реакции ¹².

Литературные данные показывают возможность обнаружения предлагаемым способом индивидуальных летучих хлорорганических соединений и их гомологов, присутствие которых уста-

Таблица 1

Свойства индивидуальных ХОС и продуктов индикаторной реакции

Хлорорганическое соединение	$E \cdot 10^{-3}$, дм ³ /(моль·см)	$\lambda_{\max}$, нм	Чувствительность расчетная, мг/кг	Температура кипения, °С
Метилхлорид	31.4	365	≤1	-24.2
Этилхлорид	8.37	365	≤1	12.3
Пропилхлорид	11.5	370	≤1	36.5
<i>n</i> -Бутилхлорид	8.86	365	≤1	78
<i>трет</i> -Бутилхлорид	5.97	365	≤1	51
Цетилхлорид	34.6	365	≤1	321.8
Бензилхлорид	52.8	375	≤1	179.3
Метиленхлорид	890	370	≤1	39.8
1,1-Дихлорэтан	5.51	365	≤1	57.2
1,2-Дихлорэтан	8.11	365	≤1	83.5
Трихлорметан	4.37	365	≤2	61.2
Тетрахлорметан	1.074	365	≤5	76.7
Трихлоруксусная кислота	3.08	365	≤5	196.0

Таблица 2

Примеры обнаружения ХОС

№	Объект анализа	Результат определения ХОС в аналитической лаборатории*, мг/кг			Обнаружение экспресс-тестом
		Трихлорметан	Тетрахлорметан	Дихлорэтан	
1	Водонефтяная смесь (нативная) 1 проба	Более 50 (методом РФА)			Обнаружено
2	Водонефтяная смесь (нативная) 17 проб	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Не обнаружено
3	Водонефтяная смесь с добавкой смеси ХОС	1.1 ± 0.4	0.3 ± 0.1	Не обнаружено	Обнаружено
4	Водонефтяная смесь с добавкой смеси ХОС	2.7 ± 0.6	0.9 ± 0.2	1.6 ± 0.6	Обнаружено
5	Водонефтяная смесь с добавкой смеси ХОС	4.7 ± 1.0	2.1 ± 0.4	3.0 ± 0.7	Обнаружено

*Методика измерений массовой концентрации ХОС в лаборатории: «Нефтепромысловые химические реагенты, нефть, нефтепродукты и нефтепромысловые жидкости. Определение массовой доли легколетучих хлорорганических соединений и массовой доли органически связанного хлора, содержащихся в них, хроматографическим методом» (Свидетельство об аттестации МИ №01.00257-2013/18006-21 от 08.12.2021, ФР 1.29.2022.42011).

новлено в водонефтяных смесях и добываемой жидкости ², на уровне 1–5 мг/кг.

Результаты и обсуждение

На пункте приема и слива нефтесодержащей жидкости с автовозов отобраны 58 проб. В одной из них обнаружено присутствие ХОС (табл. 2, №1). В 57 пробах экспресс-тестом ХОС не обнаружены.

18 проб отправлены в стационарную лабораторию для проведения анализа инструментальным методом. В одной нативной пробе установлено содержание ХОС в концентрации свыше 50 мг/кг. В 17 нативных пробах обнаружено отсутствие ХОС.

Три пробы водонефтяных жидкостей, в которых ХОС не обнаружены, использованы для приготовления искусственных смесей путем дозирования индивидуальных ХОС (табл. 2, №3, 4, 5). Эти пробы с добавкой смеси ХОС проанализированы экспресс-тестом (табл. 2, № 3, 4, 5). Также в табл. 2 (№3, 4, 5) представлен результат определе-

ния количественного содержания ХОС в стационарной лаборатории.

Экспресс-тест показал результат «Обнаружено» при содержании общего органического хлора в водонефтяных жидкостях в диапазоне от 1.3±0.4 мг/кг до 8.3±1.9 мг/кг. Ограничений по верхнему порогу концентраций у экспресс-теста нет.

Проверка чувствительности индикаторного экспресс-теста показала положительный результат с наименьшим содержанием общих органических соединений хлора в 1.3±0.4 мг/кг (табл. 2).

Сходимость результатов испытаний инструментального и индикаторного метода обнаружения ХОС в 21 пробе водонефтяных жидкостях объектов добычи составила 100% (табл. 2).

Таким образом, разработан индикаторный экспресс-тест обнаружения хлорорганических соединений в нефти и испытаны 62 пробы водонефтяной жидкости, в том числе 4 модельных с добавками ХОС, с помощью пиридинсодержащей

композиции по реакции Фудживара. Сходимость результатов экспресс-теста и лабораторного анализа определения ХОС в 21 пробе водонефтяной жидкости составила 100%. Дальнейшее совершенство-

вание разработанного экспресс-теста, на наш взгляд, заключается в определении концентрационной чувствительности по индивидуальным ХОС из числа обнаруженных в промысловых объектах.

Литература

1. Татьяна О.С., Абдрахманов Л.М., Судыкин С.Н., Жилина Е.В. Оценка влияния соляной кислоты на процесс образования хлорорганических соединений в нефти // В сб. науч. тр. ТатНИПИнефть. – Набережные Челны: изд-во ПАО «Татнефть», 2017. – С.363-369.
2. Козлов С.А., Фролов Д.А., Кузьмина Е.П., Кириллов А.С., Коновалов В.В., Склюев П.В., Алексеева Н.И. Установление причин образования хлорорганических соединений в товарной нефти // Нефтепромысловое дело. – 2019. – №5(605). – С.64-69.
3. Патент на полезную модель №100274 U1 РФ. Полупроводниковый газоанализатор / М. Э. Гусельников, Ю. В. Анищенко // Оpubл. 10.12.2010.
4. Патент №2809978 С1 РФ. Способ определения содержания хлорорганических соединений в пробе нефти и установка для его осуществления / Ляпин А.Ю., Сунагатуллин Р. З., Росляков В. А. Хафизов Р.Н., Хазеев В.Б., Аберкова А.С., Пахомов А.Л., Чудин Е.А., Домовенко А.В., Решетов П.С. // Б.И. – 2023. – №35.
5. Патент №2721559 С1 РФ. Способ определения хлорорганических соединений в нефти / Хачковский А.В., Ермолаев Я.Е., Гавриленко М.А. // Б.И. – 2020. – №14.
6. А.с. СССР №1497518. Способ определения хлорорганических соединений / Рыков С.В., Скаковский Е.Д., Перезовова Т.И., Тычинская Л.Ю. // Б.И. – 1989.
7. Патент №2748390 С1 РФ. Способ определения хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах хроматографическим методом / Канищев О.А., Кириллова Е.В., Клочков Ю.Ф., Конделинская Т.И. // Б.И. – 2021. – №15.
8. Патент №2779701 С1 РФ. Способ идентификации и количественного определения хлорорганических соединений / Кунакова А.М., Усманова Ф.Г., Перевалова Н.И., Ушакова Е.А., Ронжина С.Г., Пучина Г.Р., Фролова А.В., Лестев А.Е. // Б.И. – 2022. – №26.
9. Аналитический комплекс для анализа хлорорганических соединений в нефти / Аналитические приборы и комплексы / Продукция НТФ «БАКС» (bacs.ru).
10. Пахомов А.Л., Решетов П.С., Столяров В.Е., Чудин Е.А., Еремин Н.А. Теория и практика потокового выявления компонентов хлорорганических соединений в нефтепродуктах // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. – 2021. – №11 (580). – С.7-18.
11. <https://xumuk.ru/toxicchem/51.html>.
12. Redford-Ellis M., Kench J.E. A new spectrophotometric procedure for the microdetermination of methyl chloride // Analytical Chemistry. – 1960. – V.32, Is.13. – Pp.1803-1807.

References

1. Tat'yanina O.S., Abdrakhmanov L.M., Sudykin S.N., Zhilina E.V. *Otsenka vliyaniya solyanoi kisloty na protsess obrazovaniya khlororganicheskikh soedinenii v nefti* [Assessment of the influence of hydrochloric acid on the formation of organochlorine compounds in oil]. Naberezhnye Chelny, Tatneft Publ., 2017, pp.363-369.
2. Kozlov S.A., Frolov D.A., Kuz'mina E.P., Kirillov A.S., Konovalov V.V., Sklyuev P.V., Alekseeva N.I. *Ustanovlenie prichin obrazovaniya khlororganicheskikh soedinenii v tovarnoi nefti* [Establishing the causes of the formation of organochlorine compounds in commercial oil]. *Neftepromyslovoe delo* [Oilfield engineering], 2019, no.5(605), pp.64-69.
3. Gusel'nikov M. E., Anishchenko Yu. V. *Poluprovodnikovyi gazoanalizator* [Semiconductor gas analyzer]. Patent RF no.100274, 2010.
4. Lyapin A.Yu., Sunagatullin R.Z., Roslyakov V.A. Khafizov R.N., Khazeev V.B., Aberkova A.S., Pakhomov A.L., Chudin E.A., Domovenko A.V., Reshetov P.S. *Sposob opredeleniya soderzhaniya khlororganicheskikh soedineniy v probe nefti i ustanovka dlya ego osushchestvleniya* [Method for determining the content of organochlorine compounds in an oil sample and installation for its implementation]. Patent RF no.2809978, 2023.
5. Khachkovskiy A.V., Ermolaev Ya.E., Gavrilenko M.A. *Sposob opredeleniya khlororganicheskikh soedineniy v nefti* [Method for determining organochlorine compounds in oil]. Patent RF no.2721559, 2020.
6. Rykov S.V., Skakovskii E.D., Perevozova T.I., Tychinskaya L.Yu. *Sposob opredeleniya khlororganicheskikh soedineniy* [Method for determining organochlorine compounds]. Author's certificate USSR no.1497518, 1989.
7. Kanishchev O.A., Kirillova E.V., Klochkov Yu.F., Kondelinskaya T.I. *Sposob opredeleniya khlororganicheskikh soedineniy v nefti i nefteproduktakh khromatograficheskim metodom* [Method for determining organochlorine compounds in oil and oil products by chromatographic method]. Patent RF no.2748390, 2021.
8. Kunakova A.M., Usmanova F.G., Perevalova N.I., Ushakova E.A., Ronzhina S.G., Puchina G.R., Frolova A.V., Lestev A.E. *Sposob identifikatsii i kolichestvennogo opredeleniya khlororganicheskikh soedineniy* [Method for identification and quantification of organochlorine compounds]. Patent RF no.2779701, 2022.
9. *Analiticheskiy kompleks dlya analiza khlororganicheskikh soedineniy v nefti* [Analytical complex for the analysis of organochlorine compounds in oil]. bacs.ru.
10. Pakhomov A.L., Reshetov P.S., Stolyarov V.E., Chudin E.A., Eremin N.A. *Teoriya i praktika potokovogo vyivleniya komponentov khlororganicheskikh soedineniy v nefteproduktakh* [Theory and practice of on-line detection of components of organochlorine compounds in petroleum products]. *Avtomatizatsiya, telemekhanizatsiya i svyaz' v neftyanoi promyshlennosti* [Automation, telemechanization and communications in the oil industry], 2021, no.11 (580), pp.7-18.
11. <https://xumuk.ru/toxicchem/51.html>.
12. Redford-Ellis M., Kench J.E. [A new spectrophotometric procedure for the microdetermination of methyl chloride]. *Analytical Chemistry*, 1960, vol.32, is.13, pp.1803-1807.