

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ НЕФТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Полосухина М.А., Калякина О.П., Качин С.В.

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: mariua584@gmail.com

Разработан способ пробоподготовки образцов нефти для ионохроматографического определения хлорид-ионов. Работу выполняли на высокоэффективном жидкостном хроматографе LC-20 Prominence с программным обеспечением LC Solution (Shimadzu, Япония), укомплектованным кондуктометрическим детектором (CDD-10 Avp/10Asp), разделяющей колонкой 120×5 мм КанК-АСт14 мкм (ГЕОХИ РАН, Россия) и подавительной колонкой 200×6 мм СПС-SAC 50 мкм (ООО ПК «Аквилон», Россия). В ходе предварительных экспериментов на модельных растворах найдены оптимальные условия хроматографирования для разделения ряда неорганических анионов: объем вводимой пробы – 100 мм<sup>3</sup>; элюент – буферный раствор 1,9 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2,4 мМ NaHCO<sub>3</sub>; объемная скорость потока – 1,0 см<sup>3</sup>/мин; температура колонки – 33 °С. В найденных условиях достигается удовлетворительное разделение фторид-, хлорид-, нитрат-, сульфат-ионов. При этом сероводород в условиях двухколоночного варианта ионной хроматографии с карбонатно-гидрокарбонатным элюентом не имеет ионных форм и ионохроматографически не проявляется. Сочетание экстракционного извлечения с ионохроматографическим детектированием позволяет селективно определять неорганические хлориды в диапазоне от 0,1 до 50 мг/дм<sup>3</sup>. Предел обнаружения хлорид-иона рассчитанный по 3S-критерию, составляет 0,01 мг/дм<sup>3</sup>. С использованием метода полного факторного эксперимента оптимизированы основные параметры, определяющие эффективность извлечения хлорид-ионов из органической фазы. Установлено, что оптимальными являются: объемное соотношение нефти и экстрагента 1:10; температура экстрагента – 90 °С; время экстрагирования – 20 мин. Разработанный способ пробоподготовки апробирован в анализе образца нефти с применением метода добавок. Величину добавки хлорид-ионов варьировали в диапазоне от 5 до 20 мг/дм<sup>3</sup>. Получены удовлетворительные результаты. Относительная погрешность определений в условиях повторяемости не превышает 4%.

**Ключевые слова:** нефть, ионная хроматография, пробоподготовка, хлорид-ион

## OPTIMIZATION OF OIL SAMPLE PREPARATION CONDITIONS FOR DETERMINATION OF CHLORIDE IONS BY ION CHROMATOGRAPHY METHOD

Polosukhina M.A., Kalyakina O.P., Kachin S.V.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: mariua584@gmail.com

A method of sample preparation of oil samples for ionochromatographic determination of chloride ions has been developed. The work was performed on a high-performance LC-20 Prominence liquid chromatograph with LC Solution software (Shimadzu, Japan), equipped with a conductometric detector (CDD-10 Avp/10asp), a 120×5 mm KanK-AST14 microns separating column (GEOHI RAS, Russia) and a 200×6 mm SPS-SAC 50 microns suppression column (Aquilon PC LLC, Russia). During preliminary experiments on model solutions, optimal chromatography conditions were found for the separation of a number of inorganic anions: the volume of the injected sample is 100 mm<sup>3</sup>; the eluent is a buffer solution of 1.9 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2.4 mM NaHCO<sub>3</sub>; the volumetric flow rate is 1.0 cm<sup>3</sup>/min; the column temperature is 33 °C. Under the conditions found, satisfactory separation of fluoride, chloride, nitrate, and sulfate ions is achieved. At the same time, hydrogen sulfide under the conditions of a two-column ion chromatography variant with a carbonate-bicarbonate eluent does not have ionic forms and does not manifest ionochromatographically. The combination of extraction extraction with ionochromatographic detection allows the selective determination of inorganic chlorides in the range from 0.1 to 50 mg/dm<sup>3</sup>. The detection limit of the chloride ion calculated according to the 3S criterion is 0.01 mg/dm<sup>3</sup>. Using the method of full factorial experiment, the main parameters determining the efficiency of chloride ion extraction from the organic phase were optimized. It was established that the optimal are: the volume ratio of oil and extractant is 1:10; the temperature of the extractant is 90 °C; the extraction time is 20 minutes. The developed method of sample preparation has been tested in the analysis of an oil sample using the additive method. The amount of chloride ion addition was varied in the range from 5 to 20 mg/dm<sup>3</sup>. Satisfactory results were obtained. The relative error of definitions in the conditions of repeatability does not exceed 4%.

**Keywords:** oil, ion chromatography, sample preparation, chloride ion

Соли в сырой нефти создают различные проблемы при ее добыче, транспортировке и последующей переработке. Одной из основных проблем является коррозия трубопроводов и нефтеперегонного оборудования. Кроме того, наличие солей оказывает негативное влияние на качество остаточных продуктов: мазутов, масел, гудронов и др. [1–3]. Процессы коррозии в основном

связаны с хлорсодержащими соединениями органического и неорганического происхождения, которые при определенных условиях выделяют обладающий высокой коррозионной активностью хлористый водород. В связи с этим аналитический контроль содержания данных соединений в нефти известными методами, равно как и разработка новых эффективных подходов к их

определению, остаются актуальными задачами [4, 5]. Весомый вклад в развитие процессов коррозии вносят неорганические хлориды преимущественно натрия, магния и кальция, попадающие в нефть вместе с пластовой водой. Их содержание может достигать 2–3 г/дм<sup>3</sup> и составлять 0,3–0,4% по массе [6]. Количественный способ определения неорганических хлоридов в нефти описан в ГОСТ 21534-76 [7]. Данный ГОСТ устанавливает два метода определения хлоридов в нефти: метод А – титрование водного экстракта и метод Б – неводное потенциометрическое титрование нефти при массовой концентрации хлористых солей более 10 мг/дм<sup>3</sup>. Используемые методы чувствительны к ряду факторов, в частности присутствию сероводорода. Для удаления последнего водную вытяжку кипятят с добавлением серной кислоты до полного завершения процесса (метод А), а в методе Б дополнительно фиксируют скачок потенциала, соответствующий эквивалентной точке титрования сероводорода. Кроме того, используются весьма токсичные (нитрат ртути) или дорогостоящие (азотнокислое серебро) титранты и органические растворители. Наконец, аналитические возможности методов не обеспечивают количественное определение хлорид-ионов в нефти при их содержаниях менее 10 мг/дм<sup>3</sup>.

ГОСТ Р 57033-2016 [8] устанавливает метод определения следовых количеств хлоридов, фторидов и бромидов в жидких нефтепродуктах методом ионной хроматографии с нижними пределами определения 0,1 мг/кг для фторидов и хлоридов и 0,2 мг/кг – для бромидов. Недостатком данного стандарта является достаточно сложная пробоподготовка и определение суммарного содержания хлора в нефти вне зависимости от его форм нахождения. Представляло интерес изучить возможность ионохроматографического определения малых содержания хлорид-ионов в нефти с более простой пробоподготовкой. Ранее данный метод был успешно использован нами при анализе различных объектов [9–11].

Цель исследования – оптимизация условий пробоподготовки образцов нефти для последующего определения хлорид-ионов методом ионной хроматографии.

#### Материалы и методы исследования

В работе использовали следующие материалы: образцы нефти; ГСО 7262-96 состава раствора хлорид-ионов, ГСО 7258-96 состава раствора нитрат-ионов, ГСО 7789-2000 состава раствора фторид-ионов, ГСО 7253-96 состава раствора сульфат-ионов (ОАО «Уральский завод химических

реактивов», Россия); карбонат, гидрокарбонат натрия (Sigma-Aldrich, США); гексан, х.ч. для хроматографии (АО «ЭКОС-1», Россия); азотная кислота, х.ч. (ООО «Полихим», Россия); деионизованная вода (установка Yonglin, Корея).

Работу выполняли на высокоэффективном жидкостном хроматографе LC-20 Prominence программным обеспечением LC Solution (Shimadzu, Япония), укомплектованным кондуктометрическим детектором (CDD-10 Avp/10Asp), разделяющей колонкой 120×5 мм КанК-АСт14 мкм (ГЕОХИ РАН, Россия) [12] и подавительной колонкой 200×6 мм СПС-SAC 50 мкм (ООО ПК «Аквилон», Россия). Эксперимент проводили в Центре коллективного пользования СФУ.

#### Результаты исследования и их обсуждение

В ходе предварительных экспериментов на модельных растворах найдены оптимальные условия хроматографирования для разделения неорганических анионов (рис. 1): объем вводимой пробы – 100 мм<sup>3</sup>; элюент – буферный раствор 1,9 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2,4 мМ NaHCO<sub>3</sub>; объемная скорость потока – 1,0 см<sup>3</sup>/мин; температура колонки – 33 °С. Как видно из рис. 1, в найденных оптимальных условиях достигается удовлетворительное разделение анионов. Время удерживания хлорид-ионов составляет 6,75 мин. При этом сероводород в условиях двухколоночного варианта ионной хроматографии с карбонатно-гидрокарбонатным элюентом не имеет ионных форм и ионохроматографически не проявляется [13].

Градуировочный график зависимости площадей хроматографических пиков хлорид-иона от его концентрации линеен в диапазоне от 0,1 до 50 мг/дм<sup>3</sup>. Предел обнаружения хлорид-иона, рассчитанный по 3S-критерию, составил 0,01 мг/дм<sup>3</sup>. При этом достигается хорошая воспроизводимость измерений. Значения коэффициентов вариации площадей хроматографических пиков хлорид-ионов не превышают 0,34% (табл. 1).

Для определения хлорид-ионов в нефти анализируемую пробу экстрагировали деионизованной водой в диапазоне температур 20–95 °С [7]. Полученные водные экстракты (5 см<sup>3</sup>) охлаждали, помещали в делительную воронку вместимостью 50 см<sup>3</sup>, добавляли 2,5 см<sup>3</sup> гексана и экстрагировали в течение 10 мин. Водную фазу фильтровали через шприцевой фильтр PTFE 13 (Millipore, Германия) и хроматографировали. Максимальное извлечение хлорид-иона достигается при 80 °С и выше (рис. 2).

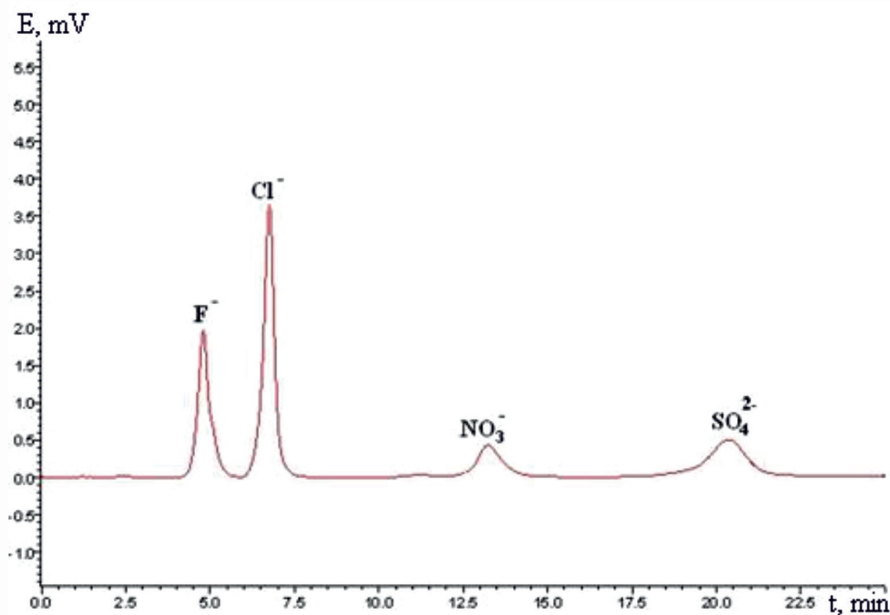


Рис. 1. Хроматограмма модельной смеси анионов: F<sup>-</sup> (1,5 мг/дм<sup>3</sup>), Cl<sup>-</sup> (4,0 мг/дм<sup>3</sup>), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (3,0 мг/дм<sup>3</sup>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (3,5 мг/дм<sup>3</sup>)

Таблица 1

Значения площадей (S) и коэффициентов вариации (W<sub>S</sub>) хроматографических пиков хлорид-иона в модельных растворах (n = 3; P = 0,95)

Концентрация хлорид-иона, мг/дм <sup>3</sup>	Площадь пика (S <sub>i</sub> ), отн. ед.				W <sub>S</sub> , %
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>ср</sub>	
0,1	675	670	681	675	0,341
0,5	4679	4689	4682	4683	0,049
1	10894	10863	10881	10879	0,037
5	60349	60365	60351	60355	0,005
10	122232	122144	122111	122162	0,001
25	357342	357214	357293	357283	0,002
50	754074	753981	753956	754004	0,001

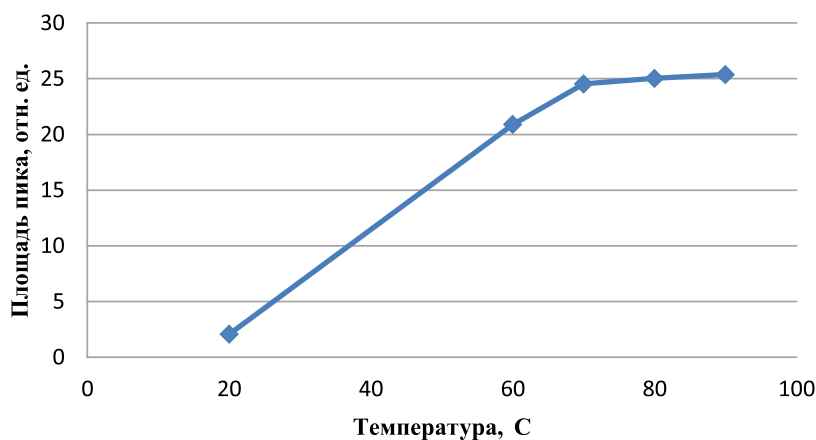


Рис. 2. Зависимость площади хроматографического пика хлорид-иона от температуры экстрагента

Таблица 2

Матрица планирования полного факторного эксперимента 2<sup>3</sup>

№ опыта	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	$\bar{y}$
1	-	-	-	8,61	8,60	8,62	8,61
2	+	-	-	8,68	8,69	8,67	8,68
3	-	+	-	8,72	8,73	8,72	8,72
4	+	+	-	8,81	8,81	8,80	8,81
5	-	-	+	8,84	8,83	8,82	8,84
6	+	-	+	8,90	8,91	8,89	8,90
7	-	+	+	8,95	8,96	8,95	8,95
8	+	+	+	9,04	9,04	9,03	9,04

Таблица 3

Результаты определения хлорид-ионов в образце нефти методом добавок (n = 3; P = 0,95)

Номер результата анализа, i	Величина добавки, мг/дм <sup>3</sup>	Результат анализа пробы без добавки, x <sub>p</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Результат анализа пробы с добавкой, x <sub>i</sub> <sup>'</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Значение экспериментально найденной величины добавки, x <sub>oi</sub> = x <sub>i</sub> <sup>'</sup> - x <sub>p</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Δ, %
1	5,00	9,04 ± 0,01	14,20 ± 0,25	5,20	4,0
2	10,00	9,04 ± 0,01	18,90 ± 0,30	9,90	1,0
3	20,00	9,04 ± 0,01	28,70 ± 0,14	19,70	1,5

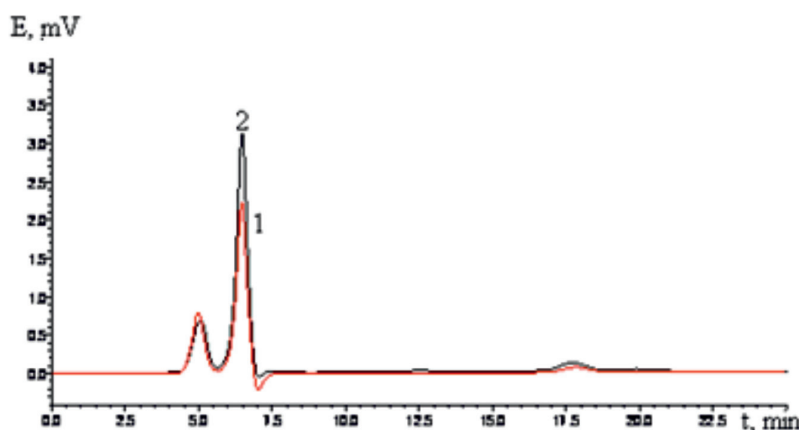


Рис. 3. Хроматограммы экстракта нефти: 1 – без добавки 2 – с добавкой

Для оптимизации условий пробоподготовки использовали метод полного факторного эксперимента [14]. В качестве параметров выбраны (табл. 2):

- x<sub>1</sub> – объемное соотношение нефти и экстрагента (1:5–1:10);
- x<sub>2</sub> – время экстрагирования, мин (10–20 мин);
- x<sub>3</sub> – температура экстрагента, °С (60–90°С);
- y – концентрация хлорид-ионов, мг/дм<sup>3</sup>.

Проведены расчеты коэффициентов регрессии по методу Йетса и известным уравнениям [15]. Сделана оценка значимости коэффициентов регрессии, построена линейная модель и проверена ее адекватность. Итоговое уравнение регрессии выглядит следующим образом:

$$y_{ii} = 8,82 + 0,04x_{1i} + 0,06x_{2i} + 0,011x_{3i}$$

Адекватность уравнения регрессии проверяли по критерию Фишера. На основании приведенных расчетов сделан вывод о неадекватности модели, достижении оптимума и завершении эксперимента при y<sub>max</sub> = 9,04 мг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, оптимальные условия ионохроматографического определения хлорид-ионов в нефти достигаются при следующих условиях пробоподготовки: объемное соотношение нефти и экстрагента 1:10, температура экстрагента 90°С и время экстрагирования 20 мин.

В найденных оптимальных условиях проведен анализ образца нефти с применением метода добавок. Полученные результаты представлены в табл. 3 и на рис. 3.

Как видно из табл. 3, получены удовлетворительные данные ионохроматографического определения хлорид-ионов в экс-

тракте нефти, относительная погрешность определений в условиях повторяемости не превышает 4%. Также в условиях эксперимента не проявляется мешающее влияние сероводорода (рис. 3).

### Заключение

Методом полного факторного эксперимента оптимизированы условия пробоподготовки образцов нефти для последующего определения хлорид-ионов методом ионной хроматографии: объемное соотношение нефти и экстрагента (1:10); температура экстрагента (90 °С); время экстрагирования (20 мин). В найденных оптимальных условиях достигается определение 0,1–50 мг/дм<sup>3</sup> хлорид-иона в присутствии сопутствующих компонентов, в частности сероводорода. Полученные удовлетворительные результаты анализа образца нефти позволяют рекомендовать разработанный способ пробоподготовки для его применения в аналитической практике.

### Список литературы

1. Бакиров А.А., Бакиров Э.А., Габриэлянц Г.А., Керимов В.Ю., Мстиславская Л.П. Теоретические основы прогнозирования нефтегазоносности недр. М.: ООО «Издательский дом Недр», 2012. 412 с.
2. Heidersbach R. Metallurgy and corrosion control in oil and gas production. Hoboken: JohnWiley&Sons, Inc., 2018. 368 p.
3. Groysman A. Corrosion problems and solutions in oil refining and petrochemical industry. Springer International Publishing. Switzerland, 2017. 356 p.
4. Новиков Е.А. Определение хлора в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов // Мир нефтепродуктов. 2019. № 7. С. 39–50.
5. Носов В.В., Пресняков А.Ю., Бадамшин А.Г., Невядовский Е.Ю., Волошин А.И., Докичев В.А. Хлорорганические соединения в нефти: проблемы и решения // Нефтяное хозяйство. 2021. № 4. С. 110–113.
6. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. Л.: Химия, 1985. 408 с.
7. ГОСТ 21534-76. Нефть. Методы определения содержания хлористых солей. М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1976. 19 с.
8. ГОСТ Р 57033-2016. Нефтепродукты жидкие. Определение следовых количеств хлоридов, фторидов и бромидов методом ионной хроматографии со сжиганием образца (СIC). М.: Стандартинформ, 2016. 19 с.
9. Аркадьева М.Р., Юсенко Е.В., Калякина О.П., Качин С.В. Определение анионов в минеральных природных питьевых водах методом ионной хроматографии с комбинированным детектированием // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 8. С. 18–21.
10. Юсенко Е.В., Польшцева Е.А., Качин С.В. Определение анионов в моче человека методом ионной хроматографии со спектрофотометрическим и кондуктометрическим детектированием // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 9. С. 17–20.
11. Калякина О.П., Качин С.В., Азнаева М.Р., Галынская И.С., Польшцева Е.А. Ионхроматографическое определение газов и паров, обладающих кислотными свойствами, в атмосферном воздухе г. Красноярска // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2013. Т. 6. № 1. С. 85–93.
12. Долгоносов А.М. Сорбенты КанК для ионных хроматографов // Наука – производству. 2001. № 1. С. 52–56.
13. Долгоносов А.М., Рудаков О.Б., Суровцев И.С., Прудковский А.Г. Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования. Воронеж, 2013. 400 с.
14. Сауткин С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Л.: Химия, 1975. 135 с.
15. Сафронова Н.А., Лагуткина Е.В., Белов В.М., Иванкова В.П. Результирующий полный факторный эксперимент при хлорметилировании гидролизного лигнина // Химия растительного сырья. 1997. № 3. С. 59–60.