

Григорьев А. В.¹, Леванова О. В.¹, Тюменцев М. С.¹, канд. хим. наук, Фролова А. В.², Лестев А. Е.², канд. истор. наук, Ризванова Г. Д.²
(¹ООО «НПО «СПЕКТРОН», Санкт-Петербург, ²ООО «ГЦСС Нефтепромхим», г. Казань)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ДОБЫЧЕ, ТРАНСПОРТИРОВКЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ, РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Ключевые слова: хлорорганические соединения (ХОС), химические реагенты, реагенты нефтяной промышленности, нефть, рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия, СПЕКТРОСКАН, рентгенофлуоресцентный метод, подготовка проб реагентов.

Одним из важнейших контролируемых показателей качества нефти является содержание в ней хлорорганических соединений (ХОС). Их наличие представляет серьезную опасность для нефтеперерабатывающих процессов, поскольку приводит к сильной коррозии оборудования. Одним из источников ХОС могут быть химические реагенты, широко используемые в процессах добычи, переработки, транспортировки и хранения нефти, что вызывает необходимость проводить определение ХОС в реагентах. Показана применимость рентгенофлуоресцентного метода для определения ХОС в реагентах нефтяной промышленности после соответствующей подготовки проб. Опробованы две процедуры подготовки проб – жидкостная экстракция и перегонка пробы с моделью нефти. Показано, что данные процедуры позволяют анализировать широкий спектр химических реагентов на содержание ХОС. На примере четырех типов химических реагентов продемонстрировано, что процедура пробоподготовки, заключающаяся в экстракции ХОС из пробы реагента в изоктан, является более универсальной, чем перегонка пробы с моделью нефти, поскольку не имеет ограничений, налагаемых применением высоких температур.

УДК 547-302+543.05+54-77+543.44+661.715+553.982

DOI 10.32758/2071-5951-2021-0-1-6-11

Введение

Одним из важнейших контролируемых показателей качества нефти является содержание в ней хлорорганических соединений (ХОС) [1]. Хлорорганическими называют органические соединения с одной и более ковалентной (не ионной) связью углерод–хлор, например, хлороформ (CHCl_3), в молекуле которого три атома хлора образуют ковалентные связи с атомом углерода. В условиях первичной перегонки нефти (т. е. при высоких температурах и давлении) данные соединения вступают во взаимодействие с компонентами нефти, например с водой (реакции гидролиза), или водородом в реакторах гидроочистки или риформинга (реакции гидрогенолиза), что приводит к образованию хлористого водорода (HCl), являющегося коррозионно-активным соединением. При растворении хлористого водорода в остаточной воде товарной нефти образуется соляная кислота, вызывающая электрохимическую коррозию оборудования. По этой причине в ГОСТ Р 52247–

2004 отмечено, что наличие ХОС в нефти потенциально опасно для нефтеперерабатывающих процессов [2]. Содержание ХОС оценивают по их массовой доле во фракции нефти, выкипающей до температуры 204°C (ГОСТ Р 52247–2004) [2]. Максимально допустимая массовая доля органических хлоридов во фракции нефти, выкипающей до температуры 204°C , составляет 10 млн^{-1} (ppm) согласно ГОСТ 31378–2009 [1] и 6 млн^{-1} (ppm) согласно техническому регламенту Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 045/2017 [3].

ХОС могут переходить в нефть из химических реагентов, которые широко используются в процессах добычи, переработки, транспортировки и хранения нефти: деэмульгаторов, бактерицидов, нейтрализаторов сероводорода и меркаптанов, ингибиторов коррозии и солеотложений, растворителей и ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), кислотных составов, противотурбулентных присадок и др. Поэтому

применение химических реагентов, содержащих ХОС, при изготовлении (производстве) и транспортировке нефти запрещено техническим регламентом Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 045/2017 [3], что приводит к необходимости проводить определение ХОС в реагентах.

Литературный обзор

В базе данных Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (ФГИС «Аршин») на 1 ноября 2020 года были приведены сведения о семи аттестованных методиках (методах) измерения массовой доли ХОС в химических реагентах, применяемых в технологиях добычи и транспортировки нефти (номера в реестре ФГИС «Аршин»: ФР.1.31.2016.24813 [4]; ФР.1.31.2014.17342 [5]; ФР.1.31.2002.00534 [6]; ФР.1.31.2016.22307 [7]; ФР.1.31.2020.38044 [8]; ФР.1.31.2020.38054 [9]; ФР.1.31.2018.30245 [10]). Данные методики основаны на применении хроматографических [4–7], рентгенофлуоресцентных [8, 9] и потенциометрических [10] методов измерения.

Методики [4–7] и [10] имеют существенные ограничения. Все хроматографические методики [4–7] позволяют проводить определение только индивидуальных ХОС, т. е. в общем случае непригодны для определения валового (общего) содержания ХОС в химическом реагенте. Так, перечень ХОС, определяемых по методике [7], ограничен четырнадцатью индивидуальными соединениями (тетрахлорметан, трихлорэтилен, хлороформ и т. д.), поэтому наличие в пробе химического реагента иных ХОС, не входящих в указанный перечень, неизбежно приведет к занижению результата определения валового содержания ХОС. Методика [10], использующая потенциометрию, распространяется лишь на один тип реагента – соляную кислоту.

Стоит отметить, что все рассмотренные методики включают стадию подготовки пробы химического реагента. В хроматографических методиках применяют жидкостную экстракцию для перевода ХОС из химического реагента в органический растворитель (например, гексан [10]) с последующим анализом экстракта на содержание ХОС.

Определение ХОС в химических реагентах можно проводить методом рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектроскопии [8, 9], большим преимуществом которого является возможность определять валовое содержание ХОС в пробе. Первая методика определения органических хлоридов в химических реагентах методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии уже разработана и применяется предприятиями нефтяной отрасли [8]. Химические реагенты, используемые в процессах добычи, переработки, транспортировки и хранения нефти, часто являются сложными смесями веществ и могут содержать различные соли, включая хлориды. Хлориды металлов, аммония и четвертичных аммониевых соединений мешают определению валового содержания ХОС указанным методом и должны быть удалены из

пробы химического реагента в процессе ее подготовки к анализу.

В данной работе описаны две процедуры подготовки проб жидких химических реагентов для определения в них ХОС методом рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектроскопии: жидкостная экстракция и перегонка с нефтью, изложенные в патенте РФ 2713166 [11]. Обе процедуры основаны на использовании различий в физико-химических свойствах неорганических хлоридов и хлорорганических соединений, имеющих разные температуры кипения, а также растворимости как в водных растворах, так и в изооктане. Эти различия позволяют отделять неорганические хлориды от ХОС в процессе подготовки проб химических реагентов.

Материалы и методы

Процедуры пробоподготовки

Процедура перегонки пробы химического реагента.

Процедура заключается в перегонке пробы реагента с моделью нефти или товарной нефтью для получения фракции нефти, выкипающей до температуры 204° С (аналогично п. 10 ГОСТ Р 52247). Модель нефти представляет собой 25 %-ный (по массе) раствор авиационного керосина ТС-1 в минеральном масле. ХОС определяют во фракции нефти, промытой водой.

Процедура экстракции ХОС из пробы химического реагента.

Процедура состоит в смешивании пробы реагента с изооктаном и азотнокислым раствором для экстракции (перераспределения) ХОС из пробы в изооктан. ХОС определяют в изооктане после экстракции.

Метод добавок

Метод добавок состоит во введении навески раствора индивидуального ХОС с известным содержанием хлора в пробу. Растворы индивидуальных ХОС готовят из стандартных образцов состава (или реактива) ХОС и изопропилового спирта весовым методом.

Измерение массовой доли хлора проводили на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном анализаторе хлора и серы СПЕКТРОСКАН CLSW (регистрационный номер в ФИФ 56587-14, изготовитель – ООО «НПО «СПЕКТРОН»).

Результаты и обсуждение

Процедуры подготовки проб опробованы на трех типах химических реагентов: деэмульгаторе, ингибиторе коррозии, растворителях асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), представленных нефтедобывающими компаниями, а также на пробах соляной кислоты.

Сравнение результатов определения ХОС в реагентах с подготовкой проб по процедуре перегонки с нефтью и моделью нефти

ХОС, как правило, имеют низкие температуры кипения. На этом свойстве основаны методы определения хлорорганических соединений в нефти

Таблица 2

(ГОСТ Р 52247–2004) [2], согласно которым массовую долю ХОС определяют во фракции нефти, выкипающей до температуры 204° С. Аналогично процедура перегонки пробы химического реагента с товарной нефтью позволяет выделять ХОС из пробы реагента во фракцию нефти, таким образом отделяя ХОС от неорганических хлоридов, мешающих определению валового содержания ХОС в пробе.

Основное назначение товарной нефти в данной процедуре подготовки проб химических реагентов состоит в получении фракции нефти, выкипающей до температуры 204° С, в которую переходят ХОС из пробы реагента. По этой причине товарная нефть может быть заменена на смесь углеводородов, из которой также может быть отогнана фракция, выкипающая до температуры 204° С, с приемлемым выходом 15–20 %. В настоящей работе для замены нефти в процедуре перегонки испытана смесь авиационного керосина ТС-1 (25 %масс.) и минерального масла, которая для удобства обозначения названа моделью нефти.

На примере реагента – растворителя АСПО Реком 7125 – показано, что использование государственного стандартного образца (ГСО) нефти и модели нефти при подготовке проб реагентов по процедуре перегонки позволяет получать идентичные результаты определения ХОС (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения ХОС в пробах растворителя АСПО Реком 7125, подготовленных перегонкой с моделью нефти или ГСО нефти	
Состав перегоняемой смеси, %масс.	Массовая доля ХОС в пробе, ppm
ГСО нефти – 89,4 %; проба – 10,6 %	2,2
Модель нефти – 91,3 %; проба – 8,7 %	2,1

Применение модели нефти, состоящей, в отличие от нефти, лишь из двух компонентов, представляется предпочтительным, поскольку снижает риски протекания побочных реакций с участием химического реагента.

Сравнение результатов определения ХОС в реагентах с подготовкой проб по процедуре разгонки и процедуре экстракции

Результаты определения ХОС в пробах химических реагентов и соляной кислоты представлены в табл. 2. Следует отметить, что валовое содержание хлора в пробах реагентов меняется в широком диапазоне – от единиц ppm до сотен тысяч ppm (солянокислые композиции).

Подготовка проб деэмульгатора и растворителей АСПО по процедурам экстракции и перегонки с моделью нефти приводит к получению схожих результатов определения ХОС в этих реагентах (см. табл. 2). Поскольку в основе двух процедур пробоподготовки лежат разные физические принципы извлечения ХОС из пробы, то схожесть полученных результатов может свидетельствовать о правильности определения ХОС в пробах.

Результаты определения ХОС в пробах химических реагентов, подготовленных по процедуре экстракции или перегонки с моделью нефти

Реагент	Массовая доля ХОС (ppm) в пробе, подготовленной по процедуре	
	перегонки	экстракции
Деэмульгатор Реком 505В	0,3	0,3
Растворитель АСПО Реком 7125	2,1	2,8
Растворитель АСПО Dewaxol 7604	92	95
Ингибитор коррозии Реком 6017А	2280	5,5
Соляная кислота марки ОС.Ч 20-4	287	0,8

Вместе с тем результаты определения ХОС в пробах ингибитора коррозии и соляной кислоты отличаются на несколько порядков в зависимости от выбранной процедуры пробоподготовки. Для обоих типов реагентов завышение результатов определения ХОС в пробах происходит при использовании процедуры перегонки. Завышение результатов определения ХОС в пробах может быть связано с протеканием побочных реакций в процессе пробоподготовки, продуктами которых являются ХОС.

Известно, что многие ингибиторы коррозии содержат органические четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) в форме хлоридов, поскольку ЧАС обеспечивают эффективную защиту от коррозии [12]. ЧАС, входящие в состав ингибиторов коррозии, как правило, растворимы в воде. При использовании процедуры экстракции для подготовки проб реагентов ЧАС не экстрагируются (или экстрагируются в незначительной степени) в изооктан и поэтому не мешают определению ХОС в пробе. Однако ЧАС термически неустойчивы [13] и под действием высоких температур разлагаются с образованием ХОС [13, 14], что может объяснить завышенные результаты определения ХОС в пробах ингибитора коррозии Реком 6017А, подготовленных по процедуре перегонки.

ЧАС также обладают антибактерицидными свойствами [15] и широко применяются в биоцидных и бактерицидных реагентах. Подготовка проб таких реагентов перегонкой с нефтью или моделью нефти может приводить к завышению результатов определения ХОС в пробах.

Структурным аналогом ЧАС являются органические соли фосфония – четвертичные фосфониевые соединения (ЧФС). Эти соединения также проявляют антибактерицидные свойства и были предложены для использования в качестве бактерицидов [16]. При воздействии высоких температур ЧФС разлагаются с образованием ХОС. Несмотря на то что ЧФС термически более устойчивы [16], чем ЧАС, проводить подготовку проб реагентов, содержащих ЧФС, перегонкой с моделью нефти нежелательно.

Таблица 3

Степени извлечения добавок различных ХОС из проб растворителя АСПО Реком 7125, подготовленных по процедуре экстракции или перегонки с моделью нефти

Добавка ХОС	Степень извлечения добавки (E, %) из пробы, подготовленной по процедуре	
	перегонки	экстракции
Тетрахлорметан	75	93
1,2-дихлорэтан	71	71
1,1,2,2-тетрахлорэтан	77	93

Примечание. Содержание ХОС в пробах составляет 10–13 ppm (в пересчете на массовую долю хлора).

Соляная кислота марки ОС.Ч. 20-4 с массовой долей хлороводорода 35–38 % не содержит ХОС, однако содержит свободный хлор в концентрации до 1 ppm (согласно сертификату производителя), который определяется в пробе при проведении процедуры экстракции (см. табл. 2).

Из литературных источников известно, что взаимодействие соляной кислоты с нефтью при повышенных температурах может приводить к образованию ХОС [17]. При перегонке пробы соляной кислоты с моделью нефти также возможно протекание побочных реакций. Продуктами данных реакций являются ХОС, которые могли привести к завышению результатов определения ХОС в пробе соляной кислоты при ее разгонке с моделью нефти по сравнению с экстракцией.

Особенность процедуры подготовки проб химических реагентов перегонкой с моделью нефти – извлечение из пробы только легколетучих ХОС, выкипающих до температуры 204° С. В то же время при процедуре экстракции происходит извлечение ХОС из пробы независимо от их температуры кипения. Это различие в процедурах пробоподготовки может приводить к занижению результатов определения ХОС в пробе реагента, подготовленной по процедуре перегонки.

Оценка степени извлечения ХОС из реагентов

Известно, что извлечение ХОС из различных проб с использованием и экстракции [18], и перегонки [2], далеко не всегда происходит полностью и зависит от многих факторов, включая такие фундаментальные, как, например, константы экстракции. Полнота извлечения ХОС из пробы может быть количественно охарактеризована величиной степени извлечения (E, %):

$$E = \frac{C_{\text{пр}}}{C_0} 100, \quad (1)$$

где $C_{\text{пр}}$ – содержание ХОС, определенное в пробе;

C_0 – истинное содержание ХОС в пробе.

В общем случае индивидуальные хлорорганические соединения имеют разные степени извлечения.

Степени извлечения трех различных ХОС из проб растворителя АСПО Реком 7125, подготовленных по процедурам экстракции и перегонки с моделью нефти, были определены в результате анализа пробы реагента с введенными добавками ХОС (табл. 3).

Расчет степени извлечения индивидуального ХОС проводили по формуле

$$E = \frac{C_{\text{пр.д}} - C_{\text{пр}}}{C_{\text{д}}} 100, \quad (2)$$

где $C_{\text{пр}}$ – содержание ХОС, определенное в пробе без добавки;

$C_{\text{пр.д}}$ – содержание ХОС, определенное в пробе с добавкой;

$C_{\text{д}}$ – расчетное содержание ХОС в пробе, обусловленное введением добавки.

Данные табл. 3 показывают, что степени извлечения индивидуальных ХОС из проб реагентов могут зависеть от способа пробоподготовки. Например,

подготовка проб растворителя АСПО Реком 7125 по процедуре экстракции позволяет достичь более высоких степеней извлечения тетрахлорметана и 1,1,2,2-тетрахлорэтана.

Также следует обратить внимание на то, что степени извлечения индивидуальных ХОС из проб, подготовленных по процедуре экстракции, могут существенно отличаться (см. табл. 3) в силу различий в константах экстракции данных ХОС.

Заключение

Содержание хлорорганических соединений в широком спектре реагентов нефтяной промышленности может определяться рентгенофлуоресцентным методом с дисперсией по длине волны при подготовке проб с применением процедур жидкостной экстракции и перегонки с моделью нефти [8, 11].

Подготовка проб, состоящая в перегонке реагента с моделью нефти, имеет ряд ограничений ввиду использования высоких температур. Данную процедуру нельзя применять при анализе химических реагентов, содержащих ЧАС или ЧФС, а также соляную кислоту, поскольку в условиях пробоподготовки образуются вторичные ХОС, завышающие результат определения ХОС в пробе. Также процедура не применима при анализе таких реагентов, как щелочь, щелочные растворы и плавиковая кислота из-за их химического взаимодействия с материалом перегонной аппаратуры – стеклом. К недостаткам процедуры перегонки можно отнести фиксированную температуру отбора выкипающей фракции (обычно 204° С), которая исключает из анализа ХОС с более высокой температурой кипения.

Процедура пробоподготовки, заключающаяся в экстракции ХОС из пробы реагента в изооктан, более универсальная, поскольку не имеет ограничений, налагаемых применением высоких температур. Вместе с тем некоторые химические реагенты, например деэмульгаторы, содержат большое количество поверхностно-активных веществ, затрудняющих использование экстракции для пробоподготовки. Подготовку проб таких реагентов можно проводить по процедуре перегонки при условии отсутствия в них ЧАС, ЧФС и соляной кислоты.

Перегонку реагента с моделью нефти или реальной нефтью с последующим определением ХОС рентгенофлуоресцентным методом можно рекомендовать для отдельного вида исследований – оценки влияния реагента на образование ХОС в нефтепродуктах при переработке нефти в условиях высоких температур.

Список литературы

1. ГОСТ 31378–2009. Нефть. Общие технические условия.

2. ГОСТ Р 522472004. Нефть. Методы определения хлорорганических соединений.

3. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию» (ТР ЕАЭС 045/2017).

4. ФР.1.31.2016.24813 «Методика измерения массовой доли летучих хлорорганических соединений в химических реагентах методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием». ФГИС «Аршин».

5. ФР.1.31.2014.17342 «Химические продукты, применяемые в технологических процессах добычи и транспорта нефти. Определение содержания легколетучих хлорорганических соединений хроматографическим методом. Методика (метод) измерений». ФГИС «Аршин».

6. ФР.1.31.2002.00534 «МВИ летучих хлорорганических соединений в нефти, нефтепродуктах и химических реагентах для добычи нефти методом газожидкостной хроматографии». ФГИС «Аршин».

7. ФР.1.31.2016.22307 «Методика измерений массовой концентрации летучих органических соединений в химических реагентах, используемых при добыче нефти, методом капиллярной газовой хроматографии. 01.11.58». ФГИС «Аршин».

8. ФР.1.31.2020.38044 «СТО 34658018-002–2020. Методика (метод) измерений. Определение содержания органических хлоридов (ОХ) в нефтепромысловых химреагентах, нефти, нефтепродуктах и нефтепромысловых жидкостях методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии». ФГИС «Аршин».

9. ФР.1.31.2020.38054 «Методика измерений массовой доли органического хлора в химических реагентах на анализаторе «Спектроскан CLSW». ФГИС «Аршин».

10. ФР.1.31.2018.30245 «Методика измерений массовой доли хлора в хлорорганических соединениях, содержащихся в пробах водных растворов соляной кислоты, методом прямой потенциометрии». ФГИС «Аршин».

11. Пат. 2713166 Российская Федерация, МПК7 G01N 30/06 (2006.01). Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов 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.

12. Исламутдинова А. А., Хайдарова Г. Р., Дмитриев Ю. К., Сидоров Г. М. Синтез ингибиторов коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений и анализ защитных свойств // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1-1. 52 с.

13. Blazejowski J., Kowalewska E. Thermal Decomposition of Alkylammonium Chlorides («Термическое разложение хлоридов алкиламмония // *Thermochemica acta*. 1985. № 92. 811 с.

14. 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. 63 с.

15. Gerba C. P. Quaternary Ammonium Biocides: Efficacy in Application («Биоциды на основе четвертичных аммониевых соединений: эффективность применения») // *Applied and environmental microbiology*. 2015. № 81 (2). 64 с.

16. Kramer J. F., O'Brien F., Strba S. F. A New High Performance Quaternary Phosphonium Biocide for Microbiological Control in Oilfield Water Systems. *NACE – International Corrosion Conference Series*, 2008.

17. Татьянанина О. С., Абдрахманова Л. М., Судыкин С. Н., Жилина Е. В. Оценка влияния соляной кислоты на процесс образования хлорорганических соединений в нефти: сб. науч. тр. ТатНИПИ-нефть, 2017. 363 с.

18. ГОСТ 31951–2012. Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией.

Grigoriev A. V.¹, Levanova O. V.¹, Tyumentsev M. S.¹, Frolova A. V.², Lestev A. E.², Rizvanova G. D.² (¹SPECTRON NPO Ltd., St-Petersburg, ²LLC «GCSS Neftpromchim», Kazan)

Determination of Organic Chloride Content in the Specialty Oilfield Chemicals Used in the Crude Oil Extraction, Transportation and Refining by X-ray Fluorescence Spectrometry

Keywords: organic chlorides, specialty oilfield chemicals, crude oil, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, SPECTROSCAN, oilfield chemicals sample preparation.

Abstract

The organic chloride content in crude oil being among the most crucial quality characteristics of the crude is strictly controlled. The presence of organic chlorides in crude oil greatly endangers the oil refineries since it causes a severe equipment corrosion. Specialty oilfield chemicals, which are widely used in the crude oil extraction, transportation, refining and storage, could be a source of the crude oil contamination with organic chlorides. As a consequence, the organic chloride content determination

in the chemicals is required. It was demonstrated that the organic chloride content in the specialty oilfield chemicals can be determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) using an appropriate specimen preparation procedure. Two specimen preparation procedures, i.e. the solvent extraction and the distillation of a specimen mixed with the crude oil or its model, were tested. It was established that an organic chloride content can be successfully determined in a broad range of the specialty oilfield chemicals by the XRF technique when applying these specimen preparation procedures. The investigation of four types of the specialty oilfield chemicals confirmed that the specimen preparation procedure, involving a solvent extraction of organic chlorides from the chemicals into isooctane, is more comprehensive than the distillation procedure since it is free from the limitations associated with the use of high temperatures.

References

1. GOST 31378–2009. Crude petroleum. General specifications.
2. GOST R 52247–2004. Petroleum. Methods for determination of organic chlorides.
3. Technical Regulations of the Eurasian Economic Union (EAEU) 'On the safety of crude oil prepared for transportation and (or) use' (TR EAEU 045/2017).
4. FR.1.31.2016.24813 'The method of measurement of the volatile organic chloride mass fraction in chemical reagents by gas chromatography with the mass-selective detection'. The Russian Federal information Fund for ensuring the uniformity of measurements (FIF).
5. FR.1.31.2014.17342 'Chemical products used in technological processes of the crude oil extraction and transportation. Determination of the volatile organic chloride content by gas chromatography. The method of measurement.' The Russian Federal information Fund for ensuring the uniformity of measurements (FIF).
6. FR.1.31.2002.00534 'The method of measurement of the volatile organic chloride content in crude oil, petroleum products and chemicals used in the crude oil extraction by gas-liquid chromatography'. The Russian Federal information Fund for ensuring the uniformity of measurements (FIF).
7. FR.1.31.2016.22307 'The method of measurement of the mass fraction of volatile organic compounds in the chemical reagents used in the crude oil extraction by capillary gas chromatography. 01.11.58'. The Russian Federal information Fund for ensuring the uniformity of measurements (FIF).
8. FR.1.31.2020.38044 'STO 34658018-002–2020. 'Determination of the organic chloride content in specialty oilfield chemicals, crude oil, petroleum products and oilfield fluids by X-ray fluorescence spectrometry'. The Russian Federal information Fund for ensuring the uniformity of measurements (FIF).
9. FR.1.31.2020.38054 'The method of measurement of the mass fraction of organic chlorides in chemical reagents with the 'SPECTROSCAN CLSW' analyzer'. The Russian Federal information Fund for ensuring the uniformity of measurements (FIF).
10. FR.1.31.2018.30245 'The method of measurement of the chlorine mass fraction of organic chlorides in the samples of hydrochloric acid aqueous solutions by direct potentiometry'. The Russian Federal information Fund for ensuring the uniformity of measurements (FIF).
11. Lestev A. E., Frolova A. V., Rizvanova G. D. Russian Federation Patent 2713166, G01N 30/06 (2006.01). Method of preparing samples of oil-field chemicals for determining organochlorine compounds and organically bound chlorine. The patent owner - LLC 'GCSS Neftpromchim'. No. 2019123129; date of filing 22.07.2019, Bull. no. 4. – 15 p.
12. Islamutdinova A. A., Haydarova G. R., Dmitriev Yu. K., Sidorov G. M. Synthesis of Corrosion Inhibitors Based on Quaternary Ammonium Compounds and Analysis of Protective Properties // *Modern Problems of Science and Education*, 2015, no. 1 (1), 52 p.
13. Blazejowski J., Kowalewska E. Thermal Decomposition of Alkylammonium Chlorides // *Thermochimica acta*, 1985, no. 92, 811 p.
14. Sinev A. V., Devyashin T. V., Kunakova A. M., Sayfutdinova L. R., Usmanova F. G., Krikun A. N., Lestev A. E. The Problem of the Formation of Volatile Organochlorine Compounds During the Initial Distillation of Oil as a Result of Decomposition of Chemicals Containing Salts of Quaternary Ammonium Compounds // *PRONEFT. Professionals about oil.*, 2019, no. 4, 63 p.
15. Gerba C. P. Quaternary Ammonium Biocides: Efficacy in Application // *Applied and environmental microbiology*, 2015, no. 81 (2), 464 p.
16. Kramer J. F., O'Brien, F., Strba, S. F. (2008). A New High Performance Quaternary Phosphonium Biocide for Microbiological Control in Oilfield Water Systems. NACE – International Corrosion Conference Series.
17. Tatyana O. S., Abdrakhmanova L. M., Sudykin S. N., Zhilina E. V. Estimation of the Hydrochloric Acid Effect on the Process of Organic Chlorides Formation in Oil. The proceedings of TatNIPneft. 2017, 363 p.
18. GOST 31951–2012. Drinking water. Determination of volatile halogenated organic compounds by gas chromatography.