

На правах рукописи

Мусина Наталья Сергеевна

**РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО
И УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ
ОСТАТКОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в лаборатории концентрирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук

Марютина Т.А.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Кузнецов В.В.

кандидат химических наук

Карандашев В.К.

Ведущая организация:

Кубанский государственный университет,
Краснодар

Защита состоится “__” _____ 2014 г в “__” час на заседании диссертационного совета Д.002.109.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Косыгина, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН и на сайте <http://intranet.geokhi.ru/>.

Автореферат разослан “__” _____ 2014 г.

Ученый секретарь совета

кандидат химических наук

Захарченко Е. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка комплексного подхода к определению состава тяжелых нефтяных остатков (ТНО) является актуальной задачей, решение которой необходимо при создании технологий вовлечения ТНО в процесс глубокой переработки нефти. Следует отметить, что на сегодняшний день полнота переработки нефти на отечественных нефтеперерабатывающих заводах не превышает 86-90%, в то время как за рубежом она может достигать 95-97%. ТНО зачастую скапливаются на предприятиях нефтепереработки в виде отходов, хотя входящие в их состав компоненты, несомненно, представляют интерес для производства продуктов высокой добавочной стоимости.

В состав ТНО входят различные соединения: углеводороды с молекулярной массой выше 400 г/моль (алканы, циклоалканы, ароматические соединения и др.), нефтяные смолы, асфальтены, карбены, карбоиды, органические соединения, содержащие металлы (V, Ni, Cr, Fe, Mg и др.), соединения, содержащие гетероатомы (O, N, F и др.). По разнообразию своего элементного состава ТНО могут быть сопоставимы с рудами, так как в процессе переработки нефти большинство металлов, входящих в ее состав, концентрируются в ТНО.

Основными факторами, сдерживающими развитие методов анализа ТНО, являются сложности пробоподготовки образцов, связанные с их чрезвычайно высокой вязкостью (более 500 мм²/с при 100°С), а также значительные отличия в физико-химических свойствах различных компонентов, входящих в состав ТНО. Стандартных образцов состава ТНО на сегодняшний день не существует.

Для определения углеводородного состава ТНО могут использоваться методы газовой и тонкослойной хроматографии. Однако применение хроматографических методов для анализа ТНО весьма затруднительно без разработки специальных приемов пробоподготовки анализируемых образцов (разбавление или воздействие на них физических полей).

Элементный состав ТНО целесообразно определять с привлечением методов атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС и ИСП-МС). Учитывая сложную многокомпонентную матрицу образцов ТНО, представляется интересным создание способа пробоподготовки, направленного на выделение и концентрирование микроэлементов из ТНО. При этом привлекательно

использование оригинального оборудования для реализации процесса многоступенчатой экстракции – вращающихся спиральных колонок (ВСК). Предварительные эксперименты по изучению поведения отдельных фракций нефти в ВСК дают основание полагать, что такие колонки могут быть использованы и для фракционирования нефти без применения термических методов, что расширяет возможности анализа ТНО.

При создании методик анализа ТНО особое внимание должно быть уделено изучению возможности разработки универсального способа пробоподготовки ТНО, пригодного при определении их состава различными методами.

Цель и задачи исследования. Основная цель работы заключалась в разработке комплексного подхода к анализу ТНО, дающего возможность определения их углеводородного и элементного состава, в том числе для идентификации происхождения ТНО (региона добычи и партии нефти). При разработке методик анализа ТНО необходимо было выбрать и оптимизировать условия пробоподготовки ТНО (без их термической обработки) и параметры инструментальных методов детектирования. Конкретные задачи исследования были следующими:

- разработка универсального способа пробоподготовки ТНО для определения их элементного и группового углеводородного состава;
- выбор органического растворителя, пригодного для элементного анализа ТНО методом ИСП-АЭС путем прямого ввода растворов ТНО в спектрометр;
- оценка возможностей применения ВСК на стадии пробоподготовки для концентрирования и выделения микроэлементов из ТНО;
- выбор оптимальных условий определения элементного состава ТНО методом ИСП-АЭС при прямом вводе раствора образца в спектрометр;
- оптимизация условий определения группового углеводородного состава ТНО методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ТСХ-ПВД);
- оценка возможности применения метода газовой хроматографии с масс-селективным детектором (ГХ-МС) для идентификации природы происхождения ТНО;
- исследование зависимостей изменения углеводородного состава раствора ТНО под воздействием магнитного поля на стадии пробоподготовки при определении

происхождения ТНО методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором (ГХ-МС);

– оценка возможности использования ВСК оригинальной конструкции для выделения фракции ТНО из нефти.

Научная новизна.

1. Предложен единый растворитель (толуол) для приготовления растворов различных ТНО для их последующего элементного и углеводородного анализа.

2. Выявлены общие закономерности изменения состава растворов ТНО в различных органических растворителях (*n*-пентане, гексане, толуоле, дихлорметане) от мощности и времени воздействия на них постоянного магнитного поля, что впервые позволило получить «отпечатки пальцев» (*fingerprint*) ТНО при идентификации природы их происхождения.

3. Разработан способ определения элементного состава ТНО методом ИСП-АЭС путем прямого ввода растворов ТНО в толуоле и *o*-ксилоле.

4. Показана принципиальная возможность использования ВСК на стадии пробоподготовки ТНО для экстракционного концентрирования и выделения из них ряда микроэлементов.

5. Впервые показана принципиальная возможность выделения фракций ТНО из сырой нефти с помощью ВСК (без использования термических методов).

Практическая значимость.

1. Существенно сокращено время элементного анализа ТНО методом ИСП-АЭС при использовании прямого ввода растворов ТНО в толуоле в спектрометр, которое составило не более 30 минут.

2. Предложен способ экстракционного концентрирования и выделения микроэлементов из растворов ТНО с применением ВСК.

3. Выбраны оптимальные условия для определения группового углеводородного состава ТНО методом ТСХ-ПИД при использовании на стадии пробоподготовки толуола в качестве растворителя ТНО.

4. Заложены основы для разработки оригинального способа пробоподготовки ТНО путем воздействия постоянного магнитного поля на растворы ТНО в различных органических растворителях, пригодного для определения углеводородного состава ТНО методом ГХ-МС.

5. Проведен расчет параметров конструкции ВСК для выделения ТНО из сырой нефти.

На защиту выносятся следующие положения:

- способ элементного анализа ТНО методом ИСП-АЭС с применением прямого ввода растворов ТНО в толуоле и *о*-ксилоле в спектрометр;
- способ пробоподготовки ТНО с использованием ВСК для экстракционного концентрирования и выделения ряда металлов при их элементном анализе;
- способ определения группового состава ТНО методом ТСХ-ПИД после их растворения в толуоле;
- закономерности изменения состава растворов ТНО в различных растворителях (*и*-пентане, гексане, толуоле, дихлорметане) от мощности и времени воздействия на них постоянного магнитного поля;
- оценка возможности применения метода ГХ-МС для идентификации происхождения ТНО с использованием на стадии пробоподготовки обработки растворов ТНО в различных растворителях магнитным полем;
- оригинальный способ выделения фракций ТНО из сырой нефти с использованием ВСК и расчет конструкции ВСК, пригодной для выделения отдельных фракций нефти под воздействием поля массовых сил (без использования термической обработки).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях «Аналитика России» (Туапсе, 2009); II Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Туапсе, 2010); III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Туапсе, 2011); Международной конференции «Иониты-2011» (Воронеж, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); Международной конференции Euroanalysis 2011 (Сербия, 2011); Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Туапсе, 2012); V Международном интернет-симпозиуме по сорбции и экстракции (в процессах переработки минерального сырья) ISSE-2012 (Владивосток, 2012); 12-ой Международной конференции по проточным методам анализа (Салоники, Греция, 2012); Втором Съезде аналитиков России (Москва, 2013).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях и 10 тезисах докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, списка сокращений, шести глав, общих выводов и списка литературы. Работа изложена на 187 страницах машинописного текста, содержит 55 таблиц, 32 рисунка и 289 литературных ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Приведены литературные данные о составе и структуре ТНО. Описаны применяемые на сегодняшний день аттестованные методики и способы пробоподготовки для определения углеводородного и элементного состава ТНО. Отмечена сложность пробоподготовки ТНО для их последующего анализа, связанная с чрезвычайно высокой вязкостью образцов (более 500 мм²/с при 100°С), а также значительными отличиями физико-химических свойств компонентов, входящих в состав ТНО. Рассмотрены вопросы экстракционного выделения элементов из нефти и нефтепродуктов с помощью ВСК. Кратко изложены основы метода жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой с использованием ВСК. Отмечено, что метод ранее не использовали при анализе ТНО. Применение ВСК в качестве инструмента пробоподготовки для определения элементного состава ТНО выглядит привлекательным, позволяя концентрировать элементы без изменения исходного углеводородного состава анализируемого образца.

Систематизированы данные, описывающие влияние внешних физических воздействий (волновые воздействия, озонирование, температура, давление и т.п.) на изменение структуры и свойств жидких нефтяных систем. Особое внимание уделено вопросам воздействия магнитных полей на изменение реологических свойств нефти.

ГЛАВА 2. АНАЛИЗИРУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ, РЕАГЕНТЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Анализируемые образцы. В работе изучались нефти Шпаковского, Черниговского и Самарского месторождений и ТНО, полученные из этих нефтей, отличающиеся по своим физико-химическим свойствам (Табл. 1 и 2). При изучении влияния магнитного

поля на изменение состава растворов ТНО в качестве модельной смеси использовали смесь фракций Шпаковской нефти от 380–400°C, 400–420°C, вплоть до 560°C (соотношение фракций 1:1). При изучении возможности применения ВСК для выделения отдельных фракций из сырой нефти использовали нефть и прямогонные фракции от 150 до 350°C нефти Западно-сибирского происхождения.

Реагенты. В работе применяли деионизованную воду (удельное сопротивление 18,2 Мом), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q (Millipore, Канада), и 65% HNO₃ (Merck, Германия). Для приготовления растворов ТНО и определения состава ТНО методами ГХ-МС, ИСП-АЭС, ТСХ-ПИД использовали толуол х.ч., оксилон х.ч., дихлорметан х.ч. (Химмед, Москва), *n*-гексан 99% (Panreac, Испания) и *i*-пентан 95% (Panreac, Испания), метанол ос.ч. (Panreac, Испания). Для работы с ВСК в качестве неподвижной фазы использовали 0,5–2,0 М растворы HNO₃.

Стандартные образцы. Для построения градуировочных графиков (при определении элементов методом ИСП-АЭС) готовили градуировочные растворы разбавлением многоэлементного стандарта Conostan (Канада) с концентрацией 900 мкг/г каждого элемента (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn) в виде циклогексанбутиратов в светлом масле.

Методы анализа. Применяемые методы анализа и способы пробоподготовки для определения состава ТНО приведены в Таблице 3.

Для определения элементного состава ТНО методом ИСП-АЭС использовали спектрометр iCAP 6500 Duo фирмы Thermo Scientific с системой ввода ISOMIST. Для сравнения полученных результатов определения элементного состава анализируемых ТНО методом ИСП-МС использовали спектрометр Agilent 7500с производства США.

Для определения группового углеводородного состава ТНО методом ТСХ-ПИД применяли прибор МК-6S фирмы IATROSCAN производства Германия. Для определения углеводородного состава ТНО методом ГХ-МС использовали газовый хроматограф Agilent 6890N с масс-селективным квадрупольным анализатором Agilent 5973N производства США.

Для определения углеводородного состава нефтяных фракций при изучении возможности фракционирования нефти в ВСК применяли газовый хроматограф фирмы Thermo Finnigan Trace GC Ultra 2000.

Таблица 1. Физико-химические показатели для Шпаковской, Черниговской и Самарской нефтей

Показатели	Метод анализа	Нефть		
		Шпаковская	Черниговская	Самарская
Плотность при 15°C, кг/м ³	ASTM D 1298	857	871	864
Содержание серы, % масс	ASTM D 4294	0,5	1,6	1,6
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	ASTM D 445	11,9	17,4	21,2
Содержание асфальтенов, % масс	IP 143	1,0	< 0,50	0,7

Таблица 2. Физико-химические показатели для ТНО из Шпаковской, Черниговской и Самарской нефтей

Показатели	Метод анализа	ТНО из нефти		
		Шпаковская	Черниговская	Самарская
Плотность при 20°C, кг/м ³	ГОСТ 22524-77	1018	1008	1025
Содержание серы, % масс	ASTM D 4294	2,7	2,4	0,8
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	ГОСТ 6258-85	1247	857	766

Пробоподготовка. Экстракционное выделение элементов во вращающейся спиральной колонке (ВСК). Эксперименты по извлечению и концентрированию микроэлементов из растворов ТНО проводили в ВСК с использованием планетарной центрифуги с горизонтальной осью вращения “Спринг-3М” (производство Института аналитического приборостроения РАН, С-Петербург, Россия) с общим объемом колонки $V_C = 19 \text{ см}^3$ (Рис. 1б). Рабочие параметры планетарной центрифуги приведены в Таблице 4. Перистальтический насос (Masterflex, Великобритания) использовали для прокачивания анализируемого раствора ТНО (подвижной фазы) через ВСК. В качестве неподвижной фазы применяли 0,5–2,0 М раствор HNO_3 .

ВСК в неподвижном состоянии заполняли 10 мл раствора HNO_3 , оставшуюся часть колонки заполняли анализируемым раствором ТНО в толуоле или *о*-ксилоле. Затем колонку приводили в движение и вращали с постоянной скоростью ω , это позволяло удерживать раствор кислоты, в то время как подвижная фаза прокачивалась через колонку. После пропускания необходимого объема раствора ТНО подвижную фазу извлекали из колонки и анализировали с использованием методов ИСП-АЭС и ИСП-МС без дополнительных стадий очистки пробы.

Таблица 3. Методы анализа и способы пробоподготовки для определения состава ТНО

Вид анализа	Метод анализа	Способ пробоподготовки
Элементный состав	ИСП-АЭС	Растворение ТНО в органических растворителях
	ИСП-МС	Автоклавное разложение
		Применение ВСК для выделения металлов из растворов ТНО в 0,5–2,0 М раствор азотной кислоты
Групповой углеводородный состав	ТСХ-ПВД	Растворение в органических растворителях (толуоле или дихлорметане)
Углеводородный состав, идентификация природы происхождения	ГХ-МС	Растворение ТНО в органических растворителях (н-гексан, толуол, и-пентан, дихлорметан) с последующей обработкой магнитным полем

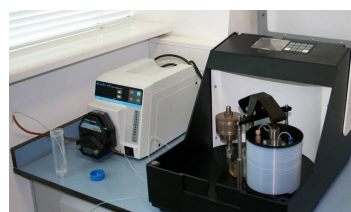
Таблица 4. Рабочие параметры центрифуг с горизонтальной и вертикальной осями вращения

Центрифуга с осью вращения	Объем колонки, V_c , мл	Скорость вращения колонки ω , об/мин	Отношение радиуса вращения к радиусу обращения $\beta = r/R$	Скорость прокачивания подв. фазы F , мл/мин	Внутренний диаметр капилляра d , мм
Горизонтальной	19	750–900	0,65; 0,40	0,5–1,2	0,8; 1,6
Вертикальной	30	1500–2000			

Фракционирование нефти в ВСК проводили с использованием центрифуг с вертикальной и горизонтальной осями вращения (Рис. 1а и 1б). Рабочие параметры центрифуг приведены в таблице 4.



(а)



(б)

Рисунок 1. ВСК с вертикальной (а) и горизонтальной (б) осями вращения

Автоклавное разложение. Автоклавное разложение проводили с использованием автоклавного модуля «МКП-04» с шестью автоклавами НПВФ «АНКОН-АТ-2» (Россия).

Образцы ТНО массой 0,5 г нагревали в закрытых тефлоновых емкостях (общее время нагревания образцов в автоклавах – 4 ч (1 ч – 160°C, 1 ч – 180°C, 2 ч – 200°C) с 10 мл 65% HNO_3 ос.ч. (Merck, Германия), затем охлаждали и разбавляли деионизированной водой до 50 мл. Полученные растворы анализировали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС без дополнительной пробоподготовки.

Для обработки растворов ТНО в различных растворителях использовали установку магнитного воздействия МО-919 (ОАО «АКБ «Якорь», Россия). Установка создает напряженность намагничивающего поля величиной порядка $10^2 - 5 \cdot 10^3$ кА/м. Общий вид оборудования представлен на Рисунке 2.

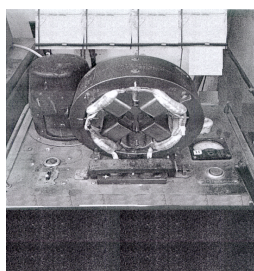


Рисунок 2. Общий вид установки магнитного воздействия МО-919

ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ТНО

В результате нефтепереработки основное количество металлов, входящих в состав нефти, скапливается в ТНО, в результате чего ТНО могут рассматриваться в качестве сырья для получения таких металлов, как никель, медь, ванадий. Кроме того, для вовлечения ТНО в дальнейшую глубокую переработку необходимо знать содержание в них микроэлементов, большинство которых оказывает воздействие на отравление используемых дорогостоящих катализаторов нефтепереработки, коррозию технологического оборудования и ухудшает качество товарных нефтепродуктов. В работе в основном определяли элементы, контролируемые в процессе нефтепереработки, относящиеся к каталитическим ядам и обладающие коррозионными свойствами (Na, Ca, Mg, Mn, Cr, Fe, Zn, Ba, Pb, Al, Si).

Для определения элементного состава ТНО нами были выбраны оптимальные параметры работы атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6000 с приставкой

ISOMIST при прямом вводе в него растворов ТНО в органических растворителях. При выборе растворителя для ТНО исходили из следующих требований: универсальность (полученный раствор должен подходить не только для анализа методом ИСП-АЭС, но и для методов ГХ-МС и ТСХ-ПИД), высокая растворимость в них ТНО. Перечисленным требованиям удовлетворяют толуол и *o*-ксилол. Гексан, *n*-пентан и дихлорметан, которые также используются для растворения ТНО, были исключены из списка, поскольку при растворении в них ТНО выпадает осадок – асфальтены, в состав которых также входят металлы.

В работе проводился анализ растворов ТНО разных месторождений в *o*-ксилоле и толуоле с различной концентрацией ТНО (33 мг/мл, 17 мг/мл и 11 мг/мл). Показано, что с уменьшением концентрации ТНО уменьшается образование нагара (осадка) на горелке.

Ввиду отсутствия стандартных образцов ТНО с известным элементным составом для оценки правильности полученных результатов элементного анализа ТНО методом ИСП-АЭС с прямым вводом раствора ТНО в спектрометр использовали метод ИСП-МС с использованием на стадии пробоподготовки автоклавного разложения образцов.

В Таблице 5 приведены сравнительные результаты определения элементного состава ТНО трех типов нефтей (Самарской, Шпаковской и Черниговской) методами ИСП-АЭС при прямом вводе растворов образцов ТНО в *o*-ксилоле и толуоле в спектрометр и ИСП-МС после автоклавного разложения образцов ТНО. Как видно из таблицы, при использовании в качестве растворителя толуола определяемые концентрации элементов выше, чем при использовании в качестве растворителя *o*-ксилола. При анализе растворов ТНО методом ИСП-АЭС не удалось определить Сг и Рб, что может быть связано с недостаточной чувствительностью метода и высокой степенью разбавления ТНО. В целом, для большинства металлов результаты определения их содержания в различных ТНО, полученные методами ИСП-АЭС прямым вводом раствора ТНО в *o*-ксилоле и толуоле в спектрометр и ИСП-МС с автоклавным разложением, сопоставимы. По разработанной методике прямого ввода растворов ТНО в спектрометр время анализа образца, включая стадию пробоподготовки, не превышает 30-40 минут, тогда как процедура автоклавного разложения образцов занимает несколько часов.

Таблица 5. Сравнительные результаты элементного анализа ТНО трех типов нефтей методами ИСП-АЭС и ИСП-МС с использованием различных способов пробоподготовки ($n=3$, $P=0,95$)

Элемент	ПО, мг/кг			Концентрация, мг/кг								
				ТНО Самарской нефти			ТНО Шпаковской нефти			ТНО Черниговской нефти		
	ИСП-АЭС		ИСП-МС	ИСП-АЭС			ИСП-АЭС			ИСП-АЭС		
	толуол	о-ксилол	автоклав	образец/ толуол	образец/ о-ксилол	ИСП-МС/ автоклав	образец/ толуол	образец/ о-ксилол	ИСП-МС/ автоклав	образец/ толуол	образец/ о-ксилол	ИСП-МС/ автоклав
Na	0,045	0,060	-	15±3	14±2	-	2,2±0,6	2,0±0,5	-	10±2	7,4±0,8	-
Mg	0,026	0,012	0,120	2,2±0,8	1,3±0,5	1,9±0,5	0,2±0,1	0,2±0,1	0,2±0,2	0,5±0,1	0,4±0,1	0,5±0,1
Al	0,928	1,810	0,360	7,0±0,6	6,4±0,5	6,9±0,4	3,5±0,8	3,0±0,9	3,2±0,5	3,1±0,6	2,9±0,3	2,9±0,4
Si	0,255	0,343	-	23±3	21±4	-	23±3	20±2	-	28±4	28±3	-
Ca	0,066	0,060	-	14±0,8	14±0,7	-	0,8±0,2	0,9±0,3	-	2,7±0,6	2,8±0,8	-
V	0,318	0,181	0,060	152±5	147±5	157±5	67±3	66±3	63±1	30±4	26±2	27±2
Cr	0,714	0,300	0,180	< ПО	< ПО	0,6±0,1	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	0,9±0,2
Mn	0,112	0,048	0,068	0,2±0,1	0,2±0,1	0,3±0,1	< ПО	< ПО	< ПО	0,2±0,1	0,2±0,1	0,3±0,1
Fe	0,624	0,241	-	11±0,8	11±0,7	-	6,1±0,8	5,5±0,5	-	15±4	10±2	-
Ni	0,450	0,132	0,319	63±6	52±4	59±5	25±4	22±3	21±3	33±5	26±3	30±5
Zn	0,479	0,180	0,180	2,8±0,5	2,3±0,5	3,0±0,5	1,7±0,6	0,8±0,2	1,0±0,3	1,8±0,5	1,5±0,4	1,4±0,3
Ba	0,022	0,018	0,030	0,6±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1	0,5±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1
Pb	0,373	0,342	0,160	< ПО	< ПО	2,5±0,6	< ПО	< ПО	0,3±0,1	< ПО	< ПО	< ПО

Известно, что соотношение концентраций пары элементов ванадий и никель является реперным значением для определения природы нефти. В палеозойских нефтях отношение V/Ni всегда превышает 1,0, а в мезокайнозойских и кайнозойских не достигает единицы. В высокосернистых нефтях преобладают ванадиловые комплексы, а в моносернистых нефтях - никельпорфирины.

В Таблице 6 приведена сравнительная оценка полученных нами данных о содержании ванадия и никеля в ТНО нефтей Самарского и Шпаковского месторождений со справочными данными о свойствах соответствующих нефтей. Как видно из таблицы, наблюдается хорошее соответствие результатов определения ванадия и никеля в нефти и ее ТНО (экспериментальные данные), что свидетельствует о том, что на основании соотношения V/Ni в ТНО можно определить тип нефти, из которой он получен.

Нами были рассмотрены возможности применения ВСК на стадии пробоподготовки для определения микроэлементного состава ТНО. Предварительно были подобраны оптимальные рабочие параметры ВСК (скорость вращения колонки и скорость прокачиваемой подвижной фазы), обеспечивающие возможность стабильного удерживания системы «растворы ТНО в органическом растворителе – водный раствор» для концентрирования микроэлементов из ТНО.

Для выбора оптимальных экстракционных условий в ВСК были исследованы полнота извлечения микроэлементов растворами азотной кислоты различной концентрации в диапазоне от 0,5 до 2,0 М, используемыми в качестве неподвижной фазы, при постоянном объеме прокачиваемой подвижной фазы ($V_m=60$ мл). Изучено также влияние концентрации ТНО в разных растворителях (о-ксилоле и толуоле) на определяемые содержания элементов методом ИСП-АЭС. В результате проведенных экспериментов установлено, что степень извлечения всех металлов увеличивается при переходе от 0,5 М к 2,0 М раствору HNO_3 . Причем при использовании 0,5 М раствора HNO_3 содержание большинства металлов (например, марганца, цинка, никеля и меди) находятся ниже пределов обнаружения методов, тогда как при использовании 1,0 и 2,0 М растворов HNO_3 данные элементы определяются. На основании полученных экспериментальных данных для извлечения металлов из растворов ТНО в дальнейших экспериментах с ВСК мы использовали 1,0 М раствор HNO_3 .

Таблица 6. Сравнение экспериментально полученных данных по концентрациям ванадия и никеля в ТНО Самарской и Шпаковской нефти со справочными данными элементного состава соответствующей сырой нефти

Элемент	Концентрация, мкг/г			
	Самарская нефть		Шпаковская нефть	
	ТНО	Сырая нефть*	ТНО	Сырая нефть*
V	147	134	66	60
Ni	52	40	22	20

* – Дриацкая З.В., Мхчян М.А., Жмыхов Н.М. Нефти СССР (справочник). Дополнительный том. Физико-химическая характеристика нефтей СССР. М.: “Химия”. 1975. 190 С.

В Таблице 7 представлены сравнительные результаты определения элементного состава ТНО Черниговской нефти методом ИСП-АЭС при использовании на стадии пробоподготовки экстракции в ВСК (выделение элементов из нефти в водные растворы); растворении ТНО в различных растворителях (прямой ввод растворов ТНО в спектрометр) и автоклавного разложения с последующим определением элементов методом ИСП-МС.

Таблица 7. Сравнительные результаты элементного анализа ТНО Черниговской нефти с использованием различных способов пробоподготовки ($n=3$, $P=0,95$)

Элемент	Концентрация, мг/кг		
	прямой ввод раствора ТНО в спектрометр/ИСП-АЭС	выделение в ВСК/ИСП-АЭС	автоклав/ИСП-МС
Mg	0,5±0,1	0,4±0,1	0,5±0,1
Al	3,1±0,6	3,7±0,5	2,9±0,4
Ca	2,7±0,6	2,2±0,5	-
V	30±4	< ПО	27±2
Cr	< ПО	1,0±0,2	0,9±0,2
Mn	0,2±0,1	0,6±0,1	0,3±0,1
Fe	15±4	19±3	-
Ni	33±5	0,7±0,2	30±5
Zn	1,8±0,5	2,4±0,3	1,4±0,3
Ba	0,5±0,1	0,4±0,1	0,3±0,1
Pb	< ПО	0,3±0,1	< ПО

Видно, что для изученных элементов полученные результаты сопоставимы. Использование на стадии пробоподготовки ВСК позволяет определять в ТНО содержание Сг и Рб, что не удастся сделать при прямом вводе в спектрометр растворов ТНО. Однако при этом в ТНО не определяются содержания Ni и V, которые можно детектировать методом прямого ввода растворов ТНО в спектрометр. Скорее всего, это связано с тем, что Ni и V находятся в ТНО в виде прочных порфириновых комплексов, и их извлечение в раствор HNO_3 затруднено. Для выделения этих элементов из ТНО с помощью ВСК должен быть предложен другой состав неподвижной фазы.

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ТНО МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Тонкослойная (планарная) хроматография (ТСХ) широко используется в качественном и полуколичественном анализе сложных природных, фармацевтических, медикобиологических и химических объектов.

Для определения насыщенных, ароматических и полярных соединений в образцах битума, растворенных в дихлорметане, методом ТСХ-ПИД используется методика IP 469 («Определение насыщенных, ароматических и полярных соединений в нефтепродуктах методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором»). Следует отметить, что дихлорметан не используется в качестве растворителя для элементного анализа методом ИСП-АЭС из-за высокого давления паров. Учитывая цель данной работы по созданию комплексного подхода к анализу ТНО и то, что толуол ранее был рекомендован для растворения ТНО при определении их элементного состава, нами были проведены исследования по определению группового углеводородного состава ТНО методом ТСХ при использовании в качестве растворителя как дихлорметана, так и толуола. Предварительные эксперименты показали, что использование стандартной методики IP 469 не позволяет выделить из ТНО моно-, ди- и полиароматические соединения.

Нами были подобраны оптимальные условия определения 6 групп соединений (насыщенные, моноароматические, диароматические и полиароматические соединения, полярные смолы, асфальтены) методом ТСХ-ПИД, входящих в состав ТНО, при использовании толуола в качестве растворителя ТНО. (Табл. 8).

В Таблице 9 представлен групповой состав ТНО Самарской, Черниговской и Шпаковской нефтей, определенный методом ТСХ-ПИД при использовании на стадии пробоподготовки толуола.

Таблица 8. Условия определения 6 групп соединений, входящих в состав ТНО, при использовании толуола в качестве растворителя ТНО

Стадии элюирования	Растворители для элюирования	Расстояние прохождения растворителя, см
1	<i>n</i> -гептан	11
2	гептан:толуол (95:5)	8
3	гептан:толуол (85:15)	6
4	толуол	4
5	дихлорметан:метанол (95:5)	2,5

Известно, что групповой состав ТНО зависит от региона происхождения нефти, из которой он был получен, и соотношение групп соединений в различных нефтях может значительно отличаться друг от друга. На основании данных углеводородного состава можно предположить, что содержание ванадия, который входит в порфириновые комплексы полярных смол, в Самарской нефти должно быть выше, чем в Черниговской и Шпаковской нефти. Данное предположение подтверждается результатами ранее выполненного нами элементного анализа соответствующих ТНО (Табл. 5).

Таблица 9. Определения группового состава ТНО Самарской, Черниговской и Шпаковской нефти методом ТСХ-ПИД при использовании на стадии пробоподготовки толуола в качестве растворителя образцов ТНО

Группы соединений	Концентрация, % масс.		
	ТНО Самарской нефти	ТНО Черниговской нефти	ТНО Шпаковской нефти
Насыщенные соединения	21,5±1,3	16,0±1,0	6,0±0,5
Моноароматические соединения	11,3±0,9	8,7±0,7	4,8±0,4
Диароматические соединения	10,0±0,8	11,2±0,9	14,7±0,8
Полиароматические соединения	11,2±0,9	25,0±1,2	22,8±1,1
Полярные смолы	42,2±2,1	28,2±1,4	36,4±1,7
Асфальтены	3,8±0,4	10,9±0,9	15,3±1,0

Полученные результаты анализа образцов ТНО методом ТСХ-ПВД хорошо коррелируют с физико-химическими показателями нефтей.

ГЛАВА 5. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИРОДЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ТНО МЕТОДОМ ГХ-МС

Метод ГХ-МС широко используется для определения углеводородного состава масел, легких фракций нефти и нефтепродуктов. Оборудование и методики, обычно применяемые в аналитических и исследовательских лабораториях НПЗ и научных учреждений, предназначены для идентификации соединений до C_{40} . В литературе отсутствуют данные по использованию метода ГХ-МС для определения углеводородного состава ТНО.

Проведенные предварительные эксперименты по анализу растворов ТНО различного происхождения в растворителях, широко используемых для анализа нефтепродуктов (*n*-гексане, толуоле, дихлорметане и *и*-пентане) методом ГХ-МС, показали невозможность использования имеющегося оборудования – отсутствие пиков на хроматограмме. Вместе с тем ГХ-МС является методом, позволяющим проводить идентификацию различных соединений, и использование этого метода для анализа ТНО является весьма актуальной задачей.

При анализе объектов неизвестного состава могут применяться различные способы пробоподготовки, в том числе вызывающие изменение исходного химического состава образца, для получения производных веществ, пригодных для детектирования выбранным методом.

В настоящей работе изучена возможность использования на стадии пробоподготовки образцов ТНО воздействие постоянного магнитного поля на растворы ТНО для перевода компонентов, входящих в состав ТНО в соединения, пригодные для их идентификации.

В работе было подробно изучено влияние воздействия постоянного магнитного поля (интенсивность и время воздействия) на изменение состава органических растворителей (*n*-гексан, толуол, *и*-пентан и дихлорметан), применяемых при анализе ТНО методом ГХ-МС. В результате проведенных экспериментов показано, что состав чистых растворителей под воздействием магнитного поля практически не изменяется.

Нами описаны закономерности влияния магнитного воздействия на изменение состава растворов ТНО в исследуемых растворителях. На Рисунке 4 приведены фрагменты хроматограмм растворов ТНО в толуоле, *n*-гексане, дихлорметане и *и*-пентане, подвергнутых магнитной обработке. Для каждого растворителя было выбрано оптимальное сочетание концентрации в нем ТНО, интенсивность и время обработки магнитным полем (были получены наиболее интенсивные сигналы, пригодные для идентификации методом ГХ-МС).

Как видно из хроматограмм, изменение состава растворов ТНО в результате магнитной обработки зависит от типа используемого растворителя. Наиболее интенсивные пики, пригодные для идентификации, получены при использовании в качестве растворителя толуола, который также используется для определения элементного состава ТНО методом ИСП-АЭС с прямым вводом (глава 3) и для группового углеводородного состава методом ТСХ-ПВД.

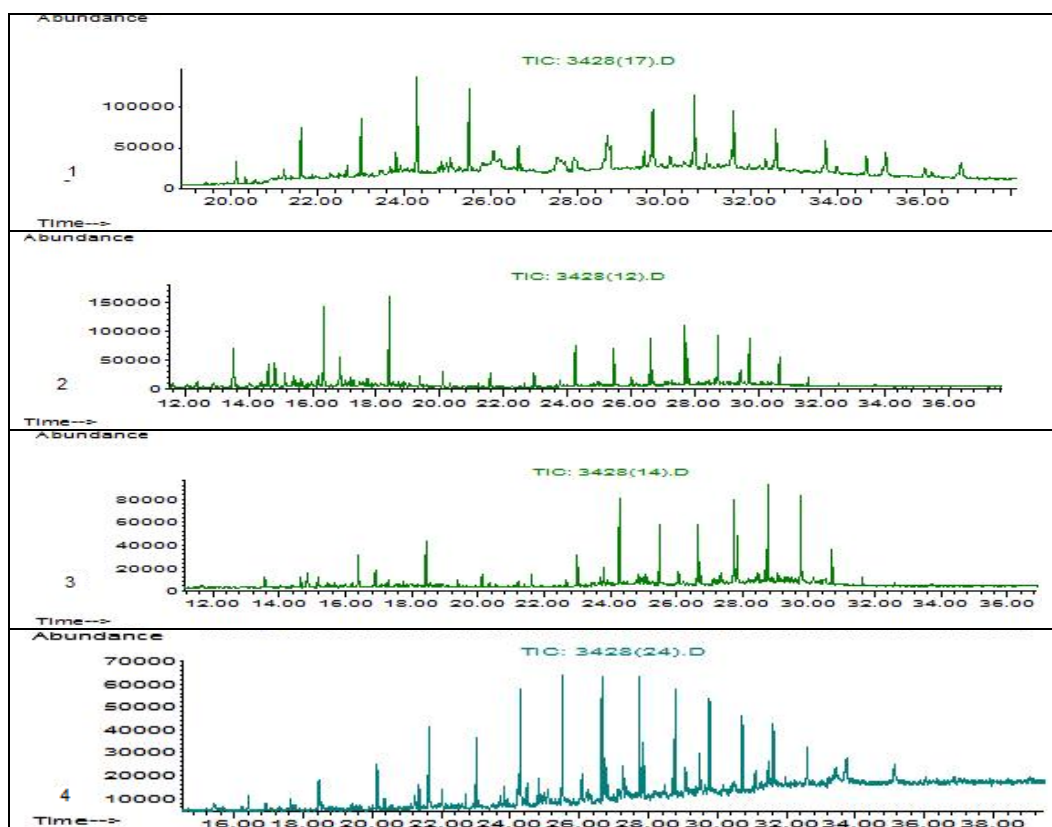


Рисунок 4. Хроматограммы растворов ТНО в различных растворителях, полученные после магнитной обработки (1 – 33 мг/мл ТНО в толуоле, время активации 6 с; 2 – 17 мг/мл ТНО в *n*-гексане, время активации 4 с; 3 – 17 мг/мл ТНО в дихлорметане, время активации 4 с; 4 – 17 мг/мл ТНО в *и*-пентане, время активации 6 с)

Ранее нами показано (табл. 2 и 9), что ТНО разных месторождений имеют различные физико-химические свойства и содержат различные компоненты, что непременно должно сказываться на изменении состава их раствора под воздействием магнитного поля. С целью проверки этой гипотезы проведено сравнение изменения состава растворов ТНО Черниговской и Шпаковской нефтей в толуоле после их обработки магнитным полем (Рис. 5). Из хроматограмм видно, что в растворах ТНО различного происхождения в результате магнитной обработки образуются различные вещества. Раствор ТНО Шпаковской нефти после магнитной обработки содержит значительно большее количество веществ, чем раствор ТНО Черниговской нефти.

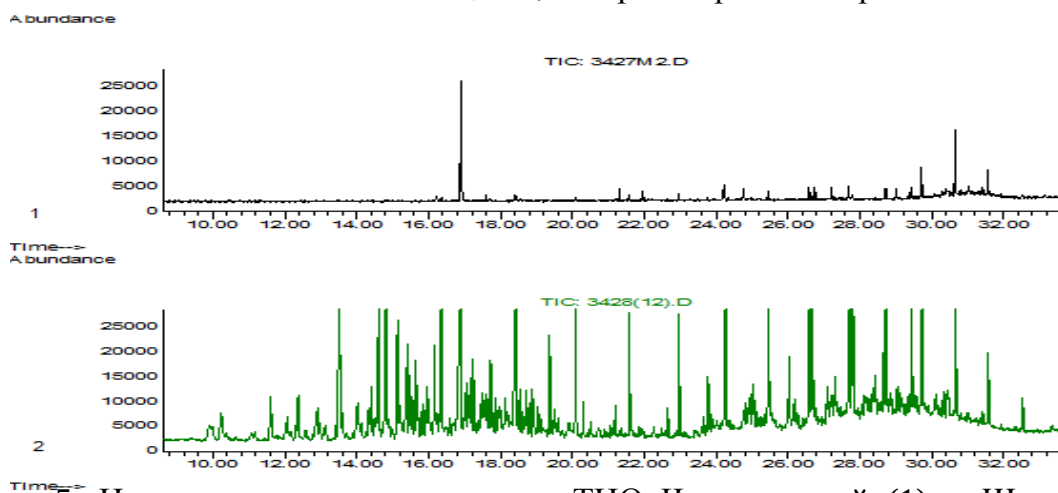


Рисунок 5. Изменение состава растворов ТНО Черниговской (1) и Шпаковской (2) нефтей в толуоле (17 мг/мл) при воздействии магнитным полем в течение 4 с

Как видно из таблицы 9, в ТНО Шпаковской нефти больше полярных смол и асфальтенов, которые, согласно литературным данным участвуют в образовании свободных радикалов способствующих появлению новых веществ при магнитном воздействии.

Таким образом, изменение состава растворов ТНО в результате магнитного воздействия на них зависит от состава нефти, из которой он произведен, и, в свою очередь, зависит от района происхождения нефти, что позволяет предложить способ идентификации ТНО методом ГХ-МС после магнитной обработки растворов ТНО на стадии пробоподготовки. В данном случае, результаты анализа растворов ТНО, обработанных магнитным полем, полученные методом ГХ-МС, могут использоваться как «отпечатки пальцев» ТНО для определения природы его происхождения. Для более полной реализации выявленных возможностей обработки растворов ТНО магнитным полем необходимо накопить значительное количество экспериментальных результатов

для создания соответствующих баз (библиотек) данных, по информации которых можно будет оценить какие исходные углеводороды расщепляется на более легкие, подлежащие последующему определению методом ГХ-МС.

Для понимания степени участия *n*-алканов в изменении состава растворов ТНО в результате магнитного воздействия было исследовано влияние магнитного поля на *n*-алканы (на примере пентадекана) и модельной смеси ТНО, состоящей из смесей фракций Шпаковской нефти 380–400°С, 400–420°С вплоть до 560°С. Установлено, что магнитная обработка не изменяет состава указанных образцов, что свидетельствует о том, что алканы не участвуют в процессах изменения состава растворов ТНО.

Для того чтобы определить, какие из групп соединений, входящих в состав ТНО, претерпевают изменения в результате магнитной обработки, нами методом ТСХ-ПИД было проведено определение группового углеводородного состава исходного ТНО и раствора ТНО в толуоле после обработки магнитным полем. Результаты приведены в Таблице 10. Как видно из таблицы, магнитная обработка раствора ТНО в толуоле приводит к увеличению содержания насыщенных и моноароматических соединений. Содержание полиароматических соединений практически не меняется. Наблюдается также некоторое уменьшение содержания диароматических соединений, полярных смол и асфальтенов, которые, согласно литературным данным, являются основными источниками свободных радикалов, необходимых для образования новых компонентов. При магнитной обработке раствора ТНО в толуоле содержание насыщенных соединений увеличивается почти в 3 раза, что соответствует результатам анализа методом ГХ-МС, согласно которым в растворах ТНО появляются насыщенные углеводороды.

Таблица 10. Сравнительные данные изменения группового состава раствора ТНО Шпаковской нефти в толуоле до и после его магнитной обработки

Компоненты	Групповой состав ТНО, % масс.	
	исходный ТНО	ТНО из раствора в толуоле после магнитной обработки
Насыщенные соединения	5,5	14,5
Моноароматические соединения	5,0	10,4
Диароматические соединения	14,7	9,1
Полиароматические соединения	22,9	21,6
Полярные смолы	36,5	32,0
Асфальтены	15,4	12,4

ГЛАВА 6. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВСК ДЛЯ ФРАКЦИНИРОВАНИЯ СЫРОЙ НЕФТИ

В настоящее время в аналитических лабораториях для анализа нефти применяется единственный метод разделения сырой нефти на фракции – дистилляция согласно ASTM D 2892 «Ректификация сырой нефти в колонне с 15-ю теоретическими тарелками» и ASTM D 5236 «Стандартный метод испытания для определения фракционного состава тяжелых углеводородных смесей (метод вакуумной перегонки)» на аппарате EuroDist Potstill. Недостатками данного метода являются высокая стоимость оборудования, большая производственная площадь и значительная трудоемкость анализа.

Известно, что в ВСК под действием поля массовых сил, возникающих при вращении колонки, происходит разделение смеси веществ на компоненты в зависимости от их молекулярной массы. Рассматривая нефть как систему различных углеводородов, можно было предположить, что с помощью ВСК возможно разделение нефти на фракции (при комнатной температуре) для их последующего анализа. Использование ВСК в этом случае могло бы стать альтернативой существующему методу дистилляции нефти. Это может расширить лабораторные возможности анализа нефти и ТНО.

При изучении возможности применения ВСК для выделения тяжелых фракций из сырой нефти применяли ВСК с вертикальной осью вращения (Рис. 1а). Изначально всю колонку заполняли нефтью и вращали с различной скоростью (1500–2000 об/мин). После завершения эксперимента отбирали по 1 мл пробы из нижней и верхней части ВСК и определяли групповой состав с помощью тонкослойной хроматографии. При скорости вращения 2000 об/мин происходит изменение фракционного состава нефти в ВСК - отобранный образец снизу («головной» части) ВСК состоит из насыщенных соединений, полярных смол и асфальтенов (Табл. 11). Полученные результаты свидетельствуют о том, что разделение нефти на фракции с использованием ВСК возможно, однако для этого необходимо скорость вращения ВСК не менее 2000 об/мин. Изменение состава в пробе отобранной сверху ВСК не обнаружено, что объясняется недостатками конструкции используемой ВСК.

Таблица 11. Изменение группового углеводородного состава сырой нефти до и после использования ВСК

Компоненты	Групповой состав, % масс.	
	сырая нефть до ВСК	проба сырой нефти, отобранная из «головной» части ВСК
Насыщенные соединения	46,8	29,7
Моноароматические соединения	8,5	-
Диароматические соединения	5,8	-
Полиароматические соединения	3,8	-
Полярные смолы	31,0	45,1
Асфальтены	4,1	25,2

Для расчетов конструкционных параметров ВСК для разделения сырой нефти на фракции, в том числе для выделения ТНО для последующего анализа, были изучены зависимости смешения отдельных фракций нефти в ВСК от их физико-химических свойств.

Проведенные эксперименты в ВСК с горизонтальной и вертикальной осями вращения показали, что нефтяные фракции, отличающиеся по вязкости более чем в 3 раза и по плотности более чем в 1,05 раза, между собой внутри ВСК не смешиваются. Чем меньше разница между значениями вязкости и плотности, тем больше фракции смешиваются друг с другом. Фракции, имеющие разницу в вязкости около единицы, смешивались вдоль всей колонки.

На основании полученных результатов по смешению фракций конструкторским бюро ОАО «АКБ» «Якорь» был произведен расчет конструкторских параметров ВСК для выделения из сырой нефти фракций 150–200°C и 300–350°C. Результаты расчета приведены в таблице 12.

Таблица 12. Рабочие параметры ВСК для разделения на фракции

Объем колонки	Внутренний диаметр капилляра	Высота колонки	Скорость вращения колонки	Диаметр нижнего конуса	Диаметр верхнего конуса
$V_c, \text{см}^3$	d, мм	H, мм	ω , об/мин	D, мм	D, мм
30	1,6	116	2200	60	70

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Предложен комплексный подход к анализу ТНО, позволяющий определять как их углеводородный, так и элементный состав. Показано, что на стадии пробоподготовки, независимо от метода дальнейшего анализа ТНО (ИСП-АЭС, ГХ-МС или ТСХ), можно использовать растворение образцов в толуоле.
2. Разработана методика определения элементного состава ТНО методом ИСП-АЭС, основанная на прямом вводе растворов ТНО в толуоле в спектрометр. Время анализа, включая стадию пробоподготовки, не превышает 30-40 минут. С использованием разработанной методики проведен анализ образцов ТНО Самарской, Черниговской и Шпаковской нефтей.
3. Показана возможность использования ВСК для экстракционного концентрирования и выделения микроэлементов из ТНО. Применение ВСК на стадии пробоподготовки ТНО для последующего определения их элементного состава методами ИСП-АЭС и ИСП-МС позволяет получить информацию о содержании микроэлементов, таких как хром и свинец, присутствующих в образцах в следовых количествах (0,2-0,9 мкг/г).
4. Подобраны оптимальные условия для определения группового углеводородного состава ТНО методом ТСХ-ПВД при использовании на стадии пробоподготовки толуола в качестве растворителя.
5. Исследованы зависимости изменения углеводородного состава растворов ТНО под воздействием постоянного магнитного поля. Установлено, что после кратковременного (2-6 с) наложения магнитного поля различной интенсивности в растворах ТНО появляются углеводороды, которые могут быть идентифицированы методом ГХ-МС. Изменение состава растворов ТНО в результате магнитного воздействия зависит от происхождения нефти, из которой были получены ТНО. Результаты анализа методом ГХ-МС с применением на стадии пробоподготовки магнитной обработки растворов позволяют идентифицировать «отпечатки пальцев» (fingerprints) образцов различной природы из различных регионов происхождения.
6. Показана принципиальная возможность использования ВСК для фракционирования сырой нефти, в том числе выделения ТНО, пригодных для дальнейшего анализа.

7. Предложенные методы анализа ТНО наряду со способами пробоподготовки позволяют получить дополнительную информацию, требуемую для вовлечения ТНО в процесс глубокой нефтепереработки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Soin, A.V. Behavior of oil-aqueous solution systems in rotating coil column / A.V. Soin, N.S. Musina, T.A. Maryutina // J. Chromatograph Separat Techniq. – 2011. – N 1(2). – P.106. – ISSN 2157-7064.
2. New Possibility for REE Determination in Oil. International Journal of Spectroscopy / A.V. Soin, T.A. Maryutina, N.S. Musina, A.V. Soin // International Journal of Spectroscopy. – 2012. – V.2012. Article ID 174697. – ISSN 1687-9449.
3. Марютина, Т.А. Определение металлов в тяжелых нефтяных остатках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Т.А. Марютина, Н.С. Мусина // Журнал Аналитической химии. – 2012. – N 10 (67). С.959. – ISSN 0044-4502.
4. Мусина, Н.С. Определение углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков методом тонкослойной хроматографии / Н.С. Мусина, Т.А. Марютина // Перспективы науки. – 2014. – N 3(53). – С.196. – ISSN 2077-6810.
5. Мусина, Н.С. Новый подход к анализу тяжелых нефтяных остатков с использованием газовой хроматографии / Н.С. Мусина, Е.В. Жмаева, Т.А. Марютина // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России». Краснодар. 26 сентября – 3 октября 2009 г. С. 110.
6. Мусина, Н.С. Хроматографический контроль углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков / Н.С. Мусина, Е.В. Жмаева, Т.А. Марютина // Материалы II Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар. 26 сентября – 01 октября 2010 г. С. 107.
7. Мусина, Н.С. Определение элементного состава тяжелых нефтяных остатков методом АЭС-ИСП / Н.С. Мусина, Е.В. Жмаева, Т.А. Марютина // Материалы III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. Краснодар. 02 – 08 октября 2011 г. С. 85.

8. Мусина, Н.С. Подходы к определению компонентного состава тяжелых нефтяных остатков с помощью хроматографии / Н.С. Мусина, Е.В. Жмаева, Т.А. Марютина // Материалы Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии. Краснодар. 23 – 29 сентября 2012 г. С. 92.
9. Мусина Н.С. Возможность применения газовой хромато-масс-спектрометрии для определения компонентного состава тяжелых нефтяных остатков / Н.С. Мусина, Т.А. Марютина, Е.В. Жмаева // Материалы международной конференции «Иониты-2011». Воронеж. 16 – 22 октября 2011 г. С. 406.
10. Марютина, Т.А. Особенности пробоподготовки для микроэлементного анализа нефти и тяжелых нефтяных остатков / Т.А. Марютина, Н.С. Мусина, А.В. Соин // Материалы XIX Менделеевского Съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 25 – 30 сентября 2011 г. Т.4, С. 287.
11. Мусина, Н.С. Хроматографическое определение состава тяжелых нефтяных остатков / Н.С. Мусина, Е.В. Жмаева, Т.А. Марютина // Материалы XIX Менделеевского Съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 25 – 30 сентября 2011 г. Т.4, С. 374.
12. Maryutina, Tatiana. Novel sample preparation methods for determining the composition of heavy oil residues / Tatiana Maryutina, Evgenia Zhmaeva, Natalya Musina // Book of abstracts of 12 International conference on flow analysis. Thessaloniki, Greece. 23 – 28 September 2012. P. 92.
13. Maryutina, T.A. Integrated approach to determination of heavy oil residues composition / T.A. Maryutina, E.V. Zhmaeva, N.S. Musina // Book of plenary keynote and oral abstracts of 12 International conference on flow analysis. Thessaloniki, Greece. 23 – 28 September 2012. P. 95.
14. Мусина, Н.С. Экстракционное выделение металлов из нефти и тяжелых нефтяных остатков / Н.С. Мусина, Т.А. Марютина // Материалы V Международного интернет-симпозиума по сорбции и экстракции (в процессах переработки минерального сырья) ISSE-2012. Владивосток. 15 июля – 30 сентября 2012 г. С. 151.
15. Марютина, Т.А. Экстракционный способ пробоподготовки тяжелых нефтяных остатков перед их элементным анализом / Т.А. Марютина, Н.С. Мусина // Материалы второго съезда аналитиков России. Москва. 23 – 27 сентября 2013 г. С. 343.