

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО РАН**

На правах рукописи

Мусина Наталья Сергеевна

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

02.00.02 – Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Научный руководитель:
доктор химических наук
Т.А. Марютина**

Москва – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	10
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ	11
1.1. Состав и свойства тяжелых нефтяных остатков	11
1.2. Методы определения состава тяжелых нефтяных остатков	20
1.3. Методы пробоподготовки тяжелых нефтяных остатков	29
1.4. Изменение структуры и свойств жидких нефтяных систем под воздействием наложенных физических полей	34
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1	46
ГЛАВА 2. АНАЛИЗИРУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ, РЕАГЕНТЫ, ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	48
2.1. Анализируемые образцы и реагенты, применяемые при экспериментах	48
2.2. Аппаратура и техника эксперимента	57
2.2.1. Методы анализа	57
2.2.2. Методы пробоподготовки	61
ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ТНО	69
3.1. Анализ ТНО методом ИСП-АЭС путем прямого ввода раствора ТНО в органическом растворителе	70
3.2. Анализ ТНО при использовании на стадии пробоподготовки ВСК	82
3.2.1. Изучение поведения системы в ВСК	83
3.2.2. Разработка способа пробоподготовки	84
3.3. Сравнение результатов анализа ТНО, полученных при применении различных способов пробоподготовки	88
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3	92

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ТНО	
МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	93
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4	103
ГЛАВА 5. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИРОДЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ	
ТНО МЕТОДОМ ГХ-МС	104
5.1. Влияние ультразвукового и рентгеновского воздействия на	
состав ТНО	107
5.2. Влияние магнитного поля на состав растворителей	108
5.3. Влияние магнитного поля на состав растворов ТНО в	
различных растворителях	118
5.3.1. Сравнение изменения состава растворов ТНО в различных	
растворителях после магнитной обработки	132
5.3.2. Сравнение результатов обработки магнитным полем	
растворов ТНО в различного происхождения	134
5.4. О механизме магнитного воздействия на состав ТНО	136
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5	141
ГЛАВА 6. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВСК ДЛЯ	
ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ СЫРОЙ НЕФТИ	143
6.1. Влияние гидродинамических условий работы ВСК на	
смешение нефтяных фракций внутри колонки	144
6.2. Влияние физико-химических параметров нефтяных фракций	
на их смешение в ВСК	148
6.3. Расчет конструкционных параметров ВСК для возможности	
выделения фракций из сырой нефти	149
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6	155
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	158

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 из 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°C), 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 для ректификации нефти без применения термических методов, что расширяет возможности анализа ТНО. В работе определялись элементы, контролируемые в процессе нефтепереработки, относящиеся к каталитическим ядам и обладающие коррозионными свойствами (Na, Ca, Mg, Mn, Cr, Fe, Zn, Ba, Pb, Al, Si). Кроме того, определение V и Ni необходимо для идентификации района происхождения 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-ПИД);
- 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.

На защиту выносятся следующие положения:

– способ элементного анализа ТНО методом ИСП-АЭС с применением прямого ввода растворов ТНО в толуоле и *o*-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 (*n*-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 литературные ссылки.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ЖХСНФ – жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой;

ВСК – вращающаяся спиральная колонка;

ГХ-МС – газовая хроматография с масс-селективным детектором;

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

ГХ – газовая хроматография;

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

ТСХ-ПИД – тонкослойная хроматография с пламенно ионизационным детектором;

ПИД – пламенно ионизационный детектор;

ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия;

ТНО – тяжелый нефтяной остаток;

НДС – нефтяная дисперсная система;

ПО – предел обнаружения;

ПМЦ – парамагнитные центры.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

1.1. Состав и свойства тяжелых нефтяных остатков

Тяжелые нефтяные остатки представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефти и их гетеропроизводных, содержащих кислород, серу, азот и металлы (ванадий, железо, никель, натрий и др.) [1]. В составе ТНО сосредоточены 90% всех гетеро-органических соединений нефти, а также гибридные углеводородные структуры достаточно сложного строения. В основном ТНО подразделяют на три группы компонентов: масла, смолы и асфальтены. Рассмотрим более подробно последние достижения в области изучения состава компонентов, входящих в состав ТНО.

Химический состав масел

Масла представляют собой смесь гибридных соединений с примесью парафинов. В них принято подразделять парафинонафтенные соединения (ПНС), моноциклоароматические (МЦА), бициклоароматические (БЦА) и полициклоароматические (ПЦА) фракции, все эти фракции анализируются хроматографическими методами.

Парафинонафтенная фракция представлена смесью нормальных парафинов, изо-парафинов, парафинонафтенных и полициклических нафтенных, последних обычно больше 60 % по массе [2]. Единственными углеводородами ТНО, не имеющими гибридной структуры, являются насыщенные углеводороды нормального строения (парафины) и углеводороды изостроения (церезины) [3].

Нормальные алканы образуют непрерывный гомологический ряд, вплоть до C_{65} – C_{68} [4], а по данным [5] – и до C_{78} . Из нефти выделены n-алканы, начиная от метана до гексатриаконтана $C_{36}H_{74}$ [6].

По данным [6] распределение *n*-алканов имеет вид унимодальной кривой с максимумом при C_{10} – C_{14} и равномерным снижением концентраций высокомолекулярных *n*-алканов. Как правило, с ростом температуры выкипания фракций наблюдается снижение содержания *n*-алканов [7].

Не всегда удастся выделить парафины и парафинонафтеновые углеводороды в чистом виде [2, 8–12]. Как показано в [13, 14], парафины и церезины, выделенные из ТНО, представляют собой сложную смесь, в состав которой наряду с углеводородами парафинового ряда, входят изо-парафиновые углеводороды; нафтеновые углеводороды, содержащие от 1 до 3 колец в молекуле и имеющие длинные цепи нормального и изо-строения; ароматические углеводороды с разным числом колец в молекуле, разной длиной и структурой боковых цепей. Ароматические углеводороды могут включать и сернистые соединения [2, 15]. Таким образом, парафиновая фракция по строению близка к строению других компонентов, входящих в состав ТНО, и ее химический состав зависит от химической природы ТНО.

Высококипящие парафинонафтеновые углеводороды содержат в молекулах до 5–6 [16], а по масс-спектральным данным [18] до 7–8 циклов.

При структурно-групповом и масс-спектрометрическом анализе ТНО нафтеновых нефтей обнаружены вещества, в средней молекуле которых содержится более 5 колец [17, 19, 20]. Однако точных сведений о строении высокоциклических углеводородов нет.

По УФ-спектральным данным [21–23], концентрации ароматических ядер в остаточных дистиллятах, выкипающих до 500 °С, как правило, снижаются в последовательности: $C_{\text{бензолы}} > C_{\text{нафталины}} > C_{\text{фенантрены}} > C_{\text{хризены}} > C_{\text{пирены}} > C_{\text{антрацены}}$. Общей закономерностью является рост содержания аренов с повышением температуры кипения фракций. Арены с пятью и большим количеством конденсированных бензольных циклов в молекуле играют в нефтях незначительную роль [24].

Нарастание доли аренов в ТНО идет не столько за счет ароматических ядер, сколько из-за разрастания алкильных цепей и увеличения числа

насыщенных циклов в молекулах [17]. В самых тяжелых нефтяных фракциях среди аренов доминируют углеводороды с малым числом бензольных колец [18].

Бициклоароматические соединения состоят как из одиночных молекул, так и из ассоциатов двух молекул, которые при хроматографии проявляют свойства, тождественные свойствам бициклоароматических соединений.

Моно- и бициклоароматические соединения могут содержать гетероатомы, содержание которых определяют с помощью элементного CHNS-O анализатора (S, N, O), но их количество относительно невелико – один атом на 3–5 молекул. Атомы S и N входят в циклические структуры типа тиюфена, пиррола и пиридина, а атомы кислорода входят в периферийные функциональные группы [25–27].

Количество полициклоароматических углеводородов в ТНО невелико. Основным чисто ароматическим структурным элементом является нафталиновое ядро [28]. Ароматические кольца (нафталиновые и бензольные) входят в состав гибридных конденсированных структур, включающих в ядра три и более циклов [29–30]. Триарены представлены в ТНО производными фенантрена и антрацена при резком превалировании первых и могут содержать до 4–5 нафтенных циклов [18, 31, 32]. Нефтяные тетраарены включают углеводороды рядов хризена, пирена, 2,3- и 3,4-бензофенантрена и трифенилена. В высококипящих дистилятах обнаружены моно- и динафтенотетраарены.

Содержание в ТНО полиаренов с пятью и более числом конденсированных бензольных циклов очень невелико и в нефтях они играют незначительную роль. Из таких углеводородов найдены 1,2- и 3,4-бензопирены, перилен, 1,2,5,6-дибензоантрацен, 1,12-бензоперилен и коронен [33]. Полиароматические углеводороды, содержащие 5–8 сконденсированных бензольных колец, характеризуются слабой степенью замещенности [17].

Химический состав смол

Смолы – вязкие малоподвижные жидкости или аморфные твердые вещества от темно-коричневого до темно-бурого цвета [34]. Молекулярная масса смол, определенная криоскопией в нафталине, в среднем составляет от 700 до 1000 а.е.м. Смолы нестабильны, выделенные из тяжелых остатков могут превращаться в асфальтены. Смолы принято подразделять на толуольные и спиртотолуольные [35–37].

Строение молекул смол аналогично строению молекул масел, но они более склонны к ассоциации. Углеродный скелет молекул смол – полициклическая система, состоящая преимущественно из конденсированных ароматических колец с алифатическими боковыми цепями [38, 39]. Большая часть молекул толуольных смол (ТС) бифрагментарна, причем каждый фрагмент содержит по два ароматических цикла [25].

Характерным отличием смол является обязательное наличие гетероатомов в молекуле. Количества азота ($0,5 \pm 0,15$)% и кислорода ($1,0 \pm 0,2$)% меняются в узких пределах, в то время как количество серы колеблется в весьма широком диапазоне ($5,1 \pm 0,4$)%. В сырых нефтях и прямогонных остаточных фракциях азотистые соединения представлены преимущественно производными пиридина [40, 41], тогда как в продуктах высокотемпературной нефтепереработки самыми распространенными классами оснований являются первичные и вторичные ароматические амины (анилины) [42, 43].

Спиртотолуольные смолы (СТС) отличаются высоким содержанием гетероатомов в молекуле, главным образом за счет кислорода. Эти смолы могут образовывать молекулы из одного, двух и даже трех фрагментов. Даже монофрагментарные молекулы, содержащие в конденсированной циклической системе один ароматический и один гетероароматический циклы, проявляются хроматографически как спиртотолуольные смолы, в особенности, если такая молекула содержит еще и функциональные кислородсодержащие группы [25, 44].

Молекулы спиртотолуольных смол преимущественно бифрагментарны, причем каждый фрагмент содержит по два ароматических кольца, из которых значительная часть – гетероароматические [14]. Благодаря кислородсодержащим группам спиртотолуольные смолы очень склонны к ассоциации, чем, вероятно, объясняется их самопроизвольный переход в асфальтены.

Атомы серы и азота входят обязательно в циклическую ароматическую, структурную единицу типа тиафена, пиррола или пиридина, причем часть ароматических циклов молекул – гетероароматические. Сера главным образом входит в состав циклической части молекулы [2, 11, 45]. Состав сераорганических соединений, входящих в состав высококипящих фракций, сложен и изучен недостаточно из-за отсутствия методов, позволяющих, не вызывая существенных изменений при их выделении, изучать их состав. Здесь важная роль отводится спектральным методам анализа.

В смолах сосредоточены также металлы Fe, Ni, V, Cr, Mg, Co и др. [2, 11, 44, 46–49], которые могут находиться в виде: элементарноорганических соединений; солей металлов, замещающих протон в кислотных функциональных группах; хелатов; комплексов нескольких однородных или смешанных лигандов; комплексов с гетероатомами или π -системой полиароматических асфальтеновых структур [17].

Из смол выделены соединения, способные вступать в реакции комплексообразования с рядом металлов [46, 50]. Наиболее распространенный тип металлсодержащих соединений – полилигандные комплексы [48, 50], типичными примерами которых являются порфирины с ванадием (или никелем) в качестве координационного центра (в форме ванадила).

Большую часть смол составляют нейтральные вещества, меньшую – кислые. По содержанию углерода (79–87 масс. %) смолы близки к асфальтенам, но богаче их водородом на 1–2 масс. % [2, 34, 51].

Подавляющее большинство исследователей придерживаются мнения, что смолы являются генетически промежуточной стадией между маслами и асфальтенами [34, 52–54]. Ен с сотрудниками [55], изучая дифракцию

рентгеновских лучей, высказали предположение, что смолы подобны асфальтенам, но они менее полярны и более растворимы в нефтяных углеводородах.

Методом ИКС [17] установлено наличие в смолах гидроксильных групп, связанных водородной связью, сложноэфирных, карбонильных и карбоксильных групп, пиррольных и индольных группировок.

При исследовании химической активности обнаружено, что смолисто-асфальтеновые вещества проявляют ингибирующие свойства в реакциях окисления углеводородов [56], обусловленные присутствием гетероатомов и функциональных групп с подвижным атомом водорода.

Химический состав асфальтенов

Асфальтены – это наиболее сложные компоненты, представляющие собой смесь неуглеводородных высокомолекулярных соединений нефти. Многие исследователи считают, что асфальтены являются продуктом уплотнения циклических соединений, вплоть до создания плоской пространственной структуры [2, 17, 35, 36, 45, 57, 58].

Основными отличиями асфальтенов от смол являются их большая молекулярная масса (400–1200), большее содержание гетероатомов, а также меньшая разветвленность молекул асфальтенов, чем у молекул смол [17, 59]. Однако, провести четкую границу между асфальтенами и смолами невозможно ввиду того, что они представляют собой непрерывный ряд разнообразных высокомолекулярных соединений гибридного строения [45]. Наиболее распространенным критерием принадлежности к асфальтенам является их нерастворимость в низкокипящих алканах [2, 60, 61].

Переход от смол к асфальтенам, сопровождается дальнейшим повышением доли атомов углерода в ароматических структурах с увеличением степени их конденсированности, что подтверждается понижением содержания водорода и возрастанием отношения С:Н. По сравнению со смолами, асфальтены имеют меньшее число и длину алифатических цепей [17, 62].

По мнению Камьянова и др. [17, 58], основными реакциями, ведущими к образованию асфальтенов (в условиях перегонки нефти) [29], являются реакции фрагментации многоблочных молекул. Сущность этих реакций состоит в гомолитическом разрыве мостиковых связей C-S, C-O, C-C между структурными единицами, сопровождающиеся развитием обычных для цепных свободно-радикальных процессов реакций перераспределения водорода, диспропорционирования и рекомбинации радикалов. При этом, продукты, содержащие в молекулах преимущественно моно-, би-, и трициклоароматические ядра и развитые насыщенные фрагменты, образуют мальтеновую фракцию остатка (высококипящие компоненты нефтяных остатков, растворимые в низкокипящих предельных углеводородов), а продукты, содержащие в молекулах достаточно слабо экранированные полиареновые ядра, в основном трициклические и более крупные, организуются в слоистые частицы.

Степень цикличности асфальтенов и соотношение в них ароматических, нафтеновых и гетероциклических колец, а также степень их конденсированности колеблется в широких пределах для асфальтенов различного происхождения [2, 13, 45, 63–65]. Наиболее вероятная структура асфальтенов – это 12–14 конденсированных колец с чередующимися алифатическими боковыми цепями и атомами кислорода или серы в этих цепях или кольцах [65, 66].

Содержание углерода и водорода в асфальтенах колеблется в узких пределах: 85 ± 3 и $8,1 \pm 0,7$ масс. % со сравнительно постоянным отношением H:C, равным $1,15 \pm 0,05$ [17, 62].

Содержание гетероатомов в асфальтенах различной природы колеблется в широких пределах, по содержанию их можно расположить в ряд $S > O > N$ [62, 67]. По мнению авторов [68], сера и кислород входят в основном в мостиковые связи и легко удаляются при гидрировании. Сергиенко [2, 29] и другие исследователи [61, 69–72] установили, что большая часть серы входит в состав

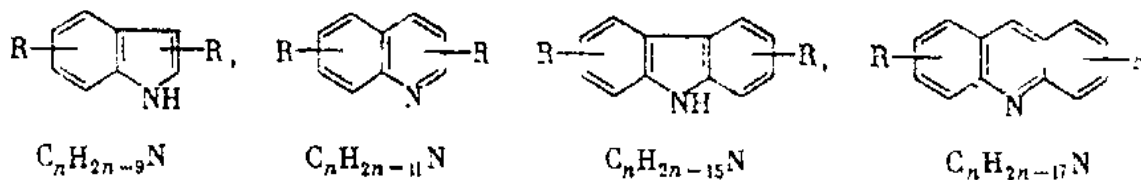
гетероциклов (тиофеновых, тиациклановых, тиазольных), тиольных групп и сшивающих молекулы асфальтенов сульфидных мостиков.

Высококипящие тиолы и тиоэфиры плохо изучены. Масс-спектрометрически установлено наличие в ТНО алкилтиофенолов с 10–15 атомами С в алифатических цепях [73], а также алкилфенилсульфидов и их нафтенопроизводных не установленного строения [74].

Выявлено присутствие в составе ТНО гексациклических нафтенowych кислот с циклогексановыми кольцами [75, 76], построенных в основном из конденсированных между собой циклогексановых колец. Ароматические кислоты представлены бензойной кислотой и ее производными [75]. В нефтях также обнаружены полициклические нафеноароматические кислоты [76] и моноароматические стероидные кислоты [77]. Нефтяные кислоты характеризуются высокой поверхностной активностью [78-80] и принимают участие в образовании ассоциатов [81].

До 95% присутствующих в нефти атомов азота находятся в ТНО; в первую очередь – в нефтяных смолах и асфальтенах [82]. Предполагается, что при выделении нефтяных высокомолекулярных соединений с ними соосаждаются в виде донорно-акцепторных комплексов даже сравнительно низкомолекулярные азотистые соединения [83].

Количественный анализ масс-спектра по пикам характеристических ионов показал возможное присутствие малых количеств азотистых соединений типа [84]:



Одна из наиболее важных форм существования азота – металлорганические комплексы порфиринового и непорфиринового типов. Пиррол – основная составляющая молекулы порфирина, который отличается высокой устойчивостью, легко образует димеры, тримеры и более высококонденсированные продукты [62].

Кроме того, в концентратах высокомолекулярных соединений нефтей масс-спектрометрически идентифицированы смешанные соединения, содержащие в молекулах одновременно атомы азота и серы (тиазолы, их нафтен-, бензо- и дибензопроизводные) или азота и кислорода (алкилзамещенные пиридоны, хинолоны, лактамы, пиридин- и хинолинкарбоновые кислоты) [43, 85].

Кроме S, N и O в состав асфальтенов часто входят различные металлы – V, Fe, Ca, Al, Ni, Si, Cr, Mo, Hg, Zn, Cu, K и др. [29, 44, 86, 87]. Всего в нефтях обнаружено более 60 микроэлементов. Содержание каждого элемента может колебаться в очень широких пределах. Суммарная концентрация микроэлементов в высокомолекулярных соединениях нефти может достигать десятых долей процента [46, 88]; это указывает на то, что именно в нефтяных остатках сосредоточена преобладающая часть металлов.

Величина молекулярной массы асфальтенов, приводимая различными авторами, отличается на 2–3 порядка, что объясняется чрезвычайной склонностью асфальтенов к ассоциации (от 2000 до 140000 а.е.м.) [2, 45, 61]. Поэтому, в ряде случаев определяется не истинная масса молекул асфальтенов, а масса ассоциатов (коллоидных частиц асфальтенов) [17, 89].

В настоящее время общепризнанными методами определения молекулярной массы асфальтенов являются криоскопия в нафталине или осмометрия сильно разбавленных растворов [2, 45]. Определенная этими методами молекулярная масса асфальтенов составляет около 2000 а.е.м. Считается, что более точное определение молекулярной массы асфальтенов дает рентгеноструктурный анализ [62].

В работе Камьянова [17] показано, что истинная молекулярная масса асфальтенов составляет 400–500 а.е.м., т.е. она такая же, как у остальных компонентов нефтяных остатков.

Применение инструментальных физико-химических методов исследования позволило значительно расширить и углубить представления о структуре асфальтенов [17, 90–94] и предположить, что основу молекулярной структуры

асфальтенов образуют полициклические ароматические системы, состоящие приблизительно из 3–7 колец, на периферии которых размещены короткие алкильные заместители

На основании результатов рентгеноструктурного анализа Спейт [95] высказал предположение о том, что структурные фрагменты молекулы асфальтенов размещены не во взаимно параллельных плоскостях, а в общем для них одном слое.

Методом интегрального структурного анализа авторами [92, 96–98] установлено, что все исследуемые асфальтены характеризовались однотипностью структурной организации молекул, основу которых составляли пентациклическая нафтеноароматическая конденсированная система, окруженная алкильными заместителями. Один из алкильных заместителей может иметь 4–12 атомов углерода.

В ТНО, выделенных осаждением *n*-алканами, могут также встречаться другие вещества с относительно низкой молекулярной массой, не имеющие в молекуле трех ароматических колец, но характеризующиеся повышенным содержанием гетероатомов и полярных групп, например асфальтогеновые кислоты [99, 100].

1.2. Методы определения состава тяжелых нефтяных остатков

Как было отмечено выше, 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.) [1]. Основными факторами, сдерживающими развитие методов анализа ТНО, являются чрезвычайно высокая вязкость образцов и связанная с этим сложность пробоподготовки, сильное отличие в физико-химических свойствах компонентов, входящих в состав ТНО, и отсутствие стандартных образцов состава ТНО.

В современных аналитических лабораториях для определения состава нефти и нефтепродуктов чаще всего применяют методы газовой, высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии, а также методы инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии.

В таблице 1 суммированы основные стандартные методики и показатели, определяемые в нефти и нефтепродуктах, в большинстве исследовательских лабораторий[101–119]. Однако для определения состава ТНО перечисленные методы не применимы ввиду чрезвычайно высокой вязкости образцов.

При анализе нефтей их разделяют на фракции, после чего различными методами устанавливают их состав и оценивают свойства. Определяют как групповой и структурно-групповой, так и индивидуальный состав отдельных нефтяных фракций.

Таблица 1.

Методы определения группового состава нефти и нефтепродуктов

Определяемый показатель	Метод анализа
Углеводороды C_1 – C_6	ГОСТ 13379–82, ГОСТ 25559–82
Нафталины	ГОСТ 17749–72, ASTM D 1840
Бензол по количественному выделению бензолсульфокислоты	ГОСТ 6994–74
Фенол и крезол	ГОСТ 1057–88
Непредельные углеводороды по йодному и бромному числам	ГОСТ 8997–89
Метанол	ASTM D 7059–04
Фракционный состав нефтяных фракций и нефти	ASTM D 2887–02, IP 480/2002, ASTM D 6352–98
Полициклические ароматические соединения в дизельных, авиационных топливах и средних дистиллятах	IP 391/95, EN 12916, IP 436/98, ASTM D 6379
Детальный углеводородный анализ легких фракций нефти	IP 344
Бензол в моторном и авиационном бензине	ГОСТ Р 51930–2002, ASTM D 6277
Определение четырех групп соединений (насыщенных, нафтеновых ароматических соединений, полярных ароматических соединений и асфальтенов) в битумах	IP 469

При групповом анализе определяют содержание парафиновых, нафтеновых, ароматических и смешанных углеводородов. Важно отметить, что по общепринятой методике ВНИИНП [120] (адсорбционное разделение фракций и объединение в группы в зависимости от граничных значений показателя преломления, известных для различных групп углеводородов) разделение ТНО на группы соединений имеет условный характер, так как колоночная препаративная хроматография не позволяет четко отделить одну группу соединений от другой. В настоящее время предлагается групповое разделение битумов методом тонкослойной хроматографии в комбинации с пламенно-ионизационным детектором [121, 122]. Кроме того, предлагается использовать гель-хроматографию и экстракцию для разделения нефтяных остатков на группы, содержащие компоненты дисперсной фазы (асфальтены) и дисперсионной среды (мальтены) [123].

При структурно-групповом анализе состав анализируемых образцов выражают в виде среднего относительного содержания в них ароматических, нафтеновых и циклических структур, а также парафиновых цепей и иных структурных элементов.

Выбор методов определения состава нефти и ТНО очень ограничен (таблица 2). Стоит отметить что, так как в состав ТНО входят многие тысячи соединений, то определить индивидуальный состав всех компонентов ТНО более чем сложно, да и вряд ли целесообразно.

При определении группового состава ТНО наибольшее распространение получил метод Маркуссона [124], заключающийся в использовании различных растворителей для выделений масел, смол, асфальтенов, асфальтогеновых кислот и их ангидридов.

Асфальтены осаждаются из нефтей и ТНО при добавлении неполярного углеводорода, имеющего поверхностное натяжение ниже $25 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 25°C (например, сжиженные нефтяные газы, низкокипящие бензино-лигроиновые фракции нефти, пентан, *и*-пентан, *н*-гексан и другие аналогичные растворители). Исследование состава и свойств асфальтенов проводят с

помощью рентгено-структурного и электронно-микроскопического методов [125].

Таблица 2.

Методы определения состава нефтей и ТНО

Вид анализа состава нефтей и ТНО	Методы анализа состава
Индивидуальный	газовая хроматография, аналитическая реакционная газовая хроматография
Групповой	масс-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, спектральный анализ, функциональный анализ
Структурно-групповой	п-р-М (показатель преломления-плотность-молекулярная масса) метод, интегральный структурный анализ

Для определения группового углеводородного состава ТНО применяют адсорбционные методы. Мальтены разделяются на сорбентах, таких как силикагели, окись алюминия, диатомиты, глины или глиноземы. Масла (насыщенные + ароматические соединения) десорбируются из сорбента легким углеводородным растворителем, а при последующей обработке этого сорбента полярными растворителями из него экстрагируются смолы. При применении этих методик на физические показатели каждого из исследуемых материалов может влиять целый ряд факторов. Выход асфальтенов изменяется в зависимости от того, какой растворитель использован (пентан, гексан, гептан) для их выделения.

Основная проблема анализа заключается в трудности четкого отделения асфальтенов, так как их приходится выделять из многокомпонентных систем, содержащих значительное количество близких по химической природе веществ. Асфальтены смешиваются со смолами и совместно с ними осаждаются.

Большое разнообразие компонентов в составе ТНО, развитие и углубление научных исследований потребовало разработки большого количества схем, пользуясь которыми можно селективно выделять из ТНО различные классы соединений [1]. На рисунке 1 показаны 3 основные схемы выделения

компонентов из ТНО. Нельзя не отметить, что все они достаточно громоздки и трудоемки.

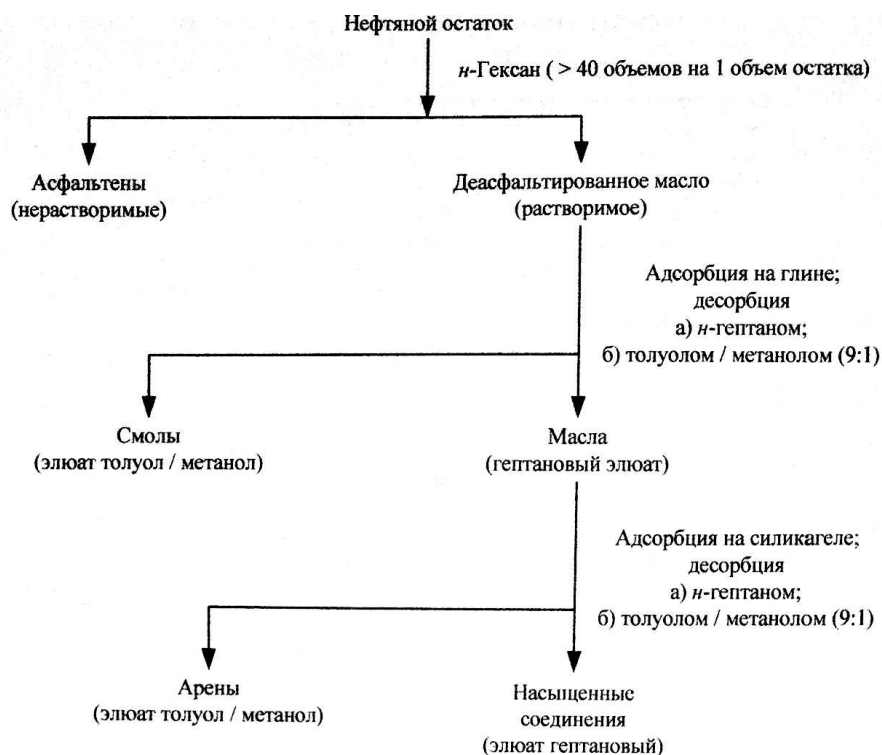


Схема 1

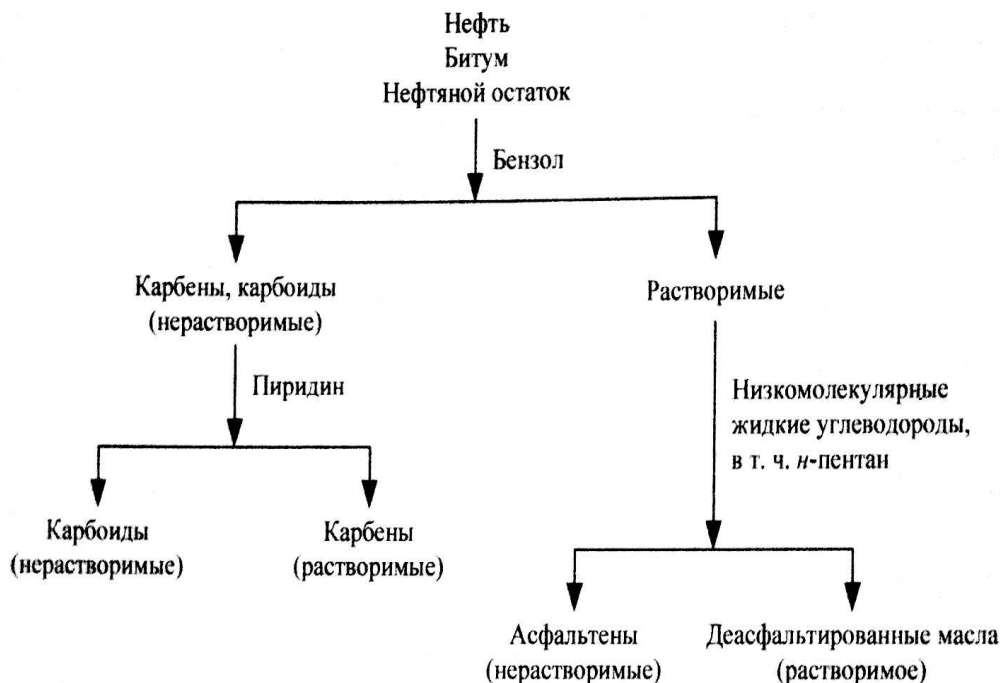


Схема 2

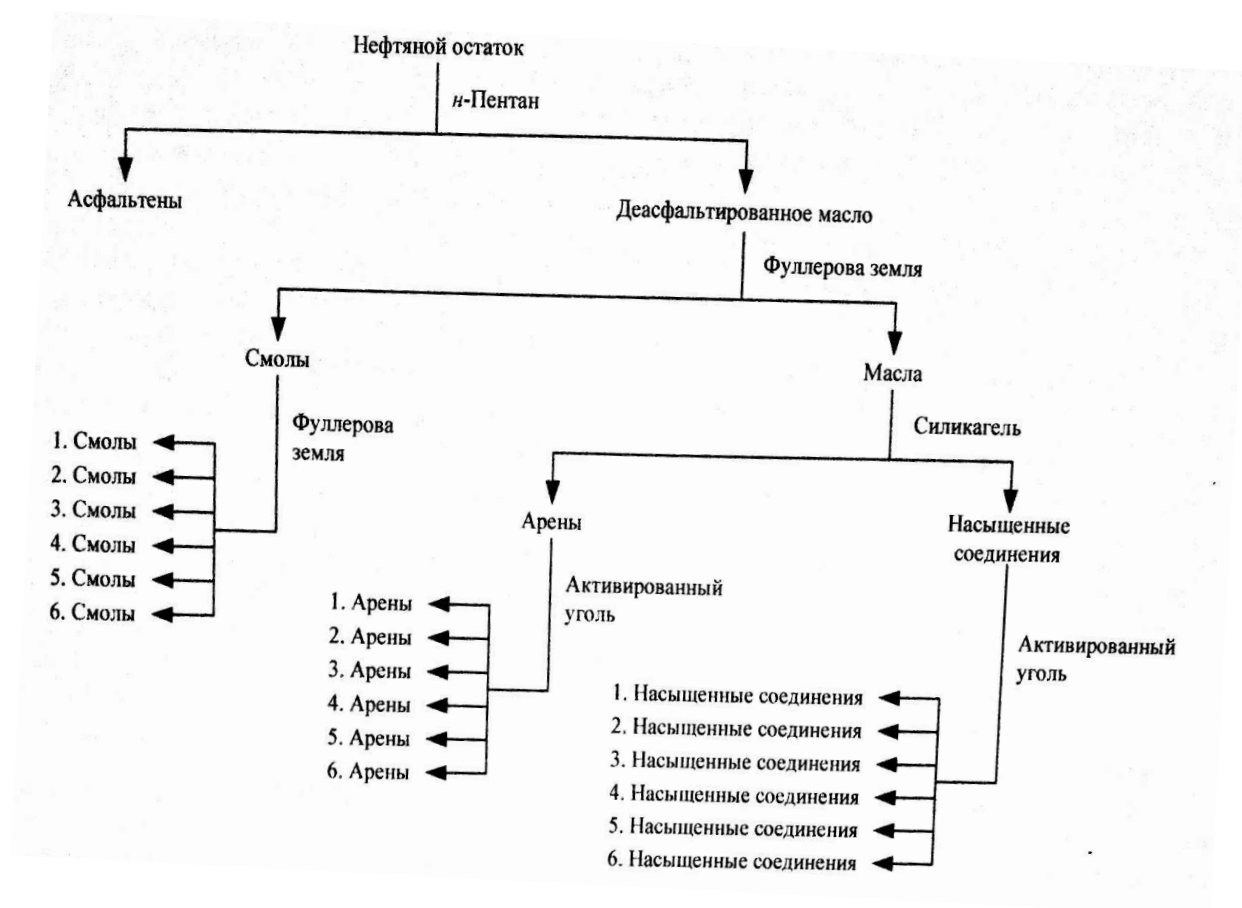


Схема 3

Рисунок 1. Схемы выделения компонентов ТНО

Для определения элементного состава нефти и ТНО использовали масс-спектрометрию (МС) и атомно-эмиссионную спектрометрию (АЭС), атомно-абсорбционную (ААС) спектрометрию, титриметрию, инверсионную вольтамперометрию, рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-активационный анализ, атомно-флуоресцентную (АФС) спектрометрию [126–130].

До 1967 года в ТНО определяли, как правило, только содержание ванадия, никеля и железа методом титриметрии. Затем для определения ряда металлов в ТНО, битумах и нефтях начали применять методы ААС и АФС с предварительной пробоподготовкой двух типов. В первую входили методики, по которым определение металлов в образце проводили после его предварительного озоления и перевода солей металлов в раствор. Ко второй относились методики, по которым определяемый элемент определяли

непосредственно в образце с применением распыления в атомизаторе после простого разбавления органическими растворителями или смесью растворителей. В таблице 3 приведены основные применяемые растворители и элементы, которые определялись в нефтях и нефтепродуктах с применением на стадии пробоподготовки метода разбавления образцов и последующего его анализа пламенной ААС [130]. Как видно из этой таблицы, с использованием на стадии пробоподготовки разбавления образца в ТНО определяли в основном лишь содержание Cu, Fe, Pb, V и Ni.

Таблица 3.

Применение метода пламенной ААС для определения микроэлементов в нефтях и нефтепродуктах после разбавления образца [130]

Элемент	Анализируемый образец	Применяемый растворитель	Способ калибровки
Cu, Fe, Ni, Pb, V	нефть, газойль, остаток	ксилол	метод калибровочной кривой
Ni, Zn	битум	смесь ксилола и метил-изо-бутилкетона (1:1)	метод калибровочной кривой
Cu, Fe, Ni, V	газойль, исходное сырье	ксилол	метод добавок
Ca, K, Na, Pb, V	мазут	смесь растворителей (циклогексан, бутанол, этанол, ацетон, вода)	метод калибровочной кривой
Ni, V	нефть, газойль, остаток	ксилол	метод добавок
Cu	нефть, мазут	уайт-спирит	метод калибровочной кривой
V	нефть, остаток	метил-изо-бутилкетон	метод калибровочной кривой
Co, Fe	асфальтены, газойль	смесь ксилола и метил-изо-бутилкетона (2:1)	метод добавок

Большинство современных аттестованных методик определения металлов в нефти и нефтепродуктах характеризуются сложной пробоподготовкой, недостаточными пределами обнаружения (ПО) и ограниченным числом определяемых элементов. Стоит также отметить, что большинство методик разработано для анализа товарных нефтепродуктов: бензинов, дизельных топлив (ДТ), смазочных масел, отработанных и базовых масел, вязкость которых не превышает $200 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 100°C . Они не подходят для анализа ТНО, характеризующихся высокой вязкостью (более $500 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 100°C). Перечень и характеристики наиболее часто используемых в аналитических лабораториях стандартных методик определения элементов приведены в таблице 4 [127, 128, 131–138].

Методики разделения нефтяных остатков на узкие фракции постоянно совершенствуются, подробное описание некоторых приводится в работах [139–141]. Наряду с методами разделения ТНО на фракции, основанными на избирательном растворении его компонентов в различных растворителях, развивается целый ряд физико-химических методов: структурно-групповой анализ [142–149], УФ- и ИК спектроскопия [150–155], методы парамагнитного и ядерного магнитного резонанса [156–160], другие методы [161–164].

Таблица 4.

Характеристики ряда стандартных методов определения элементов в нефти и нефтепродуктах

Метод	Определяемые элементы	Метод детектирования	Способ пробоподготовки	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Пределы обнаружения, мг/кг
ASTM D 5863 ¹	Ni, V, Fe, Na	ААС	кислотное разложение	1–50	~ 1
ASTM D 4951 ²	Ba, B, Ca, Cu, Mg, Mo, P, S, Zn	ИСП-АЭС	разбавление органическими растворителями	10–150	~ 10
ASTM D 5184 ³	Al, Si	ААС или АЭС	озоление в пламени	5–250	5–10
ASTM D 3605 ⁴	Na, Pb, Ca, V	ААС или АЭС	разбавление органическими растворителями	0.1–100	0.1–1
ASTM D 4628 ⁵	Ba, Ca, Mg, Zn	ААС	разбавление органическими растворителями	0.1–100	0.1–1
ASTM D 7111 ⁶	Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Li, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Na, Si, Ag, Ti, V, Zn	ИСП-АЭС	разбавление органическими растворителями	0.1–100	0.1–2
ASTM D 5185-05 ⁷	Al, Ba, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, S, K, Na, Si, Ag, Ti, V, Zn	ИСП-АЭС	разбавление органическими растворителями	2–160	~ 10
IP 470 ⁸	Al, Si, V, Ni, Fe, Ca, Zn and Na	ААС	озоление в пламени	1–150	1–10
UOP 391 ⁹	V, Ni, Fe, Na, Cu, K	ААС	кислотное разложение	0.1–50	0.1–0.3
ГОСТ Р 52666-2006 ¹⁰	Ba, Ca, Mg, Zn	ААС	разбавление органическими растворителями	0.002–1 масс. %	~ 10

1 – Ni, V, Fe, Na в сырых нефтях и отработанном топливе; 2 – Ba, B, Ca, Cu, Mg, Mo, P, S, Zn в смазочных маслах методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой; 3 – Al и Si в топливных маслах; 4 – следовые количества металлов в турбинном топливе; 5 – Ba, Ca, Mg и Zn в отработанных маслах; 6 – следовые количества элементов в отходных материалах; 7 – Al, Ba, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, S, K, Na, Si, Ag, Ti, V, Zn в смазочных и отработанных маслах; 8 – Al, Si, V, Ni, Fe, Ca, Zn and Na в остаточных маслах; 9 – следовые количества металлов в нефтепродуктах и органических образцах; 10 – Ba, Ca, Mg, Zn в смазочных маслах.

1.3. Методы пробоподготовки тяжелых нефтяных остатков

Лимитирующей стадией определения состава ТНО является пробоподготовка. Нефть и ТНО относятся к классу органических веществ, для которых подготовка образцов к анализу длительна, сложна и является одним из основных источников погрешностей последующего инструментального определения. Современные методы анализа ТНО предусматривают в качестве пробоподготовки применение следующих способов для определения элементного состава – сухое озоление, озоление с добавлением реагента, мокрое озоление, получение эмульсий, экстракция, сжигание в бомбе [129]; для определения группового состава – экстракция и термическое разложение. Однако при использовании указанных способов происходит изменение исходного состава ТНО, что влечет за собой ошибки определения.

Растворение ТНО

В основном для анализа ТНО применяют экстракционные методы с целью выделения фракций/отдельных соединений органическими растворителями или для очистки от неорганических микропримесей водными растворами щелочей или кислот [165, 166]. Экстракционные методы пригодны для извлечения и концентрирования элементов, индивидуального и группового выделения углеводородных соединений. Однако при анализе ТНО процесс осложняется из-за присутствия в них компонентов, близких по физико-химическим свойствам, и разделение такого рода смесей до настоящего времени остается неразрешимой проблемой.

Наиболее оптимальным способом решения указанной проблемы можно считать применение методов, не требующих специальной подготовки образца к анализу, что сводит до минимума возможность его загрязнения неконтролируемыми примесями. Таким способом является растворение ТНО в растворителях и последующий прямой инструментальный анализ.

Экстракционное выделение элементов из ТНО с помощью ВСК

Привлекательным для анализа ТНО выглядит использование на стадии пробоподготовки вращающихся спиральных колонок (ВСК), позволяющих реализовывать процесс многоступенчатой экстракции. Одна из фаз (неподвижная) удерживается в ВСК без использования твердого носителя или сорбента за счет воздействия поля массовых сил, возникающего при вращении колонки вокруг своей оси и одновременном ее обращении вокруг центральной оси устройства, при непрерывном прокачивании второй фазы системы (подвижной). В качестве жидкостных систем может использоваться практически любая двухфазная жидкостная система, состоящая из двух не смешивающихся между собой жидкостей. ВСК используют для выделения и концентрирования следов элементов при анализе сложных многокомпонентных растворов [167–169, 170]. Изменение состава фаз в ходе эксперимента позволяет варьировать коэффициенты распределения определяемых компонентов пробы, что в свою очередь, делает возможным концентрирование элементов в неподвижную фазу и сброс матричных элементов с потоком подвижной фазы [171].

ВСК уже в течение нескольких десятилетий успешно применяются в методе жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ) для разделения и концентрирования органических и неорганических соединений [172].

ВСК находят широкое применение, прежде всего, при разделении и очистке органических и биоорганических соединений [173] – алкалоидов [174], флавоноидов [175], гидроксидантрахинонов [176], ферментов [177]. Первые сообщения о применении ЖХСНФ для разделения неорганических соединений появились в 1988-1989 годах в работах российских [178] и японских исследователей [179]. Была показана возможность разделения некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) [180], орто- и пирофосфат анионов [181], Cs и Sr [182]. ВСК успешно применяются для разделения радиоактивных элементов [183]. Проведено разделение Am и Eu [182], показана возможность отделения трансплутониевых элементов от микро- и макроколичеств РЗЭ [183].

Несколько лет назад была показана возможность применения ВСК в вещественном анализе твердых объектов окружающей среды, таких как почвы, илы, донные отложения с использованием систем жидкость–твердое вещество [184], а также для определения микроколичеств РЗЭ в нефтях с использованием систем нефть–водная фаза [170].

ВСК представляет собой трубку (тефлоновый капилляр), намотанную в виде однослойной или многослойной спирали на жесткий или гибкий сердечник. Наиболее удачным из предложенных устройств, обеспечивающих стабильное удерживание неподвижной фазы в колонке в поле гравитационных и центробежных сил, является планетарная центрифуга [185]. Схема планетарной центрифуги представлена на рисунке 2. Колонка или узел колонок той или иной конфигурации вращается вокруг своей оси и одновременно обращается вокруг центральной оси устройства с помощью планетарной передачи; оси вращения и обращения параллельны. Важнейшей характеристикой планетарной центрифуги является параметр β ($\beta = r/R$, где r – радиус вращения, R – радиус обращения узла колонок).

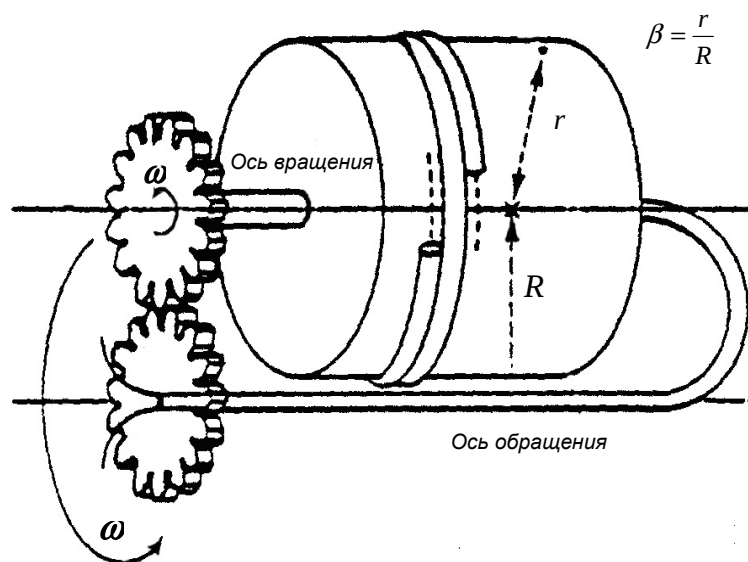


Рисунок 2. Схема планетарной центрифуги

Узел колонок может состоять из одной или нескольких спиралевидных колонок с жестким сердечником, соединенных последовательно и

расположенных по окружности радиуса R вокруг центральной оси устройства [186]; он может быть выполнен в виде пакета спиралевидных колонок с жестким сердечником, соединенных последовательно и расположенных по окружности радиуса r вокруг центральной оси узла, а также может представлять собой тороидальный барабан (спиралевидная колонка с гибким сердечником, намотанная на основной жесткий барабан) [187]. В зависимости от кинематической схемы планетарной передачи, узел колонок может вращаться как в направлении обращения вокруг центральной оси устройства (тип J по классификации Ито [188]), так и в направлении, ему противоположном (тип I по той же классификации). Широкое практическое применение нашла схема J, обеспечивающая достаточно интенсивное перемешивание двух фаз. Кроме того, последние исследования в области фракционирования и разделения частиц [189] показали, что удерживание частиц в колонке и проведение их селективного элюирования при изменении условия проведения процесса разделения возможны лишь при использовании типа J.

Несмотря на обилие экспериментальных данных по удерживанию различных двухфазных систем в ВСК различных конструкций [188, 190, 191], законченной физической модели удерживания неподвижной фазы пока не существует. Некоторые работы основоположника метода Ито и его соавторов посвящены изучению действия гравитационного и центробежного полей на распределение жидкости в колонке [188, 190, 191]. Согласно этим работам, тангенциальная составляющая силы обуславливает эффект Архимеда винта, заставляя обе фазы, находящиеся в колонке, двигаться к концу («голове»), радиальная составляющая силы противодействует Архимедовым силам. Таким образом, устанавливается определенный режим распределения двух фаз в колонке. При определенной асимметрии радиального поля, возникающей при синхронном планетарном движении типа J ($\beta > 0,25$), наблюдается одностороннее гидродинамическое равновесие – две несмешивающиеся жидкие фазы распределяются по колонке таким образом, что одна фаза («головная»)

целиком занимает «голову» колонки, а другая («хвостовая») – противоположный ее конец, называемый «хвостом». В зависимости от физических свойств жидкостных систем и условий эксперимента, «головной» фазой может быть более легкая или тяжелая, органическая или водная. По физическим свойствам различают три типа жидкостных систем: гидрофобные, гидрофильные и промежуточные [192].

Гидрофобные жидкостные системы, которым свойственны высокие величины межфазного натяжения и низкие величины вязкости, всегда распределяются так, что более легкая фаза оказывается в «головной» части колонки. Гидрофильные системы, которые отличаются низкими величинами межфазного натяжения и высокими величинами вязкости, ведут себя противоположным образом. Распределение промежуточных систем определяется параметром β (при $\beta > 0,3$ они ведут себя как гидрофобные, а при $\beta < 0,3$ – как гидрофильные [193]). Предложенная классификация помогает выбрать направления вращения колонки и прокачивания подвижной фазы, оптимальные для удерживания одной из фаз той или иной жидкостной системы [194, 195]. Стоит заметить, что жидкостные системы, могут быть также классифицированы на основе таких величин, как разница плотностей [196] и вязкостей двух фаз, время расслаивания фаз и др.

Представляется интересным оценить возможность использования ВСК для фракционирования нефти на фракции, отличающиеся по молекулярной массе входящих в них компонентов за счет действия поля массовых сил, возникающего при ее вращении. Кроме того, целесообразно использовать ВСК для концентрирования и выделения микроэлементов из растворов ТНО в неподвижную водную фракцию, удерживаемую в колонке, при прокачивании через нее анализируемых растворов ТНО в качестве подвижной фазы. Варьирование состава водной неподвижной фазы позволит выделять из ТНО достаточно широкий круг микроэлементов.

1.4. Изменение структуры и свойств жидких нефтяных систем под воздействием наложенных физических полей

ТНО можно рассматривать как нефтяную дисперсную систему (НДС) с дисперсной фазой из асфальтенов и дисперсионной средой из смол и масел (мальтенов).

Представление о нефти и ТНО как о нефтяных дисперсных системах, во многом проясняют их поведение и химизм протекающих в них реакций. Последние три десятилетия идут интенсивные исследования строения и свойств нефтяных дисперсных систем. Всесторонний анализ и единство рассмотрения физических и химических взаимодействий компонентов нефтяных систем, приводящих к изменению их строения, открывает принципиально новые возможности для изучения состава ТНО и для интенсификации процессов в нефтепереработке [197–199].

Значительное место в научно-исследовательских разработках занимает изучение воздействия на нефтяную систему внешних факторов, в частности волновые воздействия с целью изменения соотношения фаз и размеров дисперсных частиц и, таким образом, активности системы в целом.

Для объяснения явлений, вызываемых перераспределением компонентов в НДС, необходимо рассмотреть строение НДС, ее элементов и энергетические составляющие межмолекулярных взаимодействий.

На сегодняшний день взгляды на организацию дисперсных систем по принципу зарядовой ориентации классических коллоидов претерпевают существенные изменения [200]. Установлено, что НДС не имеют заряженных частиц, но обладают парамагнитными характеристиками [198].

В работе [201] строение ТНО представлено как пачечная структура. Согласно предложенной теории дисперсная частица представляет собой центрально-симметричное образование с плотным ядром, содержащим парамагнитные молекулы (высокомолекулярные парафины, высококонденсированные ароматические, гетероциклические, металлоорганические соединения), вокруг которых

группируются ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды в соответствии со значениями потенциалов парного взаимодействия, с постепенным снижением плотности потенциала межмолекулярного взаимодействия от центра частицы к ее периферии. При этом дисперсионная среда является также многокомпонентным нефтяным раствором. В работах [197, 202] ядро НДС описывают как сетчатую структуру, пронизанную диамагнитными молекулами, а не как плотное симметричное тело.

В зависимости от природы НДС отличаются размеры дисперсных частиц. Для прямогонных дистиллятных фракций средний размер частиц по данным электронной микроскопии составляет от 0,2 до 100 нм; для очищенной масляной фракции от 30 до 60 нм; для вакуумных дистиллятов от десятков до сотен нанометров. Для тяжелых нефтяных остатков эти значения составляют более сотни нанометров [203, 204].

В настоящее время природа связей в ассоциатах окончательно не выяснена. Однако в общем случае разные авторы представляют энергию межмолекулярных взаимодействий как потенциал $U(R)$ парного взаимодействия двух частиц (атомов, молекул) в зависимости от расстояния R между ними [197, 202]. Это дает возможность для анализа сил, ответственных за образование ассоциатов.

Функция $U(R)$ потенциалов парных взаимодействий может быть задана в общем виде как совокупность выражений, каждое из которых зависит от расстояния между взаимодействующими частицами и от некоторых коэффициентов, которые необязательно являются константами, а сложным образом зависят от ряда параметров:

$$U(R) = \pm k e^{-k_0 R} \pm k_1 R^{-1} \pm k_2 R^{-2} \pm k_3 R^{-3} \pm k_4 R^{-4} \pm k_5 R^{-5} - k_6 R^{-6}, \quad (1)$$

где k – коэффициенты и/или функции связи (линейные, нелинейные);

R – расстояние;

e – основание натурального логарифма, каждый член отвечает за взаимодействия лишь одного типа.

ke^{-k_0R} – обменные взаимодействия. Они возникают между радикалами и (или) триплетными (или более высокой мультиплетности) парамагнитными молекулами. У этих молекул почти всегда полностью скомпенсирован (насыщен) заряд. Но иногда возникают ион-радикалы, которые имеют свойства как радикалов, так и ионов, и описание их совместного потенциала должно учитывать одновременно нулевой и первый члены выражения.

k_1R^{-1} – кулоновские взаимодействия, отражающие потенциал парного взаимодействия двух ионов. При таких взаимодействиях электронные спины обычно полностью спарены, а при диссоциации соединения на ионы электроны остаются на своих орбиталях. Этот член играет существенную роль в ионных жидкостях, а для диэлектриков он незначителен.

k_2R^{-2} – взаимодействие заряда и зарядового диполя (конкуренция зарядов, в электростатике – «электризация через влияние»). Ввиду того, что диэлектрическая проницаемость соединений, обладающих значительным зарядовым дипольным моментом, велика, им присущ эффект передачи зарядового взаимодействия на большие расстояния. С другой стороны, если значения избыточного или недостаточного заряда известны, можно оценить количество молекул, окружающих ион, а также построить модель ассоциативной комбинации. Поскольку внешние концы молекул одноименно заряжены, они отталкиваются, что создает благоприятные условия для равномерного заполнения пространства вокруг центрального иона. Возможно, в нефтяных системах этот член отвечает образованию водородных связей.

k_3R^{-3} – называют резонансным членом. В общем случае он отражает взаимодействие радикала с диамагнитной молекулой (то есть парамагнитной и диамагнитной молекул). Теоретически он удовлетворительно описан для двух частиц одинаковой структуры и геометрии, одна из которых триплетна, а другая синглетна. Резонансные взаимодействия обуславливают возможность обмена энергией между синглетной и триплетной частицами, что в конце концов определяет притяжение или отталкивание радикала и нейтральной (диамагнитной) молекулы, то есть насыщенность обменных связей. Другими словами, это взаимодействие спин-содержащей и спин-поляризованной частиц.

Таким образом, свободный радикал может организовывать ассоциат с определенным количеством спин-поляризованных молекул. Кроме того, спиновый дипольный момент спин-поляризованной молекулы позволяет передавать обменное воздействие, как зарядово-поляризованная молекула передает по цепи зарядовое воздействие. Рассредоточенность обменного взаимодействия по большому объему приводит к кратности спин-поляризованных слоев (как зарядовая поляризация приводит к кратным электрическим слоям). Возникающие при этом агрегативные комбинации могут быть связаны достаточно прочно. Однако, поскольку спины “хвостов” спин-поляризованных молекул сольватного слоя параллельны, “хвосты” взаимно отталкиваются (энергии взаимодействия положительны). Возникает структура типа “ежа”.

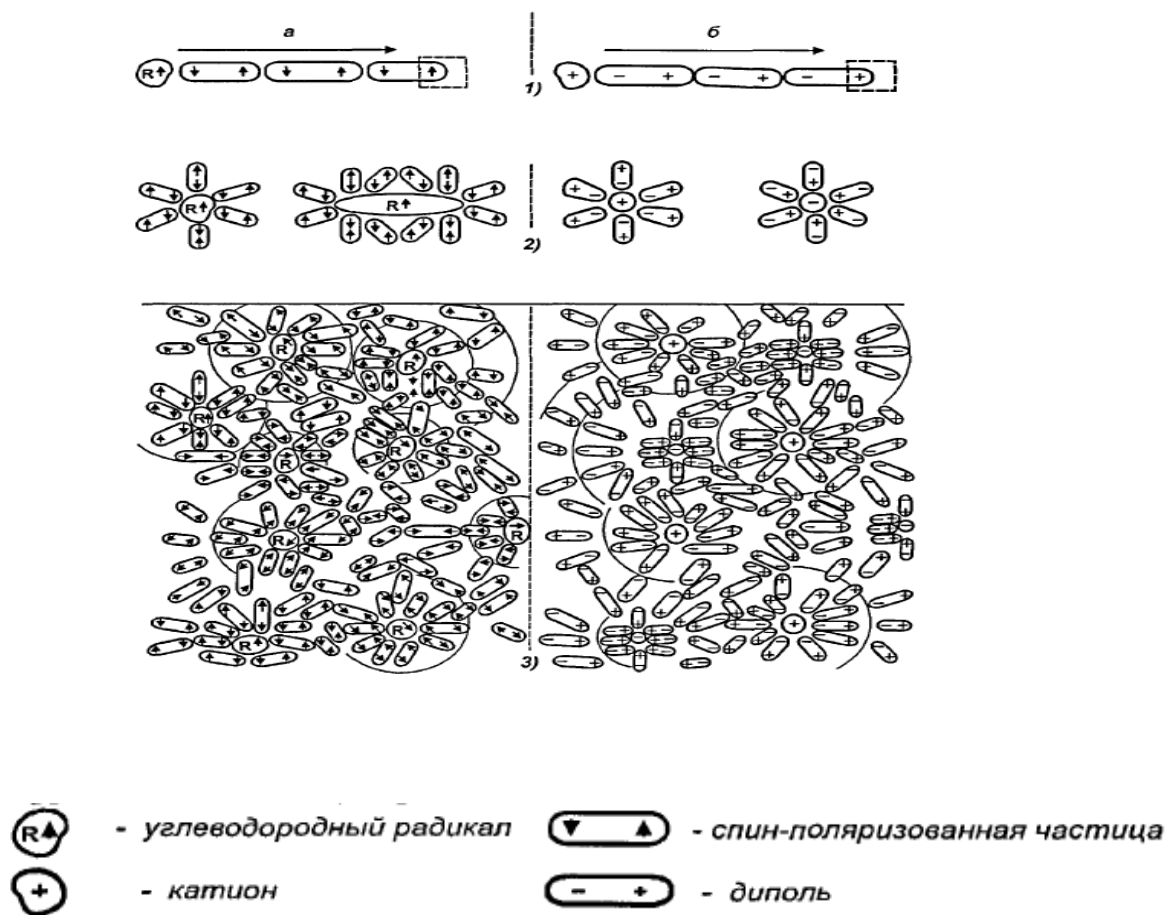
Последующие два члена (k_4R^{-4} и k_5R^{-5}), обратно пропорциональные четвертой и пятой степени расстояния, могут иметь как обменный, так и зарядовый характер. Соответствующие энергии присущи практически всем молекулам (и, конечно, ассоциатам), если они обладают дипольным, квадрупольным и др. моментами. Подобные члены обобщенно называются мультипольными.

k_6R^{-6} отражает только притяжение частиц (Ван-дер-Ваальса), поэтому оно отрицательно и характеризует дальнодействующие силы. Последний член имеет модификации, называемые в литературе “ориентационными”, “дисперсионными” и “индукционными” взаимодействиями. Все они обратно пропорциональны шестой степени расстояния между взаимодействующими элементами.

Таким образом, ke^{-k_0R} , k_3R^{-3} , k_4R^{-4} и k_5R^{-5} отвечают взаимодействиям свободных радикалов и диамагнитных молекул.

Приведенное уравнение, по-видимому, описывает все виды взаимодействий между частицами, составляющих нефтяные системы. В теории классических коллоидов между частицами действуют силы зарядовой природы, модели ассоциативных комбинаций (мицеллы, везикулы) построены с

кратными зарядовыми слоями, возникающими при взаимодействии диполей. В отсутствии заряженных частиц в НДС, тем не менее, можно провести аналогию при построении модели ассоциатов гомолитов. Так, зарядовый дипольный момент у электролитов аналогичен «спиновому дипольному моменту» у гомолитов. Свободный радикал играет роль заряженной частицы. Вокруг него формируется слой частиц, имеющих спиновый момент. Образуется структура типа «ежа», которая в свою очередь покрывается слоем спин-поляризованных частиц, причем антипараллельные спиновые плотности направлены в противоположные стороны (рис. 3). Передача взаимодействия осуществляется у спиновой системы аналогично зарядовой [205].



1) – передача взаимодействия; 2) – ассоциативная комбинация; 3) – фрагменты молекулярных систем

Рисунок 3. Спиновая (а) и зарядовая (б) модели взаимодействий молекулярных систем

Описанная выше модель дает представление о строении нефтяных систем. Устойчивость всей ассоциативной системы поддерживается устойчивостью направления каждого спина во всех молекулах – как парамагнитных, так и диамагнитных, а также спин-нейтральных и спин-поляризованных [206].

В отсутствие внешнего ориентирующего фактора НДС малоориентирована. Элементарные микрообласти (локальные образования и надмолекулярные структуры) находятся в хаотическом расположении, и их инфраструктура в целом неориентирована и подобна поликристаллическому образцу, состоящему из множества хаотически расположенных анизотропных участков. Под воздействием определенных внешних факторов система становится ориентированной более однородно. Степень упорядоченности структурных элементов системы является их важной характеристикой. При этом может изменяться соотношение компонентов условного ядра и аморфного переходного слоя локальной флоккулы, плотность упаковки молекулярных фрагментов в этих областях, их прочность [199].

Высокая степень ассоциации высокомолекулярных соединений нефти происходит благодаря водородным связям, прочность которых составляет 8–40 кДж/моль по сравнению с 8–12 кДж/моль для обычной Ван-дер-ваальсовой связи (но она на порядок слабее ковалентной связи) [207, 208]. Различают два вида водородной связи: межмолекулярную и внутримолекулярную. Образование водородной связи наиболее вероятно при пониженных температурах [199].

По утверждению авторов [209–211] за объединение молекул в ассоциаты в НДС ответственны главным образом парамагнитные молекулы, а не гетеросоединения и ароматические углеводороды. Однако это утверждение не достаточно обосновано, поскольку дисперсная фаза НДС может быть образована, например, парафиновыми углеводородами, молекулы которых не парамагнитны [212].

В работах авторов [2, 17, 34] показано, что склонностью к структурированию в ТНО обладают асфальтены, смолы, полициклические

ароматические углеводороды, твердые парафины [212, 213] и гетероорганические соединения [207].

Устойчивость НДС зависит от степени химического сродства между молекулами дисперсной фазы и дисперсионной средой, которое с определенным приближением определяют как разность между степенью ароматичности (отношение числа атомов углерода, входящих в ароматические структуры, к общему числу углеводородных атомов в молекуле) асфальтенов и мальтенов [92]. Чем меньше эта разность отличается от 0,13, тем более устойчива система ТНО.

Надмолекулярные структуры ТНО, их разновидности кроме химической природы компонентов и концентрации асфальтенов в значительной мере зависят от внешних условий (температуры, давления, изменения дисперсионной среды, времени и т.д.). Под влиянием внешних условий происходит изменение размеров ядра и адсорбционно-сольватного слоя структурных единиц ТНО, что приводит к изменению их физико-химических характеристик [214-216].

С этих позиций рассматривается влияние внешних воздействий на состояние и строение НДС. В работе [217] исследовали влияние *жесткого ультрафиолетового облучения озонирования* на реологические свойства мазута и жидкого битума. Переход жидкости из состояния покоя в состояние стационарного течения сопровождается разрушением пространственной структуры и разрывом связей между ассоциатами. Энергия активации вязкого течения, составляющая для исследуемых образцов 103–183 кДж/моль, отражает усредненные эффекты межмолекулярных взаимодействий различного типа. Такими могут быть вероятные в нефтяных системах взаимодействия радикалов и π -электронов полиароматических молекул, классифицируемые как резонансные парные взаимодействия парамагнитных молекул с диамагнитными.

Особенности процессов структурообразования нефтяных систем в *магнитном поле* изучали на примере изменения величины энергии активации

вязкого течения $E_{\text{акт}}$ (диапазон температур 20–60°C). В зависимости от характеристики нефти $E_{\text{акт}}$ изменяется от 7 до 73 кДж/моль для высокопарафинистых нефтей, для парафинистых этот интервал составляет 10–32 кДж/моль, а для смолистых – от 4 до 26 кДж/моль. Показано, что магнитная обработка изменяет $E_{\text{акт}}$ и динамическую вязкость, причем для парафиновых и высокопарафинистых нефтей эти показатели в большинстве случаев понижаются на 3–20%, а для смолистых нефтей чаще всего возрастают на 5–15%. Установлено, что определяющим фактором эффективности магнитной обработки для улучшения реологических показателей является соотношение бензольных и спиртобензольных смол менее единицы [218].

При *акустическом воздействии* происходит уплотнение надмолекулярных структур и перераспределение углеводородных частиц за счет энергии, вносимой в дисперсную систему ультразвуковым полем. Изменение энергетического состояния нефтяной системы прослеживали по изменению концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) при различных температурах. До определенной температуры нефтяная система, обработанная в акустическом поле, находится в более активном состоянии, чем необработанная, так как количество ПМЦ в обработанной фракции выше. После достижения определенной температуры происходит резкое нарастание парамагнитной активности для необработанной фракции, в то время как в обработанной системе повышение температуры ведет к пологому и почти линейному нарастанию концентрации ПМЦ (для легкого каталитического газойля $t=120^\circ\text{C}$). Инициирование соединений радикального характера переводит сырье в активное состояние, что обеспечивает большую эффективность его переработки [219].

При *облучении светом* смолисто-асфальтеновых веществ наблюдали деструкцию и окислительные превращения с образованием газовой фазы и высокоплавких нерастворимых в органических растворителях соединений. Отмечается, что продукты превращения смолисто-асфальтеновых веществ более парамагнитны [220].

С помощью слабодиссоциированного водорода, полученного с применением *сверхвысокочастотного-излучения* (образующийся радикальный агент – атомарный водород), осуществляли разрушение коллоидных частиц асфальтенов и смол [221]. Последствием этого явилось, как утверждают авторы, заметное снижение вязкости и некоторое уменьшение плотности исследуемых нефтей после обработки, при этом соотношение Н:С увеличилось незначительно. Последнее свидетельствует о том, что изменения в химическом составе нефтей вследствие гидрирования непредельных и ароматических структур не могут быть ответственны за улучшение реологических характеристик НДС. Количество ПМЦ в обработанной отбензиненной нефти (сырая нефть с извлеченной бензиновой фракцией) уменьшалось с 4,93 до $4,27 \cdot 10^{18}$ спин/см. Рекомбинация атомарного водорода непосредственно с радикальным ядром коллоидной системы представляется маловероятной вследствие его большой активности и малой селективности, но взаимодействие водорода с углеводородами (особенно гетероатомными) приводит к образованию разнообразных, в том числе и довольно долгоживущих радикалов. Эти радикалы, вероятно, могут принимать участие в процессах рекомбинации и, как следствие, приводить к смещению равновесия, приводящего к разрушению дисперсных частиц. Нагревание нефтей от 95 до 200°C приводит к увеличению количества радикалов примерно в 2,5 раза.

Влияние растворителей на парамагнитные свойства нативных и вторичных асфальтенов изучали на примере хлороформа, спирта, бензола, толуола, *n*-гептана. У всех изученных образцов асфальтенов количество взаимодействующих ПМЦ изменяется в зависимости от природы образца и вводимого растворителя, причем у асфальтенов вторичного происхождения эти изменения проявляются более резко. По-видимому, термическое воздействие, которому нефтяное сырье подвергается при переработке, способствует образованию новых центров у вторичных асфальтенов, обладающих повышенной парамагнитной активностью. Растворители могут оказывать «отрицательный» эффект, уменьшая количество ПМЦ, либо увеличивать

концентрацию ПМЦ, производя «положительный» эффект. К первой группе относятся парафиновые углеводороды (н-гептан), хлороформ и смесь спирта с бензолом. Ко второй группе относятся ароматические углеводороды (бензол и толуол). Начальная концентрация составляла от 2,6 до $8,2 \cdot 10^{18}$ спин/г. Изменение количества ПМЦ составляло до 58%. [222].

В НДС, находящихся в покое или в движении, расположение спинов является хаотичным, при этом, возможно, происходит слипание ассоциатов и агрегатов. При наложении внешнего магнитного поля происходит ориентация спинов, причем чем сильнее магнитное поле, тем более высокий уровень упорядочивания химической системы может быть достигнут [223].

Диаманитные молекулы, которые переходят в триплетное состояние или диссоциируют на радикалы при небольших энергетических воздействиях (порядка десятка кДж/моль), являются основными составляющими смол. Таким энергетическим воздействием может быть наложение внешнего магнитного поля. Диапазон энергий перехода в триплетное состояние или диссоциации на радикалы может быть достаточно большим [224].

Эффекты влияния магнитного поля наблюдали при флуоресценции изолированных молекул с промежуточной структурой синглет-триплетных состояний. Плотность уровней триплетных состояний, связанных с возбужденным синглетным состоянием, возрастает с ростом напряженности магнитного поля [225]. Экспериментально показано влияние внешнего магнитного поля на квантовый выход рекомбинационной флуоресценции при фотоинициации светом при 123,6 нм дейтерированного изооктана в присутствии гексафторбензола и на излучение короткоживущих ион-радикальных пар [226, 227].

Результаты экспериментов показывают, что в зависимости от интенсивности магнитного поля, могут происходить процессы образования или рекомбинации радикалов. Так, при исследовании влияния магнитного поля в интервале изменения индукции от 1100–4500 Гс на гомогенную радикальную полимеризацию акриламида при различных температурах (25–60°C) показан

двойственный характер влияния магнитного поля на динамику молекулярной подвижности и на динамику спиновых радикалов. Синглет-триплетный переход в радикальных парах вызывает рост скорости реакции и выхода легкой фракции [228, 229]. В рамках релаксационного механизма доказывалось, что обращение влияния магнитного поля может наблюдаться тогда, когда скорость выхода радикала из радикальной пары намного меньше, чем скорость электронно-спиновой релаксации. Скорость исчезновения радикальной пары уменьшается с ростом магнитной индукции от 0 до 0,34 Тл и возрастает от 2 до 10 Тл [230].

На эффекты магнитного поля может влиять вязкость среды. В работе [231] было изучено влияние магнитного поля на реакции отрыва водорода триплетным бензофеноном от тиофена в невязких гомогенных растворах, а, именно, динамика поведения радикальных пар под действием магнитного поля. Относительный магнитный эффект в области отрыва кетилрадикала зависит от вязкости растворителя: чем выше вязкость растворителя, тем меньше эффект.

На реальных нефтяных системах исследования влияния магнитного поля с целью выявления его механизма весьма немногочисленны, к тому же неполно указываются условия проведения экспериментов (напряженность или индукция магнитного поля, время пребывания в активной зоне, скорость прохождения нефтяной системы через магнитное поле, температуру проведения обработок и т.п.), что затрудняет их сопоставление и полный анализ.

Антиоксидантные свойства нефтей изучались кинетическим методом [232] на основе модельной реакции инициированного окисления кумола. В качестве объекта исследования служила нефть Чекмагуш-Танмурзинского месторождения, содержащая 5,8% масс.асфальтенов. Результаты экспериментов показывают, что магнитная обработка нефти приводит преимущественно к увеличению количества антиоксидантов в НДС, что свидетельствует о превалировании процессов диссоциации, ведущих к появлению новых ингибирующих центров, т.е. центров, предотвращающих развитие радикально-цепных процессов окисления. Такими центрами в НДС являются парамагнитные молекулы, составляющие ядро агрегативной комбинации.

Опубликованы результаты исследования [233] структурных преобразований, протекающих в нефтяной дисперсной системе под действием магнитного поля. Обработке подвергали две нефти, отличающиеся по групповому составу. Воздействие магнитным полем осуществляли в динамическом режиме при помощи магнитоактиватора, составленного из спецмагнитов с заданной конфигурацией силовых линий и магнитной индукцией на внешних полюсах 0,4–0,6 Тл. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что наложение внешнего магнитного поля на НДС приводит к изменению направления спинов во всех молекулах и нарушению устойчивости системы, что проявляется в полиэкстремальной зависимости изменения парамагнитных, антиоксидантных и реологических свойств от времени релаксации. Значительные структурные преобразования, наблюдаемые для вязкой нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, связаны преимущественно с процессом распада ассоциатов и молекул, сопровождающимся образованием новых антиоксидантных и парамагнитных центров, снижением вязкости. Для нефтей с высоким содержанием парафиновых углеводородов характерно незначительное изменение свойств во времени.

Изучалось реологическое поведение нефтей различных типов в магнитном поле [234, 235]. Проведено экспериментальное исследование влияния постоянного магнитного поля (0,8–1,0 Тл) на реологические свойства и парамагнитную активность нефтей различного состава. Обработка проводилась в динамическом режиме, однако скорость движения нефти при пересечении магнитного поля не известна и температура обработки тоже. Авторы констатируют, что при магнитной обработке вязкость изменяется для разных нефтей по-разному: высокопарафинистые нефти демонстрируют более высокие значения вязкости, для парафинистых происходит снижение реологических параметров. У высоковязких нефтей происходит как уменьшение, так и увеличение вязкости. Установлено, что определяющим фактором эффективности магнитной обработки для улучшения реологических

показателей является соотношение бензольных и спиртобензольных смол менее единицы. Отмечают также, что парафинистые нефти содержат значительные количества парамагнитных молекул и комплексов металлов, являющихся источником образования новых радикалов [218].

Время релаксации вязкостных свойств для легких нефтей составляет 30 мин. Затем в течение двух суток наблюдается возрастание вязкости выше исходного значения и только на третьи сутки вязкость восстанавливает свои значения. Для тяжелых нефтей время релаксации увеличивается до 1–2 часов. Количественный анализ содержания и реакционной способности акцепторов пероксидорадикалов показывает снижение их количества при магнитной обработке и возрастание скорости окисления нефти. Дальнейшие исследования приводят авторов к выводу, что при изменении внешних воздействий определенные молекулы в НДС легко переходят из диамагнитного состояния в парамагнитное, а при снятии воздействия возвращаются в исходное состояние. В зависимости от природы нефти при воздействии магнитного поля повышается концентрация свободных радикалов. При этом для нефтей с низким содержанием спиртобензольных смол происходит разукрупнение сложных структурных единиц и снижаются значения реологических параметров [218].

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

По приведенным выше литературным данным можно сделать следующие выводы:

1. Учитывая сложный углеводородный и элементный состав ТНО, необходимо разработать комплексный подход к их анализу, позволяющий быстро и достоверно определять основные целевые компоненты, входящие в ТНО, от содержания которых зависит технологическая схема дальнейшей переработки ТНО.

2. При разработке комплекса методов анализа ТНО с целью определения углеводородного и элементного состава необходимо учитывать, что

- ТНО представляют собой молекулярные растворы или ассоциированные жидкости и различаются по степени диспергирования дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- структура ТНО в зависимости от химического состава, температуры и времени может быть различной, что проявляется в соответствующем многообразии и различии ее физических состояний и свойств;
- межмолекулярные взаимодействия в ТНО имеют единую природу и включают электростатические и электродинамические взаимодействия ядер атомов и электронов, входящих в состав молекулы;
- волновые воздействия (электромагнитное поле, ультразвук и пр.) могут вызывать необратимые изменения в ТНО.

В связи с этим предоставляется перспективным разработать оригинальный метод пробоподготовки и подобрать параметры работы приборов для определения углеводородного состава ТНО методами ГХ-МС и ТСХ-ПИД и элементного состава методом ИСП-АЭС.

В качестве способов пробоподготовки ТНО для определения элементного состава целесообразно рассмотреть применения ВСК и приемов разбавления. Для определения углеводородного состава ТНО привлекательными в качестве способов пробоподготовки выглядят растворение ТНО в различных растворителях и воздействия внешних физических полей.

Учитывая, что на сегодняшний день фракционирование нефти в основном проводят термическими методами (дистилляции), характеризующимися высокой пожароопасностью и энергозатратностью, представляется целесообразным оценить возможность применения ВСК для разделения нефти за счет действия массовых сил, возникающих при вращении колонки, на отдельные фракции, отличающиеся по молекулярной массе входящих в ее состав соединений. Для этого необходимо рассмотреть процессы смешения в ВСК отдельных фракций нефти и предложить оптимальные конструкционные параметры ВСК.

ГЛАВА 2. АНАЛИЗИРУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ, РЕАГЕНТЫ, ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Образцы и реагенты

Анализируемые образцы. В работе использовали нефти и ТНО Шпаковского, Черниговского и Самарского месторождений, основные физико-химические показатели которых приведены в таблицах 5–6. При изучении влияния магнитного поля на изменение состава ТНО в качестве модельной смеси использовалась смесь фракций Шпаковской нефти от 380–400°С, 400–420°С вплоть до 560°С. Свойства фракций приводятся в таблицах 7–15. Фракции были предварительно выделены из сырой нефти методами ASTM D 2892 «Фракционированная разгонка сырой нефти» и ASTM D 5236 «Фракционированная разгонка сырой нефти и высококипящих углеводородных смесей при пониженных давлениях» на аппарате EuroDistPotstill (рис. 4). Применение указанных методов дистилляции позволяет выделять узкие углеводородные фракции с разницей в температуре кипения до 5 градусов. Измерения свойств нефти и ТНО выполнены в Аналитической лаборатории ООО «Объединенный центр исследований и разработок».

При оценке возможности применения ВСК для выделения отдельных фракций из сырой нефти, были изучены процессы перемешивания отдельных фракций углеводородов основные физико-химические свойства которых приведены в таблице 16.

Таблица 5.

Основные физико-химические показатели для Шпаковской, Черниговской и Самарской нефтей

Показатели	Метод анализа	Нефть		
		Шпаковская	Черниговская	Самарская
Плотность при 15°C, кг/м ³	ASTMD 1298	857,0	870,8	864,0
Фракционный состав, °C	ГОСТ 2177			
Т н.к.		53,0	40,0	45,2
Перегоняется при температуре, об%		3,0	6,0	7,0
100°C		5,5	9,0	9,5
120°C		12,0	14,0	12,0
150°C		14,0	16,0	15,0
160°C		18,5	19,0	17,5
180°C		22,5	22,5	21,5
200°C		26,5	26,0	24,0
220°C		12,0	29,0	27,5
240°C		14,0	33,0	31,0
260°C		18,5	36,5	36,0
280°C		22,5	40,5	40,0
300°C		26,5		
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	ASTMD 445	11,87	17,37	21,15
Вязкость кинематическая при 40°C, мм ² /с	ASTMD 445	9,486	13,42	10,97
Температура потери текучести, °C	ASTMD 97	- 21	- 21	- 18
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	ASTMD 56	< - 10,0	< - 10,0	< - 10,0
Содержание серы, % масс	ASTMD 4294	0,493	1,56	1,55
Содержание воды, % об	ASTMD 4006	0,075	0,075	0,1
Содержание ванадия, мг/кг	AAC	15	37	63
Содержание никеля, мг/кг	AAC	6	10	7
Содержание железа, мг/кг	AAC	12	7	15
Содержание меркаптановой серы, мг/кг	UOP 163	86,0	55,0	60
Содержание асфальтенов, % масс	IP 143	1,0	< 0,50	0,7
Содержание осадка, % масс	ASTM D 473	0,01	0,01	0,01
Содержание азота, % масс	Метод Кьельдаля	0,078	0,150	0,100
Кислотное число, мг КОН/г	ASTM D 664	0,11	0,15	0,11
Содержание парафинов, % масс	ГОСТ 11851	2,8	6,5	-
Зольность, % масс	ASTM D 482	0,003	0,009	0,005
Коксуемость (Микрометод), % масс	ASTMD 4530	3,03	7,08	5,08
Содержание хлористых солей, мг/дм ³	ГОСТ 21534	2,0	7,0	31
Содержание органического хлора, мкг/г (ppm)	ASTM D 4929	< 1,0	< 1,0	< 1,0

Таблица 6.

Физико-химические показатели для тяжелых нефтяных остатков Шпаковской, Черниговской и Самарской нефтей

Показатели	Метод анализа	Нефть		
		Шпаковская	Черниговская	Самарская
Плотность при 20°C, кг/м ³	ГОСТ 22524-77	1018	1008	1025
Содержание серы, % масс	ASTMD 4294	2,69	2,35	0,83
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	ГОСТ 6258-85	1247	857	766

Таблица 7.

Физико-химические показатели для фракции 380–400°C Шпаковской нефти

Показатели	Метод анализа	Результат
Плотность при 15°C, кг/м ³	ASTMD 4052	882,0
Содержание серы, % масс	ASTMD 4294	0,517
Содержание сероводорода, мг/кг	UOP 163	< 1
Содержание ароматических углеводородов, масс %	IP 391	28,7
Температура вспышки в открытом тигле, °C	ASTM D 92	206
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	ASTMD 93	186,5
Содержание азота, % масс	Метод Кьельдаля	0,053
Температура потери текучести, °C	ASTMD 97	15
Температура помутнения, °C	ASTMD 2500	19
Предельная температура фильтруемости, °C	IP 309	30
Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с	ASTMD 445	36,39
Вязкость кинематическая при 80°C, мм ² /с	ASTMD 445	15,19
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	ASTMD 445	8,04
Содержание металлов, мг/кг: -ванадий -кремний -никель	IP 470	< 1 < 10 < 1
Коксуемость(микрометод), масс %	ASTM D 4530	< 0,10

Таблица 8.

Физико-химические показатели для фракции 400–420°С Шпаковской нефти

Показатели	Метод анализа	Результат
Плотность при 15°С, кг/м ³	ASTMD 4052	893,0
Содержание серы, % масс	ASTMD 4294	0,528
Содержание сероводорода, мг/кг	UOP 163	< 1
Содержание ароматических углеводородов, масс %	ИК	29,1
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ASTM D 92	216
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	ASTMD 93	210,5
Температура потери текучести, °С	ASTMD 97	24
Содержание азота, % масс	Метод Кьельдаля	0,050
Вязкость кинематическая при 50°С, мм ² /с	ASTMD 445	18,02
Вязкость кинематическая при 80°С, мм ² /с	ASTMD 445	7,040
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	ASTMD 445	4,488
Содержание металлов, мг/кг:	IP 470	
-ванадий		< 1
-кремний		< 10
-никель		< 1
Коксуемость(микрометод), масс %	ASTM D 4530	< 0,1

Таблица 9.

Физико-химические показатели для фракции 420–440°С Шпаковской нефти

Показатели	Метод анализа	Результат
Плотность при 15°С, кг/м ³	ASTMD 4052	904,7
Содержание серы, % масс	ASTMD 4294	0,530
Содержание сероводорода, мг/кг	UOP 163	< 1
Содержание ароматических углеводородов, масс %	ИК	29,5
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ASTM D 92	242
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	ASTMD 93	236,5
Содержание азота, % масс	Метод Кьельдаля	0,072
Температура потери текучести, °С	ASTMD 97	30
Вязкость кинематическая при 50°С, мм ² /с	ASTMD 445	30,64
Вязкость кинематическая при 80°С, мм ² /с	ASTMD 445	10,42
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	ASTMD 445	6,237
Содержание металлов, мг/кг:	IP 470	
-ванадий		< 1
-кремний		< 10
-никель		< 1
Коксуемость (микрометод), масс %	ASTM D 4530	< 0,1

Таблица 10.

Физико-химические показатели для фракции 440–460°C Шпаковской нефти

Показатели	Метод анализа	Результат
Плотность при 15°C, кг/м ³	ASTMD 4052	911,9
Содержание серы, % масс	ASTMD 4294	0,578
Содержание ароматических углеводородов, масс %	ИК	30,4
Температура вспышки в открытом тигле, °C	ASTM D 92	244
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	ASTMD 93	238,5
Температура потери текучести, °C	ASTMD 97	33
Содержание азота, % масс	Метод Кьельдаля	0,053
Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с	ASTMD 445	47,63
Вязкость кинематическая при 80°C, мм ² /с	ASTMD 445	14,46
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	ASTMD 445	8,208
Содержание металлов, мг/кг: -ванадий -кремний -никель	IP 470	< 1 < 10 < 1
Коксуемость(микрометод), масс %	ASTM D 4530	< 0,1

Таблица 11.

Физико-химические показатели для фракции 460–480°C Шпаковской нефти

Показатели	Метод анализа	Результат
Плотность при 15°C, кг/м ³	ASTMD 4052	919,4
Содержание серы, % масс	ASTMD 4294	0,560
Содержание ароматических углеводородов, масс %	ИК	30,1
Температура вспышки в открытом тигле, °C	ASTM D 92	257
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	ASTMD 93	244,0
Содержание азота, % масс	Метод Кьельдаля	0,099
Температура потери текучести, °C	ASTMD 97	36
Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с	ASTMD 445	68,71
Вязкость кинематическая при 80°C, мм ² /с	ASTMD 445	18,85
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	ASTMD 445	10,22
Содержание металлов, мг/кг: -ванадий -кремний -никель	IP 470	< 1 < 10 < 1
Коксуемость (микрометод), масс %	ASTM D 4530	< 0,1

Таблица 12.

Физико-химические показатели для фракции 480–500°С Шпаковской нефти

Показатели	Метод анализа	Результат
Плотность при 15°С, кг/м ³	ASTMD 4052	921,0
Содержание серы, % масс	ASTMD 4294	0,485
Содержание ароматических углеводородов, масс %	ИК	29,7
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ASTM D 92	260
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	ASTMD 93	249,5
Содержание азота, % масс	Метод Кьельдаля	0,118
Температура потери текучести, °С	ASTMD 97	39
Вязкость кинематическая при 50°С, мм ² /с	ASTMD 445	91,09
Вязкость кинематическая при 80°С, мм ² /с	ASTMD 445	23,42
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	ASTMD 445	13,21
Содержание металлов, мг/кг:	IP 470	
-ванадий		< 1
-кремний		< 10
-никель		< 1
Коксуемость (микрометод), масс %	ASTM D 4530	0,20

Таблица 13.

Физико-химические показатели для фракции 500–520°С Шпаковской нефти

Показатели	Метод анализа	Результат
Плотность при 15°С, кг/м ³	ASTMD 4052	922,8
Содержание серы, % масс	ASTMD 4294	0,423
Содержание ароматических углеводородов, масс %	ИК	29,3
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ASTM D 92	262
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	ASTMD 93	254,5
Содержание азота, % масс	Метод Кьельдаля	0,120
Температура потери текучести, °С	ASTMD 97	42
Вязкость кинематическая при 80°С, мм ² /с	ASTMD 445	29,01
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	ASTMD 445	14,76
Содержание металлов, мг/кг:	IP 470	
-ванадий		< 1
-кремний		< 10
-никель		< 1
Коксуемость(микрометод), масс %	ASTM D 4530	0,39

Таблица 14.

Физико-химические показатели для фракции 520–540°С Шпаковской нефти

Показатели	Метод анализа	Результат
Плотность при 15°С, кг/м ³	ASTMD 4052	927,4
Содержание серы, % масс	ASTMD 4294	0,345
Содержание ароматических углеводородов, масс %	ИК	29,0
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ASTM D 92	280
Температура потери текучести, °С	ASTMD 97	49
Содержание азота, % масс	Метод Кьельдаля	0,166
Вязкость кинематическая при 80°С, мм ² /с	ASTMD 445	41,73
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	ASTMD 445	20,09
Содержание металлов, мг/кг:	IP 470	
-ванадий		< 1
-кремний		< 10
-никель		< 1
Коксуемость(микрометод), масс %	ASTM D 4530	0,88

Таблица 15.

Физико-химические показатели для фракции 540–560°С Шпаковской нефти

Показатели	Метод анализа	Результат
Плотность при 15°С, кг/м ³	ASTMD 4052	933,8
Содержание серы, % масс	ASTMD 4294	0,239
Содержание ароматических углеводородов, масс %	ИК	28,1
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ASTM D 92	294
Содержание азота, % масс	Метод Кьельдаля	0,190
Температура потери текучести, °С	ASTMD 97	54
Вязкость кинематическая при 80°С, мм ² /с	ASTMD 445	61,41
Вязкость кинематическая при 100 С, мм ² /с	ASTMD 445	28,01
Содержание металлов, мг/кг:	IP 470	
-ванадий		< 1
-кремний		< 10
-никель		< 1
Коксуемость(микрометод), масс %	ASTM D 4530	1,79

Таблица 16.

Плотности и вязкости систем нефть/нефтяная фракция – водная фаза

Образец	ρ , г/см ³ (20°C)	η , мм ² /с (20°C)
Западно-сибирская нефть	0,8611	22,59
Фракция 150–200°C	0,7730	1,253
Фракция 200–250°C	0,8040	2,399
Фракция 240–260°C	0,8209	3,294
Фракция 260–280°C	0,8342	4,900
Фракция 300–350°C	0,8510	11,83
Деионизированная вода	0,998	1,01
Раствор HNO_3 1,0M	1,05	1,41

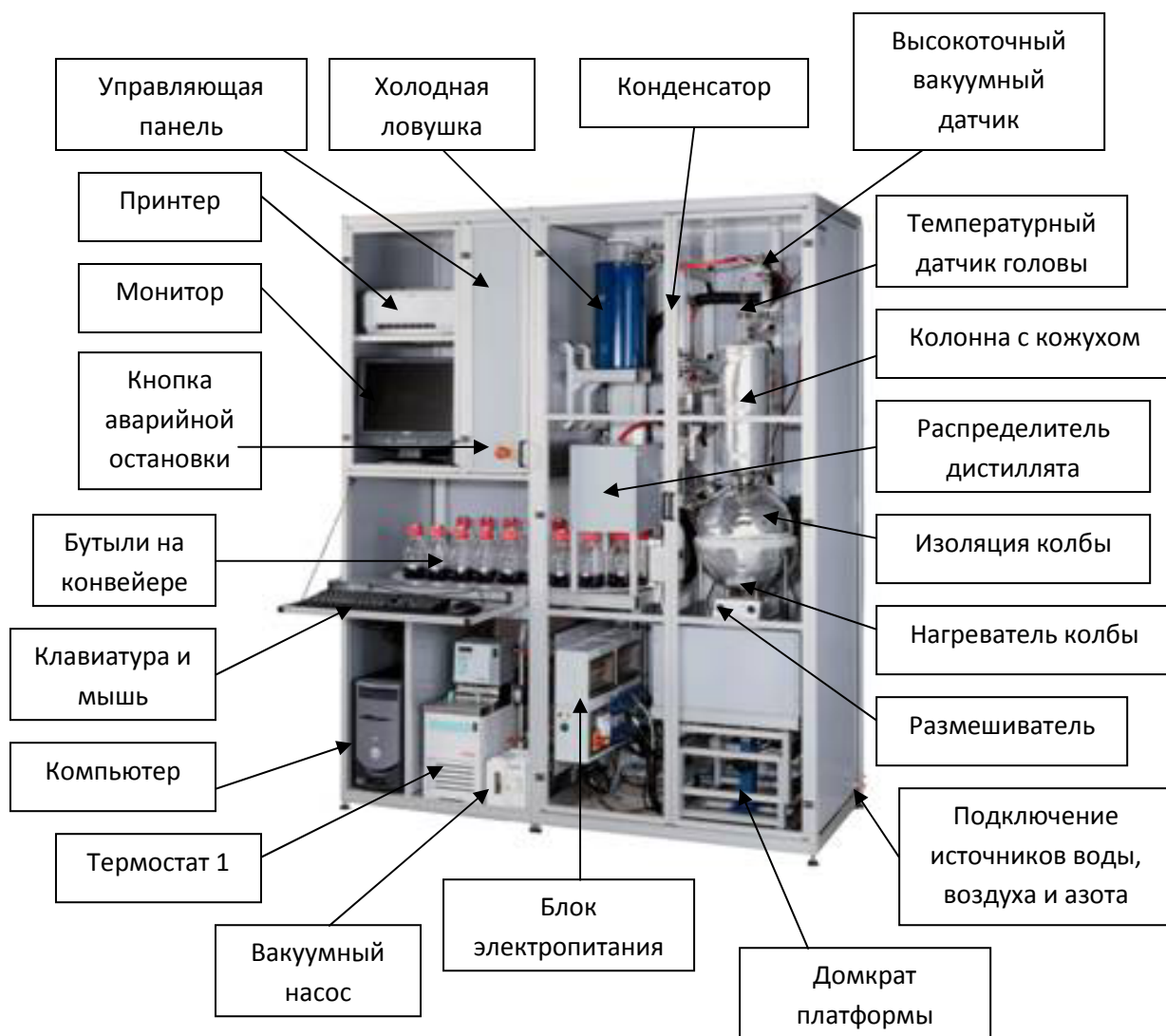


Рисунок 4. Конструкция аппарата EuroDistPotstill

Водные растворы. Для приготовления водных растворов использовали азотную кислоту (ос.ч.). Исходные растворы с необходимым содержанием кислоты готовили разбавлением точных объемов в деионизированной воде.

Экстракционные системы и органические растворители. Во всех экспериментах по разложению образцов и для приготовления растворов использовали деионизированную воду (удельное сопротивление 18,2 Мом), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q (Millipore, Канада), и 65% HNO_3 (Merck, Германия). В качестве разбавителей высоковязких образцов ТНО и для приготовления стандартов для последующего измерения методом ИСП-АЭС использовали толуол х.ч. (Химмед, Москва) и *о*-ксилол х.ч. (Химмед, Москва).

Для определения углеводородного состава (группового и индивидуального) ТНО методами ТСХ-ПИД и ГХ-МС в качестве растворителей использовали *n*-гексан 99% (Panreac, Испания), толуол х.ч. (Химмед, Москва), *и*-пентан 95% (Panreac, Испания), дихлорметан х.ч. (Химмед, Москва), метанол ос.ч. (Panreac, Испания).

Для работы с ВСК в качестве неподвижной фазы использовали 0,5–2,0 М растворы азотной кислоты. Органические растворители использовались для очистки колонок после проведения экспериментов. Использовали толуол (х.ч.), *о*-ксилол (х.ч.) и ацетон (х.ч.).

Стандартные образцы. Для построения градуировочных графиков (при определении элементов методом ИСП-АЭС) готовили стандартные 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.

Для построения градуировочных графиков (при определении методом ИСП-МС) готовили стандартные растворы разбавлением многоэлементных стандартов ICP-MS-68A Solution A (Al, As, Ba, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Na, V, Zn и др. – 10 мг/л $\pm$ 0.5% в 2%-ной HNO_3) и ICP-MS-68A Solution B (Sb, Mo, Sn, Ti, W и др. – 10 мг/л $\pm$ 0.5% в 2%-ном растворе HNO_3 в Tr–HF буфере).

2.2. Аппаратура и техника эксперимента

2.2.1. Методы анализа

Применяемые методы анализа и способы пробоподготовки для определения состава ТНО приведены в таблице 17.

Таблица 17.

Методы анализа и способы пробоподготовки при определении состава
ТНО

Вид анализа	Метод анализа	Способ пробоподготовки
Элементный состав	ИСП-АЭС	Растворение ТНО в органических растворителях
	ИСП-МС	Автоклавное разложение
		ВСК для выделения металлов из растворов ТНО в 0,5–2,0 М раствор азотной кислоты
Групповой углеводородный состав	ТСХ-ПИД	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

ИСП-АЭС

Для определения микроэлементов использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500 Duo фирмы ThermoScientific с системой ввода ISOMIST.

В процессе работы для достижения более высокой чувствительности и уменьшения влияния матрицы были оптимизированы инструментальные параметры: поток газа носителя, положение горелки, скорость перистальтического насоса и параметры интегрирования.

Для iCAP 6500 Duo фирмы Thermo Scientific с системой ввода ISOMIST мощность, подводимая к плазме, составляла 1250 Вт. Скорости потоков аргона составили: плазмообразующий – 16 л/мин, вспомогательный – 1,0 л/мин, распылительный – 0,15 л/мин. Наблюдение плазмы – аксиальное.

ИСП-МС

Для сравнения результатов элементного состава ТНО проводили определение микроэлементов с использованием спектрометра Agilent 7500с (США). Для оптимизации работы прибора по чувствительности использовали Agilent «Tuning solution», содержащий Li, Y, Ce, Tl, Co (10 мкг/л) в 2%-й HNO₃. Соотношения $^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$ ($^{137}\text{Ba}^{2+} / ^{137}\text{Ba}^+$) минимизированы с целью уменьшения влияния от оксид-ионов (двухзарядных ионов).

Для спектрометра Agilent 7500с мощность, подводимая к плазме, составляла 1500 Вт. Оптимальные скорости потоков аргона составили: плазмообразующий – 15 л/мин, вспомогательный – 0,8 л/мин, распылительный – 1,2 л/мин.

Концентрации элементов (С, мкг/г) в ТНО рассчитывались следующим образом:

$$C = \frac{(A_o - \bar{A}_k) \times V}{m},$$

где A_o – концентрации каждого элемента в анализируемом растворе (мкг/л),

A_k – средняя концентрация каждого элемента в серии контрольных растворов,

V – объем анализируемого раствора, m – масса ТНО (использованная для разложения, растворения в растворителях или пропускания через ВСК).

Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0,3 при измерении содержания этих элементов до 5 пределов обнаружения (ПО) и не превышало 0,15 при измерении содержания >5 ПО.

ГХ-МС

Для определения углеводородного состава использовали газовый хроматограф Agilent 6890N с масс селективным квадрупольным анализатором Agilent 5973N.

Разделение компонентов смеси проводили на капиллярной колонке HP-5ms (Agilent, США) длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. В качестве неподвижной фазы использовали 95%-ный диметилполисилоксан с 5% привитых фенильных групп, нанесенных на стенки капилляра (толщина слоя – 0,52 мкм).

Режим работы газового хроматографа:

газ-носитель – гелий;

скорость газа-носителя – 0,7 мл/мин;

скорость потока газа носителя на сбросе (режим – «split») – 35,8 мл/мин (50:1);

температура инжектора – 250°C;

начальная температура колонки – 35°C, время выдерживания – 10 минут;

скорость подъема температуры – 6°C/мин до 250°C;

время выдерживания при температуре 250°C – 10 минут;

давление газа-носителя гелия (режим анализа – «постоянное давление») – 25,0 кПа;

объем вводимой пробы – 1,0 мкл.

Качественную идентификацию углеводородного состава ТНО проводили в режиме работы масс спектрометра SCAN (сканирование во всем задаваемом диапазоне масс).

Параметры масс-спектрометра:

температура квадруполя – 150°C;

температура источника ионов – 230°C;

устранение эффекта растворителя («solvent delay») – 2,25 мин;

интервал сканируемых масс – 25–450 а.е.м.;

скорость сканирования – 2,36 скан/с;

частота сбора данных – 20 Гц.

Идентификацию компонентного состава ТНО проводили сравнением масс-спектра компонента, присутствующего в пробе, с его библиотечным масс-спектром (базы данных библиотек – NIST-98 и Wiley).

Тонкослойная хроматография (ТСХ)

Для определения группового состава использовали тонкослойный хроматограф в сочетании с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) модели МК-6S фирмы IATROSCAN. В качестве подвижных фаз использовались растворители согласно методу IP 469/01.

Образец – тяжелый нефтяной остаток, растворенный в дихлорметане или толуоле (10 мг/мл).

Объем нанесения – 1 мкл.

Неподвижная фаза –Chromarod® S III.

Бак для проявления –DT-150.

Подвижная фаза/расстояние прохождения:

стадия 1 – гексан 100% (70 мл)/10 см (20°C);

стадия 2 – толуол 100% (70 мл)/6 см (20°C);

стадия 3 – дихлорметан:метанол (67:3 мл)/2,5 см (20°C).

После каждой стадии подвижная фаза удаляется со стержней путем сушки в печи при 70°C в течение 2 мин и 2 мин на воздухе при комнатной температуре.

Условия измерения: водород – 160 мл/мин, воздух – 2,0 л/мин, скорость сканирования – 30 с/проход;

Детектор – ПИД.

Газовая хроматография (ГХ)

Для определения углеводородного состава нефтяных фракций при смешении их в ВСК применяли газовый хроматограф фирмы ThermoFinniganTraceGCUltra 2000.

Режим работы газового хроматографа:

газ-носитель – гелий;

скорость газа-носителя – 0,7 мл/мин;

температура инжектора – 350°C;

начальная температура колонки –25°C, время выдерживания – 2 минуты;

скорость подъема температуры –20°C/мин до 350°C;

время выдерживания при температуре 350°C–25 минут;

давление газа-носителя гелия (режим анализа – «постоянное давление») – 25,0 кПа;

объем вводимой пробы – 1,0 мкл.

2.2.2. Методы пробоподготовки

Вращающиеся спиральные колонки (ВСК)

Для определения элементного состава ТНО на стадии пробоподготовки изучалось применение ВСК.

Эксперименты в ВСК проведены с использованием планетарной центрифуги с горизонтальной осью вращения “Спринг-3М” (производство Института аналитического приборостроения, Санкт-Петербург, Россия) с общим объемом колонки (V_C) 19 мл (рис. 5). Основным элемент ВСК такого типа – тефлоновый капилляр. Перистальтический насос (Masterflex, Великобритания) использовали для прокачивания анализируемого ТНО (подвижной фазы) через ВСК. В качестве неподвижной фазы применяли 0,5–1,0 М раствор HNO_3 . Рабочие параметры планетарной центрифуги приведены в таблице 18.

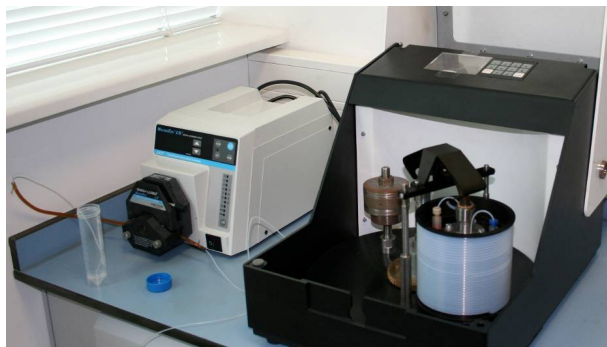


Рисунок 5. Планетарная центрифуга “Спринг-3М”

Таблица 18.

Рабочие параметры планетарной центрифуги

Объем колонки	Удерживаемый в колонке объем неподвижной фазы	Скорость вращения колонки	Соотношение Beta	Скорость прокачивания подв. Фазы	Внутренний диаметр капилляра
$V_C, \text{см}^3$	$V_S, \text{см}^3$	$\omega, \text{об/мин}$	$\beta = r/R$	$F, \text{мл/мин}$	$d, \text{мм}$
19	1–19	750	0,65; 0,4	0,5–1,2	0,8; 1,6

ВСК в неподвижном состоянии заполняли 10 мл 0,5–1,0 М раствора HNO_3 , оставшуюся часть колонки заполняли раствором анализируемого 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 эксперимента (пропускания необходимого объема раствора ТНО) раствор кислоты извлекали из колонки и анализировали с использованием ИСП-АЭС без дополнительных стадий очистки пробы.

Колонку промывали пропусканием равных количеств *о*-ксилола, толуола и ацетона в остановленном режиме.

При изучении возможности применения ВСК для фракционирования сырой нефти применяли ВСК с вертикальной осью вращения.

Эксперименты в ВСК проводились с использованием центрифуги Z513 с вертикальной осью вращения с общим объемом колонки (V_C) 30 мл (рис. 6). Тefлоновый капилляр наматывался на стержень и устанавливался в

центрифугу таким образом, чтобы вращение происходило только вокруг вертикальной оси центрифуги. Перистальтический насос (Masterflex, Великобритания) использовался для заполнения колонки исследуемыми образцами. Рабочие параметры центрифуги с вертикальной осью вращения приведены в таблице 19.



Рисунок 6. ВСК с вертикальной осью вращения

Таблица 19.

Рабочие параметры центрифуги с вертикальной осью вращения

Объем колонки	Скорость вращения колонки	Соотношение Beta	Внутренний диаметр Капилляра
$V_C, \text{ см}^3$	$\omega, \text{ об/мин}$	$\beta = r/R$	$d, \text{ мм}$
30	1500–2000	0,4	1,6

ВСК с вертикальной осью вращения в неподвижном состоянии заполняли двумя нефтяными фракциями, отличающимися физико-химическими свойствами (табл. 16 глава 2), объемом по 13 мл каждой, а между ними помещали объем водной фазы (4 мл 1,0 М раствора HNO_3), которая служила барьером для первоначального смешения нефтяных фракций. Затем колонку приводили в движение и вращали с постоянной скоростью ω в течение 1 часа. По окончании вращения отбирали пробы из «хвостовой» и «головной» части ВСК и анализировали углеводородный состав нефтяных фракций методом газовой хроматографии (ThermoFinniganTraceGCUltra 2000 (SimDist)).

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 с 10 мл HNO_3 ос.ч. (Merck, Германия) нагревали в закрытых тefлоновых емкостях (общее время нагрева образцов в автоклавах – 4 ч (1 ч – 160°C, 1 ч – 180°C, 2 ч – 200°C), затем охлаждали и разбавляли деионизированной водой до 50 мл. Полученные растворы использовали для анализа с помощью ИСП-МС. В качестве внутреннего стандарта применяли In.

Способ растворения ТНО различными растворителями с помощью шейкера и аппарата Сокслет.

Образцы ТНО разогревали в сушильном шкафу при 100°C. Навеску массой 1 г переносили в колбу объемом 100 мл, добавляли 10, 30 и 60 мл растворителя (толуол, *о*-ксилол, *н*-гексан, *и*-пентан, дихлорметан), закрывали притертой крышкой и тщательно перемешивали на шейкере в течение 5–15 минут (в зависимости от вязкости образца). При использовании аппарата Сокслет навеску массой 1 г переносили на бумажный фильтр «белая лента». Из бумажного фильтра с образцом делали гильзу и помещали в аппарат Сокслет. В круглодонную колбу объемом 250 мл со шлифом вносили с помощью мерного цилиндра 30 или 60 мл растворителя (толуол, *о*-ксилол, *н*-гексан, *и*-пентан, дихлорметан). К аппарату Сокслет подсоединяли обратный холодильник и круглодонную колбу. Процесс растворения парами растворителя в аппарате Сокслет проводили 30–90 минут в зависимости от вязкости образцов. Полноту эксперимента контролировали по полному обесцвечиванию раствора в экстракционной камере аппарата Сокслет. После завершения процесса растворения образца парами растворителя смесь переливали в колбу объемом 100 мл и закрывали притертой пробкой.

Намагничивание образцов постоянным магнитным полем

Для намагничивания образцов использовали импульсную намагничивающую установку МО-919 (ОАО «АКБ «Якорь», Россия). Структурная схема установки намагничивания представлена на рисунке 7.

Образцы в виде ампул заполняются исследуемым веществом и помещаются в установку МО-919. Управляемое магнитное поле формируется в многополюсном индукторе, обеспечивающем определенную его конфигурацию, куда помещается испытуемый образец. Намагничивающее поле кратковременное. Ряд использованных в экспериментах индукторов и характеристики воздействия представлены на рисунке 8 и таблице 20.

Минимальную продолжительность импульса Δt , при котором весь объем образца пронизывается магнитным полем, определяем по следующему выражению:

$$\Delta t = 6,4\rho \frac{B}{H} D^2 \cdot 10^{-9} c,$$

где B – индукция в образце, Тл;

H – напряженность намагничивающего поля, кА/м;

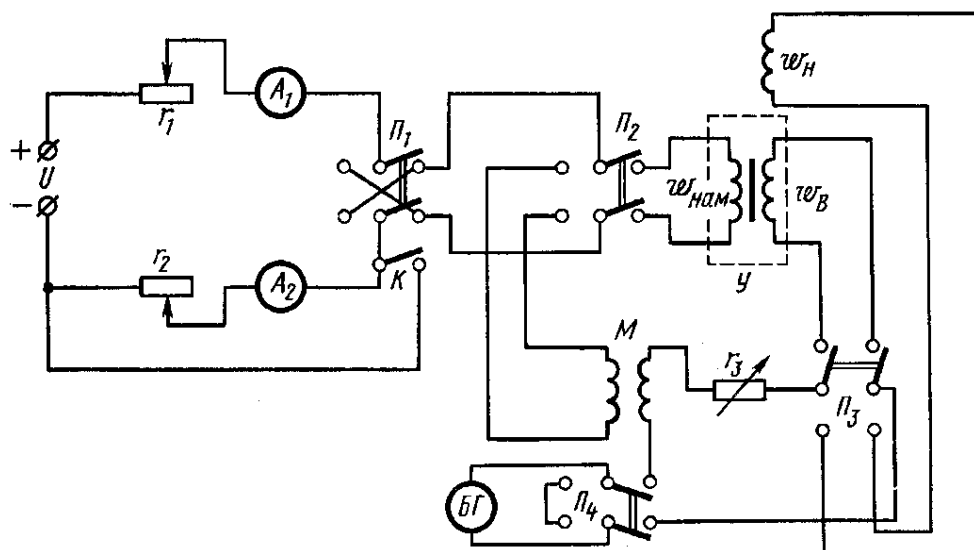
ρ – удельная проводимость образца, Ом⁻¹,

D – эффективный диаметр образца, м.

Общий вид оборудования представлен на рисунке 9.

Установка позволяет создавать напряженность намагничивающего поля величиной порядка 10^2 – $5 \cdot 10^3$ кА/м.

На стадии пробоподготовки применяли также ультразвуковую ванну фирмы ELMASONIC и рентгеновский аппарат РАП-200-5 с рентгеновской трубкой 0,7 БПМ 3-200. Время воздействия – 5 мин, доза излучения 40 Р (0,4 Дж/кг).

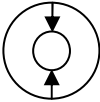
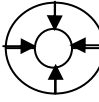
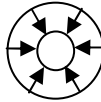
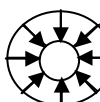


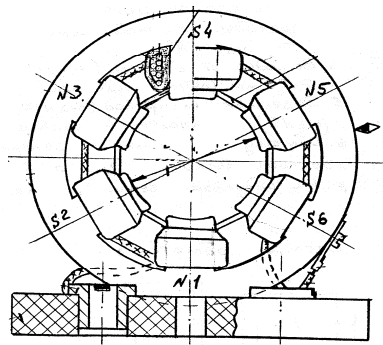
Y - намагничивающее устройство (индуктор); $\omega_{\text{нам}}$ - намагничивающая обмотка, наносимая непосредственно на образец в случае кольцевых образцов или предусматриваемая в намагничивающем устройстве; ω_B - измерительная обмотка для измерения магнитной индукции; ω_H — измерительная катушка для измерения напряженности поля; БГ - баллистический гальванометр; M - образцовая катушка взаимной индуктивности для градуировки гальванометра; Π_1 - переключатель направления намагничивающего тока; Π_2 — переключатель для включения катушки взаимной индуктивности (при градуировке гальванометра); Π_3 - переключатель баллистического гальванометра из цепи для измерения B в цепь для измерения H ; Π_4 - переключатель для выключения и короткого замыкания гальванометра; K - ключ для закорачивания цепи, содержащей A_2 и r_2 ; r_3 - сопротивление для изменения чувствительности гальванометра; V — источник постоянного тока

Рисунок 7. Структурная схема установки намагничивания

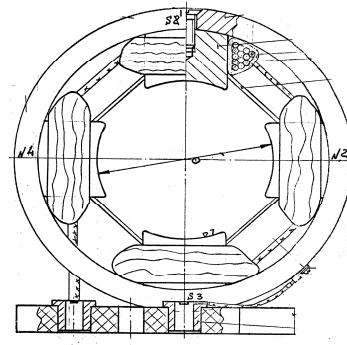
Таблица 19.

Характеристики магнитного воздействия

Индукция	Время импульса,	Тип магнитного поля (кол-во полюсов)					
		(2)	(4)	(6)	(8)	(10)	(12)
1,2 Тл	30 мкс						
		Магнитное поле неравномерно охватывает образец	Магнитное поле равномерно охватывает образец	Магнитное поле равномерно охватывает образец, но согласно принципу суперпозиции относительно полюсов компенсируют друг друга, в результате суммарная магнитная индукция уменьшается	Магнитное поле равномерно охватывает образец, но согласно принципу суперпозиции относительно полюсов компенсируют друг друга, в результате суммарная магнитная индукция уменьшается	Магнитное поле равномерно охватывает образец, но согласно принципу суперпозиции относительно полюсов компенсируют друг друга, в результате суммарная магнитная индукция уменьшается	Магнитное поле равномерно охватывает образец, но согласно принципу суперпозиции относительно полюсов компенсируют друг друга, в результате суммарная магнитная индукция уменьшается



а) Шестиполюсный индуктор



б) Четырехполюсный индуктор

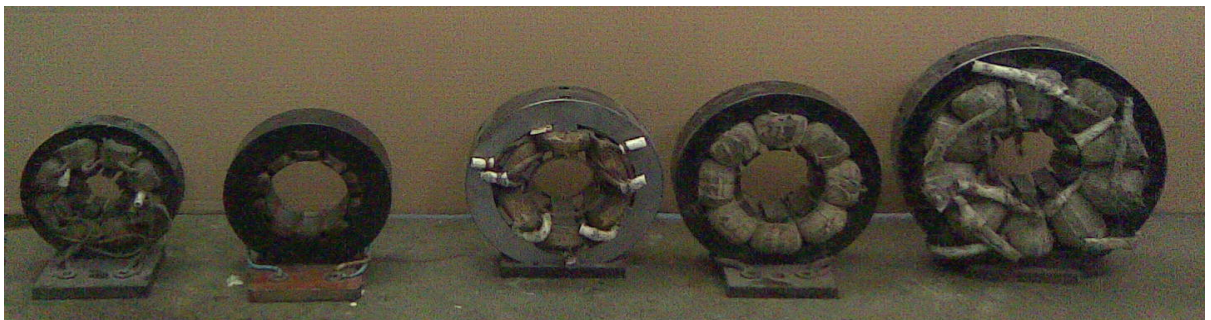


Рисунок 8. Конструкция индукторов

в) Вид индукторов

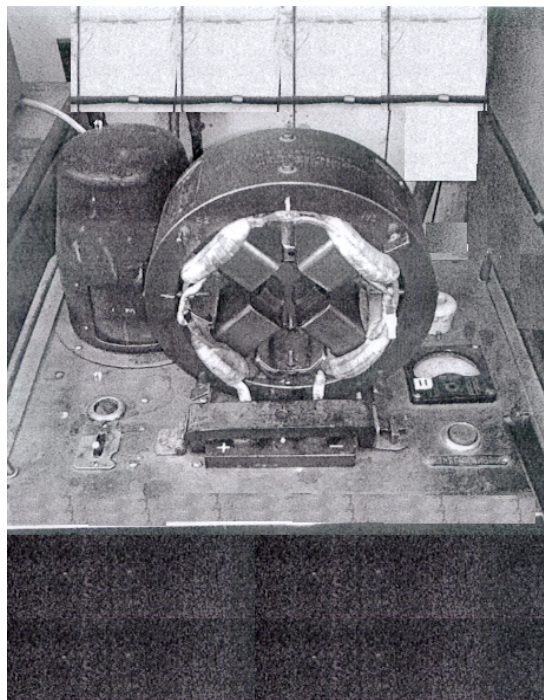


Рисунок 9. Общий вид установки намагничивания

ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ТНО

Известно, что в ходе переработки нефти в ТНО скапливается большая часть металлов, находящихся в нефти. По содержанию таких металлов как никель, железо, ванадий ТНО могут рассматриваться в качестве альтернативы среднеобогатенным рудам, являющимся сырьем для получения металлов. Кроме того, для вовлечения ТНО в глубокую переработку необходимо знать содержание микроэлементов, поскольку большинство из них оказывает значительное влияние на технологические процессы переработки, вызывая отравление катализаторов, коррозию оборудования и ухудшая свойства товарных нефтепродуктов.

В работе определялись элементы, контролируемые в процессе нефтепереработки, относящиеся к каталитическим ядам и обладающие коррозионными свойствами (Na, Ca, Mg, Mn, Cr, Fe, Zn, Ba, Pb, Al, Si). Определение V и Ni необходимо для идентификации района происхождения ТНО.

Перечисленные обстоятельства обуславливают интерес к изучению микроэлементного состава ТНО.

Для выбора способа пробоподготовки ТНО перед инструментальным анализом методом ИСП-АЭС были изучены существующие способы пробоподготовки для нефти и нефтепродуктов. Как следует из литературного обзора, в качестве пробоподготовки при определении элементного состава нефти и нефтепродуктов в основном применяют: озоление в пламени, кислотное разложение или разбавление легкими органическими растворителями.

Известен способ атомного спектрального анализа органических жидкостей на содержание примесей элементов, заключающийся в сухом озолении образца органической жидкости, дальнейшем растворении полученной золы в минеральных кислотах и анализе полученного раствора [236]. Недостатком этого способа являются возможные потери определяемых элементов

вследствие летучести и адсорбции на стенках тигля, а также длительность и трудоемкость операции озоления. Для анализа нефти и масел в качестве пробоподготовки применяется автоклавное или микроволновое разложение, а также разложение при помощи ультразвука [237]. Недостатком этого способа являются малые навески образцов, возможно неполное растворение и внесение примесей из материала автоклава.

Известен способ определения элементного состава смазочных масел методом ИСП-АЭС с применением на стадии пробоподготовки растворения проб в керосине [238]. Растворение ТНО органическими растворителями или их смесями на стадии пробоподготовки выглядит привлекательным, поскольку является наиболее простым и быстрым способом и позволяет реализовать прямое определение микроэлементов в ТНО методом ИСП-АЭС.

3.1. Анализ ТНО методом ИСП-АЭС путем прямого ввода раствора ТНО в органическом растворителе

В работах, опубликованных в начале 70-х годов прошлого века, имеются данные об определении металлов в растворах органических веществ методом ИСП-АЭС [239–241]. Основная проблема заключалась в нестабильности плазменного разряда при введении в него большинства органических растворителей, например, этанола, четыреххлористого углерода, толуола. В большинстве случаев из-за возникающих инструментальных сложностей исследователи отказывались от прямого анализа органических растворов и проводили определение элементов в водных растворах после минерализации, рекстракции и отгонки растворителя.

Современные приборы для реализации метода ИСП-АЭС позволяют варьировать рабочие параметры в широком диапазоне.

Целью данной работы является исследование возможности использования прямого ввода раствора ТНО в органическом растворителе в спектрометр

путем выбора оптимального режима работы прибора и подбора органического растворителя.

При выборе растворителя для ТНО исходили из следующих требований к органическим растворителям: универсальность (полученный раствор должен подходить не только для анализа методом ИСП-АЭС, но и для методов ГХ-МС и ТСХ-ПВД), доступность и невысокая стоимость, высокая растворимость в них ТНО. Перечисленным требованиям наиболее удовлетворяют толуол и *о*-ксилол. Гексан, *и*-пентан и дихлорметан, которые также используются для растворения, были исключены из списка, поскольку при растворении в них ТНО выпадает осадок – асфальтены, содержащие металлы, являющиеся объектом определения.

При подборе условий стабильной работы атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6500DUO с выбранными растворителями контролировали следующие параметры:

1. Устойчивость плазмы при введении в нее аэрозоля чистого растворителя (ИСП должна быть стабильна и плазменный факел должен был иметь ровное однородное свечение).
2. Величину фонового сигнала каждой аналитической линии исследуемых элементов ($I_{\text{ф}}$).
3. Относительное стандартное отклонение S_r , характеризующее сходимость величин аналитического сигнала для каждого из исследуемых элементов ($I_{\text{л}} = I_{\text{л+ф}} - I_{\text{ф}}$).
4. Предел обнаружения каждого из определяемых элементов (ПО).

Подбор условий работы прибора, обеспечивающих стабильность ИСП, получали, вводя в ИСП чистые растворители. Исследовалось влияние следующих параметров: скорость потока транспортирующего газа, скорость потока охлаждающего газа, скорость потока плазмообразующего газа, температура охлаждения растворителя.

Величину фонового сигнала измеряли при введении чистого растворителя. Для определения величины S_r и ПО анализировали растворы содержащие

аликвотные части металлоорганического образца сравнения S-21 фирмы «Коностан». Величины S_r и ПО определяли для элементов, содержащихся в образце сравнения S-21, по результатам 4-х параллельных измерений для 4-х уровней концентраций элементов, чтобы охватить весь интервал значений I_L элементов.

Известно, что при попадании паров органических растворителей в плазму возможно искажение результатов измерений за счет интенсивных линий углеродсодержащих ионов C_2^+ , CO_2^+ и ArC^+ . Для подавления данного эффекта необходимо уменьшить давление паров органических растворителей. Для этого органические растворители охлаждали с применением системы ввода ISOMIST. При введении в ИСП аэрозоля чистого *o*-ксилола, охлажденного до 2°C, плазма была стабильна, а плазменный факел имел однородное свечение. При введении в ИСП толуола плазма гасла из-за попадания в нее большой массы этого растворителя вследствие высокого давления его насыщенных паров. Для стабильной работы ИСП с толуолом было применено охлаждение распылительной камеры до 0°C, однако плазменный факел имел неоднородное свечение, что подтверждает результаты, описанные ранее в работах [242, 243]. При дальнейшем охлаждении распылительной камеры до минус 5°C стабильность ИСП сохранялась, а свечение плазменного факела стало однородным. Таким образом, были подобраны параметры прибора, позволяющие вводить в плазму толуол и соответственно растворы ТНО в толуоле.

Для получения градуировочных графиков в спектрометр вводили растворы металлоорганических соединений в толуоле и *o*-ксилоле. Полученные градуировочные графики, измеренные значения фоновых сигналов и сходимости S_r для 19 элементов с использованием двух растворителей были применены для расчетов пределов обнаружения элементов (табл. 21). Расчет пределов обнаружения ПО, проводили по формуле [244]:

$$ПО = k \times C_{\phi} \times S_r,$$

где $k=2$ для доверительной вероятности $P=0,95$;

C_{ϕ} – эквивалентная фоновая концентрация, соответствующая $I_{\phi}=2 \cdot I_{\phi}$.

Значения S_r , характеризующие сходимость результатов измерений I_{ϕ} элементов (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn), составляли 0,002–0,02, в основном – 0,01.

Из приведенных результатов (табл. 21) видно, что наименьшие ПО были получены при использовании в качестве растворителя *o*-ксилола. Более высокие ПО при использовании толуола возможно связаны с большим поступлением аналита в зону измерения из-за большей летучести растворителя.

Таблица 21.

Пределы обнаружения элементов в органических растворителях при прямом анализе методом ИСП-АЭС ($P=0,95$)

Элемент	λ , нм	Тип линии	Пределы обнаружения, мг/л	
			Растворитель	
			Толуол	<i>o</i> -ксилол
Ag	328,068	I	0,0156	0,0060
Al	308,215	I	0,0155	0,0302
Ba	455,403	II	0,0004	0,0003
Ca	317,930	II	0,0011	0,0010
Cd	228,802	I	0,0069	0,0040
Cr	357,869	I	0,0119	0,0050
Cu	324,754	I	0,0100	0,0080
Fe	259,940	II	0,0104	0,0040
Mg	279,553	II	0,0004	0,0002
Mn	257,610	II	0,0019	0,0008
Mo	204,598	II	0,0105	0,0090
Na	818,326	I	0,0008	0,0010
Ni	221,647	II	0,0075	0,0022
Pb	283,307	I	0,0062	0,0057
Si	212,412	I	0,0043	0,0057
Sn	283,999	I	0,0049	0,0047
Ti	334,941	II	0,0030	0,0020
V	309,311	II	0,0053	0,0030
Zn	213,856	I	0,0080	0,0030

Методом ИСП-АЭС проводились анализы растворов ТНО Шпаковской нефти в *o*-ксилоле и толуоле с различной концентрацией ТНО (33 мг/мл; 17

мг/мл, 11 мг/мл). Растворы ТНО вводили в ИСП и измеряли величину аналитического сигнала для каждого из исследуемых элементов. Растворы ТНО в органических растворителях готовились с использованием шейкера и аппарата Сокслета (растворение парами растворителя). Как видно из таблицы 22, результаты определения элементного состава, полученные для растворов, приготовленных в шейкере и аппарате Сокслета, совпадают, однако время приготовления раствора в шейкере значительно меньше, чем для приготовления растворов в аппарате Сокслета. Поэтому для минимизации времени пробоподготовки в дальнейшем растворы для исследований готовили в шейкере. Кроме того, применение шейкера позволяет одновременно растворять несколько образцов ТНО.

Таблица 22.

Результаты определения элементов в растворах ТНО (17 мг/мл) Шпаковской нефти в толуоле и *o*-ксилоле методом ИСП-АЭС (мг/кг) при использовании разных способов растворения

($n=3$, $P=0,95$)

Элемент	λ , нм	Раствор ТНО в толуоле		Раствор ТНО в <i>o</i> -ксилоле	
		аппарат Сокслета	Шейкер	аппарат Сокслета	шейкер
Mg	279,553	0,3±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1
Al	308,215	3,8±0,9	3,5±0,8	2,7±0,5	3,0±0,6
Ca	317,930	1,0±0,3	0,8±0,2	1,0±0,2	0,9±0,3
V	309,311	90±3	91±4	64±3	66±4
Ni	221,647	30±5	28±6	22±3	22±3
Zn	213,856	2,0±0,4	1,7±0,3	1,0±0,2	0,8±0,3
Время анализа, мин		90	15	90	15

Для выбора аналитических линий элементов, свободных от спектральных помех, изучались спектры органических растворителей. В работе [242] были найдены линии следующих молекулярных образований:

$CN \geq C_2 \geq CS > OH > NO(\gamma) > CH > NH \geq CCl$, расположенные в порядке уменьшения интенсивностей. Область 190–300 нм в значительной степени свободна от спектральных помех со стороны органических растворителей, здесь присутствуют слабые NO-полосы с центрами при 204,7; 215,49; 226,94; 237,02; 259,57 и 272,22 нм. По сравнению с водными растворами значительно ухудшаются ПО тех элементов, аналитические линии которых находятся в области широких атомных линий углерода с длинами волн 193,09; 199,36 и 247,86 нм и полосы C_2 Маликена с центром 232,0 нм. В области спектра с длиной волны более 350 нм, где сосредоточены наиболее чувствительные линии большинства лантанидов, возможны спектральные помехи со стороны CN-полос, C_2 и аргоновых линий. С помощью таблиц спектральных линий и базы данных атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6500DUO выбирали чувствительные линии элементов. Спектры *o*-ксилола, толуола и образцов ТНО снимали в области 190–345 нм и выбирали участки спектра, свободные от углеродсодержащих молекулярных полос и аргоновых линий. Например, в спектре толуола присутствие полосы C_2 Маликена не позволяло использовать для Ni чувствительную линию 231,604 нм, так как она попадала на эту полосу, и при низких концентрациях Ni в образце выделить сигнал на уровне фона было бы весьма затруднительно. Для определения Ni была выбрана линия 221,647 нм. Выбранные аналитические линии элементов, а также ПО, полученные для этих линий, приведены в таблице 23.

При определении элементного состава ТНО чувствительность инструментального определения элементов незначительно зависела от концентрации ТНО в растворе: с уменьшением концентрации ТНО чувствительность для некоторых элементов незначительно увеличивалась. В таблице 24 в качестве примера приведены результаты определения содержаний Ni, V и Fe. Обнаружено, что с уменьшением концентрации ТНО уменьшается образование нагара (осадка) на горелке. Поэтому для дальнейших

экспериментов использовали растворы с концентрацией ТНО не более 17 мг/мл.

Таблица 23.

Пределы обнаружения и аналитические линии элементов при анализе растворов ТНО методом ИСП-АЭС (P=0,95)

Элемент	λ , нм	Тип линии	Предел обнаружения, мг/кг	
			толуол	о-ксилол
Ag	328,068	I	0,935	0,360
Al	308,215	I	0,928	1,810
Ba	455,403	II	0,022	0,018
Ca	317,930	II	0,066	0,060
Cd	228,802	I	0,411	0,241
Cr	357,869	I	0,714	0,300
Cu	324,754	I	0,601	0,480
Fe	259,940	II	0,624	0,241
Mg	279,553	II	0,026	0,012
Mn	257,610	II	0,112	0,048
Mo	204,598	II	0,633	0,541
Na	818,326	I	0,045	0,060
Ni	221,647	II	0,450	0,132
Pb	283,307	I	0,373	0,342
Si	212,412	I	0,255	0,343
Sn	283,999	I	0,291	0,284
Ti	334,941	II	0,180	0,120
V	309,311	II	0,318	0,181
Zn	213,856	I	0,479	0,180

Таблица 24.

Аналитические сигналы спектрометра для Ni, V, Fe в зависимости от концентрации ТНО в растворе

Концентрация раствора ТНО, мг/мл	Растворитель	Аналитический сигнал спектрометра в пересчете на 1 мг/мл, Имп/с		
		V	Fe	Ni
33	толуол	2500	1800	820
	<i>o</i> -ксилол	2200	1300	1730
17	толуол	2600	2400	950
	<i>o</i> -ксилол	2200	2500	1750
11	толуол	2800	4800	960
	<i>o</i> -ксилол	2600	5300	2020

Для выбора оптимальных условий анализа органических растворов изучали влияние различных параметров спектрометра на отношение I_L/I_F и его составляющих I_L и I_F , варьируя параметры попарно. Одновременно изменяли мощность W в диапазоне 1,00–1,50 кВт и скорость потока охлаждающего газа $V_{охл}$ (12–20 л/мин), так как оба эти параметра определяют температуру разряда ИСП. В результате оказалось, что эти два параметра значимого влияния на отношение I_L/I_F не имели, оно незначительно увеличивалось при уменьшении W и увеличении $V_{охл}$. Наиболее критичным параметром плазмы является скорость потока аргона через распылитель (V_p л/мин). Незначительные изменения этого параметра приводили к изменению интенсивностей аналитических линий в 2 раза. Уменьшение скорости потока распыляющего газа и уменьшение скорости подачи раствора приводили к увеличению отношения I_L/I_F , поскольку при таких условиях создаются капли с малыми значениями среднего диаметра. В результате были выбраны следующие условия анализа ТНО на спектрометре iCAP 6500DUO: $W=1,25$ кВт; скорость потока плазмообразующего газа $V_{п}=16,0$ л/мин; скорость вспомогательного потока – 1,0 л/мин; скорость распылительного потока $V_p=0,15$ л/мин; расход раствора при введении в ИСП $V_p=0,5$ мл/мин.

Проверку правильности результатов анализа проводили методом добавок. Добавки определяемых элементов вводили в ТНО, используя стандартный раствор Коностан S-21. В качестве примера в таблице 25 приведены результаты определения элементного состава ТНО Самарской нефти, полученные для раствора ТНО в толуоле с концентрацией 17 мг/мл. Как видно из таблицы, измеренные концентрации соответствуют введенным, что свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей.

Таблица 25.

Проверка правильности результатов анализа ТНО Самарской нефти
методом добавок (концентрация ТНО в толуоле 17 мг/мл)
(n=3, P=0,95)

Элемент	Концентрация, мг/л			
	Исходная (предварительно определенная)	Добавленная	Суммарная	Измеренная
Ca	0,24	0,25	0,49	0,50±0,02
		1,20	1,44	1,54±0,2
		3,50	3,74	3,44±0,4
Fe	0,19	0,25	0,44	0,42±0,02
		1,20	1,39	1,39±0,2
		3,50	3,69	3,79±0,4
Ni	1,00	0,25	1,25	1,25±0,02
		1,20	2,20	2,30±0,2
		3,50	4,50	4,40±0,4
V	2,50	0,25	2,75	2,74±0,02
		1,20	3,70	3,70±0,2
		3,50	6,00	5,90±0,4
Zn	0,05	0,25	0,30	0,29±0,02
		1,20	1,25	1,25±0,2
		3,50	3,55	3,25±0,4

Ввиду отсутствия стандартных образцов ТНО с известным элементным составом для оценки полученных результатов анализа ТНО методом ИСП-АЭС с прямым вводом раствора ТНО использовали альтернативный метод ИСП-МС с автоклавным разложением на стадии пробоподготовки. Известно, что

автоклавное разложение образцов нефтяного происхождения позволяет практически полностью разложить органическую фазу за один этап разложения [245].

В таблице 26 приведены сравнительные результаты анализа ТНО трех нефтей (Самарской, Шпаковской и Черниговской) методами ИСП-АЭС при прямом вводе растворов образцов ТНО в *o*-ксилоле и толуоле 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. Более высокое содержание металлов, наблюдаемое при использовании растворов ТНО в толуоле, вероятно связано с матричными влияниями, приводящими к усилению спектрального сигнала. При анализе растворов ТНО методом ИСП-АЭС в отличие от анализа ТНО методом ИСП-МС с автоклавным разложением не удалось определить Сг и Рb, 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 с вводом раствора ТНО в *o*-ксилоле и толуоле и ИСП-МС с автоклавным разложением, сопоставимы.

Как видно из анализа таблицы 26, элементный состав различных ТНО сильно отличается в зависимости от региона происхождения нефти (Самарского, Шпаковского и Черниговского).

Таблица 26.

Сравнительные результаты определения элементов в 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-МС/ автоклав	ИСП-АЭС		ИСП-МС/ автоклав	ИСП-АЭС		ИСП-МС/ автоклав
	толуол	о-ксилол	автоклав	образец/ толуол	образец/ о-ксилол		образец/ толуол	образец/ о-ксилол		образец/ толуол	образец/ о-ксилол	
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

Среди микроэлементов, входящих в состав нефти, ванадий имеет особое значение при геохимических обобщениях и рассматривается в литературе, как правило, в сопоставлении с другими металлами, в первую очередь с никелем. Именно ванадий и никель представляют собой уникальную пару элементов, образующих в нефти металлопорфириновые хелатные комплексы. Кроме того, следует отметить, что в нефтях ванадия и никеля содержится значительно больше, чем остальных металлов, и в основном данные металлы накапливаются в ТНО при переработке нефти.

Многочисленные исследования элементного состава нефтей различного происхождения [246–248] установили, что отношение концентраций элементов V/Ni прежде всего зависит от возраста нефти. В целом прослеживается тенденция уменьшения этого показателя от палеозойских нефтей к кайнозойским. Так, на основании изучения разновозрастных нефтей [248] делается вывод, что величина отношения V/Ni для палеозойских нефтей чаще всего превышает 1,0, а для мезокайнозойских и кайнозойских — не достигает единицы. Наблюдаемая тенденция понижения величин отношения V/Ni от древних нефтей к молодым и граничное значение этого показателя между палеозойскими и мезокайнозойскими нефтями, равное единице, имеют глобальное распространение.

Была проведена сравнительная оценка полученных нами данных о содержании ванадия и никеля в ТНО Самарского и Шпаковского происхождения со справочными данными о свойствах соответствующих нефтей [246]. Как видно из таблицы 27, наблюдается хорошее соответствие результатов определения ванадия и никеля в нефти (справочные данные) и ее ТНО (экспериментальные данные).

По соотношению ванадийпорфиринов к никельпорфиринам в ТНО можно определить тип нефти, к которой принадлежит данный ТНО [248]. В высокосернистых нефтях большая часть порфиринов представлена ванадиловыми комплексами, а в моносернистых нефтях обычно преобладают никельпорфирины. Таким образом, по содержанию микроэлементов в ТНО можно определить район происхождения нефти, из которой он был получен.

Таблица 27.

Сравнительная оценка результатов определения V и Ni в ТНО Самарской и Шпаковской нефти со справочными данными по содержанию в соответствующей нефти [219]

Элемент	Концентрация, мг/кг			
	ТНО Самарской нефти		ТНО Шпаковской нефти	
	Экспериментально полученные	Справочные	Экспериментально полученные	Справочные
V	147	134	66	60
Ni	52	40	22	20

Полученные результаты показывают возможность проведения анализа ТНО методом ИСП-АЭС, используя прямой ввод растворов в *о*-ксилоле или в толуоле. Определение элементов в пробе, включая стадию пробоподготовки, выполняется за время, не превышающее 30-40 минут, тогда как стандартный метод с автоклавным разложением занимает не менее часа. Разработанный метод позволяет за короткое время определить большинство элементов в ТНО, а также может использоваться для анализа других высоковязких фракций нефти.

3.2. Анализ ТНО при использовании на стадии пробоподготовки ВСК

В литературном обзоре отмечалось, что ВСК позволяют реализовать процесс многоступенчатой экстракции. Для решения наших задач в качестве неподвижной используется водная фаза, а анализируемый образец (раствор ТНО в органическом растворителе) прокачивается через колонку в качестве подвижной фазы. Удерживание образца в ВСК, характеризующееся фактором удерживания S_f (отношение объема удерживаемой неподвижной фазы к общему объему колонки), зависит от конструкционных и рабочих параметров

планетарной центрифуги и физико-химических свойств жидкостных двухфазных систем, используемых для проведения экспериментов [185, 249–268]. В работе [170] изучены зависимости удерживания систем нефть/нефтепродукт–водная фаза от конструкционных и рабочих параметров ВСК, а также от физико-химических свойств самих образцов. Возможность применения ВСК для определения элементного состава ТНО ранее не изучалась.

Ранее были определены пограничные условия применения ВСК в зависимости от вязкости и плотности фаз [170].

Так при $\Delta\rho=0,109 \text{ г/см}^3$ и $\Delta\eta=25,6 \text{ мм}^2/\text{с}$ фактор удерживания $S_f=0$;

$\Delta\rho>0,210 \text{ г/см}^3$ и $\Delta\eta<0,470 \text{ мм}^2/\text{с}$ фактор удерживания $S_f>0,9$.

В нашем случае при разбавлении ТНО растворителями достигались данные условия, что обеспечило возможность применения ВСК для анализа.

3.2.1. Изучение поведения системы в ВСК

Для выбора конструкционных и рабочих параметров ВСК нами были изучены зависимости удерживания неподвижной фазы в колонке от ее диаметра (0,8 и 1,6 мм) при варьировании скорости вращения колонки и скорости прокачивания подвижной фазы.

При использовании ВСК с диаметром капилляра 0,8 мм не удавалось удержать в колонке неподвижную фазу. При варьировании скорости прокачивания подвижной фазы (0,5–1,2 мл/мин), скорости вращения колонки (200–1000 об/мин) и при увеличении разбавления ТНО растворителями до 1:90 неподвижная фаза выходила из колонки во время эксперимента. При использовании ВСК с диаметром капилляра 1,6 мм получено стабильное удерживание неподвижной фазы.

Были изучены зависимости удерживания неподвижной фазы в колонке от скорости вращения колонки в диапазоне 200–1000 об/мин. При скоростях вращения $\omega < 600$ об/мин наблюдалось образование эмульсий с неподвижной

фазой, что понижает значения коэффициента удерживания. Более высокие скорости ($\omega > 800$ об/мин) приводили к вымыванию неподвижной фазы. Полученные результаты согласуются с литературными данными [170]. В дальнейшем для проведения экспериментов в ВСК использовали скорость вращения $\omega = 750$ об/мин, что позволяло добиться высоких значений S_f и избегать образования эмульсий. Изучено влияние скорости прокачивания подвижной фазы на удерживание системы в ВСК. При изменении скорости прокачивания подвижной фазы от 0,5 до 1,0 мл/мин неподвижная фаза удерживалась в колонке, при дальнейшем увеличении скорости прокачивания неподвижная фаза извлекалась из колонки.

3.2.2. Разработка способа пробоподготовки

Для выбора оптимальных экстракционных условий в ВСК была изучена полнота извлечения микроэлементов растворами HNO_3 различной концентрации (0,5; 1,0 и 2,0 М), используемыми в качестве неподвижной фазы, при постоянном объеме подвижной фазы ($V_m = 60$ мл). В таблице 28 и 29 приведены результаты ИСП-МС и ИСП-АЭС определения микроэлементов в растворах ТНО Черниговской нефти в толуоле и *o*-ксилоле. Применение в качестве неподвижной фазы растворов именно HNO_3 обусловлено хорошей экстракцией ими различных элементов, а также минимизацией спектральных интерференций.

Таблица 28.

Влияние концентрации HNO_3 на полноту извлечения элементов в ВСК из растворов ТНО Черниговской нефти в толуоле и *о*-ксилоле (метод анализа – ИСП-МС, концентрация ТНО в растворе 17 мг/мл)

Изотоп/ Элемент	ПО, мг/кг	Концентрация, мг/кг					
		0,5 МННО ₃		1,0 МННО ₃		2,0 МННО ₃	
		толуол	<i>о</i> -ксилол	толуол	<i>о</i> -ксилол	Толуол	<i>о</i> -ксилол
²⁷ Al	0,269	<ПО	<ПО	2,8±0,6	3,4±0,8	3,0±0,6	3,3±0,6
⁵¹ V	0,015	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
⁵³ Cr	0,013	0,4±0,1	0,4±0,1	0,8±0,3	0,7±0,2	0,8±0,2	0,8±0,2
⁵⁹ Co	0,060	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
⁶⁰ Ni	0,045	<ПО	<ПО	0,6±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1	0,6±0,1
⁶³ Cu	0,120	<ПО	<ПО	0,5±0,1	0,9±0,4	0,6±0,1	0,9±0,4
⁶⁶ Zn	0,085	<ПО	<ПО	2,2±0,5	1,8±0,5	2,3±0,5	2,0±0,5
²⁰⁸ Pb	0,060	<ПО	<ПО	0,2±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1

Таблица 29.

Влияние концентрации HNO_3 на полноту извлечения элементов в ВСК из растворов ТНО Черниговской нефти в толуоле и *о*-ксилоле (метод анализа – ИСП-АЭС, концентрация ТНО в растворе 17 мг/мл)

Элемент	ПО, мг/кг	Концентрация, мг/кг					
		0,5 МННО ₃		1,0 МННО ₃		2,0 МННО ₃	
		толуол	<i>о</i> -ксилол	толуол	<i>о</i> -ксилол	толуол	<i>о</i> -ксилол
Na	0,012	2,0±0,5	2,0±0,5	4,1±0,6	4,0±0,6	4,2±0,6	4,1±0,6
Al	0,307	<ПО	<ПО	2,5±0,5	3,0±0,5	2,5±0,5	3,0±0,5
Ni	0,030	<ПО	<ПО	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1
Ca	0,020	<ПО	<ПО	1,7±0,5	1,6±0,5	1,8±0,6	1,6±0,4
Mn	0,029	<ПО	<ПО	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1
Fe	0,062	9,1±1,4	7,3±1,2	19±3	17±3	18±4	16±3
Cu	0,071	0,2±0,1	0,6±0,3	0,5±0,1	0,8±0,3	0,5±0,1	0,8±0,3
Zn	0,023	<ПО	<ПО	1,8±0,5	1,5±0,4	1,9±0,6	1,7±0,5
Sr	0,068	<ПО	<ПО	1,1±0,3	1,0±0,2	1,1±0,4	1,0±0,3
Cd	0,034	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Ba	0,015	<ПО	<ПО	2,2±0,5	2,1±0,5	2,3±0,6	2,2±0,5
Pb	0,155	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Cr	0,023	<ПО	<ПО	0,8±0,2	0,7±0,1	0,8±0,2	0,7±0,1
Sn	0,032	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
V	0,049	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО

Из анализа таблиц видно, что результаты ИСП-МС и ИСП-АЭС определения ряда элементов очень близки. При этом необходимо учесть, что содержания железа, натрия, кальция, кремния определить методом ИСП-МС без использования реакционных ячеек невозможно из-за интерференций. В данном случае для определения содержания данных элементов предпочтительней использовать метод ИСП-АЭС. Обратная ситуация наблюдается при определении содержания Рb, который из-за отсутствия интерференций и более низких ПО предпочтительней определять методом ИСП-МС. Наблюдается заметное увеличение степени извлечения всех металлов при переходе от 0,5 к 1,0 и 2,0 М кислоте. Причем при использовании 0,5 М кислоты содержание большинства металлов (например Mn, Ni, Cu, Zn) находятся ниже ПО методов; переход к 1,0 и 2,0 М растворам позволяет определить содержания указанных элементов. На основании полученных экспериментальных данных для извлечения металлов из растворов ТНО в дальнейших экспериментах с ВСК использовали 1,0 М раствор HNO_3 .

Было изучено влияние концентрации ТНО в разных растворителях (толуол, *о*-ксилол) на определяемые концентрации микроэлементов при использовании на стадии пробоподготовки ВСК. В таблицах 30 и 31 представлены результаты определения элементного состава ТНО Черниговской нефти методами ИСП-МС и ИСП-АЭС при пропускании через колонку растворов ТНО с концентрацией 33, 17 и 11 мг/мл. Из таблиц видно, что при уменьшении концентрации ТНО в различных растворителях получают более высокие содержания элементов в кислоте, что, по-видимому, связано с меньшей вязкостью более разбавленного раствора.

Проверку правильности результатов определения элементного состава ТНО Черниговской нефти проводили методом добавок. Добавки определяемых элементов вводили в растворы ТНО, используя стандартный раствор Коностан S-21, затем полученный раствор прокачивали через колонку. В таблице 32 приведена проверка правильности результатов определения элементного состава ТНО Черниговской нефти с концентрацией в растворе 17 мг/мл с применением метода добавок.

Таблица 30.

Результаты определения элементного состава ТНО Черниговской нефти
методом ИСП-АЭС после пробоподготовки в ВСК при различных
концентрациях ТНО в растворе (толуоле и *о*-ксилоле)

Элемент	ПО, мг/кг	Концентрация элемента, мг/кг					
		Раствор ТНО, 33 мг/мл		Раствор ТНО, 17 мг/мл		Раствор ТНО, 11 мг/мл	
		толуол	<i>о</i> -ксилол	толуол	<i>о</i> -ксилол	Толуол	<i>о</i> -ксилол
Na	0,012	2,5±0,5	1,8±0,5	4,1±0,6	4,0±0,6	6,3±0,6	6,2±0,6
K	0,020	2,4±0,6	1,3±0,4	4,3±0,5	4,2±0,6	4,8±0,6	4,5±0,6
Al	0,307	1,8±0,5	1,0±0,3	2,5±0,5	3,0±0,5	3,7±0,5	4,0±0,5
Ni	0,030	0,3±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,7±0,2	0,8±0,3
Ca	0,020	1,4±0,6	0,6±0,2	1,7±0,6	1,6±0,5	2,2±0,5	1,8±0,5
Mg	0,045	0,3±0,1	0,4±0,2	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,5±0,2
Mn	0,029	0,3±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,6±0,1	0,5±0,1
Fe	0,062	7,3±0,6	7,8±0,6	19±3	17±3	19±3	17±3
Co	0,075	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
Cu	0,071	0,4±0,1	0,2±0,1	0,5±0,2	0,8±0,2	0,6±0,2	0,8±0,2
Zn	0,023	0,9±0,5	0,6±0,1	1,8±0,4	1,5±0,3	2,4±0,3	2,1±0,3
Sr	0,068	0,4±0,1	0,5±0,2	1,1±0,2	1,0±0,2	1,9±0,4	1,6±0,5
Cd	0,034	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Ba	0,015	0,3±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1
Pb	0,155	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0,3±0,1	0,3±0,1
Cr	0,023	0,4±0,1	0,4±0,1	0,8±0,3	0,7±0,3	1,0±0,2	1,1±0,2
Sn	0,032	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
V	0,049	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО

Таблица 31.

Результаты определения элементного состава ТНО Черниговской нефти
методом ИСП-МС после пробоподготовки в ВСК при различных
концентрациях ТНО в растворе (толуоле и *о*-ксилоле)

Изотоп/ Элемент	ПО, мг/кг	Концентрация элемента, мг/кг					
		Раствор ТНО, 33 мг/мл		Раствор ТНО, 17 мг/мл		Раствор ТНО, 11 мг/мл	
		толуол	<i>о</i> -ксилол	толуол	<i>о</i> -ксилол	Толуол	<i>о</i> -ксилол
²⁷ Al	0,269	2,1±0,5	1,2±0,3	2,8±0,6	3,4±0,6	3,8±0,6	4,5±0,6
⁵¹ V	0,015	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
⁵³ Cr	0,013	0,4±0,1	0,4±0,1	0,8±0,4	0,7±0,3	1,1±0,2	1,2±0,2
⁵⁹ Co	0,060	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО
⁶⁰ Ni	0,045	0,4±0,1	0,4±0,1	0,6±0,2	0,6±0,2	0,9±0,4	1,2±0,5
⁶³ Cu	0,120	0,5±0,1	0,4±0,1	0,5±0,1	0,9±0,1	0,5±0,1	0,9±0,4
⁶⁶ Zn	0,085	1,1±0,4	0,8±0,2	2,2±0,5	1,8±0,5	2,8±0,5	2,6±0,5
²⁰⁸ Pb	0,060	<ПО	<ПО	0,2±0,1	0,2±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1

Таблица 32.

Проверка правильности результатов анализа ТНО Черниговской нефти с применением на стадии пробоподготовки ВСК (концентрация ТНО в растворе толуола 17 мг/мл) методом добавок ($n=3$, $P=0,95$)

Элемент	Концентрация элемента, мг/л			
	Исходная (предварительно определенная)	Добавленная	Суммарная	Измеренная
Ca	0,03	0,25	0,28	0,29±0,02
		1,20	1,23	1,33±0,4
		3,50	3,53	3,33±0,4
Fe	0,32	0,25	0,57	0,55±0,02
		1,20	1,52	1,62±0,2
		3,50	3,82	3,92±0,4
Al	0,04	0,25	0,29	0,28±0,02
		1,20	1,24	1,24±0,2
		3,50	3,54	3,54±0,4
Cr	0,01	0,25	0,26	0,26±0,02
		1,20	1,21	1,21±0,2
		3,50	3,51	3,61±0,4
Zn	0,03	0,25	0,28	0,27±0,02
		1,20	1,23	1,24±0,2
		3,50	3,53	3,23±0,4

3.3. Сравнение результатов анализа ТНО, полученных при применении различных способов пробоподготовки

В таблице 33 представлены сравнительные результаты определения элементного состава ТНО Черниговской нефти методом ИСП-АЭС при использовании на стадии пробоподготовки растворения ТНО в различных растворителях и ВСК. Из таблицы видно, что для изученных элементов результаты сопоставимы. Однако при использовании на стадии пробоподготовки ВСК удастся определить Сг и Рb в отличие от прямого ввода в спектрометр растворов ТНО, а Ni и V из растворов ТНО не полностью экстрагируются в кислоту (что согласуется с результатами, полученными в работе [170]), но определяются методом прямого ввода. Скорей всего это связано с тем, что Ni и V находится в ТНО в виде прочных порфириновых

комплексов; V может также находиться в форме элементоорганических соединений, не извлекаемых в раствор кислоты. Возможность перевода большинства других металлов в кислые растворы косвенно говорит о том, что они присутствуют в ТНО, как и в нефти, в виде механических захваченных соединений, либо в виде диссоциирующих в кислых средах комплексах. Использование на стадии пробоподготовки ВСК позволяет определить микросодержания большинства элементов, поскольку при анализе растворов азотной кислоты ПО ниже, чем при использовании прямого ввода растворов ТНО в спектрометр (табл. 34).

Таблица 33.

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

Элемент	Концентрация элемента, мг/кг		
	прямой ввод раствора ТНО в спектрометр/ИСП-АЭС	выделение в ВСК/ИСП-АЭС	автоклав/ИСП-МС
Na	10±2	6,3±0,6	-
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

Изучена полнота перехода элементов в неподвижную фазу путем анализа раствора ТНО до и после прохождения ВСК. В таблице 35 представлены результаты определения элементного состава ТНО Черниговской нефти до и после прокачивания раствора ТНО с концентрацией 11 мг/мл через ВСК, полученные методом ИСП-АЭС. Из таблицы видно, что при использовании ВСК возможно выделение практически всех металлов, за исключением Ni и V. Для выделения данных элементов должны быть использованы другие составы неподвижной фазы.

Таблица 34.

Пределы обнаружения и аналитические линии элементов при анализе ТНО методом ИСП-АЭС ($P=0,95$)

Элемент	λ , нм	Пределы обнаружения элементов, мг/кг	
		Раствор ТНО в толуоле 17 мг/мл	
		Прямой ввод	ВСК
Ag	328,068	0,935	0,056
Al	308,215	0,928	0,307
Ba	455,403	0,022	0,015
Ca	317,930	0,066	0,020
Cd	228,802	0,411	0,004
Cr	357,869	0,714	0,023
Cu	324,754	0,601	0,071
Fe	259,940	0,624	0,062
Mg	279,553	0,026	0,015
Mn	257,610	0,112	0,029
Mo	204,598	0,633	0,032
Na	818,326	0,045	0,012
Ni	221,647	0,450	0,030
Pb	283,307	0,373	0,055
Si	212,412	0,255	0,068
Sn	283,999	0,291	0,032
Ti	334,941	0,180	0,094
V	309,311	0,318	0,049
Zn	213,856	0,479	0,023

Таблица 35.

Результаты анализа раствора ТНО Черниговской нефти (11 мг/мл) до и после прокачивания через ВСК, полученные методом ИСП-АЭС (n=3, P=0,95)

Элемент	ПО, мг/кг	Концентрация, мг/кг			
		Исходный раствор ТНО		Раствор ТНО, прокаченный через ВСК	
		толуол	о-ксилол	толуол	о-ксилол
Na	0,012	10±2	7,4±0,8	5±1	3±1
Mg	0,045	0,5±0,1	0,4±0,1	< ПО	< ПО
Al	0,307	3,1±0,6	2,9±0,3	< ПО	< ПО
Ca	0,020	2,7±0,6	2,8±0,8	0,2±0,1	0,2±0,1
V	0,049	30±4	26±2	30±3	26±1
Mn	0,029	0,2±0,1	0,2±0,1	< ПО	< ПО
Fe	0,062	15±4	10±2	< ПО	< ПО
Ni	0,030	33±5	26±3	33±5	26±3
Zn	0,023	1,8±0,5	1,5±0,4	< ПО	< ПО
Ba	0,015	0,5±0,1	0,3±0,1	< ПО	< ПО

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

Подобраны оптимальные условия для определения элементного состава ТНО методом ИСП-АЭС с прямым вводом растворов ТНО. Предложенная методика значительно сокращает время анализа. Показано, что в качестве растворителей для прямого ввода ТНО в спектрометр могут использоваться, как толуол, так и *o*-ксилол. Разработанная методика была использована для анализа образцов ТНО различного происхождения. Полученные результаты анализа ТНО методом ИСП-АЭС с прямым вводом растворов ТНО подтверждены результатами, полученные методом ИСП-МС после автоклавного разложения образцов. Показано, что использование метода ИСП-АЭС с прямым вводом образцов растворов ТНО позволяет определять большинство элементов в ТНО, за исключением Сг и Рб.

Показана принципиальная возможность выделения и концентрирования микроэлементов из ТНО растворами HNO_3 на стадии пробоподготовки с применением ВСК. Для этого были изучены закономерности удерживания растворов ТНО в ВСК в зависимости от конструкционных и рабочих параметров ВСК. Показано, что при использовании на стадии пробоподготовки ВСК, элементы, входящие в состав нефти, за счет разности в коэффициентах распределения экстрагируются в растворы кислоты и могут быть определены методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

Применение разработанных методов пробоподготовки позволяет получить полную информацию об элементном составе ТНО при их анализе методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

Показано, что при анализе ТНО разных нефтей по соотношению содержания элементов V/Ni можно определять район происхождения ТНО.

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ТНО МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

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

В настоящей работе метод ТСХ использовался для определения группового состава ТНО.

В основу разработки способа определения группового состава ТНО была положена классическая, наиболее простая методика анализа объектов методом ТСХ [242], включающая следующие операции:

- 1) нанесение анализируемой пробы на слой сорбента;
- 2) разделение компонентов пробы на отдельные зоны в потоке подвижной фазы;
- 3) обнаружение зон на слое сорбента (часто реагентом, образующим с разделяемыми веществами окрашенные соединения);
- 4) количественная оценка полученного разделения, включая определение величины удерживания и определение содержания вещества в зонах на хроматограмме.

Положение зоны вещества на хроматограмме характеризуется величиной R_f . Этот параметр является аналогией времени удерживания и зависит как от свойств разделяемых веществ, состава подвижной фазы и сорбента, так и от физических параметров определяемых веществ [270].

Разделение компонентов смеси методом ТСХ зависит от типа разделительной камеры; предварительного насыщения камеры и слоя сорбента парами подвижной фазы; стартового размера пятна; расстояния от старта до нижнего края пластинки; относительной влажности воздуха лабораторного помещения; среднего диаметра частиц и их формы; толщины и равномерности нанесения слоя сорбента; наличия микроповреждений слоя; типа вещества,

связывающего сорбент; скорости элюирования; объема растворителя в камере; наличия примесей в элюенте; конвекции в газовой фазе внутри камеры.

В качестве сорбентов в ТСХ применяют материалы, которые отвечают следующим требованиям: образуют химически и физически стабильные слои; не образуют ковалентных связей с разделяемыми веществами; не растворяются в подвижной фазе или перемещаются вместе с ней по пластинке; не содержат компонентов, мешающих разделению или детектированию; не имеют собственной окраски; не набухают и не сжимаются под действием подвижной фазы. Для эффективности разделения большое значение имеет диаметр частиц сорбента. В классической ТСХ для производства пластинок используются частицы размером 5–20 мкм [270].

Определение группового состава ТНО проводилось на приборе Iatroscan МК-6. В качестве сорбента использовались стержни ChromarodtypeS-III, представляющие собой тонкий кварцевый стержень с равномерно нанесенным и спеченным неорганическим покрытием и слоем адсорбента – силикагеля, поскольку именно эти стержни применяются для определения группового состава битумов и тяжелой нефти. Средний размер частиц ChromarodtypeS-III составляет 10 мкм, толщина слоя 250 мкм, длина пробега фронта растворителя 110 мм.

Растворители, применяемые в ТСХ, должны быть максимально свободными от примесей и воды. Смеси веществ могут разделяться с помощью одного растворителя, однако обычно применяют системы, состоящие из двух, трех и даже четырех растворителей. Растворители, применяемые в ТСХ, можно разделить на несколько групп в зависимости от их способности к протонно-донорным, протонно-акцепторным и диполь-дипольным взаимодействиям.

Согласно классификации Снайдера [271] группы пронумерованы следующим образом: I группа – диалкилэфиры; II – алканола; III – производные пиридина, тетрагидрофуран; IV – гликоли, уксусная кислота; V – дихлорметан, 1,2-дихлорэтан; VI – диалкилкетоны, сложные эфиры; VII группа – ароматические углеводороды и их производные; VIII группа – фторалканола, вода.

Растворители I группы характеризуются протоно-донорными взаимодействиями, II и VIII групп – протоно-акцепторными взаимодействиями, V и VII групп – диполь-дипольными взаимодействиями, растворители остальных групп являются промежуточными.

При выборе растворителей для определения 6 групп соединений в ТНО методом ТСХ мы основывались на методе IP 469/01 («Определение насыщенных, ароматических и полярных соединений в нефтепродуктах методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором») [269].

В вышеуказанном методе в качестве растворителей для элюирования применяются *n*-гептан, толуол, дихлорметан, метанол и их смеси, и дихлорметан на стадии пробоподготовки. С использованием перечисленных растворителей были проанализированы образцы ТНО Самарской и Черниговской нефтей. Концентрация ТНО в растворе дихлорметана составляла 20 мг/мл.

Для нанесения пробы на стержень ChromarodstypеS-III использовали традиционные приемы ТСХ [245, 246]. Пробы наносили в виде полоски длиной 5–7 мм при помощи микрошприца на 1 мкл, предварительно отметив стартовую линию на расстоянии 1,5 см от края пластинки. Чтобы пятно образца было как можно уже, его нужно впрыскивать несколькими небольшими порциями (8–10 раз). Для минимизации ошибки нанесения необходимо также вводить раствор образца так, чтобы кончик микрораспылителя соприкасался со стержнем, при этом на стержень не нужно сильно давить, поскольку он очень хрупок. При анализе использовался следующий порядок элюирования, предложенный в приложении к руководству эксплуатации прибора IatroscanMK-6 для группового анализа битумов [274]:

стадия 1 – гептан (для элюирования насыщенных соединений), расстояние прохождения – 10 см (20°C);

стадия 2 – гептан:толуол с соотношением по объему 95:5 (для элюирования моноароматических соединений), расстояние прохождения – 7 см (20°C);

стадия 3 – гептан:толуол с соотношением по объему 85:15 (для элюирования диароматических соединений), расстояние прохождения – 5 см (20°C);

стадия 4 – толуол (для элюирования полиароматических соединений), расстояние прохождения – 3 см (20°C);

стадия 5 – дихлорметан:метанол с соотношением по объему 95:5 (для элюирования полярных смол), расстояние прохождения – 1,75 см (20°C).

После нанесения пятна для испарения растворителя стержни помещают в печь, нагретую до 70°C. При использовании в качестве растворителя дихлорметана для испарения требуется 1–2 минуты. Затем стержни опускают в разделительную камеру с выбранной подвижной фазой. Для сохранения расстояния от уровня растворителя для проявления до точки нанесения образца объемы растворителя и камеры должны быть постоянными. Использовались камеры DT-150, объем растворителя для проявления составлял 70 мл. Для получения качественных и воспроизводимых результатов анализа крайне важно создать внутри камеры стабильную атмосферу, насыщенную парами растворителя. Для этого в камеру опускали L-образный чистый лист фильтровальной бумаги, по одному боку камеры смачивали его растворителем и закрывали камеру крышкой; оставляли камеру с фильтровальной бумагой и растворителем до момента насыщения парами; снова смачивали фильтровальную бумагу растворителем, после чего помещали в него стержни. Со временем пары растворителя, заполняющие камеру, начинают опускаться вниз и насыщенность верхней части снижается. Если проявление начнется в указанный период, то разделение может затянуться, и хроматограмма изменится. Соответственно, фильтровальную бумагу нужно заранее еще раз смочить растворителем.

На рисунке 10 приведена хроматограмма группового состава ТНО Самарской нефти.

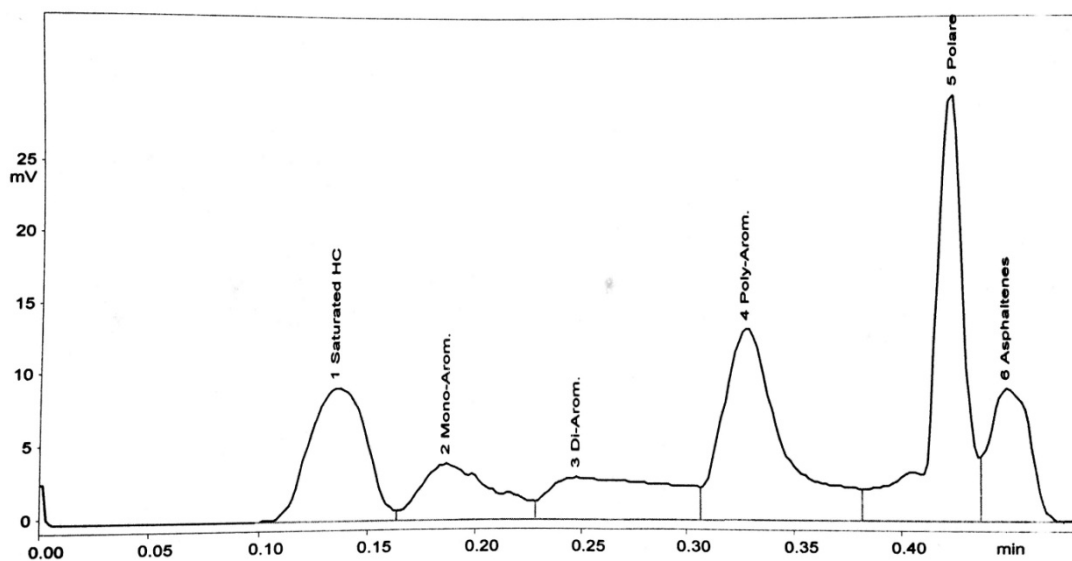


Рисунок 10. Определение группового состава ТНО Самарской нефти при использовании в качестве растворителя дихлорметана (концентрация ТНО 20 мг/мл)

Как видно из рис. 10, при указанных выше условиях можно определить 6 групп соединений, входящих в состав ТНО, тогда как согласно методике IP 469, взятой нами за основу, возможно определить лишь 4 группы, поскольку ароматические соединения не разделяются на моно-, ди- и полиароматические соединения.

Одной из задач данной работы является исследование возможности использования на стадии пробоподготовки одного растворителя (универсального), подходящего для всех применяемых методах определения состава ТНО. Для метода ИСП-АЭС таким растворителем является толуол (глава III). Поэтому были проведены эксперименты по определению группового состава ТНО при использовании в качестве растворителя толуола.

Природа растворителя, используемая на стадии пробоподготовки для растворения образцов ТНО, может влиять на размер пятна наносимой пробы. При нанесении пробы необходимо, чтобы растворитель легко удалялся со

стартовой зоны, и растворимость анализируемых веществ была бы не менее 10–20 мг/мл.

В приложении к руководству по эксплуатации прибора IatroscanMK-6 [274] указано, что при использовании в качестве растворителя для битумов дихлорметана наблюдаются потери анализируемого вещества до 10% из-за высокого давления пара и низкого поверхностного натяжения этого растворителя. При использовании в качестве растворителя толуола потери составили менее 1,8%. Это факт также говорит о целесообразности использования толуола.

Нанесение раствора ТНО в толуоле на стержень производилось, как описано выше. Следует отметить, что при нанесении на стартовую линию раствора ТНО в дихлорметане пятно было узкое, при использовании же в качестве растворителя толуола пятно было шире. Минимальное пятно, длиной 6 мм, получалось при использовании раствора с концентрацией ТНО в толуоле 10 мг/мл. Поэтому во всех последующих экспериментах по определению группового состава ТНО методом ТСХ применяли раствор ТНО в толуоле с концентрацией 10 мг/мл. При использовании в качестве растворителя толуола время испарения составляет 5–7 минут.

На рисунке 11 показана хроматограмма, полученная для раствора ТНО Самарской нефти в толуоле (10 мг/мл), при условиях, аналогичных условиям для анализа ТНО в дихлорметане.

Как видно из хроматограммы полиароматические соединения и полярные смолы не разделились.

При увеличении содержания метанола в смеси дихлорметан:метанол (использовались соотношения 90:10 и 85:15), используемой для элюирования полярных смол, разделение полиароматических соединений и полярных смол не было достигнуто.

Для достижения полного разделения 6 групп соединений ТНО исследовалось влияние на результаты анализа расстояния прохождения растворителей. Увеличение расстояния прохождения толуола с 3 до 4 см позволило разделить полиароматические соединения и полярные смолы, но при этом ухудшилось разделение полярных смол с асфальтенами (рис. 12).

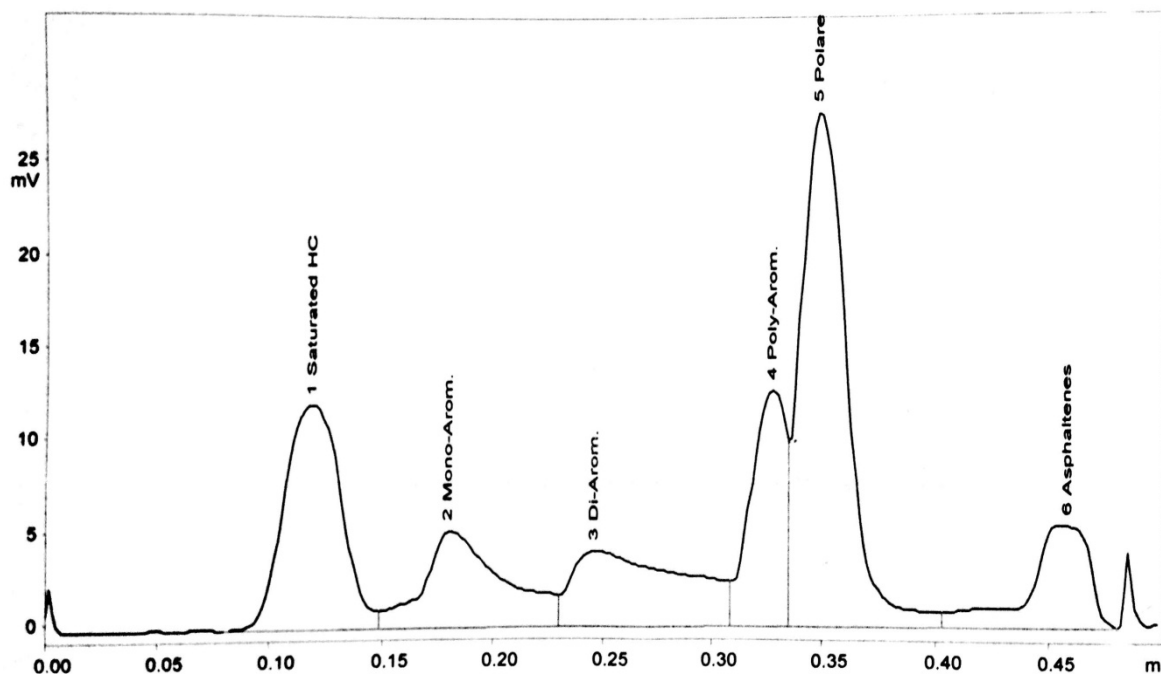


Рисунок 11. Определение группового состава ТНО Самарской нефти при использовании в качестве растворителя толуола (концентрация ТНО 10 мг/мл)

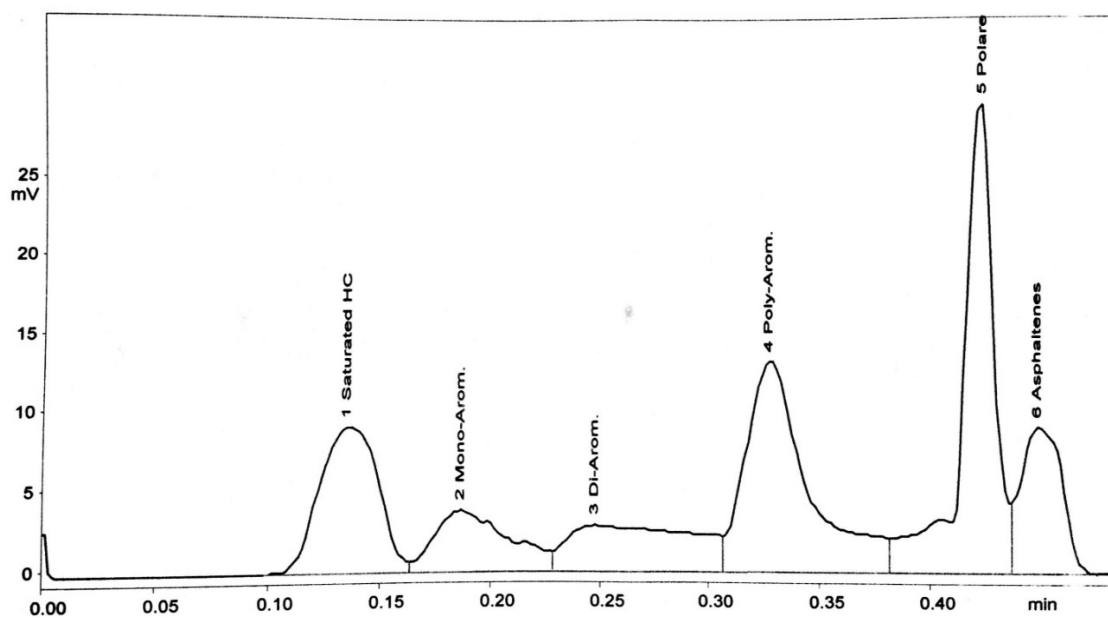


Рисунок 12. Определение группового состава ТНО Самарской нефти при использовании в качестве растворителя толуола (концентрация ТНО 10 мг/мл); расстояние прохождения толуола – 4 см (20°C)

Полного разделения 6 групп соединений для растворов ТНО в толуоле удалось добиться при следующих расстояниях прохождения растворителя (рис. 13):

стадия 1 – гептан, расстояние прохождения – 11 см (20°C);

стадия 2 – гептан:толуол при соотношении по объему 95:5, расстояние прохождения – 8 см (20°C);

стадия 3 – гептан:толуол при соотношении по объему 85:15, расстояние прохождения – 6 см (20°C);

стадия 4 – толуол, расстояние прохождения – 4 см (20°C);

стадия 5 – дихлорметан:метанол при соотношении по объему 95:5, расстояние прохождения – 2,5 см (20°C).

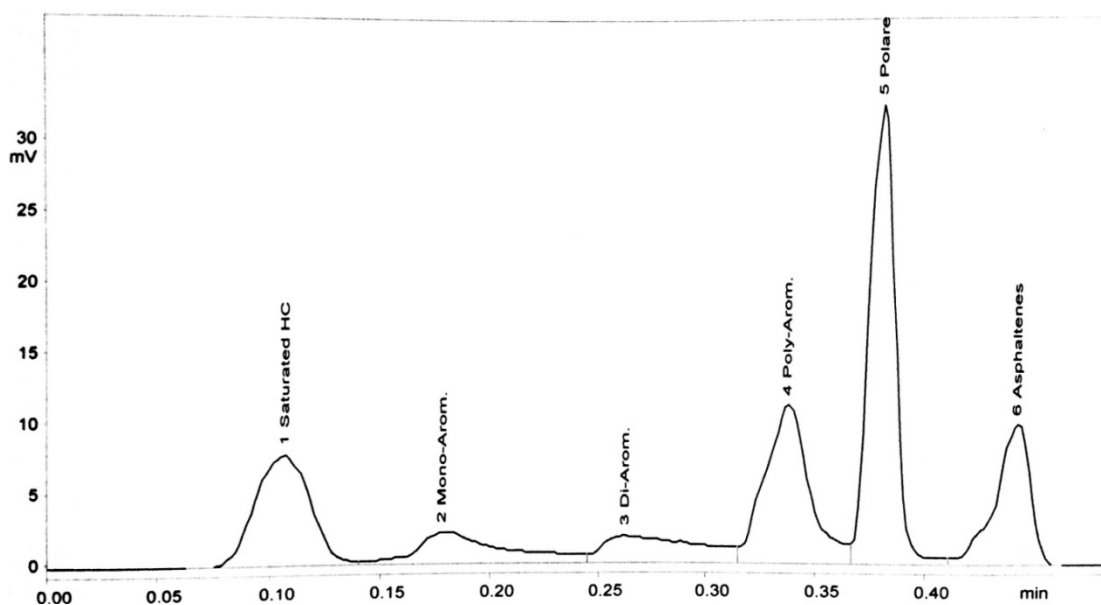


Рисунок 13. Определение группового состава ТНО Самарской нефти при использовании в качестве растворителя толуола (концентрация ТНО 10 мг/мл); условия проведения анализа описаны выше

Процесс проявления в ТСХ, как правило, проводится без специального термостатирования, то есть при температуре окружающей среды. Вместе с тем известно, что на разделение групп углеводородов методом ТСХ оказывает влияние температура проявления. С целью оценки необходимости поддержания температуры при анализе ТНО методом ТСХ исследовалось

влияние температуры на результаты разделения. На рисунке 14 показаны хроматограммы ТНО Самарской нефти при температуре проявления 20°C (а) и 30°C (б). Как видно из рисунка, при увеличении температуры все пики уменьшаются. Кроме того, полярные смолы и полиароматические углеводороды выходят одним пиком. Эти результаты указывают на необходимость соблюдения температурного режима при определении группового состава ТНО методом ТСХ.

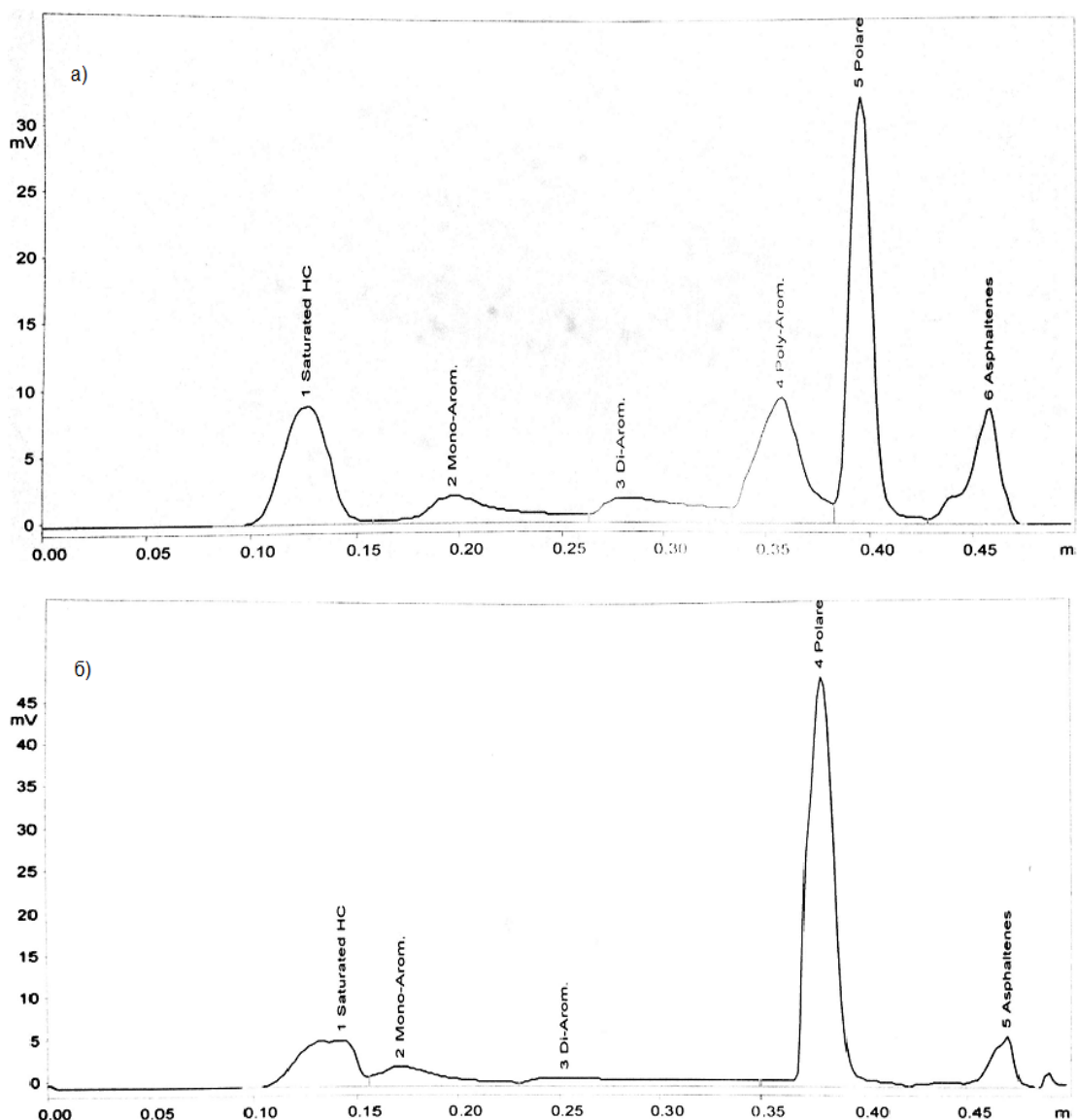


Рисунок 14. Определение группового состава ТНО Самарской нефти при использовании в качестве растворителя толуола (концентрация ТНО 10 мг/мл) при температуре проявления: а) 20°C; б) 30°C

В таблице 36 приведены сравнительные результаты определения группового состава ТНО Самарской, Шпаковской и Черниговской нефтей методом ТСХ-ПВД при использовании на стадии пробоподготовки толуола и дихлорметана.

Таблица 36.

Определения группового состава ТНО Самарской, Шпаковской и Черниговской нефти при использовании на стадии пробоподготовки дихлорметана/толуола в качестве растворителя образцов ТНО

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

Как видно из табл. 36, результаты анализа ТНО в толуоле достаточно близки к результатам для растворов ТНО в дихлорметане, что подтверждает возможность применения на стадии пробоподготовки толуола. Групповой состав ТНО зависит от происхождения нефти, из которой он был получен, соотношение групп соединений может значительно отличаться друг от друга. Известно, что асфальтены и полярные смолы в основном скапливаются в ТНО. Содержание асфальтенов, определенное по методике IP 143, в Черниговской нефти составляет менее 0,5% масс, а в Самарской – 0,7% масс. По результатам ТСХ содержание асфальтенов в Самарской нефти также значительно ниже (почти в 3 раза), чем в Черниговской. Порфириновые комплексы или другие соединения ванадия, по-видимому, входят в состав полярных смол. В

соответствии с данными ТСХ, содержание полярных смол в ТНО Самарской нефти в 1,5 раза выше, чем в ТНО Черниговской нефти, на основании чего можно предположить, что содержание ванадия в Самарской нефти также будет выше, чем в Черниговской. Действительно, согласно данным анализа методом ААС содержание ванадия в Самарской нефти в 1,7 раза превышает его содержание в Черниговской.

Таким образом результаты анализа образцов ТНО методом ТСХ-ПИД хорошо коррелируют с физико-химическими показателями для нефтей.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

Оптимизированы условия определения группового состава ТНО методом ТСХ-ПИД.

Подобраны условия для определения 6 групп соединений (насыщенные соединения, ароматические (моно-, ди- и поли-) соединения, полярные смолы и асфальтены), входящих в состав ТНО, методом ТСХ-ПИД с применением на стадии пробоподготовки в качестве растворителя ТНО толуола.

Результаты анализа образцов ТНО методом ТСХ-ПИД подтверждаются физико-химическими показателями для нефтей, определенными стандартными методами анализа.

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 анализа ТНО.

Проведенные предварительные эксперименты по анализу растворов ТНО различного происхождения в растворителях, используемых для анализа нефтепродуктов (*n*-гексане, толуоле, дихлорметане и *i*-пентане) методом ГХ-МС, показали невозможность их анализа с помощью имеющегося оборудования. Вместе с тем ГХ-МС является единственным методом, позволяющим проводить идентификацию различных соединений, и распространение этого метода применительно к анализу ТНО является весьма актуальной задачей.

При применении того или иного метода анализа используют различные способы пробоподготовки, в том числе включающие изменение исходного химического состава образца, для получения производных веществ, пригодных для анализа выбранным методом.

В настоящей работе изучены способы пробоподготовки образцов ТНО для анализа ГХ-МС путем перевода компонентов ТНО в соединения, пригодные для их идентификации.

На сегодняшний день строение НДС, к которым относятся ТНО, можно объяснить лишь на уровне качественных физических представлений. Определение индивидуальных углеводородных соединений ТНО методом ГХ-МС становится возможным благодаря процессам самоорганизации и структурирования, протекающим в растворах ТНО в результате воздействий физических полей [229].

В литературном обзоре (раздел 1.4) нами было описано изменение характеристик НДС под действием внешних факторов (нагревание, вибрация, ультразвук, растворение, ионизирующее облучение). В ТНО соединениями, обладающими склонностью к структурированию, являются асфальтены, смолы, полициклические ароматические углеводороды, твердые парафины и гетероорганические компоненты [275, 280].

Поскольку известно, что различные волновые воздействия на образцы нефти изменяют их физико-химические свойства и состав нефтяных дисперсных систем (НДС), данные воздействия использовались на стадии пробоподготовки. Значительное место в научно-исследовательских разработках занимает изучение воздействия на нефтяную систему внешних факторов, в частности волновые воздействия с целью изменения соотношения фаз и размеров дисперсных частиц и, таким образом, изменения состава в целом. Наиболее распространенным является воздействие магнитным полем.

Предложена [281] динамическая модель строения сложной структурной единицы асфальтенов, согласно которой размеры ядра и сольватного слоя асфальтеновой частицы зависят от влияния внешних факторов и изменяются антибатно, что позволяет объяснить уменьшение размеров ядра, сопровождающееся одновременным ростом толщины сольватного слоя, и, наоборот. Эти изменения приводят к перераспределению нефтяных компонентов между ядром, сольватным слоем и дисперсионной средой НДС. Следствием перестройки структурных единиц асфальтенов является экстремальное изменение физико-химических свойств асфальтенсодержащих систем, что приводит к изменению состава ТНО.

При наложении магнитного поля на такую систему происходит ориентация спинов в направлении вектора поля или против него [202, 282]. Хотя энергия взаимодействия отдельных компонентов системы высока, кооперативный характер связей в жидких системах обуславливает их склонность к изменениям при слабоэнергетических воздействиях, к каковым относится магнитное воздействие. В результате вся система изменяет структуру и свойства [283].

Литературные данные свидетельствуют о существенном влиянии парамагнитных частиц на общую картину макроструктурной организации молекул внутримолекулярного строения [284].

В настоящее время большой интерес вызывает изучение магнитного эффекта в радикальных реакциях, поскольку под действием магнитного поля возникают новые радикалы или бирадикалы вследствие синглет-триплетного перехода. Магнитный эффект синглет-триплетных переходов (S-T) порождает химическую поляризацию электронов и ядер. Спиновая поляризация и магнитные эффекты в радикальных реакциях – два тесно взаимосвязанных явления, базирующихся на общем физическом механизме [285, 286].

При воздействии магнитного поля на растворы ТНО в стационарном режиме при комнатной температуре синглет-триплетный переход или трансформация S-T переходов зависит от интенсивности магнитного поля [229]. Вероятность перехода S-T увеличивается с ростом индукции. Отмечено, что чем больше тяжелых компонентов содержит радикал, тем меньше интенсивность поля требуется для перехода.

Под действием магнитного поля переходы S-T приводят к увеличению общего числа парамагнитных центров (ПМЦ). Эти парамагнитные центры притягивают остатки слоев после реорганизации структур НДС, дополнительно образуя агрегативные комбинации небольшого размера. В результате повышается степень дисперсности системы, что приводит к увеличению парамагнитной активности и изменению состава. Известно, что связи $-\text{CH}_3\text{-S-}$, $-\text{CH}_3\text{-O-}$ обладают наименьшей энергией, в разбавленных растворах энергии магнитного поля хватает для их разрыва, что также приводит к изменению состава образцов.

Имеющиеся литературные данные о влиянии физических полей на состав НДС, к числу которых относятся ТНО, позволили предположить, что такие воздействия возможно использовать на стадии пробоподготовки для анализа ТНО методом ГХ-МС.

5.1. Влияние ультразвукового и рентгеновского воздействия на состав растворов ТНО

Было изучено влияние ультразвукового, рентгеновского и магнитного воздействия на изменение состава растворов ТНО. Описание оборудования, используемого для обработки образцов, параметры обработки, а также условия анализа приведены в разделе 2.2. Детектирование углеводородных соединений проводили методом ГХ-МС.

Ультразвуковое воздействие на растворы ТНО не привело к изменению его состава.

При воздействии рентгеновского излучения на растворы ТНО наблюдается изменение состава ТНО: на хроматограмме появляются пики, идентифицированные, как пики углеводородов от C_{15} до C_{30} (рис. 15), причем интенсивность пиков увеличивается при увеличении времени воздействия излучения. Таким образом, рентгеновское излучение, в отличие от ультразвукового, изменяет состав ТНО и делает его полезным при анализе методом ГХ-МС. Аналогичные результаты были получены для магнитного воздействия (подраздел 5.4). Учитывая сложность применения рентгеновского излучения в повседневной деятельности лаборатории, было решено отказаться от его использования при разработке способа пробоподготовки ТНО.

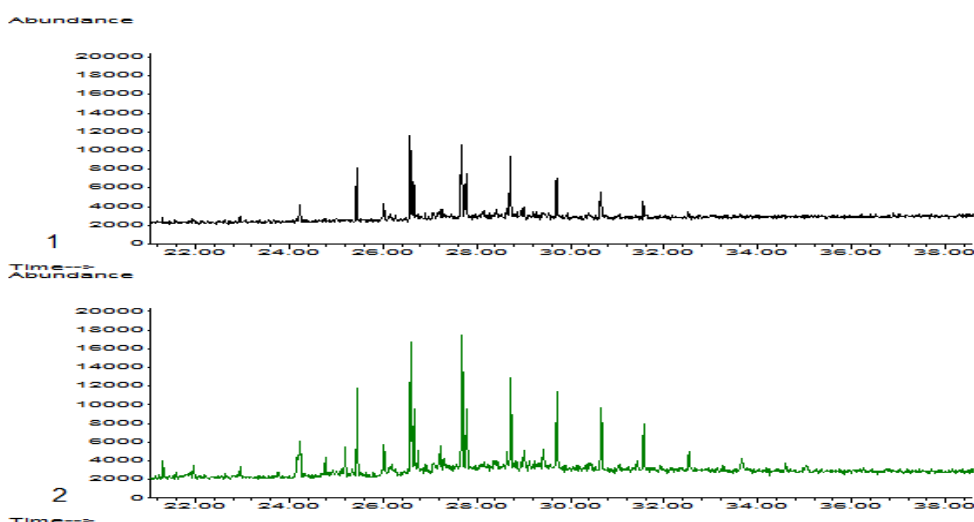


Рисунок 15. Зависимость состава растворов ТНО Шпаковской нефти в толуоле (концентрация ТНО 17 мг/мл) от времени воздействия на него рентгеновским излучением (1–5 мин; 2–10 мин)

5.2. Влияние магнитного поля на состав растворителей

Было изучено воздействие магнитного поля на изменение состава органических растворителей (*n*-гексан, толуол, *i*-пентан и дихлорметан), применяемых при анализе состава нефти методом ГХ-МС. Воздействие на растворители постоянным магнитным полем проводили в стационарном режиме при использовании 4-х полюсного и 10-ти полюсного магнитного индуктора.

n-Гексан

На рисунке 16 представлены хроматограммы, показывающие изменения состава *n*-гексана после магнитной обработки, полученные методом ГХ-МС (пик, принадлежащий *n*-гексану не показан).

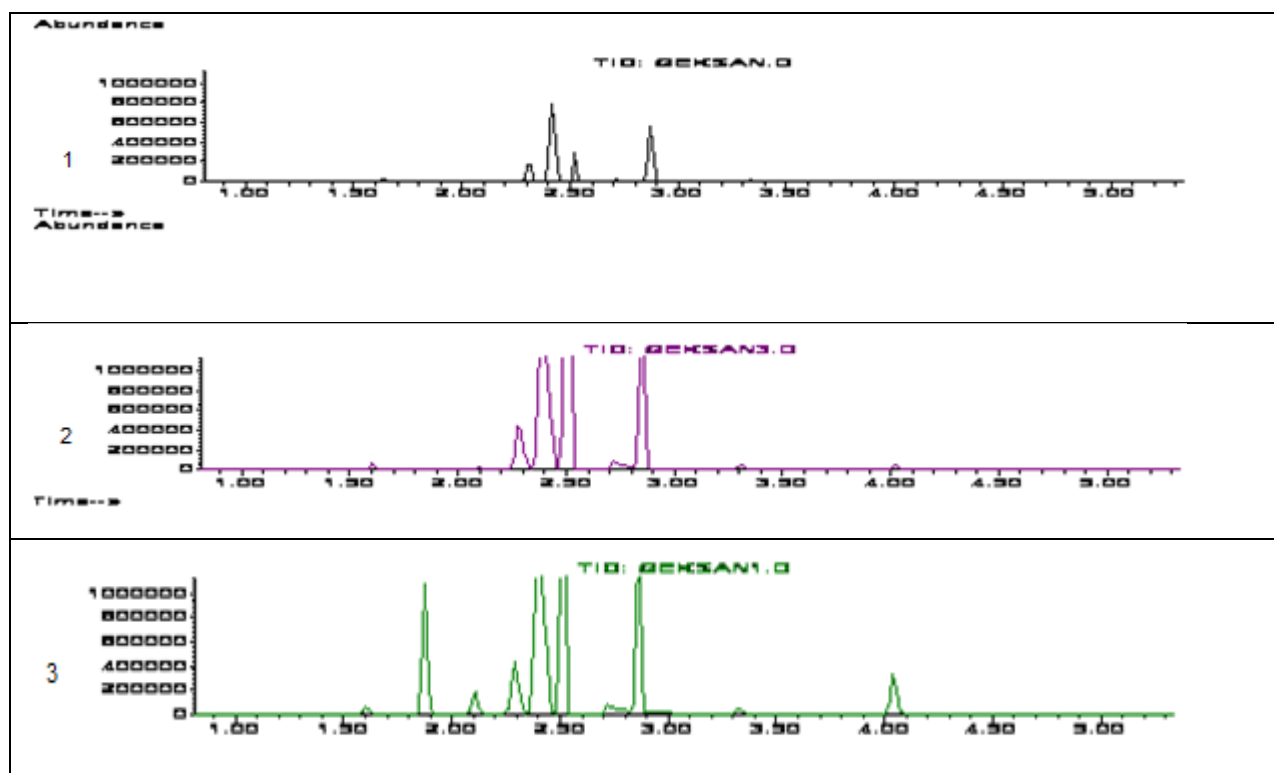


Рисунок 16. Изменение состава *n*-гексана после воздействия магнитного поля:
1 - без активации; 2 – активация 4-х полюсным магнитом; 3 – активация 10-ти
ПОЛЮСНЫМ МАГНИТОМ

Расшифровка хроматограмм приведена в таблице 37. Как видно из представленных данных, при воздействии на растворитель 4-х полюсным магнитом в составе *n*-гексана происходит увеличение доли изначально присутствующих примесных соединений (сравнение хроматограмм 1 и 2), а также регистрируются два новых соединения – 2-метилбутан и гептан. Увеличение интенсивности магнитного поля (использование 10-ти полюсного индуктора) приводит к увеличению доли 2-метилбутана и гептана, при этом доля соединений, присутствующих в *n*-гексане до магнитной обработки, практически не меняется (хроматограмма 3).

Таблица 37.

Изменение примесного состава *n*-гексана после обработки магнитным полем (время воздействия: 2 с – 4-х полюсный индуктор, 2,5 с – 10-ти полюсный индуктор)

Компонент	Время удерживания, мин	Соотношение площадей пиков, площадь 2-метилпентана принята за 1		
		Без обработки	4-х полюсный индуктор	10-ти полюсный индуктор
2-метилбутан	1,88	-	0,04	4,35
2-метилпентан	2,32	1,00	2,86	2,61
3-метилпентан	2,43	6,88	12,94	11,80
Метилциклопентан	2,88	3,46	7,42	6,92
Циклогексан	3,33	0,07	0,23	0,25
Гептан	4,05	-	0,28	1,89

Изучалось изменение состава *n*-гексана от времени активации магнитным полем. В таблице 38 приведены данные по изменению площади пиков примесных соединений до и после магнитной обработки растворителя,

рассчитанные по соотношению площадей пиков к площади пика 2-метилпентана, принятой за 1. Следует отметить, что время воздействия зависит от количества полюсов индуктора, длительность однократного воздействия 4-х полюсным магнитом составляет 2 с, а 10-ти полюсным магнитом – 2,5 с. При активации растворителя в течение 2 с площадь регистрируемых пиков компонентов, входящих в растворитель, по отношению к растворителю без магнитной обработки увеличивается в два раза. Дальнейшее увеличение времени активации растворителя ведет лишь к незначительному увеличению сигнала. Причем при обработке растворителя 10-ти полюсным магнитом в течение 5 с происходит некоторое уменьшение пика 2-метилбутана.

Таким образом, предварительные эксперименты показывают, что при воздействии магнитного поля на *n*-гексан происходит изменение в его составе – увеличивается доля входящих в него примесей.

Таблица 38.

Изменение примесного состава *n*-гексана в зависимости от времени обработки магнитным полем

Компонент	Время удерживания, мин	Время обработки				
		Без обработки	4-полюсный индуктор		10-полюсный индуктор	
			2 с	4 с	2,5 с	5 с
2-метилбутан	1,88	-	0,04	0,04	4,35	3,97
2-метилпентан	2,32	1,00	2,86	3,17	2,61	2,89
2-метилпентан	2,43	6,88	12,94	14,36	11,80	13,10
метилциклопен тан	2,88	3,46	7,42	8,15	6,92	7,60
циклогексан	3,33	0,07	0,23	0,28	0,25	0,28
гептан	4,05	-	0,28	0,31	1,89	2,09

Толуол

Нами были проведены исследования изменения состава толуола под воздействием магнитного поля, аналогичные ранее описанным.

Хроматограммы состава толуола, полученные до и после активации растворителя двумя типами магнитов, приведены на рис. 17. Расшифровка хроматограмм приведена в таблице 39.

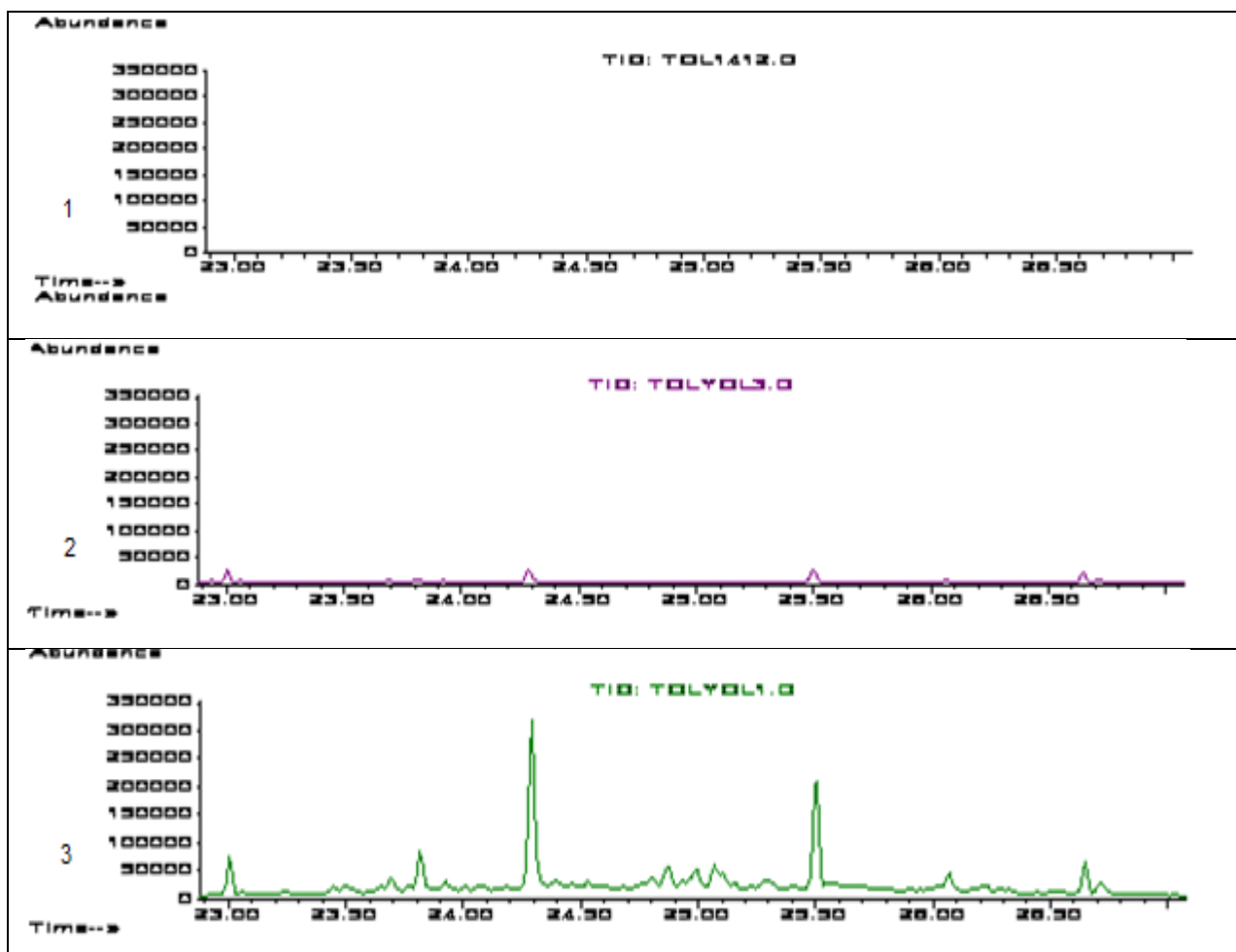


Рисунок 17. Изменение примесного состава толуола после воздействия магнитного поля: 1 – без активации; 2 – активация 4-х полюсным магнитом; 3 – активация 10-ти полюсным магнитом

Таблица 39.

Изменение примесного состава толуола после обработки магнитным полем
(время воздействия: 2 с – 4-х полюсный индуктор, 2,5 с – 10-ти полюсный
индуктор)

Компонент	Время удерживания, мин	Соотношение площадей пиков, площадь тетрадекана принято за 1		
		Без обработки	4-х полюсный индуктор	10-ти полюсный индуктор
Тетрадекан	23,02	-	1,00	3,27
3,8-диметилдекан	23,83	-	0,48	5,34
Пентадекан	24,30	-	1,27	18,0
изомеры триметилнафталинов	с 24,53 по 25,30	-	-	34,80
Гексадекан	25,51	-	1,28	11,68
Гептадекан	26,65	-	0,82	3,31

Анализ полученных результатов (рисунок 17 и таблица 39) показывает, что воздействие магнитного поля приводит к существенному изменению состава растворителя. После воздействия на растворитель 4-х и 10-ти полюсными магнитами в составе толуола появляются вещества [*n*-алканы (тетрадекан, пентадекан, гексадекан и гептадекан) и 3,8-диметилдекан], которые отсутствовали в исходном образце толуола. При использовании 10-ти полюсного магнита на хроматограмме помимо пиков перечисленных компонентов появляются пики изомеров триметилнафталинов.

Показано, что время активации образца постоянным магнитным полем также влияет на изменение состава толуола. В таблице 40 приведены данные по изменению площади примесных пиков до и после магнитной обработки растворителя, рассчитанные по соотношению площадей пиков к площади пика тетрадекана, принятого за 1. При воздействии на растворитель 4-х полюсным магнитом в течение 2 с в нем появляются углеводороды, отсутствовавшие в исходном образце: тетрадекан, пентадекан, гексадекан и гептадекан. При увеличении времени активации до 4 с хроматограмма становится идентичной хроматограмме без обработки. При активации растворителя 10-ти полюсным

магнитом в течение 2,5 споявляются те же углеводороды, что и при активации 4-х полюсным магнитом, но в значительно большем количестве, а также изомеры триметилнафталинов. При увеличении времени активации до 5 с количество углеводородов незначительно уменьшается.

Таблица 40.

Изменение примесного состава толуола, определенное методом ГХ-МС, в зависимости от времени обработки магнитным полем

Компонент	Время удерживания, мин	Время обработки, с				
		Без обработки	4-полюсный индуктор		10-полюсный индуктор	
			2	4	2,5	5
Тетрадекан	23,02	-	1,00	-	3,27	3,05
3,8-диметилдекан	23,83	-	0,48	-	5,34	4,27
Пентадекан	24,30	-	1,27	-	18,00	14,69
изомеры триметилнафталинов	с 24,53 по 25,30	-	-	-	34,80	26,24
Гексадекан	25,51	-	1,28	-	11,68	9,40
Гептадекан	26,65	-	0,82	-	3,31	2,51

Дихлорметан

Хроматограммы, которые показывают изменения состава дихлорметана, произошедшие в результате его активации двумя типами магнитов, приведены на рис. 18. Расшифровка хроматограмм приведена в таблице 41.

Анализ данных (рисунок 18 и таблица 41) показал, что воздействие магнитным полем приводит к изменению состава дихлорметана. Интенсивность всех изначально присутствующих примесных пиков увеличивается. При активации растворителя 4-х и 10-ти полюсными магнитами в составе растворителя регистрируются новые соединения – 2-метилбутан и гептан, которые не обнаруживаются в исходном образце. Причем при использовании 4-х полюсного магнита на хроматограмме зафиксирована интенсивность пика гептана, значительно выше, чем при использовании 10-ти полюсного магнита. Интенсивность остальных пиков немного выше при использовании 10-ти полюсного магнита.

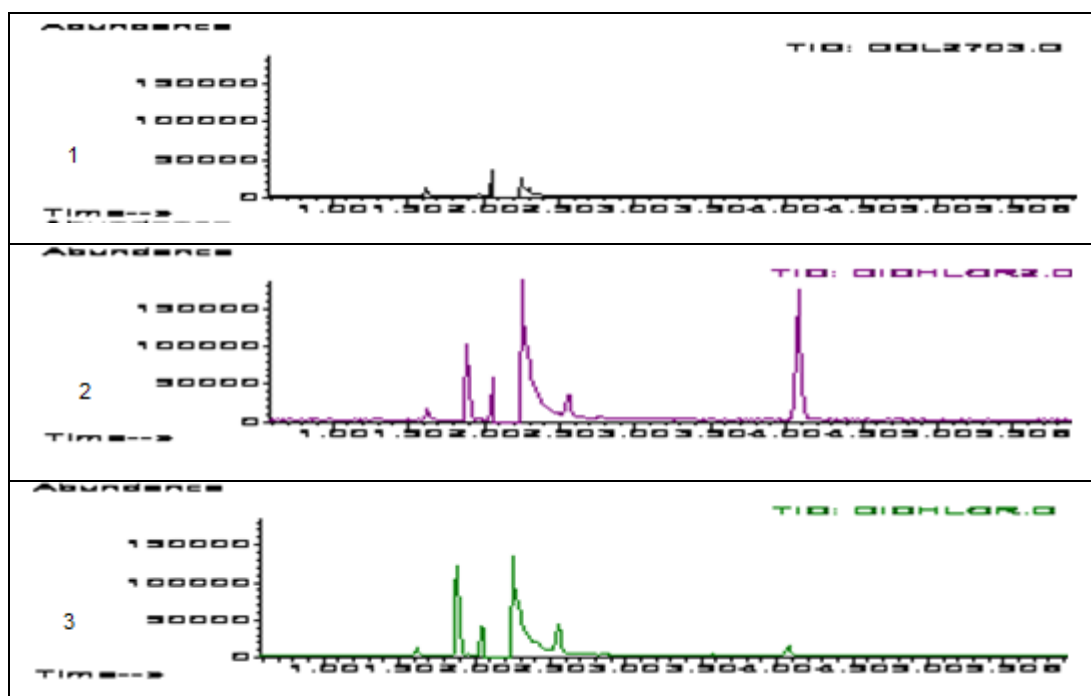


Рисунок 18. Изменение примесного состава дихлорметана после воздействия магнитного поля: 1 – без активации; 2 – активация 10-ти полюсным магнитом; 3 – активация 4-х полюсным магнитом

Таблица 41.

Изменение примесного состава дихлорметана после обработки магнитным полем (время воздействия: 2 с – 4-х полюсный индуктор; 2,5 с – 10-ти полюсный индуктор)

Компонент	Время удерживания, мин	Соотношение площадей пиков, площадь пика 2-метил-2-бутена принята за 1		
		Без обработки	4-полюсный индуктор	10-полюсный индуктор
2-метилбутан	1,89	-	4,60	7,04
2-метил-2-бутен	2,05	1	1,89	2,19
гептан	4,08	-	12,53	1,11

Время активации дихлорметана постоянным магнитным полем практически не влияет на его состав. В таблице 42 приведены данные по площадям примесных пиков до и после магнитной обработки растворителя,

рассчитанные по отношению площадей пиков к площади пика 2-метил-2-бутена, принятого за 1.

Таблица 42.

Зависимость изменения примесного состава дихлорметана от времени обработки магнитным полем

Компонент	Время удерживания, мин	Время воздействия, с				
		Без обработки	4-полюсный индуктор		10-полюсный индуктор	
			2	4	2,5	5
2-метилбутан	1,89	-	4,60	4,60	7,04	7,04
2-метил-2-бутен	2,05	1	1,89	2,00	2,19	1,90
Гептан	4,08	-	12,53	12,36	1,11	1,16

n-Пентан

Хроматограммы, которые показывают изменения состава *n*-пентана, полученные при активации двумя типами магнитов, приведены на рис. 19. Расшифровка хроматограмм приведена в табл. 42.

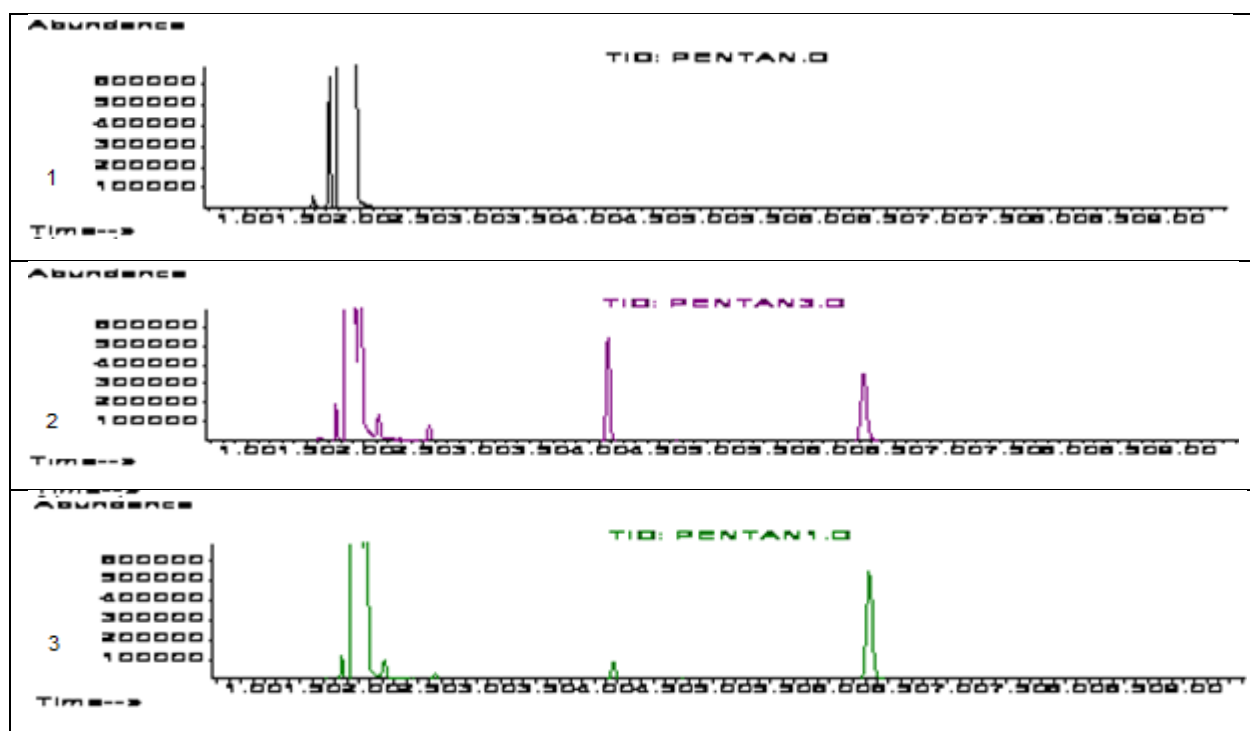


Рисунок 19. Изменение состава *n*-пентана при воздействии магнитного поля:

1 – без активации; 2 – активация 10-ти полюсным магнитом; 3 – активация 4-х полюсным магнитом

Анализ экспериментальных данных (рисунок 19 и таблица 43) показал, что воздействие магнитного поля приводит к изменению состава *n*-пентана. При активации растворителя 4-х и 10-ти полюсными магнитами появляются пики, соответствующие углеводородам, которые не обнаруживаются в исходном образце *n*-пентана: гексан и гептан. При воздействии 10-ти полюсным индуктором площадь пиков неопентана, гептана и гексана снижается.

Таблица 43.

Изменение примесного состава *n*-пентана после его обработки магнитным полем (время воздействия: 2 с – 4-х полюсный индуктор; 2,5 с – 10-ти полюсный индуктор)

Компонент	Время удерживания, мин	Соотношение площадей пиков, площадь пика неопентана принята за 1		
		Без обработки	4-полюсный индуктор	10-полюсный индуктор
неопентан	1,76	1,00	0,31	0,24
гексан	2,55	-	0,18	0,08
гептан	4,07	-	1,76	0,31

Время активации *n*-пентана постоянным магнитным полем практически не влияет на изменение его состава. В таблице 44 приведены данные по изменению площади примесных пиков до и после магнитной обработки растворителя, рассчитанные по отношению площадей пиков к площади неопентана, принятого за 1.

Таблица 43.

Зависимость изменения примесного состава *и*-пентана от времени обработки магнитным полем

Компонент	Время удерживания, мин	Время обработки, с				
		Без обработки	4-полюсный индуктор		10-полюсный индуктор	
			2	4	2,5	5
неопентан	1,76	1,00	0,31	0,28	0,24	0,23
гексан	2,55	-	0,18	0,18	0,08	0,13
гептан	4,07	-	1,76	1,76	0,31	0,31

В результате было показано, как воздействие постоянного магнитного поля влияет на изменение состава органических растворителей. Следует отметить, что наблюдаемые изменения состава растворителей в результате магнитного воздействия являются незначительными. Установлено, что увеличение времени воздействия на растворитель более 5 с не приводит к дальнейшему изменению состава растворителя.

Влияние воздействия магнитного поля, индуцируемого 4-х полюсным индуктором, сопоставимо, а в ряде случаев эффективнее воздействия магнитного поля, индуцируемого 10-ти полюсным индуктором, что вероятно связано со следующими обстоятельствами:

– 4-х полюсный индуктор создает магнитное поле, силовые линии которого направлены к перпендикулярно взаимно расположенным полюсам (табл. 20, раздел 2), проходя через границу раздела сред (полюс-образец) они, преломляясь пронизывают образец практически по всему объему, т.е. создают наибольшее энергетическое воздействие;

– 10-ти полюсный индуктор создает магнитное поле, силовые линии которого направлены к взаимно расположенным полюсам под углом 40° (табл. 20, раздел 2), проходя через границу раздела сред, они смещаются таким образом, что энергетически наиболее эффективно пронизывают образец ближе к границе раздела сред. 10-ти полюсный индуктор лучше применять для веществ, имеющих неоднородную по плотности структуру.

Исходя из полученных результатов, далее при обработке растворов ТНО применяли 4-х полюсный индуктор.

5.3. Влияние магнитного поля на состав растворов ТНО в различных растворителях

Исследовалось влияние магнитного воздействия на состав растворов ТНО. Изучались зависимости изменения состава раствора ТНО от типа используемого растворителя, концентрации ТНО в растворе и времени магнитного воздействия.

Толуол

Изучено влияние времени воздействия магнитным полем на изменение состава раствора ТНО в толуоле. На рисунке 20 представлены фрагменты хроматограмм, полученных при анализе растворов ТНО Шпаковской нефти в толуоле (концентрация ТНО 33 мг/мл) при активации 4-х полюсным постоянным магнитным полем в течение 2, 4 и 6 с. Пики, соответствующие растворителю, на хроматограмме не показаны. Хроматограммы исходных растворов ТНО не приведены, поскольку на них отсутствуют какие-либо пики, отличные от пиков растворителя.

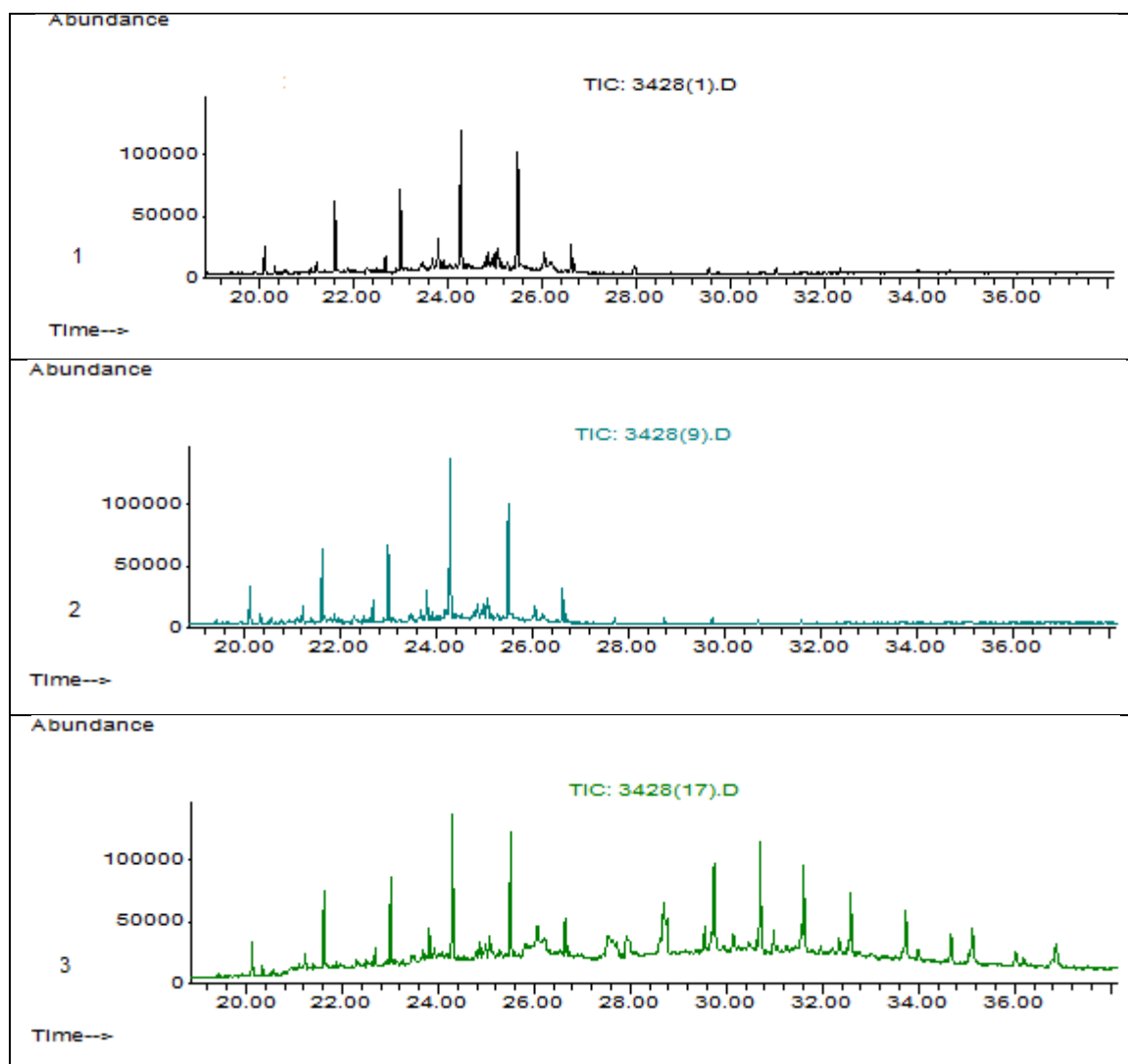


Рисунок 20. Изменение состава раствора ТНО Шпаковской нефти в толуоле (33 мг/мл) от времени воздействия на него 4-х полюсным постоянным магнитным полем (1 – активация 2 с; 2 – активация 4 с; 3 – активация 6 с)

Из рисунка видно, что уже при воздействии магнитного поля на раствор в течение 2 с появляются пики, соответствующие углеводородам C_{11} – C_{17} . По мере увеличения времени активации (до 4 с) в постоянном магнитном поле незначительно увеличивается интенсивность пиков алканов. При активации раствора ТНО в толуоле в течение 6 с пики углеводородов C_{11} – C_{17} остаются неизменными и появляются пики углеводородов C_{18} – C_{30} .

Изучалось также влияние концентрации ТНО в толуоле на изменение состава раствора ТНО после магнитной обработки. На рисунке 21 приведены

результаты изменения состава раствора ТНО Шпаковской нефти с концентрацией 17 мг/мл в толуоле после воздействия 4-х полюсным постоянным магнитным полем.

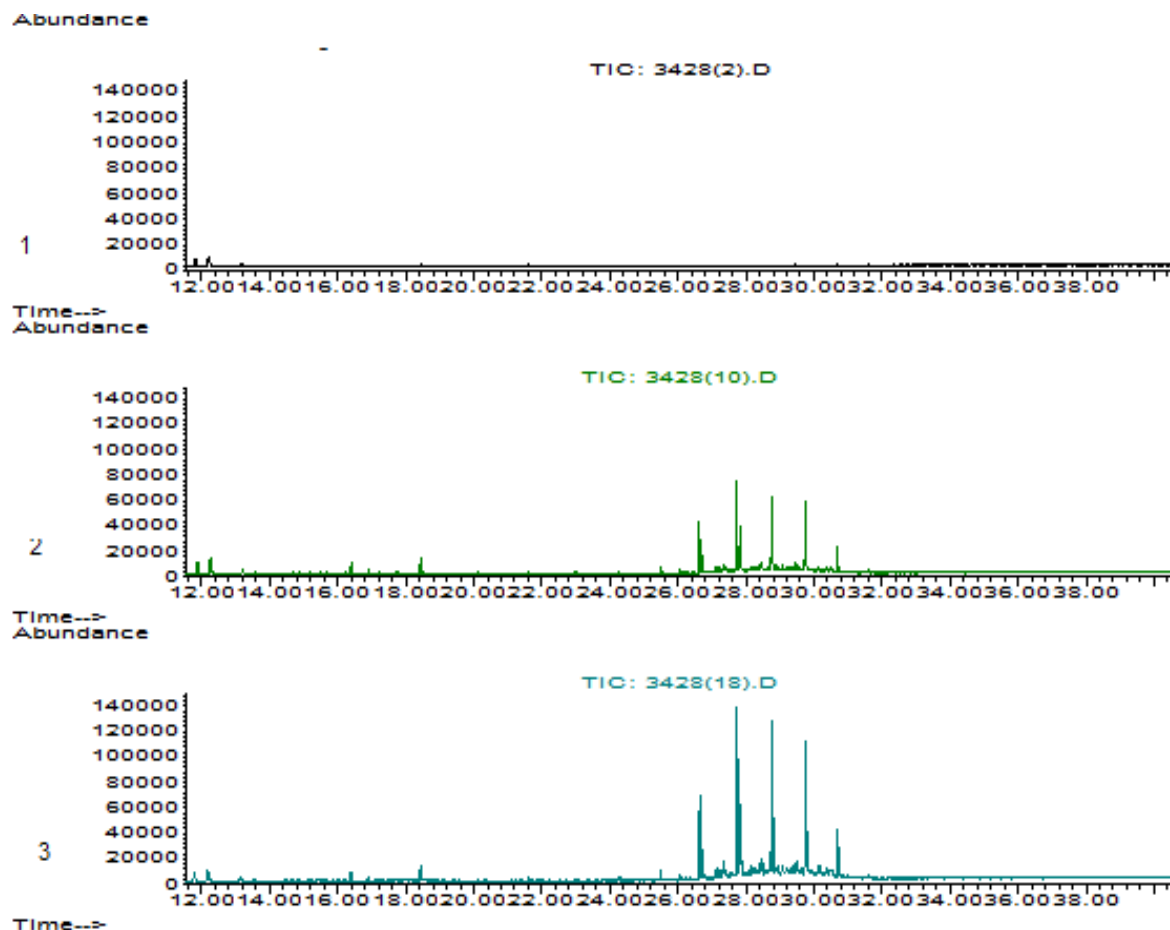


Рисунок 21. Изменение состава раствора 17 ТНО Шпаковской нефти в толуоле (17 мг/мл) при воздействия на него 4-х полюсным постоянным магнитным полем (1 – активация 2 с; 2 – активация 4 с; 3 – активация 6 с)

Как видно из хроматограмм, при уменьшении концентрации ТНО в толуоле в 2 раза до 17 мг/мл активация в течение 2 с не приводит к изменению состава. При увеличении времени активации до 4 с появляются пики, соответствующие углеводородам C_{16} – C_{30} . При активации раствора ТНО в течение 6 с увеличивается интенсивность всех пиков. Более легкие углеводороды присутствуют в следовых количествах.

В таблице 45 приведены вещества, идентифицированные в растворах ТНО различной концентрации в толуоле при разном времени активации магнитным полем. Как видно из таблицы, максимальное количество веществ обнаруживается в растворе, содержащем 33 мг/мл ТНО при активации в течение 6 с. Кроме того, при активации раствора ТНО с концентрацией 33 мг/мл на его хроматограмме, полученной после магнитного воздействия, обнаружены пики изомеров нафталина, которые отсутствуют при активации раствора ТНО с концентрацией 17 мг/мл. Кроме того при активации магнитным полем раствора ТНО с концентрацией 17 мг/мл в течение 4 с и более обнаружено небольшое количество декана, изомеров октадекана, нонадекана и эйкозана.

Сопоставление результатов изменения состава раствора ТНО в толуоле, наблюдаемое при воздействии на него магнитным и рентгеновским полями, показало, что магнитное поле оказывает более интенсивное воздействие на трансформацию состава раствора по сравнению с рентгеновским. Однако при 2-х секундном воздействии магнитным полем и 5-ти минутным воздействием рентгеновским полем регистрируется присутствие в растворах ранее не идентифицированных веществ (пентадекан, гексадекан, гептадекан, октадекан и его изомеры, нонадекан и его изомеры, эйкозан и его изомеры, генейкозан, гептакозан, октакозан, триаконтан).

Следует отметить необратимость изменения состава ТНО после воздействия на него магнитного поля. Результаты анализов состава облученных образцов, проведенных через 2 суток, были идентичны результатам анализов, выполненных через 3 часа после обработки растворов магнитным полем.

Таблица 45.

Изменение состава растворов ТНО Шпаковской нефти с концентрацией 33 и 17 мг/мл в толуоле в зависимости от времени воздействия постоянным магнитным полем

Компоненты	Компоненты, идентифицированные в растворе ТНО/толуол при разном времени воздействия, с					
	33 мг/мл ТНО			17 мг/мл ТНО		
	2	4	6	2	4	6
декан	-	-	-	-	+	+
ундекан	+	+	+	-	+	+
додекан	+	+	+	-	-	-
тридекан	+	+	+	-	-	-
тетрадекан	+	+	+	-	-	-
пентадекан	+	+	+	-	+	+
изомеры пентадекана	+	+	+	-	-	-
гексадекан	+	+	+	-	+	+
гептадекан	+	+	+	-	+	+
октадекан	-	-	+	-	+	+
изомеры октадекана	-	-	-	-	+	+
нонадекан	-	-	+	-	+	+
изомеры нонадекана	-	-	-	-	+	+
эйкозан	-	-	+	-	+	+
изомеры эйкозана	-	-	-	-	+	+
генейкозан	-	-	+	-	+	+
изомеры нафталинов	+	+	+	-	-	-
гептакозан	-	-	+	-	+	+
октакозан	-	-	+	-	+	+
триаконтан	-	-	+	-	+	+

n-Гексан

На рисунках 22 и 23 представлены фрагменты хроматограмм, показывающих изменения составов растворов ТНО Шпаковской нефти в *n*-гексане с концентрацией 17 мг/мл и 33 мг/мл в зависимости от времени воздействия постоянным магнитным полем (2, 4 и 6 с). Пики, соответствующие растворителю, на хроматограмме не показаны. Следует отметить, что при активации раствора с большей концентрацией ТНО (33 мг/мл) в *n*-гексане

изменение состава ТНО незначительно, а аналитические сигналы низкие. При уменьшении концентрации ТНО в 2 раза (до 17 мг/мл) на хроматограмме регистрируются пики ранее отсутствующих веществ, относящихся к углеводородам C_9 – C_{11} и C_{15} – C_{20} , причем максимальный эффект наблюдался при активации в течение 4 с. Расшифровка состава приведена в таблице 46.

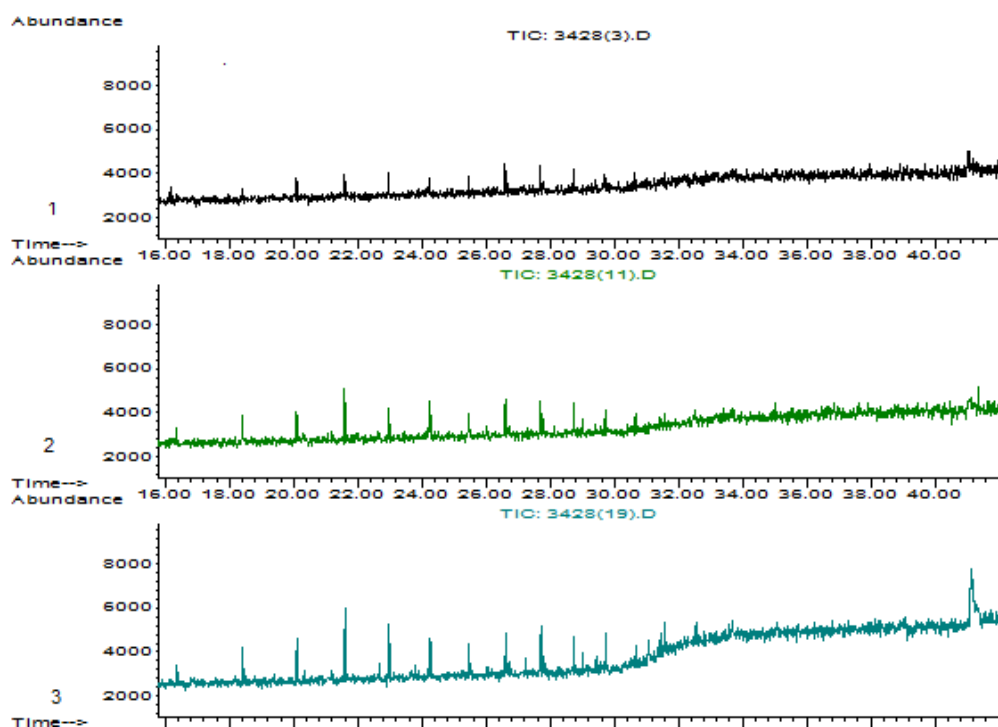


Рисунок 22. Изменение состава раствора ТНО Шпаковской нефти в *n*-гексане (33 мг/мл) в зависимости от времени воздействия 4-х полюсным магнитом (1 – активация 2 с; 2 – активация 4 с; 3 – активация 6 с)

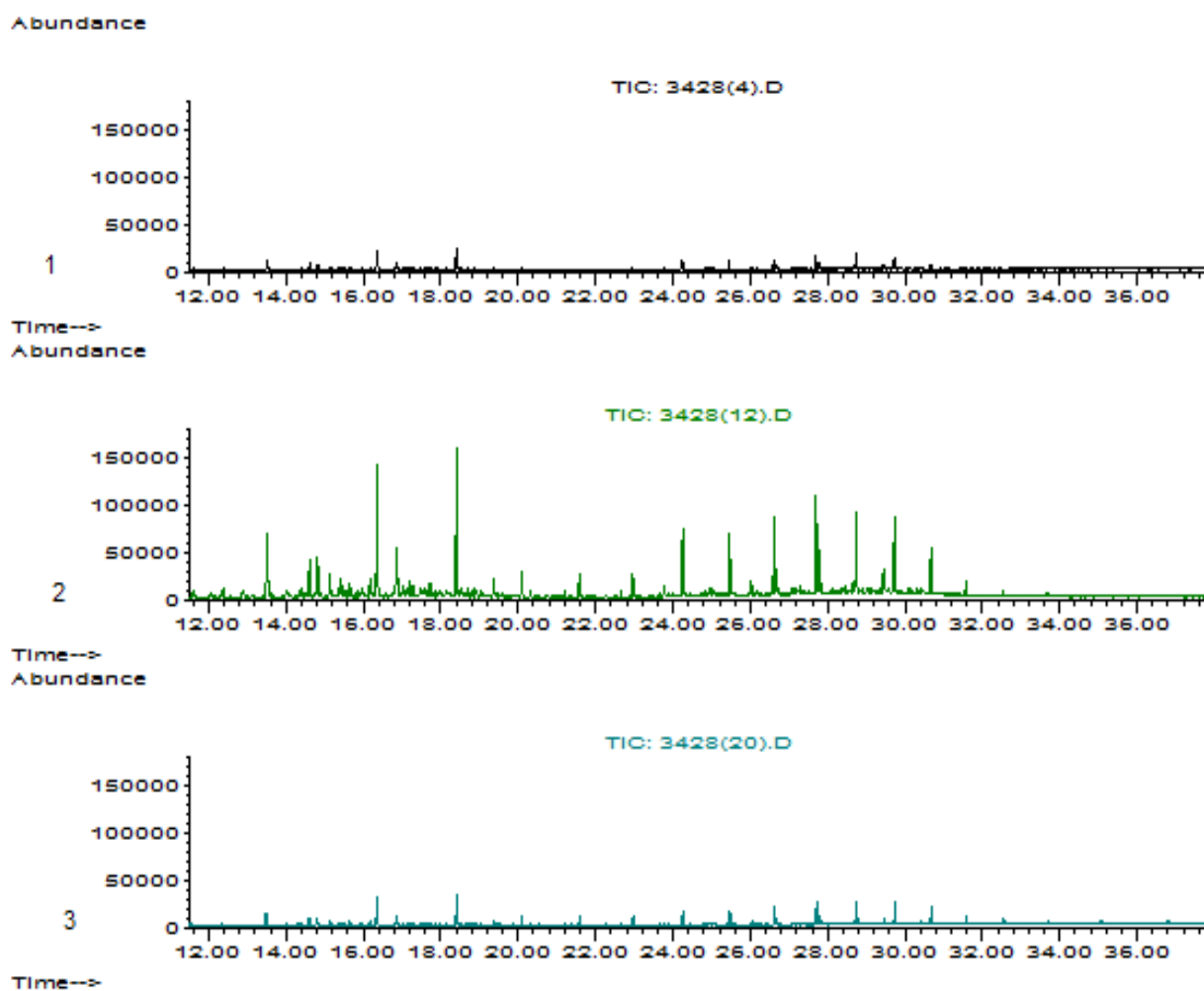


Рисунок 23. Изменение состава раствора ТНО Шпаковской нефти в *n*-гексане (17 мг/мл) в зависимости от времени воздействия 4-х полюсным магнитом (1 – активация 2 с; 2 – активация 4 с; 3 – активация 6 с)

Влияние времени воздействия магнитного поля на изменение состава раствора
ТНО с концентрацией 17 мг/мл в *n*-гексане

Компоненты	Компоненты, идентифицированные в растворе ТНО/ <i>n</i> -гексан при варьировании времени воздействия		
	2 с	4 с	6 с
1,2-диметилциклогексан	-	+	-
Октан	-	+	-
этилциклогексан	-	+	-
1,1,3-триметилциклогексан	-	+	-
1,2,4-триметилциклогексан	-	+	-
2,3-диметилгептан	-	+	-
2-метилоктан	-	+	-
3-метилоктан	-	+	-
1-этил-2-метилциклогексан	-	+	-
1-этил-4-метилциклогексан	-	+	-
Нонан	+	+	+
пропилциклогексан	+	+	-
бутилциклопентан	-	+	-
3-метилнонан	+	+	-
3-этил-2-метилгептан	+	+	-
1-метил-3-пропилциклогексан	-	+	-
1-этил-2-метилбензол	+	+	+
Декан	+	+	+
7-метилтридекан	+	+	+
бутилциклогексан	-	+	-
Циклодекан	-	+	-
3-метилдекан	-	+	-
1-этил-2,2,6-триметилциклогексан	-	+	-
2,5-диметилундекан	-	+	-
Ундекан	+	+	+
1,2,4,5-тетраметилбензол	-	+	-
пентилциклогексан	-	+	-
гексилциклопентан	-	+	-
1-этил-2,3-диметилбензол	+	+	+
Додекан	-	+	+
Тридекан	-	+	+
Тетрадекан	-	+	+
Пентадекан	+	+	+
Гексадекан	+	+	+
2,6,10-триметилпентадекан	-	+	-
Гептадекан	+	+	+
2,6,10,14-тетраметилпентадекан	-	+	-
Октадекан	+	+	+
2,6,10,14-тетраметилгексадекан	+	+	+
Нонадекан	+	+	+
эйкозан	+	+	+
Генейкозан	-	+	-

Из анализа таблицы 46 видно, что при активации раствора ТНО в *n*-гексане в течение 4 с в растворе присутствует большое количество изомеров углеводородов от C_8 до C_{20} . При дальнейшем увеличении времени активации раствора ТНО в *n*-гексане содержание выше указанных углеводородов снижается, и хроматограмма становится схожа с хроматограммой при активации раствора ТНО в течение 2 с. Следует отметить, что при активации раствора ТНО в *n*-гексане на хроматограмме появляются пики, относящиеся к циклическим углеводородам, что не наблюдалось для растворов в толуоле.

Дихлорметан

На рисунке 24 представлены фрагменты хроматограмм, показывающих изменения состава раствора ТНО Шпаковской нефти в дихлорметане (33 мг/мл) при активации постоянным магнитным полем в течение 2, 4 и 6 с. Из рисунка видно, что при активации этого раствора ТНО в течение 2 с появляются пики, пригодные для идентификации. При увеличении времени активации до 4 с интенсивность всех пиков резко увеличивается; при дальнейшем увеличении времени активации (до 6 с) наблюдается снижение интенсивностей пиков более легких углеводородов и увеличение интенсивностей пиков тяжелых углеводородов.

При воздействии магнитного поля на раствор ТНО в дихлорметане (17 мг/мл) появляется большее количество пиков более легких углеводородов (рис. 25). При увеличении времени активации магнитным полем до 4 с прослеживается та же картина, что и при активации более концентрированного раствора ТНО, то есть увеличивается интенсивность всех пиков. При дальнейшем увеличении времени активации магнитным полем до 6 с хроматограмма изменяется незначительно.

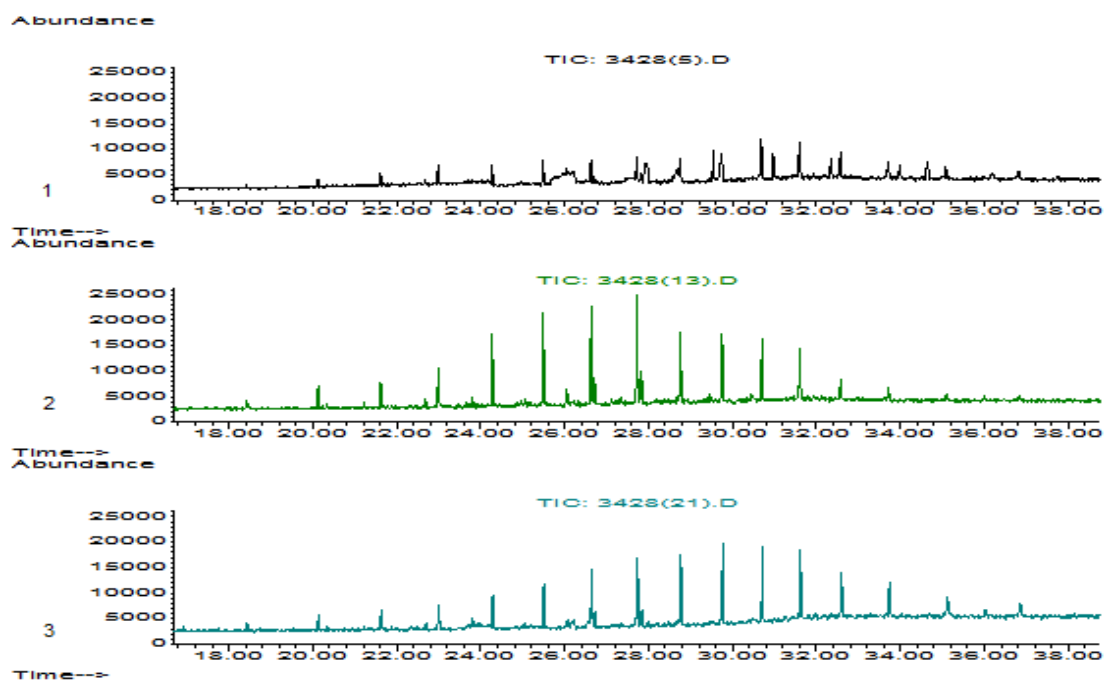


Рисунок 24. Изменение состава раствора ТНО Шпаковской нефти в дихлорметане (33 мг/мл) в зависимости от времени воздействия 4-х полюсным магнитом (1 – активация 2 с; 2 – активация 4 с; 3 – активация 6 с)

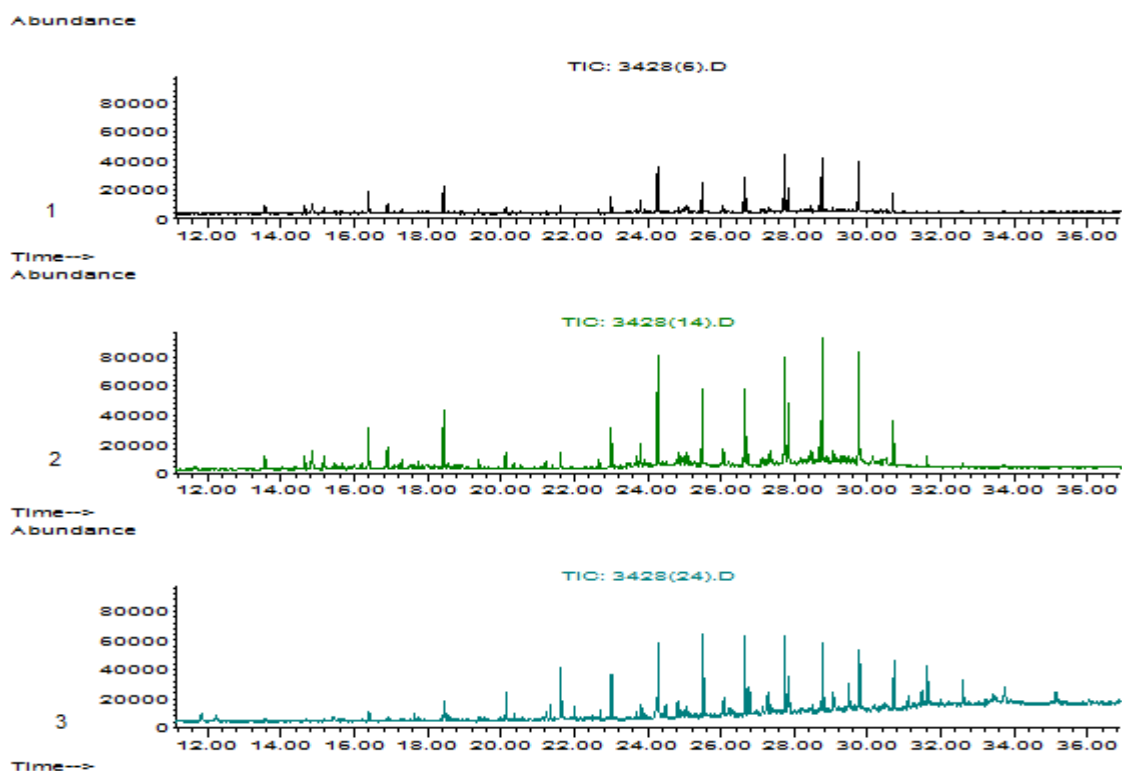


Рисунок 25. Изменение состава раствора ТНО Шпаковской нефти в дихлорметане (17 мг/мл) в зависимости от времени воздействия 4-х полюсным магнитом (1 – активация 2 с; 2 – активация 4 с; 3 – активация 6 с).

Как видно из таблицы 47, наибольшее количество пиков наблюдается при активации раствора ТНО в дихлорметане (17 мг/мл) в течение 4 с. Увеличение времени активации до 6 с приводит к исчезновению более легких углеводородов (C_9 – C_{13}) и появлению более тяжелых углеводородов (C_{26} – C_{28}). Следует также отметить, что в этом случае в растворе присутствуют циклические углеводороды, как и при активации магнитным полем раствора ТНО в *n*-гексане, хотя в меньшем количестве.

Таблица 47.

Изменение состава растворов ТНО с концентрацией 33 и 17 мг/мл в дихлорметане в зависимости от времени воздействия магнитным полем

Компоненты	Компоненты, идентифицированные в растворе ТНО/дихлорметан при изменении времени воздействия					
	33 мг/мл ТНО			17 мг/мл ТНО		
	2 с	4 с	6 с	2 с	4 с	6 с
Нонан	-	-	-	+	+	-
3-метилнонан	-	-	-	+	+	-
3-этил-2-метилгептан	-	-	-	+	+	-
Декан	-	-	-	+	+	-
7-метилтридекан	-	-	-	+	+	-
1-этил-2,2,6-триметилциклогексан	-	-	-	+	+	-
Ундекан	-	-	-	+	+	-
1-этил-2,3-диметилбензол	-	-	-	+	+	-
Додекан	-	+	+	+	+	-
2-бутил-1,1,3-триметилциклогексан	-	-	-	+	+	-
5-метилундекан	-	-	-	+	+	-
Тридекан	-	+	+	+	+	-
2,6,11-триметилдодекан	-	-	-	+	+	-
Тетрадекан	-	+	+	+	+	+
Пентадекан	+	+	+	+	+	+
изомеры нафталинов	-	-	-	+	+	-
Гексадекан	+	+	+	+	+	+
Гептадекан	+	+	+	+	+	+
2,6,10,14-тетраметилпентадекан	-	-	-	+	+	-
Октадекан	+	+	+	+	+	+
2,6,10,14-тетраметилгексадекан	-	-	-	+	+	+
Нонадекан	+	+	+	+	+	+
Эйкозан	+	+	+	+	+	+
Генейкозан	+	+	+	+	+	+
Гексакозан	+	+	+	-	+	+
Гептакозан	+	+	+	-	+	+
Октакозан	+	+	+	-	-	+

n-пентан

На рисунках 26 и 27 приведены фрагменты хроматограмм для растворов, содержащих 33 и 17 мг/мл ТНО в *n*-пентане, в зависимости от времени воздействия магнитным полем. При активации раствора в течение 2 с состав ТНО не изменяется; при увеличении времени активации до 4 с появляется большое количество пиков, пригодных для идентификации веществ, а при дальнейшем увеличении времени активации возрастает концентрация ранее образовавшихся веществ.

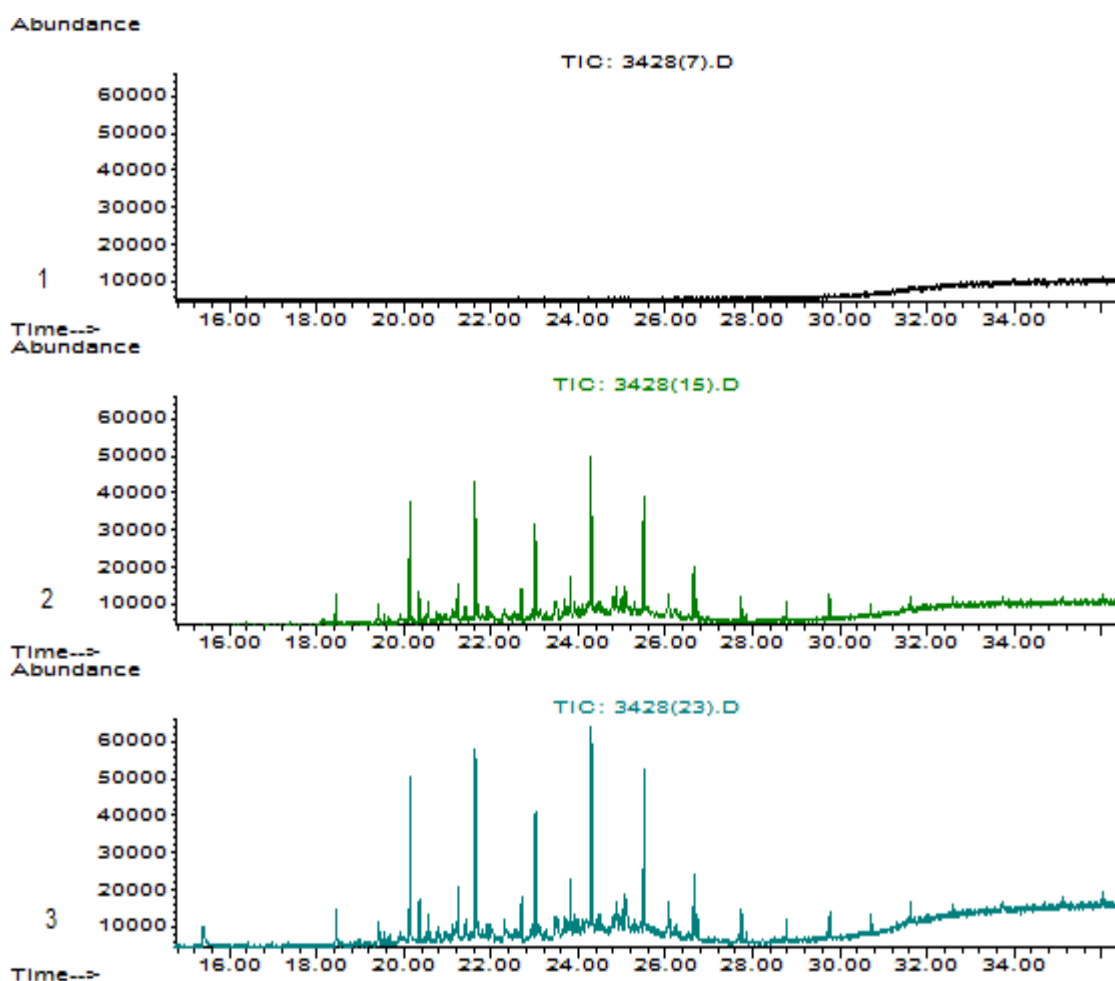


Рисунок 26. Изменение состава раствора ТНО Шпаковской нефти в *n*-пентане (33 мг/мл) в зависимости от времени воздействия 4-х полюсным магнитом (1 – активация 2 с; 2 – активация 4 с; 3 – активация 6 с)

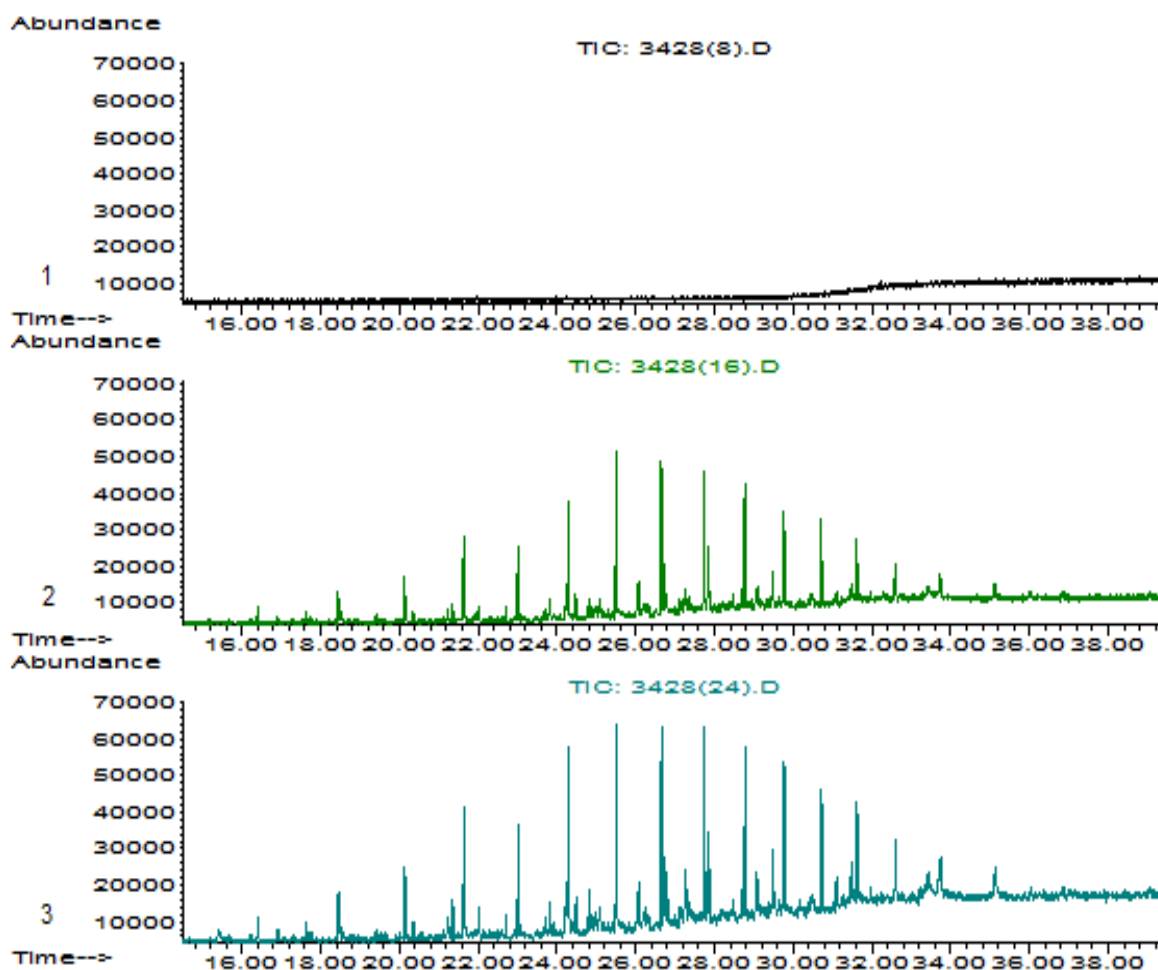


Рисунок 27. Изменение состава раствора ТНО Шпаковской нефти в *n*-пентане (17 мг/мл) в зависимости от времени воздействия 4-х полюсным магнитом (1 – активация 2 с; 2 – активация 4 с; 3 – активация 6 с)

Как видно из таблицы 48, после активации раствора ТНО в *n*-пентане (33 мг/мл) в растворе появляются углеводороды C_{11} – C_{18} . При активации магнитным полем более разбавленного раствора ТНО появляется большее количество углеводородов и их изомеров, помимо углеводородов C_{10} – C_{20} появляются пики тяжелых углеводородов C_{24} – C_{28} , а также небольшие пики, соответствующие углеводородам C_{34} и C_{44} .

Таблица 48.

Состав растворов ТНО с концентрацией 33 и 17 мг/мл в *n*-пентане, идентифицированный после активации постоянным магнитным полем

Компоненты	Компоненты, идентифицированные в растворе ТНО/ <i>n</i> -пентан в зависимости от времени воздействия					
	33 мг/мл			16 мг/мл		
	2 с	4 с	6 с	2 с	4 с	6 с
декан	-	-	-	-	+	+
ундекан	-	+	+	-	+	+
1-этил-2,3-диметилбензол	-	+	+	-	-	-
додекан	-	+	+	-	+	+
2-бутил-1,1,3-триметилциклогексан	-	+	+	-	-	-
тридекан	-	+	+	-	+	+
гептакозан	-	-	-	-	-	-
2,6,11-триметилдодекан	-	+	+	-	-	-
тетрадекан	-	+	+	-	+	+
изомеры нафталина	-	+	+	-	-	-
эйкозан (гептакозан или октадекан)	-	+	+	-	+	+
пентадекан	-	+	+	-	+	+
гексадекан	-	+	+	-	+	+
2,6,10-триметилпентадекан	-	-	-	-	+	+
гептадекан	-	+	+	-	+	+
2,6,10,14-тетраметилпентадекан	-	-	-	-	+	+
октадекан	-	+	+	-	+	+
2,6,10,14-тетраметилгексадекан	-	-	-	-	+	+
нонадекан	-	-	-	-	+	+
эйкозан	-	-	-	-	+	+
тетракозан	-	-	-	-	+	+
гексакозан	-	-	-	-	+	+
гептакозан	-	-	-	-	+	+
октакозан	-	-	-	-	+	+
тетратриаконтан	-	-	-	-	+	+
тетратетраконтан	-	-	-	-	+	+

5.3.1. Сравнение изменения состава растворов ТНО в различных растворителях после магнитной обработки

На рисунке 28 приведены фрагменты хроматограмм растворов ТНО в толуоле, *n*-гексане, дихлорметане и *и*-пентане, подвергнутых магнитной обработке. Для каждого растворителя было выбрано сочетание концентрации в нем ТНО и времени обработки, для которых обработка была наиболее эффективна (были получены наиболее интенсивные сигналы, пригодные для идентификации).

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 является оптимальным растворителем для определения элементного состава ТНО методом ИСП-АЭС с прямым вводом (глава 3). Кроме того, толуол является единственным из использованных растворителей, в котором не происходит осаждение асфальтенов при растворении ТНО (образования осадка).

Таким образом, толуол может быть рекомендован в качестве универсального растворителя для приготовления растворов ТНО с целью последующего анализа ТНО.

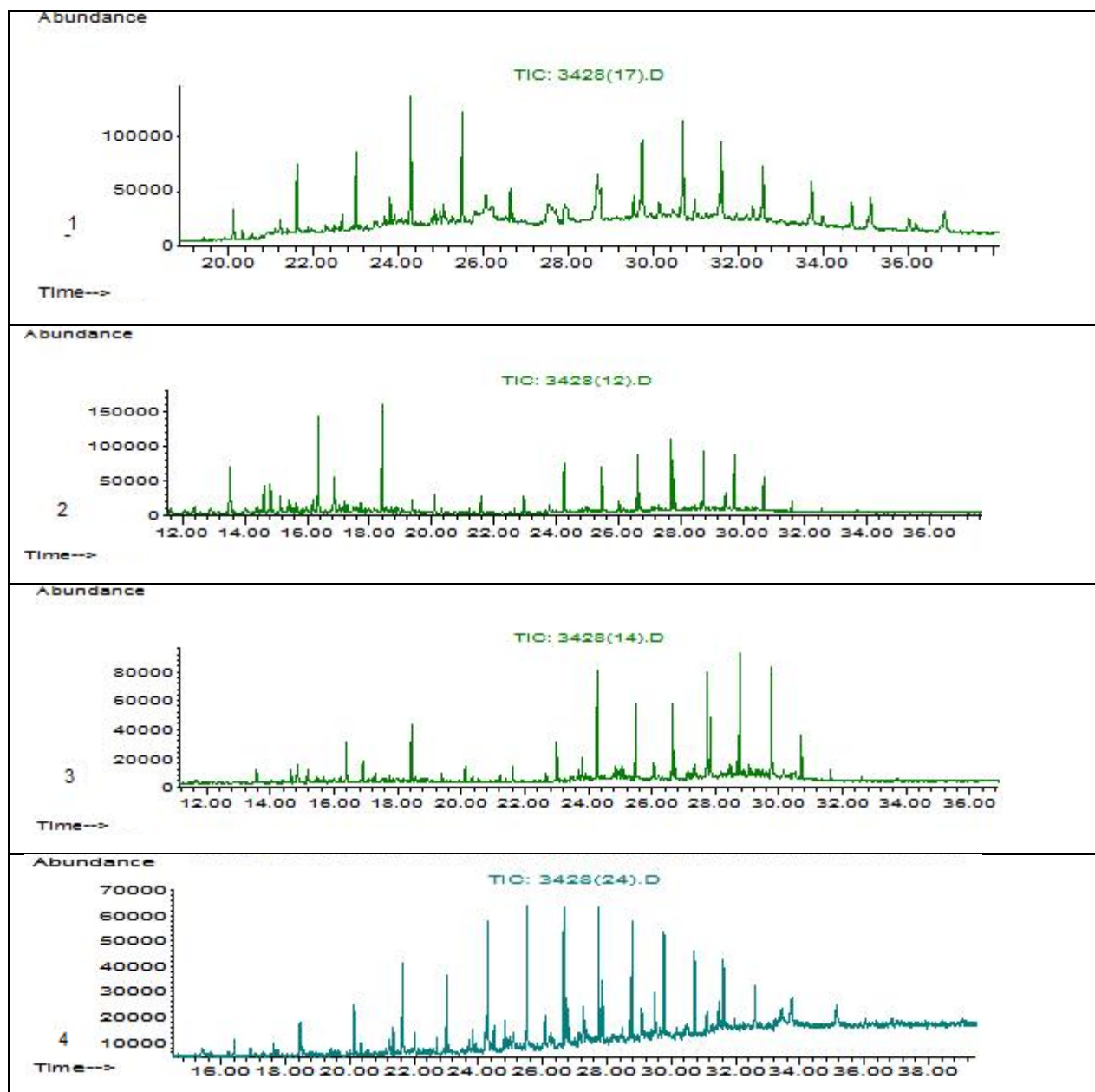


Рисунок 28. Хроматограммы растворов ТНО в различных растворителях, полученные после магнитной обработки (1 – 33 мг/мл ТНО в толуоле, время активации 6 с; 2 – 17 мг/мл ТНО в *n*-гексане, время активации 4 с; 3 – 17 мг/мл ТНО в дихлорметане, время активации 4 с; 4 – 17 мг/мл ТНО в *i*-пентане, время активации 6 с)

5.3.2. Сравнение результатов обработки магнитным полем растворов ТНО различного происхождения

Известно, что ТНО разных месторождений имеют различные физико-химические свойства и содержат различные компоненты, что должно сказываться на изменении их состава под действием магнитного поля. С целью проверки этой гипотезы проведено сравнение изменения состава растворов ТНО Черниговской и Шпаковской нефтей в толуоле после их обработки магнитным полем.

На рисунке 29 приведены фрагменты хроматограмм растворов 17 мг/мл ТНО Черниговской и Шпаковской нефтей после активации магнитным полем в течение 4 с. Из хроматограмм видно, что в растворах ТНО различного происхождения после их обработки магнитным полем образуются различные вещества. Раствор ТНО Шпаковской нефти после магнитной обработки содержит значительно большее количество веществ, чем раствор ТНО Черниговской нефти, что связано с различными физико-химическими свойствами ТНО.

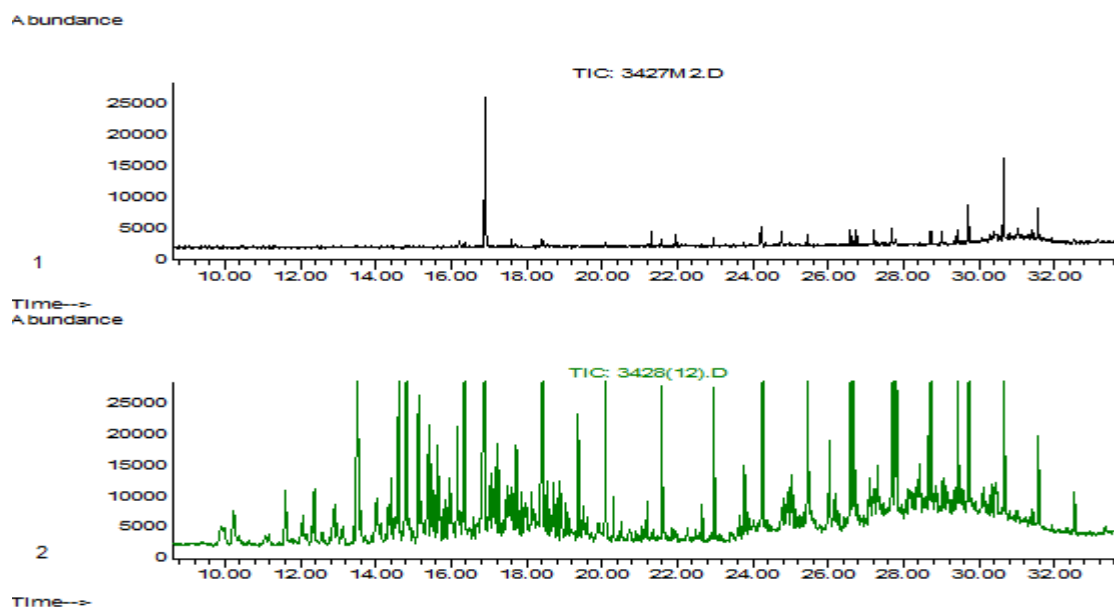


Рисунок 29. Изменение состава растворов ТНО Черниговской (1) и Шпаковской (2) нефтей в толуоле (17 мг/мл) при воздействии магнитным полем в течение 4 с

ТНО Шпаковской нефти имеет большую плотность и вязкость, чем ТНО Черниговской нефти (1018 и 1008 кг/м³ и 1247 и 857 мм²/с, соответственно). Групповой состав ТНО Черниговской и Шпаковской нефти, полученный методом ТСХ-ПВД, приведен в таблице 49. Как видно из таблицы, в ТНО Шпаковской нефти больше полярных смол и асфальтенов, участвующих в образовании свободных радикалов и способствующих появлению новых веществ при магнитном воздействии [232, 233].

Таблица 49.

Групповой состав ТНО Шпаковской и Черниговской нефтей, полученный методом ТСХ-ПВД

Компоненты	Содержание групп, % масс.	
	ТНО Шпаковской нефти	ТНО Черниговской нефти
Насыщенные соединения	5,5	15,9
Моноароматические соединения	5,0	8,6
Диароматические соединения	14,7	11,1
Полиароматические соединения	22,9	25,0
Полярные смолы	36,5	28,2
Асфальтены	15,4	11,2

Таким образом, изменение состава ТНО в результате магнитного воздействия зависит от состава нефти, из которой он произведен, и, в свою очередь, зависит от района происхождения нефти. Все это позволяет предложить метод идентификации ТНО хроматографическим способом, после магнитной обработки, без которой информативных хроматограмм, отличающихся для разных образцов ТНО получать не удастся.

5.4. О механизме магнитного воздействия на состав ТНО

Изменение группового состава ТНО в результате магнитной обработки

Для того чтобы определить, какие из групп соединений, входящих в состав ТНО, претерпевают изменения в результате магнитной обработки, методом ТСХ-ПИД было проведено определение группового состава исходного ТНО и ТНО после обработки магнитным полем его растворов в толуоле. Результаты приведены в табл. 50.

Как видно из таблицы 50 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 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 50

Сравнительные данные изменения группового состава ТНО Шпаковской нефти в результате магнитной обработки его растворов в толуоле

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

Влияние магнитного поля на изменение состава *n*-алканов

Для определения роли *n*-алканов в изменении состава ТНО в результате магнитной обработки на примере пентадекана было изучено влияние магнитного поля на высокомолекулярные *n*-алканы. Оборудование и параметры обработки магнитным полем аналогичны описанным выше. Для анализа использовался раствор пентадекана в *n*-гексане с концентрацией 17 мг/мл. Активация образца проводилась в течение 2 и 4 с.

Учитывалось изменение состава *n*-гексана, описанное ранее. Состав пентадекана до и после магнитной обработки приведен в табл. 51.

Таблица 51.

Изменение состава пентадекана в зависимости от времени воздействия на него 4-х полюсным постоянным магнитным полем

Компонент	Время удерживания, мин	Соотношение площадей пиков, %		
		Без обработки	2 с	4 с
октан	8,00	0,26	0,20	-
изомеры тридекана	23,80	0,44	0,36	0,15
3-метилтетрадекан	23,90	0,29	-	-
пентадекан	24,29	99,11	99,44	99,75

Как видно из таблицы 51, обработка магнитным полем пентадекана не приводит к заметному изменению его состава.

Влияние магнитного поля на изменение состава модельной смеси ТНО

Для определения степени участия углеводородов в изменении состава ТНО в результате магнитного воздействия изучено влияние магнитного воздействия на состав смесей фракций Шпаковской нефти 380–400°С, 400–420°С вплоть до 560°С. Для приготовления модельной смеси использовались нефтяные фракции, полученные разгонкой Шпаковской нефти по методу ASTM D 5236. Использовались растворы модельной смеси в растворителях (*n*-гексан, толуол, *i*-пентан и дихлорметан) с концентрацией 33 мг/мл. На рисунке 30

представлены хроматограммы раствора модельной смеси в толуоле до и после активации 4-х полюсным магнитом в течение 2 с. Результаты идентификации компонентов, входящих в модельную смесь, приведены в таблице 52. Для данной модельной смеси характерно существенное содержание алканов по сравнению с циклическими углеводородами, *n*-алканы преобладают над *и*-алканами. Как видно из таблицы 52, исходная модельная смесь состоит в основном из алканов и их изомеров от $C_{18}H_{38}$ до $C_{29}H_{60}$ и не содержит ни полярных смол, ни асфальтенов.

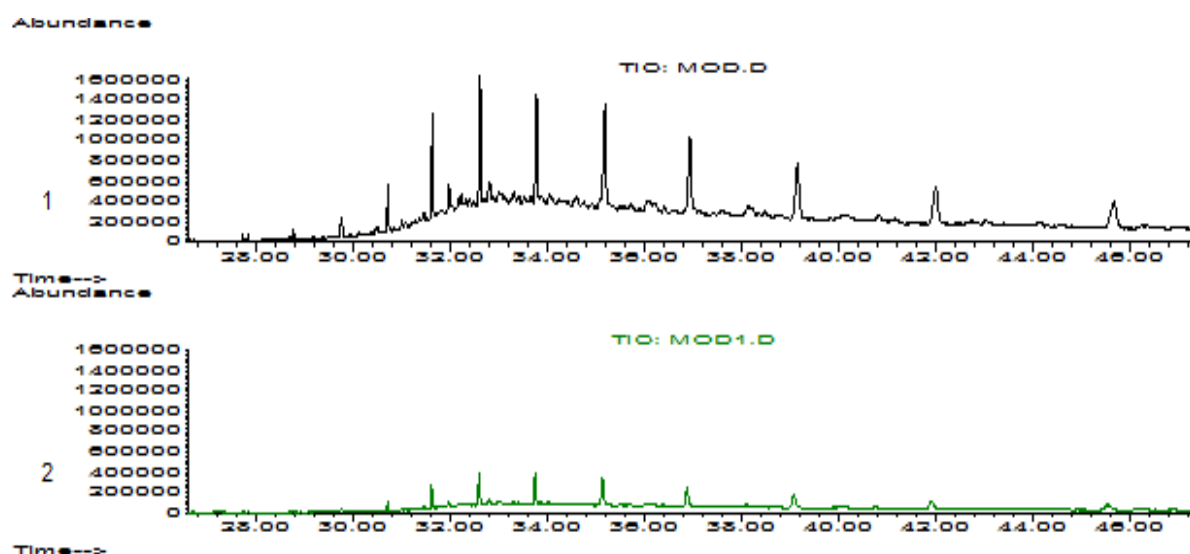


Рисунок 30. Хроматограмма модельной смеси фракций нефти до (1) и после (2) активации 4-х полюсным постоянным магнитным полем в течение 2 с

После магнитной обработки (рис. 30) наблюдается резкое уменьшение интенсивностей всех пиков. Причем наибольший эффект наблюдается для более легких углеводородов – октадекана, тетраметилгексадекана и нонадекана, а также тетракозана и гептакозана, пики которых не обнаружены на хроматограмме после обработки магнитным полем. Аналогичное уменьшение интенсивностей пиков алканов наблюдалось при активации переменным магнитным полем Нурлатской нефти [287]. Авторы работы считают, что

полученные результаты связаны с деструктивным характером воздействия на *n*-алканы. Каких либо объяснений, касающихся химии процесса, не приводится. Полученные результаты свидетельствуют о том, что нормальные и циклические углеводороды не участвуют в процессе изменения состава ТНО. Следует отметить, что для индивидуального *n*-алкана (пентадекана) при электромагнитном воздействии не наблюдается эффектов, полученных для смесей фракций.

Таблица 52.

Изменение состава модельной смеси в результате воздействия постоянного магнитного поля

Компонент	Время удерживания, мин	Компоненты, идентифицированные в растворе модельная смесь/толуол	
		До обработки	После обработки (2 с)
октадекан	27,74	+	-
2,6,10,14-тетраметилгексадекан	27,85	+	-
нонадекан	28,78	+	-
эйкозан (пентадекан)	29,77	+	+
генийкозан	30,72	+	+
докозан	31,65	+	+
2,6,10,14-тетраметилгексадекан	31,98	+	+
трикозан	32,64	+	+
тетракозан	33,79	+	+
2-метилоктадекан	35,20	+	+
тетракозан	35,57 36,42	+	-
гексакозан	36,96	+	+
гептакозан	38,50	+	-
тетратриаконтан	39,17	+	+
октакозан	41,93	+	+
нонакозан (гексакозан)	45,68	+	+
9-октилдокозан	50,42	+	+

Обсуждение возможного механизма воздействия магнитного поля на состав ТНО

В соответствии с полученными результатами магнитная обработка растворов ТНО приводит к появлению в них насыщенных и ароматических углеводородов, пригодных для идентификации методом ГХ-МС. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что нормальные и циклические углеводороды не участвуют в изменении состава ТНО. Вероятно, что в результате магнитной обработки растворов ТНО расщеплению подвергаются вещества, относящиеся к полярным смолам и асфальтенам, что подтверждается уменьшением содержания этих групп соединений после магнитной обработки. Образование насыщенных углеводородов, по-видимому, происходит за счет атомов водорода растворителя.

В литературе имеются сведения о том, что в очень разбавленных низкокипящих системах при магнитном воздействии происходит образование надмолекулярных структур асфальтенов. В растворе малых концентраций нефти в толуоле наблюдали образование димеров и двойных димеров. Размеры этих ассоциатов составляли от 3 до 10 нм. Указывается, что асфальтены, даже при очень малых массовых долях (порядка 10^{-6}), могут влиять на дисперсные и структурные характеристики нефтепродуктов [229, 288]. Изменение состава под действием магнитного поля на растворы ТНО возможно происходит за счет расщепления полярных смол и асфальтенов, поскольку данные группы соединений содержат большое количество металлов и гетеросоединений, у которых энергии связи малы.

Считается, что асфальтены или более конденсированные соединения, составляющие ядро дисперсной частицы, обладают стабильными парамагнитными характеристиками, а смолы, близлежащий к ядру слой молекул, являются диамагнитными. Однако именно они являются потенциальным источником образования радикалов под влиянием внешних воздействий [289]. При рассмотрении результатов воздействия магнитного поля на растворы ТНО разного происхождения отмечено, что по мере утяжеления остатка и увеличения его вязкости эффект воздействия поля становится

заметнее. Происходит это из-за того, что в более тяжелых остатках содержание смолистых и асфальтеновых компонентов повышается, а с ними увеличивается ресурс для генерации новых радикалов.

Данные по воздействию постоянного магнитного поля в динамическом режиме на изменение состава нефти и нефтепродуктов [229] дают возможность предположить, что перевод растворов ТНО в экстремальное или активное состояние с помощью магнитного воздействия позволит более полно изучить и реализовать потенциальные возможности ТНО как сырья для нефтепереработки. При стремлении НДС к большей гомогенности (за счет уменьшения размеров дисперсной фазы) облегчается течение жидкости (снижается вязкость за счет разбавления в растворителях) в результате затрудняется ее структурирование. Увеличение времени воздействия магнитного поля на НДС приводит к более значительному уменьшению размера дисперсной фазы. Для ТНО большую роль в уменьшении диаметра частиц играет сила воздействия магнитным полем. Во всех экспериментах просматривается зависимость размера частиц от времени воздействия (силы воздействия) магнитного поля – чем больше время воздействия, тем меньше размер частиц после обработки и появляется больше компонентов.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

Анализ состава ТНО методом ГХ-МС невозможен без изменения состава компонентов ТНО.

Изучено влияние воздействия ультразвукового, рентгеновского и магнитного полей на растворы ТНО на стадии пробоподготовки. Установлено, что ультразвуковое воздействие не влияет на состав ТНО. Рентгеновское и магнитное воздействия изменяют состав растворов ТНО, что позволяет использовать полученные таким образом растворы ТНО для анализа методом ГХ-МС. Поскольку использование рентгеновского воздействия ограничено из-за сложности аппаратного оформления, магнитное воздействие является предпочтительным.

Воздействие магнитного поля на растворы ТНО оказывает существенное влияние на изменение их состава по сравнению с воздействием ультразвукового и рентгеновского полей. Установлено, что магнитная обработка приводит к изменению состава раствора ТНО, что, по-видимому, связано со способностью полярных смол и асфальтенов, входящих в состав ТНО, образовывать радикалы под воздействием магнитного поля.

Исследовано влияние постоянного магнитного поля на изменение состава растворов ТНО на стадии пробоподготовки при использовании в качестве растворителей различных органических веществ – *n*-гексана, толуола, дихлорметана и *и*-пентана. Показано, что природа растворителя оказывает существенное влияние на изменение состава растворов ТНО, что может быть использовано для идентификации ТНО путем анализа его растворов методом ГХ-МС. Наиболее интенсивные пики, пригодные для идентификации методом ГХ-МС, наблюдаются при использовании толуола в качестве растворителя ТНО.

Под действием магнитного поля в растворах появляются углеводороды, которые могут быть идентифицированы методом ГХ-МС, что позволяет использовать магнитную обработку для пробоподготовки образцов ТНО с целью их анализа методом ГХ-МС.

Наиболее эффективным является воздействие 4-х полюсного магнитного индуктора. Оптимальная мощность и время воздействия магнитного поля составляют 1,2 Тл и 4 с соответственно.

Эффект магнитного воздействия на растворы ТНО является необратимым и воспроизводимым.

Изменение состава растворов ТНО в результате магнитного воздействия зависит от происхождения ТНО, поэтому результаты анализа изменения состава ТНО методом ГХ-МС при применении на стадии пробоподготовки магнитной обработки растворов ТНО можно использовать для определения идентичности образцов ТНО, их происхождения, а также косвенной оценки группового состава ТНО. Для практической реализации этих возможностей необходимо накопить большое количество экспериментальных результатов для создания соответствующих баз (библиотек) данных.

ГЛАВА 6. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВСК ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ СЫРОЙ НЕФТИ

Нефть в ходе переработки подвергается разделению (перегонке) на отдельные фракции по температурам кипения углеводородных веществ. Температура кипения фракции определяет метод анализа состава нефти как вещества и способ формирования технологического процесса переработки нефти с максимальным выходом товарных нефтепродуктов [1, 268].

В настоящее время в аналитических лабораториях для анализа нефти применяется единственный метод разделения сырой нефти на фракции – дистилляция нефти 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 EuroDistPotstill. Недостатками данного метода фракционирования являются значительная трудоемкость, взрыво- и пожароопасность, и высокая стоимость оборудования.

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 низкотемпературное разделение нефти на фракции 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.

Изучение особенностей использования ВСК показало, что для фракционирования нефти колонку можно заполнять лишь анализируемой фазой, поскольку разделение нефти на фракции основано на различие физико-химических характеристик фракций.

Основной задачей данной части исследования являлось определение возможности применения ВСК для разделения нефти и нефтепродуктов на фракции, содержащие углеводороды, различающиеся по молекулярной массе, а также выделения из нефти ТНО.

6.1. Влияние гидродинамических условий работы ВСК на смешение нефтяных фракций внутри колонки

Предварительно изучалось влияние скорости вращения ВСК с вертикальной осью вращения (колонка намотана на стержень, установлена в центрифугу таким образом, чтобы вращение происходило только вокруг вертикальной оси центрифуги) и ВСК с планетарным вращением на разделение сырой нефти на фракции (рис. 31). Все исследования проводились на примере Западно-сибирской нефти, физико-химические свойства которой приведены в таблице 16, глава 2.



(a)



(б)

Рисунок 31. ВСК с вертикальной осью вращения (а) и планетарным (б) вращением

Объем исследуемого образца нефти соответствовал объему колонки. Колонку заполняли анализируемым образцом и вращали с определенной скоростью вращения в течение 3-х часов. В экспериментах использовали различные скорости вращения колонки (1500, 1800 и 2000 об/мин). После

завершения эксперимента отбирали по 1 мл пробы из "головной" части колонки и определяли групповой состав с помощью ТСХ-ПВД. Согласно результатам анализа, при скорости вращения 1500 и 1800 об/мин в ВСК с горизонтальным вращением разделение нефти не происходит, состав нефти до и после разделения одинаков. При скорости вращения 2000 об/мин происходит изменение состава, проба состояла из насыщенных соединений, полярных смол и асфальтенов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что разделение нефти на фракции с использованием ВСК возможно, однако для этого необходима скорость вращения колонки не менее 2000 об/мин. Полученная хроматограмма приведена на рис. 32, компонентный состав представлен в табл. 53.

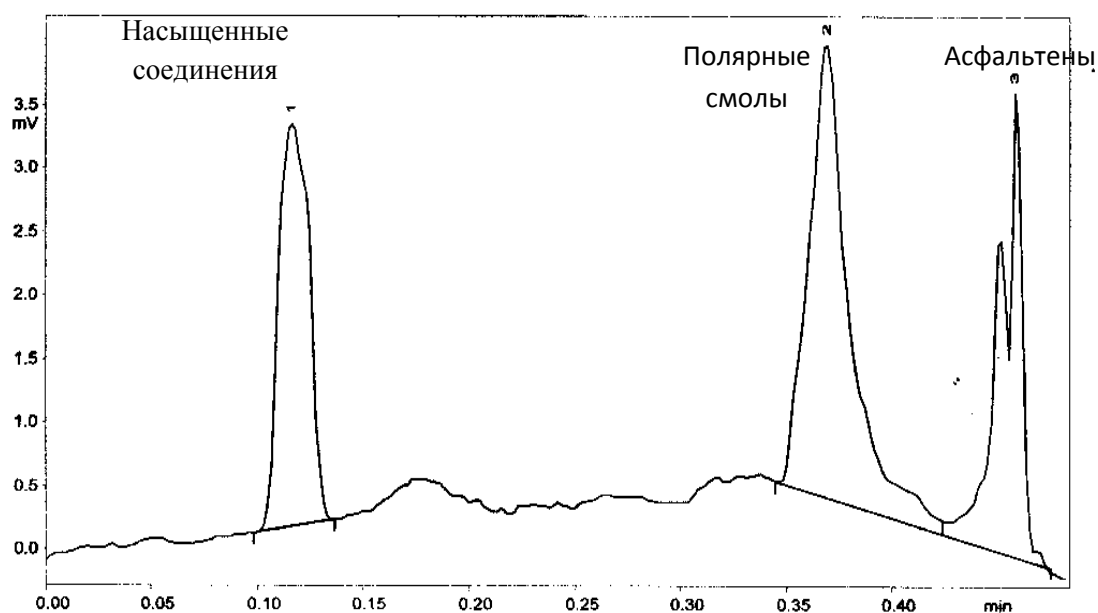


Рисунок 32. Хроматограмма компонентного состава пробы, отобранной с "головной" части колонки
(ВСК с вертикальной осью вращения, скорость вращения 2000 об/мин)

Компонентный состав сырой нефти и пробы, отобранной с «головной» части ВСК

Компоненты	Групповой состав, % масс.	
	сырая нефть	проба, отобранная с «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

Изменение состава в хвостовой части ВСК с горизонтальным вращением не обнаружено, что, по-видимому, объясняется недостатками конструкции используемой ВСК. Расчет параметров ВСК, необходимых для проведения отделения определенных фракций от сырой нефти, приведен ниже.

Было изучено влияние основных гидродинамических параметров работы ВСК с горизонтальным и планетарным вращением на смешение внутри ВСК отдельных нефтяных фракций, отличающихся физико-химическими свойствами: последовательность заполнения ВСК фракциями, параметры, направление и скорости вращения ВСК. Для этого ВСК с планетарным и горизонтальным вращением заполняли двумя фракциями объемом 4 мл (ВСК с планетарным вращением) и 13 мл (ВСК с горизонтальным вращением), отличающимися физико-химическими свойствами (таблица 16, глава 2), а между ними помещали объем водной фазы (3 мл 1 М раствора HNO_3), которая служила барьером для первоначального смешения фракций в ВСК. Поскольку известно, что при вращении ВСК в колонке легкие фракции располагаются в верхней части ВСК, а тяжелые внизу, поэтому в «головную» (нижнюю) часть колонки помещали более легкую фракцию. Наличие или отсутствие смешения

определялось путем сравнения углеводородного состава фракций, определяемого методом газовой хроматографии (ThermoFinniganTraceGCUltra 2000 (SimDist)).

В соответствии с литературными данными [170], ввод и извлечение фракций проводили в режиме остановленной колонки и минимальной скорости прокачивания, поскольку в противном случае наблюдается смешение фракций, обусловленное движением жидкости в капилляре.

В качестве водной фазы применяли 1 М раствор HNO_3 , поскольку в деионизированной воде образовывались капли фракций, что затрудняло газохроматографический анализ образцов.

Было изучено влияние скорости вращения колонки от 300 до 2000 об/мин на процессы перемешивания внутри колонки фракций, отличающихся вязкостью и плотностью. Установлено, что при скорости вращения более 1500 об/мин смешивание фракций внутри колонки не происходит. При более низких скоростях вращения происходит смешения фракций вдоль всей колонки.

На процессы перемешивания фракций внутри колонки оказывает влияние направление вращения и способ заполнения колонки. При вращении центрифуги в направлении, совпадающем с направлением намотки трубки ВСК фракции распределяются следующим образом: чем меньше молекулярная масса углеводов, тем она менее подвижна внутри колонки, что обусловлено высоким давлением на жидкость, которое создается при высоких скоростях вращения центрифуги. Для “несмешивания” фракций необходимо использовать следующий порядок заполнения: в “головную” (в нижнюю) часть колонки помещать фракцию с большей молекулярной массой, а в “хвост” с меньшей молекулярной массой. Направление вращения колонки должно совпадать с направлением намотки трубки ВСК.

6.2. Влияние физико-химических параметров нефтяных фракций на их смешение в ВСК

Известно, что физико-химические свойства двухфазных жидкостных систем существенно определяют их поведение в ВСК: вязкость и плотность подвижной (в данном эксперименте – нефтяных фракций) фазы в этом случае являются основными параметрами, определяющими степень их смешения/разделения.

Оценка влияния физико-химических параметров нефтяных фракций на их смешение производилась с использованием пяти фракций Западно-сибирской нефти.

ВСК с планетарным типом вращения объемом 19 мл заполняли двумя фракциями по 4 мл, отличающимися по вязкости и плотности, а ВСК с вертикальной осью вращения объемом 30 мл заполняли теми же фракциями объемом по 13 мл, между ними помещали 3–4 мл 1 М раствора азотной кислоты. Колонки вращали 3 часа при максимальных скоростях вращения (“Спринг-3М” – 900 об/мин; “Z513” – 1500 об/мин). Затем отбирали пробы и анализировали на газовом хроматографе ThermoFinniganTraceGCUltra 2000 (SimDist).

Проведенные эксперименты в ВСК с вертикальной осью вращения и планетарным вращением 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 (табл. 54). Чем меньше разница между значениями вязкости и плотности, тем больше фракции смешиваются друг с другом. Фракции, имеющие разницу в вязкости около единицы, перемещались вдоль всей колонки.

Таблица 54.

Перемешивание отдельных нефтяных фракций в ВСК в зависимости от соотношения плотности (ρ , г/см³) и вязкости (ν , мм²/с) фаз

Фракция		ρ_2 / ρ_1	ν_2 / ν_1	Содержание во фракции 1, %	Содержание во фракции 2, %
№	t, °C				
1	240–260	1,02	1,49	70	30
2	260–280			30	70
1	150–200	1,04	1,91	95	5
2	200–250			5	95
1	200–250	1,04	2,04	95	5
2	260–280			5	95
1	150–200	1,08	3,91	100	0
2	260–280			0	100
1	150–200	1,10	9,94	100	0
2	300–350			0	100

6.3. Расчет конструктивных параметров ВСК для возможности выделения фракций из сырой нефти

Расчет конструктивных параметров ВСК для возможности выделения фракций был проведен сотрудниками конструкторского бюро ОАО «АКБ» «Якорь» на основании экспериментальных данных, полученных в данной работе.

Одной из задач наших исследований было изучение линейной устойчивости поверхности раздела фаз при наличии диффузионного переноса между двумя несмешивающимися вязкими жидкостями. Кроме того, предполагается наличие мгновенного термодинамического равновесия между поверхностью и прилегающими к ней слоями жидкости. В качестве граничных условий использовались свойства границы раздела между двумя жидкостями, выраженные в виде уравнений сохранения массы и импульса. В качестве невозмущенного состояния рассматривали состояние покоя, в котором

поверхность раздела между двумя жидкостями плоская, и пренебрегали всеми температурными флуктуациями.

Рассмотрим движение сплошной составной среды. Классическое уравнение Навье-Стокса имеет вид:

$$\rho_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \rho_i \vec{F} - \nabla p_i + \mu_i \Delta \vec{v}_i, \quad (2)$$

где $\vec{v}_i$ – вектор скорости i -й среды;

μ_i – постоянная вязкость i -й среды;

ρ_i – плотность i -й среды;

p_i – давление i -й среды;

$\vec{F}$ – вектор напряженности массовых сил;

∇ – оператор вихря.

Уравнение неразрывности:

$$\frac{d\rho_i}{dt} + \rho_i \operatorname{div} \vec{v}_i = 0. \quad (3)$$

Указанные уравнения образуют замкнутую систему уравнений относительно трех компонент вектора скорости $\vec{v}_i$ i -й среды (по координатам x , y , z) и давления p .

Дважды применяя оператор вихря к обеим частям уравнения Навье-Стокса, имеем:

$$\nabla^2 \left(\nu_i \nabla^2 - \frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} \right) = 0, \quad (4)$$

где ν_i – кинематическая вязкость i -й среды.

Жидкости движутся как единое целое при условии сохранения балансов нормального и тангенциального импульсов и баланса массы на поверхности раздела.

В случае если жидкость движется по окружности и при условии нарушения баланса тангенциального импульса между поверхностями раздела, жидкость будет разделяться на фазы (слои) в соответствии с их значениями кинематической вязкости, создавая линию тока (струйное движение вихрей).

Таким образом, необходимо создать следующие условия:

- условия, при которых создается вихрь в движущейся жидкости определенной интенсивности;
- условия, при которых в вихре определенной интенсивности нарушается баланс тангенциального импульса фаз (слоев) и начинается их разделение в соответствии с их значениями кинематической вязкости.

В действительных течениях жидкости вихри необходимой нам интенсивности существуют только в тех областях жидкости, которые движутся вблизи твердых границ, в результате имеем ограничения по диаметру капиллярной трубки: нижний и верхний пределы.

Задача определения условий, при которых создается вихрь в движущейся жидкости определенной интенсивности, решается на основе решения уравнения вида

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \nu \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right), \text{ при условии } \frac{r}{r_{\text{кап}}} = [r_{\text{отн}}^{\text{н}}, r_{\text{отн}}^{\text{в}}], \quad (5)$$

где ν – кинематический момент фракции (кинематический коэффициент вязкости);

r – радиус вихря относительно оси линии тока жидкости;

χ – интенсивность вихря фракции;

ζ – угловая скорость вихря.

Величина ограничительноого соотношение $\frac{r}{r_{\text{кап}}} = [r_{\text{отн}}^{\text{н}}, r_{\text{отн}}^{\text{в}}]$ определяется экспериментально. Предварительное значение величины, возможно, получить на основе имитационного факторного моделирования.

В случае изолированного прямолинейного вихря интенсивности χ , который в начальный момент времени совпадает с линией тока, решение уравнения движения вихря имеет вид:

$$\zeta = \frac{\chi}{2\nu t} \exp\left(-\frac{r^2}{4\nu t}\right) \quad (6)$$

Решение получено в аналитическом виде, но для практического применения оно имеет два неизвестных: χ интенсивность вихря и r радиус вихря.

Данное решение является предварительным, хорошо описывает физику процесса, но не является необходимым и достаточным условием в математическом плане.

Задача определения условий, при которых в вихре определенной интенсивности нарушается баланс тангенциального импульса фаз, решается на основе решения уравнения Лапласа для баланса импульса относительно составляющих тангенциальной компоненты с учетом поверхностного натяжения и понятия капиллярности:

$$T \frac{\partial}{\partial t} v_z^s = \Delta \left[\mu \left(\frac{\partial}{\partial z} v_i + \frac{\partial}{\partial x} v_z \right) \right] + \frac{\partial \sigma}{\partial x} - \eta_{s1} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} v_z \right) + \eta_{s2} \nabla_s^2 v_z^s, \quad (7)$$

где T – адсорбция фракции к поверхности раздела;

$\eta_s = \eta_{s1} + \eta_{s2}$ – сумма поверхностных вязкостей (граница раздела двух жидкостей);

$\partial \sigma = -\alpha \delta T$ – поверхностное натяжение;

α – положительный коэффициент (эмпирический);

δ – фазовый угол.

Представим движение жидкости в следующей конструкции:

Каркас – колонка имеет форму усеченного конуса. На колонку наматываем капиллярную трубку с внутренним диаметром d_1 и внешним диаметром D_1 . Колонку вращаем в вертикальной плоскости с определенной скоростью вращения.

Чтобы определить высоту колонки, необходимо знать минимальное количество витков капиллярной трубки, наматываемой на колонку. Данная задача решается на основе уравнений, описываемых движение среды в

циклонах (конических или цилиндрических) в полярных координатах (R радиус вектор и θ угол),

Учитывая связь скорости вихря с его полярными координатами:

$$v_R = \frac{dR}{dt} \text{ и } v_\theta = R \frac{d\theta}{dt}, \quad (8)$$

имеем

$$\begin{cases} \frac{dR}{d\tau} - 3R \left(\frac{d\theta}{d\tau} \right) + \frac{1}{t_p} \frac{dR}{d\tau} = 0 \\ R \frac{d^2\theta}{d\tau^2} + 3 \frac{dR}{d\tau} \frac{d\theta}{d\tau} + \frac{1}{t_p} R \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{b}{t_p R} \end{cases} \quad (9)$$

где $t_p = \rho_i (2r)^2 / 18\mu_i$

Данная система уравнений решается численным методом на компьютерах.

Для формирования начальных условий для решения системы уравнений необходимо решить предварительную задачу.

При перемещении вихрей в жидкости изменение направления приводит к увеличению сил, ускоряющих движение вихрей. Закручивание потока вызывает смещение вихря от оси вращения. Величина ускоряющей силы, действующей на вихрь при криволинейном движении, зависит от импульса вихря. Чем больше импульс вихря, тем сильнее смещение. Импульс вихря зависит от его массы и скорости. Если вихрь движется по окружности радиусом R с угловой скоростью $\omega = 2\pi n$, то его радиальное ускорение составляет $a_r = \omega^2 R$ и тангенциальная скорость равна $v_{\text{вт}} = \omega R$.

Если вихрь движется в жидкости (при малых числах Re), то среда будет оказывать ему сопротивление с силой, определяемой законом Стокса. Приравнявая силу радиального ускорения силе сопротивления, получим

$$F_B = F_C, \quad m_B a_R = 3\pi \nu_i (2r)_B v_{\text{вр}} / C_K \quad (10)$$

Считая вихрь сферической, найдем выражение для радиальной скорости

$$v_{ep} = \frac{\left(\frac{\pi(2r)^2}{6}\right) \rho_i \omega^2 R C_K}{3\pi\nu_i(2r)} \quad \text{или} \quad v_{ep} = v_{BT}^2 \frac{\rho_i(2r)^2 C_K}{(18\nu_i R)} \quad (11)$$

C_K – коэффициент Каннингена-Милликена

$$C_K = 1 + \frac{2l_i}{d} \left[1,257 + 0,4 \exp\left(-\frac{1,1d}{2l_i}\right) \right]$$

d – диаметр вихря;

$$l_i = \nu_r \left(\frac{\pi M}{2RT} \right)^{1/2}$$

l_i – длина свободного пробега молекулы;

ν_r – коэффициент кинематической вязкости жидкости, $\text{см}^2/\text{с}$;

μ_R – коэффициент динамической вязкости.

Высота колонки

$$H = v \frac{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{\omega^2 \rho_i (2r)^2} \quad (12)$$

где v – полная скорость вихря $v = \sqrt{v_{BP}^2 + v_{BT}^2}$;

R_1 и R_2 радиусы оснований конической колонки.

Параметры ВСК для возможности выделения из сырой нефти фракций 50-200°C и 300-3500°C, полученных при расчетах в таблице 55.

Таблица 55.

Рабочие параметры ВСК для разделения на фракции

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

Результаты расчетов будут использоваться при разработке конструкции и изготовлении ВСК, предназначенных для выделения отдельных фракций из сырой нефти.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6

Показана принципиальная возможность использования ВСК для фракционирования сырой нефти, в том числе выделения ТНО, пригодного для дальнейшего анализа.

Произведен математический расчет конструкции ВСК, пригодной для выделения ТНО из сырой нефти.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефти и нефтепродукты [Текст]. С-Пб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2003.– 904 с.
2. **Сергиенко, С.Р.** Высокомолекулярные соединения нефти [Текст] / С.Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1964. – 542 с.
3. **Гун, Р.Б.** Нефтяные битумы[Текст] / Р.Б. Гунн. – М.: Химия, 1989. – 428с.
4. **Ludwig, F.J.** Analysis of microcrystalline waxes by gas-liquid chromatography[Text] / F.J. Ludwig// Anal: V.37, :13L. – U.:Dc, 1965.–p. 1732–1737.
5. **Denekas, M.O.** Materials adsorbed at crude petroleum/water interfaces. Isolation and analysis of normal paraffins of high molecular weight [Text] / M.O. Denekas, F.T.Coulson, J.W. Moore, C.G. Dodd// Ind. Eng. Chem : V. 43 : № 5. –L.: Acad press, 1951. –p. 1165–1169.
6. **Петров, А.А.** Химия алканов [Текст] / А.А. Петров –М.: Наука, 1974. – 243 с.
7. **Сафонова, Г.И.** Реликтовые структуры в углеводородах нефтей различных стратиграфических подразделений [Текст] / Г.И. Сафонова.–М.: Недра, 1980. – 260 с.
8. **Krom, G.J.J.** Inst. Petrol [Text] / G.J. Krom // Ind. Eng. Chem :54 : № 536. – L.: Cad, 1968. – p. 232–240.
9. **Lopienka H.** Bitum, Teere, Asphalt, Pechе und Verw Stoffe[Text] / H. Lopienka. – L.: Cad, 1969. –p. 251–255.
10. **Пажитнова, Н.П.** Структуры в углеводородах нефтей [Текст]/ Н.П Пажитнова, Т.В. Потапова // Труды. СоюздорНИИ : Вып.49. – М.: СоюздорНИИ, 1971 – с. 167–172.
11. **Rajdas, C.** Erdol und Kohle [Text] / **C. Rajdas.** – L.: Cad, 1960.–p. 459–463.
12. **Петров, А.А.** Углеводороды нефти[Текст] / А.А. Петров.– М.: Наука, 1984.– 263с.

13. **Колбановская, А.С.** Дорожные битумы [Текст] / А.С. Колбановская, В.В. Михайлов. – М.: Транспорт, 1973. – 261 с.
14. **Розенталь, Д.А.** Химия горючих ископаемых [Текст] / Д.А. Розенталь // Учеб. пособие. – JL: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. – 92 с.
15. **Баярстанова, Ж.Ж.** Известия АН КазССР [Текст] / Ж.Ж. Баярстанова, В.Г. Гуцалюк, Ш.Е. Ерденова, Г.А. Дьяков // Серия хим. наук : Вып. 1 – Ал-Ам.: АН Каз, 1964. – с. 75–80.
16. **Петров, А.А.** Химия нафтенов [Текст] / А.А. Петров. – М.: Наука. 1971. – 388 с.
17. **Камьянов, В.Ф.** Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей (состав, строение и новые направления использования) [Текст]: дис. д-ра хим. наук : 02.00.13 : защищена 25.04.92 : утв. 28.11.92 / Камьянов Вячеслав Федорович. – М., 1992. – 444 с.
18. **Dooley, J.E.** Analysing heavy ends of crude. Comparisons of heavy distillates from different crude oils [Text] / J.E. Dooley, D.E. Hirsch, C.J. Thompson., C.C. Ward // Hydrocarbon processing : V. 53 : № 11. – N.: Gyb, 1974. – р. 187–194.
19. **Драгунская, В.С.** О проявлении и составе нефти и газа площади Куйляр [Текст] / В.С. Драгунская, М.А. Аширмамедов, В.Ф. Камьянов, В.К. Солодков // Изв. АН Туркм. ССР. : сер. физ.- техн., хим. и геол. Наук : № 2. – Аш.: АН Туркм, 1974. – с. 115–119.
20. **Россини Ф.Д.** Углеводороды нефти [Текст] / Ф.Д. Россини, Б.Дж. Мэйр, А.Дж. Стрейф. – М.: Гостоптехиздат, 1957. – 470 с.
21. **Куклинский, А.Я.** Ароматические углеводороды высококипящих фракций нефтей [Текст] / А.Я. Куклинский, Р.А. Пушкина, В.Л. Геворкова // Нефтехимия : т.16 : № 1. – М.: Химия, 1976. – с. 28–37.
22. **Куклинский, А.Я.** Степень разветвленности цепей изопарафиновых и нафтеных углеводородов высококипящих фракций нефти [Текст] / А.Я. Куклинский, Р.А. Пушкина // Нефтехимия : т.16 : № 1. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

23. **Зубенко, В.Г.** Высококипящие ароматические углеводороды анарьевскойнефти[Текст] / В.Г. Зубенко В.Г.,С.Д. Пустильников, Н.Н. Абрютина, А.А. Петров // Нефтехимия: т. 19 : № 6. –М.: Химия, 1978. – с. 833–838.

24. **Зубенко, В.Г.** Нефтяные моноароматические углеводороды стероидного типа[Текст]/ В.Г. Зубенко, С.Д. Пустильников, Н.Н. Абрютина, А.А. Петров // Нефтехимия: т. 20 : № 4. –М.: Химия, 1980. –с. 490–497.

25. **Розенталь, Д.А.** Модификация свойств битумов полимерными добавками[Текст] / Д.А. Розенталь, Л.С. Таболина, В.А. Федосова // Тематический обзор : Сер. Переработка : № 6.–М.: Химия, 1968. – 48с.

26. **Наурузов, М.Х.** Исследование состава смолистых компонентов мангышлакской нефти[Текст] / М.Х. Наурузов, Р.К. Каражигидова, К.К. Уразова, И.Д. Леонов // Нефтехимия:т. 17 : № 6. – М.: Химия, 1977. – с. 915.

27. **Свинтицких, Л.Е.** Кислородные группы асфальтенов из нефти Итурского месторождения [Текст] / Л.Е. Свинтицких, Р.З. Магарил, Р.А. Бадрыулова, Н.П. Серебрякова // Химия и технология топлив и масел : № 5. – М.: Химия, 1980. –с. 32.

28. **Гольдберг, Д.О.** Смазочные масла из нефтей восточных месторождений[Текст] / Д.О. Гольдберг, С.Э. Крейн. –М.: Химия, 1972. – 232 с.

29. **Сергиенко, С.Р.** Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти[Текст] /С.Р.Сергиенко, Б.А.Таимова, Е.И.Талалаев. – М.: Наука, 1979. – 269с.

30. **Розенталь, Д.А.** Нефтяные окисленные битумы[Текст] /Д.А. Розенталь //Учеб.пособие. – Д.: ЛТИ им. Ленсовета., 1979. –47с.

31. **Mair, B.J.** Hydrocarbons isolated from petroleum [Text] / B.J. Mair// Oil and gas J : V.62 : № 37. – N.: Gyb, 1964. – p. 130-134.

32. **Mair, B.J.** Composition of trinuclear aromatic portion of the heavy gas oil and light lubricating distillate[Text] / B.J. Mair, J.L. Martinez-Pico // Proc. Amer. Petrol. Inst. :V. 42 : sec. 8. F.: Rb,1962. –p. 173–187.

33. **McCay, J.F.** Poliaromatic hydrocarbons in high-boiling petroleum distillates[Text]/ J.F. McCay, D.R. Latham // Anal. Chem : V. 45 : № 7. –F.: Rb,1973. –p. 1050–1055.

34. **Богомолов, А.И.** Химия нефти и газа [Текст] / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др. / Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина // Учеб.пособие для вузов : 3-е изд., доп. и испр. –СПб: Химия, 1995. – 448 с.

35. **Маркусон, И.** Асфальт[Текст] / И.Маркусон.–Изд. Совет нефтяной промышленности, 1926. – 254 с.

36. **Neumann, H.J.** Kolljidchemische Untersuchungen an Asphaltene[n] [Text] / H.J. Neumann // Brennstoffechemie : V. 45: № 9. – F.: Kl, 1965. –p. 275–277.

37. **Neumann, H.J.** Untersuchungen über den Einbau polarer Stoffe in Bitumen[Text] / H.J. Neumann // Bitum., Teer., Asph., Pech. und verw. Stof : № 12. –F.: Kl, 1970. –p. 532–533.

38. **Жердева, А.Г.** Состав и свойства высокомолекулярной части нефти[Текст] / А.Г.Жердева, Ф.Г.Сидляренко.– М.: Изд. АН СССР, 1958. – 54 с.

39. **Велизарьева, Н.И.** Состав и свойства высокомолекулярной части нефти [Текст] / Н.И.Велизарьева, Л.Г.Жердева. – М.: Изд. АН СССР, 1958. –266 с.

40. **Филимонова, Т.А.** Состав и строение высокомолекулярных компонентов нефти (обзор) [Текст] / Т.А.Филимонова, Ю.Г.Кряжев, В.Ф.Камьянов // Нефтехимия: т. 19 : №5. – М.: Химия, 1979.– 696 с.

41. **Аксенов, В.С.** Азотистые соединения нефтей. Химия гетероциклических соединений [Текст] / В.С.Аксенов, В.И.Титов, В.Ф.Камьянов // Нефтехимия : т. 18 : №2.–М.: Химия, 1979. – с. 147–165.

42. **Большаков, Г.Ф.** Азоторганические соединения нефти [Текст] / Г.Ф.Большаков // Новосибирск: Наука. – Нов-ск, Сиб. отд. АН СССР, 1987. – 214с.

43. **Юсупова, Н.А.** Сера- и азоторганические соединения таджикских нефтей[Текст] : автореф. дис. д-ра хим. наук : 02.00.13 : защищена 12.03.90 : утв. 25.11.90 / Юсупова Норинисо Авазовна. – М., 1990. –50 с.

44. **Камьянов, В.Ф.** Гетероатомные компоненты нефтей [Текст] / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд. АН СССР, 1983. – 239 с.
45. **Розенталь, Д.А.** Изучение процесса образования битумов при окислении гудронов [Текст] : дис. д-ра техн. наук : [02.00.13](#) : защищена 22.05.72 : утв. 28.08.72 / Розенталь Дмитрий Александрович. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1972. – 298 с.
46. **Надиров, Н.К.** Металлы в нефтях [Текст] / Н.К. Надиров, А.В. Котова, В.Ф. Камьянов и др. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 448 с.
47. **Горбунова, Л.В.** Химический состав высших погонов нефтей и нефтяных остатков [Текст] / Л.В. Горбунова, Т.А. Филимонова, В.Ф. Камьянов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. – с. 88–96.
48. **Паукку, А.Н.** Гетероатомные высокомолекулярные соединения нефти и металлокомплексы на их основе [Текст] : дис. канд. техн. наук : [02.00.13](#) : защищена 12.05.85 : утв. 24.07.85 / Паукку Дмитрий Александрович. – Д., 1985. – 149 с.
49. **Бакирова, С.Ф.** Гетерокомпоненты высоковязких нефтей и природных битумов Казахстана [Текст] / С.Ф. Бакирова, Н.С. Буянова, С.М. Ягьяева // Тр. Всесоюз. конф. по проблемам компл. освоения природных битумов и высоковязких нефтей. – Казань, 1991. – с. 282–283.
50. **Плюснин, А.Н.** Разделение и анализ нефтяных систем [Текст] / А.Н. Плюснин. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд. АН СССР, 1989. – с. 5–19.
51. **Сергиенко, С.Р.** Неуглеводородные высокомолекулярные компоненты нефти [Текст] / С.Р. Сергиенко // Нефтехимия : т. 17 : № 6. – М.: Химия, 1977. – 806 с.
52. **Хойберг, А.Дж.** Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки) [Текст] / А.Дж. Хойберг. – М.: Химия, 1974. – 246 с.
53. **Крейцер, Г.Д.** Асфальты, битумы, пеки [Текст] / Г.Д. Крейцер – М.: Госстройиздат, 1952. – 454 с.

54. **Гун, Р.Б.** Производство нефтяных битумов[Текст] /Р.Б.Гун, И.Л.Гуревич.– М.: ГОСИНТИ, 1960. – 620 с.
55. **Jen, T.F.**Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction[Text] / T.F. Jen, J.G. Erdman, S.S. Pollack// Anal.Chem : 33 : № 11. –L.: Yad,1961. –p. 56–72.
56. **Сидоренко, А.А.**Исследование ингибирующей способности нефтей и их компонентов [Текст] : автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.13 : защищена 05.03.79 : утв. 25.06.79 / Сидоренко Александр Алексеевич. – Томск, 1979. – 21с.
57. **Поконова, Ю.В.** Нефтяные битумы [Текст] / Ю.В.Поконова.– С.П-б: Изд-во «Синтез», 2005. – 154 с.
58. **Yen, T.F.** Longchain alkyi substituents in native asphaltic molecules. [Text] / T.F. Yen //Nat. Phys. Sei : V. 233 : № 13. – L.: Yad, 1973.–p. 36–37.
59. **Сивирилов, П.П.** Изучение химический структуры, процесса и продуктов озонолиза нефтяных смол[Текст]:автореф. дис. канд. хим. наук 02.00.13 : защищена 23.03.90 : утв. 27.06.90 / Сивирилов Павел Павлович. – Томск, 1990. – 24 с.
60. **Jen, T.F.** Longchain alkyi substituents [Text] / T.F. Jen, I.G. Erdman, A.J.Saraceno // Analyt.chem : V. 38 : № 61. – L.: Yad, 1973 –p. 694–700.
61. **Батуева, И.Ю.**Химиянефти[Текст] /И.Ю.Батуева, А.А.Гайле, Ю.В. Поконова.–М.: Химия, 1984. – 360с.
62. **Поконова, Ю.В.** Химия высокомолекулярных соединений нефти[Текст] /Ю.В.Поконова.– Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. – 179с.
63. **Jen, T.F.**Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction[Text] / T.F. Jen, I.G. Erdman, A.J.Saraceno // Analyt.chem : V. 33 : № 11. – L.: Yad, 1961–p. 294–320.
64. **Колбановская, А.С.** Исследование дисперсных структур в нефтяных битумах с целью получения оптимального материала для дорожного строительства[Текст] :автореф. дис. д-ра техн. наук :02.00.13 : защищена 13.04.67 : утв. 22.10.67 / Колбановская Адель Соломоновна. – М., 1967. – 43с.

65. **Dickie, J.P.** Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods[Text] / J.P. Dickie, T.F. Yen // Anal. Chem : V. 39 : № 12. –L.: Yad, 1967. –p. 1847–1852.

66. **Dickie, J.P.** Electrom microscopic investigations on the nature of petroleum saphaltenes[Text]/ J.P. Dickie, M.N. Haller, T.F. Yen // J. Colloid Interface Sci : V. 29 : №3. –L.: Yad, 1969. – p. 475–484.

67. **Barbelet, M.** Ref. Inst. frans. [Text] / M.Barbelet, J.P. Poitevin // Petrole :V. 34 : № 2. –L.: Yad, 1979. –p. 293.

68. **Фишер, К.А.**МеждународныйНефтянойконгресс[Текст] /К.А. Фишер, А. Шрам.– М.: Гостоптехиздат, 1961. – 320 с.

69. **Большаков, Г.Ф.**Сераорганические соединения нефти[Текст] /Г.Ф.Большаков.– Новосибирск: Наука, Сиб. отд. АН СССР, 1986. – 243с.

70. **Караулова, Е.Н.**Химия сульфидов нефти[Текст] /Е.Н.Караулова.– М.: Наука, 1970. – 153с.

71. **Ляпина, Н.К.**Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов[Текст] /Н.К.Ляпина.– М.: Наука, 1984.– 120с.

72. **Чертков, Я.Б.**Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов[Текст] /Я.Б.Чертков, В.Г.Сpirкин.– М.: Химия, 1971. – 307с.

73. **Kaimai, T.** Determination of sulfur compounds in high-boiling petroleum distillates by ligand-exchange thin layer chromatography[Text] / T. Kaimai, A. Matsunaga// Anal. Chem. :V. 50 : № 2. –L.: Yad, 1978. –p. 268–270.

74. **Thompson, C.J.**Analysing heavy ends of crude. Distillate 370–535°C of recelbse wyoming crude oil[Text] / C.J. Thompson, J.E. Dooley, J.W. Vogh, D.E.Hirsch // Hydrocarbon processing : V. 53 № 8. – К.:GAR, 1974. – p. 93–98.

75. **Чернявская, С.В.**Нефтехимия[Текст] / С.В. Чернявская, Т.А. Филимонова, В.Ф. Камьянов // Нефтехимия :т. 23 : № 1. М.: Химия, 1983. – с. 137–142.

76. **Стахина, Л.Д.** Проблемы химии нефти[Текст] /Л.Д. Стахина, Ю.В. Савиных.– Новосибирск: Наука, Сиб. отд. РАН, 1992. –с. 255–261.

77. **Стахина, Л.Д.** Проблемы химии нефти[Текст] /Л.Д. Стахина, И.Г. Шаботкин, Ю.В. Савиных.–Новосибирск: Наука, Сиб. отд. РАН, 1992. –с. 252–255.

78. **Шехтер, Ю.Н.** Поверхностноактивные вещества из нефтяного сырья[Текст] /Ю.Н. Шехтер, С.Э. Крейн.– М.: Химия, 1971. – 487с.

79. **Савиных, Ю.В.** Проблемы химии нефти[Текст] /Ю.В. Савиных, С.И. Мелина – Новосибирск: Наука, Сиб. отд. РАН, 1992. –с. 261–264.

80. **Ершов, В.А.** Нефтепромысловое дело[Текст] /В.А. Ершов, В.Н. Четверкина, Н.И. Жильцов, Г.И. Пономарев //Вып. 6. – М., 1981. – с. 58–60.

81. **Стахина, Л.Д.** Структура растворов и дисперсий: Свойства коллоидных систем и нефтяных растворов полимеров[Текст] /Л.Д. Стахина, Ю.В. Савиных.– Новосибирск: Наука, Сиб.отд. АН СССР, 1989. –с. 173–175.

82. **Эйгенсон, А.С.** Распределение серы и азота по фракциям нефтей и остаткам [Текст] /А.С. Эйгенсон, Е.Г. Ивченко// Химия и технология топлив и масел: № 8. –М., 1977 –с. 12–14.

83. **Замулинский, И.М.** Закономерности распределения азота по нефтяным фракциям и термостабильность азотсодержащих компонентов нефтей[Текст] :дис.канд.хим. наук :
02.00.13 : защищена 23.04.81 : утв. 22.09.81 / Замулинский Игорь Михайлович–Ивано-Франковск, 1981. – 140с.

84. **Богомолов, А.И.**Химия нефти и газа: Учеб.пособие для вузов [Текст] / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др./Под ред.В.А. Проскурякова, А.Е. Драбки // 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1989. – 424с.

85. **Бейко, О.А.** Азотистые соединения. Химический состав нефтей Западной Сибири[Текст] /О.А.Бейко. – Новосибирск: Наука, 1988. –с. 114–177.

86. **Ивченко, Е.Г.** Сернистые и высокосернистые нефти Башкирской АССР[Текст] /Е.Г. Ивченко, Г.В. Севастьянова.– М.: Химия, 1967. – 340с.

87. **Антипенко, В.Р.** Микроэлементы и формы их существования в нефтях[Текст] /В.Р. Антипенко, В.Н. Малков, В.И. Титов// Нефтехимия :т. 19 : № 5. –М.: Химия, 1979. –с. 723–735.

88. **Пунанова, С.А.** Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции[Текст] /С.А.Пунанова. – М.: Недра, 1974. – 216с.

89. **Pfeiffer, J.P.** Asphaltic bitumen as colloid system[Text]/J.P. Pfeiffer, R.N. Saal // J. Phys. Chem. :V. 44 : № 2. –L.: Yad, 1970. –р. 139–149.

90. **Yen, T.F.** Chemical aspects of metals in native petroleum. The role of metals in petroleum[Text] / T.F. Yen. – Ann Arbor, Mich.: Ann Arbor Sei. Publ., 1975. –р. 1–30.

91. **Хууд, А.** Строение тяжелых компонентов нефти[Текст] /А. Хууд, Р.Дж. Клерк, М.Дж. О Нил– М.: ГОИНТИ, 1960. – 200 с.

92. **Посадов, И.А.** Структурно-молекулярные аспекты генетической взаимосвязи высокомолекулярных соединений нефти[Текст] /И.А. Посадов, О.Г. Попов, В.А. Проскуряков, Д.А. Розенталь// Нефтехимия :т. 25 : № 3.–М.: Химия, 1985. – 298 с.

93. **Посадов, И.А.** Строение нефтяных асфальтенов[Текст] /И.А. Посадов, Ю.В. Поконова // Учеб.пособие. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978. – 75с.

94. **Посадов, И.А.** Рентгеновские исследования нефтяных асфальтенов[Текст] /И.А. Посадов, Ю.В. Поконова, В.А. Проскуряков// ЖПХ : т. 47: № 11 М.: Химия, 1974. –с.25–33.

95. **Спейт, Дж.** Структура и химические превращения нефтяных асфальтов[Текст] /Дж. Спейт, Ю.В. Поконова// Нефтехимия :т. 22 : № 1. М.: Химия, 1982. –с. 3–20.

96. **Посадов, И.А.** Интегральный структурный анализ высокомолекулярных соединений нефти[Текст] /И.А. Посадов, О.Г. Попов, Д.А. Розенталь// Нефтехимия :т. 24 : № 3. М.: Химия, 1984. – с. 300–305.

97. **Хрящев, А.Н.** Ассоциатообразование смолисто-асфальтеновых компонентов нефти [Текст]: автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.13 : защищена 15.02.91 : утв. 25.05.91 / Хрящев Александр Николаевич. – Л., 1991. – 19 с.

98. **Розенталь, Д.А.** Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков[Текст] /Д.А. Розенталь, И.А. Посадов, О.Г. Попов и др. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. – 84с.

99. **Гун, Р.Б.** Нефтяные битумы[Текст]/Р.Б. Гун – М.: Химия, 1989. – 428 с.

100. **Антонишин, В.И.** Научные основы технологии химической переработки высокомолекулярных соединений нефти взаимодействием с окислителями в дисперсных системах[Текст]: автореф. дис. д-ра хим. наук : 02.00.13 : защищена 18.04.83 : утв. 28.12.83 / Антонишин Виктор Иванович. - М., 1983. – 48с.

101. Определение углеводородов $C_1 - C_6$ методом газовой хроматографии [Текст] / ГОСТ 13379-82.

102. Парафины нефтяные жидкие. Метод определения содержания примесей и расчет содержания *n*-алканов [Текст] / ГОСТ 25559-82.

103. Топливо для реактивных двигателей. Спектрофотометрический метод определения содержания нафталиновых углеводородов [Текст] / ГОСТ 17749-72.

104. Standard test method for naphthalene hydrocarbons in aviation turbine fuels by ultraviolet spectrophotometry [Text] / ASTM D 1840.

105. Нефтепродукты светлые. Метод определения ароматических углеводородов [Текст] / ГОСТ 6994-74.

106. Масла селективной очистки. Метод определения фенола и крезола [Текст] / ГОСТ 1057-88.

107. Нефтепродукты. Электрометрический метод определения бромных чисел и непредельных углеводородов [Текст] / ГОСТ 8997-89.

108. Standard test method for determination of methanol in crude oils multidimensional gas chromatography [Text] / ASTM D 7059-04.

109. Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography [Text] / ASTM D 2887-02.

110. Determination of boiling range distribution by gas chromatography method [Text] / IP 480/2002.

111. Standard test method for boiling range distribution of petroleum distillates in boiling range from 174 to 700 °C by gas chromatography [Text] / ASTM D 6352-98.

112. Petroleum products – determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – high performance liquid chromatography method with refractive index detection [Text] / IP 391/95.

113. Petroleum products – determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – high performance liquid chromatography method with refractive index detection [Text] / EN 12916.

114. Determination of aromatic hydrocarbon types in aviation fuels and petroleum distillates – high performance liquid chromatography method with refractive index detection [Text] / IP 436/98.

115. Standard test method for determination of aromatic hydrocarbon types in aviation fuels and petroleum distillates – high performance liquid chromatography method with refractive index detection [Text] / ASTM D 6379.

116. Determination of light hydrocarbons in stabilized crude oils – gas chromatography method [Text] / IP 344.

117. Бензины автомобильные и авиационные. Определение бензола методом инфракрасной спектроскопии [Текст] / ГОСТ Р 51930-2002.

118. Standard test method for determination of benzene in spark-ignition engine fuels using mid infrared spectroscopy [Text] / ASTM D 6277.

119. Determination of saturates, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection [Text] / IP 469.

120. **Дияров, И.Н.** Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: Учебное пособие для вузов [Текст] / И.Н. Дияров, И.Ю. Батуев, А.Н. Садыков и др. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.

121. **Friedbacher, E.** Quantitative Auswertung von TLC/FID – Bitumenanalysen [Text] / E. Friedbacher, H. Schindibauer // Bitumen : № 3. В.: Der, 1994. – р. 105–108.

122. **Friedbacher, E.** Optimierung der Probenkonzentration und Auftragsmenge zur Gruppenanalyse von Bitumen mittels TLC/FID [Text] / E. Friedbacher, H. Schindibauer // Bitumen № 3. В.: Der, 1993. – р. 111–115.

123. **Антипенко, В.Р.** Распределение гетероатомных компонентов в дисперсной системе нефтяных остатков. Нефтепереработка и нефтехимия [Текст] / В.Р. Антипенко, О.А. Ершова, В.И. Лукьянов // Нефтехимия : № 4. М.: Химия, 2004. – с. 27–32.

124. **Грудников, И.Б.** Производство нефтяных битумов [Текст] / И.Б. Грудников. – М.: Химия, 1983. – 192 с.

125. **Поконова, Ю.В.** Химия высокомолекулярных соединений нефти [Текст] / Ю.В. Поконова. – Л.: изд. ЛГУ, 1980. – 171 с.

126. **Колодяжный, А.В.** Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. Состояние и проблемы. (Обзор) Методы и объекты химического анализа [Текст] / А.В. Колодяжный, Т.Н. Ковальчук, Ю.В. Коровин, В.П. Антонович // Нефтехимия : т. 1 : № 2. – М.: Химия, 2006. – с. 90–104.

127. Standard test methods for determination of nickel, vanadium, iron and sodium in crude oils and residual fuels by flame atomic absorption spectrometry [Text] / ASTM D 5863.

128. Standard test methods for determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [Text] / ASTM D 4951.

129. **Mello, Paola A.** Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil – A review [Text] / Paola A. Mello, Juliana S.F. Pereira, Marcia F. Mesko, Juliano S. Barin, Erico M.M. Flores // *Analytica Chimica Acta*: V. 746, 2012. – p. 15–36.

130. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях. Монография. –Алма-Ата: Наука, 1984. –448 с.

131. Standard test methods for determination of aluminum and silicon in fuel oils by ashing, fusion, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and atomic absorption spectrometry [Text] / ASTM D 5184.

132. Standard test method for trace metals in gas turbine fuels by atomic absorption and flame emission spectroscopy [Text] / ASTM D 3605.

133. Standard test method for analysis of barium, calcium, magnesium, and zinc in unused lubricating oils by atomic absorption spectrometry [Text] / ASTM D 4628.

134. Standard test method for determination of trace elements in middle distillate fuels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [Text] / ASTM D 7111.

135. Standard test method for determination of additive elements, wear metals, and contaminants in used lubricating oils and determination of selected elements in base oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [Text] / ASTM D 5185-05.

136. Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, calcium, zinc and sodium in residual fuel oil by ashing, fusion and atomic absorption spectrometry [Text] / IP 470.

137. Trace metals in petroleum products or organics by AAS [Text] / UOP 391.

138. Масла смазочные. Определение концентраций бария, кальция, магния и цинка методом атомно-абсорбционной спектроскопии [Текст] / ГОСТ Р 52666-2006.

139. **Лысихина, А.И.** Нефтяная и газовая техника [Текст] /А.И. Лысихина //Труды Дор НИИ : вып. 8. – М., 1949. – 159с.
140. **Курносенкова, С.А.** Новости нефтяной и газовой техники [Текст] /С.А. Курносенкова, Л.Г. Селенченко// Нефтепереработка и нефтехимия : № 7. – М., 1963. – 14 с.
141. **Koots, J.A.** Fuel[Text] / J.A.Koots, J.G. Sheight. В.: Der, 1975. – 184 p.
142. **Розенталь, Д.А.** Изучение процесса образования битумов при окислении гудронов[Текст] :дис. д-ра техн. наук :02.00.13 : защищена 18.03.72 : утв. 28.10.72 / РозентальДмитрий Александрович. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1972.–298 с.
143. **Глебовская, Е.А.** Исследование битумов методом инфракрасных спектров поглощения[Текст] : автореф. дис. канд. техн. наук :02.00.13 : защищена 12.03.53 : утв. 12.09.53 /ГлебовскаяЕлена Александровна. –Л., 1953. - 354 с.
144. Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов – М.: Наука, 1985. – 346 с.
145. **Yen T.F.** Longchain alkyi substituents in native asphaltic molecules[Text] / Yen T.F. //Nat. Phys. Sei : V. 233 : № 13. –Н.,1973.–p.36–37.
146. **Van Krevelen, D.W.** Fuel[Text] / D.W. Van Krevelen, H.A. Chermin. –33 : 1954. – 338p.
147. **Van Krevelen, D.W.** Brennstoff-Chem [Text] / D.W. Van Krevelen. –34 : 1953. – 167p.
148. **Corbett, L.W.** Analytical Chem [Text]/ L.W. Corbett.– 36 : № 9, 1964. – p. 196–271.
149. **Hrapia,Н.** Analytical Chem [Text]/ Н. Hrapia. –18 : № 8, 1965. –p. 629–632.
150. **Haidegger, E.** Acta Chemica academia scientiamm Hungarical[Text] / E. Haidegger, V. Hesp. –15 :№4, 1958. –p. 325–370.
151. **Унгер, Ф.Г.** Масс- и радиоспектральное исследование группового состав и надмолекулярной структуры нефтей и

нефтепродуктов[Текст]: автореф. дис. д-ра хим. наук.: 02.00.13: защищена 22.03.84: утв. 25.09.84 / Унгер Феликс Гергардович. – М.: ВНИИ НП, 1984. – 32 с.

152. **Pfeiffer, J.P.** Asphaltic bitumen as colloidal system [Text] / J.P. Pfeiffer, R.N. Saal // J. Phys. Chem. : V. 44 : № 2. – L.: Yad, 1970. – p. 139–149.

153. **Neumann, H.J.** Über die Kolloidchemie des Bitumen [Text] / H.J. Neumann, J. Rahimian // Bitumen : V. 35: № 1. – L.: Man, 1973. – p. 1–5.

154. **Розенталь, Д.А.** Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков [Текст] / Д.А. Розенталь, И.А. Посадов, О.Г. Попов и др. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981. – 84 с.

155. **Максютин, Ю.К.** Структурно-групповой анализ тяжелых нефтяных фракций с использованием данных спектроскопии ПМР [Текст] / Ю.К. Максютин, В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов и др. // Препринт : № 11. – Томск, 1982. – 68 с.

156. **Яценко, Э.А.** Труды совещания по физическим методам исследования органических соединений и химических процессов [Текст] / Э.А. Яценко, В.Г. Гуцалюк – Фрунзе, 1964. – с. 112–116.

157. **Петров, А.А.** Труды СоюздорНИИ [Текст] / А.А. Петров, Г.И. Позднышев, И.К. Штоф // Вып. : № 49. – М., 1971 – с. 45–55.

158. **Schweyer, H.** Analytical Chem. [Text] / H. Schweyer. – 20 : № 2, 1958. – p. 205–209.

159. **Jen, T.F.** Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction [Text] / T.F. Jen, J.G. Erdman, S.S. Pollack // Anal. Chem. – 33 : № 11, 1961. – p. 28–39.

160. **Jen, T.F.** J. of the Institute of Petroleum [Text] / T.F. Jen., J.P. Dickie // Anal. Chem. – 38 : № 15, 1968. – p. 50–80.

161. **Erdman, J.G.** Hydrocarbon fractionation [Text] / J.G. Erdman // ASTM : STP : 389. – 35 : № 13, 1965. – p. 250–300.

162. **Попов, О.Г.** Применение гель-проникающей хроматографии для анализа ВМС нефти [Текст] / О.Г. Попов, И.А. Посадов, Д.А. Розенталь // Нефтехимия : т. 21 : № 1. – М.: Химия, 1981. – с. 3–11.

163. **Таимова, Б.А.** Характеристика нефтяных асфальтенов методом гельпроникающей хроматографии. [Текст] / Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев, С.Р. Сергиенко и др. // Разделение и анализ нефтяных систем. – Новосибирск: Наука, 1989. – с. 28–41.

164. **Hirsch, E.** [Text] / E. Hirsch, K.T. Altgel // *Analyt. Chem.* – 1970. – Vol. 42. – № 12. – р. 1330–1339.

165. **Давыдова, С.Л.** Нефть и нефтепродукты в окружающей среде [Текст] / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов // Учеб. пособие. – М: Изд-во РУДН, 2004. – 234 с.

166. **Давыдова, С.Л.** Нефть как топливный ресурс и загрязнитель окружающей среды: Учебное пособие для вузов [Текст] / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов – М: изд-во РУДН, 2004. – 131 с.

167. **Марютина, Т.А.** Столетие хроматографии [Текст] / Т.А. Марютина, Б.Я. Спиваков : под ред. Б.А. Руденко – М.: Наука, 2003. – 501 с.

168. **Maryutina, T.A.** Countercurrent chromatography [Text] / T.A. Maryutina, P.S. Fedotov, B.Ya. Spivakov // Ed. Menet J.-M., Thiebaut D. *Chromatographic Science Series*. Marcel Dekker Inc. – 1999. – V. 82. – Chap. 6. – р. 171.

169. **Spivakov, B.Ya.** ACS Symposium Series: Metal-Ion Separation and Preconcentration. Progress and Opportunities [Text] / B.Ya. Spivakov, T.A. Maryutina, P.S. Fedotov, S.N. Ignatova Eds. A.H. Bond, M.L. Dietz, R.D. // Rogers American Chemical Society : Washington : DC. – 1999. – V. 716. – Chap. 21. – р. 333.

170. **Соин, А.В.** Применение вращающихся спиральных колонок при определении микроэлементов в нефтях и нефтепродуктах [Текст] : дис. канд. техн. наук : 02.00.13 : защищена 12.03.10 : утв. 12.05.10 / Соин Александр Вадимович – М., 2010. – 125 с.

171. **Berthod, A.**[Text] / A.Berthod, T. Maryutina, B.Spivakov, O.Shpigun, I.Sutherland// J. Pure and Appl. Chem. – 2009. – V. 81. – №2. –p. 355.
172. **Conway, W.D.** Countercurrent chromatography. Preface. [Text] / W.D. Conway // J. Chromatogr. –1991. –V. 538. –№ 1. – p. 3.
173. **Ito, Y.**High-speed countercurrent chromatography[Text] / Y.Ito, W.D.Conway // Chemical Analysis Series : New York: J.Wiley&Sons. –1996. –V. 132. –450 p.
174. **Yang, F.** Application of analytical and preparative high-speed counter-current chromatography for separation of alkaloids from *Coptis chinensis* Franch [Text] / F.Yang, T.Zhang, R.Zhang, Y. Ito // J. Chromatogr : A. –1998. –V. 829. – № 1. – p. 137–141.
175. **Chen, L.J.** Isolation and identification of four flavonoid constituents from the seeds of *Oroxylum indicum* by high-speed countercurrent chromatography [Text] / L.J. Chen, D.E. Games, J. Jones // J. Chromatogr : A. – 2003. – V. 988. – № 1. – p. 95-105.
176. **Yang, F.** pH-Modulated stepwise elution CCC and its application to the preparative separation of hydroxyanthraquinone compounds from traditional Chinese medicinal herbs [Text] / F.Yang, T.Zhang, G.Xu, E.E.Chou, Y. Ito // J. Liq. Chrom :8 Rel. Tech. – 2001. – V. 24. – № 118. – p. 1617–1628.
177. **Qi, L.** Isolation and purification of 3-oxo-D5-steroid isomerase from crude coli lysate by countercurrent chromatography [Text] / L. Qi, Y. Ma, Y. Ito, H.M. Fales // J. Liquid Chrom :8 Rel. Tech. – 1998. – V. 21. – № 182. – p. 83–92.
178. **Zolotov, Yu.A.**Partition countercurrent chromatography in inorganic analysis [Text] / Yu.A. Zolotov, B.Ya. Spivakov, T.A., Maryutina, V.L. Bashlov, I.V. Pavlenko // Fresenius Z : Anal. Chem. – 1989. – V. 335. – № 8. – p. 938–944.
179. **Araki, T.** Separation of lighter rare earth metal ions by centrifugal countercurrent type chromatography with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid [Text] / T.Araki, T.Okazawa, Y.Kubo, F.Ando, H.Asai // J. Lig. Chromatogr. – 1988. – V. 11. – № 1. – p. 267–281.
180. **Araki, T.** Liquid-membrane transport of rare earth metal ions facilitated by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid: Comparison of corresponding centrifugal

partition chromatography [Text] / T.Araki, T.Okazawa, Y.Kubo, F.Ando, H.Asai // J. Lig. Chromatogr. – 1988. – V. 11. – № 12. – p. 2487–2506.

181. **Марютина, Т.А.** Концентрирование и разделение орто- и пиродифосфат-ионов методом жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой [Текст] / Т.А. Марютина, Б.Я. Спиваков, Л.К. Шпигун, И.В. Павленко, Ю.А. Золотов // Журн. аналит. Химии : т. 45 : № 4. – М., 1990. – с. 665–670.

182. **Spivakov, B.Ya.** Multistage Liquid-Liquid Extraction Separation of Inorganic Ions Using a Planet Centrifuge [Text] / B.Ya.Spivakov, T.A.Maryutina, Yu.A. Zolotov // Proc. of International Solvent Extraction Conference (ISEC'90) : Japan: Elsevier. – 1992. – Part A. – p. 451–456.

183. **Akiba, K.** High-speed countercurrent chromatography for separation of americium from lanthanoids [Text] / K. Akiba // J Radioanal. Nucl. Chem. – 2001. – V. 249. – № 3. – p. 547–550.

184. **Fedotov, P.S.** Continuous-flow fractionation of trace metals in environmental solids using rotating coiled columns. Some kinetic aspects and applicability of three-step BCR leaching schemes [Text] / P.S. Fedotov, R. Wennrich, H.J. Stark, B.Ya. Spivakov // J. Environ. Monit. – 2005. – № 7. – p. 22–28.

185. **Mandava, N.V.** (Ed.) Countercurrent Chromatography. Theory and Practice [Text] / N.V. Mandava, Y. Ito // New York: Marcel Dekker. – 1988. – 595 p.

186. **Ito, Y.** A new horizontal flow-through coil planet centrifuge for countercurrent chromatography: I. Principle of design and analysis of acceleration [Text] / Y. Ito. // J. Chromatogr. – 1980. – V. 188. – № 1. – p. 33–42.

187. **Tsai, R.-S.** Toroidal coil centrifugal partition chromatography, a method for measuring partition coefficients [Text] / R.-S.Tsai, N.El Tayar, B.Testa, Y.Ito // J. Chromatogr. – 1991. – V. 538. – № 1. – p. 119–124.

188. **Ito, Y.** High-speed Countercurrent Chromatography [Text] / Ito Y. // CLC Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 1986. – V. 17. – № 4. – p. 65–143.

189. **Катасонова, О.Н.** Фракционирование частиц во вращающихся спиральных колонках: теория и применение в вещественном анализе почв

[Текст] :дис. канд. хим. наук :02.00.13: защищена 15.03.05 :утв. 18.05.05 /Катасонова Олеся Николаевна. М., 2005.

190. **Ito, Y.** Studies on hydrodynamic distribution of two immiscible solvent phases in rotating coils [Text] / Y.Ito // J. Liq. Chromatogr. – 1988. – V.11. – № 1. – p. 1–19.

191. **Ito, Y.** Development of High-Speed Countercurrent Chromatography [Text] / Y.Ito // Adv. Chromatogr. – 1984. – V.24 – P. 181–226.

192. **Ito Y.** Speculation on the mechanism of unilateral hydrodynamic distribution of two immiscible solvent phases in the rotating coil [Text] / Y.Ito. // J. Liq. Chromatogr. – 1992. – V.15 – № 156. – P. 2639–2675.

193. **Ito Y.** Experimental observations of the hydrodynamic behavior of solvent in high-speed countercurrent chromatography: Part I. Hydrodynamic distribution of two solvent phases in a helical column subjected to two types of synchronous planetary motion [Text] / Y.Ito // J. Chromatogr. – 1984. – V. 301. – № 2. – P. 377–386.

194. **Ito Y.** Experimental observations of the hydrodynamic behavior of solvent in high-speed countercurrent chromatography: Part II. Phase distribution diagrams for helical and spiral columns [Text] / Y.Ito // J. Chromatogr. – 1984. – V. 301. – № 2. – P. 387–403.

195. **Ito, Y.** Experimental observations of the hydrodynamic behavior of solvent in high-speed countercurrent chromatography: Part III. Effects of physical properties of the solvent systems and operating temperature on the distribution of two-phase solvent systems[Text] / Y.Ito // J. Chromatogr. – 1984. – V. 301. – № 2. – p. 405–414.

196. **Ito, Y.** The coil planet centrifuge [Text] / Y.Ito, M.A. Weinstein, I. Aoki, R. Harada, E. Kimura, K. Nugasaki // Nature. –1966. –V. 212. –№ 7. – p. 985–987.

197. **Сафиева, Р.З.** Физикохимия нефти [Текст] /Р.З.Сафиева. - М.: Химия, 1998. – 448с.

198. **Унгер, Ф.Г.** Использование магнитронных устройств для намагничивания жидких сред[Текст] /Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева, Э.Р. Гейнц и

др.// Сб. науч. Трудов : Электрон.и электромеханические системы и устройства : Науч. произв. центр «Полус» – Томск, 1997 – с. 179–183.

199. **Туманян, Б.П.** Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем[Текст] /Б.П.Туманян.– М.: Издательство «Техника», 2000. – 336 с.

200. **Белоусов, В.П.** Тепловые свойства растворов неэлектролитов[Текст] /В.П. Белоусов, А.Г. Морачевский, М.Ю. Панов. – Л.: Химия, 1981. –264 с.

201. **Franklin, R.E.** Homogeneous and heterogeneous grafitization of carbon[Text] / R.E. Franklin // Nature. –1956. –Vol. 177. – № 4501. –239p.

202. **Унгер, Ф.Г.** Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов[Текст] /Ф.Г. Унгер, А.Н. Андреева– Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.

203. **Гилязетдинов, Л.П.** Определение параметров темных частиц дисперсной фазы в нефтяных системах[Текст] /Л.П. Гилязетдинов, М. Аль Джомма // Химия и технология топлив и масел : № 3.– М.. 1994. –27 с.

204. **Лихтерова, Н.М.** Феноменологическая модель квазимицеллярного строения светлых погонов нефти и моторных топлив[Текст] /Н.М. Лихтерова, И.М. Агаянц // НТУ : № 5. –Новосибирск: [б.и.], 2000. – с. 24–37.

205. **Унгер, Ф.Г.** Изменение структуры нефтяных дисперсных систем в различных условиях[Текст] /Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева // АН СО СССР : Томский филиал : Препринт:№19. – Томск, 1987. –39 с.

206. **Луцко, В.Е.** Влияние магнитного поля на антиоксидантные и парамагнитные свойства нефтяных дисперсных систем[Текст] /В.Е. Луцко, С.И. Писарева, Л.Н. Андреева // Сб. трудов НПФ Геофит : т. 2. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – с. 288–293.

207. **Доломатов, М.Ю.** Химия твердого топлива[Текст] / М.Ю. Доломатов, А.Б. Марушкин, Р.Н. Гимаев, Н.М. Селиверстов. М., 1985. – 86 с.

208. **Воюцкий, С.С.** Курс коллоидной химии[Текст] /С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512с.

209. **Унгер, Ф.Г.** Роль парамагнитных молекул в межмолекулярных взаимодействиях нефтяных дисперсных систем[Текст] /Ф.Г. Унгер, Н.Н. Красногорская, Л.Н. Андреева//Препр. Сиб. отд. АН СССР : Ин-т химии нефти : № 19. – Томск, 1987. – 46с.

210. **Унгер, Ф.Г.** Парамагнетизм нефтяных дисперсных систем и природаасфальтенов[Текст] /Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева// Препр. Сиб.отд. АН СССР : Ин-т химии нефти : № 38.– Томск, 1986. – 29с.

211. **Унгер, Ф.Г.** О роли свободных радикалов и других парамагнитных молекул в образовании нефтяных дисперсных систем [Текст] /Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева, Ю.В. Челнокови др. // Тез.докл. совещ. по высокомолекулярным соединениям нефти. – Томск: ИХН СО АН СССР, 1985. –с. 99–100.

212. **Печеный, Б.Г.** Битумы и битумные композиции [Текст] /Б.Г. Печеный.– М.: Химия, 1990. – 226с.

213. **Колбановская, А.С.** Влияние твердых парафинов на структурно-реологические свойства битумов[Текст] /А.С. Колбановская, А.В. Руденский// Коллоид.ж. : т. 30 : № 4. М., 1968. – с. 522–526.

214. **Железко, Е.П.** Влияние качества битумов на прочность и деформативные свойства битумоминеральных материалов:автореф. дис. канд. тех. наук :02.00.13: защищена 28.06.76 : утв. 09.06.76 /ЖелезкоЕвгений Петрович. – Уфа, 1976. – 163с.

215. **Печеный, Б.Г.** Об изменении состава и свойств битумов в процессе старения при различных температурах[Текст] /Б.Г.Печеный, Е.П. Железко// Нефтепереработка и нефтехимия : № 8. –М., 1975. –с. 10–13.

216. **Железко, Е.П.** О кинетике образования и рекомбинации свободных радикалов в битумах[Текст] /Е.П. Железко, Б.Г. Печеный// Тр. СоюздорНИИ : вып. 45. – Балашиха, 1970. –с. 137–142.

217. **Лихтерова, Н.М.** Влияние озонирования и жесткого УФ-облучения на реологические свойства мазута и жидкого битума[Текст] /Н.М. Лихтерова, В.В. Лунин, В.Н. Торховский и др.// ХТТМ:№ 5. – М., 1999. – с. 33–36.

218. **Лоскутова, Ю.В.** Влияние магнитного поля на реологические свойства нефтей[Текст] : автореф. дис. канд. хим. наук :02.00.13 : защищена 28.03.03 : утв. 08.06.03 /Лоскутова Юлия Владимировна. – Томск: ИХН СО РАН, 2003. –21 с.

219. **Кузеев, И.Р.** Акустическая интенсификация процесса каталитического крекинга[Текст] / И.Р. Кузеев, Ф.Ш. Хафизов, Г.Х. Саммигуллин и др.// Труды АО «Ново-Уфимский НПЗ» :вып. 2 : «Исследование, интенсификация и оптимизация химико-технологических систем переработки нефти». – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. –с. 63–70.

220. **Купрашвили, Б.Г.** Смолисто-асфальтеновые вещества нефтей Грузии и их превращения под действием света[Текст] :автореф. дис. канд. хим. наук :02.00.04 : защищена 08.04.87 : утв. 08.07.03 /КупрашвилиБорис Георгиевич. – Тбилиси, 1987 – 22 с.

221. **Лоос, Д.А.** Обработка нефтей слабодиссоциированным водородом[Текст] /Д.А. Лоос, Л.В. Цыро, М.В. Березовская, Л.Н. Андреева, Ф.Г. Унгер// ХТТМ : № 6. – М., 1997 –с. 24–26.

222. **Туманян, Б.П.**Влияние растворителей на парамагнитные свойства асфальтенов[Текст] /Б.П. Туманян, В.Ю. Артемьева// Нефтехимия :т. 25 :№ 5. – М.: Химия, 1985. – с. 715–718.

223. **Унгер, Ф.Г.** Использование магнитронных устройств для намагничивания жидких сред[Текст] /Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева, Э.Р. Гейнци др.// Сб. науч. Трудов : Электронные и электромеханические системы и устройства :Науч. произв. центр «Полюс». – Томск, 1997. – с. 179–183.

224. **Унгер, Ф.Г.** Фундаментальные аспекты химии нефти[Текст] /Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева.– Новосибирск: Наука. Сиб отд. РАН, 1995. – 192 с.

225. **Ohta, N.** Magnetic field effect on fluorescent in isolated molecules with the intermediate level structure of singlet-triplet mixed states[Text] / N. Ohta. // J. Physical Chemistry. –1996. –V. 100.– № 8. –p. 7298–7316.

226. **Saik Vladimir, O.** Magnetic field effects on recombination fluorescence in liquid iso–octane[Text] / O. Saik Vladimir, A.E Staffin, S. Lipsky // J. Chem. Phys. – 1995. – V. 103. –№ 17. –p. 7347–7358.

227. **Stass, D.V.** Mary-Spectroscopy of short-lived ion radical pair[Text]/ D.V. Stass, V.M. Tadjicov, Yu.N. Molin // 2 Conference "Mod. Trans. Chem. Kinetic, and Catal. " Novosibirsk. – Nov. 21. –24. – 1995. –Abstr.– Pf. 3. – p. 573–574.

228. **ВелесПарра, Р.**

Путиповышенияэффективностиаппаратовдлямагнитнойобработкижидкостей[Текст] /Р. ВелесПарра,. Н.А. Пивоварова// Вестник Астраханского ГТУ : Серия «Механика». – Астрахань: Изд-во Астраханского ГТУ, 1998. – с. 111–114.

229. **Пивоварова, Н.А.** Интенсификация процессов переработки углеводородного сырья воздействием постоянного магнитного поля[Текст] /Н.А.Пивоварова– Диссертация док.техн. наук. – М., 2005. – 366 с.

230. **Igarashi, M.** Reversion of magnetic field effects under large magnetic fields observed in the photochemical hydrogen abstraction reactions of fluorinated acetophenone and benzophenone in micellar solution[Text]/ M. Igarashi, Q.X. Meng, Y. Sakaguchi, H. Hajashi // Mol. Phys. – 1995. – V. 85, – № 5. – p. 943–955.

231. **Wasaka, M.** Magnetic field effect on the Hydrogen Abstraction Reactions Triplet Benzophenone with Thiophenon in Nonviscous Homogeneous Solutions[Text] / W. Masanobu , H. Hayshi // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. –p. 15640–15643.

232. **Писарева, С.И.** Спиновая природа нефтяных ингибиторов окисления[Текст] /С.И. Писарева, В.Е. Луцко, Л.Н. Андреева// Сб. м-лов науч.-практ. конф. «Нефтепереработка и нефтехимия». – Уфа, 2002. –с. 268–270.

233. **Луцко, В.Е.** Влияние магнитного поля на антиоксидантные и парамагнитные свойства нефтяных дисперсных систем[Текст] /В.Е. Луцко,

С.И. Писарева, Л.Н. Андреева// Сб. трудов НПФ Геофит : т. 2. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – с. 288–293.

234. **Лоскутова, Ю.В.** Реологические свойства высоковязких нефтей. [Текст] /Ю.В. Лоскутова, С.И. Писарева, Н.В. Юдина // Сб. Теоретические и практические основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем : Ч. II :Ин-ститут химии нефти. – Томск: Изд-во ИНФ ТПУ, 1997. – с. 3–6.

235. **Лоскутова, Ю.В.** Реологическое поведение нефтей различных типов в магнитном поле[Текст] /Ю.В. Лоскутова, И.В. Прозорова, В.И. Пынченкови др. // Сб. Теоретические и практические основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем :т. 4.1 : ИХН СО РАН. – Томск: Изд. ИНФ ТПУ, 1999. – с. 76–81.

236. **Кюрегян, С.К.** Атомный спектральный анализ нефтепродуктов[Текст] /С.К. Кюрегян.–М.: Химия, 1985. –с. 78–87.

237. **Hwang, D.** The use of microwave digestion and ICP to determine elements in petroleum samples[Text] / D. Hwang, M. Horton, D. Leong // Journal of ASTM International. –2005. –Vol. 2. – № 10. – p. 33–41.

238. **Ryan, A.** Determination of wear metals in lubricating oil on the Liberty Series II ICP-AES with the axially-viewed plasma[Text] / ICP-AES Instruments at work : Varian Australia Pty Ltd. Mulgrave : Victoria. Australia. –1996. – № 20. –p. 2.

239. **Gruitt, D.** Spectroscopic studies of organic compounds introduced into a radiofrequency induced plasma. Analytica Chimica Acta[Text]/ D. Gruitt, J.W. Robinson. –1970. –V. 51. – № 1. –p. 61–67.

240. **Greenfield, S.** The determination of trace metals in microlitre samples by plasma torch excitation. Analytica Chimica Acta[Text]/ S. Greenfield, P.B. Smith. – 1972. –V. 59. – № 3. –p. 341–348.

241. **Miyazaki, A.** Improvement in the fluorimetric determination of selenium in plant materials with 2,3-diaminonaphtalene[Text]/ A. Miyazaki, A. Kimura, K. Bansho and others // Analytica Chimica Acta. –1982. –V. 144. – p. 213–215.

242. **Boorn, A.W.** Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[Text]/ A.W. Boorn, R.F. Browner // Analytical Chemistry. –1982. –V. 54. – № 8. –p. 1402–1410.

243. **Browner, R.F.** Sample introduction technics for atomic spectroscopy[Text] / R.F. Browner, A.W. Boorn // Analytical Chemistry. –1984. –V. 56. – № 7. –p. 875A–888A.

244. **Экспириандова, Л.П.** Еще раз о пределах обнаружения и определения [Текст]/Л.П. Экспириандова, К.Н. Беликов, С.В. Химченко, Т.А. Бланк // Журнал : Аналитическая химия : т. 65 : № 3. – М., 2010. – с. 229–234.

245. **Бухбиндер, Г.Л.** Журн. аналит. Химии[Текст] / Г.Л. Бухбиндер, Л.Н. Шабанова, Э.Н. Гильберт // Аналитическая химия : т. 43 : № 7. – М., 1988. – с. 1323.

246. **Дриацкая, З.В.** Нефти СССР (справочник) Дополнительный том. Физико-химическая характеристика нефтей СССР[Текст] /З.В. Дриацкая, М.А. Мхчян, Н.М. Жмыхов – М.: Химия, 1975. –190 с.

247. **Катченков, С.М.** Малые химические элементы в осадочных породах нефтях[Текст] /С.М. Катченков// Выпуск 143. – Л., 1959. –с. 187–210.

248. **Пунанова, С.А.** Микроэлементы нефтей, их исследование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции[Текст] /С.А. Пунанова.– М.: Недра, 1974. –231 с.

249. **Berthod, A.** Water-Organic solvent systems in Countercurrent Chromatography [Text] / A. Berthod, N. Schmitt // Talanta. –1993. –V. 40. – р. 1489–1498.

250. **Menet, J.M.** Classification Of Countercurrent Chromatography Solvent Systems On The Basis Of The Capillary Wavelength [Text] / J.M. Menet, D. Thibaut, R. Rosset, J.E. Wesfreid, M. Martin // Anal. Chem. –1994. – V. 66. – p. 168–176.

251. **Conway, W.D.** Countercurrent Chromatography –Apparatus, Theory and Applications[Text] / W.D. Conway // VCH. – New York, 1990. – 120 p.

252. **Menet, J.M.** Fundamental chromatographic parameters in counter-current chromatography: influence of the volume of stationary phase and flow rate [Text]/

J.M. Menet, M.C. Rolet, D. Thibaut, R. Rosset, Y. Ito // J. Liq. Chromatogr. – 1992. – V. 15. – p. 2883.

253. **Berthod, A.** Water-organic solvent systems in countercurrent chromatography: Liquid stationary phase retention and solvent polarity [Text] / A. Berthod // J. Chromatogr. –1991. –V. 550. –p. 677.

254. **Foucault, A.P.** Countercurrent chromatographic analysis of ovalbumin obtained from various sources using the cross-axis coil planetary centrifuge [Text] / A.P. Foucault, F. Le Goffic // Analysis. –1991. –V. 19. –p. 227.

255. **Bousquet, O.** Countercurrent chromatographic separation of polyunsaturated fatty acids [Text] / O. Bousquet, A.P. Foucault, F. Le Goffic // J.Liq. Chromatogr. –1991. –V. 14. –p. 3343.

256. **Foucault, A.P.** Liquid-liquid chromatography with two immiscible liquids [Text] / A.P.Foucault, O. Bousquet, F. Le Goffic // J. Liq. Chromatogr. – 1992. –V. 15. –p. 2691.

257. **Foucault, A.P.** Different Two-Phase Liquid Systems for Inorganic Separations [Text] / A.P.Foucault, O. Bousquet, F. Le Goffic // J.Liq. Chromatogr. – 1992. –V. 15. –p. 2721.

258. **Droque, S.** Separation of pristinamycins by high-speed countercurrent chromatography [Text] / S. Droque, M.C. Rolet, D. Thibaut // J.Chromatogr. –593 (1992). – p. 363.

259. **Maryutina, T.A.** High-speed countercurrent chromatography using a small coiled column [Text] / T.A. Maryutina, S.N. Ignatova // J.Anal. Chem. –1998. – V. 53. –p. 740.

260. **Maryutina, T.A.** Separation of Substances in Rotating Coiled Columns: From Trace Elements to Microparticles [Text] / T.A. Maryutina, S.N. Ignatova, P.S. Fedotov, B.Ya. Spivakov, D. Thiebaut // J.Liq. Chromatogr : Related Technol. –1998. –V. 21. –p. 19.

261. **Fedotov, P.S.** Separation of Microparticles Using High-speed Counter-current Chromatography [Text] / P.S. Fedotov, D. Thiebaut // J.Liq. Chromatogr : Related Technol. –1998. –V. 21. –p. 39.

262. **Maryutina, T.A.** Effect of physicochemical properties of two-phase liquid systems on the retention of the stationary phase in a CCC column [Text] / T.A. Maryutina, S.N. Ignatova, P.S. Fedotov, B.Ya. Spivakov // J.Anal. Chem. – 1999. –V. 54. –p. 731.

263. **Spivakov, B.Ya.** Metal-Ion Separation and Preconcentration-Progress and Opportunities [Text] / B.Ya. Spivakov, T.A. Maryutina, P.S. Fedotov, S.N. Ignatova // (ACS Symposium Series, No. 716) A.H. Bond, M.L. Dietz, R.D. Rogers (Eds.), American Chemical Society, Washington.– DC.– 1999. –p. 333 (21).

264. **Berthod, A.** Determination of liquid–liquid partition coefficients by separation methods [Text] / A. Berthod, A.I. Mallet, M. Bully // Anal. Chem. –1996. –V. 68. –p. 431.

265. **Fedotov, P.S.** Influence of Kinetic Properties of Extraction Systems on the Separation and Preconcentration of Some Elements by Countercurrent Chromatography [Text] / P.S. Fedotov, B.Ya. Spivakov, T.A. Maryutina, V.M. Pukhovskaya// J.Liq. Chromatogr. –1994. –V. 17. –p. 3491–3506.

266. **Du, Q.** Evaluation of different tubing geometries for high-speed counter-current chromatography [Text] / Q. Du, C. Wu, G. Qian, P. Wu, Y. Ito // J.Chromatogr. –A. 1999. –V. 835. –p. 231.

267. **Sutherland, I.A.** Relationship between retention, linear velocity and flow for counter-current chromatography [Text] / I.A. Sutherland // J. Chromatogr. –A. – 2000. –V. 886. –p. 283–287.

268. **Sutherland, I.A.** Spiral coils for countercurrent chromatography using aqueous polymer two-phase systems [Text] / I.A. Sutherland, Q. Du, P.J. Wood // Liq. Chromatogr : Related Technol. – 2001. –V. 24. –p. 1669.

269. Определение насыщенных, ароматических и полярных соединений в нефтепродуктах методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором[Текст] /IP 469/01 (2006).

270. **Шаповалова, Е.Н.**Хроматографические методы анализа[Текст] /Е.Н. Шаповалова, А.В. Пирогов// Методическое пособие для специального курса МГУ имени М.В. Ломоносова. – М., 2007. –203 с.

271. **Snyder, L.R.** Classification of the solvent properties of common liquids[Text] / L.R. Snyder // Journal of Chromatographic Science. – 1978. – V. 16. – p. 223–234.
272. **Kirchner, J.G.**[Text] / J.G. Kirchner // Thin Layer Chromatography. – N.Y.: Wiley-Intersci.-Publ. – 1978.
273. **Sarsunova, M.** Chromatographia na tenkych vyrstvach vo farmacii a klinickej biochemii[Text]/ M. Sarsunova //Eds. Bratislava: Vydatelstve "Osveta". – 1977.
274. Инструкция к прибору Iatroscan. Analysesysteme. www.ses-analysesysteme.de[Текст].
275. **Аксенова, Э.М.** Исследование термического разложения нефтяных смол и асфальтенов[Текст] : автореф. дис. канд. хим. наук :02.00.13 : защищена 22.04.72 : утв. 08.06.72 /Аксенова Эльвира Миншаиховна. –Баку, 1972. –21 с.
276. **Атемов, И.М.** Патент РФ 2055171 МПК C1 6 E 21И 43/25 № 93055695/03 [Текст] /И.М.Атемов, Б.А.Искужиев, Н.М.Петров и др Способ интенсификации добычи нефти. Заяв. 14.12.93 Оп. 27.02.96 БИ №6.
277. **Chriac Aurica, P.** Polymerization in a magnetic field[Text] / P. Chriac Aurica, I. Simonescu Cristfor// XI. Effect of reaction condition on the polyacrilamide synthesis : Rev. Roum : Chim. –1996. –V. 41. № 8. –p. 617–620.
278. **Герасичева, З.В.** Висбрекинг с реакционной камерой[Текст] /З.В. Герасичева, Д.М. Соскинд, Т.М. Мелик-Ахназарови др.// Химия и технология топлив и масел : № 2. – М., 1987. –с.7–10.
279. **Castellanos, J.** Kinetic model predicts visbreaker yields[Text] / J. Castellanos // Oil and Gas journal.–1991.–№ 11. –p.76–82.
280. **Давлетшин, А.Р.** Влияние реакционного устройства на эффективность процесса висбрекинга[Текст] /А.Р. Давлетшин, С.А. Обухова, Р.Р. Везирови др. // Сб. : Научные труды Второго Международного симпозиума : Наука и технология углеводородных дисперсных систем :т. 2. – Уфа: Гос. изд-во научн.-техн. лит-ры : Реактив, 2000. – с. 45–47.

281. **Сюняев, З.И.** Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки[Текст] /З.И. Сюняев//Метод. : пособие. – М.: МИНХ и ГП. 1979. –94 с.

282. **Глебов, А.Н.** Магнетохимия: магнитные свойства и строение веществ[Текст] /А.Н. Глебов, А.Р. Буданов.– М.: Химия. 1997. –286 с.

283. **Ахметов, Б.Р.**Некоторые особенности надмолекулярных структур в нефтяных средах[Текст] /Б.Р. Ахметов, И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев // ХТТМ : № 4.–М., 2002. –с.41–43.

284. **Надиров, Н.К.** Дисперсный анализ нефтяных систем[Текст] /Н.К. Надиров, С.М. Буркитбаев, К.С. Жумашеваи др.// Состав и свойства гетероатомных соединений нефти западной Сибири : СО АН СССР : Томский филиал. – Томск, 1987. – с.51–65.

285. **Бучаченко, А.Л.** Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях[Текст] /А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов.– Новосибирск: Наука. 1978. –183 с.

286. **Бучаченко, А.Л.** Химическая поляризация электронов и ядер[Текст] /А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1978. –215 с.

287. **Галимов, Р.А.** Парафиновые углеводороды нефти в переменном магнитном поле[Текст] /Р.А. Галимов, Р.Н. Марданшин, Х.Э. Харлампиди// Журнал нефтепереработка и нефтехимия :№7. – М., 2013. – с. 47–50.

288. **Сюняев, З.И.** Нефтяные дисперсные системы[Текст] /З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев.– М.: Химия, 1990. –226 с.

289. **Унгер, Ф.Г.** Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов [Текст] / Ф.Г. Унгер, А.Н. Андреева. – Новосибирск: Наука. 1995. – 192 с.