

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

*На правах рукописи*



РУЛЛО АНТОН ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

**АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДУЛЬ-СОРБЕРОВ**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Бадикова Альбина Дарисовна

Уфа – 2021

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Введение .....	5
Глава 1	
Возможности анализа углеводородов нефти и нефтяных фракций методом газовой хромато-масс-спектрометрии.....	12
1.1 Основные принципы адсорбции углеводородов из газов .....	12
1.1.1 Извлечение углеводородов из газов углеродными и полимерными адсорбентами .....	17
1.1.2 Изотермы адсорбции углеводородов из газов на поверхности адсорбентов .....	19
1.2 Исследование состава нефти и нефтяных фракций методом газовой хромато-масс-спектрометрии.....	20
1.3 Современные подходы в анализе углеводородов нефти и нефтяных фракций методом газовой хромато-масс-спектрометрии .....	35
1.3.1 Анализ нефти и нефтепродуктов в экологическом мониторинге .....	36
1.3.2 Определение углеводородов нефти методом пассивной адсорбции в геохимических исследованиях .....	40
Выводы по главе 1 .....	47
Глава 2	
Характеристика объектов исследования, методики эксперимента и аналитического контроля.....	49
2.1 Характеристика адсорбентов и адсорбатов .....	49
2.2 Методики экспериментов.....	51
2.2.1 Приготовление моделей углеводородных адсорбатов .....	51
2.2.2 Модифицирование углеродного адсорбента фуллереном C <sub>60</sub> ...	51
2.2.3 Методика хромато-масс-спектрометрического исследования..	52
2.2.4 Приготовление модуль-сорберов .....	53

2.2.5 Пассивная адсорбция углеводородов $C_5-C_{19}$ в лабораторных условиях .....	53
2.2.6 Пассивная адсорбция в условиях реальной геохимической съемки .....	54
2.3 Методики аналитического контроля.....	54
2.3.1 Сорбционная емкость адсорбента .....	54
2.3.2 Удельная поверхность адсорбента.....	55
2.3.3 Термическая стабильность адсорбента .....	55
2.4 Хемометрический подход к анализу многомерных данных хромато-масс-спектрометрии .....	56
2.4.1 Обработка данных хромато-масс-спектрометрии с применением PLS-DA-анализа посредством программы «The Unscrambler».	56
2.4.2 Обработка данных PLS-DA-анализа посредством программы «Surfer» в определении нефтегазоносности недр .....	57
Глава 3	
Пассивная адсорбция некоторых углеводородов нефти из газов на углеродных и полимерном адсорбентах в составе модуль-сорберов в лабораторных условиях .....	58
3.1 Адсорбция углеводородов $C_5-C_{19}$ модельной смеси на поверхности Тенакс, Карбограф и графитированной термической сажи.....	58
3.2 Изотермы адсорбции углеводородов $C_5-C_{19}$ на поверхности Тенакс, графитированной термической сажи и ее модификации фуллереном $C_{60}$	72
3.3 Адсорбция углеводородов нефти и нефтяных фракций на поверхности модифицированной фуллереном $C_{60}$ графитированной термической сажи.....	86
Выводы по главе 3 .....	91
Глава 4	
Прикладные аспекты применения модуль-сорберов в анализе углеводородов $C_5-C_{19}$ нефти.....	93

4.1 Применение модуль-сорберов в экологическом мониторинге окружающей среды при определении углеводородов C <sub>5</sub> –C <sub>19</sub> нефти .....	93
4.2 Сравнительная характеристика модуль-сорберов в анализе углеводородов C <sub>5</sub> –C <sub>19</sub> нефти для определения нефтегазоносности недр.....	98
4.2.1 Построение PLS-DA регрессионной модели для «нефтеносных» и «сухих» обучающих образцов .....	105
4.2.2 Применение PLS-DA-анализа посредством программы «The Unscrambler» для обработки массива данных хромато-масс-спектрометрии .....	109
4.2.3 Применение программы «Surfer» для построения карты нефтегазоносности.....	113
Выводы по главе 4 .....	115
Заключение .....	116
Список сокращений и условных обозначений.....	118
Список использованной литературы.....	119
Приложение.....	138

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Анализ углеводородного состава нефти и нефтяных фракций является одной из важных прикладных задач нефтяной отрасли.

В настоящее время при определении углеводородного состава нефти и нефтяных фракций широко используется метод газовой хромато-масс-спектрометрии. Среди адсорбционных методов пробоотбора в последнее время часто применяется пассивный метод, основанный на принципе молекулярной диффузии определяемого вещества через полимерную мембрану и его адсорбции в слое сорбента. Такие системы особенно удобны для определения веществ в течение длительного времени и в широком диапазоне концентраций многокомпонентных углеводородных систем, в том числе нефти и нефтяных фракций. Вместе с тем, для одновременного извлечения из нефти или нефтяных фракций широкого диапазона углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$ , десорбирующихся при температурах до 370 °С, существует проблема подбора адсорбентов. Как правило, используются адсорбенты Тенакс и Карбограф зарубежного производства. Отечественной альтернативой в качестве адсорбента может служить графитированная термическая сажа, однако диапазон адсорбируемых на ней соединений ограничен до  $C_{14}$ . Следовательно, модифицирование графитированной термической сажи для улучшения ее сорбционных характеристик является важной задачей, решение которой может быть использовано при разработке методик определения углеводородного состава и идентификации компонентов нефти и нефтяных фракций.

В последние годы развиваются современные подходы к обработке массива аналитических данных (в том числе хромато-масс-спектрометрии) и методы цифровой химии, возрастает интерес к аналитическому контролю аналитов при низких концентрациях (до  $10^{-9}$ ) практически на уровне шумов и выявлению их значимых сигналов. При математической обработке массива данных хромато-масс-спектрометрии следует учитывать латентные (скрытые) отклики, которые охватывает метод PLS (метод проекций на латентные

структуры). PLS декомпозиция гораздо лучше описывает сложные связи нелинейного характера. Такой подход интересен при определении химического состава мигрирующих углеводородов нефти, находящихся в почвенно-грунтовой среде и может быть использован при оценке нефтегазоносности недр или при решении экологических задач.

Таким образом, усовершенствование метода пассивной адсорбции углеводородов  $C_5-C_{19}$  нефти с использованием модифицированных адсорбентов в составе модуль-сорберов и обработкой данных хромато-масс-спектрометрии (ХМС) методом проекции на латентные структуры является актуальной задачей.

Исследование выполнено в рамках грантов по программам: «СТАРТ-1» (2018 г.) по теме «Разработка качественного и количественного состава модуль-сорбера с заданными свойствами для использования в полевых геохимических съемках при поисках нефти и газа» Фонда содействия инновациям, «Грант РФФИ» (2017–2018 гг.), «Грант Республики Башкортостан молодым ученым» (2019 г.) по теме: «Разработка модифицированных адсорбентов в составе модуль-сорберов в комплексе геохимических исследований нефтегазоносности недр», «УМНИК – Цифровой нефтегаз» (2020 г.) по теме: «Геохимическая оценка нефтегазоносности недр с использованием проекционных подходов к многомерному анализу массива данных хромато-масс-спектрометрии» Фонда содействия инновациям.

### **Степень разработанности темы**

Газохроматографическому изучению состава нефтей и нефтяных фракций, в также адсорбции углеводородов на поверхности различных адсорбентов, в том числе графитированной саже и ее модификациях посвящены работы В.А. Исидорова, И.И. Леоненко, Е.С. Бродского, Р.С. Борисова, О.А. Шпигун, А.З. Темердашева, А.О. Гурьяновой, Л.Д. Глазуновой, К.О. Синяшина, М.Р. Якубова, Л.А. Онучак, Ф.Х. Кудашевой, Н.А. Бейгул, А.А. Колесовой, С.Ю. Кудряшова и других.

Вопросы изучения геохимических исследований методом пассивной адсорбции углеводородов нефти решали С.Е. Войтович, М.Г. Чернышова, Р.С. Хисамов, Х. Пол, В. Герман и другие.

Однако заявленная в настоящей диссертации тема усовершенствования метода анализа углеводородов нефти с использованием модуль-сорберов для геохимической оценки нефтегазоносности мало изучена. Нефтяные компании, занимающиеся подобными исследованиями, как правило, используют зарубежные технологии и адсорбенты, поэтому результаты, которые легли в основу диссертационной работы, являются новыми.

### **Соответствие паспорту научной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 1.4.12.: изучение нефти как природного объекта и важнейшего источника химического сырья. Область исследования: химический состав нефти: анализ, исследование свойств и закономерностей распределения, выделения и использования классов и групп соединений (парафины, нафтены, ароматические углеводороды, серо-, азот- и кислородсодержащие соединения, смолистые, асфальтеновые и металлсодержащие компоненты).

**Целью работы** является анализ нефти с использованием модифицированных адсорбентов в составе модуль-сорберов и обработкой данных хромато-масс-спектрометрии (ХМС) методом проекции на латентные структуры для решения прикладных задач.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- определить величину и характер адсорбции углеводородных соединений нефти (соответствующих оценки нефтеносности недр) модельных смесей в статических лабораторных условиях на различных адсорбентах методом газовой хромато-масс-спектрометрии;
- разработать методику модифицирования графитированной термической сажи фуллереном  $C_{60}$  и получения комбинированного адсорбента на основе известных адсорбентов;

- оптимизировать состав и эксплуатационные характеристики экспериментальных адсорбентов: комбинированного и модифицированного;
- разработать опытный образец модуль-сорбера с комбинированными промышленными адсорбентами и модифицированной графитированной термической сажей;
- усовершенствовать методику обработки результатов хромато-масс-спектрометрии с помощью методов математической статистики посредством анализа многомерных данных с возможностью определения нефтегазоносности недр;
- апробировать усовершенствованную методику пассивной адсорбции в реальных геохимических съемках при поиске нефти и газа и в целях экологического мониторинга.

#### **Научная новизна**

1. Впервые для идентификации углеводородов нефти  $C_5$ – $C_{19}$  методом хромато-масс-спектрометрии для оценки нефтегазоносности недр и экологического мониторинга предложены комбинированный (Тенакс/Карбограф) и модифицированный фуллереном  $C_{60}$  адсорбенты в конструкции картриджа модуль-сорберов. Разработана методика модифицирования графитированной термической сажи фуллереном  $C_{60}$ .
2. Изучен процесс адсорбции на поверхности комбинированного и модифицированного адсорбентов в составе модуль-сорберов и установлены особенности адсорбции углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$ , характерных при оценке нефтегазоносности недр.
3. Разработан подход в математической обработке массива данных хромато-масс-спектрометрии углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$  нефти для оценки нефтегазоносности недр методом пассивной адсорбции углеводородов, учитывающим нелинейный характер зависимости отклик–интенсивность хроматографического пика посредством ПЛС-регрессионного анализа.

## **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость заключается в научном обосновании возможности использования модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи в составе специальных модуль-сорберов для одновременной адсорбции углеводородов нефти от  $C_5$  до  $C_{19}$  с последующей идентификацией.

Разработана методика получения модифицированного углеродного адсорбента фуллереном  $C_{60}$ , подобран растворитель, выявлены условия модифицирования. Изучено влияние модифицирования поверхности адсорбента на адсорбцию широкого спектра углеводородных соединений.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Усовершенствован метод пассивной адсорбции углеводородов нефти  $C_5$ – $C_{19}$  с применением новых адсорбентов – комбинированного (Тенакс/Карбограф), а также модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи с обработкой данных хромато-масс-спектрометрии методом ПЛС-регрессионного анализа, учитывающим нелинейную зависимость отклик-интенсивность хроматографического пика.
2. Разработана конструкция картриджа для пассивной адсорбции углеводородов нефти (патент РФ № 2691711).
3. Разработаны экспериментальные образцы модифицированных фуллереном  $C_{60}$  углеродных адсорбентов, в составе специальных модуль-сорберов, подтвердившие перспективность дальнейшего их применения в реальных геохимических съемках при поисках нефти и газа, а также для решения экологических задач.

## **Методология и методы исследования**

Методология исследований заключалась в системном изучении адсорбции углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$  нефти, предназначенных для их концентрирования из почвенно-грунтового воздуха с целью геохимической оценки нефтегазоносности пласта и решения экологических задач.

При проведении экспериментов использовались методы анализа: газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХМС), термическая десорбция (ТД) пробы, метод проекции на латентные структуры (ПЛС), а также гостированные методы определения углеводородных соединений в почво-грунте и воздухе различных объектов.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика модифицирования графитированной термической сажи фуллереном  $C_{60}$  и получения комбинированного адсорбента; их физико-химические характеристики.
2. Результаты адсорбции углеводородов  $C_5$ – $C_{20}$  нефти и в составе модельных смесей на поверхности опытных – комбинированного (Тенакс/Карбограф) и также модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи в статических лабораторных и динамических полевых условиях; определение возможности применения их для оценки нефтегазоносности недр и в экологическом мониторинге.
3. Подход в математической обработке массива данных хромато-масс-спектрометрии углеводородов  $C_5$ – $C_{20}$  нефти для оценки нефтегазоносности недр методом пассивной адсорбции углеводородов, учитывающий зависимости нелинейного характера отклик-интенсивность хроматографического пика посредством ПЛС-регрессионного анализа.
4. Сорбционные и хроматографические свойства адсорбента графитированной термической сажи, модифицированной фуллереном  $C_{60}$ .
5. Оценка возможности применения разработанных опытных образцов комбинированного и для идентификации углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$  нефти для оценки нефтегазоносности пласта и экологических задач.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Степень достоверности обеспечивалась применением широко апробированных, а также оригинальных методов и методик экспериментальных исследований, и обусловлена использованием современных средств анализа. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные

обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные результаты исследований диссертации докладывались и обсуждались на Международной научной конференции «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии» (Сумгаит, 2019); XIII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2020); XVIII Всероссийской конференции-конкурсе студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2020); II Международной научно-практической конференции «Наука и технологии в нефтегазовом деле» (Армавир, 2020), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 2021); XIV Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2021).

### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 научных трудах, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, из них из них 1 статья в журнале, включенном в базу данных Scopus; 1 монография; получен патент РФ.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа изложена на 142 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 152 наименований, приложения, содержит 28 таблиц и 43 рисунка.

**ГЛАВА 1****ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ  
И НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ  
ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ****1.1 Основные принципы адсорбции углеводородов из газов**

Одним из наиболее применяемых методов извлечения веществ из различных сред является адсорбция, при котором молекулы концентрируются на поверхности твердого адсорбента [1]. Величина адсорбции вещества на поверхности твердого адсорбента измеряется количеством адсорбата, адсорбированным единицей массы твердого тела (мкг/г).

Процесс адсорбции в первую очередь будет проходить на участках поверхности с наибольшим локальным запасом поверхностной энергии Гиббса.

При взаимодействии газов с адсорбентом помимо адсорбции, представляющей собой типично поверхностный процесс, может происходить поглощение газа или пара всем объемом твердого тела, и даже их конденсация в узких порах.

Поглощение вещества всей массой адсорбента (по всему объему) называется абсорбцией. В реальных условиях эти процессы протекают совместно. Разделить или идентифицировать их в большинстве случаев трудно. Поэтому для характеристики взаимодействия адсорбента с адсорбтивом применяется более общий термин – сорбция.

Сорбция представляет собой сложный физико-химический процесс, который можно рассматривать как сумму более простых процессов – адсорбции и абсорбции. Поглотитель принято называть сорбентом, а вещество, которое поглощается – сорбтивом или сорбатом. Если происходит химическое взаимодействие сорбата с адсорбентом, то такой процесс называется хемосорбцией.

Величина адсорбции зависит от температуры, давления и природы адсорбата, удельной поверхности и природы адсорбента.

Адсорбция зависит от давления адсорбата. С ростом давления адсорбция возрастает до некоторого предельного значения (Рисунок 1.1) [2].

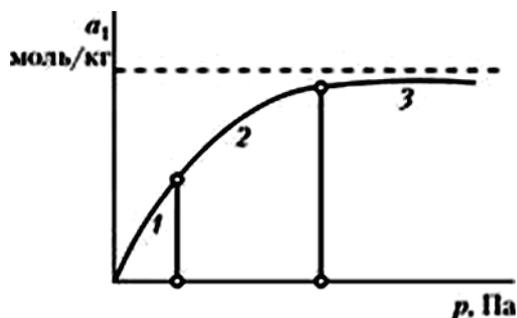


Рисунок 1.1 – Изотерма адсорбции газа на твердом теле

Процесс адсорбции газа на твердом теле является экзотермическим и сопровождается выделением тепла. Согласно принципу Ле Шателье, адсорбция газа твердыми адсорбентами с повышением температуры уменьшается. Адсорбция при одинаковой массе адсорбента будет возрастать с увеличением удельной поверхности [3].

Адсорбцию определяют по разности концентраций исходного и десорбированного адсорбата [4]:

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{m}, \quad (1)$$

где  $c_0$  – исходная концентрация адсорбата, мкг/г;

$c$  – концентрация десорбированного адсорбата, мкг/г;

$V$  – объем раствора адсорбата, из которого происходила адсорбция, л;

$m$  – масса адсорбента, г;

$a$  – величина адсорбции, мкг/г.

При увеличении концентрации адсорбата адсорбция на границе раздела твердое тело – газ растет до некоторого предельного значения. При адсорбции на границе раздела твердое тело – газ, как в случае раствор-газ, происходит различная ориентация молекул адсорбата [5,6]. Адсорбционная способность больше у тех ионов, радиус которых в сольватированном состоянии меньше.

Адсорбция вещества адсорбентами происходит в соответствии с величинами их констант распределения между подвижной фазой (газ) и поверхностью адсорбента и зависит от природы адсорбента, температуры всего процесса и природы адсорбата. Факторы, влияющие на степень извлечения адсорбатов: размер частиц самого адсорбента, длительность десорбции, природа и концентрация компонентов в анализируемой пробе, размер колонок, также, необходимо учитывать возможность многократной адсорбции-десорбции с поверхности адсорбентов [7,8].

Выбор адсорбента, необходимого для адсорбции конкретных адсорбатов, зависит от природы анализируемых соединений и определяется особенностями межмолекулярных взаимодействий в системе адсорбат–адсорбент [9–11]. Адсорбент должен обладать достаточной сорбционной емкостью по отношению к данным соединениям и объемом до проскока, который характеризуется как максимальное количество вещества, которое может быть адсорбировано данным адсорбентом, и объемом образца, который может быть пропущен до проскока исследуемого соединения. Эти характеристики адсорбентов находят экспериментально на модельных смесях. Адсорбент должен быть термостойким, чтобы с легкостью выдерживать температуру десорбции, иметь малое сродство к воде, адсорбция на адсорбенте должна проходить обратимо и не сопровождаться химическими превращениями (хемосорбция). Если взятый адсорбент не обладает достаточной емкостью для всех компонентов смеси, то для концентрирования можно использовать не один, а несколько адсорбентов, располагая их в одном концентраторе, так называемый комплексный адсорбент [12–16].

В настоящее время в качестве адсорбентов применяются пористые полимерные адсорбенты, активированный уголь, силикагели различных марок, и различные модифицированные адсорбенты (Таблица 1.1) [17].

Как видно из Таблицы 1.1, каждый адсорбент способен адсорбировать определенный диапазон соединений (классов), также следует отметить такой важный параметр, как максимальную температуру десорбции адсорбента.

Таблица 1.1 – Характеристика адсорбентов для концентрирования микропримесей

Адсорбент	Состав	$S_{100}, \frac{M^2}{г}$	$T_{max}, ^\circ C$	Диапазон	Аналиты
Карботрап Карбопак	графитированная сажа (GCB)	12	>400	$C_8-C_{18}$	соединения от $n-C_8$ до $n-C_{16}$
Карбоксен 1000	сито				$C_4$
Порапак N	сополимер стирола, дивинилбензола и винилпирролидона	500–550	200	$C_5-C_{10}$	летучие нитрилы: акрилонитрил, ацетонитрил и пропионитрил, а также для пиридина, летучих спиртов от EtOH, метилэтилкетона
Порапак Q	сополимер этилвинилбензола и дивинилбензола	630–840	400	$C_5-C_{12}$	ЛОС, включая кислородсодержащие соединения
Карбограф	сополимер стирола и дивинилбензола	130	320	$C_5-C_{14}$	ЛОС, включая кетоны, спирты, альдегиды и все неполярные соединения и перфторуглеродные газы, присутствующие в следовых количествах
Тенакс TA Тенакс GR	поли(2,6-дифенил- фениленоксид)	35	350	$C_8-C_{27}$	ароматические неполярные соединения и менее летучие полярные соединения
Хромосорб-102	сополимер стирола и дивинилбензола	350	250	$C_5-C_{12}$	разнообразные ЛОС, включая кислородсодержащие соединения и галоформы, менее летучие, чем метилхлорид
Хромосорб-106	сополимер полиароматического типа	600–700	200	$C_5-C_{12}$	разнообразные ЛОС от $n-C_5$ до $n-C_{12}$

Каждый процесс адсорбции – периодический или непрерывный, включает ряд обязательных стадий адсорбции и десорбции [18]. Большое число адсорбционных процессов заключается в избирательном поглощении газовой смеси исследуемых аналитов из потока газа-носителя. Адсорбционная способность при концентрировании газа или пара зависит от типа адсорбента, его пористой структуры, природы поглощаемого вещества, его парциального давления и температуры [19].

В реальных процессах адсорбции газов твердым адсорбентом влияние адсорбции газа-разбавителя и других примесей, а также кинетические факторы могут вызвать необходимость внести коррективы при определении адсорбционной способности по изотермам чистых компонентов. Однако во всех случаях практического использования адсорбционного метода кривая термодинамического равновесия является основной сравнительной характеристикой различных типов адсорбентов и определяет выбор оптимальных рабочих условий процесса [20]. Одновременно изотерма адсорбции является источником информации о структуре адсорбента, тепловом эффекте адсорбции и ряде других физико-химических и технологических характеристик.

Газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХМС) позволяет проводить идентификацию сложных смесей газов с использованием индексов подобия [1]. Масс-спектры электронного удара огромного количества соединений детально изучены и записаны в специальные библиотеки. Учитывая высокую стабильность конденсированных углеводородных соединений к ионизации, можно считать электронный удар наиболее применяемым методом ионизации, обеспечивающим наилучшую воспроизводимость результатов измерений по сравнению с другими видами ионизации [2,3]. Для детектирования низких пределов применяют высокоэффективные хроматографические колонки.

Метод ГХМС имеет преимущества и получил широкое распространение как доминирующий в аналитическом контроле.

### *1.1.1 Извлечение углеводородов из газов углеродными и полимерными адсорбентами*

Первыми адсорбентами, которые применяли для извлечения углеводородов, были углеродные адсорбенты (УА) [4]. Они обладают высокой адсорбционной емкостью, что позволяет применять небольшие количества этого адсорбента для концентрирования [5,6]. УА способны сорбировать различные классы органических веществ, они имеют достаточно жесткую структуру, термически устойчивы. Однако они очень прочно удерживают микропримеси, что затрудняет десорбцию сконцентрированных веществ с поверхности адсорбента [7-10]. Для перевода сконцентрированных веществ в аналитическую колонку можно использовать метод термической десорбции [11].

К группе графитовых адсорбентов относят активные угли, которые представляют собой микрокристаллический углерод. Эти адсорбенты состоят из графитоподобных кристаллов, связанных между собой. Температура термообработки исходных материалов не превышает 800 °С.

Синтетические углеродные адсорбенты, не обладающие характеристиками АУ, такие как графитированные термические сажи (Карбопак, Карбохром, Карбограф), углеродные молекулярные сита (Карбосив, Сферокарб), все обширнее используются для концентрирования разнообразных органических микропримесей [12-14].

Среди графитированных саж наиболее перспективными являются Карбографы, которые относятся к неспецифическим адсорбентам с гладкой, однородной и химически инертной поверхностью, а также высоким температурным пределом при десорбции (320 °С). Они эффективно извлекают из газовой среды органические соединения со степенью извлечения от 5 до 100% [13,14]. Авторами работы [15] использовался Карбохром для концентрирования некоторых классов хлорорганических соединений.

Графитированные термические сажи (ГТС) – гидрофобные и термостойкие адсорбенты. Их довольно высокая химически инертная

поверхность позволяет применять их в качестве наполнителя сорбционных трубок для концентрирования микропримесей из газо-воздушной смеси. Главная трудность использования графитированных термических саж в качестве наполнителя сорбционных трубок связана с крайне низкой механической прочностью гранул сажи: при многократном цикле адсорбция-десорбция наблюдается деформация гранул и значительное увеличение сопротивления сорбционных трубок потоку воздуха при пробоотборе. Основным ограничением применения графитированных саж для концентрирования органических соединений из воздуха является относительно небольшая площадь поверхности (6–30 м<sup>2</sup>/г), поэтому основные виды ГТС, такие как Карбограф, Карбохром, Карботрап, не применимы для улавливания легких углеводородов С<sub>2</sub>-С<sub>5</sub> с ввиду быстрого проскока [15-17].

Полимерные адсорбенты являются наиболее подходящими для концентрирования органических соединений из газовых сред, поэтому в настоящее время их все чаще используют на практике.

Пористые полимерные сорбенты используют для концентрирования углеводородов из воздуха, газо-воздушной смеси почвенно-грунтового воздуха, когда активные угли или силикагели не могут быть применимы из-за неконтролируемой десорбции или недостаточной стабильности при долгом хранении пробы [18].

Полимерные сорбенты изготавливают путем полимеризации мономеров с различными функциональными группами, либо без них. Они обладают однородной пористостью, регулируемые сорбционными характеристиками. Они достаточно инертны, гидрофобны и обычно обладают большой площадью поверхности [19,20]. Эти адсорбенты эффективны и для анализа полярных газов. Большим преимуществом пористых полимерных сорбентов является относительно низкая адсорбция водяных паров. Недостатком этих сорбентов является слабая адсорбция газов и паров низкомолекулярных соединений (метанол, этанол, формальдегид, ацетон и др.). Порапак и хромосорбы обладают широким интервалом полярности. Полисорбы являются

отечественными аналогами Порапаков и подходят для адсорбции углеводородов  $C_8-C_{12}$  [17].

К сожалению, все полимерные сорбенты, за исключением макропористого Тенакса, недостаточно термически устойчивы (до 220–250 °С).

Среди наилучших характеристик полимерных адсорбентов следует отметить большое сродство по отношению ко многим углеводородным соединениям, тем самым процесс концентрирования пробы идет с большой скоростью и ведет к существенному сокращению времени анализа. Также они обладают сравнительно низкой адсорбционной емкостью по отношению к воде и хорошей термической стабильностью, что позволяет использовать их для термодесорбции пробы; при этом высокие температуры десорбции не ведут к разложению органических веществ [16-18].

При использовании метода термодесорбции увеличивается чувствительность анализа и можно избежать мешающего влияния растворителя. Методика адсорбции углеводородных соединений нашла широкое применение в анализе объектов окружающей среды [19].

### *1.1.2 Изотермы адсорбции углеводородов из газов на поверхности адсорбентов*

Решающее значение для использования адсорбционного процесса на практике имеет способность адсорбента поглощать определенный адсорбат, так называемая адсорбционная емкость, которая устанавливается экспериментально при постоянной температуре как функция равновесной концентрации. Графическое изображение этой зависимости называется изотермой адсорбции. На тип и характер изотермы адсорбции влияют: природа поглощаемого вещества и поглотителя, а также температура самого процесса.

Различают пять основных типов изотерм адсорбции газов и паров по С. Брунауэру (Рисунок 1.2).

Тип I характерен для микропористых адсорбентов, которые почти не имеют переходных пор. Выпуклые участки вначале изотерм типов II и IV указывают на наличие наряду с макропорами некоторого объема микропор.

Вогнутые участки вначале изотерм типов III и V характерны для систем, в которых взаимодействие молекул адсорбата с адсорбентом намного меньше межмолекулярного взаимодействия молекул адсорбата между собой, что обуславливается образованием водородных связей.

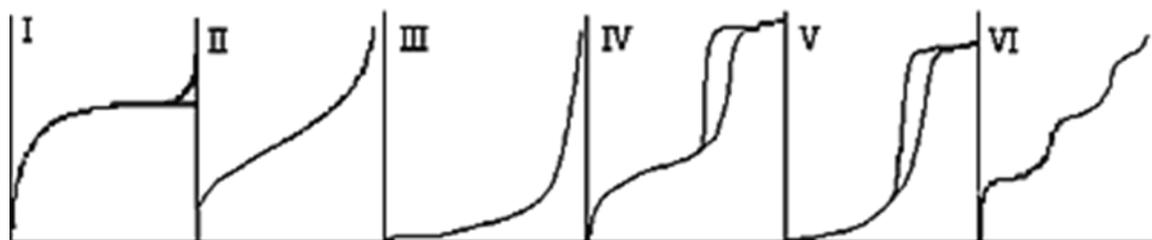


Рисунок 1.2 – Изотермы адсорбции (тип I-V) по классификации С. Брунауэра и ступенчатая изотерма (тип VI)

В отличие от адсорбции газов и паров, при адсорбции из растворов нельзя ожидать заметного влияния пористости на изотерму адсорбции (за исключением тех, случаев, когда часть пор оказывается недоступной для молекул адсорбата по стерическим причинам) [19].

## 1.2 Исследование состава нефти и нефтяных фракций методом газовой хромато-масс-спектрометрии

Для идентификации углеводородных соединений в составе нефтей и нефтепродуктов большие перспективы находит метод газовой хромато-масс-спектрометрии, поскольку позволяет не только рассмотреть классы углеводородов, фракции и т.п., а детально изучить состав и представить в нем спектр индивидуальных углеводородов [20].

Как правило, в нефтях находятся смолы и асфальтены, где сосредоточены, в основном, гетероатомные соединения, т.е. такие соединения, где помимо углерода и водорода в молекуле присутствует гетероатом – кислород, сера и азот. В нефтях отсутствуют циклопропаны и циклобутаны, присутствуют шести- и пятичленные циклоалканы (Рисунок 1.3).

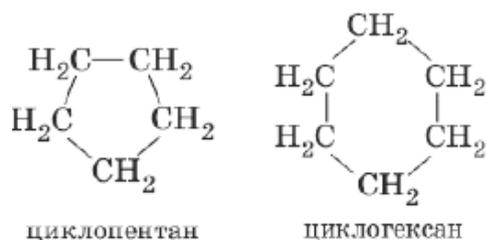


Рисунок 1.3 – Примеры циклоалканов в составе нефти

Ароматические углеводороды нефтей можно разбить на две основные группы. К первой принадлежат алкилароматические углеводороды, в состав которых входят только ароматические кольца и алифатические заместители (Рисунок 1.4).

Вторую, не менее важную группу ароматических углеводородов, особенно характерную для нефтей, составляют углеводороды смешанного типа строения (Рисунок 1.5).

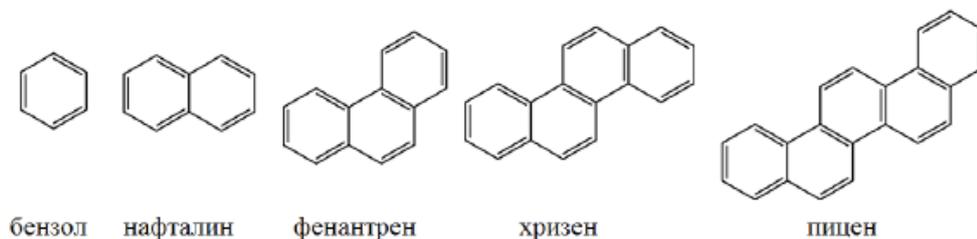


Рисунок 1.4 – Примеры алкилароматических углеводородов в составе нефти

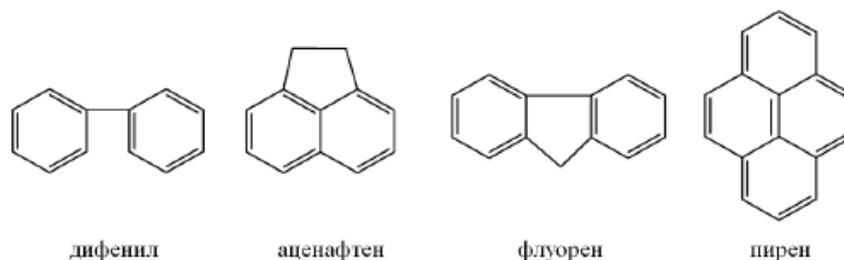


Рисунок 1.5 – Примеры ароматических углеводородов смешанного типа в составе нефти

Нефтяные смолы – высокомолекулярные (молекулярная масса 800–1000) вещества бурого цвета, придающие окраску нефтям и нефтепродуктам. Они, в основном, являются гибридными соединениями и содержат одновременно

атомы кислорода, серы и азота. Асфальтены – геобиоолигомеры и их молекулярная масса достигает 3000. Обычно в нефтях содержится менее 1% асфальтенов. В тяжелых смолистых нефтях их содержание достигает 2–5 %. Асфальтены растворимы в бензоле и высших углеводородах нефти. При разбавлении нефти 40-кратным избытком *n*-пентана, *n*-гексана или *n*-гептана (в этих алканах асфальтены не растворяются) выпадает хрупкий порошок, это и есть асфальтены [21].

Газохроматографический анализ является неотъемлемой частью контроля процесса получения бензинов и характеризуется простотой аппаратного оформления, низкой стоимостью, экспрессностью и высокой воспроизводимостью получаемых результатов. Анализ, способный дать наиболее полную информацию о составе проб нефтепродуктов, а именно углеводородов до C<sub>20</sub>, называется детальным углеводородным анализом (ДУА). Однако современные тенденции таковы, что необходимо как можно точнее определять полный состав нефти и нефтепродуктов, исключая ошибки при идентификации всех компонентов пробы. Детальный углеводородный анализ с использованием пламенно-ионизационного детектора ГХ-ПИД основывается на идентификации компонентов пробы с использованием имеющейся базы индексов удерживания. Температуры кипения разветвленных изомерных форм алканов всегда ниже температур кипения линейных аналогов [22-26]. К сожалению, применение ГХ-ПИД не позволяет упростить проведение ДУА и повысить достоверность получаемой информации, несмотря на применение в ряде случаев дорогостоящего и сложного оборудования [27-30].

В настоящее время существуют современные экспрессные методы определения индивидуального состава нефтепродуктов, основанные на применении методов газовой хроматографии, которые при малой длительности и достаточно высокой точности требуют весьма малых количеств образца для анализа. Нельзя не отметить также и достаточную распространенность газовых хроматографов в исследовательских и заводских лабораториях. Одним из препятствий, ограничивающих применение газовой хроматографии для

определения фракционного состава сырых нефтей, является наличие в образцах нефти смол и асфальтенов (САВ), поскольку данные соединения способны необратимо сорбироваться на хроматографической колонке, выводя ее из строя.

Решить указанную проблему позволит предварительная перегонка нефти и последующая очистка от САВ с помощью колоночной хроматографии [31].

Очевидно, что рекомендуемые в нормативных документах газовые хроматографы, оснащенные (ГХ-ПВД), не способны обеспечить необходимый контроль правильности идентификации компонентов пробы. Для решения подобных задач требуется использование газового хроматографа, оснащенного масс-селективным детектором (ГХ-МС) с определенными условиями проведения анализа. Большинство работ в данной области посвящено определению либо группового состава углеводородов, либо конкретных углеводородов [32].

Крайняя сложность состава многокомпонентных нефтяных фракций и продуктов нефтепереработки выдвигает на первый план задачу поиска специфических адсорбентов, способных обеспечить разделение нефтепродуктов на группы соединений сходного химического строения (алканы, циклоалканы, арены, нафталины, фенантрены, иные соединения с конденсированными ароматическими ядрами) [33].

Используя библиотеку масс-спектров можно определить содержание в сложных смесях всех основных групп углеводородов: алканы (парафины), алкены (олефины), циклоалканы (нафтены), бензол и алкилбензолы (моноароматические углеводороды), нафталины (Рисунок 1.6) [34,35].

Для нормальных алканов, например масс-фрагментограмма построена компьютером по характеристической массе ионов  $m/z$  57 (Рисунок 1.7).

В работе [36] описана газохроматографическая методика выполнения измерения массовой доли углеводородов  $C_1-C_6$  в нефти ГОСТ 13379-82 «Нефть. Определение углеводородов  $C_1-C_6$  методом газовой хроматографии».

Определение осуществляется на хроматографе с ПВД и 50-метровой капиллярной колонкой (КК) со скваланом, значительно упрощена

пробоподготовка: взятая для анализа определенная масса нефти с добавленным (по массе) внутренним стандартом (образцом сравнения) разбавляется *n*-гептаном в соотношении примерно 1:5 (по объему) и захлаживается при температуре минус 2–30 °С для деасфальтизации.

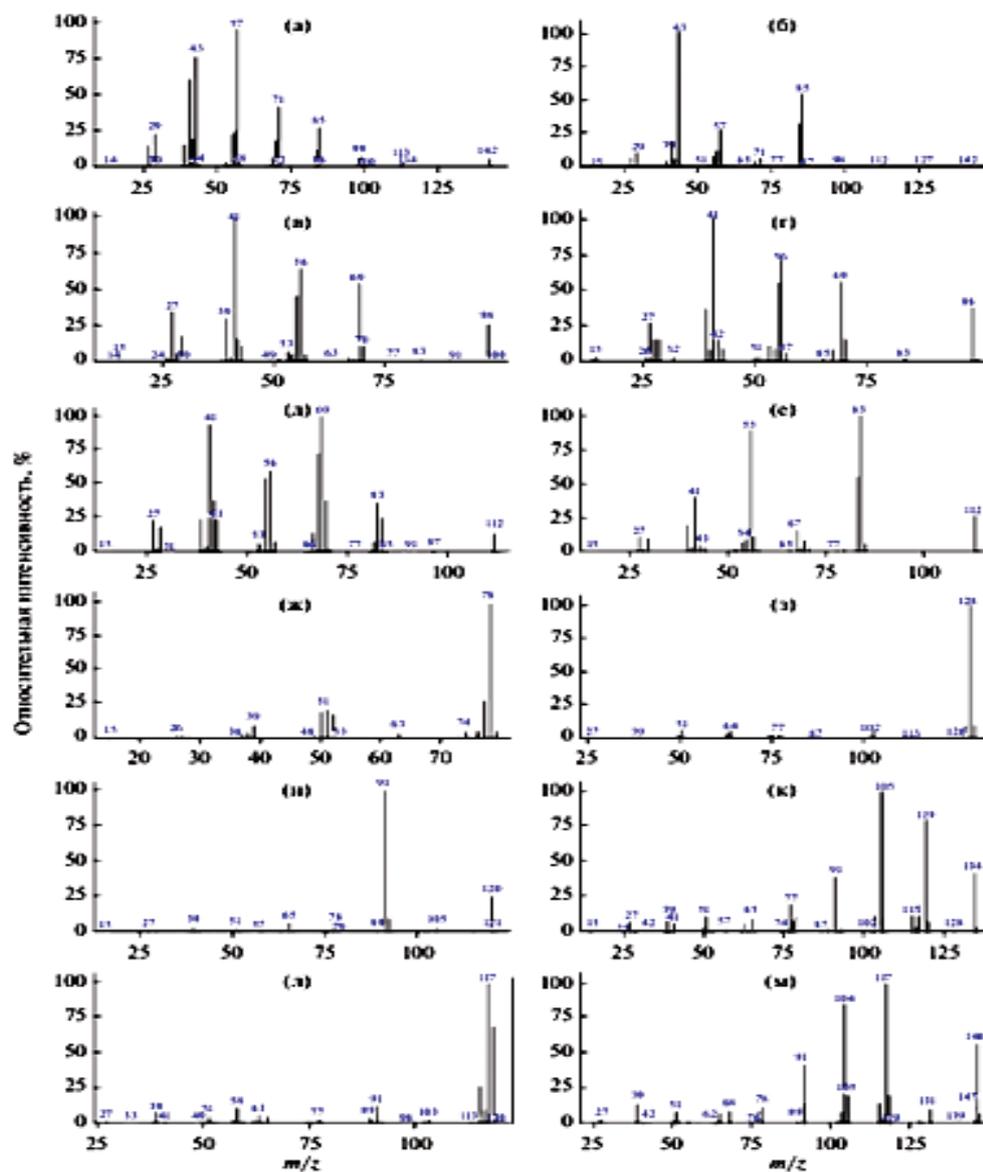


Рисунок 1.6 – Фрагмент библиотеки масс-спектров

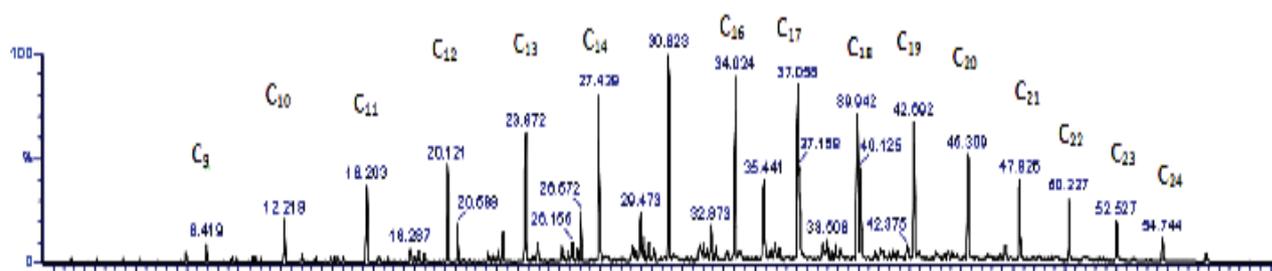


Рисунок 1.7 – Масс-спектр для *n*-алканов

На колонке со скваланом при 30–400 °С МТБЭ (образец сравнения) элюируется между изомерами гексана, что обуславливает соблюдение требуемой точности определения содержания всех углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>.

Предельные углеводороды являются основными компонентами насыщенной фракции нефти и могут быть классифицированы на несколько групп: нормальные алканы, изопреноидные алканы, циклоалканы (нафтены). Кроме того, насыщенная фракция нефти содержит целый ряд сложных по строению и структуре углеводородов, которые, безусловно, являются хемофоссилиями. Их молекулы содержат несколько циклопентановых и циклогексановых колец, а также различные заместители, поэтому их можно отнести к классу нафтенов. Яркими представителями этих углеводородов являются стераны и гопаны (Рисунок 1.8) [37].

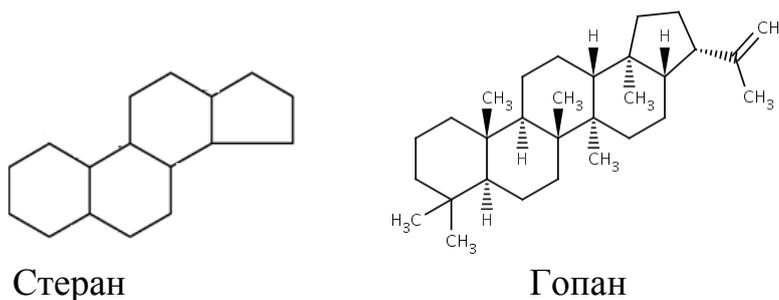


Рисунок 1.8 – Структурные формулы стерана и гопана

Ароматические соединения являются преобладающими компонентами ароматической фракции нефти и представляют собой циклические соединения, имеющие в своем составе ароматическую систему. Типичные хроматограммы насыщенной фракции нефти приведены на Рисунках 1.9, 1.10 [38].

Метод газовой хромато-масс-спектрометрии играет большую роль в расшифровке индивидуальных соединений в нефти и других природных объектах. С его помощью установлено наличие в нефти и органическом веществе пород многих жирных и циклических кислот, кетокислот, кетонов [39-43]. В работе [44] авторами был проведен индивидуальный анализ компонентов нефти, а также были определены структурные параметры при структурно-групповом анализе компонентов нефти.

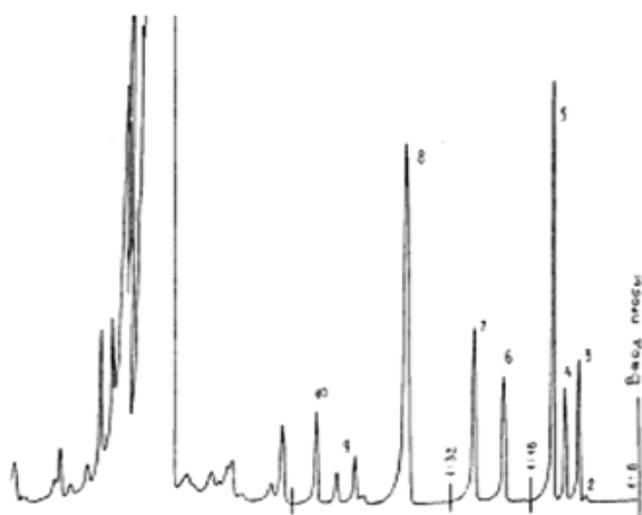


Рисунок 1.9 - Типичная хроматограмма насыщенной фракции нефти

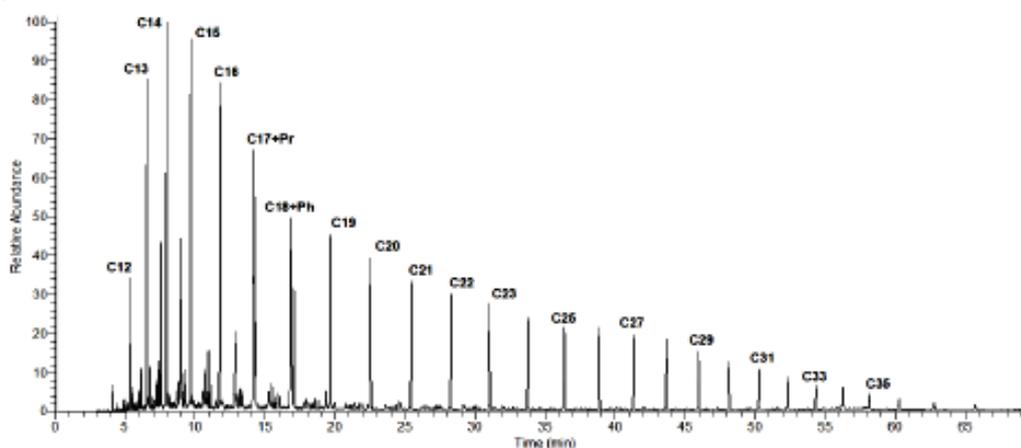


Рисунок 1.10 – Типичная масс-хроматограмма насыщенной фракции нефти

Для анализа высококипящих нефтяных фракций была разработана модификация хромото-масс-спектрометра [45]. В работе [46] был проведен анализ сероорганической части дизельных топлив с помощью газовой хромото-масс-спектрометрии. В работе [47] было довольно подробно определено содержание ароматических соединений в парафинах методом хромото-масс-спектрометрии. Применение метода газовой хромото-масс-спектрометрии для оценки содержания кислородсодержащих соединений в дозвуковом реактивном топливе описаны в работах [48-50], это позволило идентифицировать 32 органических соединения кислорода  $C_7-C_{12}$ : спирты и кетоны парафинового и нафтенового рядов.

Вследствие сложности состава нефтяных фракций, в особенности высокомолекулярных, нельзя при помощи одной лишь хроматографии определить их индивидуальный состав, поэтому определяют только групповой состав. Применение газовой хроматографии для анализа нефти и ее отдельных фракций ограничено вследствие того, что лишь часть веществ, входящих в состав нефти, обладает достаточной летучестью [51].

Камьяновым В.Ф. и Большаковым Г.Ф. была применена новая расчетная схема структурно-группового анализа компонентов нефти [52-54]. Для анализа высококипящих нефтяных фракций была разработана модификация хромато-масс-спектрометра [55]. Моисеевым А.В, Куликовой С.Г. и Петровым В.В. был проведен анализ сероорганической части дизельных топлив с помощью газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии (Таблица 1.2) [56].

Таблица 1.2 – Результаты идентификации сероорганических соединений дизельных топлив

Время, мин	Соединение	Время, мин	Соединение
44,24	3-Метилбензотиофен	61,04	2-этил-7-диметилбензотиофен
44,57	2-Этилбензотиофен	61,25	2,3-диэтилбензотиофен
49,63	7-Этилбензотиофен	67,77	дибензотиофен
52,79	2,7-Диметилбензотиофен	71,52	3-метилбензотиофен
53,53	3,5-Диметилбензотиофен	72,18	1-метилбензотиофен
53,85	2,5-этилбензотиофен	72,98	4-метилбензотиофен
54,53	5-Этил диметилбензотиофен	75,04	2,8-диметилбензотиофен
57,13	2-Метил-7-этилбензотиофен	75,52	1,7-диметилбензотиофен
58,00	2-Этил-7-метилбензотиофен	75,76	2,7-диметилбензотиофен
58,66	2-Этил-5-метилбензотиофен	76,30	3,7- диметилбензотиофен
59,35	2,5,7-Триметилбензотиофен	76,58	4,6- диметилбензотиофен

Применение метода газовой хроматографии – масс-спектрометрии для оценки содержания кислородсодержащих соединений в дозвуковом реактивном топливе описан Коровенковым В.А. в работе [62], в результате чего идентифицировано 32 кислородсодержащих органических соединений C<sub>7</sub>–C<sub>12</sub>: спирты и кетоны парафинового и нафтенового рядов. Проводились исследования группового состава карбоновых кислот и фенолов нефтей

западной Сибири методом хромато-масс-спектрометрии [63-65]. Полученные результаты позволили проследить зависимость группового состава карбоновых кислот нефтей от углеводородного состава нефтей. В работе [66] хромато-масс-спектрометрический метод применен для анализа азотсодержащих соединений нефти с использованием химической ионизации с аммиаком.

Было проведено широкое исследование потенциально опасных загрязнений окружающей среды с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии. В группе загрязнений, вызванных природными процессами, можно выделить липиды, компоненты нефти, амины и производные аминокислот, нитрозосоединения, пиперидин и пирролидин [67].

Авторы [68] применили графитизированный уголь в качестве адсорбента для улавливания большого числа органических соединений из воздуха, которые затем анализировались на хромато-масс-спектрометре. В результате удалось идентифицировать более 70 компонентов в воздухе химической ионизацией для изучения окружающей среды. С использованием метода хромато-масс-спектрометрии проанализирован молекулярный состав моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения [70].

Для установления характера молекулярно-массового распределения моно-, би-, три- и тетразамещенных бензолов использовались их характеристические осколочные ионы с  $m/z = 91, 105, 119$  и  $133$ , соответственно [71-75].

Хромато-масс-спектрометрические исследования позволили определить особенности распределения высокомолекулярных *n*-алкилбензолов в нефтях и предположить возможные биохимические механизмы образования *n*-алкилбензолов с нечетным количеством атомов углерода в молекуле. Идентификация соединений осуществлялась сравнением полученных индивидуальных масс-спектров с уже имеющимися спектрами в библиотеке системы, а также с опубликованными данными [76,77]. В работе [78] представлена оценка содержания гетероатомных соединений методом газовой хроматографии/масс-

спектрометрии промышленной смеси Западно-Сибирских нефтей, поступающей на нефтеперерабатывающий завод (г. Кириши) (Таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Гетероатомные соединения в составе Западно-Сибирских нефтей

№ п/п	Идентифицированные соединения
1	2,3-Диметилбутанол-2
2	Метилизобутилкетон
3	3-Метилпентанол
4	Гексанон-3
5	Гексанон-2
6	Гексанол-3
7	Гексанол-2
8	2-Метилгексанол-2
9	2-Метил-гексанол-3
10	4-Метилгексанон-2
11	Гептанон-3
12	Гептанон-2
13	Гептанол-3
14	2,3-Диметилгексанол-2
15	4-Метилгептанон
16	Октанон-4
17	Октанон-3, возможен 5-метил-гептанон-3
18	Циклопентилпропанон-2
19	2-Этилгексанол-2
20	Циклогексилпропанон

Полученные результаты согласуются с литературными данными, свидетельствующими о росте концентрации фенолов в нефтяных дистиллятах в соответствии с увеличением их молекулярных масс, также отмечено, что одним из главных представителей фенолов в западносибирских нефтях является 2,4,6-триметилфенол [78].

Было идентифицировано 48 индивидуальных гетероатомных соединений, проведена количественная оценка содержания в нефти 28 меркаптанов и фенолов (Таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Результаты оценки содержания конкретных меркаптанов и фенолов в различных образцах нефти

№ п/п	Идентифицированные соединения	Время удерживания, мин	Концентрация, ppm									
			№ образца									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Буантиол-2	2,457	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2	2-Метилбутантиол-2	2,951	0,036	–	0,032	–	0,005	0,038	0,028	0,050	0,097	0,012
3	3-Метилбутантиол-2	3,842	–	–	0,006	–	–	0,005	0,012	0,013	0,030	0,004
4	Пентантиол-2	4,082	0,040	–	0,060	–	0,006	0,06	0,062	0,075	0,220	0,045
5	Пентантиол-3	4,312	–	–	0,022	–	–	0,015	0,024	0,032	0,085	0,013
6	Пентантиол-1	6,103	0,025	–	0,024	–	–	0,023	0,014	0,018	0,066	0,013
7	Циклопентантиол	6,994	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
8	Циклогексантиол	10,967	0,077	0,010	0,08	0,010	0,063	0,06	0,038	0,070	0,170	0,040
9	Один из гептантиолов	12,047	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
10	Один из метилциклогексантиолов	12,257	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
11	Один из метилциклогексантиолов	13,138	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
12	Один из метилциклогексантиолов	13,318	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
13	C <sub>1</sub> -фенол	15,699	0,180	0,170	0,260	0,088	0,11	0,1	0,054	0,045	0,077	0,030
14	C <sub>1</sub> -фенол	16,360	–	0,110	0,150	0,043	0,500	0,06	0,034	0,045	0,042	0,030
15	C <sub>2</sub> -фенол	17,260	0,450	0,360	0,400	0,240	0,230	0,17	0,100	0,080	0,180	0,093
16	C <sub>2</sub> -фенол	18,761	0,780	0,650	0,670	0,480	0,450	0,4	0,310	0,150	0,410	0,230
17	C <sub>3</sub> -фенол	19,781	0,390	0,340	0,290	0,300	0,130	0,15	0,058	0,027	0,080	0,060
18	C <sub>3</sub> -фенол	20,382	1,900	1,500	1,400	1,500	0,620	0,85	0,750	0,220	0,810	0,530
19	C <sub>3</sub> -фенол	21,232	0,65	0,480	0,440	0,660	0,200	0,350	0,250	0,070	0,210	0,190
20	C <sub>4</sub> -фенол	22,633	1,000	0,740	0,770	0,860	0,140	0,410	0,270	0,054	0,280	0,200
21	C <sub>4</sub> -фенол	23,233	0,800	0,490	0,550	0,770	0,067	0,330	0,260	0,003	0,240	0,140
22	C <sub>5</sub> -фенол	24,202	0,88	0,400	0,540	0,830	0,046	0,470	0,590	0,055	0,410	0,300
23	C <sub>5</sub> -фенол	24,684	1,100	0,690	0,730	1,260	0,092	0,580	0,700	0,120	0,470	0,330
24	C <sub>5</sub> -фенол	24,879	0,590	0,350	0,350	0,650	0,032	0,280	0,300	0,032	0,240	0,110
25	C <sub>5</sub> -фенол	25,295	0,530	0,330	0,350	0,450	0,040	0,250	0,150	0,037	0,150	0,150
26	C <sub>5</sub> -фенол	25,656	0,560	0,340	0,310	0,660	0,048	0,290	0,270	0,060	0,240	0,190
27	C <sub>5</sub> -фенол	25,125	0,880	0,460	0,500	0,860	0,040	0,380	0,580	0,065	0,250	0,190
28	C <sub>5</sub> -фенол	26,866	0,720	0,340	0,360	0,820	0,028	0,350	0,550	0,085	0,320	0,210

В работе [79] изучено распределение, состав и строение сульфидов в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири, различающихся содержанием серы и геолого-геохимическими условиями залегания. Идентификацию осуществляли путем сравнения полученных масс-фрагментограмм с опубликованными данными и сопоставлением с масс-спектрами, имеющимися в библиотеке системы NIST 02 (Рисунок 1.11).

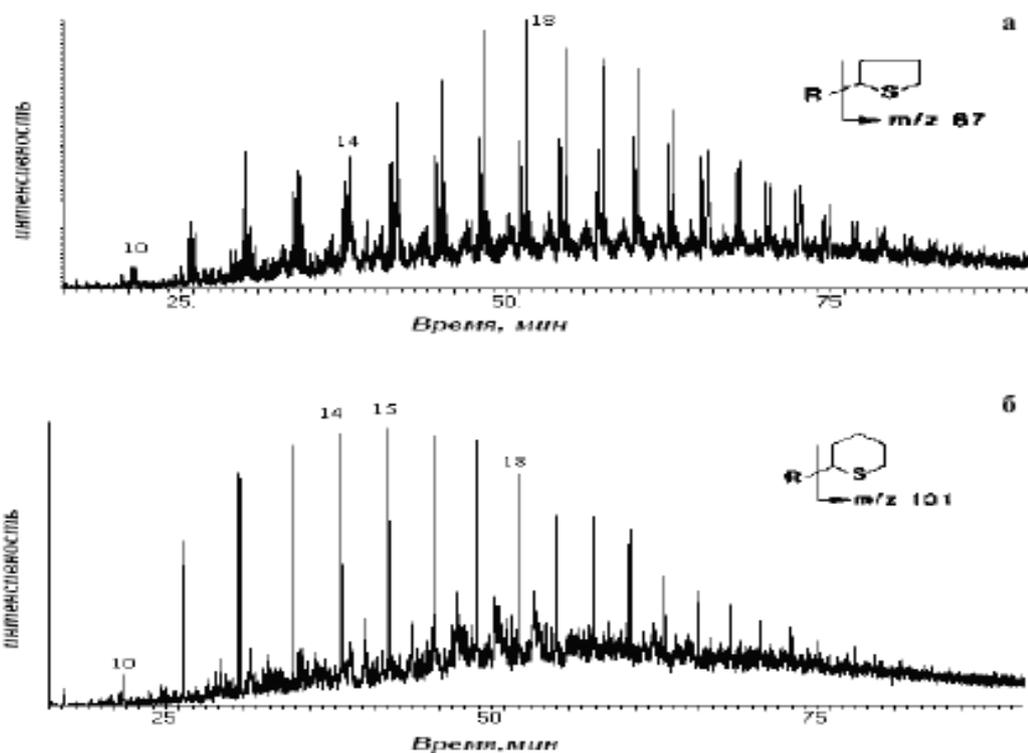


Рисунок 1.11 – Масс-фрагментограмма бензольной фракции нефти Западной Сибири

Детальное изучение состава жидких углеводородов методом хромато-масс-спектрометрии было сделано Латышевым А.А. и его соавторами. Исследуемую пробу жидких углеводородных флюидов разделяли на капиллярной хроматографической колонке с неполярной неподвижной фазой и последующей регистрацией компонентов масс-детектором, автоматизированной идентификацией соединений с помощью библиотеки масс-спектров и определения площади масс-спектрометрических пиков по полному ионному току [80].

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 [81].

Однако для определения состава нефти и нефтепродуктов 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.

При групповом анализе определяют содержание парафиновых, нафтеновых, ароматических и смешанных углеводородов. Важно отметить, что по общепринятой методике ВНИИНП [82] (адсорбционное разделение фракций и объединение в группы в зависимости от граничных значений показателя преломления, известных для различных групп углеводородов) разделение нефти и нефтепродуктов 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 [83]. Кроме того, предлагается использовать гель-хроматографию и экстракцию для разделения нефтяных остатков на группы, содержащие компоненты дисперсной фазы (асфальтены) и дисперсионной среды (мальтены) [84].

При определении углеводородного состава нефти и нефтепродуктов наибольшее распространение получил метод Маркуссона [85], заключающийся в использовании различных растворителей для выделений масел, смол, асфальтенов, асфальтогеновых кислот и их ангидридов. Асфальтены осаждаются из нефти и нефтепродуктов при добавлении неполярного углеводорода, имеющего поверхностное натяжение ниже  $25 \cdot 10^{-3}$  Н/м при 25 °С (например, сжиженные нефтяные газы, низкокипящие бензино-лигроиновые

фракции нефти, пентан, гексан и другие аналогичные растворители). Исследование состава и свойств асфальтенов проводят с помощью рентгено-структурного и электронно-микроскопического методов [86].

При использовании 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.

Для определения элементного состава нефти и нефтепродуктов используют масс-спектрометрию (МС) и атомно-эмиссионную спектрометрию (АЭС), атомно-абсорбционную (ААС) спектрометрию, титриметрию, инверсионную вольтамперометрию, рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронноактивационный анализ, атомно-флуоресцентную (АФС) спектрометрию [87].

Методики разделения нефтяных остатков на узкие фракции постоянно совершенствуются, подробное описание некоторых приводится в работах [88]. Наряду с методами разделения нефти и нефтепродуктов на фракции, основанными на избирательном растворении его компонентов в различных растворителях, развивается целый ряд физико-химических методов: структурно-групповой анализ [89], УФ- и ИК спектроскопия [90], методы парамагнитного и ядерного магнитного резонанса [91], другие методы [92].

Лимитирующей стадией определения состава нефти и нефтепродуктов является пробоподготовка. Нефть и нефтепродукты 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 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 [93]; для определения группового состава – экстракция и термическое разложение. Однако при использовании указанных способов происходит изменение исходного состава нефти и нефтепродуктов, что влечет за собой ошибки определения.

В основном для анализа нефти и нефтепродуктов применяют экстракционные методы с целью выделения фракций/отдельных соединений органическими растворителями для очистки от неорганических микропримесей водными растворами щелочей или кислот [94]. Экстракционные методы пригодны для извлечения и концентрирования элементов, индивидуального и группового выделения углеводородных соединений. Однако при анализе тяжелых нефтяных остатков процесс осложняется из-за присутствия в них компонентов, близких по физико-химическим свойствам, и разделение такого рода смесей до настоящего времени остается неразрешимой проблемой.

Таким образом, необходимость разработки комплексного подхода к проведению детального углеводородного анализа с использованием метода ГХ–МС на модифицированных адсорбентах, обеспечивающего идентификацию широкого спектра компонентов пробы, очевидна.

Следовательно, в основном для анализа нефти и нефтепродуктов применяют экстракционные методы с целью выделения фракций/отдельных соединений органическими растворителями или для очистки от неорганических микропримесей водными растворами щелочей или кислот [95]. Экстракционные методы пригодны для извлечения и концентрирования элементов, индивидуального и группового выделения углеводородных соединений. Однако при анализе тяжелых нефтяных остатков процесс осложняется из-за присутствия в них компонентов, близких по физико-химическим свойствам, и разделение такого рода смесей до настоящего времени остается неразрешимой проблемой.

### **1.3 Современные подходы в анализе углеводородов нефти и нефтяных фракций методом газовой хромато-масс-спектрометрии**

В последнее время разработано большое количество методик по определению нефти и нефтяных фракций методом газовой хромато-масс-спектрометрии [96]. Несмотря на то, что различные авторы продолжают предлагать методы, которые основаны на применении аналитических методов (высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), вольтамперометрические методы), наиболее подходящими методами анализа УВС остаются газохроматографические методы с применением различных вариантов детектирования.

Наиболее перспективным остается метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией [97]. Данный метод, в отличие от ВЭЖХ, позволяет относительно быстро разделять множество компонентов из почвенно-грунтового воздуха и предоставлять качественную и количественную информацию о составе исследуемого образца. Также разные авторы предлагают использовать вещества с изотопными метчиками в качестве внутренних стандартов, что существенно повышает стоимость данного анализа. При разработке алгоритма анализа почв важнейшей проблемой является пробоподготовка. Данная стадия вносит максимальную долю погрешности при количественном анализе [98]. Для максимально точной идентификации и количественного анализа компонентов необходимо максимально избавляться от влияния матрицы. Для этого авторами [99] предлагается дополнительная модификация некоторых узлов хроматографа.

На сегодняшний день ведущими компаниями-производителями хромато-масс-спектрометрического оборудования предложены методики, которые обладают более высокими аналитическими показателями [100], однако в них не приведены сведения о полноте извлечения углеводородов из почв. Авторами [101] предлагается ультразвуковая экстракция, что не исключает вероятность частичного разрушения УВ при пробоподготовке.

Часто ошибки, допущенные при отборе проб, являются основным источником погрешностей химического анализа. Применительно к анализу проб углеводородного сырья это касается хранения проб в пробоотборниках из нержавеющей стали. Поэтому согласно ГОСТ 31370 (аналог ISO 10715), внутренняя поверхность металлических пробоотборников, используемых для отбора УВС проб, должна быть изготовлена из материалов, инертных по отношению к этим соединениям (например, из тефлона или титана). Поэтому пробы нефтяного газа отбирали в пробоотборники из нержавеющей стали с тефлоновыми заглушками [102-105].

Газохроматографическое определение углеводородного состава газов почвенно-грунтового воздуха изучено весьма детально. Наиболее широко для этого используют хроматографические колонки с неподвижной фазой типа (5% фенил 95% диметилполисилоксан высокотемпературный) [106-109]. Оптимальной комбинацией детекторов являются последовательно установленные детектор по теплопроводности (ДТП), пламенно-ионизационный детектор (ПИД) и масс-спектральный (МС) [110].

### *1.3.1 Анализ нефти и нефтепродуктов в экологическом мониторинге*

Нефтепродукты обладают высокой степенью токсичности и представляют собой большую опасность. Следовательно, необходим экологический мониторинг содержания углеводородных соединений в составе нефти и нефтепродуктов различных сред – почв, воздуха рабочей и экологической зон, водных объектов [111].

Одной из острых проблем является негативное воздействие на почву нефтесодержащих отходов.

Анализ почв на содержание нефтепродуктов проводят в специализированных лабораториях путем трудоемких и дорогостоящих аналитических работ [112]. Определение по аттестованной методике включает стадию пробоподготовки, экстракцию углеводородов из почвенного образца органическим растворителем, а также стадию выполнения измерений [113].

Время проведения анализа содержания нефтепродуктов в почве установлено методикой и его ускорение невозможно. Существенные временные и материальные затраты связаны также с отбором проб и доставкой образцов в лабораторию. Время транспортировки зависит от расположения объекта мониторинга относительно лаборатории. Время ожидания анализа в лаборатории зависит от количества проб, времени поступления образцов в лабораторию и т.д. Для получения оперативной информации, характеризующей фактическое состояние почв, необходим новый подход к организации работ на этапе оценки состояния почв в системе экологического мониторинга, внедрение современных методов измерения. В последнее десятилетие инструментальную основу инновационных технологий системного экологического мониторинга территорий во всем мире, как правило, составляют спектроскопические методы. Для исследования свойств почвы все чаще используют ИК-спектроскопию. Прямые измерения методом ИК-спектроскопии являются быстрыми, простыми и неразрушающими, требуют минимальной подготовки образцов и могут быть использованы как для лабораторного анализа, так и для полевых исследований. В работах российских и зарубежных авторов изучены возможности определения содержания органических веществ, в том числе и углеводородов нефти в почве, прямыми спектральными методами, в основном, с помощью ИК-спектроскопии ближнего и среднего диапазонов [114].

Также существует ряд подходов к проведению экологического мониторинга токсического загрязнения почв, при этом в силу высокой стоимости и технологической сложности и стоимости применение ряда из них оказывается ограниченным [115]. Эффективным подходом для определения степени токсичности почв, загрязненных продуктами переработки нефти, является использование методов газовой хромато-масс-спектрометрии.

При определении следов веществ чувствительности применяемых инструментальных аналитических методов иногда бывает недостаточно. В этом случае применяют различные способы аналитического концентрирования: экстракцию органическими растворителями, не смешивающимися с водой,

сорбционное концентрирование, дистилляцию, соосаждение, использование криогенных ловушек. Например, органические загрязнители, как правило, присутствуют в питьевой воде в очень малых количествах порядка ppb (part per billion - часть на миллиард, 0,000 001 мг/л). Для выполнения определений их необходимо сконцентрировать. Летучие органические вещества извлекают из вод потоком инертного газа и улавливают твердыми адсорбентами. Далее нагреванием осуществляют их термическую десорбцию и переносят сконцентрированные компоненты из ловушки в газовый хроматограф. Нелетучие органические вещества экстрагируют органическими растворителями. Экстракты анализируют методами высокоэффективной жидкостной хроматографии. Экстракцию веществами, находящимися в сверхкритическом состоянии (например, диоксидом углерода), упрощающую приготовление концентрата, используют при извлечении полициклических ароматических и гетероциклических углеводородов, пестицидов, полихлорированных бифенилов, диоксинов из твердых образцов, например почв.

Флуориметрический метод основан на экстракции нефтепродуктов растворителем с последующим измерением интенсивности флуоресценции экстракта, возникающего в результате оптического возбуждения. Согласно методике определения нефтепродуктов флуориметрическим методом измерение массовой доли нефтепродуктов в почве заключается в последовательном проведении следующих операций: экстракции нефтепродуктов из образца хлороформом или хлористым метиленом, концентрировании экстракта и очистке его методом колоночной хроматографии, измерении интенсивности флуоресценции очищенного экстракта на анализаторе жидкости «Флюорат-02» [116]. Проведение анализа возможно также упрощенным способом, путем экстракции гексаном и последующем измерении массовой концентрации нефтепродуктов на анализаторе.

Метод характеризуется высокой чувствительностью: нижний предел диапазона определяемой концентрации нефтепродуктов в пробах почв и грунтов составляет 5 мг/кг. Недостатком методики можно считать то, что в формировании аналитического сигнала участвуют, в основном, ароматические углеводороды, доля которых в составе нефтяных загрязнений составляет порядка 10-20%, иногда до 35% [117].

Хроматографические методы с различным детектированием позволяют идентифицировать и определять количественно индивидуальные углеводороды, входящие в состав нефтепродуктов, а также определять суммарное содержание нефтепродуктов. Разработана отечественная методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почвы методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии [118]. Диапазон измеряемых концентраций нефтепродуктов от 0,05 до 5 % мас. Метод капиллярной газожидкостной хроматография основан на хроматографическом разделении углеводородов экстракта нефтепродуктов на неполярной жидкой неподвижной фазе в режиме программирования температуры. Расчет фракционного состава выполняется на основании линейной зависимости между временем удержания углеводородов и температурой кипения. Основным недостатком метода является относительно высокая стоимость оборудования.

При анализе углеводородов из газов применяют различные твердые адсорбенты, такие как активный уголь, силикагели, углеродные графитированные сажи и др. [119]. Графитированные сажи (ГС) обладают максимальной адсорбционной емкостью по отношению к углеводородным соединениям, эти адсорбенты лучше адсорбируют легкие углеводороды, например пентан и гексан. ГС являются гидрофобными, они не адсорбируют из газов пары воды и не обеспечивают одновременной осушки газа, как минеральные сорбенты, тем самым значительно превосходят последние по селективности и в конечном итоге по эффективности извлечения углеводородов газов.

Графитированные сажи – это эффективные поглотители УВ не только из природных и попутных нефтяных газов, но и почвенно-грунтового воздуха при геохимических исследованиях на нефть и газ, а также экологическом мониторинге.

Анализ литературных данных и патентов показал, что на сегодня отсутствуют российские гидрофобные адсорбенты для улавливания углеводородов широкого спектра  $C_5$ – $C_{20}$  из почвенно-грунтового воздуха, которые будут обладать высокой поглотительной способностью, термической устойчивостью при температурах десорбции и способностью к регенерации [120].

### *1.3.2 Определение углеводородов нефти методом пассивной адсорбции в геохимических исследованиях*

Для десорбции летучих органических соединений с поверхности адсорбента применяют несколько методов: 1 – экстракция растворителем; 2 – термодесорбция; 3 – десорбция паром.

При экстракции растворителем через концентратор (трубку) пропускают измеренный объем органического растворителя, далее анализируют аликвоту.

Данный вариант имеет недостаток в разбавлении пробы, что ведет к потерям определяемых соединений [121]. Принцип термической десорбции заключается в прокачке инертного газа через нагретую до необходимой температуры сорбционную трубку с сорбентом. Данный способ понижает предел обнаружения веществ в воздухе почти в 100-200 раз по сравнению с предыдущим методом, так как для анализа (при использовании газовой хромато-масс-спектрометрии) используют весь десорбированный концентрат пробы [122]. Адсорбаты переводят в хроматографическую колонку специальными термодесорбционными устройствами. В простейшем случае сорбционную трубку помещают в специальную линию термодесорбера.

Также существует широкий круг опасных химических веществ, нахождение которых в воздухе требует постоянного аналитического контроля [123]. Современные методы аналитического анализа обладают высокой

чувствительностью и селективностью, однако они не всегда бывают достаточными для определения опасных химических веществ. Одним из решений данной проблемы является адсорбционное концентрирование [124].

Адсорбционное извлечение примесей опасных веществ из загрязненного воздуха на твердые адсорбенты является главным и широко применяемым способом пробоотбора, как в России, так и за рубежом. Данный способ универсален и дает возможность извлекать из воздуха и одновременно адсорбировать практически весь спектр загрязняющих веществ – от газов до высококипящих органических соединений. При этом эффективность извлечения очень высока и может достигать 95–100 %. В атмосферном воздухе населенных мест, воздухе рабочей зоны нефтегазодобывающих предприятий, может содержаться до нескольких сот токсичных химических соединений различных классов (от органических и неорганических газов и летучих органических соединений до высокомолекулярных органических веществ).

На сегодня не существует универсального адсорбента, позволяющего одновременно улавливать из загрязненного воздуха все вредные вещества, находящиеся в различных агрегатных состояниях (разных по молекулярной массе, температуре кипения, сорбционными характеристикам).

В связи с этим появляется задача поиска адсорбентов, способных удовлетворять конкретные условия анализа.

Адсорбенты (углеродным, полимерные, силикагели) расположены в модуль-сорберах и используются для аналитического контроля воздуха. Они выполнены в виде стеклянных, либо металлических трубок [125]. Эти два вида пассивных пробоотборников являются основными в целях повышения эффективности извлечения аналитов при термической десорбции с поверхности адсорбента из исследуемых сред. Кроме того, их применение позволяет увеличить чувствительность к флуктуациям воздуха и степень извлечения адсорбата.

Метод хромато-масс-спектрометрии (ХМС) позволяет проводить идентификацию сложных смесей ЛОС с использованием индексов подобия.

Масс-спектры электронного удара многих ЛОС хорошо изучены и собраны в специальных изданиях. Метод ХМС имеет неоспоримые достоинства и получил широкое распространение как доминирующий в эколого-аналитическом контроле. Однако он остается дорогим и поэтому не всегда доступным методом анализа [126].

Непосредственно под поверхностью земли в почвенно-грунтовой среде может существовать множество различных углеводородных соединений (УВС) с весьма широким спектром концентраций. Основой этих УВС могут служить физические, химические или микробиологические природные условия – наличие залежей углеводородов, техногенные загрязнения, а также фауна и флора. Наличие УВС и их концентрации рядом с различными источниками зависят от климатических и погодных условий. Изменение давления воздуха ведет к кратковременным изменениям, сезонные колебания температуры и влажности, как и отсутствие кислорода – к долговременным изменениям. Интерес для исследований при геологоразведочных работах представляют УВС, предположительно характеризующие нефтяные и газовые залежи. Но они очень часто перекрываются фоновыми концентрациями УВС [127].

Установлено, что специфические нефтяные или газовые УВ соединения образуются в результате вертикальной миграции УВ (эманаций) из расположенных в недрах залежей нефти и газа и аккумулируются в почвенном слое в проекции этих залежей. При этом при отсутствии разломов, не отмечается существенных отклонений в сторону. Также не отмечается существенных отклонений от характерного для данной залежи набора параметров: состав углеводородных соединений для нефтяных или газовых залежей даже разного возраста характеризуется достаточно индивидуальными моделями [128].

При геохимических исследованиях по методу пассивной адсорбции с использованием сорберов-накопителей сравнивают набор УВС, уловленных у продуктивной (нефтяной или газовой) скважины, с набором УВС над сухой скважиной. В результате получается определенная математико-статистическая

зависимость распределения УВС, с которой затем сравниваются (соотносятся) наборы УВС с каждой полевой пробой. Это позволяет отнести каждую полученную полевую пробу к потенциально продуктивной, или сухой группе, что в последующем позволяет выделить участки повышенной концентрации УВС и потенциальные зоны нахождения продуктивных залежей на изучаемой площади. В идеальном случае продуктивная и сухая скважины должны находиться недалеко от изучаемого объекта. Вместе с тем, для удаленных районов Западной Сибири и Крайнего Севера методика позволила получить успешные результаты для объектов, удаленных на сотни километров [129]. В таком случае особое значение имеет именно набор УВС (фоновый) у непродуктивных объектов. Также требуется делать несколько проверок достоверности статистических методов анализа [130].

Метод прямого определения углеводородных соединений с сорбера из почвенно-грунтового воздуха имеет по сравнению с другими геохимическими методами ряд преимуществ, прежде всего, весьма большим объемом (базой данных) накопленных полевых наблюдений – улавливается и анализируется до 82 УВС. Это позволяет применять различные математико-статистические методов оценки и увеличивает точность прогноза [131].

Полученные, с помощью программного продукта Unscrambler результаты статистической обработки лабораторных данных графически оформляются с помощью программы Surfer [132]. Продукт Surfer позволяет строить предполагаемую поверхность из набора точек с z-значениями. В отличие от других методов интерполяции из набора инструментов. Интерполяция (Interpolation) в инструмент Surfer предполагает интерактивное исследование пространственного поведения изучаемых данных, представленных z-значениями, для выбора оптимального метода оценки с целью построения результирующей поверхности.

Построения, полученные в программе Surfer, в цифровом виде переносятся в программу ArcGis для привязки к географическим координатам и базам данных заказчика. Построения, перенесенные и встроенные в базу

данных заказчика, позволяют оперативно использовать полученные результаты для комплексного анализа геологической обстановки изученных территорий [133]. Геохимические исследования по методу пассивной адсорбции основаны на размещении под поверхностью почвы (ниже промытого слоя) специальных модуль-сорберов и сборе на них различных углеводородных соединений (УВС) из почвенно-грунтового воздуха. Сорберы размещаются по определенной сетке (схеме) над участками исследований и выдерживаемые там определенное время. Аналогичные по свойствам и составу модуль-сорберы размещаются у известных объектов (скважин) нефте- и/или газосодержащих, а также изученных заведомо фоновых сухих объектов (скважин). Сорбер с собранными (уловленными) УВС в химической лаборатории подвергают процессу термодесорбция – газовая хромато-масс-спектрометрия, что позволяет определить свой уникальный состав углеводородов для каждой точки наблюдения. Широко распространенный метод внутренней нормализации для исследований с применением хроматографии и хромато-масс-спектрометрии позволяет сравнить количественные и качественные составы УВС, уловленных над участком исследования, с аналогичными значениями УВС над продуктивными/сухими эталонами. Далее обработка результатов химических анализов осуществляется методами математической статистики, что позволяет получить зависимости распределения УВС в интересующих областях, и, следовательно, о развитых в нижележащих отложениях залежах нефти и газа. Модуль-сорбер (Рисунок 1.12), используемый при полевой геохимической съемке и последующем анализе в лаборатории, состоит из адсорбирующего материала (композиции), уложенного в сетчатую металлическую гильзу, в свою очередь, помещенную в специальную водонепроницаемую мембрану.



*а – металлическая гильза с адсорбирующим материалом (композицией);  
б– сорбер с отверстием сверху для привязки шнура и нижним карманом для  
инсталлирования; в – транспортировочная капсула*

Рисунок 1.12 – Вид модуль-сорбера

Такой сорбер был разработан именно для применения при полевой геохимической съемки для установки в подпочвенный слой. В лаборатории до вывоза в поле сорберы проходят определенную подготовку. Каждый модуль-сорбер имеет свой номер, который задокументирован и при установке под поверхность земли, и при анализе. Специальный адсорбирующий материал (композиция) обладает способностью восприятия широкого спектра очень легколетучих органических соединений (VVOC), легколетучих органических соединений (VOC) и среднелетучим органическим соединениям (SVOC). Эти УВС могут мигрировать через специальную мембрану (не пропускающую воду и водяной пар) и собираться на адсорбирующем материале.

Мембрана также защищает от прямого контакта с грунтами и гумусом, и от механического повреждения. Модуль-сорбер устанавливается под поверхность земли ниже промытой зоны, чаще всего на глубину от 50 до 60 сантиметров. К сорберу через верхнее отверстие прикрепляется шнур. С помощью электрического металлического инструмента пробивается (высверливается) соответствующее отверстие (шнур) в грунтах, куда

устанавливается сорбер – каждый в назначенную точку заложения. Для нахождения точки и извлечения пробы из шнура после выдержки времени экспозиции можно, в частности, использовать привязанный шнур. Время экспозиции составляет в среднем более 17 дней. Для транспортировки модуль-сорбер вновь помещается в стеклянный пузырек-контейнер так, чтобы верхняя часть мембраны не попадала под резьбу крышки пузырька. Сегодня на рынке геохимических услуг преобладают зарубежные компании и фирмы. Основным конкурентом на рынке геологоразведки и нефтесервисных услуг является фирма GORE (США), производящая сорберы-сборщики для метода пассивной адсорбции и проводящая комплекс геохимических услуг (сорбер+лабораторные исследования). Одним из поставщиков небольших партий предварительно подготовленных сорберов-сборщиков для метода пассивной адсорбции и также оказывающий комплекс лабораторно-аналитических услуг является химико-аналитическая лаборатория г. Аурахталь, Германия. Эти две компании предлагают полный пакет услуг от приготовления модуль-сорберов, проведения химико-аналитических работ до геохимической оценки. Также есть компании, предлагающие на рынок только модуль-сорберы. Таким известным поставщиком различных сорбирующих материалов на мировом рынке является компания RADIELLO (Италия), реализующая сорберы для атмосферного воздуха и компоненты для сорберов-сборщиков. Однако, данные сорберы не предназначены для непосредственного размещения в почве земли и практически все сорбционные материалы рассчитаны на узкий диапазон углеводородов.

Известна компания Radiello (Италия). Согласно данным официального сайта компании реализует сорбенты, подходящие для изготовления сорберов-сборщиков, по цене 10 EU за единицу, но сам модуль, готовый к установке в грунт, обходится в сумму 20-30 USD за 1 г веса. Причем данный сорбирующий модуль предназначен для последующих анализов в лаборатории, которая его подготовила. Цены поставщиков услуг «модуль-сорбер + лабораторные анализы» имеют широкий разброс от 250 USD в лаборатории г. Аурахталь до

350 USD фирмы GORE. Цены можно получить только после направления в указанные компании официального запроса, заполнения анкеты и пред-контрактных переговоров. Выполнение геохимических услуг составляет порядка 4-5 месяцев в общем объеме (от получения заказа до конечной оценки) [134].

В этой связи актуальной задачей является разработка рецептурного состава модуль-сорбера российского производства (модифицированная графитированная термическая сажа), предназначенного для улавливания широкого спектра углеводородов из почвенно-грунтового воздуха  $C_5$ – $C_{20}$ , а также для эколого-аналитического мониторинга с последующим проведением комплекса лабораторных исследований термодесорбция – газовая хромато-масс-спектрометрия и анализ результатов с помощью методов математической статистики.

### **Выводы по главе 1**

1. В настоящее время в качестве адсорбентов для концентрирования углеводородных соединений используют пористые полимерные адсорбенты, активированный уголь, синтетические углеродные адсорбенты, силикагели различных марок.
2. Адсорбенты, применяемые для пассивной адсорбции углеводородов, не способны одновременно концентрировать широкий спектр углеводородных соединений, необходимо применять модифицированные адсорбенты, которые способны выдерживать до 100 циклов сорбции-десорбции, а также следует отметить температурный предел при десорбции аналитов с поверхности адсорбентов, который должен быть не ниже 350 °С.
3. Наиболее перспективным методом для определения состава нефти, а также геохимической оценки недр и экологического мониторинга окружающей среды, на сегодня является газовая хромато-масс спектрометрия с использованием установки для термической десорбции аналита.
4. Одним из перспективных определения углеводородных соединений из почвенно-грунтового воздуха по сравнению с другими, является

геохимическая оценка по методу пассивной адсорбции углеводородов, прежде всего из-за большого объема (база данных) накопленных полевых наблюдений – улавливается и анализируется до 90 УВС, что позволяет применять различные математико-статистические методов оценки и увеличивать точность прогноза.

5. Практическая значимость в модифицировании поверхности углеродного адсорбента фуллеренами позволяет адсорбировать широкий спектр углеводородов  $C_5$ – $C_{20}$ . Фуллерен увеличивает адсорбционную емкость и улучшает кинетику процесса адсорбции при модифицировании поверхности углеродного адсорбента.

## ГЛАВА 2

## ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

### 2.1 Характеристика адсорбентов и адсорбатов

Для изучения процессов адсорбции применяли различные адсорбенты (Таблица 2.1) [135].

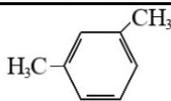
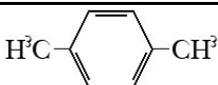
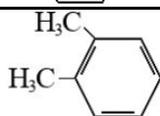
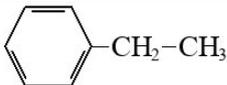
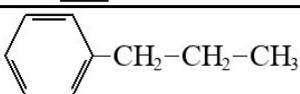
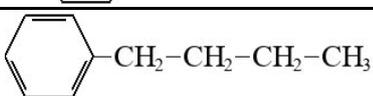
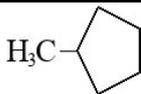
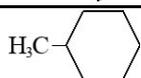
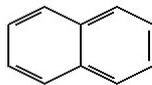
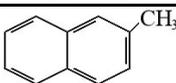
Таблица 2.1 – Адсорбенты для концентрирования микропримесей

Адсорбент	Состав	Удельная площадь $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Температура $T$ , °С
Карбограф	Графитированная термическая сажа	12	>400
Тенакс	Поли(2,6-дифенилфениленоксид)	35	350

В качестве объектов исследования использовались следующие углеводороды (Таблица 2.2)

Таблица 2.2 – Перечень адсорбатов модельной смеси А

Адсорбат	Исходная концентрация $C_0$ , мкг/мкл	Структурная формула
1	2	3
<i>Алканы</i>		
Пентан	4,29	$H_3C-(CH_2)_3-CH_3$
Гексан	4,50	$H_3C-(CH_2)_4-CH_3$
Гептан	4,66	$H_3C-(CH_2)_5-CH_3$
Октан	4,79	$H_3C-(CH_2)_6-CH_3$
Нонан	4,89	$H_3C-(CH_2)_7-CH_3$
Ундекан	5,04	$H_3C-(CH_2)_9-CH_3$
Додекан	4,64	$H_3C-(CH_2)_{10}-CH_3$
Тридекан	4,66	$H_3C-(CH_2)_{11}-CH_3$
Тетрадекан	5,00	$H_3C-(CH_2)_{12}-CH_3$
Пентадекан	4,86	$H_3C-(CH_2)_{13}-CH_3$
Гептадекан	4,66	$H_3C-(CH_2)_{15}-CH_3$
Октадекан	2,63	$H_3C-(CH_2)_{16}-CH_3$
Нонадекан	2,52	$H_3C-(CH_2)_{17}-CH_3$

1	2	3
<i>Изоалканы</i>		
Изопентан	5,06	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
<i>Алкены</i>		
Пентен-1	4,36	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$
Гексен-1	4,64	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
<i>Арены</i>		
Бензол	5,76	
<i>m</i> -Ксилол		
<i>n</i> -Ксилол	5,88	
<i>o</i> -Ксилол	6,00	
Этилбензол	5,74	
Пропилбензол	5,86	
Бутилбензол	5,88	
<i>Нафтенны</i>		
Метилциклопентан	5,11	
Метилциклогексан	5,25	
<i>Пау</i>		
Нафталин	2,38	
Метилнафталин	6,64	

Также были выбраны модельные смеси углеводородных адсорбатов Б, В, содержащие различные количества адсорбатов (Таблицы 2.3, 2.4) [136].

Выбор углеводородов в составе модельных смесей обусловлен соединениями, характерными для оценки нефтегазоносности. Количество углеводородов в составе модельных смесей варьировали в достаточно широком

диапазоне ( $C_5$ - $C_{19}$ ) – минимальное количество для выявления четкого воспроизведения сигнала при термодесорбции, широкий диапазон углеводородов необходим для приближения к реальным условиям геохимической съемки в полевых условиях.

Таблица 2.3 – Перечень адсорбатов в составе модельной смеси Б

Адсорбат	Исходная концентрация $C_0$ , мкг/мкл
Пропан-1-ол	21,30
Изопентан	5,06
Метилциклогексан	5,25
Гексан	4,50
<i>m</i> -Ксилол	5,86
Гептан	4,66
<i>n</i> -Ксилол	5,88
Этилбензол	5,74

Таблица 2.4 – Перечень адсорбатов в составе модельной смеси В

Адсорбат	Исходная концентрация $C_0$ , мкг/мкл
ундекан	5,61
гексадекан	4,98

## 2.2 Методики экспериментов

### 2.2.1 Приготовление моделей углеводородных адсорбатов

Для приготовления калибровочной смеси адсорбат взвесили на аналитических весах по ГОСТу 24104-2001, затем растворили в 4 мл метилового спирта в стакане по ГОСТу 1770-74. Объем калибровочной смеси, содержащей 27 компонентов составил  $V=4,4$  мл [135].

### 2.2.2 Модифицирование углеродного адсорбента фуллереном $C_{60}$

#### а) Приготовление модифицированного адсорбента.

Навеску фуллерена  $C_{60}$  в количестве 0,0002 г помещали в 100 мл 1н раствора NaOH, в который предварительно было добавлено 100 мл *o*-ксилола

или бензола, смесь подвергали перемешиванию с помощью магнитной мешалки в течение 4 ч при температуре 30 °С.

В полученный раствор поместили 0,2 г углеродного адсорбента (графитированная термическая сажа) и выдерживали в нем в течение 3 ч, отфильтровали через бумажный фильтр, отделили адсорбент, затем жидкость испарили, при необходимости применяя нагревание. После испарения растворителя образец был подвергнут термической обработке в термодесорбере в течение 1 ч при температуре 200 °С в токе гелия. Скорость потока 1,3 мл/мин.

б) Приготовление комбинированного адсорбента.

Комбинированный адсорбент готовили на основе промышленных Тенакс и Карбограф. в соотношении Тенакс:Карбограф – 1:0,5.

### *2.2.3 Методика хромато-масс-спектрометрического исследования*

Идентификацию проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP2020 с использованием термодесорбера Markes Unity2 с охлаждаемой, охлаждаемой до минус 10 °С ловушкой (Рисунок 2.1): энергия электронов – 70 эВ (номинал), диапазон масс – 35–510 а.е.м.



Рисунок 2.1 – Лабораторный комплекс газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2020 – термодесорбер Markes Unity 2

Компоненты разделялись на капиллярной колонке Rtx-5MS 60 м × 0,25 мм × 1,0 мкм, газ-носитель – гелий. Скорость потока через колонку составляла 1,3 мл/мин. Температура термостата колонки программировалась по следующей программе: 40 °С в течение 3 мин, затем подъем температуры со скоростью 8 °С/мин до 310 °С. Параметры масс-спектрального детектора: температура источника ионов 200 °С, напряжение детектора 0,81 kV, максимальная температура интерфейса 250 °С.

#### *2.2.4 Приготовление модуль-сорберов*

Картридж, содержащий корпус из металлической сетки, внутри размещали адсорбент комплексный или модифицированный. Картридж помещали в мембранный чехол. В качестве мембраны использовали материал с плотностью 90 г/м<sup>2</sup>, коэффициентом водонепроницаемости 10000 мм, дышащими свойствами 8000 г/м<sup>2</sup>/24 ч, что исключает попадание влаги и механических частиц из воздуха и почвогрунта на поверхность адсорбента.

#### *2.2.5 Пассивная адсорбция углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub> в лабораторных условиях*

Выбор углеводородов в составе модельной смеси, состоящей из 27 углеводородов (смесь А), различных классов (изоалканы, алканы, циклоалканы, алкены, ароматические соединения) обусловлен соединениями, характерными для оценки нефтегазоносности.

Количество углеводородов в составе модельных смесей варьировали достаточно в широком диапазоне – для выявления четкого воспроизведения сигнала при термодесорбции и приближения к реальным условиям геохимической съемки в полевых условиях [136].

Эксперимент по адсорбции адсорбатов из газо-воздушной смеси осуществляли в лабораторных условиях в герметичной камере объемом 1,5 л в течение 2 мин.

### *2.2.6 Пассивная адсорбция в условиях реальной геохимической съемки*

При проведении полевой геохимической съемки предусматривается отбор геохимических проб по методу пассивной адсорбции УВ почвенно-грунтового воздуха общим количеством 50 модуль-сорберов:

- отбор проб в пределах рассматриваемых лицензионных участков по равномерной сети точек химических наблюдений с шагом 500 м между точками в количестве 50 модуль-сорберов;

- отбор проб в количестве 50 модуль-сорберов по схеме «звездочка» на участках с известным УВ – насыщением (участки-эталон) в районе площади геохимических исследований: по 15 точек, расположенных, в радиусе 30 м от проекции забоя скважины с расстоянием по периметру между точками отбора 10 м, на скважинах [137].

В каждую группу анализируемых полевых модуль-сорберов входили контрольные модуль-сорберы: а) модуль-сорберы, вывозившиеся на лицензионный участок, но не установленные (trip); б) модуль-сорберы, изготовленные в той же партии, но не покидавшие лабораторию (laboratory); в) модуль-сорберы, контролирующие технические условия состояния анализирующего оборудования (method, instrument).

## **2.3 Методики аналитического контроля**

### *2.3.1 Сорбционная емкость адсорбента*

Для определения сорбционной емкости адсорбентов использовали эксикаторный способ [143], основанный на определении величины полного насыщения адсорбентов (Тенакс+Карбограф, графитированная термическая сажа, модифицированная фуллереном C<sub>60</sub> графитированная термическая сажа) парами адсорбата (пентан, нонан, нонадекан) в стандартных условиях испытания (Т = 20–25 °С). Навеску образца массой 0,2–0,3 г дегидратировали в муфельной печи при 400–450 °С в течение 2–3 ч, помещали в эксикатор, в котором поддерживали определенную концентрацию паров (пентана, нонана,

нонадекана). Образец взвешивали через определенные промежутки времени. Измерения прекращали при достижении постоянной массы образца. Сорбционную емкость рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = m_2 / (m_1 \cdot \rho), \quad (2.1)$$

где  $m_1$  – масса навески прокаленного адсорбента, г;

$m_2$  – масса поглощенного адсорбата, г;

$\rho$  – плотность адсорбата, г/см<sup>3</sup>.

### 2.3.2 Удельная поверхность адсорбента

Характеристики пористой структуры изучали методом методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на сорбтометре Quantachrome Nova1200e. Образец прокаливали при 200 °С 6 ч. Площадь поверхности ( $S_{ВЕТ}$ , м<sup>2</sup>/г) рассчитывали по теории БЭТ при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0,3$ . Общий объем пор ( $V_p$ , см<sup>3</sup>/г) и радиус пор ( $R_p$ , Å) определяли методом ВЈН при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0,95$ .

### 2.3.3 Термическая стабильность адсорбента

Определение проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter. Исследования проводились на воздухе при атмосферном давлении в температурном интервале от 20 до 400 °С. Выбор условий проведения термического анализа обусловлен тем, что именно при данных условиях происходит термическая регенерация адсорбентов. Температуру регистрировали с точностью до 0,01 °С, изменения массы образцов фиксировали с точностью до 0,01 мг. Исследования проводились со скоростью нагрева 5–10 °С/мин.

## 2.4 Хемометрический подход к анализу многомерных данных хромато-масс-спектрометрии

Анализ полученных хроматографических данных проводили в два этапа: первый – разведка данных по методу главных компонент, второй – построение регрессионной PLS-модели для распознавания нефтеносных объектов. В работе использовали программное обеспечение The Unscrambler фирмы CAMO [138].

### 2.4.1 Обработка данных хромато-масс-спектрометрии с применением PLS-DA-анализа, посредством программы «The Unscrambler»

На этапе построения PLS-регрессионной модели для двух классов обучающих образцов (К), «нефтеносных» и «сухих» принадлежность каждого образца к соответствующему классу зашифровывается регрессионными уравнениями вида  $XB = D$ , где  $X$  – матрица исходных данных интенсивности (площади пиков  $N \times R$ ),  $B$  – матрица неизвестных коэффициентов ( $R \times 2$ ) и  $D$  – матрица регрессионных откликов ( $N \times K$ ), состоящая для обучающей выборки из единичек и нулей ( $N$  – общее число модуль-сорберов,  $R$  – количество углеводородных соединений). При построении матрицы  $D$  столбцы обозначают шифром соответствующего класса («нефтеносного» или «сухого»), а строки – шифром обучающего образца (номер модуль-сорбера).

Для каждого обучающего образца единицы помещали в те ячейки столбца, к классу которого принадлежит нефтеносная скважина, нуль ставят в остальные ячейки строки образца «сухой» скважины [139,140].

С помощью этой обучающей выборки «эталонных» модуль-сорберов устанавливали в неявном виде регрессионную функцию, связывающую отклики  $D$  и масс-спектральные сигналы (аналог градуировочной функции). В дальнейшем полученную градуировочную PLS-модель использовали для определения откликов модуль-сорберов тестовой выборки и классификации геологических объектов по показателям «OIL» (нефтегазоносный) и «DRY» (сухой) [141-144].

Матрица данных включала 4000 значений интенсивности: [80 углеводородных соединений × 50 модуль-сорберов]. Предварительная обработка данных включала центрирование и нормирование. В качестве способов нормировки использовали нормировку каждого значения интенсивности на стандартное отклонение, рассчитанное по всем измеренным хроматографическим данным.

#### *2.4.2 Обработка данных PLS-DA-анализа посредством программы «Surfer» в определении нефтегазоносности недр*

Результат PLS-анализа обработки массива данных графически оформляются с помощью программы Surfer с использованием инструмента «Кригинг» [145].

Используется инструмент «Кригинг» поскольку это улучшенный геостатистический метод, который позволяет строить предполагаемую поверхность из набора точек с  $z$ -значениями [146]. Построения, полученные в программе Surfer, в цифровом виде переносятся в программу ArcGis для привязки к географическим координатам и базам данных заказчика. Построения, перенесенные и встроенные в базу данных заказчика позволяют оперативно использовать полученные результаты для комплексного анализа геологической обстановки изученных территорий.

## ГЛАВА 3

## ПАССИВНАЯ АДсорбЦИЯ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ ИЗ ГАЗОВ НА УГЛЕРОДНЫХ И ПОЛИМЕРНОМ АДсорбЕНТАХ В СОСТАВЕ МОДУЛЬ-СОрБЕРОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

### 3.1 Адсорбция углеводородов $C_5$ - $C_{19}$ модельной смеси на поверхности Тенакс, Карбограф и графитированной термической сажи

В лабораторных условиях проводились исследования пассивной адсорбции различных адсорбентов (Таблица 2.1) в присутствии углеводородных адсорбатов (Таблицы 2.2, 2.3). В качестве объектов исследования использовали модельные смеси углеводородов  $C_5$ - $C_{19}$  нефти, смеси варьировали в разных диапазонах: смесь А – ( $C_5$ - $C_{19}$ ), смесь Б – ( $C_6$ - $C_9$ ), смесь В – ( $C_{11}$ - $C_{16}$ ). Для определения оптимальных адсорбентов с целью анализа углеводородов нефти, в том числе заданного диапазона  $C_5$ - $C_{19}$ , необходимо изучить их адсорбционные характеристики на модельных смесях углеводородов.

Минимальное количество адсорбата необходимо для выявления четкого воспроизведения сигнала интенсивности тяжелых углеводородов при пассивной адсорбции, широкий диапазон углеводородов использовался с целью приближения к реальным условиям адсорбции на исследуемой площадке.

В качестве адсорбентов использовались Карбограф, Тенакс и модифицированная графитированная термическая сажа (ГТС). При изучении адсорбции на различных моделях, условно считали модельные смеси в объеме герметичной камеры в условии равновесия системы (Рисунки 3.1–3.3).

Для адсорбатов смеси В время удерживания составило 25 мин для ундекана и 35 мин – для гексадекана, значения адсорбции приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Величины адсорбции модели В на адсорбентах

Адсорбат	Адсорбция, мкг/г		
	Тенакс	Карбограф	ГТС
Ундекан	11,17	6,21	2,97
Гексадекан	10,69	3,34	0,86

Ундекан адсорбируется лучше на полимерном адсорбенте Тенакс – до 11,17 мкг/г, на поверхности углеродного адсорбента Карбограф – до 6,21 мкг/г, и до 2,97 мкг/г на поверхности графитированной термической сажи. Далее изучали адсорбцию углеводородов из модельной смеси В (8 компонентов) для выявления четких сигналов хроматографических пиков УВ  $C_6$ – $C_9$  (Рисунки 3.4–3.6).

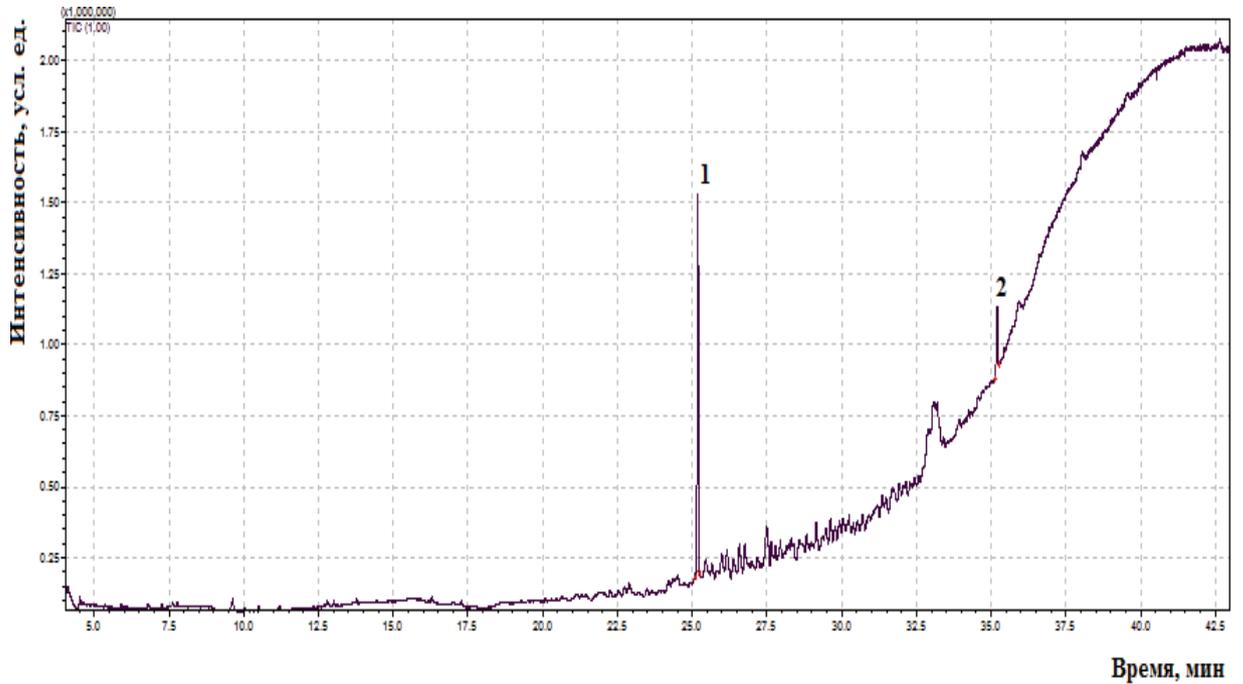


Рисунок 3.1 – Масс-хроматограмма адсорбции модельной смеси В на поверхности Тенакс

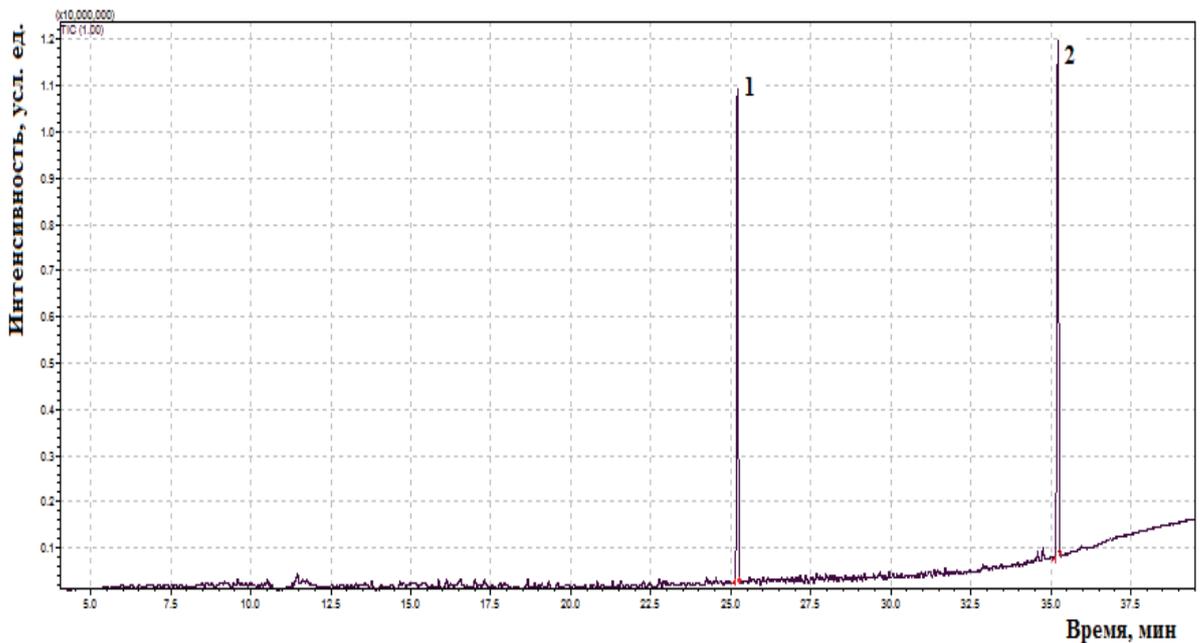


Рисунок 3.2 – Масс-хроматограмма адсорбции модельной смеси В на поверхности Карбограф

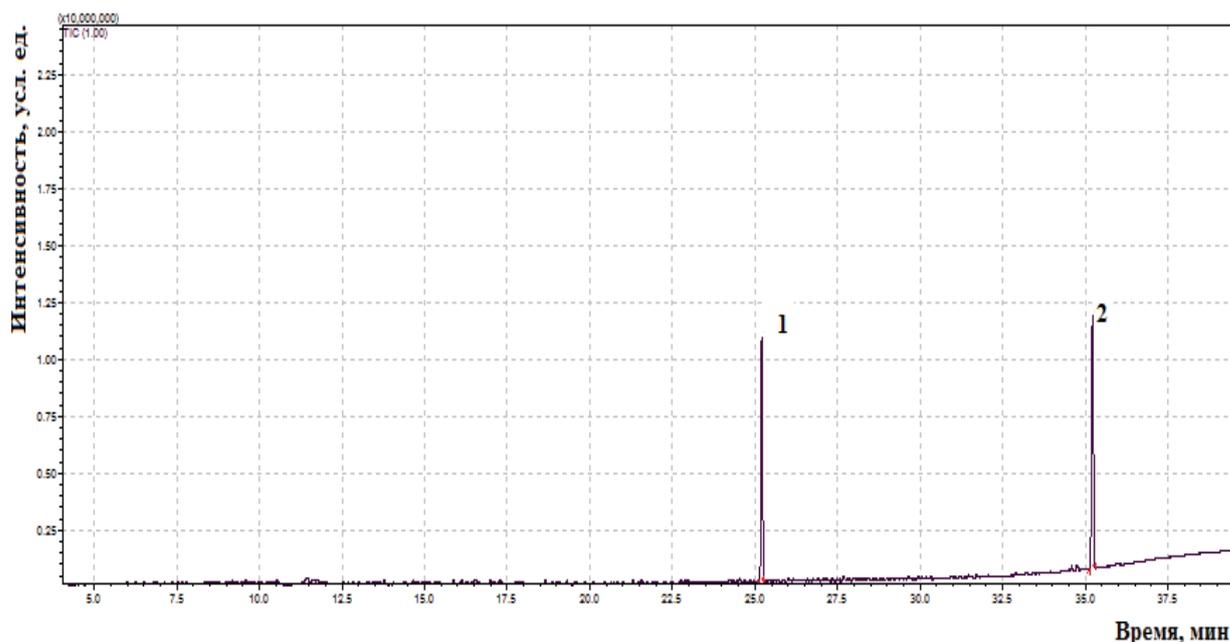


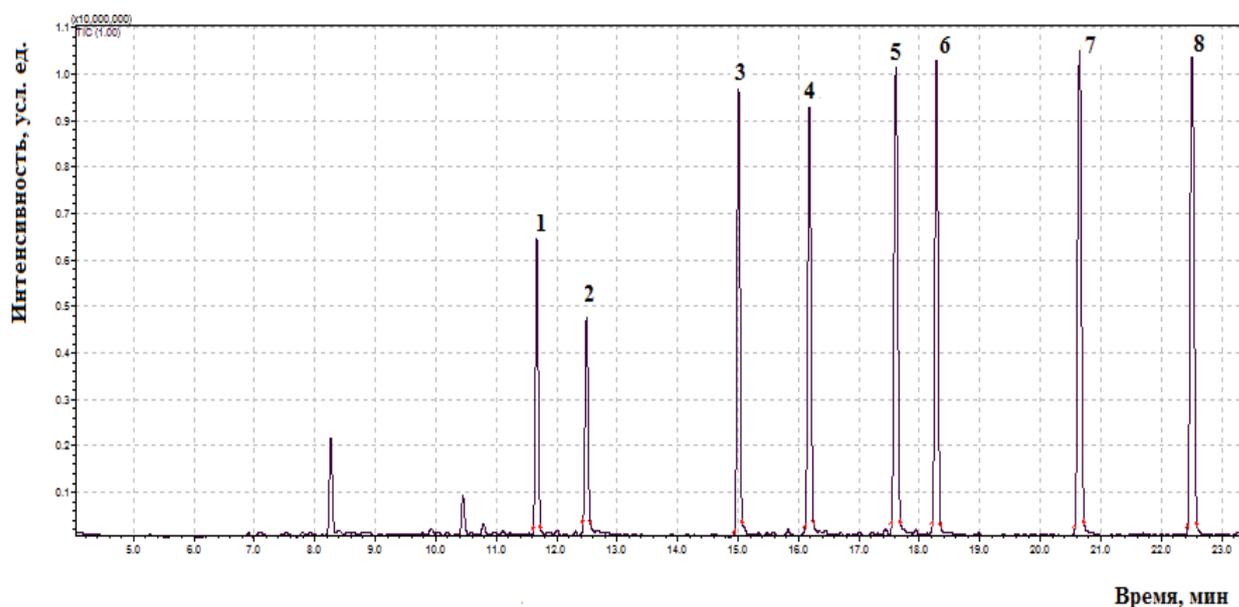
Рисунок 3.3 – Масс-хроматограмма адсорбции модельной смеси В на поверхности ГТС

По результатам пассивной адсорбции модельных смесей Б и В на поверхности адсорбатов выявлено, что УВ  $C_6$ – $C_9$  адсорбируются в большей степени на поверхности Карбограф и ГТС, величины адсорбции порядка 4,6–18,29 мкг/г, адсорбаты  $C_{11}$ ,  $C_{16}$  с использованием Тенакс величины адсорбции составили 0,86–10,69 мкг/г.

Следует отметить, что промышленный адсорбент Карбограф позволил адсорбировать и полностью десорбировать все адсорбаты модельной смеси Б.

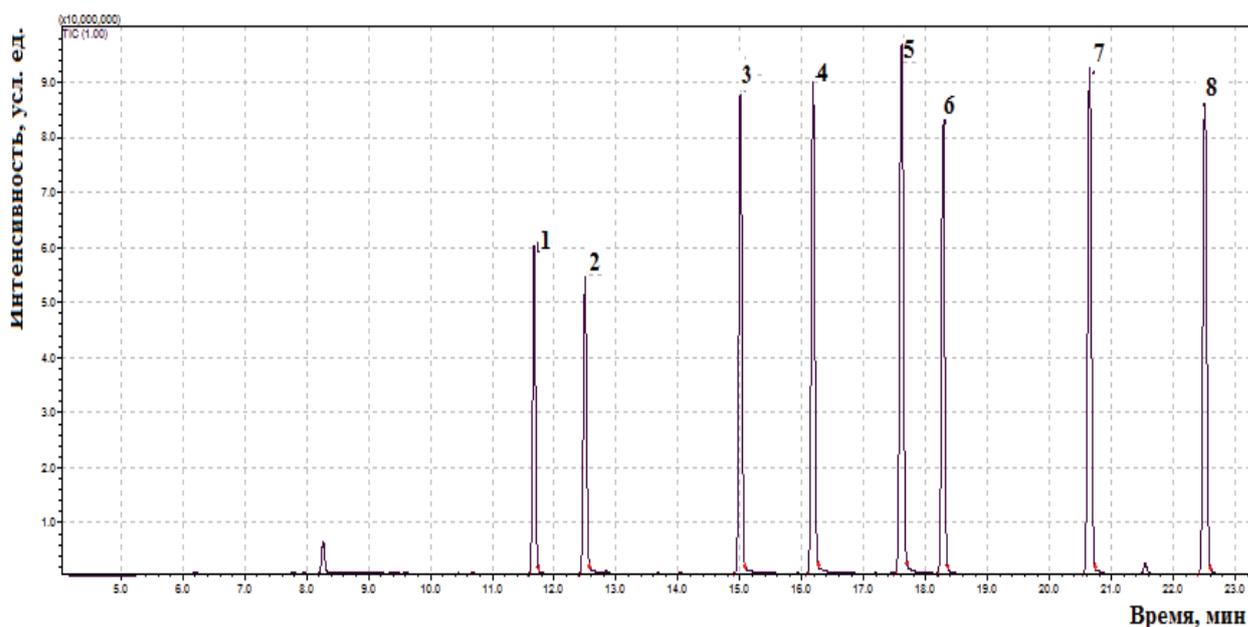
Данные, полученные с помощью идентификации методом газовой хромато-масс-спектрометрии на поверхности адсорбента Карбограф показали, что *n*-гексан адсорбирован до 5,86 мкг/г, *o*-ксилол до 5,88 мкг/г и тетрадекан до 6,64 мкг/г, также адсорбировано небольшое количество тяжелых углеводородов: октадекан 2,63 мкг/г и нонадекан до 2,52 мкг/г. Для адсорбатов 8-ми компонентной модели смеси Б значения адсорбции приведены в Таблице 3.2.

Для получения полной картины адсорбции всех углеводородных адсорбатов  $C_5$ – $C_{19}$  на поверхности промышленных адсорбентов Карбограф, Тенакс и ГТС провели исследования с использованием модельной смеси А (Рисунки 3.7–3.9).



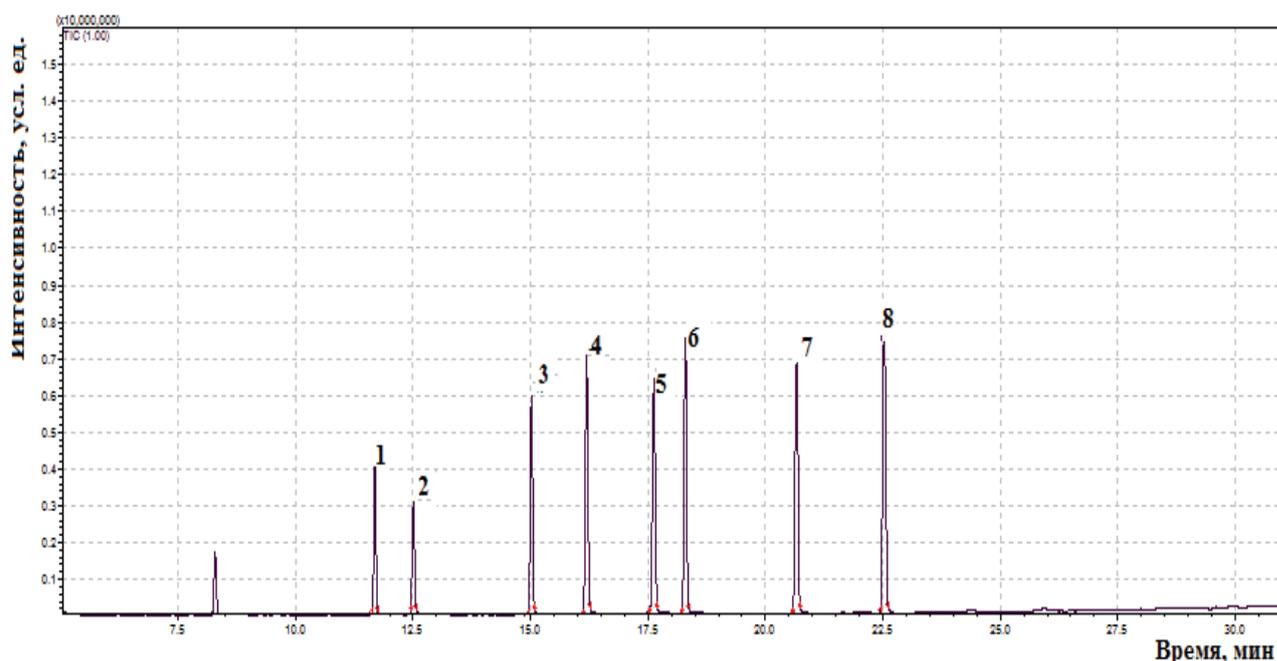
1 – изопентан; 2 – гексан; 3 – гептан; 4 – метилциклогексан; 5 – октан;  
6 – этилбензол; 7 – пропилбензол; 8 – м-,п-ксилол

Рисунок 3.4 – Масс-хроматограмма адсорбции модельной смеси Б  
на поверхности Тенакс



1 – изопентан; 2 – гексан; 3 – гептан; 4 – метилциклогексан; 5 – октан;  
6 – этилбензол; 7 – пропилбензол; 8 – м-,п-ксилол

Рисунок 3.5 – Масс-хроматограмма адсорбции модельной смеси Б  
на поверхности Карбограф



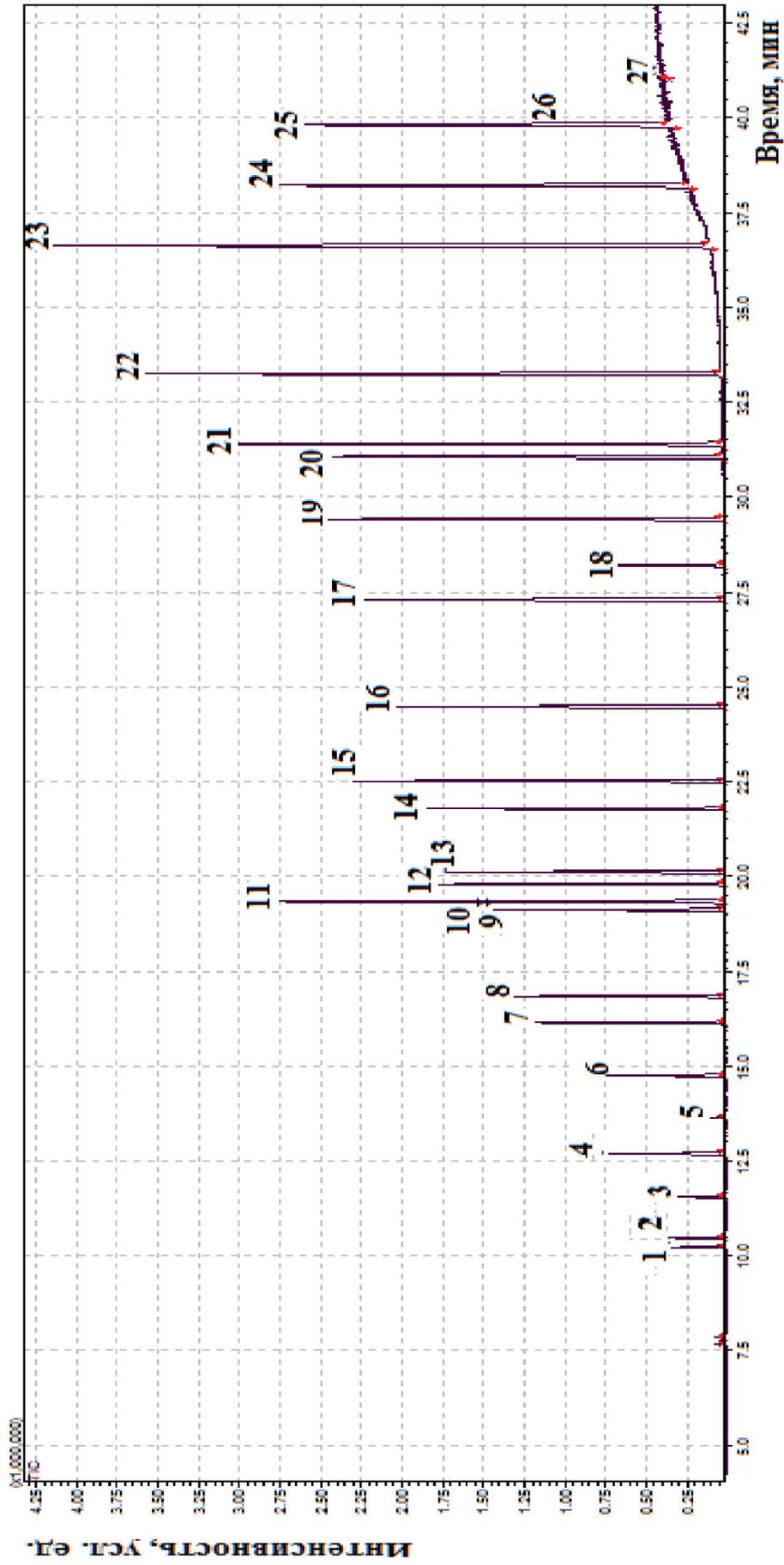
1 – изопентан; 2 – гексан; 3 – гептан; 4 – метилциклогексан; 5 – октан;  
6 – этилбензол; 7 – пропилбензол; 8 – *m*-,*n*-ксилол

Рисунок 3.6 – Масс-хроматограмма адсорбции модельной смеси Б  
на поверхности ГТС

Таблица 3.2 – Величины адсорбции модели Б

Адсорбат	Адсорбция, мкг/г		
	Тенакс	Карбограф	ГТС
<i>Алканы</i>			
Гексан	4,61	14,32	3,11
Гептан	3,78	12,84	7,37
Октан	5,11	10,14	10,27
<i>Изоалканы</i>			
Изопентан	5,12	9,19	6,65
<i>Арены</i>			
<i>m</i> -, <i>n</i> -Ксилол	10,12	18,29	12,11
Этилбензол	5,12	8,87	11,44
Пропилбензол	4,98	7,45	10,61
<i>Нафтенy</i>			
Метилциклогексан	7,14	11,15	8,21

Видно, что адсорбент Карбограф показал наибольшие интенсивности хроматографических пиков для среднего класса УВ от C<sub>6</sub> до C<sub>9</sub>, как и в случае использования модельной смеси Б (Таблица 3.3).



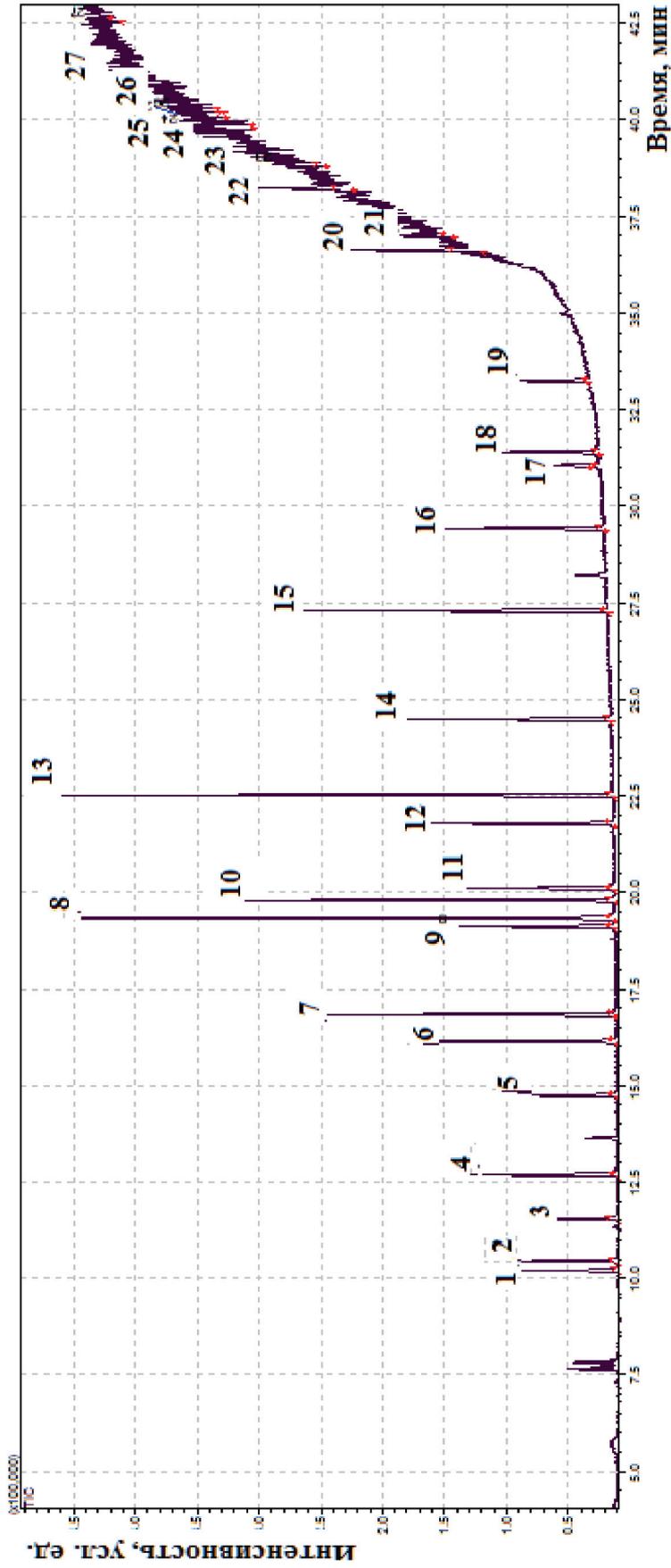
1 – изопентан; 2 – пентан; 3 – гексан; 4 – гептан; 5 – пентен-1; 6 – пентен-1; 7 – октан; 8 – этилбензол; 9 – м,п-ксилол; 10 – о-ксилол; 11 – нонан; 12 – бензол; 13 – толуол; 14 – этилбензол; 15 – пропилбензол; 16 – пропилбензол; 17 – бутилбензол; 18 – ундекан; 19 – метилнафталин; 20 – додекан; 21 – тридекан; 22 – нафталин; 23 – тетрадекан; 24 – пентадекан; 25 – гептадекан; 26 – октадекан; 27 – нонадекан

Рисунок 3.7 – Масс-хроматограмма адсорбции модельной смеси А на поверхности Карбограф

Таблица 3.3 – Результаты адсорбции углеводородов модельной смеси А на поверхности Карбограф

Адсорбат	Адсорбция, мкг/г
<i>Алканы</i>	
Пентан	4,36
Гексан	3,86
Гептан	2,25
Октан	3,79
Нонан	3,61
Ундекан	2,89
Додекан	4,64
Тридекан	4,66
Тетрадекан	6,64
Пентадекан	4,86
Гептадекан	2,38
Октадекан	2,63
Нонадекан	2,62
<i>Изоалканы</i>	
Изопентан	5,06
<i>Алкены</i>	
Пентен-1	4,29
Гексен-1	4,50
<i>Арены</i>	
Бензол	5,11
Толуол	4,66
<i>m-, n</i> -Ксилол	6,00
<i>o</i> -Ксилол	5,88
Этилбензол	5,84
Пропилбензол	5,74
Бутилбензол	5,04
<i>Нафтенy</i>	
Метилциклопентан	5,76
Метилциклогексан	4,64
<i>Пау</i>	
Нафталин	5,00
Метилнафталин	4,66

Адсорбция *m-, n*-ксилола достигает 5,67 мкг/г, гептана – 6,10 мкг/г. Масс-хроматограмма смеси А на поверхности Тенакса представлена на Рисунке 3.8.



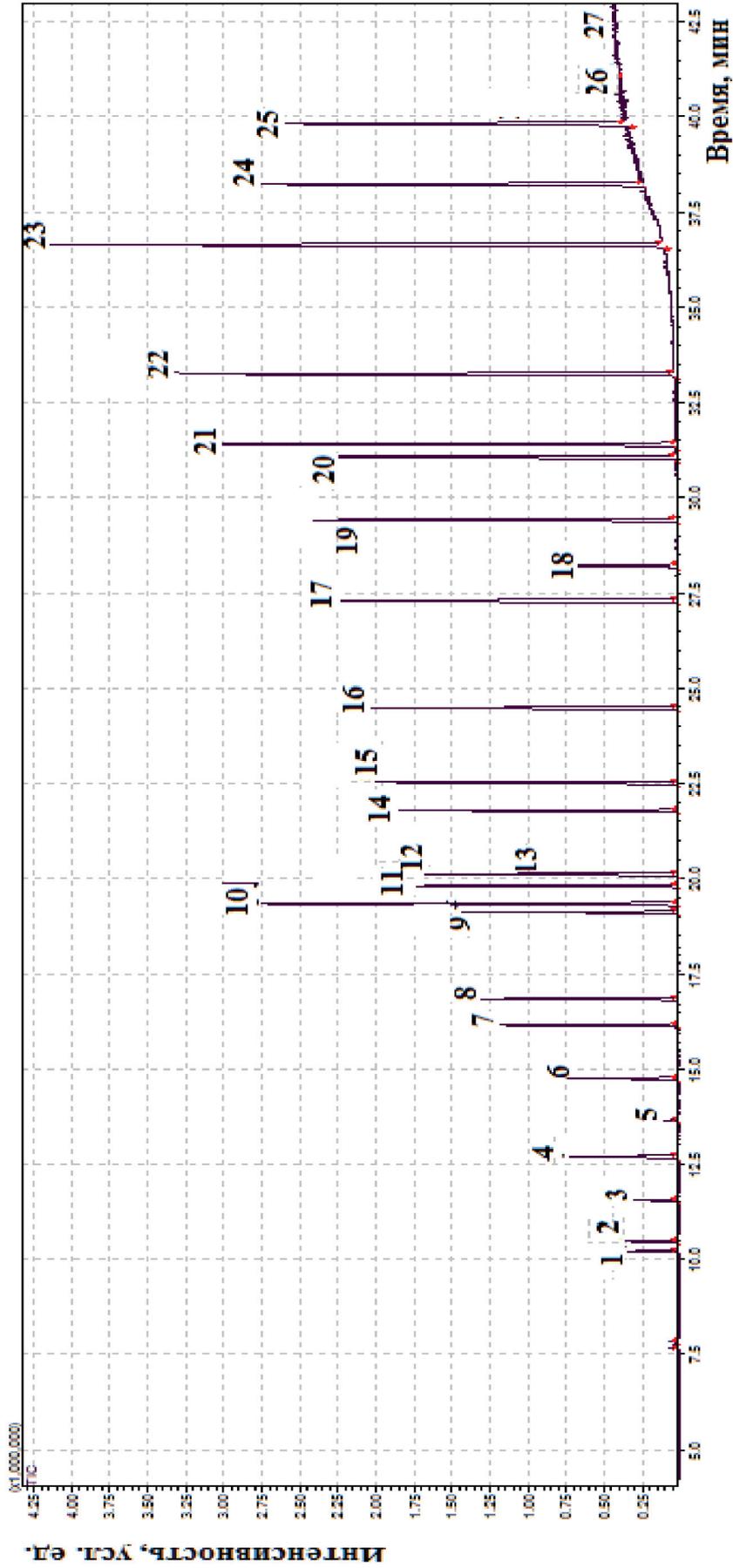
1 – изопентан; 2 – пентан; 3 – гексан; 4 – гептан; 5 – пентен-1; 6 – пентен-1; 7 – октан; 8 – этилбензол; 9 – м-, п-ксилол; 10 – о-ксилол; 11 – нонан; 12 – бензол; 13 – толуол; 14 – этилбензол; 15 – пропилбензол; 16 – пропилбензол; 17 – бутилбензол; 18 – ундекан; 19 – метилнафталин; 20 – додекан; 21 – тридекан; 22 – нафталин; 23 – тетрадекан; 24 – пентадекан; 25 – гептадекан; 26 – октадекан; 27 – нонадекан

Рисунок 3.8 – Масс-хроматограмма адсорбции модельной смеси А на поверхности Тенакс

Таким образом, адсорбент Карбограф обладает большим адсорбционным сродством к углеводородам C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub> по сравнению с Тенакс (Таблица 3.4). Тенакс также позволил сорбировать все компоненты модельной смеси, однако величины адсорбции меньше по сравнению с ГТС (например, для нонадекана 1,30 и 3,12). В целом величины адсорбции ГТС схожи с Карбографом (Рисунок 3.9).

Таблица 3.4 – Результаты адсорбции углеводородов модельной смеси А на адсорбенте Тенакс

Адсорбат	Адсорбция, мкг/г
<i>Алканы</i>	
Пентан	3,41
Гексан	4,71
Гептан	6,10
Октан	4,13
Нонан	4,79
Ундекан	5,17
Додекан	5,12
Тридекан	5,34
Тетрадекан	5,46
Пентадекан	5,23
Гептадекан	3,18
Октадекан	3,31
Нонадекан	3,12
<i>Изоалканы</i>	
Изопентан	4,61
<i>Алкены</i>	
Пентен-1	3,97
Гексен-1	3,61
<i>Арены</i>	
Бензол	4,56
Толуол	3,24
<i>m-, p-</i> Ксилол	5,67
<i>Нафтенны</i>	
Метилциклопентан	4,34
Метилциклогексан	3,27
<i>ПАУ</i>	
Нафталин	4,85
Метилнафталин	3,98



1 – изопентан; 2 – пентан; 3 – гексан; 4 – гептан; 5 – пентен-1; 6 – пентен-1; 7 – октан; 8 – этилбензол; 9 – м,п-ксилол; 10 – о-ксилол; 11 – нонан; 12 – бензол; 13 – толуол; 14 – этилбензол; 15 – пропилбензол;

16 – пропилбензол; 17 – бутилбензол; 18 – ундекан; 19 – метилнафталин; 20 – додекан; 21 – тридекан;

22 – нафталин; 23 – тетрадекан; 24 – пентадекан; 25 – гептадекан; 26 – октадекан; 27 – нонадекан

Рисунок 3.9 – Масс-хроматограмма модельной смеси А на поверхности ГТС

Преобладает адсорбция этилбензола до 9,40 мкг/г, ундекана до 7,35 мкг/г, нафталина до 6,45 мкг/г, небольшое количество тетрадекана удерживается поверхностью Тенакса  $\alpha = 1,05$  мкг/г и нонадекана  $\alpha = 1,30$  мкг/г (Таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Результаты адсорбции модельной смеси А на адсорбенте ГТС

Адсорбат	Адсорбция, мкг/г
<i>Алканы</i>	
Пентан	3,20
Гексан	4,05
Гептан	5,25
Октан	5,70
Нонан	6,65
Ундекан	7,35
Додекан	1,20
Тридекан	2,90
Тетрадекан	1,05
Пентадекан	1,55
Гептадекан	1,75
Октадекан	1,85
Нонадекан	1,30
<i>Изоалканы</i>	
Изопентан	3,95
<i>Алкены</i>	
Пентен-1	3,95
Гексен-1	3,25
<i>Арены</i>	
Бензол	3,05
Толуол	3,70
<i>m</i> -, <i>n</i> -Ксилол	4,20
<i>o</i> -Ксилол	6,55
Этилбензол	9,40
Пропилбензол	5,10
Бутилбензол	5,80
<i>Нафтенy</i>	
Метилциклопентан	4,75
Метилциклогексан	5,20
<i>ПАУ</i>	
Нафталин	6,45
Метилнафталин	6,85

Это может объясняться тем, что Тенакс характеризуется аномально высоким коэффициентом распределения адсорбата по всей поверхности адсорбента. Адсорбаты на нем адсорбируются на индивидуальных порах, что объясняется меньшей величиной адсорбции данных адсорбатов. Тенакс позволяет идентифицировать углеводороды  $C_7$ – $C_{30}$ , а Карбограф –  $C_5$ – $C_9$ .

В связи с этим для идентификации широкого спектра углеводородов целесообразно использовать комбинированный адсорбент.

На следующем этапе экспериментальных исследований провели подбор оптимального состава комбинированного адсорбента «Тенакс:Карбограф».

Осуществлялся выбор оптимального соотношения % мас. (Таблица 3.6), а эффективность оптимального состава комбинированного адсорбента оценивалась по адсорбции нанодекана.

Таблица 3.6 – Выбор оптимального соотношения Тенакс:Карбограф

Соотношение Тенакс:Карбограф, % мас.	Адсорбция $C_{19}H_{40}$ , мкг/г
1 : 1	0,46
1 : 0,75	0,61
1 : 0,5	1,30
1 : 0,25	0,94
1 : 0,125	0,72

Выбрано соотношение Тенакс:Карбограф – 1:0,5, поскольку при содержании Карбографа более или менее 0,5% величина адсорбции значительно снижается.

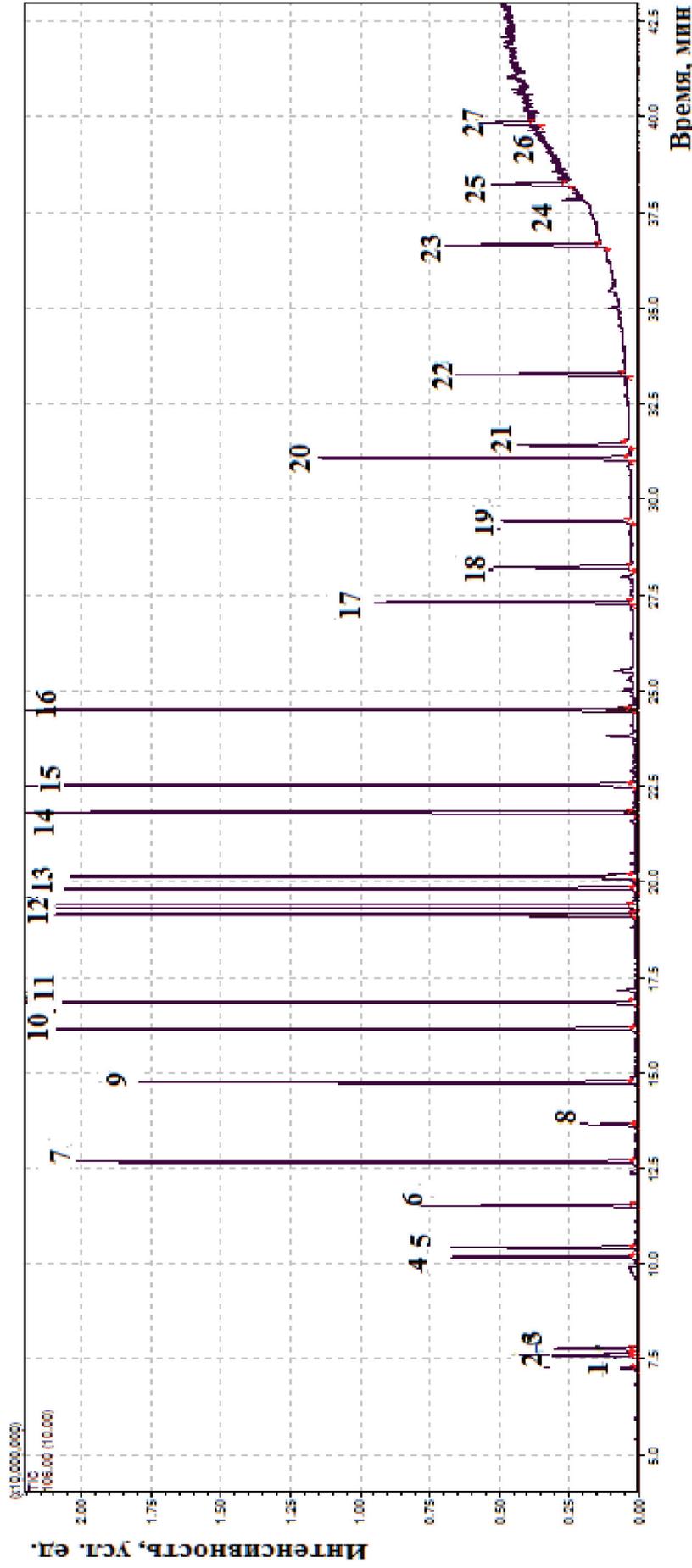
Комбинированный адсорбент позволил адсорбировать и десорбировать все углеводороды модельной смеси А. Величины адсорбции составили от 3,24 до 7,27 мкг/г (Таблица 3.7).

Данный экспериментальный комбинированный модуль-сорбер с промышленными адсорбентами в составе показал наилучшие результаты адсорбции. Результаты подтверждаются масс-хроматограммой (Рисунок 3.10). Однако входящие в его состав Тенакс и Карбограф являются адсорбентами зарубежного производства, их применение может быть ограничено в любой момент времени в связи с наложением санкций. Поэтому в работе рассмотрена

возможность создания альтернативного адсорбента посредством модифицирования фуллереном  $C_{60}$  поверхности графитированной термической сажи российского производства. Модификация фуллереном должна улучшить адсорбционные качества графитированной термической сажи по отношению  $C_5$ – $C_{19}$ .

Таблица 3.7 – Результаты адсорбции модельной смеси А на комбинированном адсорбенте Тенакс:Карбограф

Адсорбат	Адсорбция, мкг/г
<i>Алканы</i>	
Пентан	5,31
Гексан	5,63
Гептан	7,27
Октан	5,34
Нонан	5,81
Ундекан	6,32
Додекан	6,43
Тридекан	6,39
Тетрадекан	6,60
Пентадекан	5,53
Гептадекан	4,51
Октадекан	4,69
Нонадекан	4,27
<i>Изоалканы</i>	
Изопентан	5,61
<i>Алкены</i>	
Пентен-1	4,97
Гексен-1	3,24
<i>Арены</i>	
Бензол	3,41
Толуол	4,34
<i>m</i> -, <i>n</i> -Ксилол	4,81
<i>Нафтенy</i>	
Метилциклопентан	3,74
Метилциклогексан	3,23
<i>ПАУ</i>	
Нафталин	5,34
Метилнафталин	5,17



1 – изопентан; 2 – пентан; 3 – гексан; 4 – гептан; 5 – пентен-1; 6 – пентен-1; 7 – октан; 8 – этилбензол;  
 9 – *m,n*-ксилол; 10 – *o*-ксилол; 11 – нонан; 12 – бензол; 13 – толуол; 14 – этилбензол; 15 – пропилбензол;  
 16 – пропилбензол; 17 – бутилбензол; 18 – ундекан; 19 – метилнафталин; 20 – додекан; 21 – тридекан;  
 22 – нафталин; 23 – тетрадекан; 24 – пентадекан; 25 – гептадекан; 26 – октадекан; 27 – нонадекан

Рисунок 3.10 – Масс-хроматограмма модельной смеси на комбинированном адсорбенте Тенакс:Карбограф

### 3.2 Изотермы адсорбции углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub> на поверхности Тенакс, графитированной термической сажи и ее модификации фуллереном C<sub>60</sub>

С целью одновременного извлечения широкого спектра соединений C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub> провели модифицирование фуллереном C<sub>60</sub> графитированной термической сажи. Эффективность модифицирования ГТС фуллереном C<sub>60</sub> оценивали по адсорбции нанодекана (Таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Выбор оптимального соотношения ГТС: C<sub>60</sub>

Соотношение ГТС : C <sub>60</sub> , % мас.	Адсорбция C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> , α, мкг/г
1 : 0,00025	3,80
1 : 0,0005	4,30
1 : 0,001	6,60
1 : 0,002	5,20
1 : 0,003	4,50
1 : 0,004	3,40

Выбрано соотношение (% мас.) ГТС : C<sub>60</sub> – 1 : 0,001, поскольку, при содержании фуллерена C<sub>60</sub> более и менее 0,001% величина адсорбции снижается. Модифицирование заключалось в смешении, растворенного в оксилале фуллерена C<sub>60</sub>, с ГТС в течение определенного промежутка времени (Таблица 3.9). Оптимальными являются соотношение (% мас.) ГТС : C<sub>60</sub> – 1 : 0,001 и время модифицирования 60 мин.

Таблица 3.9 – Выбор оптимального времени модифицирования ГТС

Соотношение ГТС : C <sub>60</sub> , % мас.	Время τ, мин	Адсорбция C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> , α, мкг/г
1 : 0,001	15	3,60
	30	4,10
	60	6,60
	90	5,20
	120	4,80

Исследована пористая структура образца модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на сорбтометре Quantachrome Nova1200e (Рисунок 3.11).

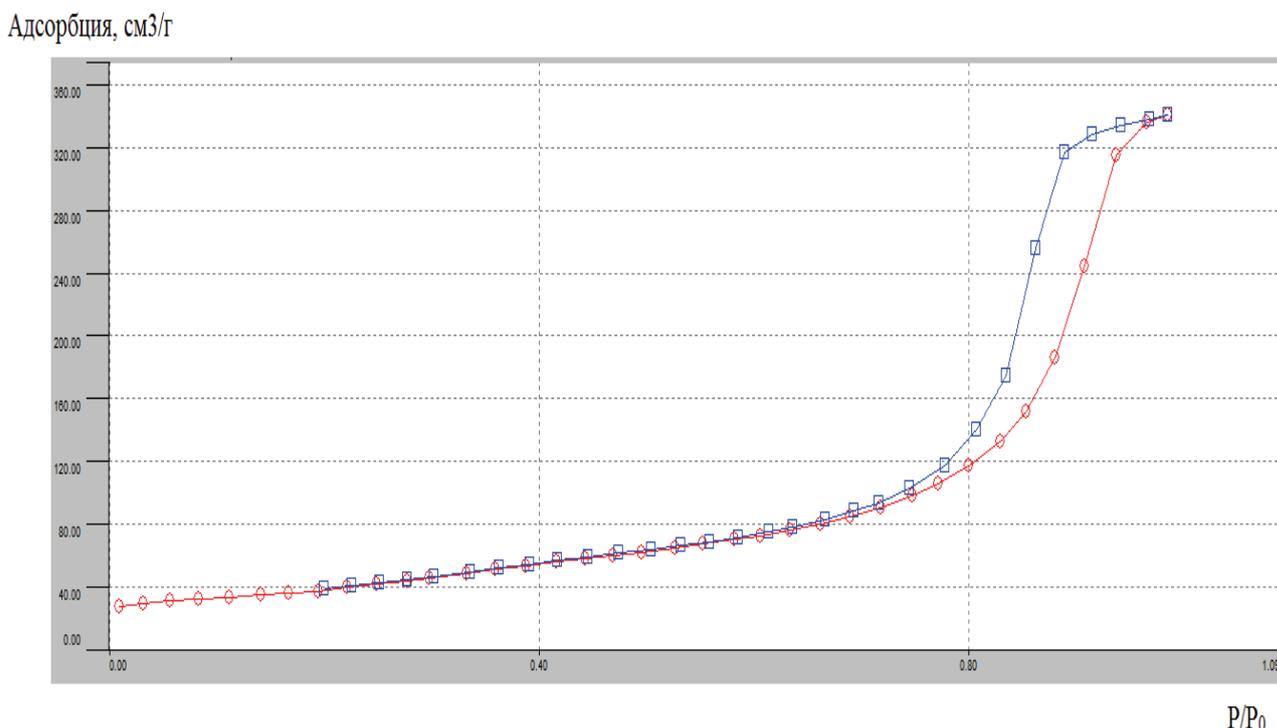


Рисунок 3.11 – Изотермы адсорбции – десорбции азота на образце модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи

Площадь поверхности ( $S_{BET}$ , м<sup>2</sup>/г) рассчитывали по теории БЭТ при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0,3$ . Общий объем пор ( $V_p$ , см<sup>3</sup>/г) и радиус пор ( $R_p$ , Å) определяли методом ВЖН при относительном парциальном давлении  $P/P_0 = 0,95$ .

Приведены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Видно, что для образца наблюдаются изотермы IV типа с петлей гистерезиса, которые свидетельствуют о наличии в материалах мезопор. Отмечается резкий подъем изотермы в области относительного давления  $P/P_0 \approx 0,8$ , что обусловлено присутствием макропор. Расчет размера пор по модели ВЖН (Barrett-Joyner-Halenda) показал, что объем пор образца 0,5270 см<sup>3</sup>/г. Площадь

поверхности ( $S_{BET}$ , м<sup>2</sup>/г), рассчитанная по теории БЭТ, составила 137,6 м<sup>2</sup>/г. Исследована термическая стабильность модифицированной фуллереном C<sub>60</sub> графитированной термической сажи (Рисунок 3.12).

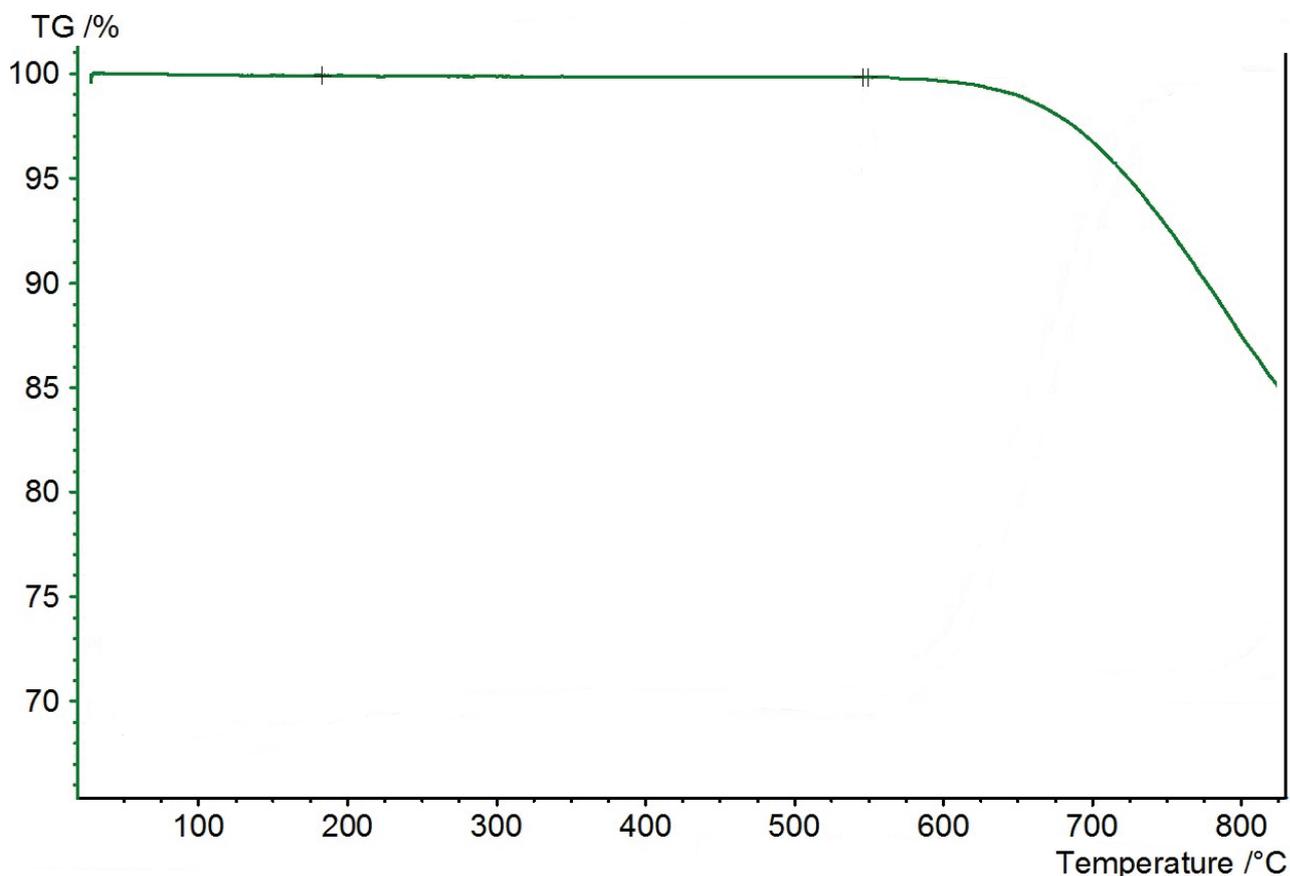


Рисунок 3.12 – Термическая стабильность адсорбента

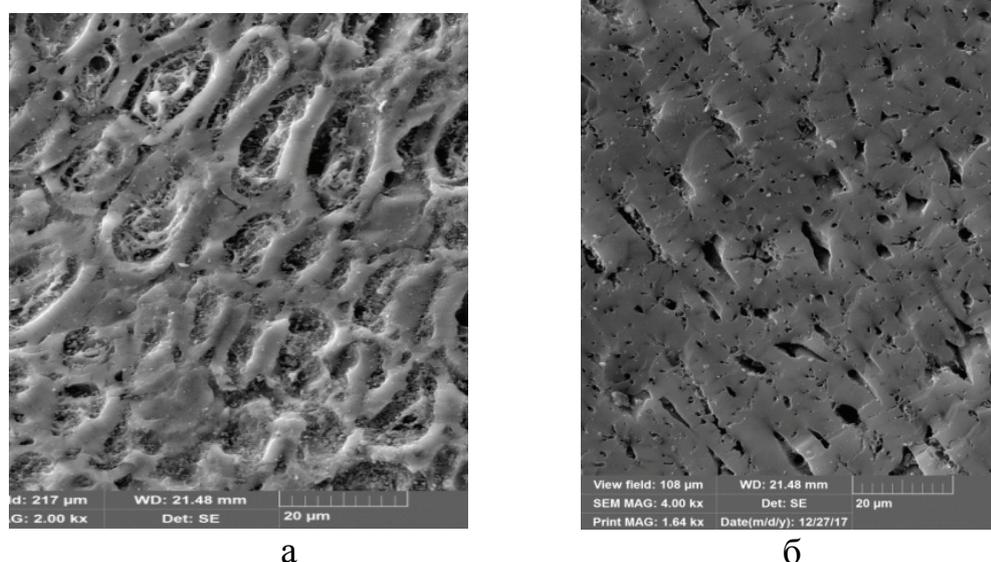
Из рисунка видно, что модифицированная фуллереном C<sub>60</sub> ГТС имеет высокую термическую стабильность по отношению к исходной ГТС (Таблица 2.1) и превышает ее на 170 °С, Это в свою очередь обеспечивает возможность применения термической десорбции углеводородов при высоких температурах, особенно необходимой для десорбции углеводородов C<sub>20</sub> и более.

Характеристики пористой структуры образца по данным низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота приведены в Таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Характеристики пористой структуры образца по данным низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота

Площадь поверхности по БЭТ, $S_{BET}$ , м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор, $V_p$ , см <sup>3</sup> /г	Радиус пор, $R_p$ , Å
137,6	0,5270	70,0

Для подтверждения улучшения адсорбционных свойств модифицированного адсорбента было проведено микрофотографирование поверхности углеродного адсорбента до и после нанесения модификатора (Рисунок 3.13).



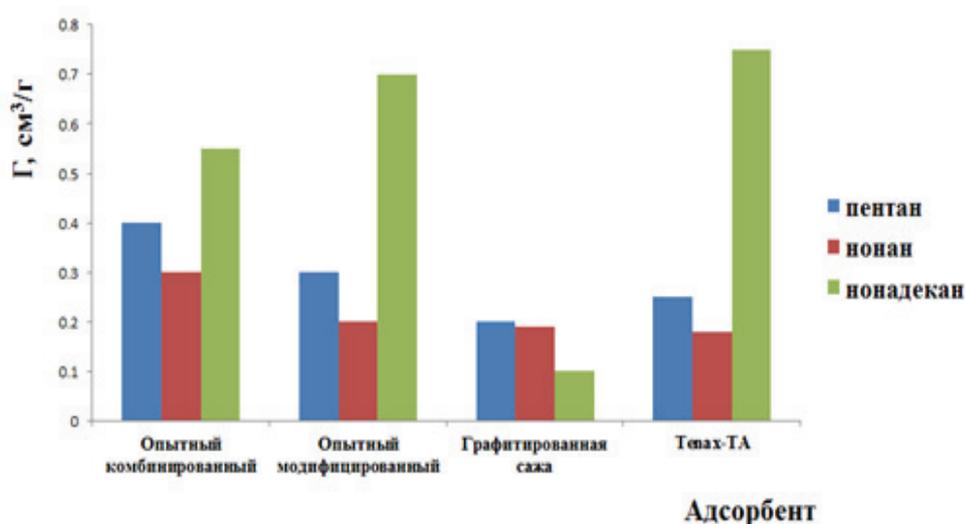
*а – до нанесения модификатора; б – после нанесения модификатора*

Рисунок 3.13 – Микрофотографии поверхности углеродного адсорбента

Вероятно, структура молекулы фуллерена создает на поверхности ГТС «полости», выполняющие функцию пор, либо это связано с тем, что макропоры уменьшаются в размере до микропор в связи с заполнением их крупными молекулами фуллерена.

Таким образом, фуллерен способен усилить взаимодействие между поверхностью адсорбента с адсорбатом, что приведет к увеличению адсорбционной активности материалов.

Определены в лабораторных условиях адсорбционные емкости адсорбентов (Рисунок 3.14). Адсорбионная емкость по нонадекану для комбинированного и модифицированного адсорбентов составила 0,60–0,75 см<sup>3</sup>/г.



$n = 3$ ; погрешность не превышает 10 %

Рисунок 3.14 – Сорбционная емкость абсорбентов

Результаты абсорбции модельной смеси А на модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической саже приведены в Таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Результаты абсорбции модельной смеси А на модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической саже

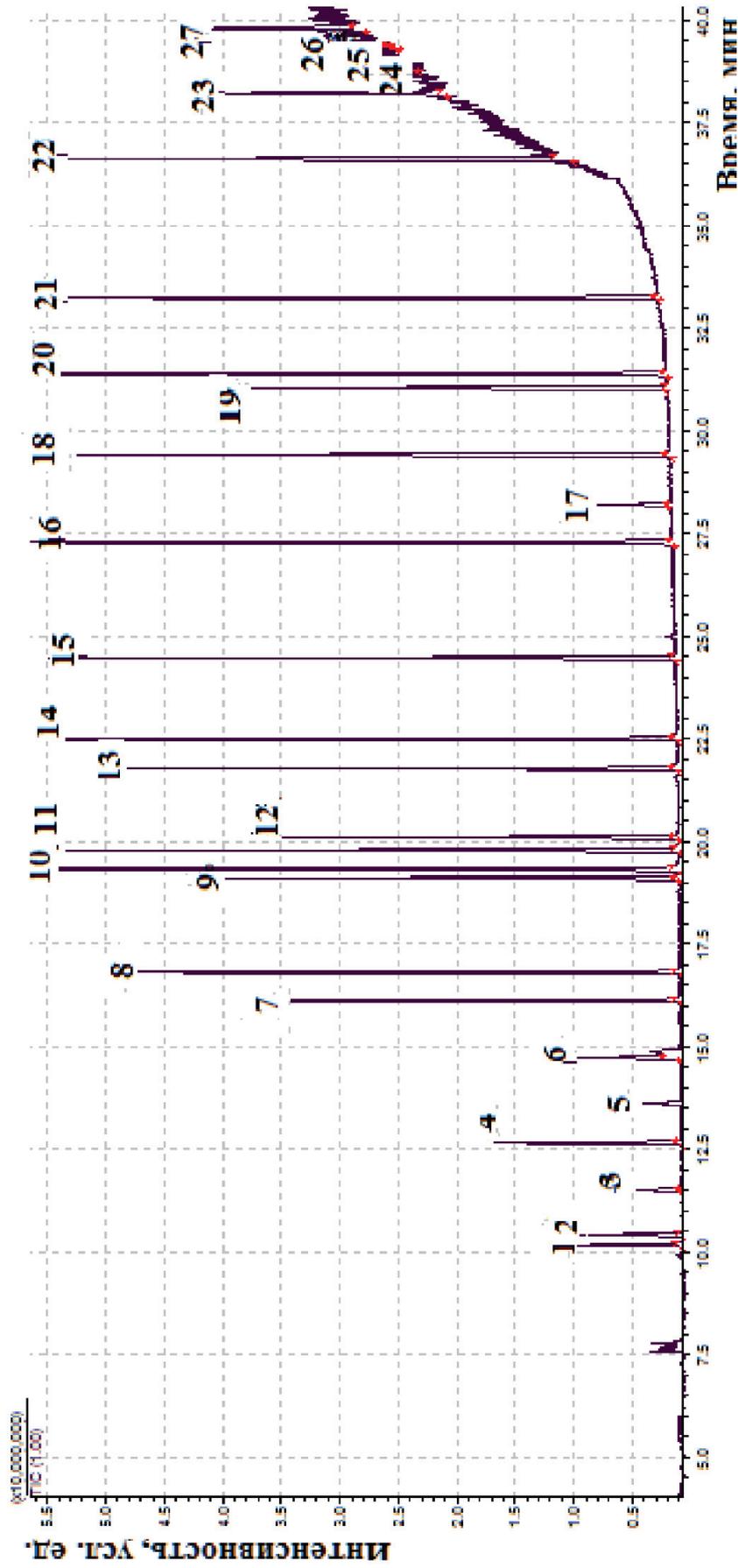
Абсорбат	Абсорбция, мкг/г
1	2
<i>Алканы</i>	
Пентан	10,65
Гексан	11,25
Гептан	11,65
Октан	11,95
Нонан	12,25
Ундекан	12,60
Додекан	11,60
Тридекан	16,65
Тетрадекан	12,50
Пентадекан	12,15
Гептадекан	12,45
Октадекан	6,60
Нонадекан	6,30
<i>Изоалканы</i>	
Изопентан	12,65

1	2
<i>Алкены</i>	
Пентен-1	11,15
Гексен-1	11,60
<i>Арены</i>	
Бензол	15,00
Толуол	14,65
<i>m-, p-</i> Ксилол	29,35
<i>o-</i> Ксилол	15,00
Этилбензол	14,70
Пропилбензол	14,65
Бутилбензол	14,70
<i>Нафтенны</i>	
Метилциклопентан	12,75
Метилциклогексан	11,65
<i>ПАУ</i>	
Нафталин	5,95
Метилнафталин	16,60

Из полученных данных видно, что преобладает адсорбция *m,p*-ксилолов до 29,35 мкг/г, поскольку на масс-спектре данные соединения проявляются одним хроматографическим пиком, тридекан до 16,65 мкг/г, метилциклопентан до 12,75 мкг/г (Рисунок 3.15). Анализ интенсивности хроматографических пиков, показал максимальную интенсивность нонадекана. Видимо, это связано с включением фуллерена в объем графитированной сажи.

Более избирательно адсорбируются углеводороды с числом атомов углерода  $C_5-C_{14}$  из модельной смеси А. Модифицированный фуллереном углеродный адсорбент позволил адсорбировать и десорбировать тяжелые углеводороды, такие как октадекан до 6,60 мкг/г и нонадекан до 6,30 мкг/г.

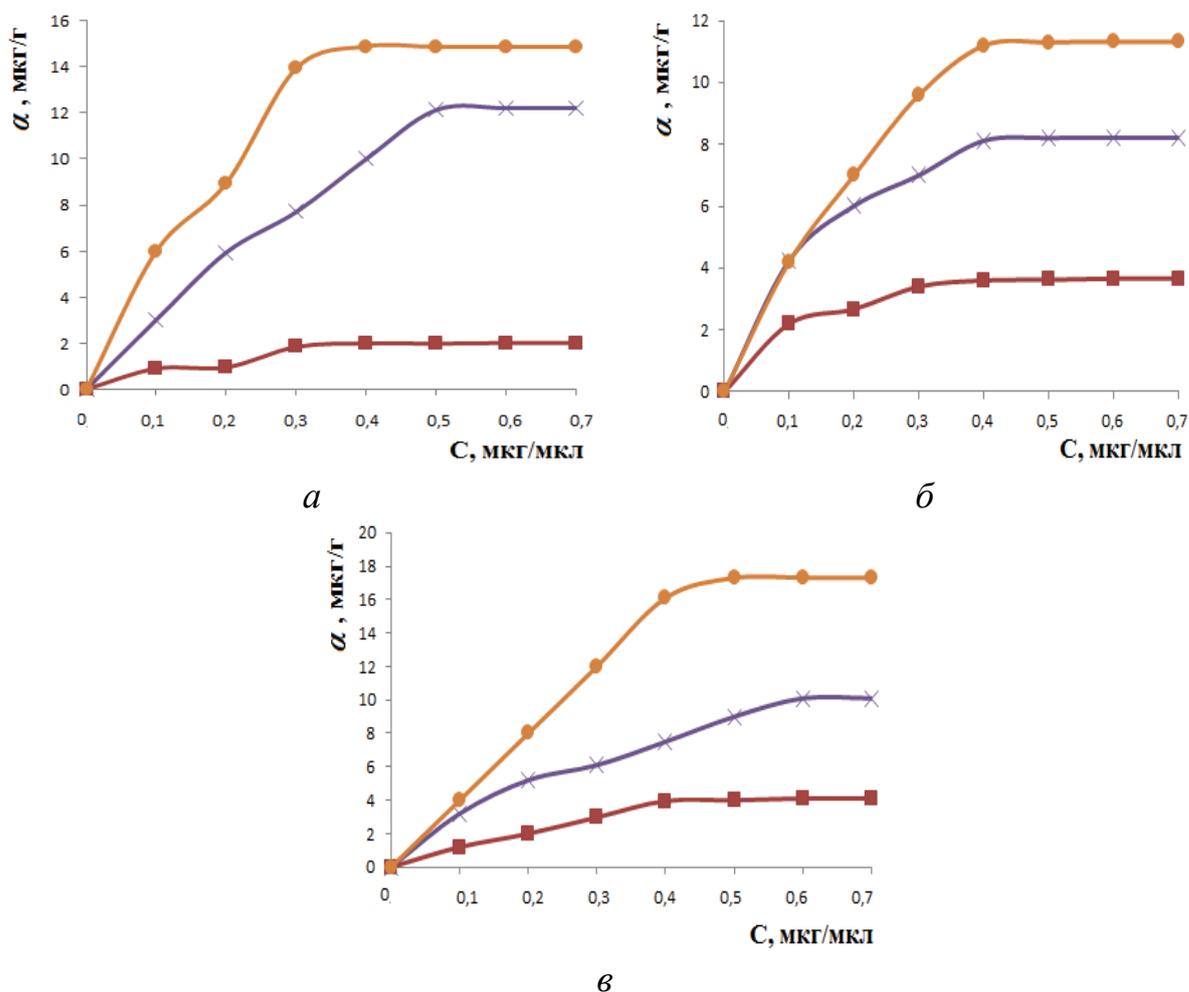
Скорее всего, в данном случае, в отличие от известных адсорбентов, фуллерен является своего рода катализатором процесса активации поверхности модифицированной ГТС адсорбционных свойств путем перераспределения электронной плотности на ней.



1 – изопентан; 2 – пентан; 3 – гексан; 4 – гептан; 5 – пентен-1; 6 – пентен-1; 7 – октан; 8 – этилбензол; 9 – м,п-ксилол; 10 – о-ксилол; 11 – нонан; 12 – бензол; 13 – толуол; 14 – этилбензол; 15 – пропилбензол; 16 – пропилбензол; 17 – бутилбензол; 18 – ундекан; 19 – метилнафталин; 20 – додекан; 21 – тридекан; 22 – нафталин; 23 – тетрадекан; 24 – пентадекан; 25 – гептадекан; 26 – октадекан; 27 – нонадекан

Рисунок 3.15 – Масс-хроматограмма модельной смеси на поверхности модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи

В этой связи целесообразно провести эксперимент по изучению адсорбции углеводородов  $C_5-C_{19}$  нефти на поверхности модифицированной графитированной термической сажи фуллереном  $C_{60}$ , определить характер и вид изотерм адсорбции, рассчитать константы адсорбционного равновесия на различных адсорбентах (Рисунок 3.16).



● – индивидуальное вещество; ✕ – смесь А; ■ – смесь В

а – Тенакс; б – графитированная термическая сажа; в – модифицированная графитированная термическая сажа

Рисунок 3.16 – Изотермы адсорбции гексана на адсорбентах

Начальные участки изотерм адсорбции гексана характеризуются резким подъемом и более плавным повышением адсорбции при увеличении концентрации адсорбата. В области концентраций 0,6 мкг/мл изотермы адсорбции индивидуального вещества и из смесей веществ А и Б на поверхности изучаемых адсорбентов схожи.

Адсорбция гексана на модифицированной ГТС из смеси уменьшается примерно в 3 раза по сравнению с адсорбцией одного только вещества. Аналогичная зависимость наблюдается и для адсорбции на поверхности других адсорбентов.

Экспериментально подтверждены ранее известные теоретические положения, что согласно правилу Мазиуса и Френдлиха [2]: компоненты в смеси адсорбируются меньше, чем каждый компонент в отдельности. Причем, чем больше компонентов в смеси, тем еще меньше адсорбция.

Следовательно, из модельных смесей наиболее избирательно адсорбируется то соединение модельного ряда, геометрия молекулы которого соответствует наиболее плотной «упаковке» молекул адсорбционного слоя и максимальной интенсивности дисперсионного взаимодействия с адсорбентом.

Вид изотерм соответствует изотермам I типа, т.е. изотермам Ленгмюра – их начальные участки прямолинейны, а при увеличении концентрации наблюдается выход на насыщение.

По степени извлечения гексана из моделей можно говорить о том, что все адсорбенты в области концентраций, соответствующих содержанию компонентов в исходных модельных смесях, полностью извлекают данный адсорбат.

После модифицирования исходного адсорбента – ГТС фуллереном  $C_{60}$ , происходит увеличение величины адсорбции гексана до 18 мкг/г, что свидетельствует о физическом характере адсорбции, т.е. межмолекулярное взаимодействие между поверхностью адсорбента и адсорбированной молекулой не приводит к разрыву или образованию новых химических связей, наблюдаются Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Возможно, в данном случае, модифицирование поверхности углеродного адсорбента способствует появлению на поверхности различных силовых центров адсорбции.

В качестве примера приведены изотермы адсорбции индивидуальных веществ – гексана, бензола, метилциклогексана, а также из модельных смесей

на поверхности графитированной термической сажи, модифицированной фуллереном  $C_{60}$  (Рисунок 3.17).

По изотермам адсорбции видно, что сильнее адсорбируются гексан и бензол. Тенакс характеризуется аномально высоким значением коэффициента распределения, что обусловлено пористостью адсорбента и протеканием актов сорбции-десорбции в его порах как на индивидуальных частицах.

Исходная ГТС адсорбирует гексан несколько хуже, чем после модификации. С большей степенью адсорбируются индивидуальные вещества на опытном модифицированном адсорбенте. Это объясняется тем, что фуллерен обладает значительным перераспределением электронной плотности.

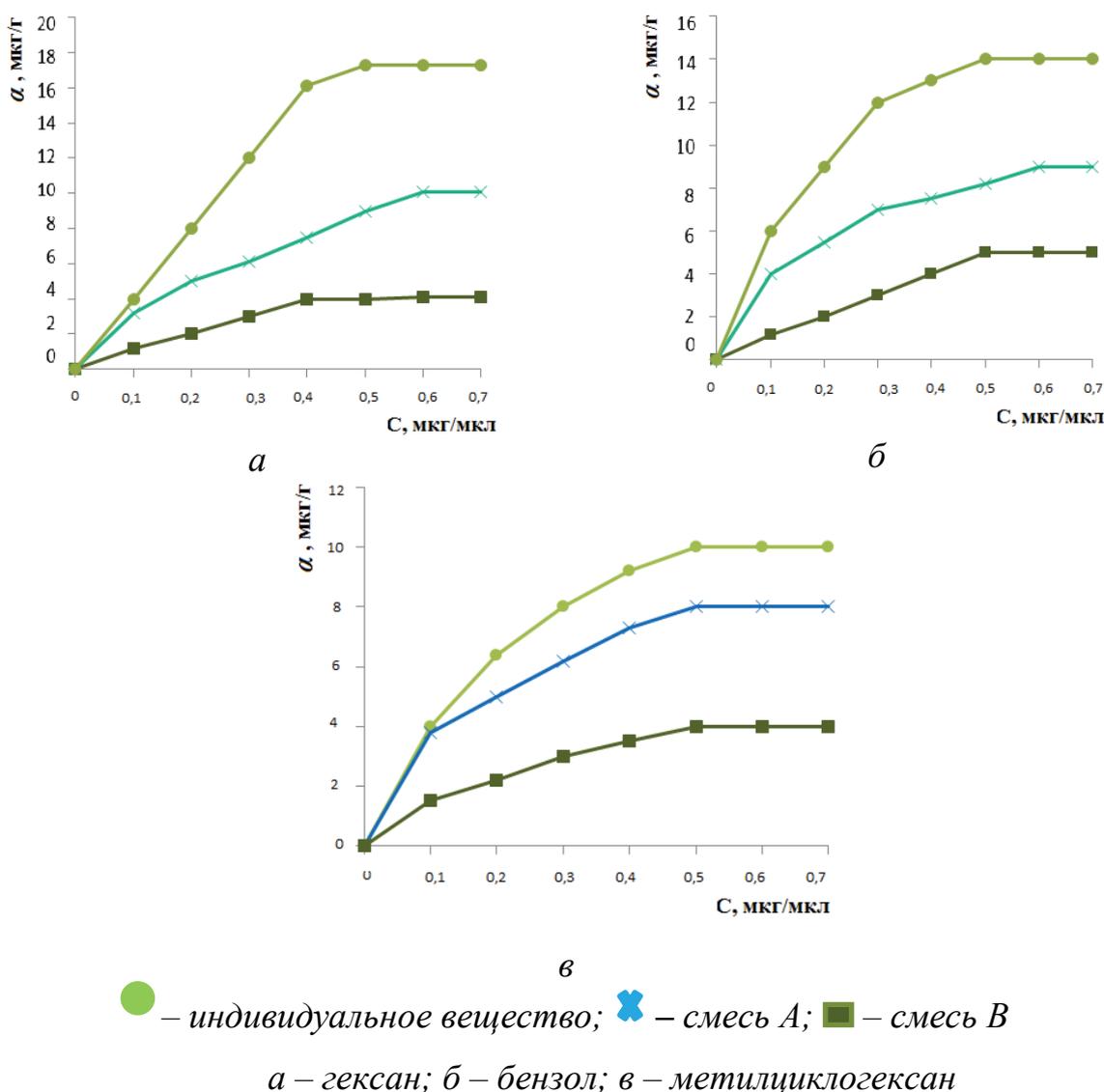


Рисунок 3.17 – Изотермы адсорбции адсорбатов на модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи

На основе приведенных исходных положений Ленгмюра было предложено уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции (3.1), которое для адсорбции газов на однородной твердой поверхности имеет вид:

$$a = a_{\infty} \frac{K_p}{1 + K_p}, \quad (3.1)$$

где  $p$  – равновесное давление адсорбтива;

$K$  – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента;

$a_{\infty}$  – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).

На изотерме адсорбции Ленгмюра (Рисунок 3.18) выделяют три участка.  $A_{\infty}$  – предельная адсорбция или емкость монослоя, т.е. количество адсорбированного вещества, покрывающее поверхность адсорбента плотным монослоем.

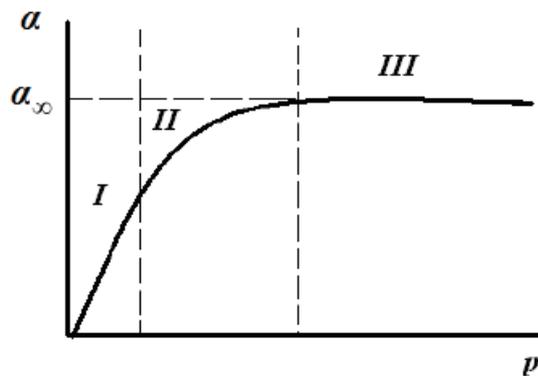


Рисунок 3.18 – Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

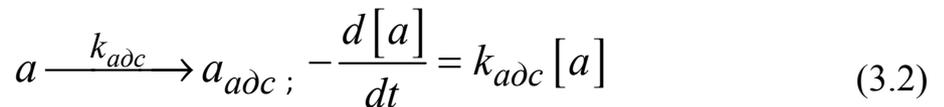
I – в области малых давлений ( $p \rightarrow 0$ ,  $K_p \ll 1$ ), тогда:  $\alpha = \alpha_{\infty} \cdot K_p$ , величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации;

II – в области средних давлений, тогда:  $\alpha = \alpha_{\infty}$ , вся поверхность адсорбента занята молекулами адсорбата, скорость адсорбции уменьшается по сравнению с I участком, но остается выше скорости десорбции;

III – адсорбция достигает максимального значения (предельного), т.е. вся поверхность сорбента заполнена адсорбатом.

$K$  – константа адсорбционного равновесия, выраженная через отношение констант скоростей процессов адсорбции и десорбции. Она характеризует сродство адсорбата к адсорбенту, т.е. их энергию взаимодействия. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа адсорбционного равновесия. Данная константа описывает, как быстро идет процесс адсорбции.

По литературным данным практически не изучена временная зависимость адсорбции. В основном изучают адсорбцию от давления. Исходя из этого, провели эксперимент по изучению временной зависимости, по предложенной математической модели, которая основана на схеме:



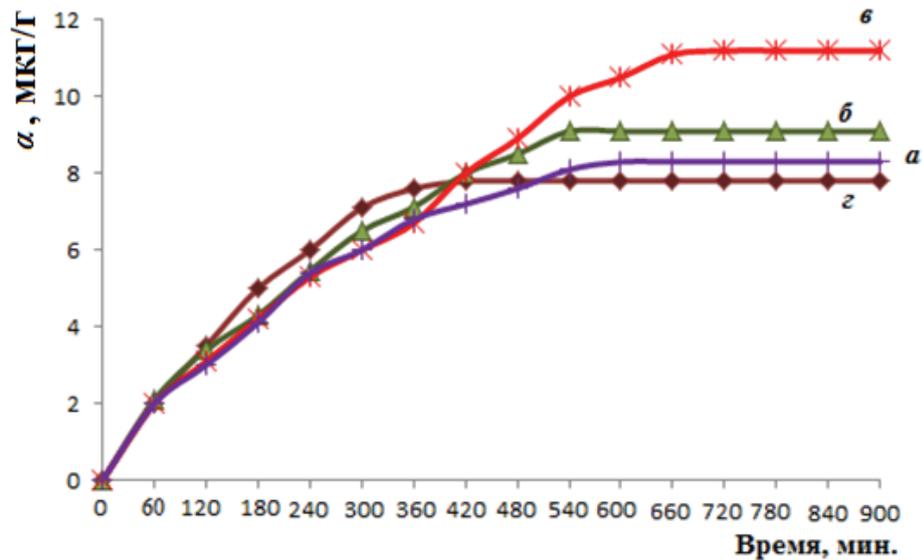
$$\ln([a_{adc}]_{\infty} - [a_{adc}]_t) = \ln[a_{adc}]_{\infty} - k_{adc}t \quad (3.3)$$

Согласно данной схеме, скорость адсорбции (3.2), будет зависеть от эффективной константы адсорбции. Известны работы по определению величин адсорбции, которые меняются с ростом давления. Нами впервые использовалась зависимость величины адсорбции от концентрации веществ в газовой среде.

Экспериментально показано, что на разных адсорбентах изотермы Ленгмюра схожи по типу, по всей видимости, в данном случае наблюдается физическая (обратимая) адсорбция.

Проводились лабораторные исследования в статических условиях с использованием герметичной камеры.

Изучены зависимости величин адсорбции гексана, гептана, бензола и метилциклогексана на поверхности экспериментальной модифицированной графитированной термической сажи от времени адсорбции. Результаты приведены на Рисунке 3.19.



*а – гексан; б – нонадекан; в – бензол; г – метилциклогексан*

Рисунок 3.19 – Изотермы адсорбции гексана на поверхности модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной сажи во времени

Адсорбция (мкг/г) увеличивается в ряду гексан (8,69) > нонадекан (9,25) > бензол > (11,64) > метилциклогексан (11,89). По степени извлечения данных адсорбатов можно говорить о том, что на поверхности ГТС, модифицированной фуллереном  $C_{60}$ , полностью адсорбируются и десорбируются все модельные адсорбаты.

По результатам эксперимента видно, что скорость (тангенс угла) уменьшается, а адсорбция увеличивается и в конце выходит на предел (насыщение), наблюдается образование насыщенного монослоя. Далее провели эксперимент соответствия нашей модели экспериментальным данным. Получили линейную зависимость изотермы адсорбции гексана (Рисунок 3.20) с коэффициентом корреляции 0,98-0,99, это свидетельствует о том, что наша математическая модель (3.2) адекватно описывает экспериментальные данные временной зависимости адсорбции (Таблица 3.12).

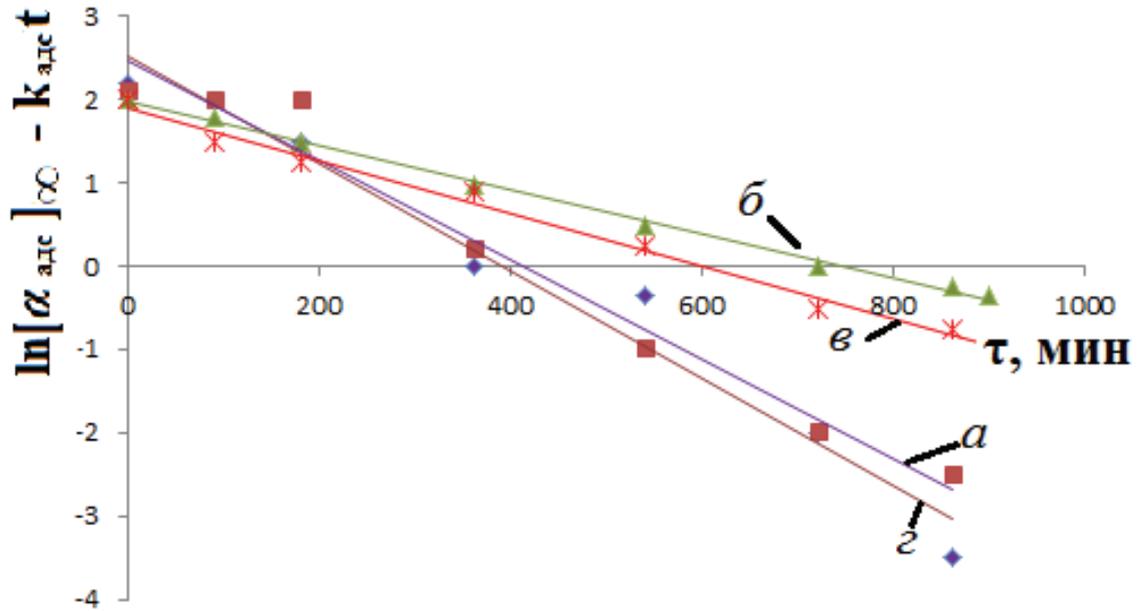


Рисунок 3.20 – Линейный вид изотермы адсорбции

Экспериментально показано, что теория Ленгмюра работает для разных углеводородов, для смесей, причем с разным числом компонентов.

Впервые предложена и подтверждена математическая модель (3.2) для описания временной зависимости величины адсорбции, что доказывает адекватность данной модели, коэффициент корреляции 0,98–0,99.

На характер изотерм адсорбции в большей мере влияет химическая природа поверхности адсорбента и адсорбата [50]. Следует отметить, что экспериментальный адсорбент, модифицированный фуллереном  $C_{60}$ , адсорбировал углеводороды с большей степенью, чем промышленные аналоги.

Таблица 3.12 – Константы адсорбции некоторых адсорбентов

Адсорбат	$k_{адс}, \text{мин}^{-1}$	$\ln \alpha_{\infty}$	$R^2$
Гексан	1,40	2,11	0,98
Нонадекан	2,00	2,22	0,99
Бензол	3,82	2,42	0,99
Метилциклогексан	4,34	2,52	0,98

Возможно, что фуллерен увеличивает адсорбционную емкость и улучшает кинетику процесса адсорбции при модифицировании поверхности

углеродного адсорбента. При этом известно, что молекула фуллерена, из-за особенности своего строения, характеризуется значительным перераспределением электронной плотности, благодаря чему введение фуллерена способно привести к перераспределению заряда на поверхности адсорбента и усилить взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом, что приведет к увеличению поглотительной способности материалов.

Таким образом, предлагаемая математическая модель адсорбции (3.2) применима к различным адсорбатам  $C_6-C_{19}$ , о чем свидетельствует линейная зависимость с высоким коэффициентом корреляции  $R^2 - 0,99$ .

### **3.3 Адсорбция углеводородов нефти и нефтяных фракций на поверхности модифицированной фуллереном $C_{60}$ графитированной термической сажи**

Как правило, состав нефтей и нефтяных фракций, в том числе нефтешламов, характеризуется сложным многокомпонентным углеводородным составом. Анализ нефтей и нефтешламов, содержащих тяжелые углеводороды обычно осуществляется методом жидкостной-адсорбционной хроматографии с определением только групп углеводородов.

В качестве такого примера, изучили углеводородный состав нефтешлама Усинского месторождения с применением жидкостно-адсорбционной хроматографии. Это позволило разделить тяжелые нефтепродукты на 7 групп, результаты исследования представлены в Таблице 3.13 [153].

Следует отметить, что смолы I состоят из растворимых углеводородов в бензоле, а смолы II – растворимых в спирто-бензольной смеси. Содержание асфальтенов достигает до 5% мас. В образце содержится больше парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов. Состав нефтяного остатка представлен углеводородной частью – порядка 80%, причем наибольшее содержание в них смол (от 25 до 40 %), парафино-нафтеновых (от 18 до 30 %), тяжелых ароматических углеводородов (от 16 до 20 %).

Таблица 3.13 – Результаты определения группового химического состава нефтяного шлама методом жидкостно-адсорбционной хроматографии

Группы углеводородов	Содержание, % мас.
Парафино-нафтеновая	30,0
Легкая ароматика	10,0
Средняя ароматика	10,1
Тяжелая ароматика	20,0
Смолы I	12,0
Смолы II	13,0
Асфальтены	4,9

Говоря об анализе нефти, следует отметить сложность подготовки проб, что объясняется многокомпонентным составом. Нельзя не отметить ограничение в определении углеводородного состава нефти, которое связано с наличием в образцах нефти смол и асфальтенов, эти соединения необратимо адсорбируются на капиллярных колонках. В этой связи провели исследование с применением метода пассивной адсорбции углеводородов Усинской нефти на поверхности модифицированного адсорбента без предварительно выделенных фракций для хроматографического анализа.

Пассивную адсорбцию углеводородов из нефти осуществляли в герметичной камере, в течение 2 мин. Площадь хроматографического пика (%) пропорциональна концентрации адсорбата. Результаты эксперимента приведены в Таблице 3.14 [147, 152].

По результатам анализа путем пассивной адсорбции на комбинированном адсорбенте определены соединения различных классов. В составе присутствуют алканы, нафтены и моноциклические ароматические углеводороды. Из полученных данных видно, что в алканах преобладают (площадь пика, %) гексан 4,33 и тридеккан 7,12, в изоалканах 2,2-диметилгексан до 8,80%, в аренах *m,n*-ксилол до 16,88% – данные соединения проявляются единым пиком на хроматограмме, в нафтенах циклогексан до 12,72%. Результаты подтверждаются масс-хроматограммой (Рисунок 3.21).



Таблица 3.14 – Углеводородный состав нефти Усинского месторождения

Адсорбат	Площадь пика, %	Число атомов углерода
1	2	3
<i>Алканы</i>		
Гексан	4,33	$C_5-C_{20}$
Гептан	3,77	
Октан	3,76	
Гексадекан	4,04	
Тридекан	7,12	
Нонадекан	2,64	
Фитан	1,31	
<i>Изоалканы</i>		
Изопентан	5,08	$C_5-C_{16}$
2-Метилгексан	1,70	
2,3-Диметилбутан	1,10	
2-Метилпентан	8,50	
Изогексан	1,93	
2,2-Диметилпентан	6,04	$C_7-C_{10}$
2,4-Диметилпентан	2,00	
2,3-Диметилпентан	1,35	
3-Метилгексан	1,90	
1,1-Диметилциклопентан	1,32	
1,3-Диметилциклопентан	3,06	
1,2-Диметилциклопентан	3,03	
2,2-Диметилгексан	8,80	
2,4-Диметилгексан	6,04	
Октен-1	1,35	
2,3-Диметилгексан	1,54	
2-Метилгептан	3,96	
4- Метилгептан	4,98	
3-Этилгексан	1,70	
2,4-Диметил-1-децен	1,30	
2,4-Диметилгептан	1,52	
2,6-Диметилгептан	7,84	
2,5-Диметилгептан	2,25	
3-Этилгептан	3,53	
2,6-Диметил-2-октен	2,63	
3,5,5-Триметилгексен	1,00	
4-Метилдекан	2,07	
1-Хлоргексадекан	2,35	
<i>Арены</i>		
Толуол	2,04	

1	2	3
<i>m,n</i> -Ксилол	16,88	C <sub>7</sub> –C <sub>10</sub>
2-Метилнафталин	4,53	
Нафталин	8,76	
1-Метилнафталин	3,43	
<i>Нафтенy</i>		
Метилциклопентан	9,37	C <sub>6</sub> –C <sub>10</sub>
Циклогексан	12,72	
Изопропилциклобутан	2,84	
Метилциклогексан	6,42	
Этилциклопентан	1,87	
<i>транс,цис</i> -1,2,3-Триметилциклопентан	1,78	
1- <i>транс</i> -2, <i>цис</i> -4-Триметилциклопентан	1,42	
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	7,01	
<i>транс</i> -1-Этил-3-Метилциклопентан	7,55	
1,2,3-Триметилциклогексан	5,98	
<i>цис</i> -1,4-Диметилциклогексан	2,03	
Изопропилциклопентан	1,41	
Пропилциклопентан	9,22	
Этилциклогексан	1,46	
2-Циклогексилбутан	3,19	
1,2,3-Триметилциклогексан	5,03	
<i>транс</i> -1,2-Диэтилциклопентан	8,95	
1-Этил-4-Метилциклогексан	8,32	
1,2,4-Триметилциклогексан	4,14	
1,2-Диметилциклооктан	2,70	
Метилциклогептан	1,55	
3-Бутилциклогексан	2,47	
Бутилциклогексан	1,46	
1,2-Дибутилциклопропан	2,92	
Пентилциклогексан	1,69	
2,2- Диметилциклогексан	5,24	
1,1,3-Триметилциклогексан	1,85	

Образец характеризуется содержанием легких углеводородов C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>, средних C<sub>7</sub>–C<sub>16</sub> и тяжелых C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub>. В целом опытный образец адсорбента – модифицированная фуллереном C<sub>60</sub> графитированная термическая сажа позволил адсорбировать широкий диапазон соединений от C<sub>5</sub> до C<sub>20</sub>, и может рекомендовать себя для геохимической съемки в реальных полевых условиях.

### Выводы по главе 3

1. Разработан качественный и количественный состав опытного образца комбинированного и модифицированного адсорбентов в составе модуль-сорберов.

2. Данные, полученные с помощью идентификации методом газовой хромато-масс-спектрометрии на адсорбенте Карбограф показали, что н-гексан адсорбирован до 5,86 мкг/г, *o*-ксилол до 5,88 мкг/г и тетрадекан до 6,64 мкг/г, также адсорбировано небольшое количество тяжелых углеводородов: октадекан 2,63 мкг/г и нонадекан до 2,52 мкг/г. На адсорбенте Тенакс преобладает этилбензол до 9,40 мкг/г, ундекан до 7,35 мкг/г, нафталин до 6,45 мкг/г, небольшое количество тетрадекана до 1,05 мкг/г и нонадекана до 1,30 мкг/г. Модифицированный фуллереном углеродный адсорбент позволил адсорбировать из нефти тяжелые углеводороды, такие как октадекан, и нонадекан, фитан. Полученные данные показали, что в алканах преобладают гексан 4,33% и тридеккан 7,12%, в изоалканах 2,2-диметилгексан до 8,80%, в аренах *m,n*-ксилол до 16,88% – данные соединения проявляются единым пиком на хроматограмме, в нафтенах циклогексан до 12,72%. Увеличение вводимой концентрации адсорбатов в герметичной камере не совсем корректно, поскольку происходит уширение пиков и увеличивается нагрузка на масс-спектрометрический детектор.

3. Модифицированная фуллереном  $C_{60}$  графитированная термическая сажа, адсорбировала нонадекан с большей степенью, чем промышленные аналоги. Это возможно связано с тем, что фуллерен увеличивает адсорбционную емкость и улучшает кинетику процесса адсорбции при модифицировании поверхности углеродного адсорбента.

4. Экспериментально доказано, что удельная площадь модифицированного адсорбента 137,6 м<sup>2</sup>/г составе модуль-сорбера обеспечивает необходимую идентификацию широкого спектра углеводородов для последующей геохимической оценки.

5. Адсорбция, мкг/г увеличивается в ряду гексан (8,69) > нонадекан (9,25) > бензол > (11,64) > метилциклогексан (11,89). По степени извлечения данных адсорбатов можно говорить о том, что на поверхности модифицированной фуллереном  $C_{60}$ , полностью адсорбируются и десорбируются все модельные адсорбаты. Линейный вид изотермы адсорбции с коэффициентом корреляции 0,98 свидетельствует о том, что предложенная математическая модель (3.2) адекватно описывает временные зависимости адсорбции.

## ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МОДУЛЬ-СОРБЕРОВ В АНАЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub> НЕФТИ

### 4.1 Применение модуль-сорберов в экологическом мониторинге окружающей среды при определении углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub> нефти

Для апробации модифицированного фуллереном C<sub>60</sub> углеродного адсорбента в составе модуль-сорбера провели полевые испытания на площадках промышленной зоны и экологической зоны г. Уфы; также полевые испытания осуществлялись на лицензионном участке, в радиусе 30 м от проекции забоя скважины с расстоянием по периметру между точками отбора 10 м.

Были подготовлены экспериментальные образцы в количестве 100 штук; 30- Тенакс, 30- Карбограф, 30-комбинированный – Тенакс:Карбограф – 1:1, 10-графитированная термическая сажа, модифицированная фуллереном C<sub>60</sub>.

Полученные образцы модуль-сорберов анализировались газовой хромато-масс-спектрометрией с предварительной термодесорбцией. Пассивную адсорбцию углеводородов почвенно-грунтовых газов (от C<sub>5</sub> до C<sub>19</sub>) с применением модуль-сорберов.

На исследуемом участке промышленной зоны г. Уфы проводили апробацию экспериментального модифицированного адсорбента в составе модуль-сорбера. Результаты испытаний приведены в Таблице 4.1.

Полученные данные анализа пассивной адсорбции углеводородов с использованием модифицированного адсорбента на исследуемом участке промзоны г. Уфы определены соединения: алканы, изоалканы, альдегиды, арены, кетоны, что свидетельствует о «вкладе» углеводородов не только нефтеперерабатывающих предприятий, но и нефтехимических производств.

Результаты подтверждаются масс-спектром (Рисунок 4.1). В аренах преобладает 1,4-диметил-изобутилбензол, в алканах преобладает *n*-тридекан, в изоалканах преобладает 3-метилгептан.

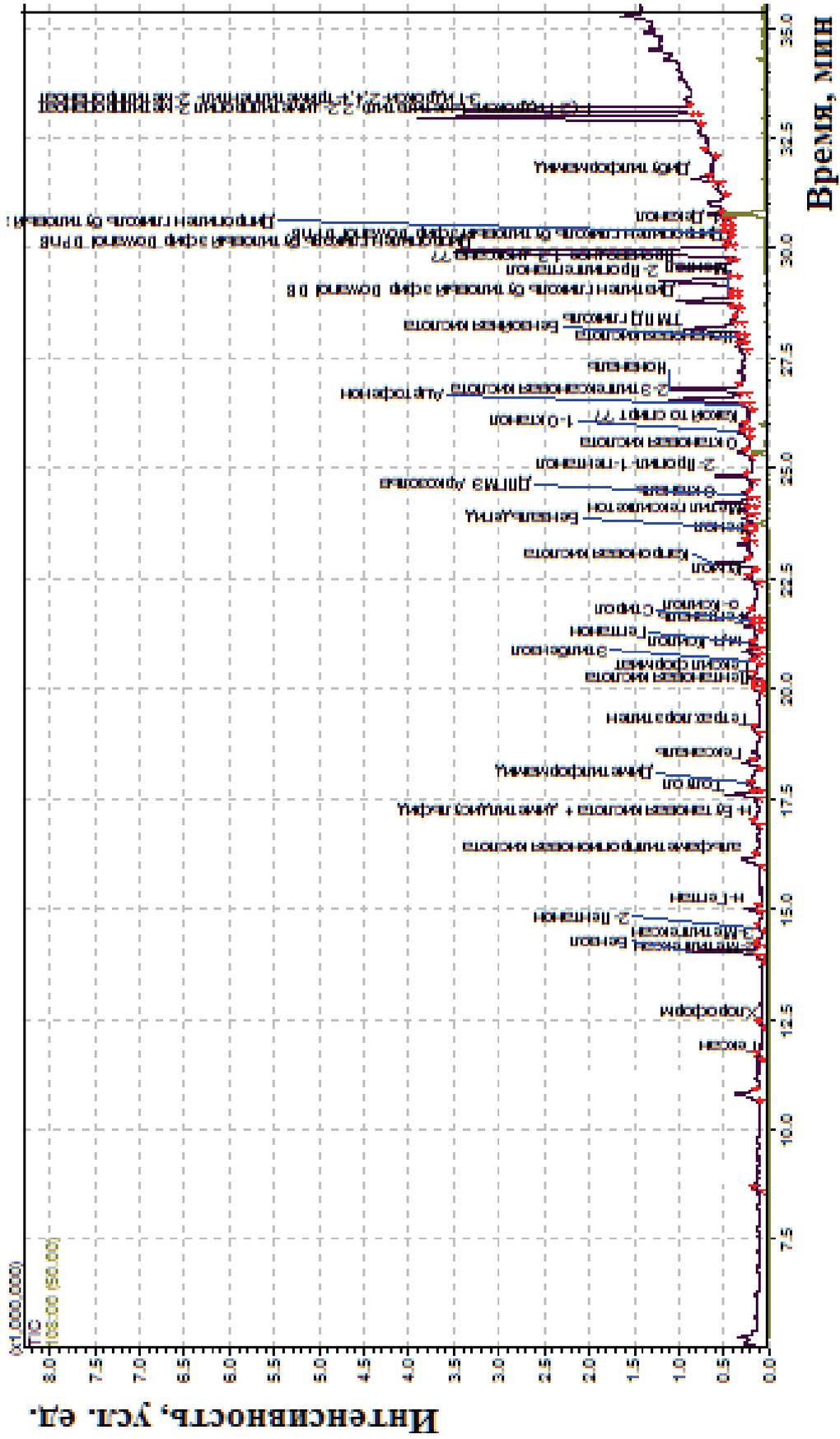


Рисунок 4.1 – Масс-спектр апробации экспериментального модифицированного адсорбента на исследуемом участке промзоны г. Уфы

Таблица 4.1 – Результаты адсорбции на модифицированной фуллереном C<sub>60</sub> графитированной термической сажи в промышленной зоне г. Уфы

Адсорбат	Площадь пика, %	Число атомов углерода
1	2	3
<i>Арены</i>		
Бензол	3,15	C <sub>6</sub> –C <sub>12</sub>
Толуол	1,28	
<i>m,n</i> -Ксилол	0,61	
<i>o</i> -Ксилол	1,01	
Стирол	0,42	
Кумол	0,39	
<i>n</i> -Пропилбензол	2,04	
1-Этил-3-Метилбензол	0,04	
1,2,4-Триметилбензол	0,29	
1,2,3-Триметилбензол	0,43	
1,3-Метилизопропилбензол	0,64	
1,4-Метилизопропилбензол	1,54	
1,2-Метилизопропилбензол	0,63	
1,3-Диэтилбензол	0,58	
Бутилбензол	0,47	
1,2-Диэтилбензол	0,27	
1-Декагидронафталин	0,36	
1,2-Метилпропилбензол	3,28	
1,4-Диметил-2-Этилбензол	3,34	
1,3-Диметил-4-Этилбензол	0,26	
1,2-Диметил-4-Этилбензол	3,20	
1,2-Диметил-2-Этилбензол	22,40	
1,4-Диметил-Изобутилбензол	1,25	
1,2-Диэтилизопропилбензол	1,28	
1,4-Диэтилизопропилбензол	1,12	
<i>Изоалканы</i>		
2-Метилгексан	1,29	C <sub>7</sub> –C <sub>9</sub>
3-Метилгептан	1,30	
2-Метилоктан	1,27	
3-Этилнонан	1,24	
<i>Алканы</i>		
Гексан	1,21	C <sub>6</sub> –C <sub>14</sub>
Гептан	1,46	
Октан	1,24	
Декан	2,71	

1	2	3
Ундекан	2,20	C <sub>6</sub> -C <sub>14</sub>
Тридекан	12,42	
Тетрадекан	12,38	
<i>Альдегиды</i>		
Гексаналь	1,61	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>
Гептаналь	1,48	
<i>Кетоны</i>		
Ацетон	1,23	C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub>
2-Пентанон	1,14	
Гептанон	1,43	

Далее проводили апробацию экспериментального модифицированного адсорбента на исследуемом участке экологической зоны. Результаты испытаний приведены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты апробации экспериментального модифицированного адсорбента на площадке экологической зоны

Адсорбат	Площадь пика, %	Число атомов углерода
1	2	3
<i>Алканы</i>		
Гексан	4,65	C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>
Гептан	4,63	
Октан	4,66	
Ундекан	4,73	
Нонан	4,76	
Додекан	6,40	
<i>Изоалканы</i>		
Диметилциклогексан	4,54	C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub>
2,5-Диметилгептан	4,56	
1,3-Диметилгептан	3,31	
<i>Арены</i>		
Бензол	4,55	C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>
Толуол	4,86	
Ксилол	4,84	
<i>Кетоны</i>		
2-Бутанон	4,4	C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>
2-Пентанон	6,91	
Ацетофенон	5,49	

1	2	3
<i>Альдегиды</i>		
Бутаналь	4,10	$C_4-C_{10}$
Пентаналь	4,37	
Гептаналь	4,87	
Октаналь	5,31	
Нонаналь	5,28	
Деканаль	6,24	
Бензальдегид	5,35	
<i>Спирты</i>		
1-Гептанол	4,7	$C_7-C_{10}$
Нонанол	5,78	
2-Пропилгептанол	5,15	

На исследуемой площадке экологической зоны в составе присутствуют алканы, изоалканы, арены, альдегиды, кетоны, спирты.

Результаты подтверждаются масс-хроматограммой (Рисунок 4.2).

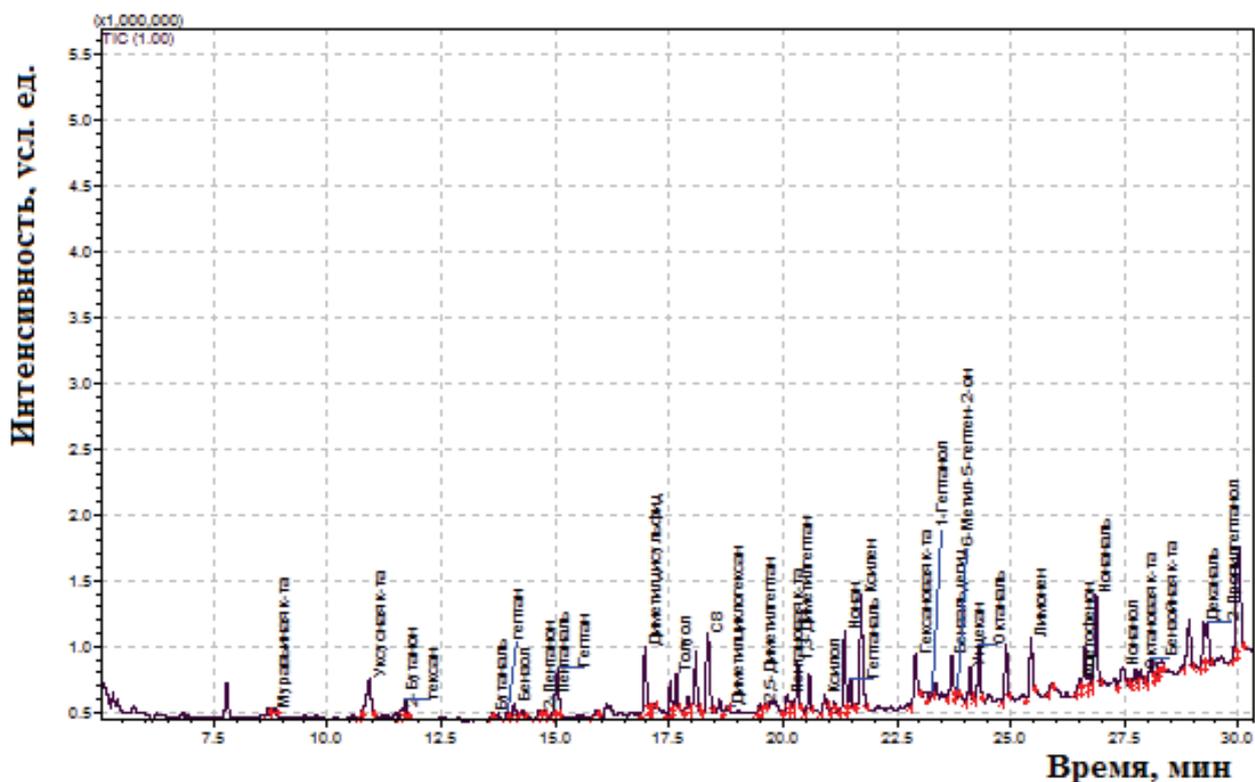


Рисунок 4.2 – Масс-спектр апробации экспериментального модифицированного адсорбента на исследуемом участке на площадке экологической зоны

Полученные данные детектирования показывают, что в аренах преобладает толуол – 4,86%, в алканах – додекан – 6,4%, в изоалканах – 2,5-диметилгептан 4,56%, в кетонах – 2-пентанон 6,91%, в альдегидах – деканаль 6,24%, в спиртах – нонанол 5,78%, что характеризует присутствие в газовой смеси почвогрунта продуктов разложения древесины.

#### **4.2 Сравнительная характеристика модуль-сорберов в анализе углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub> нефти для определения нефтегазоносности недр**

Испытания опытного образца модуль-сорбера с модифицированным адсорбентом в его составе, а также промышленных аналогов модуль-сорберов осуществляли в условиях реальной геохимической съемки на кустах нефтяных скважин (сухих и продуктивных) лицензионного участка. Модуль-сорберы с модифицированным и комбинированным адсорбентом в количестве 20 штук, соответственно, устанавливали на участке по равномерной сетке точек забоя с шагом 500 м между точками на глубину 700 мм, остальные 30 такие же модуль-сорберы располагали по 15 штук вокруг кустов сухой и продуктивной нефтяных скважин в радиусе 30 м от куста с шагом 10 м между модуль-сорберами. Экспозиция составила от 14 до 21 дня. Наряду с опытными модуль-сорберами использовали промышленные аналоги – 10 шт. «Markes Int.» (адсорбент Тенакс) и – 20 шт. «Radiello» (адсорбент Карбограф). В каждую группу анализируемых полевых модуль-сорберов входили контрольные модуль-сорберы: а) модуль-сорберы, вывозившиеся на лицензионный участок, но не установленные (trip); б) модуль-сорберы, изготовленные в той же партии, но не покидавшие лабораторию (laboratory); в) модуль-сорберы, контролирующие технические условия состояния анализирующего оборудования (method, instrument).

Координаты точек забоя модуль-сорберов приведены в Таблицах 4.3–4.5.

Таблица 4.3 – Координаты точек забоя модуль сорберов

№п/п	Координаты угловых точек объекта						дни
	северная широта			восточная долгота			
точка забоя	градусы	минуты	секунды	градусы	минуты	секунды	
1	2	3	4	5	6	7	8
203	54	35	41,40	53	50	16,10	21
189	54	35	56,30	53	50	28,70	21
460	54	36	3,20	53	50	3,90	21
459	54	35	48,90	53	49	50,20	21
182	54	36	2,90	53	49	12,10	21
СКВ7	54	36	2,50	53	49	12,30	21
СКВ7	54	36	2,20	53	49	11,40	21
СКВ7	54	36	3,00	53	49	9,70	21
СКВ7	54	36	3,60	53	49	10,00	21
СКВ7	54	36	3,20	53	49	11,00	21
СКВ7	54	35	41,20	53	49	16,60	21
СКВ7	54	35	26,40	53	49	2,10	21
106	54	36	11,40	53	49	39,30	21
113	54	36	19,80	53	49	10,90	21
458	54	36	25,20	53	49	52,50	21
457	54	36	30,00	53	48	41,80	21
472	54	36	30,60	53	48	41,70	21
СКВ28	54	36	32,60	53	48	42,80	21
СКВ28	54	36	30,40	53	48	42,80	21
СКВ28	54	36	29,20	53	48	43,90	21
СКВ28	54	36	28,90	53	48	23,50	21
СКВ28	54	36	29,20	53	48	41,30	21
СКВ28	54	36	29,80	53	48	42,00	21
СКВ28	54	36	47,00	53	49	40,30	21
328	54	37	8,80	53	49	28,30	21
132	54	37	26,80	53	49	29,10	21
125	54	37	52,60	53	49	35,90	21
130	54	38	19,40	53	52	37,20	21
330	54	38	27,00	53	52	12,80	21
337	54	38	34,10	53	51	47,50	21
344	54	38	40,30	53	51	22,80	21
216	54	38	40,30	53	51	22,80	21
223	54	38	55,70	53	50	30,30	21
230	54	39	5,50	53	50	6,80	21

1	2	3	4	5	6	7	8
237	54	39	12,90	53	49	43,20	21
244	54	40	9,70	53	49	29,90	21
236	54	39	40,00	53	49	41,20	21
214	54	39	32,90	53	50	3,90	21
221	54	39	47,00	53	50	47,60	21
233	54	39	39,30	53	51	9,20	21
226	54	39	31,70	53	51	35,70	21
219	54	39	24,10	53	52	24,30	21
212	54	39	17,80	53	52	24,30	21
241	54	39	10,80	53	52	51,10	21
234	54	38	55,80	53	53	8,20	21
220	54	38	49,40	53	52	33,30	21
227	54	39	3,00	53	51	41,60	21
213	54	39	9,80	53	51	18,50	21
242	54	39	17,10	53	50	52,90	21
235	54	39	25,40	53	50	28,70	21

Таблица 4.4 – Координаты точек забоя модуль-сорберов №18-24 возле сухой скважины №28

№ модуль- сорбера	Координаты угловых точек объекта					
	северная широта			восточная долгота		
	градусы	минуты	секунды	градусы	минуты	секунды
18	54	36	32,6	53	48	42,8
19	54	36	30,4	53	48	42,8
20	54	36	29,2	53	48	43,9
21	54	36	28,9	53	48	23,5
22	54	36	29,2	53	48	41,3
23	54	36	29,8	53	48	42,0
24	54	36	47,0	53	49	40,3

Все модуль-сорберы подверглись лабораторным исследованиям для идентификации адсорбированных углеводородных соединений. Результаты испытаний опытного образца модуль-сорбера на экспериментальном модифицированном фуллереном C<sub>60</sub> адсорбенте в условиях реальной геохимической съемки на лицензионной площадке представлены в Таблице 4.6.

Таблица 4.5 – Координаты точек забоя модуль-сорберов №6-12 возле продуктивной скважины №7

№ модуль-сорбера	Координаты угловых точек объекта					
	северная широта			восточная долгота		
	градусы	минуты	секунды	градусы	минуты	секунды
6	54	36	2,5	53	49	12,3
7	54	36	2,2	53	49	11,4
8	54	36	3,0	53	49	9,7
9	54	36	3,6	53	49	10,0
10	54	36	3,2	53	49	11,0
11	54	35	41,2	53	49	16,6
12	54	35	26,4	53	49	2,1

На основании результатов хромато-масс-спектрометрического исследования пассивной адсорбции углеводородов в почвогрунте идентифицирован спектр углеводородов от C<sub>5</sub> до C<sub>19</sub>. В составе присутствуют алканы, арены, циклические соединения, альдегиды, спирты, а также побочные продукты и другие соединения.

Таблица 4.6 – Результаты испытаний опытного образца модуль-сорбера на экспериментальном модифицированном адсорбенте в условиях реальной геохимической съемки

Адсорбат	Площадь пика, %	Число атомов углерода
1	2	3
<i>Алканы</i>		
Пентан	4,30	C <sub>5</sub> –C <sub>19</sub>
Гептан	3,77	
Октан	3,76	
Нонан	4,04	
Тридекан	7,12	
Нонадекан	2,64	
<i>Побочные продукты и другие соединения</i>		
2-Метил-4-этилгексан	5,80	C <sub>5</sub> –C <sub>16</sub>
2,6-Диметилгептан	1,27	
2-Метилпропаналь	1,31	
2-Метил-2-пропеналь	3,95	
2-Метил-2-пентен	1,93	

1	2	3
2,4-Диметил-2-пентен	6,40	C <sub>5</sub> -C <sub>16</sub>
2,4-Диметил-1,4-пентадиен	2,00	
2-Метил-4-этилгексан	1,35	
2,6-Диметилгептан	1,89	
1,1-Диметилциклопентан	1,20	
1,3- Диметилциклопентан	3,60	
1,2- Диметилциклопентан	3,30	
2,2- Диметилгексан	8,00	
2,4-Диметилгексан	6,40	
1-Октен	1,50	
2,3- Диметилгексан	1,40	
2-Метилгептан	3,60	
4- Метилгептан	4,80	
3-Этилгексан	1,00	
2,4-Диметил-1-Децен	1,00	
2,4-Диметилгептан	1,20	
2,6- Диметилгептан	7,40	
2,5- Диметилгептан	2,50	
3-Этилгептан	3,30	
2,6-Диметил-2-Октен	2,30	
3,5,5-Триметилгексен	1,00	
4-Метилдекан	2,70	
1-Хлор-Гекадекан	2,50	
<i>Арены</i>		
<i>m</i> -Ксилол	2,40	C <sub>7</sub> -C <sub>10</sub>
<i>n</i> -Ксилол	1,80	
2-Метилнафталин	4,30	
Нафталин	8,60	
1-Метилнафталин	3,30	
Октагидроинден	5,00	
<i>Циклические Соединения</i>		
Циклогексан	1,20	C <sub>6</sub> -H <sub>10</sub>
Изопропилциклобутан	2,40	
Метилциклогексан	6,42	
Этилциклопентан	1,87	
Изопропилциклопентан	1,41	
Пропилциклопентан	9,22	

1	2	3
Этилциклогексан	1,46	C <sub>6</sub> –H <sub>10</sub>
2-Циклогексилбутан	3,19	
1,2,3-Триметилциклогексан	5,03	
Транс-1,2-диэтилциклопентан	8,95	
1-Этил-4-метилциклогексан	8,32	
1,2,4-Триметилциклогексан	4,14	
1,2-Диметилциклооктан	2,50	
Метилциклопентан	1,65	
3-Бутилциклогексан	2,70	
Бутилциклогексан	1,60	
1,2-Дибутилциклопропан	2,92	
Пентилциклогексан	1,69	
2,2- Диметилциклогексан	5,24	
1,1,3-Триметилциклогексан	1,85	
<i>Альдегиды, Спирты</i>		
2-Этил-Гексаналь	2,60	C <sub>8</sub> –C <sub>12</sub>
2-Бутил-1-октанол	1,07	
2-Изопропил-5-метил-1-гептанол	1,61	

Масс-хроматограмма испытаний опытного образца модуль-сорбера на экспериментальном модифицированном адсорбенте на площадке исследуемого лицензионного участка представлена на Рисунке 4.3.

Масс-хроматограмма характеризуется наличием характерных для нефтеносности соединений: изопентан, метилциклопентан, 2-метилгексан, циклогексан, гептан, 1-октен, *транс*-1,2-диэтилциклопентан, 2,6-диметилгептан, тридекан, гексадекан.

На основании результатов хромато-масс-спектрометрического исследования пассивной адсорбции углеводородов в почвогрунте лицензионного участка с применением модуль-сорберов идентифицирован широкий спектр углеводородов с использованием опытного образца модифицированного адсорбента в составе модуль-сорбера; с использованием Тенакс – 60–65 соединений и 50–58 соединений на Карбограф.

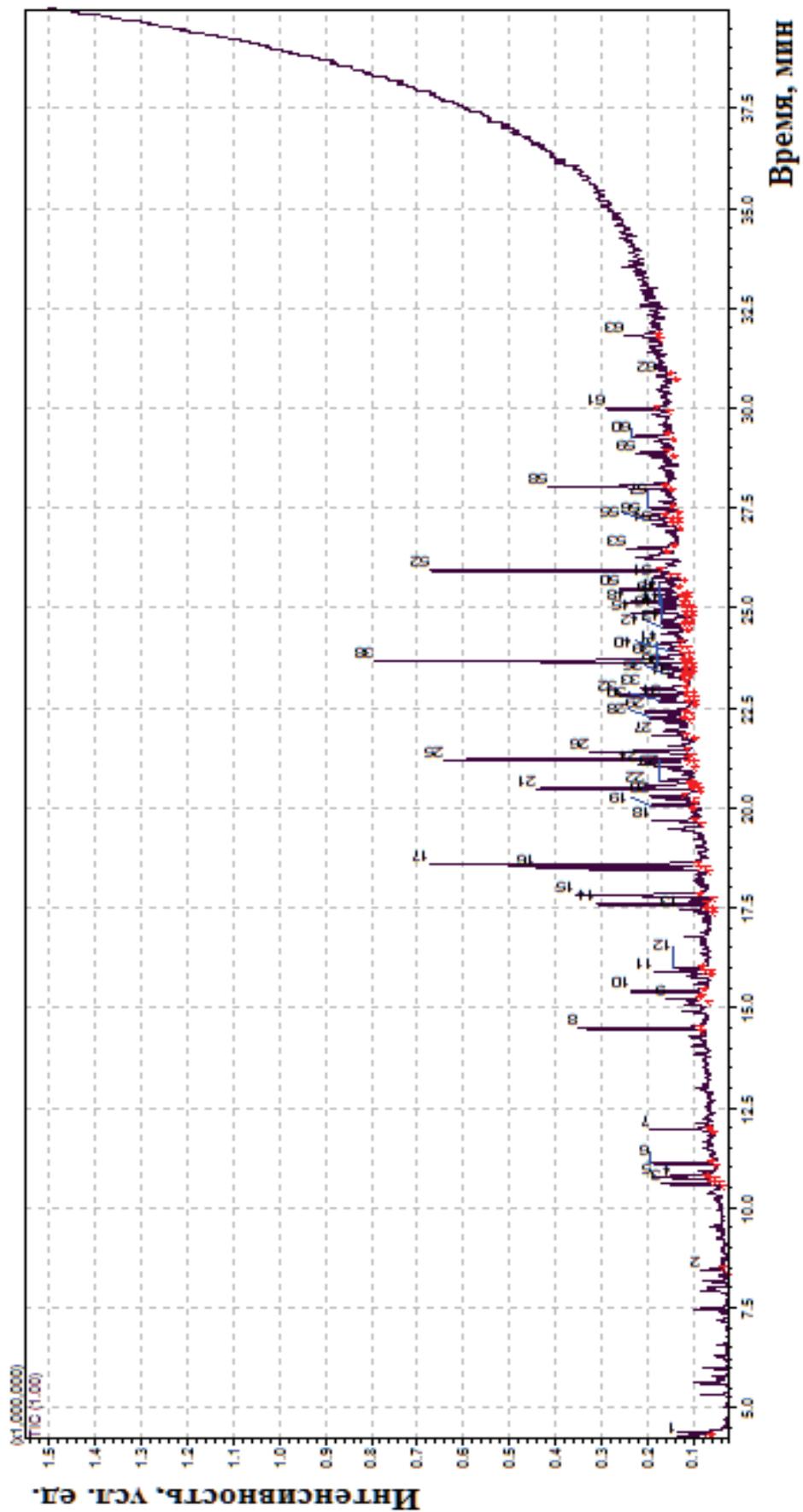


Рисунок 4.3 – Масс-хроматограмма испытаний опытного образца модуль-сорбера на экспериментальном модифицированном адсорбенте на лицензионном участке

При использовании всех 3-х видов конструкций модуль-сорберов выявлены соединения, характерные для нефтеносности (изопентан, метилциклопентан, 2-метилгексан, циклогексан, гептан, 1-октен, *транс*-1,2-диэтилциклопентан, 2,6-диметилгептан, тридекан, гексадекан) (Рисунок 4.4).

Данная точка забоя модуль-сорбера характеризуется наименьшими площадями хроматографических пиков по всем углеводородным соединениям – более 55, а также минимальным количеством соединений, отвечающих за нефтегазоносность (метилциклопентан, 2-метилгексан, циклогексан, гептан, 1-октен, *транс*-1,2-диэтилциклопентан, 2,6-диметилгептан, тридекан).

Масс-хроматограмма пассивной адсорбции углеводородов с использованием модуль-сорбера № 7 представлена на Рисунке 4.5.

Масс-хроматограмма характеризуется наличием соединений, характерных для нефтеносности: изопентан, метилциклопентан, 2-метилгексан, циклогексан, гептан, 1-октен, *транс*-1,2-диэтилциклопентан, 2,6-диметилгептан, тридекан, гексадекан.

На основании проведенных исследований получили большой массив данных, обработку которого целесообразно осуществлять с применением хемометрического подхода, посредством математических программ.

#### *4.2.1 Построение PLS-DA регрессионной модели для «нефтеносных» и «сухих» обучающих образцов*

В теории анализа многомерных хроматографических данных часто используют процедуры построения линейных дискриминантных функций (ЛДФ), обеспечивающих при определенных условиях минимум критерия средней вероятности ошибочной классификации. В данном методе проекция строится только по данным  $X$ . Значения откликов  $Y$  никак не учитываются. Обобщением метода является метод проекций на латентные структуры (PLS), который сейчас является перспективным методом многомерной калибровки, в котором проводится одновременная декомпозиция матриц  $X$  и  $Y$ .

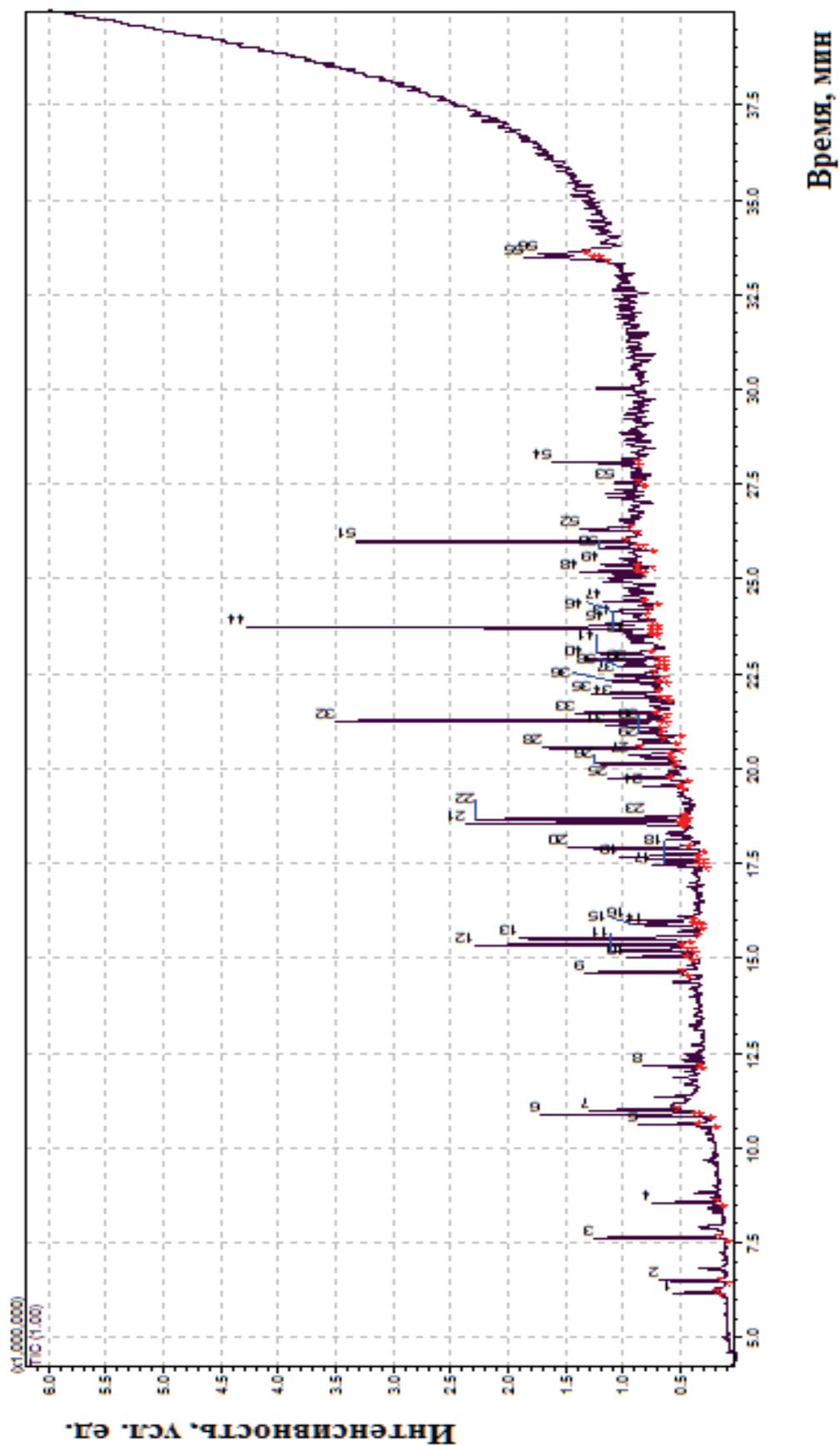


Рисунок 4.4 – Типичная масс-хроматограмма пассивной адсорбции УВ на модуль-сорбере № 19

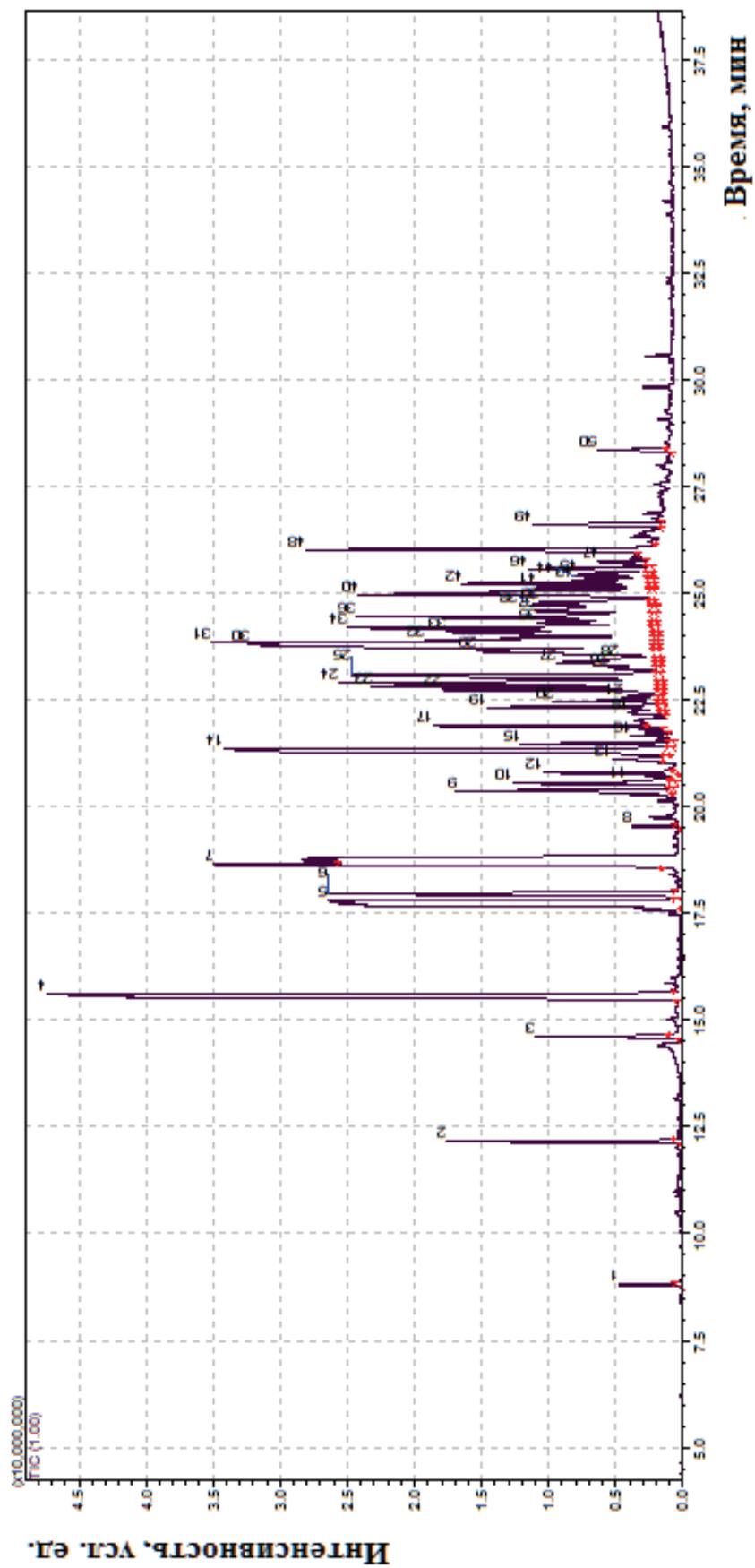


Рисунок 4.5 – Типичная масс-хроматограмма пассивной адсорбции УВ на модуль-сорбере № 7

Поэтому PLS декомпозиция гораздо лучше описывает сложные связи нелинейного характера. Как будет показано ниже, мы применили вариант дискриминантного анализа по методу проекции на латентные структуры – метод PLS-DA.

С помощью этой обучающей выборки «эталонных» модуль-сорберов устанавливали в неявном виде регрессионную функцию, связывающую отклики D и масс-спектральные сигналы (аналог градуировочной функции). В дальнейшем полученную градуировочную ПЛС-модель использовали для определения откликов модуль-сорберов тестовой выборки и классификации геологических объектов по показателям «OIL» (нефтегазоносный) и «DRY» (сухой).

Матрица данных включала 4000 значений интенсивности: [80 углеводородных соединений × 50 модуль-сорберов]. Предварительная обработка данных включала центрирование и нормирование. В качестве способов нормировки использовали нормировку каждого значения интенсивности на стандартное отклонение, рассчитанное по всем измеренным хроматографическим данным.

Вычисление центра моделей рассчитывали, как среднее положение в облаке данных:

$$\bar{x}_p = \frac{\sum_{i=1}^n x_{ip}}{n} \quad (4.1)$$

Цель центрирования и нормирования — придать одинаковый статистический вес переменным.

Результат ПЛС-ДА обработки массива данных трансформировали в карту вероятностей нахождения залежей нефти и газа для последующей геохимической оценки нефтегазоносности недр.

#### 4.2.2 Применение PLS-DA-анализа посредством программы «The Unscrambler» для обработки массива данных хромато-масс-спектрометрии

Для построения правил выбора территориальных объектов мы применили дискриминантный метод проекций на латентные структуры (ПЛС-ДА или по англ. PLS-DA – partial least squares) для обработки хромато-масс-спектрометрических данных, полученных с применением модифицированного углеродного адсорбента в составе модуль-сорберов.

Анализ хроматографических данных проводили в два этапа: первый – разведка данных по методу главных компонент, второй – построение регрессионной модели для распознавания нефтеносных объектов по методу проекции на латентные структуры. В работе использовали программное обеспечение The Unscrambler фирмы CAMO.

На этапе построения PLS-DA регрессионной модели для двух классов обучающих образцов (К), «нефтеносных» и «сухих» принадлежность каждого образца к соответствующему классу зашифровывается регрессионными уравнениями вида  $XB = D$ , где  $X$  — матрица исходных данных интенсивности (площади пиков  $N \times R$ ),  $B$  — матрица неизвестных коэффициентов ( $R \times 2$ ) и  $D$  — матрица регрессионных откликов ( $N \times K$ ), состоящая для обучающей выборки из единичек и нулей ( $N$  — общее число модуль-сорберов,  $R$  — количество углеводородных соединений. При построении матрицы  $D$  столбцы обозначают шифром соответствующего класса («нефтеносного» или «сухого»), а строки — шифром обучающего образца (номер модуль-сорбера). Для каждого обучающего образца единицы помещали в те ячейки столбца, к классу которого принадлежит нефтеносная скважина, нуль ставят в остальные ячейки строки образца «сухой» скважины.

Решение регрессионной задачи позволяет установить зависимости между хроматографическими данными и регрессионными откликами матрицы  $D$ , которые в дальнейшем используются для оценки нефтеносности территориальных объектов. При этом на этапе идентификации новых или

тестовых образцов рассчитывают значения регрессионных откликов и определяют по ним принадлежность образцов к соответствующим классам. Чем ближе значения регрессионных откликов тестируемых образцов к единице, тем с большей вероятностью они принадлежат к нефтеносным объектам. Диапазоны откликов обучающих выборок двух классов нефтегазоносных и сухих, соответственно,  $(0,9 \pm 0,3)$  и  $(0,2 \pm 0,1)$ , не пересекаются между собой и не затрагивают значение 0,5. Поэтому критерием классификации на «OIL» и «DRY» принят отклик 0,5 - если отклик D больше этого значения, то геологический объект нефтегазоносный, а если D меньше 0,5 – сухой (Рисунок 4.6).

А-кластер включает модуль-сорберы – «Markes int.» и опытный модифицированный (точки справа от центра). Данный кластер характеризуется наличием «реперных» соединений с большими площадями хроматографических пиков. Точка 19 «Markes int.» выпадает из области кластера и характеризуется большими площадями хроматографических пиков по всем углеводородным соединениям. Точки 6,11,12 – с применением опытного модифицированного (продуктивная скважина) характеризуются высокими значениями площадей хроматографических пиков «реперных» соединений.

Б-кластер включает модуль-сорберы «Radiello» и опытный комбинированный. Данный кластер характеризуется незначительным наличием реперных соединений и относится к кусту нефтяной скважины «сухого» типа (Рисунок 4.7). В кластере Б выделяются несколько модуль-сорберов «Radiello», здесь наблюдаются наименьшие площади пиков по всем углеводородным соединениям.

График счетов МГК-моделирования данных показывает наличие трех особых образцов – 18, 17, 27. Данные сорберы отличаются высокой концентрацией всех химических компонентов. Для последующего МГК-анализа особые точки (выбросы) устраняют из массива данных. После удаления получены следующие результаты (Рисунок 4.7).

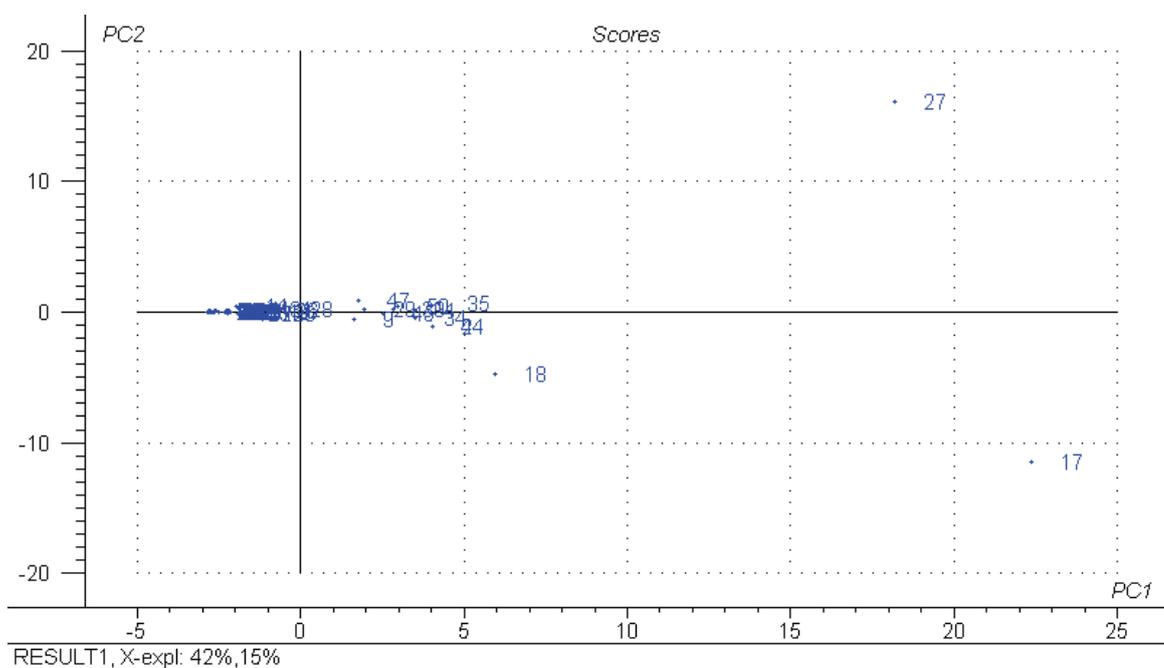


Рисунок 4.6 – График счетов МГК-моделирования  
для исследуемых модуль-сорберов

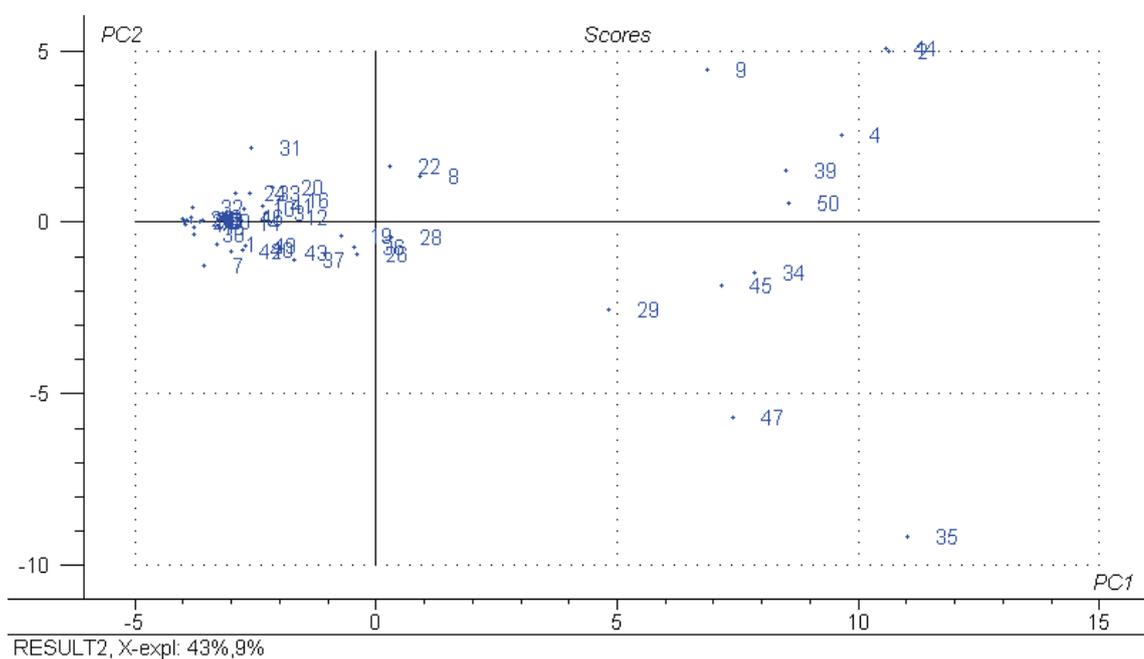


Рисунок 4.7 – Результаты МГК моделирования хроматограмм

Погрешность ПЛС-моделирования – RMSE не более 0,20 (Рисунок 4.8)

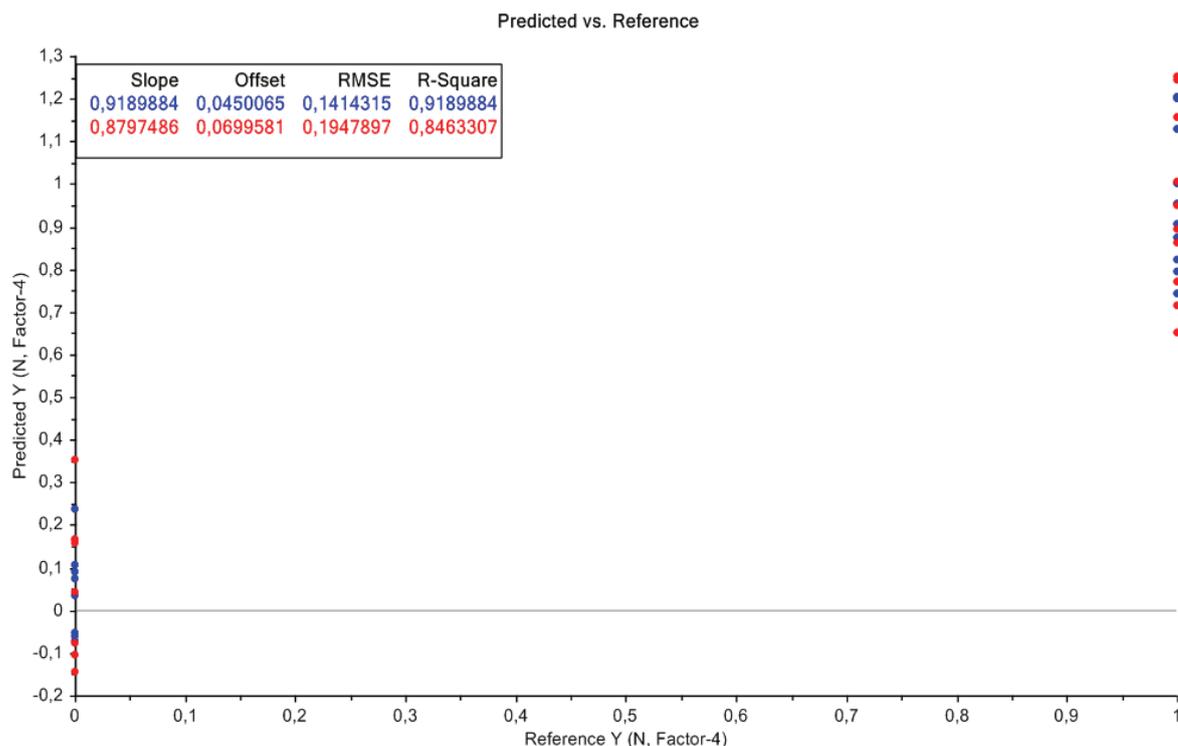


Рисунок 4.8 – Результаты ПЛС-моделирования по ХМС-данным обучающей выборке

Оптимальное число главных компонент – 4 с суммарной долей объясненной дисперсии 90%. Погрешность ПЛС-моделирования – RMSE не более 0,20.

Сформированные в результате дискриминантного анализа правила разбиения с высокой степенью достоверности (91%) позволили отнести модуль-сорберы, размещенные у известных объектов (скважин) нефте- и/или газосодержащих, к группам «OIL» и «DRY».

Согласно полученным результатам на данном участке 6 модуль-сорберов отнесены к группе «DRY» и 13 – к группе «OIL». Отличие от ранее полученных независимых результатов 5-ти точек, что составляет около 26%, и вполне может использоваться на геохимических участках с различной рельефной местностью.

#### 4.2.3 Применение программы «Surfer» для построения карты нефтегазоносности

Результат PLS-DA обработки массива данных трансформировали в карту вероятностей нахождения залежей нефти и газа для последующей геохимической оценки нефтегазоносности недр.

В качестве метода обработки данных для привязки точек к координатам местности и построения поверхности вероятности нефтеносности геологических полей использовали метод интерполяции посредством прямоугольной регулярной сетки. Такое представление называют моделью пространственной переменной (моделью поверхности). Расстояние между узлами сетки задают характерного размера изучаемого пространственного явления, а сама сетка полностью покрывает территорию исследования.

На основании полученных данных МГК моделирования была построена карта (не в фактическом масштабе) поверхности распределения вероятности модели обследования (Рисунок 4.9).

Карта иллюстрирует полученные с помощью математической программы Surfer 16 контурные поверхности значений вероятности, рассчитанных для точек забоя модуль-сорберов в количестве 50 штук.

Сформированные в результате дискриминатного анализа правила разбиения с высокой степенью достоверности (95%) позволили отнести сорберы, размещенные на данном участке, к группам «OIL» и «DRY». Высокие значения вероятности (зеленая область) указывают на месторождения в пределах исследуемой территории, имеющие качественную характеристику наличия нефтегазоносности (значения выше 0,5 по шкале).

Предложен новый хемометрический подход к классификации нефтяных участков по показателю нефтегазоносности D – «OIL» и «DRY» - с использованием ПЛС-дискриминантного анализа и ХМС.

Результаты, полученные с помощью программы Surfer, позволили определить в исследуемой области наличие, либо отсутствие нефтегазоносности пласта.

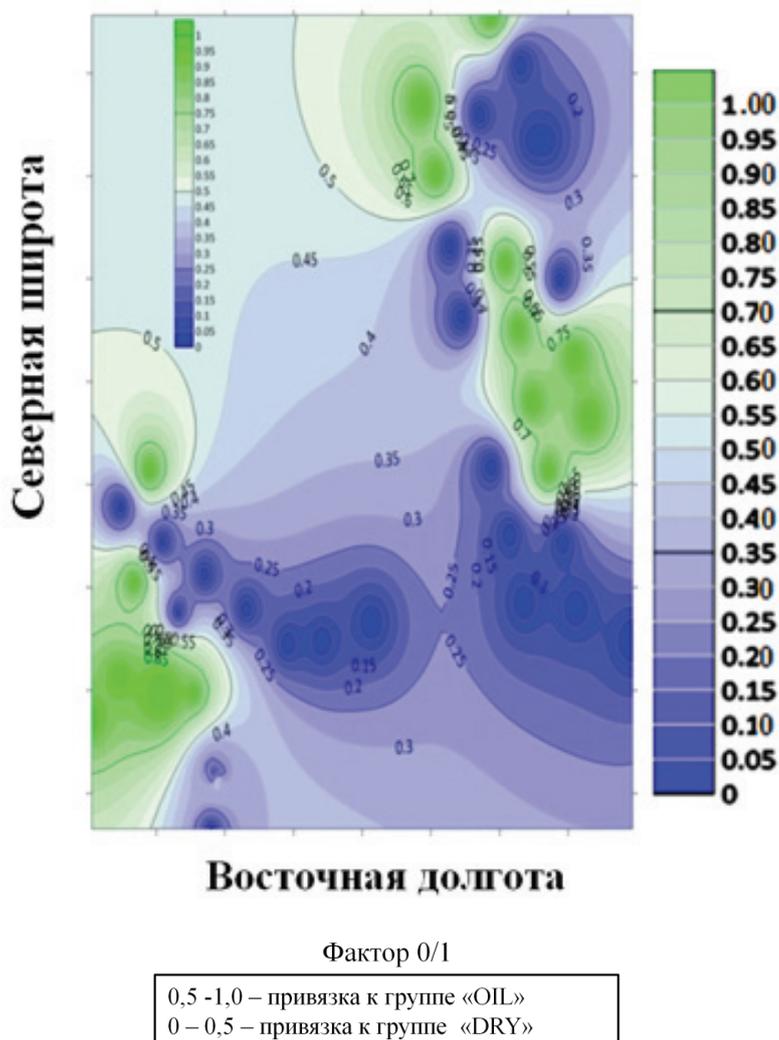


Рисунок 4.9 – Изображение модели поверхности распределения вероятности нефтегазоносности пласта

Согласно полученным данным аномально высокие значения вероятностей установлены в северной и юго-восточной части участка исследований, а также в пределах нескольких структур западной части участка исследований с ошибкой RMSE не более 0,20.

**Выводы по главе 4**

1. С использованием опытного образца модифицированного адсорбента в составе, разработанного модуль-сорбера идентифицирован широкий спектр углеводородов – до 80 соединений; с использованием адсорбента Тенакс – 60-65 соединений; а на адсорбенте Карбограф – 50-58 соединений. При использовании всех 3-х видов конструкций модуль-сорберов выявлены соединения, характерные для нефтеносности (изопентан, метилциклопентан, 2-метилгексан, циклогексан, гептан, 1-октен, транс-1,2-диэтилциклопентан, 2,6-диметилгептан, тридекан, гексадекан).

2. Проведены испытания опытного образца модуль-сорбера в условиях реальной геохимической съемки.

3. Проведен анализ многомерных данных массива данных хромато-масс-спектрометрии. Полученные результаты четко делятся на два особых кластера А и Б, отличающихся площадями пиков углеводородными соединениями по всем 50 точкам забоя модуль-сорберов. График счетов МГК-моделирования данных показывает наличие двух особых кластеров. Данные кластеры отличаются площадью пиков по всем углеводородным компонентам.

4. Построена карта поверхности распределения вероятности модели идентификации на нефть и газ исследуемого участка. Согласно полученным данным аномально высокие значения вероятностей установлены в северной и юго-восточной части участка исследований, а также в пределах нескольких структур западной части участка исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Усовершенствован метод пассивной адсорбции в анализе углеводородов нефти с применением новых адсорбентов и с обработкой данных хромато-масс-спектрометрии методом проекции на латентные структуры.

2. Впервые предложен способ модифицирования фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи (ГТС) с получением адсорбента в составе модуль-сорберов для анализа углеводородов ( $C_5$ – $C_{19}$ ) нефти; выявлены оптимальные условия: соотношение ГТС :  $C_{60} = 1 : 0,001$  % мас.,  $T = 25$  °C,  $\tau = 60$  мин.

3. Определены в лабораторных статических условиях физико-химические характеристики адсорбции модельных углеводородов, характерных для нефтеносности на различных адсорбентах. Для комбинированного и модифицированного адсорбента – величины адсорбции составили: 5,0–9,1 мкг/г (модельная смесь  $C_9H_{20}$ ,  $C_{19}H_{40}$ ); сорбционные емкости – 0,60–0,75 ( $C_{19}H_{40}$ ), соответственно. На основании анализа изотерм адсорбции индивидуальных углеводородов и модельных смесей, показано, что компоненты смеси углеводородов адсорбируются комбинированным и модифицированным адсорбентами менее интенсивно, чем каждое соединение в отдельности (примерно в 3,5 раза).

4. Предложена конструкция картриджа, состоящего из металлической сетки, внутри которой расположен опытный комбинированный или модифицированный адсорбент, находящийся в мембране для концентрирования УВ нефти, позволяющая проводить анализ нефти при любых погодных условиях.

5. По результатам полевых испытаний с использованием модуль-сорберов установлено соответствие углеводородных соединений, характерных для нефтеносности газо-воздушной смеси почвогрунта исследуемого участка составу нефти продуктивной скважины и модельной смеси ( $C_5$ – $C_{19}$ ).

6. Впервые по данным ХМС углеводородов нефти опытного модифицированного адсорбента описана зависимость отклик-интенсивность хроматографического пика посредством ПЛС-анализа со среднеквадратической ошибкой не более 20%. Посредством ПЛС-анализа удалось отнести величины площадей пиков  $1-2 \cdot 10^6$  и  $2,1-20 \cdot 10^6$  к факторам 0,50 – «DRY» и 1,00 – «OIL» для построения карты нефтегазоносности пласта. Погрешность ПЛС-моделирования – RMSE не более 0,20.

7. Показана возможность применения экспериментальных модуль-сорберов при определении углеводородов нефти в природных объектах для решения экологических задач.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ГХМС	– газовая хромато-масс-спектрометрия
МГК	– метод главных компонент
ЛОС	– летучие органические соединения
УА	– углеродные адсорбенты
ХМС	– хромато-масс-спектрометрия
ПАУ	– полициклические органические соединения
ГТС	– графитированная термическая сажа
УВС	– углеводородные соединения
АУ	– активные угли
ПЛС-ДА	– проекция на латентные структуры-дискриминантный анализ
ЛДФ	– линейные дискриминантные функции

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Родинков, О.В. Сорбционное концентрирование полярных органических соединений из влажного воздуха с селективным удалением водяного пара / О.В. Родинков, Г.А. Журавлева // Сорбционные и хроматографические процессы.– 2014.– Т. 14.– Вып. 1.– С.138-143.
2. Паняк, С.Г. Возможности модернизации геохимических методов поиска месторождений нефти и газа / С.Г. Паняк, Г.И. Страшненко, А.И. Ермолаев // Известия высших учебных заведений. Горный журнал.– 2014.– №1.– С.141-145.
3. Руденко, Б.А. Сорбенты для сорбционного концентрирования воздушных загрязнений с последующей термической десорбцией / Б.А. Руденко, Т.В. Авгуль, В.С. Чурилин // Журнал аналитической химии.– 1996.– Т. 51.– С.596-599.
4. Heschell, W. Anwendung, bereiche und herstellung mo-glichkeiten von kohlenstoffadsorbentien / W. Heschell, E. Klose, S. Krzack // Freiberg. Forschungsh.– 1993.– N 829.– P.9-21.
5. Chriswell, C.D. Chromatographic determination of phenols in water / C.D. Chriswell, R.C. Chand, J.S. Fritz // Anal. Chem.– 1975.– Vol. 47.– P.1325-1329.
6. Grob, K. Organic substances in potable water and in its precursor. Part I. Methods for their determination by gas-liquid chromatography / K. Grob // J. Chromatogr.– 1973.– N 2.– P.255-261.
7. Авгуль, Т.В. Адсорбционное концентрирование ациклических спиртов из водных растворов на активных углях с последующей термической десорбцией в газовой хроматографии / Т.В. Авгуль, М.Я. Белоусов, В.Т. Гугля // Журнал аналитической химии.– 1982.– №7.– С.1251-1258.
8. Авгуль, Т.В. Концентрирование органических веществ из водных растворов на карбохроме С / Т.В. Авгуль, Н.В. Ковалева // Журнал аналитической химии.– 1987.– №11.– С.2037-2044.

9. Crosby, N.T. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in water / N.T. Crosby, D.C. Hunt // *Anal. Proc.*– 1980.– №9.– P. 381-384.
10. Кузьмин, Н.М. Концентрирование следовых количеств органических соединений. Серия: проблемы аналитической химии / Под ред. Н.М. Кузьмина.– М.: Наука, 1990.– Т. 10.– 297 с.
11. Junk, G.A. Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants / G.A. Junk, J.J. Richard, M.D. Crieser // *J. Chromatogr.*– 1974.– Vol. 99.– P. 745-762.
12. Mangani, F. Performance of graphitized carbon black cartridges in the extraction of some organic priority pollutants from water / F. Mangani, G. Grescentini, P. Palma, F. Bruner // *J. Chromatogr.*– 1988.– Vol. 452.– P. 527-534.
13. Родинков, О.В. Поверхностно-слойные сорбенты для экспрессного концентрирования летучих органических соединений из водных и газовых сред / О.В. Родинков, Л.Н. Москвин // *Журнал аналитической химии.*– 2012.– Т. 67.– №10.– С.908 – 916.
14. ГОСТ 12.1.016-76. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных соединений.– М.: Издательство стандартов, 1976.– 18 с.
15. Junk, G.A. Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants / G.A. Junk, J.J. Richard, M.D. Crieser // *J. Chromatogr.*– 1974.– Vol. 99.– P. 745-762.
16. Simon, V. Breakthrough volume of monoterpenes on Tenax TA: influence of temperature and concentration for pines / V. Simon, M. Ribo, A. Waldhart // *J. Chromatogr.*– 1995.– Vol. 704.– N 2.– P. 465-471.
17. Temerdashev, Z.A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and bottom sediments by gas chromatography–mass spectrometry using dispersive liquid–liquid microextraction / Z.A. Temerdashev, T.N. Musorina, T.A. Chervonnaya // *Journal of Analytical Chemistry.*– 2020.– Т.75.– №8.– С.1000-1010.

18. Misharina, T.A. Determination of Volatile Organics in Gaseous Phase Using Porous Adsorbents / T.A. Misharina // *Journal of Analytical Chemistry*.– 2010.– Vol. 65.– N 2.– P. 127-134.
19. Desmet, K. Evaluation of the suitability of sampling on Tenax TA and polydimethylsiloxane for the analysis of combustion gases / K. Desmet, M. Schelfaut, T. Górecki, P. Sandra // *Talanta*.– 2009.– Vol. 79.– P. 967-970.
20. ГОСТ Р 54275-2010. Топлива автомобильные. Газохроматографический метод определения индивидуальных компонентов с использованием высокоэффективной 100-метровой капиллярной колонки. М.: Стандартинформ, 2012.– 72 с.
21. ASTM D6729 – 20. Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography.
22. ASTM D6730 – 19. Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography.
23. ASTM D6733 – 01(2016). Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 50-Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography.
24. Колесникова, Л.П. Газовая хроматография в исследованиях природных газов, нефтей и конденсатов / Л.П. Колесникова. - М.: Недра, 1972.–135 с.
25. Батуева, И.Ю. Химия нефти / И.Ю. Батуева, А.А. Гайле, Ю.В. Поконова, В.Г. Спиркин, Я.Б. Чертков, Р.З. Фахрутдинов, Р.З. Сафиева, В.В. Тахистов – Л.: Химия, 1984.– 360 с.
26. Егазьянц, С.В. Хроматографические методы анализов нефтепродуктов / С.В. Егазьянц // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*.– 2009.– Т. 50.– №2.– С.75.
27. ASTM D2425 – 19. Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry.
28. ASTM D2789 – 95(2016). Standard Test Method for Hydrocarbon Types in

Low Olefinic Gasoline by Mass Spectrometry.

29. Cheng-Yu, Wang F. GC x VUV study of diesel: A two-dimensional separation approach / Wang F. Cheng-Yu // *Energy Fuels*.– 2020.– Vol. 34.– N 2.– P. 1432.
30. Manheim, J. Identification and quantitation of linear alkanes in lubricant base oils by using GC Ч GC/EI TOF mass spectrometry / J. Manheim, K. Wehde, W.T.J Zhang, P. Vozka, M. Romanczyk, G. Kilaz, H.I. Kenttdmaa // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*– 2019.– Vol. 30.– N 12.– P. 2670.
31. Alam, M.S. Using variable ionization energy time-of-flight mass spectrometry with comprehensive GC Ч GC to identify isomeric species / M.S. Alam, C. Stark, R.M. Harrison // *Anal. Chem.*– 2016.– Vol. 88.– N 8.– P. 4211.
32. Chen, J. Prediction of Molecular Weight By Boiling-Point Distribution of Middle Distillates from Gas Chromatography–Field Ionization Mass Spectrometry (GC–FIMS) / J. Chen, N. Mclean, D. Hager // *Energy and Fuels*.– 2011.– N 25(2).– P. 719-726.
33. Wang, Wei. Detailed Chemical Composition of Straight-Run Vacuum Gas Oil and Its Distillates as a Function of the Atmospheric Equivalent Boiling Point / Wei Wang, Wei Yingrong Liu, Zelong Liu, Songbai Tian // *Energy and Fuels*.– 2016.– N 30.– P. 968-974.
34. Цибарт, А.С. Полициклические ароматические углеводороды в пирогенных почвах заповедных территорий / А.С. Цибарт // *География и природные ресурсы*.– 2012.– №2.– С.50-55.
35. Моисеев, А.В. Анализ сероорганической части дизельных топлив с помощью газовой хроматографии хроматомассспектрометрии / А.В. Моисеев, С.Г. Куликова, В.В. Петров // *Нефтепереработка и нефтехимия*.– 2014.– №4.– С.37-41.
36. ГОСТ Р 52714-2018. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2018.– 7 с.
37. Alfeeli, B. Evaluation of Tenax TA thin films as adsorbent material for micro

- preconcentration applications / В. Alfeeli, L.T. Taylor, M. Agah // *Microchemical Journal*.– 2010.– Vol. 95.– P. 259.
38. Ролдугин, В.И. Физикохимия поверхности: учебник-монография / В.И. Ролдугин.– Долгопрудный: Интеллект, 2008.– 565 с.
  39. Киселев, А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев.– М.: Высшая школа, 1986.– 360 с.
  40. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов.– Л.: Химия, 1967.– 388 с.
  41. Флад, Э. Межфазовая граница газ – твердое тело / Э. Флад.– М.: Мир, 1970.– 435 с.
  42. Лопаткин, А.А. Теоретические основы физической адсорбции / А.А. Лопаткин.– М.: Изд-во МГУ, 1983.– 344 с.
  43. Русанов, А. И. Лекции по термодинамике поверхностей / А.И. Русанов.– СПб.: Лань, 2013.– 240 с.
  44. James, A.T. Gas-liquid Partition Chromatography: the Separation and Micro-estimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to. Dodecanoic Acid / A.T. James, A.J.P. Martin // *Biochem J*.– 1951.– N 1.– P. 7.
  45. James, A.T. Gas-liquid Partition Chromatography: the Separation of Volatile Aliphatic Amines and of the Homologues of Pyridine / A.T. James, A.J.P. Martin // *Biochem J*.– 1952.– N 5.– P. 679
  46. Sitaramaraju, Y. Static headspace gas chromatography of (semi-) volatile drugs in pharmaceuticals for topical use / Y. Sitaramaraju, A. Van Hul, K. Wolfs, A.Van Schepdael, J. Hoogmartens, E. Adams // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*.– 2008.– Vol. 47.– P. 834–840.
  47. Щербакова, К.Д. Углеродные адсорбенты в хроматографии / К.Д. Щербакова, Я.И. Яшин // 100 лет хроматографии.– М.: Наука, 2003.– С.670-697.
  48. Ras, M.R. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples / M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marce // *Trends in Analytical Chemistry*.– 2009.– Vol. 28.– N 3.– P. 347-361.

49. Темердашев, З.А. Хромато-масс-спектрометрическая оценка содержания ПАУ в нефтепродуктах и нефтях различных месторождений / З.А. Темердашев, Н.В. Киселева, И.А. Колычев, Е.В. Шаповал, Б.Д. Елецкий // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.– 2013.– №12.– С.74-77.
50. Крылов, Б.К. Методика идентификации результатов хроматографического анализа при помощи масс-спектрометра / Б.К. Крылов, В.И. Калмановский // Труды по химии и химической технологии. Горький.– 1961.– №4.– С. 747.
51. Beach, J.Y. The application of the combination of gas chromatography and mass spectrometer for the analysis of C8—C9 hydrocarbons / J.Y. Beach, L.P. Lindeman // Publ. Group., Advancem. Methodes. Spectrogr.– 1961.– P.296.
52. Камьянов, В.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // Нефтехимия.– 1984.– Т. 24 – №4.– С.443-449.
53. Камьянов, В.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // Нефтехимия.– 1984.– Т. 24.– №4.– С.450-459.
54. Камьянов, В.Ф. Особенности применения новой расчетной схемы структурно-группового анализа компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // Нефтехимия.– 1984.– Т. 24.– №4.– С.460-468.
55. Самохин, А.С. Применение метода главных компонентов для выделения «чистых» масс-спектров в газохроматографическом/масс-спектральном анализе / А.С. Самохин, И.А. Ревельский // Масс-спектрометрия.– 2010.– Т. 7.– №2.– С. 132– 238.
56. Моисеев, А.В. Анализ сероорганической части дизельных топлив с помощью газовой хроматографии хроматомасс-спектрометрии / А.В. Моисеев, С.Г. Куликова, В.В. Петров // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2014.– №4.– С.37-41.
57. Коржова, Л.Ф. Возможности хроматомасс-спектрометрии в определении вида нефтепродуктов / Л.Ф. Коржова, С.Л. Цыбина, З.К. Амирова, Э.А.

Круглов // Нефтегазопереработка – 2011.– С.237-238.

58. МУК 4.1.1062-01 Хромато-масс-спектрометрическое определение труднолетучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления.– Введ. 2001–10–01.– М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001.– 10 с.
59. МУК 4.1.1044-01. Определение концентраций химических веществ в воздухе. Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в воздухе.– Введ.2001–10–01. М.: Минздрав России, 2002.– 8 с.
60. ГОСТ Р ИСО 12884-2007. Определение общего содержания полициклических ароматических углеводородов (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии.– Введ. 2007–10–01.– М.: Стандартинформ, 2008.– 24 с.
61. Полякова, А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей / А.А. Полякова.– М.: Изд-во Недр, 1973.– 181 с.
62. Коровенков, В.А. Применение метода газовой хроматографии – масс-спектрометрии для оценки содержания кислородсодержащих соединений в топливе ТС-1 / В.А. Коровенков, И.В. Талдай, А.В. Вячеславов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2009.– №11.– С.8-10.
63. Рейнгеверц, М.Д. Хромато-масс-спектрометрическое определение содержания ароматических соединений в парафинах / М.Д. Рейнгеверц, О.М. Варшавский, И.Л. Гринштейн, В.А. Утсаль // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2002.– №7.– С.24-29.
64. ГОСТ 2.1.6.695-98. Предельно допустимые концентрации вредных соединений в воздухе рабочей зоны. М.: Издательство стандартов, 1998.– 36 с.
65. Полякова, А.А. Масс-спектрометрия в органической химии / А.А. Полякова, Р.А. Хмельницкий.– Л.: Изд-во Химия, 1972.– 368 с.
66. Полякова, А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических

- соединений / А. А. Полякова.– М.: Химия, 1983.– 248с.
67. Oswald E.O., Albro P.W., McKinney J.D. // J. Chromatogr.– 1974.– Vol. 98.– P. 363
68. Исидоров, В.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических соединений в атмосфере / В.А. Исидоров. И.Г. Зенкевич; Под ред. Б. В. Иоффе.– Л.: Химия : Ленингр. отд-ние, 1982.– 136 с.
69. Wu, C.-H. Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GC/MS / C.-H. Wu, C.-T. Feng, Y.-S. Lo, T.-Y. Lin, J.-G. Lo // Chemosphere.– 2004.– Vol. 56.– P. 71-80.
70. Matysik, S. Determination of microbial volatile organic compounds (MVOCs) by passive sampling onto charcoal sorbents / S. Matysik, O. Herbarth, A. Mueller // Chemosphere.– 2009.– Vol. 76.– P. 114-119.
71. ГОСТ Р 51941-2002. Бензины. Газохроматографический метод определения ароматических углеводородов.– М.: Стандартинформ, 2002.– 10 с.
72. Цибарт, А.С. Полициклические ароматические углеводороды в пирогенных почвах заповедных территорий / А.С. Цибарт // География и природные ресурсы.– 2012.– №2.– С.50-55.
73. Камьянов, В.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // Нефтехимия.– 1984.– Т. 24.– №4.– С.443-449.
74. Камьянов, В.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // Нефтехимия.– 1984.– Т. 24.– №4.– С.450-459.
75. Камьянов, В.Ф. Особенности применения новой расчетной схемы структурно-группового анализа компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // Нефтехимия.– 1984.– Т. 24.– №4.– С.460-468.
76. Иванова, И.К. Распределение нормальных алкилбензолов состава C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> – C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>, в нефтях Талаканского месторождения (Сибирская платформа) и возможный механизм образования n-пентадецилбензола / И.К. Иванова, А.Г. Алексеев, О.Н. Чалая, В.А. Каширцев // Вестник ЯГУ.– 2006.– Т. 3.–

- №3.– С. 13-18.
77. Петров, Ал.А. Масс-спектры нефтяных углеводородов: Справочник (атлас) / Ал.А. Петров, Л.С. Головкина, Г.В. Русинова; Под ред. Ал.А. Петрова.– М.: Недра, 1986.– 313 с.
78. Коровенков, В.А. Идентификация гетероатомных соединений в промышленной смеси Западно-Сибирских нефтей методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии / В.А. Коровенков, И.В. Талдай, А.В. Вячеславов // Нефтехимия.– 2010.– Т. 50.– №2.– С. 107-113.
79. Сергун, В.П. Сульфиды нефтей Западной Сибири / В.П. Сергун, Р.С. Мин, И.В. Гончаров // Известия Томского Политехнического университета.– 2009.– Т. 315.– №3.– С.102-106.
80. Латышев, А.А. Детальное изучение состава жидких углеводородов методом хромато-масс-спектрометрии / А.А. Латышев, В.В. Васильев, Л.В. Огданец, Д.В. Карначев, Е.В. Михалева // Газовая промышленность.– 2010.– №8.– С. 25-30.
81. Моисеев, А.В. Анализ сероорганической части дизельных топлив с помощью газовой хроматографии хроматомассспектрометрии / А.В. Моисеев, С.Г. Куликова, В.В. Петров // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2014.– №4.– С.37-41.
82. Алексеев, А.Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение триароматических стероидов в нефтях и горючих сланцах Алданской антеклизы (Сибирская платформа) / А.Г. Алексеев, И.К. Иванова, О.Н. Чалая, И.Н. Зуева, В.А. Каширцев // Наука и образование.– 2005.– №1.– С. 36-40.
83. Ключев, Н.А. Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений / Н.А. Ключев, Е.С. Бродский // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).– 2002.– Т. XIVI.– №4.– С.57-63.
84. Яновская, С.С. Слабоосновные соединения азота в нефтях и органическом веществе верхнеюрских отложений западной Сибири / С.С. Яновская, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета.–

- 2009.– Т. 314.– №4.– С. 132-136.
85. Bartle, K.D. Modern analytical methods for environmental PAHs / K.D. Bartle, M.L. Lee, S.A. Wise // *Chem. Soc. Revs.*– 1981.– Vol. 10.– P. 113-158.
86. Рейнгеверц, М.Д. Хроматомасс-спектрометрическое определение содержания ароматических соединений в парафинах / М.Д. Рейнгеверц, О.М. Варшавский, И.Л. Гринштейн, В.А. Утсаль // *Нефтепереработка и нефтехимия.*– 2002.– №7.– С.24– 29.
87. Бекиров, Т.М. Технология обработки газа и конденсата / Т.М. Бекиров, Г.А. Ланчаков.– М.: Изд-во ООО Недра-Бизнесцентр, 1999.– 596 с.
88. Соловьянов, А.А. Стратегия использования попутного нефтяного газа в Российской Федерации / А.А. Соловьянов, Н.Н. Андреева, В.А. Крюков, К.Г. Лятс.– М.: ЗАО «Редакция газеты «Кворум»», 2008.– 320 с.
89. Хахенберг, Х. Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы / Х. Хахенберг, А. Шмидт.– М.: Мир, 1979.– 160 с.
90. Сакодынский, К.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии / К.И. Сакодынский, Л.И. Панина.– М.: Наука, 1977.– 165 с.
91. СТО Газпром 5.6-2007. Конденсат газовый нестабильный. Определение сероводорода и меркаптанов методом газовой хроматографии.– М.: ОАО «Газпром», 2009.– 40 с.
92. Rudzinski, W. Adsorption of gases on heterogeneous surface / W. Rudzinski, D.H. Everett // *New York: Academic Press*, – 1992.– 260 p.
93. Зенкевич, И.Г. Десорбция парами растворителей как способ подготовки проб при сорбционном концентрировании соединений из воздуха рабочей зоны и промышленных газовых выбросов / И.Г. Зенкевич, Л. И. Короленко, Н.Б. Хроменкова // *Журн. аналит. химии.*– 1986.– Т. 50.– №10.– С. 1027-1035.
94. Mercier, F. Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography/mass spectrometry / F. Mercier, P. Glorennec, O. Blanchard, B. Le Bot // *Journal of Chromatography A.*– 2012.– Vol. 1254.– P. 107–114.

95. Ramirez, N. Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air / N. Ramirez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R. M. Marcia. // *Talanta*.– 2010.– Vol. 82.– P. 719–727.
96. Ross, V.M. The combined use of thermal desorption and selected ion flow tube mass spectrometry for the quantification of xylene and toluene in air / V.M. Ross, N. Vermeulen // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*.– 2008.– Vol. 21.– P. 3608-3612.
97. Fernandez, P. Optimization of a thermal desorption method for a mixture of volatile organic compounds (C1-C10): comparison of two types of cold-traps / V. Fernandez, P. Lopez, S. Muniategui, D. Prada, E. Fernandez, X. Tomas // *Analyt. Letters*.– 2004.– Vol. 37.– P. 3313-3330.
98. Hoffman, A. Direct thermal desorption of soils for trace analysis of PAHs and PCBs with capillary GC-MS / A. Hoffman, H. Wormann // *Pittsburgh Conf. Anal. chem and appl. Spektrosc.*– New Orleans, 1995.– P. 831.
99. Черепанов, В.В. Выбор информативных критериев при поисках месторождений газа, газоконденсата и нефти / В.В. Черепанов, С.Н. Меньшиков, С.А. Варягов, А.А.Брыжин, В.Л. Бондарев, В.Т. Гудзенко, М.Ю. Миротворский // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*.– 2012.– №11.– С.20-30.
100. Хисамов, Р.С. Применение метода GORE-Sorber в комплексе геофизических и геохимических исследований при диагностике углеводородных залежей / Р.С. Хисамов, П. Харрингтон, В.В. Герман, С.Е. Войтович, М.Г. Чернышова // *Георесурсы*.– 2009.– №1(29).– С.29-32.
101. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных пунктов // *Гигиенические нормативы*. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2003.– 54 с.
102. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве // *Гигиенические нормативы*. М.:

- Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2006.
103. Stroher, G.L. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography- ion trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande, Brazil / G.L. Stroher, N. Poppi, J.L. Raposo // *Microchemical Journal*.– 2007.– Vol. 86.– P.112-118.
  104. Siwinska, E. Evaluation of intra and interindividual variation of urinary 1-hydroxypyrene, a biomarker of exposure to PAHs / E. Siwinska, D. Mielzynska, E. Smolik // *Sci. Total Environ.*– 1998.– Vol. 217.– P. 175-183.
  105. Bartle, K.D. Modern analytical methods for environmental PAHs / K.D. Bartle, M.L. Lee, S.A. Wise // *Chem. Soc. Revs.*– 1981.– Vol. 10.– P. 113-158.
  106. Хмельницкий, Р.А. Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды / Р.А. Хмельницкий, Е.С. Бродский.– М.: Изд-во Химия, 1990.– 184 с.
  107. Gallego E. Comparative of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carboxen X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of Volatile Organic Compounds (VOCs) / E. Gallego, F.X. Roca, J.F. Perales, X. Guardino // *Talanta*.– 2010.– Vol. 81.– N. 3.– P. 916-924.
  108. Cicciooli, P. Evaluation of the trapping materials used for the monitoring of the organic compounds / P. Cicciooli, V. Possanzini, E. Brancaleoni // *Abs. 6 Congr. mond. galite air. 16–23 May. Paris.*– 1983.– P. 7-9.
  109. Юшкетова, Н.А. Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Ч. 2. Практические аспекты (обзор) / Н.А. Юшкетова, В.А. Поддубный // *Экологические системы и приборы*.– 2007.– №3.– С.15-23.
  110. Бадикова, А.Д. Сорбция углеводородных сорбатов, типичных для нефтяных месторождений, на поверхности полимерного адсорбента Tenax / А.Д. Бадикова, А.В. Рулло, Р.И. Аблеев, Н.А. Бейгул, Е.А. Парамонов, И.Е. Алехина // *Вестник Башкирского университета*.– 2018.– Т.23.– №4.– С.1074-1078.
  111. Леоненко, И.И. Методы определения нефтепродуктов в водах и других

- объектах окружающей среды (обзор) / И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов, И.В. Безлуцкая, К.К. Цымбалюк // Методы и объекты химического анализа.– 2010.– Т.5.– №2.– С.58-72.
112. Бродский, Е.С. Определение состава тяжелых и остаточных нефтепродуктов с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии / Е. С. Бродский, А. А. Шелепчиков, Г. А. Калинин, Е. Я. Мир-Кадырова и др. // Нефтехимия.– 2014.– Т. 54. - №1.– С.29-37.
113. Borisov, R.S. Mass spectrometry in petroleum chemistry / R.S. Borisov, V.G. Zaikin, L.N. Kulikova // Petroleum Chemistry.– 2019.– Т. 59.– №10.– С.1055-1076.
114. Темердашев, А.З. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация и компонентного состава выбросов углеводородов при перегрузке товарных нефтепродуктов / А.З. Темердашев, А.С. Афонин, И.Г. Корпакова // Аналитика и контроль.– 2018.– Т. 22. - №1.– С.35-43.
115. Forrester, Sean T. Total petroleum hydrocarbon concentration prediction in soils using diffuse reflectance infrared spectroscopy/ Sean T. Forrester, Les J. Janik, Michael J. Mclaughlin, Jose M. Soriano-Disla, Ri. Stewart, B. Dearman // Soil Science Society of America Journal (02).– 2013.– P. 450-460.
116. МУК 4.1.1956-05 Методические указания «Определение концентрации нефти в почве методом инфракрасной спектрофотометрии»: Роспотребнадзор.– М., 2005.– 14 с.
117. Гурьянова, А.О. Оценка использования гиперспектральных изображений для идентификации содержания углеводородов нефти / А.О. Гурьянова, В.В. Ермаков, Д.Е. Быков // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.– 2012.– №12.– С. 29-33.
118. Исидоров, В.А. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере / В.А. Исидоров, И.Г. Зенкевич; Под ред. Б.В. Иоффе.– Л.: Изд-во Химия : Ленингр. отд-ние, 1982.– 136 с.
119. Глазунова, Л. Д. Использование пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей органических соединений из газовой и

жидких сред / Л.Д. Глазунова, Л.И. Панина, К.И. Сакодынский // Успехи химии.– 1983.– Т.2.– Вып. 7.– С. 1225-1246.

120. Болотник, Т.А. Применение хемометрических методов анализа данных для идентификации и типизации нефтей и нефтепродуктов / Т.А. Болотник, Ю.В. Тимченко, И.В. Плющенко, В.В. Левкина, А.В. Пирогов, А.Д. Смоленков, М.В. Попик, О.А. Шпигун // Масс-спектрометрия. - 2018. - Т. 15. - №3. - С.203-208.
121. ГОСТ ИСО 16017-1-2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. М.: Госстандарт России, 2008.– 32 с.
122. АЮВ 0.005.169 МВИ. Методика выполнения измерений массовой концентрации органических веществ в промышленных выбросах и воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом с использованием универсального многоразового пробоотборника. Санкт-Петербург, 2004.– 18 с.
123. Wu, C.H. Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GC/MS / C.H. Wu, C.T. Feng, Y.S. Lo, T.Y. Lin, J.G. Lo // Chemosphere.– 2004.– Vol. 56.– P. 71–80.
124. Matysik, S. Determination of microbial volatile organic compounds (MVOCs) by passive sampling onto charcoal sorbents / S. Matysik, O. Herbarth, A. Mueller // Chemosphere.– 2009.– Vol. 76.– P. 114–119.
125. Slemr, J. Study of the relative response factors of various gas chromatograph–flame ionisation detector systems for measurement of C2–C9 hydrocarbons in air / J. Slemr, F. Slemr, H. D'Souza // Journal of Chromatography A.– 2004.– Vol. 1061(1).– P. 75-84.
126. Oury, B. Behavior of the GABIE, 3M3500, PerkinElmer Tenax TA, and Radiello 145 diffusive samplers exposed over a long time to a low concentration of VOCs / B. Oury, F. Lhuillier, J. Protois, Y. Morele // Journal of Occupational

and Environmental Hygiene.– 2006.– Vol.3.– N 10.– P.547-557.

127. Карташов, Е.В. Свойства пассивных концентраторов на основе SE-30 на стеклянных трубках / Е.В. Карташов, М.Н. Балдин, В.М. Грузнов // Недропользование. Горное дело. Новые направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых: Сборник материалов V Межд. научн. конгресс «ГЕО-Сибирь-2009».– Новосибирск: СГГА, 2009.– Т. 2.– С.15-19.
128. Кременецкий, А.А. Геохимические методы прогноза и поисков нефтегазовых месторождений / А.А. Кременецкий, А.Г. Пилицын, А.П. Игноватов, В.М. Грузнов // Разведка и охрана недр.– 2010.– №5.– С.63-69.
129. Бондарев, В.Л. Геохимические исследования в пределах южного купола Медвежьего нефтегазоконденсатного месторождения / В.Л. Бондарев, М.Ю. Миротворский, В.Б. Зверева, В.Т. Гудзенко, А.П. Новиков, С.С. Семутин, Г.И. Облеков, В.В. Черепанов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений.– М.: Изд-во ОАО "ВНИИОЭНГ", 2009.– №4.
130. Глазунова, Л.Д. Использование пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей органических соединений из газовой и жидких сред / Л.Д. Глазунова, Л.И. Панина, К.И. Сакодынский // Успехи химии.– 1983.– Т. LI.– Вып. 7.– С. 1225-1246.
131. Патент №2478994 РФ. Способ поиска залежи углеводородов на основе принципа пассивной адсорбции / Хисамов Р.С., Войтович С.Е., Чернышова М.Г., Герман В.И., Екименко В.А. // Оpubл. 04.10.201315.
132. Патент №2499285 РФ. Способ поиска залежи углеводородов на основе принципа пассивной адсорбции / Хисамов Р.С., Войтович С.Е., Чернышова М.Г., Герман В.И., Екименко В.А. // Оpubл. 20.11.2013.
133. Каюкова, Г.П. Фракционный состав асфальтенов из природных битумов пермских отложений Татарстана / Г.П. Каюкова, И.М. Абдрафикова, И.И. Вандюкова, В.И. Морозов, А.Т. Губайдуллин, И.Р. Сахибгареев // Материалы Междунар. науч.-практич. конф. «Инновации и технологии в

- разведке, добыче и переработке нефти и газа», Казань: АН РТ, 2010.– С.177-181.
134. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев.– 2-е изд., перераб. и доп.– М.: Химия, 1984.– 592 с.
135. Рулло, А.В. Исследование пассивной адсорбции модельной смеси углеводородов на углеродном адсорбенте с применением модуль-сорберов / А.В. Рулло, А.Д. Бадикова, Р.Х. Масагутов // Актуальные проблемы науки и техники-2019: Сборник статей, докладов и выступлений XII Международной научно-практической конференции молодых ученых в 2 т.– Уфа: УГНТУ, 2019.– Т. 1.– С.71-73.
136. Рулло, А.В. Построение карты вероятностей залежей нефти и газа при помощи инструмента Surfer / А.В. Рулло, А.Д. Бадикова, Р.И. Аблеев, А.В. Сидельников // Актуальные проблемы науки и техники-2020: Сборник статей, докладов и выступлений XII Международной научно-практической конференции молодых ученых в 2 т.– Уфа: УГНТУ, 2020.– Т. 1.– С.63-65.
137. Рулло, А.В. Применение метода пассивной адсорбции для оценки нефтегазоносности недр / А.В. Рулло, А.Д. Бадикова, Е.А. Парамонов, Р.И. Аблеев, Т.Р. Просочкина // Практические аспекты нефтепромысловой химии: тезисы докладов VIII Международной научно-практической конференции.– Уфа: БашНИПИнефть, 2018.– С.142-143.
138. Рулло, А.В. Анализ многомерных данных хромато-масс-спектрометрии методом главных компонент / А.В. Рулло, А.Д. Бадикова, Р.И. Аблеев // Актуальные проблемы науки и техники-2020: Сборник материалов XIII Международной научно-практической конференции молодых ученых в 2 т.– Уфа: УГНТУ, 2020.– Т.1.– С.61-63.
139. Патент №2691711 РФ. Картридж для пассивной адсорбции углеводородов: №2018136391: заявл. 15.10.2018: опубл. 17.06.2019 / Р.Н.Бахтизин, А.Д. Бадикова, А.В. Рулло, В.Ю. Гуськов, Е.А. Парамонов, Б.В. Самсонов; заявитель и патентообладатель ООО «СОРБ».–

№2018136391; заявл. 15.10.2018; опубл. 17.06.2019.– 8 с.: ил.

140. Рулло, А.В. Определение летучих органических соединений в почвенно-грунтовым воздухе промышленной зоны по методу пассивной адсорбции с применением модуль-сорберов / А.В. Рулло, А.Д. Бадикова, Н.А. Бейгул // Актуальные проблемы науки и техники-2019: Сборник статей, докладов и выступлений XII Международной научно-практической конференции молодых ученых в 2 т.– Уфа: УГНТУ, 2019.– Т.1.– С.69-71.
141. Бадикова, А.Д. Анализ почвенно-грунтового воздуха лесной и промышленной зоны методом пассивной адсорбции углеводородов на комбинированном адсорбенте с использованием модуль-сорберов / А.Д. Бадикова, А.В. Рулло, Р.И. Аблеев, Р.Х. Масагутов, И.Е. Алехина // Вестник Башкирского университета.– 2019.– Т.24.– №4.– С.852-857.
142. Бадикова, А.Д. Углеродный адсорбент в составе модуль-сорбера для исследования пассивной адсорбции углеводородов из модели нефти Баклановского месторождения / А.Д. Бадикова, А.В. Рулло, Р.И. Аблеев и др. // Башкирский химический журнал.– 2019.– Т. 26.– №4.– С.32-38.
143. Рулло, А.В. Хромато-масс-спектрометрическое определение состава нефти Усинского месторождения с применением углеродного адсорбента в картридже модуль-сорберов / А.В. Рулло, А.Д. Бадикова // XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов (Российского отборочного этапа Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования»).– СПб: СПГУ, 2020 г.– С.231-231.
144. Рулло, А.В. Метод пассивной адсорбции углеводородов в анализе почвогрунта промышленной зоны на углеродном адсорбенте в картридже модуль-сорбера / А.В. Рулло, А.Д. Бадикова, И.Е. Алехина // II Международная научно-практическая конференция «Наука и технологии в нефтегазовом деле».– Краснодар: Кубанский государственный технологический университет, 2020.– С.244-245.
145. Рулло А.В. Поиск месторождений нефти и газа по методу пассивной

- адсорбции углеводородов с применением модуль-сорберов / А.В. Рулло, А.Д. Бадикова, Н.А. Бейгул // Актуальные проблемы науки и техники-2019: Сборник статей, докладов и выступлений XII Международной научно-практической конференции молодых ученых в 2 т.– Уфа: УГНТУ, 2019.– Т. 1.– С.37-39.
146. Бадикова, А.Д. Исследование пассивной адсорбции углеводородов C5-C19 на углеродных адсорбентах в составе модуль-сорбера / А.Д. Бадикова, А.В. Рулло, Т.Р. Просочкина, Р.И. Аблеев, Е.А. Парамонов, Н.А. Бейгул // Российская нефтепереработка и нефтехимия - проблемы и перспективы: тезисы Всероссийской научно-практической конференции (к 100-летию со дня рождения проф. Варфоломеева Д.Ф.).– Уфа: Изд-во Фонда поддержки и развития науки РБ, 2018.– С.31-33.
147. Бадикова, А.Д. Исследование пассивной адсорбции углеводородов экологической зоны с применением модуль-сорберов / А.Д. Бадикова, А.В. Рулло, Р.И. Аблеев, Н.А. Бейгул // Научно-технические технологии в решении проблем нефтегазового комплекса: материалы VIII Международной молодежной научно-практической конференции.– Уфа: БашГУ, 2018.– Ч. 1.– С.40-43.
148. Рулло, А.В. Пассивная адсорбция углеводородов в условиях реальной геохимической съемки на комбинированном адсорбенте в составе модуль-сорберов / А.В. Рулло, А.Д. Бадикова, Р.И. Аблеев, Р.Х. Масагутов // Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии: тезисы и доклады Международной научной конференции.– Сумгаит: Сумгаитский государственный университет, 2019.– С.254-256.
149. Бадикова, А.Д. Возможности метода пассивной адсорбции для проведения геохимической оценки нефтегазоносности пласта / А.Д. Бадикова, А.В. Рулло, Р.И. Аблеев, Т.Р. Просочкина // Доклады Башкирского университета.– 2018.– Т. 3.– №1.– С.27-31.
150. Бадикова, А.Д. Возможности применения модуль-сорберов при поиске углеводородов / А.Д. Бадикова, А.В. Рулло, Е.А. Парамонов, Р.И. Аблеев,

- Т.Р. Просочкина // Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России: тезисы докладов XII Всероссийской научно-технической конференции.– М: РГУНГ им. И. М. Губкина, 2018.– С.9.
151. Рулло А.В. Сравнительная характеристика адсорбентов в составе модуль-сорберов для геохимической съемки по методу пассивной адсорбции углеводородов / А.В. Рулло, А.Д. Бадикова, Р.И. Аблеев // Актуальные проблемы науки и техники-2020: Сборник материалов XIII Международная научно-практическая конференция молодых ученых в 2 т.– Уфа: УГНТУ, 2020.– Т.1.– С.65-66.
152. Бадикова, А.Д. Углеродный адсорбент в составе модуль-сорбера для исследования пассивной адсорбции углеводородов из модели нефти Баклановского месторождения / А.Д. Бадикова, А.В. Рулло, Р.И. Аблеев // Башкирский химический журнал.– 2019.– Т. 26.– №4.– С.32-38.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

«СОГЛАСОВАНО»

Вице-президент  
ГБНУ Академия наук РБ

«СОГЛАСОВАНО»

Директор ООО  
«ОСМОС»

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и  
инновационной работе  
ФГБОУ ВО УГНТУ

### АКТ ИСПЫТАНИЙ ОПЫТНОГО ОБРАЗЦА МОДУЛЬ-СОРБЕРА В УСЛОВИЯХ РЕАЛЬНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ СЪЕМКИ

В период с 19 июля по 13 августа 2020 г. в Туймазинском районе РБ на лицензионном участке проводились полевые испытания по методу пассивной адсорбции углеводородов почвенно-грунтового воздуха с применением специальных модуль-сорберов с целью обнаружения залежей нефти и газа.

В испытаниях использовались модуль-сорберы фирмы Аналит-Продактс, в качестве сорбента Carbograph 4TD, модуль-сорберы фирмы Markes Int., в качестве сорбента Tenax-TA, а также экспериментальные образцы модифицированного графитированного адсорбента в составе модуль-сорбера. Характеристики адсорбентов представлены в таблице.

Таблица

Характеристика адсорбентов

Адсорбент	Состав адсорбента	$S_{105}$ , м <sup>2</sup> /г	T, °C	Диапазон
Тенакс-ТА	Поли(2,6-дифенилфениленоксид)	19-30	350	C <sub>7</sub> -C <sub>25</sub>
Carbograph 4TD	Графитированная термическая сажа	130	360	C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub>
Экспериментальный	Графитированная термическая сажа модифицированная фуллереном C <sub>60</sub>	100	380	C <sub>4</sub> -C <sub>30</sub>

Геохимическая съемка по методике пассивной адсорбции углеводородов в условиях реальной геохимической съемки на участке с известным углеводородным насыщением (сухой и продуктивной) скважин лицензионного участка Туймазинского района проводилась в летний период.

Геохимические исследования по методу пассивной адсорбции основаны на размещении под поверхностью почвы (ниже промытого слоя) специальных модуль-сорберов и сборе на них различных углеводородных соединений (УВС) из почвенно-грунтового воздуха.

Сорберы размещаются по определённой сетке (схеме) над участками исследований и выдерживаемые там определённое время. Аналогичные по свойствам и составу модуль-сорберы размещаются у известных объектов (скважин) нефте- и/или газосодержащих, а также изученных заведомо фоновых сухих объектов (скважин). Сорбер с собранными (уловленными) УВС в химической лаборатории подвергают процессу термодесорбция-хроматомасс-спектрометрия, что позволяет определить свой уникальный состав углеводородов для каждой точки наблюдения.

Широко распространённый для исследований с применением хроматографии и хроматомасс-спектрометрии метод внутренней нормализации позволяет сравнить количественные и качественные составы УВС, уловленных над участком исследования, с аналогичными значениями УВС над продуктивными/сухими эталонами. Далее обработка результатов химических анализов осуществляется методами математической статистики, что позволяет получить зависимости распределения УВС в интересующих областях, и, следовательно, о развитых в нижележащих отложениях залежах нефти и газа.

Лабораторные исследования опытного образца модуль-сорбера проводили в период с 14 августа по 15 сентября 2020 г. с применением ГХ-МС-системы SHIMADZU GCMS-QP2020. Капиллярная колонка Restek Rxi-5ms 60m x 0.25mm x 1.0µm. Газ-носитель – гелий. Скорость потока гелия через колонку 1.3 мл/мин. Температура термостата колонки программировалась по следующей программе: 40°C в течение 3 мин., затем подъем температуры со скоростью 8°C /мин до 320°C. Параметры масс-

спектрального детектора: температура источника ионов 200°C, напряжение детектора 0,91 kV, максимальная температура интерфейса 350°C.

В качестве термодесорбера использовали модель Markes Unity2 с фокусирующей трубкой и охлаждаемой до -10°C.

Трубки десорбировались при температуре 320°C в течение 10 мин со скоростью потока 50 мл/мин на охлаждаемую фокусирующую трубку. Затем с фокусирующей трубки при мгновенном нагреве до 320°C проба десорбировалась на капиллярную колонку.

На основании результатов хромато-масс-спектрометрического исследования участка методом пассивной адсорбции углеводородов из почвенно-грунтового воздуха с применением модуль-сорберов идентифицирован широкий спектр углеводородов – до 90 соединений с использованием опытного образца модифицированного адсорбента; с использованием модуль-сорбера Markes – 60-65 соединений; а на модуль-сорбере Radiello – 50-58 соединений. При использовании экспериментальных модуль-сорберов выявлены реперные соединения (iso-pentane, methylcyclopentane, 2-methylhexane, cyclohexane, cis-1,2-dimethylcyclopentane, heptane, 1-octene, trans-1,2-dimethylcyclohexane, cis-1,4-dimethylcyclohexane, 2,6-dimethylheptane, tridecane, hexadecane).

В результате полевых работ, проведенных с использованием модуль-сорберов, установлено следующее:

1. Проведена обработка и интерпретация полученных данных;
2. Показана способность удерживать набор углеводородных соединений не менее 90 дней;
3. проведена термическая экстракция и количественный анализ состава сорбированных УВ (не менее 80 соединений).
4. Проведен математическо-статистический анализ, в том числе выявление корреляционных связей между эталонными пробами (возле сухой и продуктивной скважинами).
4. Проведен анализ хроматографических данных по МГК (методу главных компонент). Программа расчетов: The Unscrambler фирмы CAMO.

Матрица данных: 86 углеводородных соединений, 50 сорберов.  
Предварительная обработка данных: центрирование, шкалирование.

5. График счетов МГК-моделирования данных показывает наличие двух особых кластеров. Данные кластеры отличаются площадью пиков по всем углеводородным компонентам.

6. Выделены участки возможного скопления углеводородов в недрах на исследуемой площади (рис. 1)

7. Оформлена нормативно-технологическая документация

8. Построена фактическая карта расположения на местности точек наблюдений (карта фактического материала) на топографической основе на бумаге и в цифровой форме.

Карта иллюстрирует полученные с помощью математической программы Surfer 16 контурные поверхности значений вероятности, рассчитанных для точек забоя модуль-сорберов в количестве 50 штук.



Рисунок 1 – Изображение поверхности распределения вероятности нефтегазоносности пласта

Высокие значения вероятности (сиреневый цвет на шкале) указывают на те области в пределах района обследования, которые имеют качественную характеристику, наличия нефтегазоносности (значения выше 0,5 на шкале).

Результаты, полученные с помощью программы Surfer 16, позволили определить в исследуемой области Туймазинского района РБ наличие, либо отсутствие нефтегазоносности пласта. Согласно полученным данным аномально высокие значения вероятностей установлены в северной и юго-западной части участка исследований, а также в пределах нескольких структур восточной части участка исследований.

## СОГЛАСОВАНО:

От ГБНУ АН РБ

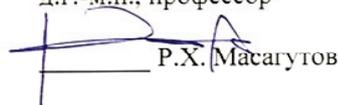
От ООО «ОСМОС»

От ФГБОУ ВО УГНТУ

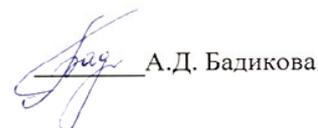
Член-корреспондент  
АН РБ,  
д.г.-м.н., профессор

Начальник  
топографического отряда

Зав. кафедрой ФОХ,  
д.т.н., профессор

  
Р.Х. Масагутов

  
Р.Р. Хисматуллин

  
А.Д. Бадикова

Зав. лабораторией по  
проблемам экологии при  
поисках нефти и газа, к.х.н.,  
доцент

Аспирант кафедры ФОХ

  
Р.И. Аблеев

  
А.В. Рулло