

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Левкина Валентина Владимировна**

**Микроэмульсии в комплексном подходе к обнаружению и  
определению полициклических ароматических углеводородов в  
нефти**

02.00.02 — Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва — 2021

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

**Научные**

**руководители**

— **Шпигун Олег Алексеевич**  
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН

**Пирогов Андрей Владимирович**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные  
оппоненты**

— **Нестеренко Павел Николаевич**  
доктор химических наук, профессор, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, ведущий научный сотрудник

**Марютина Татьяна Анатольевна**  
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, главный научный сотрудник

**Борисов Роман Сергеевич**  
кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук», ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «12» мая 2021 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.02.05 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, д.1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 337.

E-mail: [dissovet02.00.02@mail.ru](mailto:dissovet02.00.02@mail.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте АИС «ИСТИНА»:

<https://istina.msu.ru/dissertations/360273021/>.

Автореферат разослан «8» апреля 2021 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук



И.А. Ананьева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность**

Углеводородное сырье является одним из важнейших полезных ископаемых, активно используемых человеком с древнейших времен. Каждое месторождение углеводородов характеризуется различным химическим составом добываемого сырья и наличием определенного уникального набора химических маркеров, который зависит от исходного материала и условий образования. Знание данного набора помогает получать информацию о составе добываемого сырья, его геологической истории (возраст, происхождение); проектировать систему технологической разработки и способы дальнейшей переработки добытого сырья, а также оценивать экологические риски при возможных загрязнениях объектов окружающей среды.

Важными маркерами углеводородного сырья являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые используют для выявления источника нефти и оценки экологического загрязнения при разливах.

Преобладающее число работ по определению ПАУ в нефтях посвящено различным вариантам газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием (ВЭЖХ-ФЛД) и спектрофлуориметрическим методам анализа, в которых достаточно частой проблемой является солюирование и наложение пиков, полученных от веществ схожей природы. Частично эту проблему можно решить применением более длительной многостадийной пробоподготовки для выделения интересующих целевых компонентов (при этом может увеличиться погрешность анализа за счет потерь целевых компонентов) и использованием особого, зачастую дорогостоящего, инструментального оформления.

В связи с этим актуальной является разработка комплексных подходов, основанных на применении эффективных способов пробоподготовки и доступных селективных методов анализа. Особый интерес представляют возможности использования наносистем в экстракции целевых компонентов, в частности, микроэмульсий (МЭ). Такие системы обладают высокой солубилизационной емкостью для веществ различной полярности. Они влияют на спектральные характеристики многих соединений, находящихся в среде микроэмульсий, например, усиливают флуоресценцию и поглощение, что может быть использовано в хроматографии или спектральных методах анализа для повышения чувствительности детектирования ПАУ.

Отдельная задача — поиск компонентов, устойчивых к процессам трансформации жидкого углеводородного сырья в процессе созревания. В связи с этим особую актуальность приобретает изучение состава углеводородного сырья, полученного в лабораторных условиях в результате моделирования процессов созревания органического вещества (ОВ) и образования нефти (так называемой синтетической

нефти). Это позволяет определять маркеры и диагностические маркерные соотношения, устойчивые к различным воздействиям. При проведении подобной «эволюции» углеводородных соединений (УВС) в лабораторных условиях проводят акватермолиз обогащённых органическим веществом горных пород (процесс термического разложения горючих органических соединений без доступа кислорода в присутствии воды). При этом критерием образования нового продукта (синтетической нефти) является наличие новых компонентов по сравнению с исходной породой, которые необходимо научиться фиксировать и определять.

**Целью работы** является разработка комплексного подхода, основанного на применении микроэмульсионной экстракции ПАУ из углеводородного сырья с последующим анализом экстрактов методами ВЭЖХ-ФЛД и спектрофлуориметрии, а также оценка возможности использования ПАУ как маркеров генерации ароматических соединений при моделировании процесса нефтеобразования в лабораторных условиях.

В рамках этой цели поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние состава МЭ-й на эффективность экстракции ПАУ из модельных растворов и реальных объектов.
2. Оценить зависимость интенсивности флуоресценции приоритетных ПАУ от состава микроэмульсионной среды.
3. Оценить возможности сочетания микроэмульсионной экстракции с последующими ВЭЖХ-ФЛД и спектрофлуориметрическими методами анализа.
4. Найти корреляции между компонентным составом синтетических нефтей и нефтей, полученных традиционным способом.
5. Выявить зависимости между компонентным составом ПАУ в синтетических нефтях и длительностью проведения водного пиролиза.

#### **Научная новизна работы**

Изучено влияние состава МЭ и температуры раствора на флуоресцентные свойства ПАУ в микроэмульсионных средах. Показано, что наибольшей интенсивностью флуоресценции обладают ПАУ, растворенные в МЭ на основе катионного ПАВ с использованием *n*-гептана в качестве «масла» (состав в масс. %: 3.3 бромид цетилтриметиламмония / 0.8 *n*-гептан / 8.0 *n*-бутанол / 87.9 H<sub>2</sub>O). Измерения рационально проводить при комнатных температурах. В результате удалось достигнуть высоких степеней извлечения ПАУ.

Предложен подход к извлечению и одновременному концентрированию ПАУ, рассматриваемых в качестве маркеров нефти, с помощью микроэмульсионных сред. Показана возможность сочетания такого способа пробоподготовки с последующим количественным ВЭЖХ-ФЛД анализом индивидуальных 15-ти ПАУ.

Предложены условия селективного группового определения ПАУ (с 2-3-мя и 4-6-ю ароматическими кольцами) методом синхронной спектрофлуориметрии с фиксированной разницей между длинами волн возбуждения и испускания. В качестве критерия выбора групп ПАУ предложено использовать площадь под спектром флуоресценции, пределы обнаружения составляют 0.4 и 0.5 мг/кг.

Показаны сходства и различия в распределении *n*-алканов между образцами, взятыми из одного месторождения. Наблюдается сходство распределения *n*-алканов в гексановых экстрактах из открытых пор и природных нефтях. В образцах синтетических нефтей при больших температурах проведения акватермолиза наблюдается повышенное содержание тяжелых *n*-алканов и образование нового соединения (1-метилантрацена), которое можно считать маркером синтетической нефти. Показана возможность использования ПАУ в качестве маркеров генерации ароматических компонентов синтетических нефтей путем моделирования процесса нефтеобразования в лабораторных условиях.

#### **Практическая значимость работы**

Предложен способ извлечения и одновременного концентрирования ПАУ из ароматической фракции углеводородного сырья, значительно упрощающий стадию пробоподготовки. Он основан на использовании микроэмульсий в качестве экстрагентов. Достигнутые степени извлечения лежат в диапазоне 90-100%.

Разработан способ селективного определения 15 приоритетных ПАУ в образцах нефти методом ВЭЖХ-ФЛД с предварительным извлечением и концентрированием ПАУ из образцов нефти. Достигнуто разделение 15 исследуемых ПАУ.

Разработан способ определения компонентов насыщенной и ароматической фракций синтетических нефтей методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Предложен подход к использованию ПАУ в качестве маркеров генерации ароматических компонентов нефти при лабораторном моделировании процесса нефтеобразования.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Микроэмульсия на основе катионного ПАВ бромида цетилтриметиламмония увеличивает интенсивность флуоресценции в случае 15-ти приоритетных полициклических ароматических углеводородов до 10÷20 раз в сравнении с растворами ПАУ в *n*-гексане и ацетонитриле.

2. Метод ВЭЖХ-ФЛД со стадией микроэмульсионной экстракции с последующим расслоением микроэмульсий путем добавления избытка безводного сульфата натрия применим для селективного определения 15 ПАУ в образцах нефти.

3. Использование площади под спектром флуоресценции в качестве критерия дискриминации смеси ПАУ на группы с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами позволяет применять синхронную спектрофлуориметрию с фиксированной разницей между длинами волн возбуждения и испускания в сочетании с предварительной микроэмульсионной экстракцией для группового определения ПАУ в нефтях с пределами обнаружения 0.4 и 0.5 мг/кг.

4. При моделировании процесса нефтеобразования в лабораторных условиях можно использовать приоритетные ПАУ в качестве маркеров генерации ароматических соединений в синтетических нефтях.

#### **Степень достоверности**

Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием независимых методов исследования, проведением испытания стандартных образцов, а также применением современного хроматографического и спектрального оборудования. На момент проведения измерений все используемое оборудование имело актуальное свидетельство о периодической поверке.

#### **Соответствие паспорту научной специальности**

Выпускная квалификационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.02 – Аналитическая химия по областям исследований:

- методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.);
- теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии;
- анализ нефтехимической продукции.

#### **Сведения о публикациях и апробации работы**

По результатам проведенного исследования опубликовано 12 печатных работ: 4 статьи и 8 тезисов работы, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных Диссертационным советом МГУ для публикации результатов диссертационных работ. Представлено 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях: «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017» (г. Воронеж, Россия, 2017), The 21-st Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society, Isranalytica-2018 (г. Тель-Авив, Израиль, 2018), Шестая республиканская научная конференция по аналитической химии «Аналитика РБ-2018» (г. Минск, Беларусь, 2018), XI International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry (Petromass 2018) (г. Блед, Словения, 2018), XX международная конференция «Euroanalysis2019» (г. Стамбул, Турция, 2019), XI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-

2019» (г. Пермь, Россия, 2019), XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (г. Санкт-Петербург, Россия, 2019), IV Всероссийская Конференция с международным участием «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (г. Краснодар, Россия, 2020).

### **Личный вклад автора**

Экспериментальная часть работы включает результаты, полученные автором в период с 2016 по 2021 гг. Все результаты экспериментов получены и обработаны автором лично, кроме измерения размера частиц микроэмульсии методом ДРС и электроакустическим методом — *к.х.н., асс. Михеев И.В.* (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) и *к.ф.-м.н., доц. Токунов Ю.М.* (факультет физической и квантовой электроники МФТИ).

### **Структура и объем работы**

Диссертация имеет следующую структуру: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение (представлены в двух главах), список сокращений, список используемой литературы, благодарности и приложения. Текст работы содержит 148 страниц, включая 59 рисунков и 29 таблиц. В списке литературы 198 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Введение**

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследования и поставлены задачи для достижения цели, показана научная новизна работы и ее практическая значимость.

### **Обзор литературы**

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, в котором систематизированы данные о понятии маркеров жидких углеводородов (нефтей), основное внимание уделено ПАУ как маркерам экологических загрязнений и геохимических параметров нефти. Представлены основные подходы к выявлению и определению ПАУ в нефтях и объектах со схожей сложной матрицей, включающие различные методы анализа образцов с предварительной стадией пробоподготовки.

В разделе «Маркеры нефти: определение, разновидности и классификация» представлена информация о типах маркеров нефтей, дана их классификация, показана роль ПАУ среди известных маркеров нефтей.

В разделе «Методы аналитической химии, применяемые в анализе ПАУ» обобщены различные аналитические подходы для определения ПАУ в нефтях и исходных горных породах. Основное внимание уделено различным вариантам метода газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС),

высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием (ВЭЖХ-ФЛД) и различным вариантам спектрофлуориметрического анализа ПАУ. Особо выделены хемометрические методы как важный инструмент при обработке большого количества данных, приведены примеры использования статистической обработки данных для идентификации различных типов нефтей.

Раздел «Пробоподготовка нефтяных образцов к анализу» включает описание основных способов фракционирования нефтяных образцов и экстрагирования целевых компонентов, их преимущества и недостатки. Обсуждены возможности использования микроэмульсий в качестве экстрагентов ПАУ, описаны свойства подобных систем, их структура, приведена классификация, а также примеры использования на стадии пробоподготовки.

На основании обзора литературы сделаны выводы, которые подтверждают актуальность выбранной темы исследования.

### **Экспериментальная часть**

**Вторая глава** включает описание используемых в работе стандартных растворов, химических реактивов, материалов и оборудования, а также расчет некоторых параметров. Отдельно выделены объекты анализа — образцы традиционных и синтетических нефтей, а также исходных пород, обогащенных органическим веществом.

Для анализа микроэмульсионных экстрактов использовали жидкостной хроматограф Agilent 1200 с диодно-матричным и флуориметрическим детекторами (Agilent Technologies, США). Хроматографическое разделение проводили на колонке Eclipse PAH 4.6 x 250 мм с размером частиц 5 мкм (Agilent, USA). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного пакета Chemstation версии B.02.01-SR2(260).

Для анализа экстрактов, полученных из различных типов пор керогенсодержащих пород, а также синтетических и природных нефтей использовали газовый хроматограф Agilent 7890B, снабженный автоматическим устройством ввода пробы Agilent 7693 Autosampler, масс-спектрометром Agilent 5977A MSD (Agilent Technologies, США). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения MassHunter (Agilent Technologies, США). Использовали капиллярную колонку HP-5MS (30 м×0,25 мм, 0,25 мкм) с неподвижной фазой на основе (5%-фенил)-метилполисилоксана.

Спектры флуоресценции растворов ПАУ регистрировали с помощью модульного спектрофлуориметра FluoroLog-3 (Horiba Jobin Yvon, США) с ксеноновой лампой в качестве источника излучения. Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1.0 см (Helma, Германия) и микрокювету объемом камеры 400 мкл с длиной оптического пути 1 см (Helma, Германия). Время накопления сигнала в одной точке 0.1 с.

Напряжение на детекторе составляло 950 В. Обработка полученных данных и построение графических зависимостей велась в программе OriginLab (версия № 9.1).

Для определения размера частиц МЭ использовали прибор BrookHaven Omni (США) и анализатор для характеристики дисперсий акустический и электроакустический DT-1202 (Dispersion Technology, США).

Во второй главе также описаны условия приготовления растворов и выполнения измерений.

### Результаты и их обсуждение

Результаты и их обсуждение представлены в главах 3, 4.

**Третья глава** («Микроэмульсионная экстракция приоритетных ПАУ») посвящена исследованию условий проведения и факторов, обеспечивающих высокую эффективность экстракции ПАУ из модельных растворов и исследуемых объектов микроэмульсионными средами. Варьировали природа МЭ, температуру, количество электролита, необходимого для разрушения МЭ и концентрирования целевых компонентов.

Состав МЭ-й подбирали на основе литературных и экспериментальных данных, варьируя природу поверхностно-активного вещества (ПАВ, анионный/катионный), «масла» и их соотношение (раздел «Выбор состава рабочей МЭ»). В качестве катионных ПАВ использовали бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и хлорид бензилдиметилтетрадециламмония (БДТАХ), которые часто используют для формирования стабильных мицелл и для образования МЭ-й различных типов. В качестве ПАВ для анионных МЭ-й использовали додецилсульфат натрия (ДДСН) и лаурилсаркозинат натрия (ЛСН).

В таблице 1 представлены экспериментальные составы МЭ-й, исследуемых в работе. Всего в работе исследовано 6 составов МЭ-й.

Таблица 1. Составы МЭ-й, исследуемых в работе

№ МЭ	Содержание ПАВ, масс. %	Содержание «масла», масс. %	Содержание со-ПАВ, масс. %	Содержание H <sub>2</sub> O, масс. %
<i>МЭ на основе анионного ПАВ</i>				
1	ДДСН, 3.0	бензол, 0.8	<i>n</i> -бутанол, 6.0	90.2
2	ДДСН, 3.0	<i>n</i> -гептан, 1.0	<i>n</i> -бутанол, 6.0	90.0
3	ЛСН, 2.9	<i>n</i> -гептан, 0.8	<i>n</i> -бутанол, 6.0	90.3
<i>МЭ на основе катионного ПАВ</i>				
4	БДТАХ, 3.0	<i>n</i> -гексан, 0.8	<i>n</i> -бутанол, 8.0	88.2
5	ЦТАБ, 3.3	<i>n</i> -гептан, 0.8	<i>n</i> -бутанол, 8.0	87.9
6	ЦТАБ, 4.1	<i>n</i> -гексан, 0.8	<i>n</i> -бутанол, 12.1	83.0

Первоначально оценивали устойчивость полученных МЭ-й при комнатной температуре и оптическую прозрачность. С течением времени полученные МЭ оставались устойчивыми к коалесценции и прозрачными (возможно их хранение в течение как минимум 6-ти месяцев при комнатной температуре).

В работе проводили сравнение интенсивностей флуоресценции индивидуальных ПАУ, растворенных в МЭ-ях различных составов на основе анионных (таблица 1, рисунок 1) и катионных (таблица 1, рисунок 2) ПАВ, а также в традиционных при определении ПАУ органических растворителях — *n*-гексане и ацетонитриле. В группе анионных МЭ-й наибольшая интенсивность ПАУ зарегистрирована для МЭ на основе ЛСН (рисунок 1). Спектры флуоресценции индивидуальных ПАУ регистрировали с помощью спектрофлуориметра.

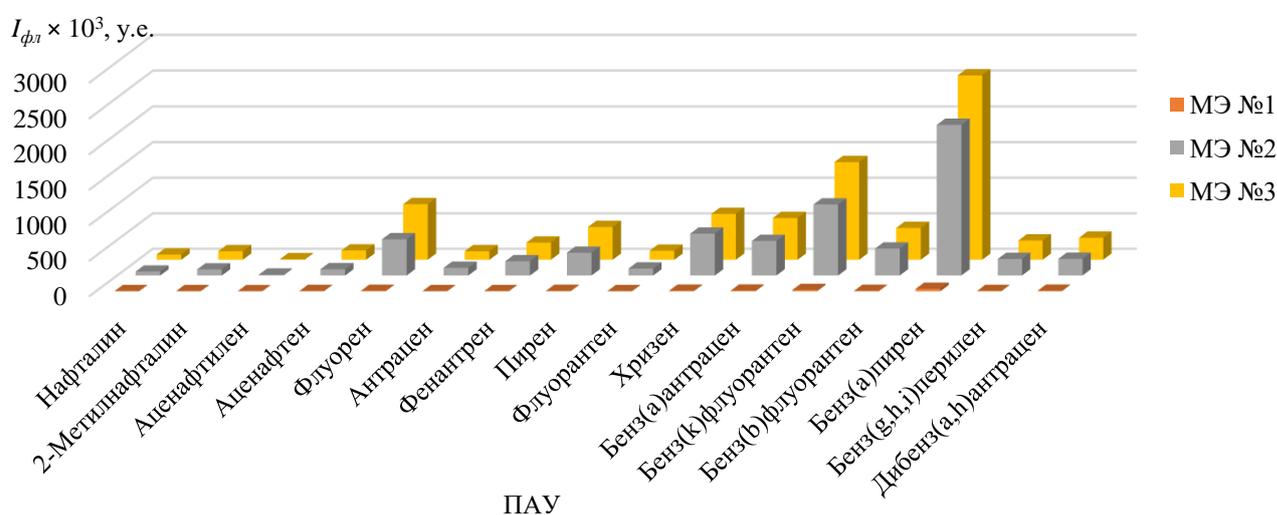


Рисунок 1. Сравнение интенсивностей флуоресценции ПАУ в анионных МЭ-х ( $C_{\text{ПАУ}} = 2$  мкг/мл). Условия регистрации спектров:  $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм, диапазон  $\lambda_{\text{исп}} = 270 - 600$  нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 2 нм (обозначения МЭ-й приведены в соответствии с таблицей 1)

Минимальный отклик получен при использовании МЭ на основе ДДСН, в которой в качестве «масла» использовали бензол (таблица 1, рисунок 1, МЭ №1), в этом случае интенсивность флуоресценции 15 ПАУ снижается в 40-120 раз. Исключение во всех проведенных экспериментах составляет аценафтилен, флуоресцентные свойства которого не зарегистрированы в области 270÷600 нм по испусканию, несмотря на схожесть ароматической структуры с другими ПАУ (например, аценафтен). Вероятно, это связано с низкими квантовым выходом ( $\sim 6 \times 10^{-4}$ ) и временем жизни флуоресценции

аценафтилена (<1 нс), для регистрации флуоресценции с подобными характеристиками необходимо использовать более мощный источник возбуждения.

Добавка бензола в качестве «масла» до 1% в МЭ (при аналогичном содержании других компонентов: ДДСН и *n*-бутанола в качестве ПАВ и со-ПАВ, МЭ-и №1 и 2, рисунок 1) вызывает тушение флуоресценции ПАУ при неизменных условиях регистрации спектра. Максимальный отклик дает бенз(а)пирен, для которого  $I_{fl} = 33500$  у.е. в МЭ №1, при этом форма спектра при смене растворителя не претерпевает изменений. Регистрация спектров в таких же условиях в МЭ с бензолом в качестве «масла» для всех остальных ПАУ характеризуется высоким уровнем шума и некоторым искажением формы спектра, что может вызвать высокую погрешность измерений.

В ряду МЭ-й на основе катионных ПАВ наибольшей интенсивностью флуоресценции обладают ПАУ в МЭ-ях №5 и №6 на основе ЦТАБ (рисунок 2).

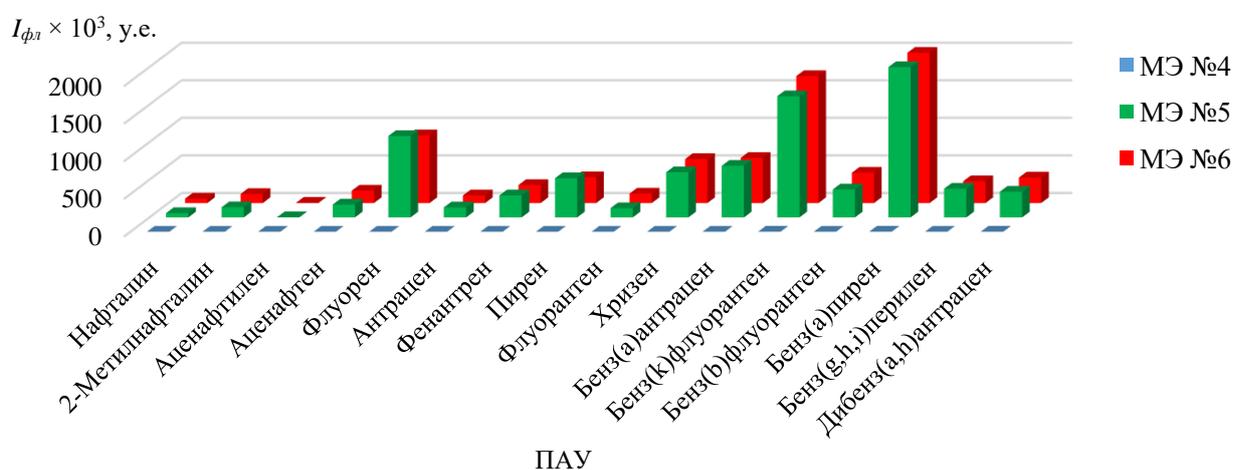


Рисунок 2. Сравнение интенсивностей флуоресценции ПАУ в катионных МЭ-х ( $C_{ПАУ} = 2$  мкг/мл). Условия регистрации спектров:  $\lambda_{возб} = 254$  нм, диапазон  $\lambda_{исп} = 270 — 600$  нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 2 нм (обозначения МЭ-й приведены в соответствии с таблицей 1)

Увеличение содержания органической фракции в МЭ №6 (состав в масс.‰: 4.1 ЦТАБ / 2.2 *n*-гексан / 10.7 *n*-бутанол / 83 H<sub>2</sub>O) по сравнению с МЭ №5 (состав в масс.‰: 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептан / 8.0 *n*-бутанол / 87.9 H<sub>2</sub>O) оказывает влияние на незначительное снижение интенсивности флуоресценции ПАУ (~1,5 %), растворенных в них (рисунок 2).

Таким образом, максимальный отклик для большинства исследуемых ПАУ в микроэмульсионной среде достигнут при использовании катионной МЭ №5 состава 3.3% ЦТАБ / 0.8% *n*-гептан / 8.0% *n*-бутанол / 87.9% H<sub>2</sub>O, (состав в масс.‰).

Дополнительно было проведено сравнение интенсивности флуоресценции ПАУ в органических растворителях (*n*-гексане и ацетонитриле) и МЭ №5. Для флуорантена, бенз(к)флуорантена и бенз(б)флуорантена интенсивность флуоресценции в

микроэмульсионной среде ниже, чем в *n*-гексане, однако эта разница в значении аналитического сигнала при смене органического растворителя на МЭ незначительна. При использовании МЭ №5 интенсивность флуоресценции увеличивается для большинства соединений в 2-3 раза по сравнению с *n*-гексаном (максимальное увеличение интенсивности наблюдается для пирена — практически в 18 раз).

При смене растворителя на ацетонитрил наблюдается похожее распределение: для антрацена, флуорантена и бенз(b)флуорантена интенсивность флуоресценции незначительно выше, чем в МЭ №5. Значения аналитического сигнала для остальных ПАУ увеличиваются в микроэмульсионной среде по сравнению с ацетонитрилом (максимальное увеличение интенсивности обнаружено для пирена — почти в 10 раз).

Для увеличения интенсивности флуоресценции ПАУ в микроэмульсионных средах типа «масло в воде» использовали добавку  $\beta$ -циклодекстрина. Однако, найдено, что значимого увеличения аналитического сигнала не наблюдается (максимально — для бенз(a)пирена ~3.5%).

Поэтому в качестве рабочей среды для экстракции всех исследуемых ПАУ, использованной в ходе дальнейших исследований, была выбрана МЭ №5 (состав в масс. %: 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептан / 8.0 *n*-бутанол / 87.9 H<sub>2</sub>O), которая показала наибольшие абсолютные значения интенсивности флуоресценции для большинства исследуемых ПАУ (за исключением аценафтилена, флуоресценцию которого не удалось зарегистрировать в предложенных условиях).

Для выбора температурных условий проведения экспериментов в ходе работы была изучена зависимость интенсивности флуоресценции ПАУ от температуры раствора (на примере бензо(a)пирена). В интервале температур от 11 до 34 °C наблюдается снижение интенсивности флуоресценции на 5%, при этом разница между величинами сигнала при 25 °C и 11 °C составляет всего 2.5%, что находится на уровне погрешности для спектрофлуориметра. Исходя из этого, дальнейшие эксперименты проводили при комнатной температуре. Дополнительным преимуществом в этом случае являлось отсутствие необходимости термостатирования растворов и приборов во время последующего анализа, что в случае спектрофлуориметрии может потребовать достаточно сложных технических решений.

В работе варьировали количество электролита, необходимого для разрушения МЭ и концентрирования целевых компонентов. Подход, основанный на микроэмульсионном экстрагировании гидрофобных соединений, с последующим разрушением МЭ и концентрированием компонентов в органической фазе, первоначально апробировали при определении гидрофобного соединения — тетрафенилолова (ТеФО) в глинистых почвах. Предел обнаружения составил 5 мкг/кг.

Для разрушения МЭ на основе катионного ЦТАБ использовали добавки безводного сульфата натрия (вследствие его высокой растворимости в воде, доступности, способности создавать относительно большую ионную силу и низкой стоимости). Степень концентрирования (и объем органической фазы) зависит от количества добавленного электролита (создаваемой им ионной силы). В работе варьировали ионную силу в диапазоне от 0.54 до 6.78 М. Оптимальные коэффициенты концентрирования для 15-ти исследуемых ПАУ достигнуты при 15-кратном избытке безводного сульфата натрия по отношению к массе ЦТАБ ( $c_{\text{соли}} = 1.36 \text{ М}$ , создаваемая при этом ионная сила составляет 4.08 М).

Степень извлечения ПАУ в органическую фракцию расслоенной МЭ определяли методом «введено-найдено» и анализом стандартного образца ПАУ в пыли (таблица 2).

Таблица 2. Степени извлечения для исследуемых ПАУ. ( $c_{\text{ПАУ}} = 100 \text{ мкг/кг}$  в случае метода «введено-найдено», стандартный образец ПАУ в пыли ERM-CZ100,  $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

№	ПАУ	Степень извлечения R, %	
		Метод «введено-найдено»	Анализ стандартного образца
1	Нафталин	96 ± 6	–
2	2-Метилнафталин	98 ± 5	–
3	Аценафтилен	н/о*	–
4	Аценафтен	97 ± 5	–
5	Флуорен	97 ± 4	–
6	Антрацен	93 ± 5	91 ± 5
7	Фенантрен	94 ± 5	91 ± 6
8	Пирен	94 ± 5	93 ± 5
9	Флуорантен	96 ± 4	93 ± 4
10	Хризен	96 ± 5	92 ± 5
11	Бенз(а)антрацен	92 ± 5	90 ± 5
12	Бенз(к)флуорантен	96 ± 5	90 ± 6
13	Бенз(б)флуорантен	95 ± 4	92 ± 5
14	Бенз(а)пирен	95 ± 5	93 ± 4
15	Бенз(г,х,и)перилен	94 ± 5	91 ± 5
16	Дибенз(а,х)антрацен	92 ± 5	90 ± 6

\*н/о – не определяли, т.к. флуоресцентные свойства не зарегистрированы при предложенных условиях регистрации спектров

Достигнутые степени извлечения ПАУ в диапазоне 90-98% показывают, что МЭ состава 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептан / 8.0 *n*-бутанол / 87.9 H<sub>2</sub>O (состав в масс.%) позволяет количественно извлекать исследуемые компоненты из почвы. Прочерки в таблице 2 для столбца «Анализ стандартного образца» для некоторых ПАУ означают отсутствие данных ПАУ в составе стандартного образца пыли.

Для отнесения нано-организованной среды к классу МЭ, помимо ее термодинамической стабильности и оптической прозрачности, необходимо оценить размер частиц. В работе размер частиц определяли методом ДРС и электроакустическим методом, основанном на возбуждении ультразвуковых колебаний в жидких образцах и дальнейшем измерении скорости звука для определения средних размеров частиц.

Результаты, полученные двумя методами (таблица 3), согласуются с литературными данными<sup>1</sup> (размер частиц МЭ-и должен быть  $\leq 200$  нм), что позволяет классифицировать нано-организованную среду состава 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептан / 8.0 *n*-бутанол / 87.9 H<sub>2</sub>O (состав в масс.%) как МЭ.

Таблица 3. Размеры частиц МЭ №5 ( $n = 3, P = 0.95$ )

Размер частиц МЭ, нм	
ДРС	Электро-акустический метод
190 ± 10	190 ± 10

Определение содержания индивидуальных ПАУ проводили методом ВЭЖХ-ФЛД (раздел «ВЭЖХ-ФЛД анализ экстрактов»). Применение МЭ-ой экстракции с одновременным концентрированием ПАУ в органической фазе и использование специализированной колонки с силикагелевым сорбентом для разделения ПАУ (Zorbax Eclipse PAH) позволило разделить 15 ПАУ в органическом слое МЭ с использованием градиентного режима элюирования.

Пределы обнаружения найденных в образце ПАУ лежат в диапазоне 10 — 50 мкг/кг. Содержание найденных ПАУ в образце находится в пределах 45 — 130 мкг/кг.

В третьей главе обобщены данные, полученные при изучении закономерностей флуоресценции ПАУ в микроэмульсионной среде (состав в масс.%.: 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептан / 8.0 *n*-бутанол / 87.9 H<sub>2</sub>O) методом флуоресцентной спектроскопии в варианте регистрации набора спектров возбуждения — испускания: области флуоресценции, положение максимального сигнала и количество интенсивных сигналов (таблица 4). При использовании метода флуоресцентной спектроскопии в варианте регистрации набора спектров возбуждения – испускания не удается достичь разделения индивидуальных ПАУ в результате перекрывания областей флуоресценции целевых компонентов со схожей степенью ароматичности (например, нафталина и 2-метилнафталина, антрацена и фенантрена, таблица 4).

<sup>1</sup> Weder H., Mutsch M. Process for the production of a nanoemulsion of oil particles in an aqueous phase. // US Patent 5152923. 1992.

Таблица 4. Диапазоны областей интенсивности индивидуальных ПАУ и их максимумы (условия регистрации: интервал длин волн возбуждения: 200 — 700 нм (шаг — 10 нм); интервал длин волн испускания: 200 — 700 нм, (шаг — 5 нм) ширина щелей возбуждения и испускания — 1 нм)

ПАУ	Область флуоресценции, нм		Положения максимального сигнала, $\lambda_{\text{возб}}/\lambda_{\text{эм}}$ (нм/нм)	Количество интенсивных сигналов
	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{эм}}$		
Нафталин	270-305	310-360	285/330	1
2-Метилнафталин	260-300	315-350	290/335	1
Аценафтилен	н/о*	н/о*	н/о*	-
Аценафтен	260-330	320-365	295/320 295/335 325/340	3
Флуорен	255-310	295-345	300/310	1
Антрацен	305-385	370-435	360/380 360/405 360/425	3
Фенантрен	330-390 310-340	365-440 340-390	360/380 360/400 360/425	3
Пирен	280-345	370-420	310/390 340/385	2
Флуорантен	320-370	410-430	360/435	1
Хризен	275-330	355-410	315/365 320/380 320/400	3
Бенз(а)антрацен	290-375	375-425	335/305 340/385	2
Бенз(к)флуорантен	255-420	395-480	290/405 330/405 330/430 380/410 380/435	5
Бенз(б)флуорантен	310-380	495-475	400/425	1
Бенз(а)пирен	260-410	385-465	300/405 300/425 370/405 370/430	4
Бенз(g,h,i)перилен	305-395, 270-290**	390-450, 400-430	375/415 375/430 380/405	3
Дибенз(а,h)антрацен	300-365 260-290	390-425 390-420	345/395 345/420	2

\*н/о — не определяли, т.к. при предложенных условиях регистрации спектров отсутствовали сигналы

Решить задачу идентификации индивидуальных ПАУ можно с помощью построения одномерных спектров флуоресценции по определенным длинам волн возбуждения и производных от них, однако данный подход к обработке сигналов является достаточно трудоемким (раздел «Спектры возбуждения-испускания приоритетных ПАУ»).

В работе показана возможность применения метода синхронной спектрофлуориметрии с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и испускания с предварительной стадией микроэмульсионной экстракции для целей качественного/полуколичественного скрининга нефтяных образцов на наличие/отсутствие смесей ПАУ или разделения их по определенным группам. Идентификация индивидуальных ПАУ данным методом невозможна в результате перекрывания областей флуоресценции.

В качестве критерия для разделения ПАУ на группы по числу ароматических колец предложен интегральный показатель — площадь под спектром испускания во всем исследуемом диапазоне по возбуждению от 250 до 700 нм. Распределение площадей под спектрами испускания для каждого значения  $\Delta\lambda$  от 1 до 200 нм с шагом 5 нм показано на рисунке 3.

Диапазон по  $\Delta\lambda=55-80$  нм соответствует наибольшему сигналу от суммы всех 15 ПАУ (рисунок 3, диапазон выделен желтым цветом).

Растворитель (органический слой МЭ) вносит основной вклад в распределение площадей под спектрами испускания при  $\Delta\lambda=1\div 10$  нм, поэтому этот диапазон не рассматривали при выборе значений  $\Delta\lambda$  для дискриминации ПАУ на группы по числу ароматических колец.

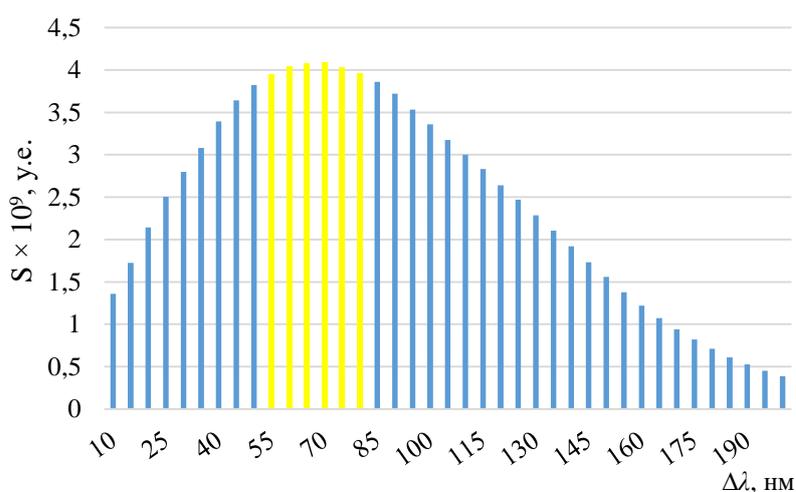


Рисунок 3. Распределение площадей под спектрами испускания суммарного содержания 15 ПАУ в органическом слое МЭ. Условия регистрации спектров:  $\Delta\lambda = 10\div 200$ , диапазон  $\lambda_{возб} = 250\div 700$  нм, напряжение детектора — 950 В,  $c_{смеси\ ПАУ} = 1$  мг/л

Основываясь на распределении площадей под спектрами испускания для индивидуальных ПАУ, можно выделить 2 группы ПАУ:

1) низкомолекулярные ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами, для которых максимальная площадь спектров испускания достигается при 30 нм.

2) ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами, для которых максимальная площадь спектров испускания достигается при 80 нм.

Пределы обнаружения для групп ПАУ с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами составляют 0.4 и 0.5 мг/кг, соответственно. Градуировочная зависимость для ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами линейна в диапазоне 1 — 100 и в диапазоне 1 — 30 мг/кг для ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами.

Для оценки правильности подхода, основанного на определении ПАУ в нефтях методом синхронной спектрофлуориметрии с фиксированной разницей между длинами волн возбуждения и испускания с предварительной стадией микроэмульсионной экстракции, определяли суммарное содержание ПАУ с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами в стандартном образце ПАУ в пыли ERM-CZ100 (FINE DUST).

Дополнительно правильность подхода проверяли анализом стандартного образца пыли и реальных образцов независимым методом — ГХ-МС (с предварительной экстракцией образцов с помощью аппарата Сокслета, в качестве растворителя использовали толуол).

Метод ГХ-МС при определении содержания смеси ПАУ с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами в стандартном образце ПАУ в пыли показал правильные результаты с относительным стандартным отклонением 4.1 и 3.6%, соответственно. Относительные погрешности при определении содержания смеси ПАУ с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами составили 7.6 и 5.9%, соответственно.

При определении суммарного содержания групп ПАУ методом синхронной спектрофлуориметрии с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и испускания в стандартном образце ПАУ в пыли относительные стандартные отклонения для групп ПАУ с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами составили 5.2 и 4.7%. Относительные погрешности определения составили 24 и 33% для групп ПАУ с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами, соответственно. Такая высокая погрешность измерений может объясняться разницей в составах градуировочной смеси и стандартного образца ПАУ в пыли.

Разработанный подход апробирован при определении суммарного группового содержания ПАУ в образцах нефти из одного месторождения и керна с высоким содержанием органического вещества (таблица 5). Воспроизводимость полученных результатов лежит в диапазоне 4.3÷6.5% для группы ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами и 4.2÷4.8% для группы ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами.

Таблица 5. Содержание групп ПАУ в продуктах пиролиза отработанных автомобильных шин ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ ), результаты представлены с учетом разбавления в 100 раз

Образцы	2-3 ароматических кольца		4-6 ароматических колец	
	$\Sigma$ СПАУ в образцах, мг/кг	$s_r$ , %	$\Sigma$ СПАУ в образцах, мг/кг	$s_r$ , %
Образец нефти 1	$31 \pm 4$	5.4	$21 \pm 3$	4.2
Образец нефти 2	$45 \pm 4$	6.5	$11 \pm 2$	4.8
Керн	$5.2 \pm 0.4$	4.3	$6.5 \pm 0.2$	4.4

**Четвертая глава** (*«Изучение компонентного состава синтетических нефтей»*) посвящена лабораторному моделированию процесса нефтеобразования методом акватермолиза и оценке возможностей использования ПАУ как маркеров процесса нефтеобразования.

Процесс воспроизведения нефтеобразования в лабораторных условиях с помощью акватермолиза предполагает трансформацию органического вещества в исходной породе под воздействием температуры и давления в присутствии воды. При этом важно знать, образуется ли в процессе пиролиза новый продукт (синтетическая нефть) или происходит экстракция уже имеющихся УВС в породе из различных пор (открытых и закрытых). Для определения типа образующихся соединений, а также для оценки применимости подобной модели нефтеобразования рассматривали распределение некоторых известных маркеров в серии образцов, полученных из одного месторождения с помощью метода ГХ-МС (раздел *«Изучение компонентного состава n-алканов в экстрактах керогенсодержащих пород, продуктах водного пиролиза и нефтях, добываемых традиционным способом»*).

На рисунке 4 показано распределение *n*-алканов для природной нефти, гексанового экстракта из породы и синтетической нефти, полученной акватермолизом при 300°C, длительность эксперимента составила 7 дней. Распределение *n*-алканов для всех образцов носит схожий характер. В результате акватермолиза пород, богатых керогеном, образуется продукт, похожий на традиционную нефть.

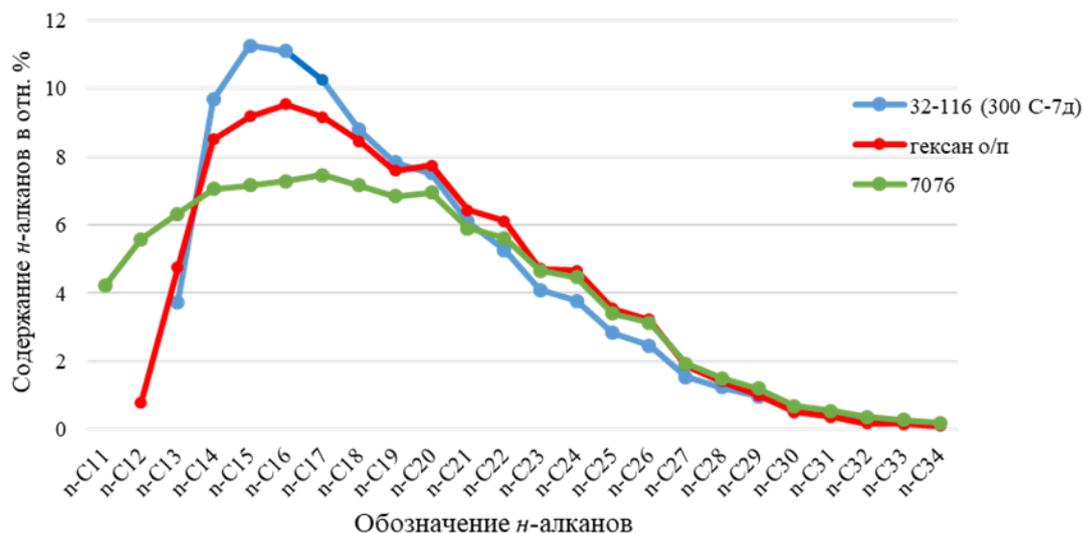


Рисунок 4. Сравнение распределения *n*-алканов в естественной нефти, гексановом экстракте из открытых пор и синтетической нефти (300 °С, 7 дней)

При более высокотемпературном и кратковременном воздействии (350°С, 12 ч), в распределении *n*-алканов появляется дополнительный максимум. Критерием образования нового продукта – синтетической нефти – является наличие в составе новых компонентов. В исследованных образцах синтетической нефти обнаружен пик 1-метилантрацена, который отсутствует в природной нефти. Для оценки степени идентичности исследованных УВС, были рассчитаны некоторые геохимические индексы, значения которых для традиционных нефтей, гексановых экстрактов из открытых пор и синтетических нефтей, полученных при различных условиях, близки и свидетельствуют о высокой термической зрелости исследованных образцов. Отмечено, что для качественной оценки термической зрелости необходимо использовать комплексный подход, использование только одного параметра может привести к некорректным результатам.

В настоящий момент в работах, посвященных изучению состава продуктов различных видов пиролиза (в том числе, и акватермолиза), основное внимание уделено изучению состава конечного продукта (УВ сырья) при предложенных условиях, а не изменению его качественного и количественного составов с течением времени. Преимущество последнего заключается в выявлении маркеров на различных стадиях нефтеобразования, устойчивых к термическим воздействиям; а также в возможности оптимизации условий для получения конечного продукта с максимально необходимыми потребительскими свойствами.

В разделе «*Моделирование процесса нефтеобразования в лабораторных условиях*» представлены результаты изменения качественного и количественного состава ПАУ в синтетических нефтях в зависимости от длительности проведения акватермолиза.

Температура оставалась неизменной на протяжении всего эксперимента (300 °С), суммарное время акватермолиза составило 10 и 12.5 суток для двух образцов, соответственно (в обоих случаях исходная длительность эксперимента составила 20 суток, но предварительные эксперименты показали, что основные преобразования ОВ происходят в указанные сроки для исследуемых образцов исходной породы). Отбор проб производили каждые 12 ч.

Определение содержания 16 приоритетных ПАУ проводили методом ГХ-МС в режиме регистрации выбранных ионов (*SIM*).

Содержание индивидуальных ПАУ в образцах находится в диапазоне от единиц г/кг до десятых долей мг/кг в зависимости от времени отбора образца и конкретного ПАУ (Рисунок 5). Генерация ПАУ практически заканчивается на 5.5 день.

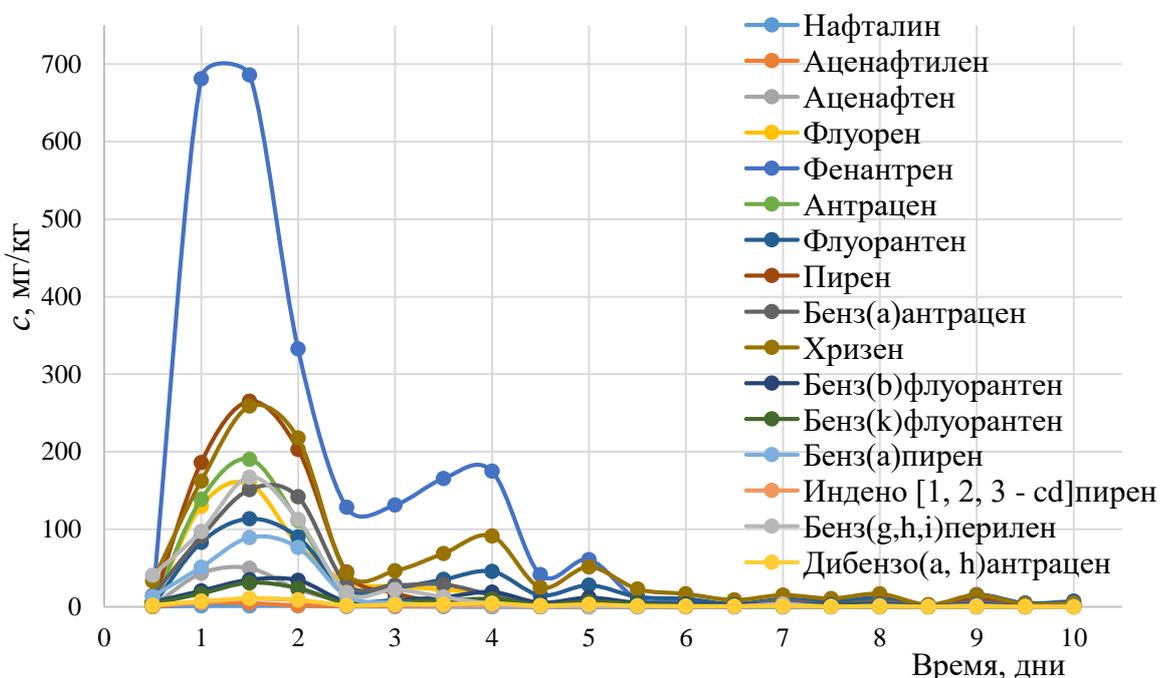


Рисунок 5. Распределение содержания индивидуальных ПАУ для серии образцов синтетической нефти, полученной акватермолизом при 300 °С (максимальная погрешность определения ПАУ методом ГХ-МС составила 10%)

Распределение ПАУ по числу колец также меняется в зависимости от длительности эксперимента. Основная доля принадлежит низко- и среднемoleкулярным ПАУ с 3-4 ароматическими кольцами. Хризен и флуорантен преобладают на протяжении практически всего эксперимента.

Подход, основанный на моделировании процесса нефтеобразования в лабораторных условиях, позволяет использовать ПАУ в качестве маркеров генерации ароматических компонентов, а также оптимизировать условия получения продукта с заранее заданными свойствами.

В заключении описаны основные *результаты* предложенного комплексного подхода к обнаружению и определению ПАУ в нефти, полученные в работе.

## ВЫВОДЫ

1. Подобран состав и оценена экстракционная способность микроэмульсии типа «масло в воде» (состав в масс. %: 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептан / 8.0 *n*-бутанол / 87.9 H<sub>2</sub>O) для экстракции приоритетных ПАУ, рекомендованных для контроля списка ЕРА, из нефти и нефтяных кернов, позволяющая достигать степеней извлечения в диапазоне 90 — 100% для 15 изученных ПАУ.
2. Реализовано сочетание микроэмульсионной экстракции на стадии пробоподготовки с последующим ВЭЖХ-анализом с флуориметрическим детектированием. Достигнуты пределы обнаружения порядка 10-50 мкг/кг. Концентрирование ПАУ проводили простым способом расслоения МЭ на две фазы, коэффициенты концентрирования лежат в диапазоне 5-10 для 15 исследованных ПАУ.
3. Проведено сочетание микроэмульсионной экстракции на стадии пробоподготовки с последующим анализом групп ПАУ методом синхронной спектрофлуориметрии с фиксированной разницей между длинами волн возбуждения и испускания, пределы обнаружения составили ~0.5 мг/кг. Показано, что это позволяет селективно определять группы ПАУ с 2-3 и 4-6 кольцами. В качестве критерия для выбора условий регистрации спектров предложено использовать площадь спектра испускания в диапазоне длин волн возбуждения 250 ÷ 700 нм.
4. Показаны сходства в распределении *n*-алканов для образцов экстрактов из открытых пород, синтетических нефтей при температуре акватермолиза 300°C и нефтей, добываемых традиционным способом. Синтетические нефти, полученные при температуре акватермолиза 350°C, характеризуются наличием второго максимума в распределении *n*-алканов. Найдены корреляции между компонентным составом экстрактов пород, синтетических нефтей и нефтей, полученных традиционным способом.
5. Показано формирование новых продуктов (синтетических нефтей) при температурах акватермолиза 300 и 350°C (путем сравнения распределения *n*-алканов в экстрактах из исходных пород и синтетических нефтей и выявления нового компонента — 1-метилантрацена). Предложенный подход моделирования процесса нефтеобразования в лабораторных условиях позволяет использовать ПАУ в качестве маркеров генерации ароматических соединений.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в РИНЦ, Web of Science, Scopus:**

**1. Levkina V.V., Pirogov A.V., Petruk E.S., Jang M., Bolotnik T.A., Mylenkova A.Y., Popik M.V., Buszewski B., Shpigun O.A.** Application of microemulsions for the extraction, pre-concentration of PAHs as a tool for fast screening of perspective oil chemical markers // *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*. — 2018. — Vol. 41. — № 17-18. — P. 1004-1012 (Импакт-фактор 2019 0.992).

**2. Пирогов А.В., Левкина В.В., Овинова Е.А., Савицкая В.Ю., Дьячков И.А., Смоленков А.Д., Ананьева И.А., Попик М.В., Шпигун О.А.** Применение микроэмульсий для определения тетрафенилолова методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием // *Журнал аналитической химии*. — 2019. — Т.74, № 6. — С. 404-409 (Импакт-фактор 2019 0.940).

**3. Левкина В.В., Петрук Е.С., Попик М.В., Пирогов А.В., Шпигун О.А.** Использование микроэмульсий для извлечения и одновременного концентрирования мальтенов как потенциальных химических маркеров для идентификации месторождений углеводородов // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. — 2018. — Т. 59. — № 1. — С. 20-24 (Импакт-фактор РИНЦ 2018 0.735).

**4. Левкина В.В., Калмыков А.Г., Генарова Т.Н., Тихонова М.С., Пирогов А.В., Шпигун О.А., Бычков А.Ю.** Сравнение потенциала вторичных и третичных методов воздействия на пласт для получения углеводородов из нефтематеринских пород, обладающих высоким нефтегенерационным потенциалом // *Георесурсы*. — 2019. — Т. 21. — № 4. — С. 95-102 (Импакт-фактор 0).

**Иные публикации:**

**5. Левкина В.В., Братцева Е.Д., Калмыков А.Г., Генарова Т.Н., Пирогов А.В., Шпигун О.А.** Изучение влияния вторичных и третичных методов воздействия на породы баженской свиты методом ГХ-МС // *IV Всероссийская Конференция с международным участием "Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез"*. Краснодар, Россия. 2020. С. 59.

**6. Hengarava T.N., Levkina V.V., Leschev S.M.** Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons with polar organic solvents from pyrolysis oil // *XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Санкт-Петербург, Россия. 2019. P.249.

**7. Левкина В.В., Петрук Е.С., Калмыков А.Г., Пирогов А.В., Шпигун О.А.** Разработка новых подходов к выявлению перспективных химических маркеров месторождений углеводородов // *XI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2019»*. Пермь, Россия. 2019. С. 106.

**8.** Shpigun O.A., **Levkina V.V.**, Petruk E.S., Pirogov A.V. Microemulsions in the analysis of geochemical samples // XX международная конференция "Euroanalysis2019". Стамбул, Турция. 2019. С. 210-211.

**9.** **Levkina V.V.**, Shpigun O.A., Popik M.V., Pirogov A.V. The use of microemulsions for the extraction and simultaneous pre-concentration of perspective chemical markers for identification of hydrocarbon fields // XI International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry (Petromass 2018). Блед, Словения. 2018.

**10.** **Левкина В.В.**, Петрук Е.С., Шпигун О.А., Попик М.В., Пирогов А.В. Использование микроэмульсий для извлечения и концентрирования полициклических ароматических углеводородов из нефти и нефтяных кернов // Шестая республиканская научная конференция по аналитической химии «Аналитика РБ-2018». Минск, Беларусь. 2018. С. 82

**11.** **Levkina V.V.**, Petruk E.S., Shpigun O.A., Popik M.V., Pirogov A.V. The Use of Microemulsions for the Extraction and Simultaneous Pre-Concentration of Perspective Chemical Markers for Identification of Hydrocarbon Fields // The 21-st Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society, Isranalytica-2018. Тель-Авив, Израиль. 2018.

**12.** **Левкина В.В.**, Толмачева Н.Г., Пирогов А.В., Шпигун О.А. Использование микроэмульсий для извлечения и концентрирования потенциальных химических маркеров для идентификации месторождений углеводородов // XV Международная научно-практическая конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017». Воронеж, Россия. 2017. С. 271-272.

### **Благодарности**

*Автор выражает искреннюю признательность и благодарность научным руководителям чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Шпигуну О.А. и д.х.н., проф. Пирогову А.В. за помощь в постановке задач и обсуждении результатов исследования; кафедре аналитической химии и лаборатории спектральных методов анализа и лично д.х.н., проф. РАН Проскурнину М.А., к.х.н. Волкову Д.С., к.х.н. Михееву И.В. за помощь в обсуждении результатов работы и ценные советы в области спектрофлуориметрии; к.х.н. Калмыкову А.Г. за предоставленные образцы синтетических нефтей и экстрактов горных пород и ценные советы по геологии нефти; всем членам лаборатории хроматографии за помощь в работе и поддержку.*