

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Левкина Валентина Владимировна

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

02.00.02 — Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Шпигун О.А.

д.х.н., профессор Пирогов А.В.

Москва — 2021

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Углеводородное сырье	11
1.2. Маркеры нефти: определение, разновидности и классификация.....	11
1.2.1. Биомаркеры нефти	11
1.2.2. Полициклические ароматические углеводороды как маркеры загрязнений	13
1.2.3. Гетероатомные соединения.....	13
1.2.4. Диагностические соотношения.....	16
1.3. Методы аналитической химии, применяемые в анализе ПАУ	17
1.3.1. Методы газовой хроматографии (ГХ).....	17
1.3.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).....	23
1.3.3. Спектральные методы анализа	26
1.3.4. Хемометрические методы обработки данных.....	28
1.4 Пробоподготовка нефтяных образцов к анализу	29
1.4.1 Методы извлечения и концентрирования ПАУ	32
1.5. Микроэмульсии: возможности использования в качестве экстрагентов	34
1.5.1 Микроэмульсии: структура, свойства и классификация.....	34
1.5.2 Микроэмульсионная экстракция	36
1.6. «Синтетические нефти»: общая характеристика и получение	38
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	40
2.1 Реактивы, материалы и оборудование	40
2.1.1 Объекты анализа	40
2.1.2 Реактивы.....	40
2.1.3 Оборудование	41
2.1.4 Дополнительное оборудование	42
2.1.5 Посуда и расходные материалы	43
2.2. Условия и техника эксперимента	43
2.2.1 Получение образцов «синтетической нефти» / экстрактов	43
2.2.2 Подготовка образцов нефти/экстрактов к анализу	44
2.2.3 Приготовление микроэмульсий.....	44
2.2.4 Проведение микроэмульсионной экстракции.....	45
2.2.5 Проведение экстракции с помощью аппарата Сокслета.....	45
2.2.6 Условия хроматографического детектирования.....	46

2.2.7. Регистрация спектров флуоресценции.....	47
2.2.8. Синхронная спектрофлуориметрия с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии	49
2.3 Расчет параметров	50
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	52
ГЛАВА 3. Микроэмульсионная экстракция приоритетных ПАУ	52
3.1. Выбор условий проведения экстракции.....	52
3.1.1. Выбор состава рабочей МЭ.....	52
3.1.2. Влияние температуры на интенсивность флуоресценции	60
3.1.3. Концентрирование целевых компонентов при микроэмульсионной экстракции	61
3.1.4. Определение размера частиц МЭ	64
3.2. Определение содержания ПАУ в объектах исследования	65
3.2.1. ВЭЖХ-ФЛД анализ экстрактов	65
3.2.2. Спектры возбуждения-испускания приоритетных ПАУ	66
3.2.2.1. Спектрофлуориметрический анализ индивидуальных ПАУ	67
3.2.2.2. Качественный анализ смеси ПАУ методом двумерной спектрофлуориметрии.....	70
3.2.2.3. Спектрофлуориметрический качественный анализ ПАУ в реальном объекте	71
3.2.3. Синхронная спектрофлуориметрия с разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии	74
3.2.3.1. Подбор условий регистрации спектров индивидуальных ПАУ и их смеси.....	75
3.2.3.2. Выбор наиболее интенсивных областей флуоресценции для исследуемых ПАУ	78
3.2.3.3. Выбор критерия для разделения ПАУ на группы по степени ароматичности для оценки их суммарного содержания	80
3.2.3.4. Аномальное поведение сигнала ряда ПАУ в режиме синхронной спектрофлуориметрии.....	83
3.2.3.5. Выбор рабочего напряжения на детекторе	84
3.2.3.6. Оценка количественных характеристик определения ПАУ методом синхронной спектрофлуориметрии со стадией микроэмульсионной пробоподготовки и анализ реальных образцов	88
ГЛАВА 4. Изучение компонентного состава синтетических нефтей	91
4.1. Изучение компонентного состава n-алканов в экстрактах керогенсодержащих пород, продуктах водного пиролиза и нефтях, добываемых традиционным способом.....	91

4.1.1 Сравнительный анализ компонентного состава н-алканов в различных экстрактах	92
4.1.2. Изучение компонентного состава н-алканов в синтетических нефтях	94
4.1.3. Расчет диагностических параметров для образцов синтетической нефти.....	98
4.2. Моделирование процесса нефтеобразования в лабораторных условиях	100
4.2.1. Выбор условий ГХ-МС определения ПАУ	101
4.2.2. Параметры калибровочной зависимости	101
4.2.3. Суммарное содержание ПАУ в исследуемых образцах.....	103
4.2.4. Распределение содержания индивидуальных ПАУ	104
4.2.5. Относительное распределение ПАУ по числу колец	110
4.2.6. Диагностические соотношения, рассчитанные для некоторых ПАУ	113
Заключение	118
ВЫВОДЫ.....	119
Список используемых сокращений и условных обозначений	120
БЛАГОДАРНОСТИ.....	121
Список литературы	122
Приложение 1	140
Приложение 2	143

ВВЕДЕНИЕ

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.

Актуальность

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 созлоупирвание 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-и 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

Изучено влияние состава МЭ и температуры раствора на флуоресцентные свойства ПАУ в микроэмульсионных средах. Показано, что наибольшей интенсивностью

флуоресценции обладают ПАУ, растворенные в МЭ-и на основе катионного ПАВ с использованием *n*-гептана в качестве «масла» (состав в масс. %: 3.3 цетилтриметиламмония бромид / 0.8 *n*-гептан / 8.0 *n*-бутанол / 87.9 H₂O). 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

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 бромид цетилтриметиламмония увеличивает интенсивность флуоресценции в случае 15-ти приоритетных полициклических ароматических углеводородов до $10\div 20$ 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.

Апробация результатов исследования

Основные результаты работы представлены на следующих конференциях:

2020 год: IV Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием, Краснодар, Россия, 2020.

2019 год: Chemistry of Organoelements Compounds and Polymers, Всероссийская конференция с международным участием, ИНЭОС РАН, Россия, Москва, 18–22 ноября 2019 г.; Россия, 19 ноября 2019; 21st Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Россия, Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019; Euroanalysis 2019, Стамбул, Турция, 1 - 5 сентября 2019; XI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2019», Пермь, Россия, 27 мая - 1 июня 2019.

2018 год: Шестая республиканская научная конференция по аналитической химии «Аналитика РБ-2018», Минск, Республика Беларусь, 16-19 мая 2018; XI International Mass Spectrometry Conference on Petrochemistry, Environmental and Food Chemistry (Petromass 2018), Блед, Словения, 15-18 апреля 2018; The 21-st Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society, Isranalytica-2018, Тель-Авив, Израиль, 23-24 января 2018.

2017 год: XV Международная научно-практическая конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017», г. Воронеж, Россия, 13-17 сентября 2017; Euroanalysis 2017, Стокгольм, Швеция, 28 августа - 1 сентября 2017; III Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием, Краснодар, Россия, 2017.

Публикации

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.

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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Углеводородное сырье

К природному углеводородному сырью относят жидкие углеводороды (УВ) и природный газ [1-3].

Природный газ состоит в основном из смеси легких УВ, среди которых преобладают метан и этан, и почти не содержит химических и биомаркеров.

Основную долю жидких УВ занимает нефть. Нефть — достаточно сложная многокомпонентная система, состоящая из углеводородных и неуглеводородных компонентов. Основными элементами являются углерод и водород: С — 83-87 %, Н — 11.5-14 %. Из других элементов в состав нефти в заметных количествах входят сера, азот и кислород.

В качестве объектов исследования в работе выбраны:

- 1) жидкие УВ, так как основное количество маркеров и биомаркеров содержится именно в них;
- 2) исходные твердые породы, обогащенные керогеном (органическим веществом) (выбраны для нахождения зависимостей между исходными породами и жидкими УВ, образующимися в результате термических процессов из исходных пород).

1.2. Маркеры нефти: определение, разновидности и классификация

1.2.1. Биомаркеры нефти

Особое место среди маркеров нефти занимают биомаркеры (биологические метки, хемофоссилии, реликтовые УВ) — это органические молекулы, сохранившие углеродный скелет (или его характерные особенности) первичных биомолекул [4, 5].

Наличие биомаркеров в нефтях является одним из основных доказательств биогенной теории происхождения нефти. Каждое месторождение УВС обладает «химическими отпечатками пальцев» — уникальным набором биомаркеров (на практике часто используют их диагностические соотношения) [6, 7]. Знание данного набора важно как с точки зрения идентификации нефти (например, биомаркерный анализ является обязательным при определении источников разлива нефти), так и для оценки генерационного потенциала месторождения (т.е., количества УВС, которые еще можно получить из месторождения). Изучение состава биомаркеров нефтей позволяет одновременно решать несколько геохимических задач [4, 6-8]:

- строить корреляции нефть-нефть и нефть-органическое вещество пород;

- определять тип и возраст исходных пород;
- определять условия формирования нефтеносных отложений, происхождение образовавшихся УВ (морское, терригенное и т.д.), а также процессы разложения и выветривания УВС в результате созревания;
- оценивать степень термической зрелости нефти и предполагать ее эволюцию на протяжении всего процесса нефтеобразования;
- предполагать возможную миграцию УВС;
- оценивать степень биodeградации нефти.

Ясного критерия разделения маркеров по решаемым задачам не существует: один и тот же маркер (диагностическое соотношение) можно использовать при определении различных геохимических параметров. При этом для оценки определенного параметра УВС (например, термической зрелости или происхождения исходных пород) необходимо исследовать комплекс маркеров (диагностических соотношений), т.к. выводы, сделанные по значению лишь одного параметра, могут оказаться недостоверными [9-12].

Основным структурным звеном биомаркеров является 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен). Производные изопрена с общей формулой $(C_5H_8)_n$ называют терпенами. По структуре различают ациклические и циклические терпеновые УВ.

В зависимости от количества изопреновых единиц различают геми- (C_5), моно- (C_{10}), сескви- (C_{15}), ди- (C_{20}), сестер- (C_{25}), тритерпены и стераны (C_{30}), тетра- (C_{40}) и политерпены (C_{5n} , где $n > 8$) [4, 6].

Среди ациклических терпенов особое место занимают пристан (2,6,10,14-тетраметилпентадекан) и фитан (2,6,10,14-тетраметилгексадекан). По значению отношения пристана к фитану (Pr/Ph) можно определить условия осадконакопления и преобразования), а также биологических предшественников образовавшихся УВС ($Pr/Ph > 1$ — УВС имеют континентальное происхождение, $Pr/Ph < 1$ — морское происхождение, исходным материалом являлись фотосинтезирующие растения). Однако этот показатель не является однозначным и достаточно часто носит противоречивый характер [4, 5].

К наиболее распространенным циклическим соединениям относят терпаны, стераны (нерегулярные циклические терпеноиды) и ароматические стераны. В этой группе особенно выделяют гопаны — пентациклические тритерпаны, обычно содержащие 27–35 атомов углерода в нафтеновой структуре, состоящей из четырех шестичленных колец и одного пятичленного кольца.

1.2.2. Полициклические ароматические углеводороды как маркеры загрязнений

К маркерам также относят ПАУ [13-17], которые либо находятся в составе нефти, либо образуются в результате горения УВС (например, при разливах нефти). Такие маркеры применяются для выяснения источника нефти и оценки экологического загрязнения при разливах, т.к. они являются достаточно сильными экотоксикантами [13, 18]. В сырой нефти обычно содержится от 0.2 до 7% ПАУ с количеством ароматических колец $2 \div 7$ [19]. В России на законодательном уровне контролируется содержание только лишь бенз(а)пирена в объектах окружающей среды (ПДК БаП в почве – 20 мкг/кг [20], в питьевой воде – 1 нг/л [21], в атмосферном воздухе – 1 нг/м³ [22], в воздухе рабочей зоны – 0,15 мкг/м³ [23]), в то время как в списке Агентства по охране окружающей среды США (US EPA) с 1976 г. находятся 16 приоритетных ПАУ, обязательных к контролю [24] (таблица 1). Создание данного списка в некотором роде послужило толчком к развитию методов аналитической химии (в основном, хроматографических), позволяющих определять все 16 индивидуальных компонентов, а не их суммарные значения.

Большинство ПАУ образуются в процессе термического разложения (пиролиза) и последующей рекомбинации (пиросинтеза) органических молекул [25]. Образование ПАУ может происходить как в высокотемпературной (500-800°C), так и в низкотемпературной среде (100-300°C, при этом наиболее вероятно образование алкилированных ПАУ) [25].

Алкилированные ПАУ зачастую обладают большей токсичностью по сравнению с исходными ПАУ [26, 27]. Ввиду большого разнообразия возможных заместителей на данный момент получена информация о токсичности для небольшого количества алкилированных ПАУ [28]. Так, например, 7,12-диметилбензо[а]антрацен имеет в 20 раз более высокий фактор токсической эквивалентности, чем исходное соединение, и в два раза больше, чем у бензо[а]пирена [29]: Расчеты зависимости активности от структуры для метил- и диметилзамещенных ПАУ показали, что алкилированные соединения обладают токсичностью, сравнимой с токсичностью исходных молекул, что очень важно для оценки степени воздействия на окружающую среду и живые организмы [30].

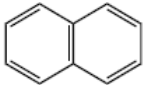
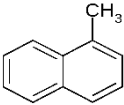
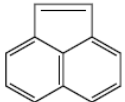
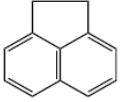
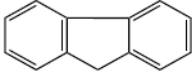
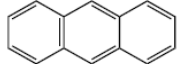
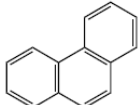
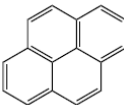
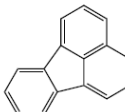
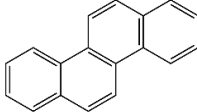
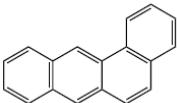
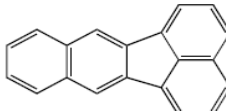
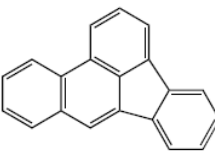
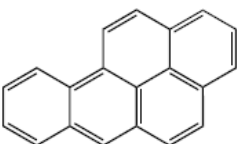
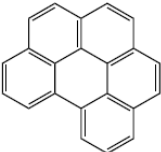
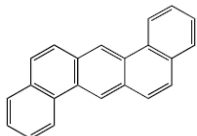
1.2.3. Гетероатомные соединения

Другими маркерами нефти принято считать гетероатомные соединения, в частности, металлопорфирины — органические комплексы металлов, включающие в себя четыре пиррольных фрагмента, соединенных метиновыми мостиками. В нефтях чаще

всего присутствуют металлопорфирины никеля, ванадия и железа [31-34]. Данные соединения могут служить показателем геологического возраста УВС.

Большое количество научных работ [35, 36] посвящено специально вводимым маркерам-добавкам к различным топливам с целью определения их фальсификатов.

Таблица 1. Список 16 приоритетных ПАУ [24] ($\log P$ — коэффициенты распределения октанол/вода)

ПАУ (обозначение)	Химическая формула	$\log P$	ПАУ	Химическая формула	$\log P$
Нафталин (1)		3.30	2-Метилнафталин (2)		3.86
Аценафтилен (3)		3.93	Аценафтен (4)		3.92
Флуорен (5)		4.18	Антрацен (6)		4.45
Фенантрен (7)		4.46	Пирен (8)		4.88
Флуорантен (9)		5.16	Хризен (10)		5.73
Бенз(а)антрацен (11)		5.76	Бенз(к)флуорантен (12)		6.11
Бенз(б)флуорантен (13)		5.78	Бенз(а)пирен (14)		6.13
Бенз(g,h,i)перилен (15)		6.63	Дибенз(а,h)антрацен (16)		6.50

1.2.4. Диагностические соотношения

Отличительной особенностью при анализе многих маркеров нефти (биомаркеров) является оценка их относительного содержания по сравнению с другими компонентами нефти. В таблице 2 приведены основные диагностические отношения, позволяющие классифицировать ПАУ по источникам.

Таблица 2*. Основные диагностические соотношения, используемые для идентификации некоторых источников ПАУ [37]

Диагностическое соотношение	Значение	Происхождение (источник)
$\Sigma \text{НМ ПАУ} / \Sigma \text{ВМ ПАУ}$	< 1	Пирогенное
	> 1	Петрогенное
Фен / Ант [14]	< 5	Пирогенное
	> 5	Петрогенное
Фл / Пир [14]	≥ 1	Пирогенное
	< 1	Петрогенное
Фл / (Фл + Пир)	< 0.4	Петрогенное
	$0.4 - 0.5$	Сжигание ископаемого топлива
	> 0.5	Сжигание травы, древесины, угля/сжигание дизельного топлива
	< 0.5	Выбросы бензина
Б(а)А / (Б(а)А + Хр)	< 0.2	Петрогенное
	$0.2 - 0.35$	Сжигание угля
	> 0.35	Выбросы от транспортных средств
ИнП / (ИнП + Б(ghi)П)	< 0.2	Нефть
	$0.2 - 0.5$	Горение нефти
	> 0.5	Сжигание угля
Ант / (Ант + Фен)	< 0.1	Петрогенное
	> 0.1	Пирогенное
Б(а)П / (Б(а)П + Б(ghi)П)	< 0.6	Выбросы, не связанные с транспортными средствами

*Обозначения в таблице: $\Sigma \text{НМ ПАУ}$ – суммарное содержание низкомолекулярных ПАУ, $\Sigma \text{ВМ ПАУ}$ – суммарное содержание высокомолекулярных ПАУ; Фл – флуорантен, Пир – пирен, Б(а)А – бензо[а]антрацен, Хр – хризен, ИнП – индено[1,2,3-сd]пирен, Б(ghi)П – бензо[g,h,i]перилен, Ант – антрацен, Фен – фенантрен, Б(а)П – бензо[а]пирен

1.3. Методы аналитической химии, применяемые в анализе ПАУ

Исследование содержания ПАУ в нефтях и исходных породах методами аналитической химии имеет большое значение. Преобладающее число работ по этому вопросу посвящено методам газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием [38-73], высокоэффективной жидкостной хроматографии с селективным для ПАУ флуоресцентным детектированием [74-81], различным вариантам спектрофлуориметрии [82-97].

1.3.1. Методы газовой хроматографии (ГХ)

Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД)

Метод определения ПАУ EPA Method 610 основан на определении ПАУ методом ГХ-ПИД [38]. Ограничением данного подхода является необходимость узкого фракционирования образца для выделения фракции ПАУ и удаления других мешающих компонентов, например, алифатических углеводородов и более полярных соединений.

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС)

ГХ-МС является основным инструментом в изучении компонентного состава нефтей и ее маркеров [39-56], позволяющим разделять и идентифицировать маркеры УВС, в том числе и ПАУ.

Возможны два варианта ГХ-МС анализа — в режиме сканирования по полному ионному току (*Scan mode*) и регистрации выбранных ионов (*SIM mode*) [44-45]. Для количественного анализа ПАУ используют более чувствительный вариант регистрации выбранных ионов (снижаются пределы обнаружения и увеличивается линейный диапазон градуировочной зависимости).

Наиболее часто используемые колонки для разделения нефтяных углеводородов — неполярные капиллярные колонки (такие как DB-5, DB-5MS, HP-5 и HP-5MS на основе 5%-фенилметилполисилоксана). В рутинном анализе используют колонки длиной 30 м [47], которые позволяют разделять и идентифицировать большинство биомаркеров, однако проблема наложения пиков и неполного разделения компонентов все равно присутствует, поэтому необходимо использовать колонки большей длины (60 м, 100 м). Недостатком такого подхода может являться заметное увеличение времени анализа.

При работе с масс-спектрометрическим детектированием образцы сырой нефти подвергаются предварительной очистке, которая зачастую характеризуется многостадийностью и длительностью. Использование парофазного анализа помогает избежать длительной пробоподготовки. В работе [39] применили парофазный анализ в

статическом режиме с использованием метода ГХ-МС для анализа ПАУ в сырой нефти. В качестве растворителя для нефтяных образцов и стандартов использовали толуол. Результаты показали, что основными ПАУ в исследуемой сырой нефти являются нафталин, фенантрен и флуорен, предел количественного определения не более 0.05 мг/л. Предложено использование нафталина как наиболее летучего ПАУ, совместно с *n*-бутаном и *n*-пентаном, для дистанционного зондирования разливов нефти.

Одним из преимуществ ГХ-МС анализа является возможность анализа алкилированных гомологов ПАУ (АПАУ). Большинство стандартов АПАУ коммерчески недоступны, чаще всего их количественную оценку производят, основываясь на относительных факторах отклика от исходных, незамещенных ПАУ, что приводит к заниженным результатам определения АПАУ. В работе [57] исследовали изменение относительных коэффициентов отклика различных изомеров алкилированных ПАУ по отношению к родительским и выбрали набор АПАУ в качестве репрезентативных соединений для точного количественного определения АПАУ (Рисунок 1). Предпочтение отдано, в основном, метилированным АПАУ в результате их преобладания над другими АПАУ в нефтях и нефтепродуктах. При использовании в качестве количественных стандартов родительских ПАУ по сравнению с АПАУ ошибка в определении содержания АПАУ составляет 20-30%. Показано, что подобный подход может быть использован для разработки метода «отпечатков пальцев» для нефтей и нефтепродуктов.

Ограничением определения алкилированных изомеров методом ГХ-МС в режиме SIM является неполное разделение всех имеющихся изомеров, которые обычно элюируются в виде горба с несколькими разрешенными пиками (за исключением ПАУ с 2 и 3 ароматическими кольцами, рисунок 1).

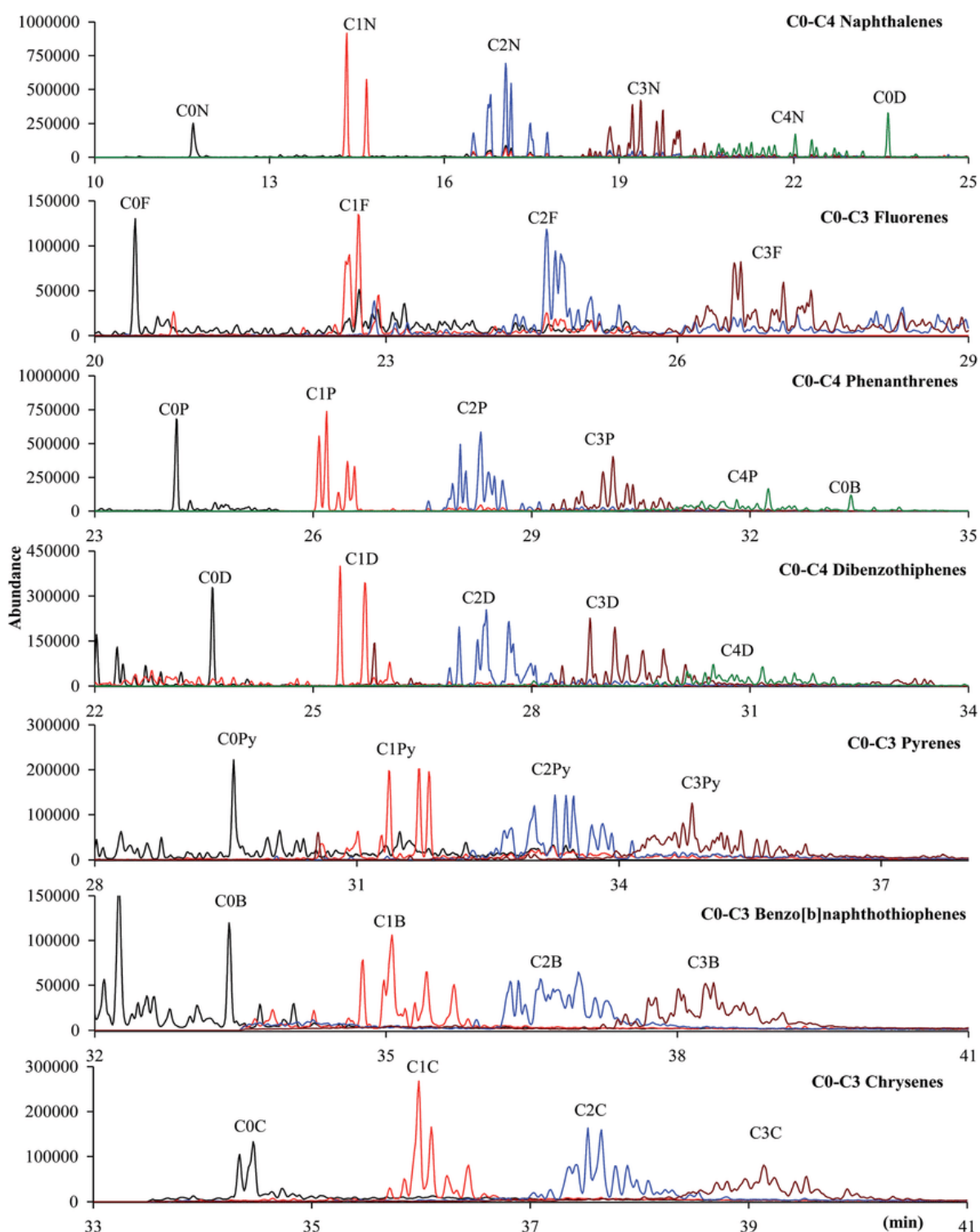


Рисунок 1. Фрагменты хроматограмм алкилированных ПАУ в нефти в режиме регистрации выбранных ионов: нафталины (m/z 128, 142, 156, 170, 184), флуорены (m/z 166, 180, 194, 208), фенантрены (m/z 178, 192, 206, 220, 234), дибензотиофены (m/z 184, 198, 212, 226, 240), пирены (m/z 202, 216, 230, 244), бензо[b]нафтотиофены (m/z 234, 248, 262, 276), хризены (m/z 228, 242, 256, 270). Цветом показана длина алкильного радикала: исходные ПАУ — черный, метил- — красный, этил- — синий, пропил- — коричневый, бутил- — зеленый

Газовая хроматография с tandemным масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС/МС)

ГХ-МС/МС активно используется для анализа различных биомаркеров в нефтях. Достоинством метода является высокая селективность в режиме мониторинга множественных реакций (ММР), это позволяет снизить пределы определения целевых компонентов и разделять изомеры [45, 58]. Конкретные отношения родительских/дочерних ионов могут быть использованы для мониторинга и определения классов биомаркеров или отдельных компонентов в сложной смеси. Кроме того, дейтерированные аналоги природных биомаркеров можно использовать для количественных целей, поскольку соотношение родительский/дочерний ион для стандарта будет отличаться в зависимости от количества присутствующих атомов дейтерия, даже если относительные времена удерживания идентичны.

Так, в работе [45] определяли алкилированные ПАУ и некоторые стерановые и тритерпановые биомаркеры в режимах регистрации выбранных ионов и мониторинга множественных реакций (рисунок 2).

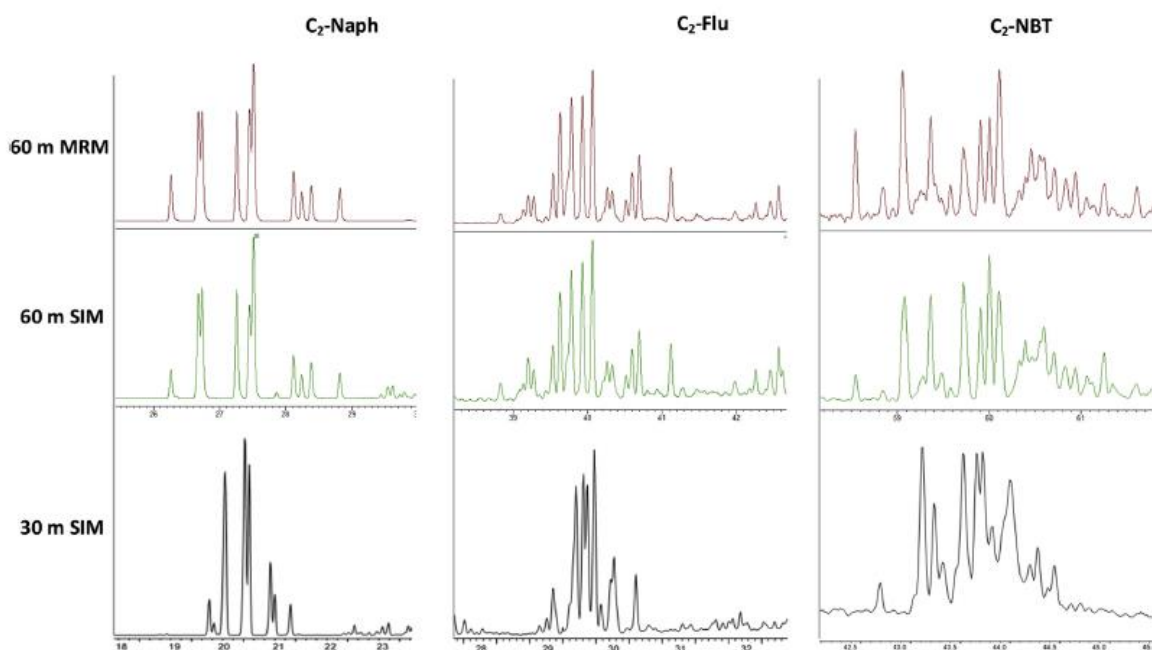


Рис. 2. Хроматограммы некоторых выбранных аналитов в исходном образце нефти, полученные с использованием капиллярной колонки Rxi-PAH (60 м) в режиме ММР (верхний ряд) и в режиме SIM (средний ряд), с использованием капиллярной колонки DB-5 в режиме SIM (нижний ряд)

Общее содержание алкилированных ПАУ по методу ГХ-МС/МС в режиме ММР оказалось ниже на 17 и 29% (в различных образцах) по сравнению с результатами,

полученными с помощью метода ГХ-МС в режиме SIM. Это связано с лучшим разделением и устранением помех от соэлюирующих компонентов в режиме SIM (рисунок 2).

Применение данного подхода особенно важно при низких содержаниях маркеров в нефтях, предел обнаружения в данной работе для различных ПАУ лежит в диапазоне 0.01 — 1.04 нг/г.

Газовая хроматография-масс спектрометрия изотопных отношений

Применение ГХ-МС изотопных отношений позволяет различать виды нефти. В работе [59] показаны различия для двух образцов сырой нефти на основании сравнения относительного содержания, характеристических соотношений и состава стабильных изотопов углерода для ароматических углеводородов. Для оценки термической зрелости нефтей сравнивали диагностические соотношения алкилированных ПАУ: (2-метилнафталин / 1-метилнафталин; 2,6+2,7-диметилнафталин) / (1,3+1,7-диметилнафталин и др.).

Различие в составе стабильных изотопов углерода для ПАУ использовали для дифференциации нефтей. Различия в составе стабильных изотопов углерода диметилнафталена (C2-N, рисунок 3, а) и фенантрена (C0-P, рисунок 3, б) является наиболее очевидными среди изученных образцов сырой нефти.

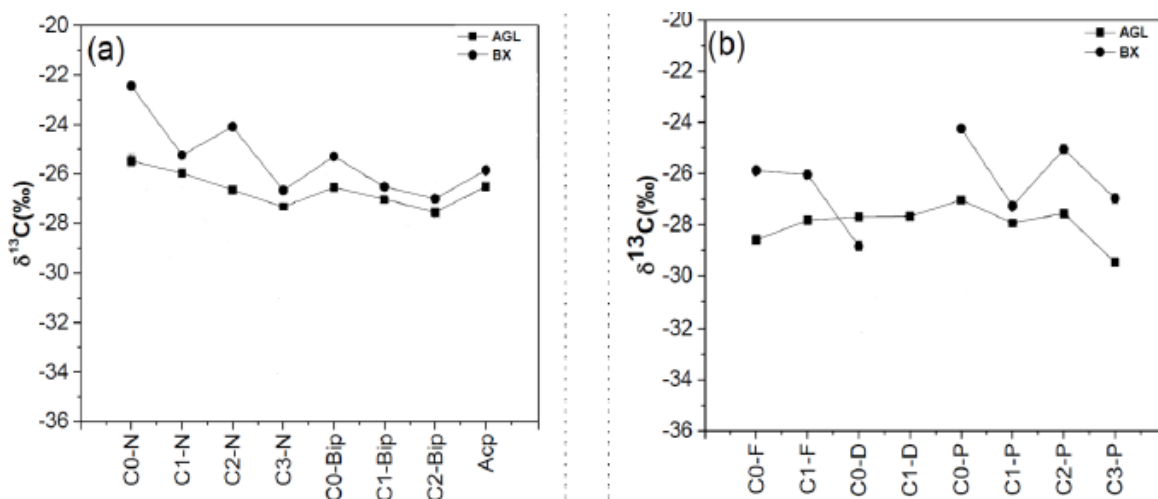


Рисунок 3. Изотопный состав углерода ароматических углеводородов сырой нефти. Обозначения образцов: AGL-Ангола; BX-Бразилия. Обозначения ПАУ: N, Bip, Acp, F, D, P, соответственно, нафталин, бифенил, аценафтен, флуорен, дибензотиофен, фенантрен. C0, C1, C2, C3 — количество атомов углерода заместителя

Двумерная газовая хроматография (ГХ × ГХ)

Применение двумерной хроматографии для анализа нефти позволяет увеличивать разрешающую способность и селективно определять целевые компоненты [60-68,] с использованием ПИД и МСД, в частности времяпролетного масс-анализатора [65, 66]. Авторы [71] использовали сочетание неполярной и среднеполярной колонок для разделения различных классов биомаркеров. Идентифицировано более 70 алкилированных ароматических соединений, серосодержащих ароматических соединений, а также стеранов, тритерпанов и триароматических стеранов. Идентификацию проводили в режиме выделенных ионов методом ГХ-МС и с использованием стандартов. В работе [66] применяли ГХ × ГХ с времяпролетным масс-анализатором высокого разрешения для определения основных биомаркеров и расчета диагностических соотношений при геологоразведке месторождения.

Обычно используют неполярную колонку в первом измерении и полярную/среднеполярную во втором. В работе [65] использовали обратную конфигурацию полярная/неполярная колонка для идентификации нефтей, определение проводили с помощью метода ГХ × ГХ с времяпролетным масс-анализатором. Показано, что в составе неразрешенных методом одномерной ГХ-МС пиков присутствуют алкилдекагидронафталины ($C_1 - C_7$).

В качестве неподвижных жидких фаз в полярных колонках для газо-жидкостной хроматографии используют полисилоксаны с трифторпропильными и цианопропильными заместителями и полиэтиленгликоли, однако такие фазы не позволяют работать при высоких температурах анализа (300 °C и выше), т.к. при таких температурах теряют свою термостабильность [48, 71], хроматограммы характеризуются высоким уровнем шума в результате разрушения фазы в колонке. В связи с этим применение полярных неподвижных жидких фаз на основе ионных жидкостей (ИЖ) помогает расширить температурный диапазон примерно до 300 °C с сохранением низкого сигнала фона и высокой селективности [71-73].

В работе [74] использовали комбинацию колонок DB-17MS и HP-5MS для анализа ПАУ с детектированием пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детекторами. Достигнуто улучшенное разделение и идентификация нескольких классов ароматических соединений по сравнению с одномерным методом ГХ-МС.

1.3.2 Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием (ВЭЖХ-ФЛД) широко применяется при анализе ПАУ, способных к люминесценции [75-79]. В этом случае основным вопросом также остается длительная стадия пробоподготовки, нацеленная на выделение узкой фракции ПАУ.

Авторы [79] предложили вариант 4-кратной процедуры жидкость-жидкостной экстракции для извлечения ПАУ из газойля.

На первом этапе нефть растворяют в циклогексане и диметилсульфоксиде (ДМСО), разделяя таким образом образец на 2 фракции – ароматическую, в которой содержатся ПАУ, хиноны, ареновые кислоты и основания, и насыщенную (экстрагируют циклогексаном). Для удаления мешающих компонентов используют пары различных растворителей (циклогексан и смесь ДМСО с соляной кислотой в отношении 1:1 — извлекают ароматические основания и водорастворимые кислоты; серная кислота (70%) и циклогексан — извлекают хиноны, водный раствор NaOH (5%); циклогексан — извлекают остатки ароматических кислот). Далее экстракт промывают водой, для удаления остаточных количеств добавляют сульфатный ангидрид натрия и нагревают (40°C), растворяют в бензоле и анализируют методом ВЭЖХ/ФЛД (рисунок 4).

Похожее многостадийное экстрагирование и очищение экстрактов ПАУ от мешающих компонентов показано в работе [80].

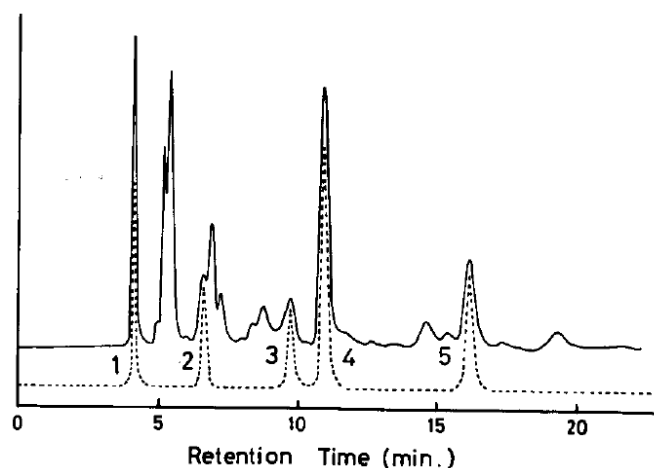


Рисунок 4. Сравнение экстракта из газойля и стандартной смеси ПАУ. Колонка Zorbax ODS (4.6 мм x 25 см). Подвижная фаза – метанол-вода (85:15 об. %). ДМД, $\lambda_{\text{погл}}$ – 370 нм, $\lambda_{\text{исп}}$ – 410 нм.

Обозначения пиков: 1 – антрацен, 2 – 9-фенилантрацен, 3 – бенз(к)флуорантен, 4 – бенз(а)пирен, 5 – бенз(г,х,и)перилен.

Разработан двухэтапный аналитический метод для выделения и определения 16 характеристических ПАУ в почве, загрязненной сырой нефтью [81]. На первом этапе выделяли те компоненты сырой нефти, которые легко экстрагируются водой из загрязненной почвы (определение потенциала загрязнения подземных вод). На втором этапе фракцию, содержащую оставшиеся соединения сырой нефти, экстрагировали толуолом с помощью аппарата Сокслета. После очистки фракций обе фракции анализировали методом ВЭЖХ с УФ- и ФЛД-детектированием. Во фракции, экстрагированной толуолом, помимо 16 приоритетных ПАУ, также присутствуют другие ПАУ. Описанный метод позволяет определять общие органические загрязнители в сырой нефти, некоторые из которых являются потенциальными загрязнителями подземных вод. Суммарное извлечение компонентов сырой нефти из почвы обычно больше 85%. На извлечение влияют тип почвы и состав сырой нефти.

Авторы [78] определяли ПАУ в образцах сырой нефти (Рисунок 5). Предварительно 100 мг образца нефти смешивали с 5 мл *n*-гексана, добавляли 5 мл нитрометана, и проводили жидкость-жидкостную экстракцию. Для дальнейшего анализа отбирали нижний слой, содержащий ароматические соединения.

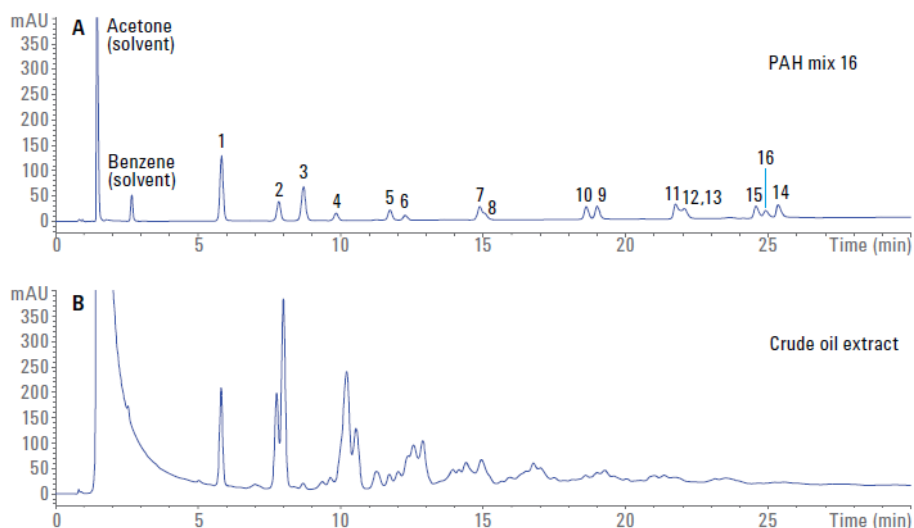


Рисунок 5. Определение ПАУ в стандартной смеси и образце нефтяного экстракта. Колонка Agilent ZORBAX SB-CN, 2.1 x 150 мм, 5 мкм. Скорость потока - 0.3 мл/мин. Градиентное элюирование. ПАУ на хроматограммах: 1 — нафталин, 2 — аценафтилен, 3 — аценафтен, 4 — флуорен, 5 — фенантрен, 6 — антрацен, 7 — флуорантен, 8 — пирен, 9 — бенз(а)антрацен, 10 — хризен, 11 — бенз(б)флуорантен, 12 — бенз(к)флуорантен, 13 — бенз(а)пирен, 14 — дибенз(а,һ)антрацен, 15 — бенз(ɡ,һ,і)перилен, 16 — индено(1,2,3-сd)пирен.

Авторы сравнивали одномерный и двумерный варианты ВЭЖХ-ФЛД. В одномерном варианте, и в первом измерении двумерного использовали колонку ZORBAX SB-CN, $2.1 \times 150 \text{ мм} \times 5 \text{ мкм}$, во втором — колонку ZORBAX RRHD Eclipse PAH, $3.0 \times 50 \text{ мм} \times 1.8 \text{ мкм}$, предназначенную специально для разделения соединений с одинаковой степенью ароматичности (например, изомеров бензфлуорантена). При этом варьировали длину волны испускания.

Удалось достигнуть лучшего разрешения для пар фенантрена/антрацена, бенз(а)антрацена/хризена и бенз(к)флуорантена/бенз(б)флуорантена (рис. 6).

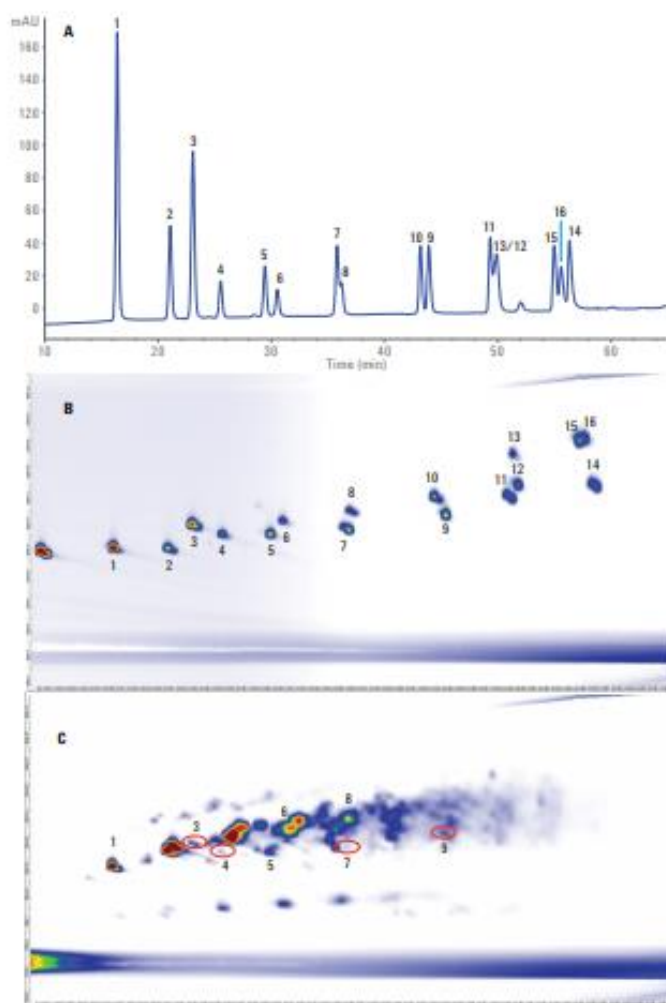


Рис. 6. Сравнение одномерного (А) и двумерного (В) вариантов стандартной смеси 16 ПАУ и нефтяного экстракта (С). Условия: А колонка ZORBAX SB-CN, $2.1 \times 150 \text{ мм} \times 5 \text{ мкм}$, В, С — колонка ZORBAX RRHD Eclipse PAH, $3.0 \times 50 \text{ мм} \times 1.8 \text{ мкм}$. Диодно-матричный детектор (220 нм).

Однако удовлетворительного разрешения пиков бенз(г,х,и)перилена и индено(1,2,3-сд)пирена достигнуть в таких условиях не удалось. Для улучшения

разрешения некоторых пар ПАУ и увеличения чувствительности авторы предлагают совместное использование диодно-матричного и флуоресцентного детекторов (рис. 6).

1.3.3. Спектральные методы анализа

Преобладающее число исследований по анализу ПАУ спектральными методами основано на их специфической особенности к люминесценции. Большое количество методик определения ПАУ в объектах окружающей среды подразумевает спектрофлуориметрическое детектирование [82-88]. Ограничением метода является, в большинстве случаев, качественная идентификация ПАУ или примерная оценка общего содержания ПАУ, поскольку ПАУ с одинаковой степенью ароматичности зачастую флуоресцируют в одной области.

Флуоресцентные свойства соединения обычно исследуют путем изучения спектров возбуждения и испускания: на одной или нескольких длинах волн возбуждения, также спектр возбуждения можно рассматривать на заданной длине волны флуоресценции. Существует много флуоресцентных соединений, которые дают почти идентичные возбужденные электронные структуры, и их различие при низких уровнях концентрации требует изучения всех деталей спектров флуоресценции. В связи с этим актуальным является изучение флуоресценции компонентов в широком диапазоне по длинам волн возбуждения и испускания — матрицы испускания-возбуждения (*Excitation emission matrix fluorescence spectrum, EEMF*, спектроскопия полной флуоресценции [89]). На практике полученные данные можно визуализировать на одном трехмерном графике (где ось x - длина волны излучения, ось y - длина волны возбуждения, а ось z - интенсивность флуоресценции, рисунок 7), в виде контура или в виде топографической диаграммы поверхности.

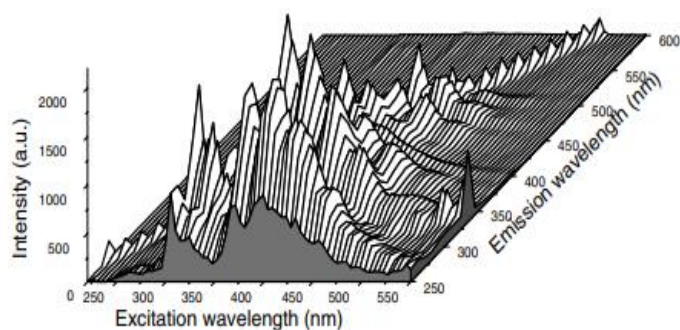


Рисунок 7. Контурные карты для смеси 10 ПАУ:

бензо[*k*]флуорантена,
бенз[2,3]флуорена, перилена,
пирена, бензо[*a*]пирена, нафта
[2,3*a*]перилена, рубрена, коронена,
фенантрена и флуорантена в
мицеллярной среде

Этот метод можно охарактеризовать как «отпечатки пальцев» для конкретной системы. Такой способ используется для типизации нетей и нефтепродуктов (бензин, дизельное топливо, керосин, моторное масло и т.д.) [90].

Улучшить селективность спектрофлуориметрии можно регистрацией спектров в режиме синхронной спектрофлуориметрии — этот метод предполагает сканирование спектров возбуждения и испускания с фиксированной разницей длины волны или частоты между ними [91]. В зависимости от состава определяемых аналитов предложено [92] два способа определения ПАУ — в режиме постоянной длины волны и в режиме постоянной частоты. Для получения максимально полной информации о составе смеси авторы рекомендуют использовать комплекс из двух режимов. В результате количественно определены 10 ПАУ с пределами обнаружения в диапазоне 0.02 — 1.47 нг/мл.

В [93] идентифицировали и количественно определили 11 из 18 ПАУ с помощью построения вторых производных, регистрацию спектров проводили как в режиме постоянной разности между длинами волн возбуждения и эмиссии, так и в режиме постоянной энергии.

Разделение и определение содержания индивидуальных ПАУ возможно при использовании *эффекта Э.В. Шпольского*, открытого в 1952 г [94]. При этом ПАУ должны быть растворены в нормальных парафинах (с числом атомов углерода C5-C10) при низких температурах (77 К — температура кипения жидкого азота). В этих условиях молекулы ПАУ находятся в состоянии «ориентированного газа», они как бы внедрены в кристаллическую структуру растворителя [94]. Подобные условия обеспечивают практически полное отсутствие вращения молекул и их теплового движения, молекулы оказываются разделенными в пространстве, в спектре наблюдаются узкие полосы флуоресценции (с шириной порядка 2-10 см⁻¹). Подобные спектры называют *квазилинейчатыми спектрами*, они характерны для каждого ПАУ [95].

В работе [96] определили метилированные изомеры пирена, фенантрена и хризена с применением эффекта Шпольского в образцах нефти. В качестве растворителя использовали *n*-гексан, температура составляла 15 К. Ароматическую фракцию образцов нефти предварительно фракционировали по степени ароматичности и по степени алкилирования методом ВЭЖХ на обращенно-фазовой колонке. Похожее исследование

проводили в работе [97] — идентифицированы 6 ПАУ в выхлопных газах автомобилей, 4 ПАУ - в атмосферном воздухе и 3 ПАУ - в выбросах завода по восстановлению глинозема.

В настоящее время развитие методов, основанных на применении эффекта Шпольского, практически остановилось, в основном, в результате значительных достижений в области разделения и определения целевых компонентов методами ВЭЖХ-ФЛД и ГХ-МС.

1.3.4 Хемометрические методы обработки данных

Применение данного способа обработки данных в анализе нефти и нефтяных фракций в последние десятилетия сильно возросло [98-106]. Хемометрические методы основаны на сложных математических вычислениях, однако в настоящее время разработано достаточно большое количество программ, позволяющих автоматически обрабатывать большие объемы экспериментальных данных. Например, программное обеспечение «iMet-Q» позволяет подготовить набор полученных данных для дальнейшего статистического анализа (провести фильтрацию шумов, коррекцию базовой линии, разметку пиков, выравнивание по временам удерживания и отношениям массы к заряду (m/z) в хромато-масс-спектрометрии). Программа MetaboAnalyst позволяет проводить непосредственный статистический анализ, оценивая характеристичные признаки исследуемых объектов.

При поиске новых соединений, которые могут стать перспективными маркерами, основное значение придают нецелевым стратегиям, т.к. полуцелевые и целевые стратегии посвящены полуколичественному и чувствительному количественному анализу соединений [101, 102]. Нецелевые стратегии (профилирование, снятие отпечатков пальцев или глобальная оценка) представляют собой качественные оценки молекулярного состава. Целью нецелевого анализа является регистрация максимального количества соединений в исследуемом образце. Интеллектуальный анализ данных выявляет сходства и различия между выборками [100]. Впоследствии полуцелевые и целевые стратегии подтверждают новые гипотезы и биомаркеры.

За счет большого количества исследуемых образцов достаточно часто хемометрические методы анализа используют для классификации/типизации нефтей и идентификации источника нефти. В работе [103] проводили типизацию природных и синтетических нефтей с использованием метода главных компонент (Principal Component

Analysis, PCA) и дискриминационного анализа с помощью регрессии на латентные структуры (Partial Least Squares Discriminant Analysis, PLS-DA).

Для проверки качества предложенной модели PLS-DA использовали перекрестную проверку методом LOOCV (Leave One Out Cross Validation). Установлено, что метод PLS-DA обеспечивает надежную дифференциацию исследуемых нефтей по типам. Также можно использовать метод sPLS (Sparse Projection on Latent Structures) – рассеянная проекция на латентные структуры (дальнейшее развитие метода PLS-DA), его применяют в случае, если PLS-DA дает неудовлетворительные результаты; метод ортогональной проекции на латентные структуры oPLS (Ortogonal Projection on Latent Structures) предназначен для классификации небольшого количества классов образцов.

В работе [107] использовали хемометрический подход разрешения многомерных кривых — чередующиеся наименьшие квадраты (The Uniqueness of Multivariate Curve Resolution–Alternating Least Square, MCR-ALS) для количественного определения 10 исследуемых ПАУ.

1.4 Пробоподготовка нефтяных образцов к анализу

Хроматографический анализ нефти предполагает предварительное разделение ее на фракции веществ схожей природы. Для этого на первоначальной стадии часто используют SARA-анализ (аббревиатура с английского языка: *Saturated, Aromatic, Resins, Asphaltenes*), предложенный в начале 20-го века американским ученым У. Ричардсоном, впоследствии модифицированный И. Маркуссоном [108-110]. SARA-анализ основан на разделении сырой нефти на фракции насыщенных и ароматических компонентов, смол и асфальтенов с помощью растворителей различной полярности (Рисунок 8).

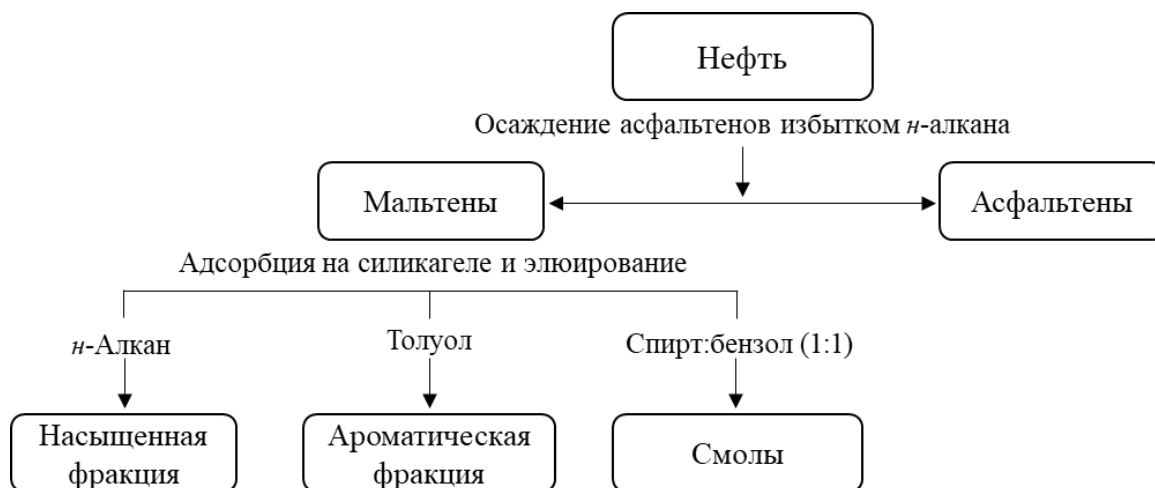


Рисунок 8. Принципиальная схема SARA-анализа

Традиционная схема SARA-анализа на первом этапе включает в себя осаждение асфальтенов — группы высокомолекулярных соединений ($M \geq 2000$ г/моль), в составе которых присутствуют гетероатомы (O, S, N) и металлоорганические комплексы (V, Fe, Ni) [61, 62], растворимые в ароматических растворителях (в бензоле и толуоле) и выпадающие в осадок в ациклических растворителях (в *n*-алканах с длиной углеродной цепи C₅-C₇). Асфальтены осаждают добавлением 40-50-кратного избытка *n*-алкана и отделяют от раствора фильтрованием.

Дальнейшее разделение на фракции проводят методом жидкостно-адсорбционной хроматографии в небольших стеклянных колонках, заполненных твердым сорбентом (активированным силикагелем). Насыщенную фракцию нефтей элюируют алифатическими растворителями (*n*-гексаном, *n*-гептаном или изооктаном). Таким образом выделяют фракцию, в которую входят *n*-алканы, алканы с разветвленной цепью и циклоалканы (нафтены), которые могут элюироваться *n*-алканами за счет длинного алкильного радикала.

Ароматические компоненты, включающие в себя бензол и его производные, а также циклоалканы с различными заместителями, элюируют толуолом или бензолом.

Смолы, менее тяжелые компоненты нефти по сравнению с асфальтенами, представляют собой полярные конденсированные циклические системы, нередко включающие гетероатомы (N, S, O). Фракцию смол элюируют смесью этанола/изопропилового спирта и бензола/толуола (1:1).

Выполнение SARA-анализа возможно на стеклянных колонках с твердым сорбентом, а также методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) и ВЭЖХ [111, 112].

Большинство методик анализа нефти различными методами газовой хроматографии включают на стадии пробоподготовки именно SARA-анализ [113]. Преимуществом такого подхода является его простота и возможность реализации практически в любой лаборатории. В результате получают фракции, которые можно исследовать различными методами (подробнее описаны в п. 1.3). Однако получение чистых фракций, в которых не будет соэлюирующихся компонентов (ароматических компонентов в насыщенной фракции за счет длинного алкильного радикала), достаточно сложно.

Для решения этой проблемы авторы [114] предлагают использовать тандемную ВЭЖХ систему (рисунок 9). Показано различие при использовании УФ-детектирования и детектора заряженных аэрозолей на примере насыщенной фракции (рисунок 9, А, D). Рекомендовано совместное использование двух детекторов.

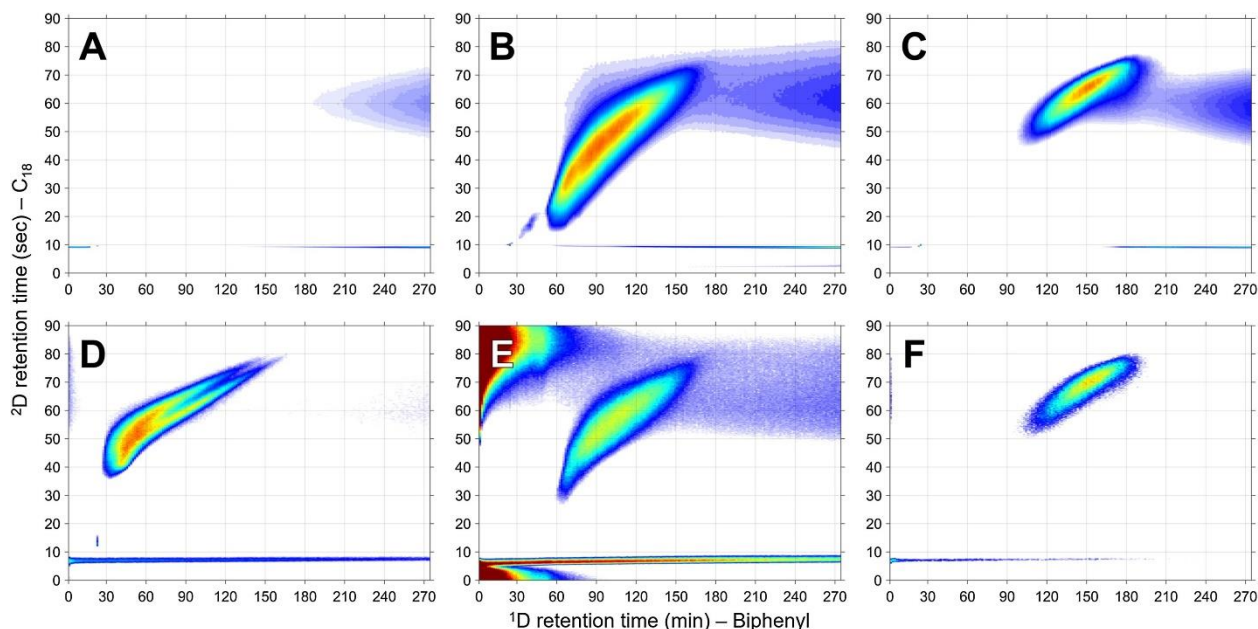


Рисунок 9. Разделение мальтенов на фракции: ВЭЖХ × ВЭЖХ-УФ хроматограммы насыщенных (А), ароматических (В) и фракций смол (С), $\lambda_{\text{дет}} = 340$ нм, и ВЭЖХ × ВЭЖХ-ДЗА насыщенных (D), ароматических (E) и фракций смол (F).
Неподвижные фазы на основе бифенила (1-е измерение) и C18 (2-е измерение)

В работе [114] исследовали возможность одновременного фракционирования нефти и экстракции нефтяных маркеров из образцов сырой нефти методом сверхкритической флюидной (СФ) экстракции в сравнении с SARA-анализом [115]. Разработан метод двухступенчатой СФ экстракции.

На первом этапе СФ- CO_2 использовали для фракционирования насыщенных углеводородов, а затем добавляли 5% модификатора (95% CO_2 / 1% метанол / 4% дихлорметан) и фракционировали ароматические углеводороды. Применяли статическую и динамическую экстракции.

Условия для насыщенной фракции: статическая экстракция в течение 10 минут с последующей динамической экстракцией в течение 30 минут при 300 атм и 50 °С, расход CO_2 — 0.5 мл/мин. Экстракцию проводили CO_2 , собирали смесью гексан/дихлорметан (50/50).

Для фракционирования ароматических углеводородов применяли следующие условия: 10-минутная статическая экстракция с последующей 30-минутной динамической экстракцией при 330 атм и 90 °С, расход CO₂ — 0.5 мл/мин, экстракционный растворитель CO₂/метанол/дихлорметан (95%/1%/4% об.), фракцию собирали дихлорметаном. Дальнейший анализ фракций проводили методом ГХ-МС. Авторы показали эффективность данного подхода для экстракции различных биомаркеров. По сравнению с методикой стандартного SARA-анализа способ СФ-экстракции является более экологичным и отличается меньшим временем пробоподготовки (удалось сократить время фракционирования в 6 раз — с 8 ч до 80 минут).

1.4.1 Методы извлечения и концентрирования ПАУ

При анализе нефти и нефтяных разливов особый интерес проявляют к определению ПАУ, т.к. они являются сильными экотоксикантами, способными нанести вред окружающей среде и здоровью человека [116-118].

При загрязнении почвенных покровов различными нефтепродуктами процесс извлечения усложняется за счет их адсорбции с органическими веществами почвы [119]. В таблице 3 приведены некоторые примеры извлечения ПАУ из образцов нефти и нефтепродуктов, загрязненных почв и почвенных отложений: жидкость-жидкостная экстракция, экстракция в аппарате Сокслета, ультразвуковая экстракция, термическая десорбция [120-124].

Большинство известных методик фракционирования и целевого экстрагирования требуют длительной пробоподготовки или специфического приборного оформления, характеризуются многоступенчатостью, большим расходом реагентов и сложностью реализации. В связи с этим особый интерес представляют возможности использования нано-систем в экстракции целевых компонентов, в частности, микроэмульсий.

Таблица 3. Способы извлечения ПАУ из объектов со сложной матрицей

Объект	Способ извлечения	Метод определения	$c_{\min}$, мг/кг	Литература
Сырая нефть	Жидкость-жидкостная экстракция (<i>n</i> -гексан/нитрометан)	ВЭЖХ × ВЭЖХ- ФЛД (ДМД)	-	[78]
Дизельное топливо	Твердофазная экстракция 1 этап. 10% ДХМ* + 90% <i>n</i> -гексана — моно-, диароматические УВ 2 этап. 60% ДХМ + 40% <i>n</i> -гексана — полиароматические УВ	ГХ-МС	-	[120]
Почва, загрязненная нефтью	1 этап. Экстракция водой 2 этап. Экстракция толуолом в аппарате Сокслета	ВЭЖХ-УФ ВЭЖХ-ФЛД	-	[121]
Каменный уголь	Экстракция дихлорметаном в аппарате Сокслета	ГХ-МС	-	[122]
Морские отложения	Экстракция смесью <i>n</i> - гексан/дихлорметан (1:1) в аппарате Сокслета с дальнейшим фракционированием методом SARA- анализа	ГХ-МС	$(1 \div 4) \times 10^{-3}$	[13-14]
Образцы грунтов	Ультразвуковая экстракция смесью <i>n</i> - гексан/ацетон (1:1), 4 цикла по 15 минут	ГХ-МС	1	[123]
Почва, загрязненная нефтью	Термическая десорбция (325 °С)	ГХ-ПИД	5	[124]

*ДХМ — дихлорметан

1.5. Микроэмульсии: возможности использования в качестве экстрагентов

Микроэмульсия (МЭ) — это жидкая изотропная нано-структурированная система, в состав которых входят вода, «масло» и поверхностно-активное вещество (ПАВ).

За счет высокой солубилизационной емкости для веществ полярной и неполярной природы, термодинамической стабильности при определенных условиях МЭ-и находят широкое применение в различных областях [125, 126]: их используют в медицине и фармацевтике для доставки лекарственных средств [127], в качестве реакционных сред и реакторов для синтеза наночастиц [128, 129], в качестве подвижных фаз в микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (МЭЭКХ) [130, 131], в косметологии [132, 133], для увеличения нефтеотдачи пластов [134]. Особое внимание в аналитической химии уделяется использованию МЭ в качестве экстракционных сред для количественного извлечения веществ различной природы [135-138].

1.5.1 Микроэмульсии: структура, свойства и классификация

Основными компонентами МЭ являются вода, «масло» (органическое вещество с ограниченной растворимостью в воде) и ПАВ, который за счет своего дифильного строения (молекул с гидрофильной главной группой и гидрофобного хвоста) снижает высокое поверхностное натяжение между частично смешивающимися водой и маслом и стабилизирует систему, делая ее гомогенной. Для дополнительной стабилизации МЭ достаточно часто вводят сопутствующий ПАВ (со-ПАВ), не участвующий в образовании мицелл. Для этого используют простые эфиры или спирты с гидрофобными радикалами среднего размера — пентанол-1 или бутанол-1 [139]. Вместо воды возможно использование других полярных жидкостей (например, ионных жидкостей при комнатной температуре) [140, 141].

МЭ характеризуются рядом уникальных особенностей по сравнению с эмульсиями: они обладают потенциально бесконечным временем жизни при определенных условиях хранения, значительно меньшим размером частиц, оптической прозрачностью и термодинамической стабильностью (таблица 4).

Таблица 4. Основные различия между МЭ-ми и эмульсиями [142-145]

Свойство	Микроэмульсии	Эмульсии
Внешний вид	Оптически прозрачные	Непрозрачные (часто мутные)
Поверхностное натяжение	Очень низкое ($\sim 10^{-3}$ мН/м)	Высокое (1-10 мН/м)
Оптическая изотропия	Изотропные	Анизотропные
Структура	Динамические	Статические
Размер частиц	5-200 нм	1.5-100 мкм
Термодинамическая стабильность	Стабильны	Нестабильны, расслаиваются с течением времени
Вязкость	Низкая	Высокая

Уникальные свойства МЭ-й обусловлены характером мицеллообразующего ПАВ. В зависимости от природы ПАВ [146] различают МЭ-и:

1. *На основе анионного ПАВ*, которые в водных растворах диссоциируют на анион с длинным углеводородным радикалом (соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты).

2. *На основе катионного ПАВ*, которые диссоциируют в воде с образованием органического катиона. К ним относят алифатические и ароматические амины (первичные, вторичные и третичные); соли четвертичных аммониевых оснований и соли пиридиновых оснований.

3. *На основе амфолитных (цвиттер-ионных ПАВ)*. Эти вещества в своем составе имеют и кислотную, и основную группу. Свойства таких ПАВ в водных растворах зависят от pH среды: в сильнокислых растворах (при $\text{pH} < 4$) они проявляют свойства катионных ПАВ, в щелочных средах (при $\text{pH} = 9 - 12$) — свойства анионных ПАВ. При $\text{pH} = 4 - 9$ они проявляют свойства неионогенных ПАВ.

4. *На основе неионогенных ПАВ* — соединений, не диссоциирующих в водных растворах на ионы.

5. МЭ-и, не имеющие в своем составе ПАВ, стабильность которых определяется наличием в их составе *ионных жидкостей* [140, 141].

Трехкомпонентные системы «вода — ПАВ — масло» при постоянных условиях (давлении и температуре) наглядно представляют с помощью фазовых диаграмм (рисунок 10). Структура и тип МЭ зависят от того, какая фаза преобладает (вода или масло).

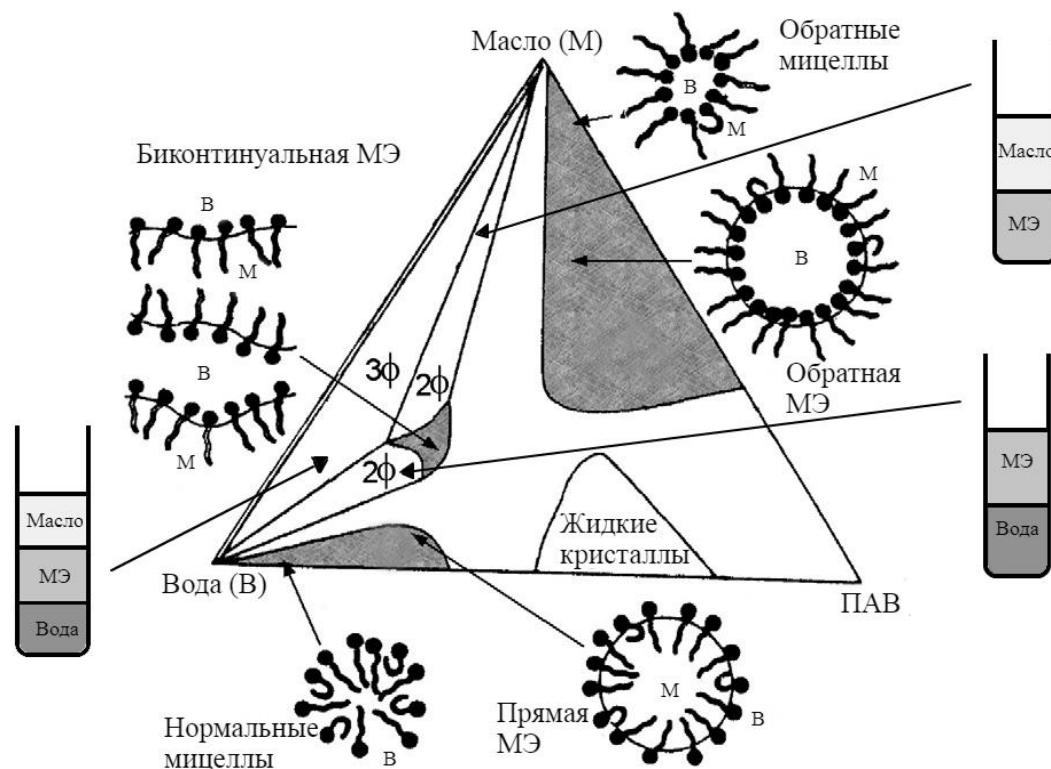


Рисунок 10. Фазовая диаграмма для трехкомпонентной системы «вода — ПАВ — масло» при постоянных давлении и температуре

Выделяют МЭ-и следующих типов [147]:

- *прямая МЭ типа «масло в воде»* — вода является дисперсионной средой, капли масла взвешены в полярной водной фазе;
- *обратная МЭ типа «вода в масле»* — капли воды взвешены в масляной (органической) фазе;
- *биконтинуальная МЭ* — взаимно проникающая система масляных и водных областей с непрерывно изменяющейся во времени динамической структурой, такой тип МЭ может характеризоваться большой вязкостью.

1.5.2 Микроэмульсионная экстракция

Применение МЭ-й в качестве экстрагентов обусловлено их высокой солюбилизационной емкостью для гидрофобных и гидрофильных соединений из различных объектов. Микроэмульсионная экстракция позволяет проводить также и

предварительное концентрирование, во многих случаях достаточное для дальнейшего анализа. Для этого необходимо разрушить МЭ, чтобы целевые компоненты сконцентрировались в органической фазе (в случае МЭ типа «масло в воде»). Это становится возможным при повышении температуры или добавлении солей электролитов [148].

Авторы [149] изучали возможности экстракции ликопина из томатной выжимки. В работе варьировали состав МЭ-й (использовали 8 различных ПАВ и 4 со-ПАВ). Наибольшие коэффициенты извлечения достигнуты при использовании биконтинуальной МЭ, в которой в качестве ПАВ использовали сапонин — природный ПАВ амфифильного строения, а в качестве со-ПАВ — глицерин. Расслоение на фазы и одновременное концентрирование целевого компонента проводили нагреванием раствора, органический слой анализировали методом спектрофотометрии.

МЭ-ю типа «масло в воде» на основе Твина-80 использовали для извлечения β -каротина из морковного жмыха [150]. В работе варьировали время экстракции (10-110 мин), температуру экстракции (30–70 °C), а также изучали эффективность обработки в электрическом импульсном поле. Показано, что при времени экстракции 49.4 мин, температуре 52.2 °C, соотношению образец/МЭ (1:70% об.) удалось достичь количественного извлечения β -каротина (степень извлечения, $R = 98.2 \pm 0.5\%$).

В работе [151] изучали возможность экстракции ванадия из сточных вод с помощью МЭ-и обратного типа «вода в масле» на основе катионного ПАВ. Авторы варьировали состав МЭ, температуру, длительность экстракции, pH среды и объем экстрагирующей МЭ. Степень извлечения ванадия более 97%.

Для извлечения германия из водных растворов авторы предложили МЭ состава бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия (АОТ)/*n*-бутанол/*n*-гептан/ Na_2SO_4 (водный раствор) [152], степень извлечения > 99%. Аналогичное исследование для извлечения никеля [153] из водных растворов проводили МЭ-й состава вода/ Бридж-30/этилацетат, степень извлечения > 85%.

При определении пирена и фенантрена в почве методом флуоресцентной спектрофотометрии эффективность микроэмульсионной экстракции сравнивали с ультразвуковой, микроволновой и ускоренной экстракцией растворителем [154]. В качестве МЭ-ой системы предложена МЭ-я на основе анионного ПАВ состава 0.5 М ДДСН/*n*-бутанол/1:1 (об. %) гексан:ацетон (90:7:3, об. %). Степени извлечения для пирена

и фенантрена составили (80 и 95%, соответственно) с помощью МЭ, что сопоставимо с ускоренной экстракцией растворителем (степени извлечения для пирена и фенантрена 83 и 97%, соответственно).

Микроэмульсионные системы на основе алкилэтоксисульфата, *n*-бутиллактата и Тритона-100 использовали для утилизации и переработки бурового шлама [155]. Для разрушения систем варьировали концентрацию хлорида натрия. Показано, что нефть, полученная после экстракции МЭ, может быть переработана и повторно использована.

Экстракцию амфотерицина проводили с помощью МЭ на основе лецитина в течение 10 мин [156]. Для разрушения МЭ-ой системы добавляли диметилсульфоксид и центрифугировали в течение 45 мин. Содержание амфотерицина определяли методом ОФ-ВЭЖХ с диодно-матричным детектором, степень извлечения > 90%.

1.6. «Синтетические нефти»: общая характеристика и получение

Проблема нехватки природных ресурсов приводит к поиску альтернативных источников энергии. В настоящее время значительное внимание уделено вопросу получения жидких УВ из керогена — основного органического компонента нефтеносных сланцев. Такие УВ являются нетрадиционными, зачастую их называют «синтетическими нефтями» [157].

Нефтеносные сланцы различаются по содержанию керогена и химическому составу. Выход и состав продуктов, образующихся в результате термохимической деструкции, зависят от состава исходных пород и условий термохимической деструкции, поэтому химический состав нефти, полученной из разных пород, часто отличается.

В России одной из наиболее перспективных сланцевых формаций считается баженовская свита [158]. Реализация ее генерационного потенциала, т.е., получение того количества УВ-соединений, которое может сформироваться в традиционных условиях эволюции нефти, возможна несколькими способами:

- пиролизом при высоких температурах (650 °C) [159];
- термолизом при более низких температурах (до 350 °C), в частности, термолизом в присутствии воды – акватермолизом [158].

Варьирование условий термохимического воздействия позволяет влиять на состав получаемых продуктов.

Выводы из обзора литературы

Различные маркеры нефти содержат в себе важную информацию, позволяющую использовать их для целей различного характера (идентификация нефти, составление различных корреляций и оценка степени загрязнения).

Одними из наиболее важных маркеров для оценки экологических рисков и контроля уровня загрязнения являются ПАУ, входящие в состав нефти в различных количествах и образующиеся в результате процессов горения УВС. Существующие методики определения ПАУ в нефтях на данный момент сочетают в себе сложную многостадийную пробоподготовку и специфическое инструментальное оформление. Выбор методики экстракции, позволяющей эффективно извлекать ПАУ из нефтей, является фактором, лимитирующим длительность анализа в целом. В литературе описаны способы микроэмульсионной экстракции ПАУ из образцов почвы с высокими степенями извлечения. Поэтому целесообразной является разработка подхода, сочетающего в себе извлечение целевых компонентов с помощью МЭ-ий из нефтей с последующими селективными ВЭЖХ-ФЛД и спектрофлуориметрическими методами анализа.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реактивы, материалы и оборудование

2.1.1 Объекты анализа

В качестве объектов анализа использовали образцы традиционных нефтей, синтетических нефтей и кернов.

Генерационный потенциал пород баженовской свиты оценивали с помощью набора образцов из одного месторождения:

- экстрактов из открытых и закрытых пор (экстракцию проводили *n*-гексаном и хлороформом);
- синтетической нефтью, различающейся как по условиям получения, так и по составу и зрелости исходных пород, из которых получены образцы;
- традиционной нефтью.

Все исследованные в работе образцы предоставлены Геологическим факультетом МГУ им. М. В. Ломоносова.

2.1.2 Реактивы

В работе использовали государственные стандартные растворы следующих ПАУ в ацетонитриле: антрацен, аценафтен, аценафтилен, бенз(а)антрацен, бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бенз(г,х,и)перилен, бенз(к)флуорантен, 2-метилнафталин, нафталин, фенантрен, флуорантен, флуорен, пирен, хризен (200 мкг/мл, Эколан, Россия), дибенз(а,х)антрацен (100 мкг/мл, Эколан, Россия); 2-метилантрацен ($\geq 97\%$, Sigma Aldrich, США). Все названия ПАУ приведены в соответствии с паспортами стандартных образцов.

Для определения содержания ПАУ в синтетических нефтях методом ГХ-МС использовали стандартный раствор 16 ПАУ в смеси бензол:хлористый метилен (50:50) с содержанием каждого вещества в количестве 2000 мкг/мл. Стандартный раствор содержит следующие ПАУ: антрацен, аценафтен, аценафтилен, бенз(а)антрацен, бенз(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз[г,х,и]перилен, дибензо(а,х)антрацен, индено[1,2,3-сд]пирен, нафталин, пирен, фенантрен, флуорантен, флуорен, хризен (Sigma Aldrich, Германия — Part №CRM48905, Lot № XA24778V).

Для количественного анализа методом внутреннего стандарта использовали нафталин- d_8 (Acros Organics, Германия, Lot A0368235, CAS: 1146-65-2, UN number: 1334).

Для оценки правильности предложенного подхода использовали стандартный образец ПАУ в мелкодисперсной пыли с размером частиц менее 10 мкм (ERM-CZ100 FINE DUST (PM10-LIKE)), содержащий 14 ПАУ.

В работе использовали следующие растворители и реагенты: *n*-бутанол ($\geq 99.5\%$, Panreac, Испания), *n*-гексан ($> 95\%$, Panreac, Испания), *n*-гептан ($\geq 99\%$, Panreac, Испания), бензол ($\geq 99.6\%$, Компонент-ректив, Россия), β -циклодекстрин ($> 98\%$, Кемикал Лайн, Россия), толуол ($\geq 99\%$, Компонент-реактив, Россия), метилен хлористый (для спектроскопии, $>99\%$, Компонент-реактив, Россия), ацетонитрил (HPLC-Grade, Panreac, Испания), деионизованная вода с удельным сопротивлением 18.2 мОм $\times$ см (система водоподготовки MilliQ, Millipore, США), сульфат натрия безводный (х.ч., ЛенРеактив Россия), серебро азотнокислое ($\geq 99.9\%$, ЛенРеактив, Россия).

При приготовлении МЭ различных составов использовали следующие ПАВ:

- анионные: додецилсульфат натрия (ДДСН, $\geq 85\%$, Panreac, Испания), лаурилсаркозинат натрия (ЛСН, $\geq 85\%$, Panreac, Испания);
- катионные: бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich, США), хлорид бензилдиметилтетрадециламмония, дигидрат (БДТАХ, $\geq 98\%$, Merck Schuchardt, Германия).

2.1.3 Оборудование

В работе использовали следующее оборудование:

Для анализа микроэмульсионных экстрактов использовали жидкостной хроматограф Agilent 1200 с диодно-матричным и флуориметрическим детекторами (Agilent Technologies, США). Хроматографическое разделение проводили на колонке Eclipse PAK 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 пор керогенсодержащих пород, а также синтетических и природных нефтей использовали газовый хроматограф Agilent 7890В, снабженный автоматическим устройством ввода пробы Agilent 7693 Autosampler, масс-спектрометром Agilent 5977А MSD (Agilent Technologies, США). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения MassHunter (Agilent Technologies, США). Капиллярная колонка HP-5MS (30 м $\times$ 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. Время накопления сигнала в одной точке 0.1 с. Напряжение на детекторе составляло 950 В. Обработку полученных данных и построение графических зависимостей проводили в программе OriginLab (версия № 9.1).

Размер частиц МЭ определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) по ISO 22412 [160] с помощью прибора BrookHaven Omni (США) (диапазон измерений: 5-1000 нм). Измерения проводили при следующих условиях: угол 173 °С, температура – 25 °С, время цикла составляло 5 мин, число измерений - 3, время установления равновесия - 1 мин, задержка измерений между циклами - 30.

Для сравнения размер частиц определяли на анализаторе для характеристики дисперсий акустическом и электроакустическом DT-1202 (Dispersion Technology, США). Диапазон измерений средних размеров частиц 0.025 — 300 мкм. Относительная влажность воздуха — 45%, атмосферное давление 99 кПа, температура образца в трех измерениях ~ 27 °С.

2.1.4 Дополнительное оборудование

Взвешивание необходимых реактивов и материалов проводили на весах Ohaus Explorer Pro (Ohaus Corporation, США; наибольший предел взвешивания – 210 г, точность – 0,1 мг).

Для проведения экстракции с помощью МЭ-й использовали ультразвуковую обработку с помощью ультразвуковой (УЗ) ванны («Сапфир», Россия; рабочая частота 35 кГц, потребляемая мощность – 280 Вт, объем – 4.0 л).

Для проверки правильности проводили экстракцию образцов с помощью аппарата Сокслета (экстрактор Сокслета) Behr R 106 S (экстрактор на 6 проб).

Для центрифугирования образцов использовали центрифугу CM–50 (Elmi, Латвия).

Для высушивания активированного силикагеля использовали сушильный шкаф SNOL 67/350 LP (UTENOS Elektrotechnika, Литва).

Температуру растворов измеряли с помощью проникающего термометра testo 905 – T1 (TESTOAG, Германия).

2.1.5 Посуда и расходные материалы

Для отделения асфальтенов использовали бумажные обеззоленные фильтры «Синяя лента» (APEXLAB, Россия, $d=11$ см). Для разделения мальтенов на фракции использовали пипетки Пастера (6×150 мм, APEXLAB, Россия) и силикагель АСКГ (ЛенРеактив, Россия; фракция 0.2-0.5 мм).

При отделении асфальтенов и разделении мальтенов на фракции использовали низкие стеклянные стаканчики для взвешивания с притертой крышкой объемом 15,5 мл (APEXLAB, Россия).

Для расслоения микроэмульсий на водную и органическую фазы использовали нестерильные пробирки на 5, 15, 50 мл с крышками (Sarstedt, Германия). Для центрифугирования использовали микропробирки типа Эппендорф объемом 1,5 мл (APEXLAB, Россия).

Для отбора аликвот проб использовали автоматические одноканальные дозаторы с изменяемым объемом дозирования 10–100/20–200/100–1000/1000–5000 мкл (Labmate, Польша) с наконечниками без фильтра на 100/200/1000/5000 мкл (Sartorius, Германия).

2.2. Условия и техника эксперимента

2.2.1 Получение образцов «синтетической нефти» / экстрактов

Извлечение УВС из керогенсодержащих пород (использование вторичных методов воздействия на пласт) проводили методом ступенчатой последовательной экстракции горячими растворителями (*n*-гексаном и хлороформом) в приборе Сокслета по международному стандарту D5369-93 [161]. Для получения экстрактов из открытых пор использовали целые цилиндрические образцы породы размером 30×30 мм. Для получения экстрактов из закрытых пор эти же образцы измельчали и последовательную экстракцию выполняли заново уже на порошкообразных образцах.

Метод гидротермального воздействия использовали для получения образцов «синтетической нефти». Образцы получали в автоклавах в присутствии воды. Температура экспериментов составляла 300 °С (длительность эксперимента – 7 дней) и 350 °С (длительность эксперимента – 12 ч), давление водяного пара внутри автоклава составляло 300 атм.

Для изучения влияния длительности воздействия на компонентный состав и содержание ПАУ в работе использовали образцы баженовской свиты 18-61 и 17-62, полученные из одной скважины. Акватермолиз проводили при 300 °С, давление водяного

пара составляло 90 атм. Время отбора УВ – каждые 12 ч. Общее время воздействия составляло 20 суток, но, по предварительным экспериментам установлено, что основные преобразования органического вещества происходят на 10-й (образец 17-62) и 12.5-й дни (образец 18-61). Для исследования использовали ароматическую фракцию, полученную с помощью SARA-анализа.

2.2.2 Подготовка образцов нефти/экстрактов к анализу

Подготовку проб проводили в соответствии со схемой SARA-анализа.

Отделение асфальтенов

К навеске нефти/экстракта массой 0.1 г добавляли 40-50-кратный избыток *n*-гексана для осаждения асфальтенов, раствор оставляли в темном месте на сутки, после чего фильтровали через фильтр «Синяя лента» в заранее взвешенные стеклянные стаканы. Полученный раствор асфальтенов высушивали до постоянной массы в вытяжном шкафу и взвешивали.

Разделение мальтенов на фракции

Стеклянную пипетку Пастера заполняли активированным силикагелем, для этого помещали кусочек стерильной ваты в кончик пипетки, затем засыпали силикагель. Высота слоя силикагеля составляла 6-7 см.

Мальтены растворяли в 1 мл *n*-гексана и добавляли на стеклянную пипетку Пастера с активированным силикагелем для разделения на насыщенную и ароматическую фракции. Насыщенную фракцию смывали 3-мя мл *n*-гексана в заранее взвешенный стеклянный стакан, ароматическую – 3-мя мл толуола. Полученные насыщенную и ароматическую фракцию высушивали до постоянной массы и взвешивали.

Активация силикагеля нитратом серебра.

К силикагелю АСКГ фракции 0.2 – 0.5 мм добавляли азотнокислое серебро (10 % вес.), затем добавляли избыток дистиллированной воды (таким образом, чтобы слой воды был выше силикагеля примерно на 1 см), тщательно перемешивали и высушивали при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Активированный подобным образом силикагель хранили в темной стеклянной банке с притертой крышкой.

2.2.3 Приготовление микроэмульсий

Для приготовления МЭ взвешивали точную навеску ПАВ, растворяли в деионизованной воде с удельным сопротивлением 18.2 мОм×см и выдерживали в

ультразвуковой ванне до полного растворения ПАВ. Далее к полученному раствору добавляли точно измеренное количество масла (*n*-гексана, *n*-гептана или бензола) и тщательно перемешивали. Затем в раствор вводили со-ПАВ (*n*-бутанол) и помещали смесь в ультразвуковую ванну на 10-15 мин до образования прозрачной стабильной МЭ.

2.2.4 Проведение микроэмульсионной экстракции

Процесс микроэмульсионной экстракции ПАУ из образцов можно описать следующими этапами (рисунок 11):

- 1) добавление исследуемого образца в МЭ;
- 2) проведение микроэмульсионной экстракции на УЗ-ванне в течение 15 мин;
- 3) расслоение МЭ на органический и водный слой путем добавления сухих солей электролитов (в работе использовали 15-кратный избыток безводного сульфата натрия), при этом исследуемые ПАУ концентрируются в верхнем органическом слое;
- 4) отбор органической фракции и ее центрифугирование (для исключения возможности попадания части водного слоя).

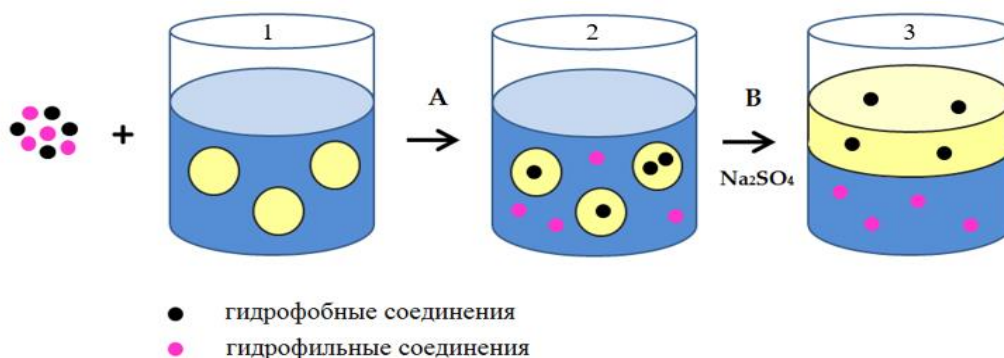


Рисунок 11. Принципиальная схема проведения экстракции в среде МЭ типа «масло в воде»: А – солюбилизация соединений различной природы в среде МЭ (гидрофобных – в капле МЭ, а гидрофильных – в водной фазе); В – разрушение МЭ и концентрирование целевых компонентов.

Подготовленные таким образом экстракты в дальнейшем анализировали ВЭЖХ-ФЛД и спектрофлуориметрическими методами.

2.2.5 Проведение экстракции с помощью аппарата Сокслета

Для проверки правильности предложенного подхода проводили экстракцию образцов в аппарате Сокслета. Длительность экстракции — 5.0 ч, масса навески пробы —

0.05 г, объем растворителя — 50 мл. Количество циклов равнялось 30 (1 цикл занимает ~10 мин). В качестве растворителя использовали толуол.

2.2.6 Условия хроматографического детектирования

ГХ-МС анализ

Приготовление растворов стандартной смеси 16 ПАУ для построения градуировочных зависимостей

Из стандартного раствора смеси 16 ПАУ с концентрацией 2000 мкг/мл, (раздел 2.1.2) путем разбавления в хлористом метиле в хроматографических виалах готовили градуировочные растворы с концентрациями 1, 10, 20, 50, 100, 200, 500 мкг/л. В каждый градуировочный раствор добавляли d8-нафталин в качестве внутреннего стандарта. Для каждого градуировочного раствора рассчитывали среднее значение по результатам трех вколов в хроматограф. Градуировочные зависимости строили по методу внутреннего стандарта.

Условия ГХ-МС анализа

Температурный градиент для разделения компонентов ароматической фракции нефтей и экстрактов: начальная температура колонки 60 °С, изотерма в течение 3-х мин, далее повышение температуры от 60 °С до 180 °С со скоростью 15 град/мин, от 180 °С до 300 °С со скоростью подъема 4 град/мин, изотерма при 300 °С в течение 20 мин. Общее время анализа — 56 мин.

Для разделения компонентов насыщенной фракции исследуемых образцов методом ГХ-МС использовали следующий температурный градиент: начальная температура колонки – 60 °С, изотерма в течение 3-х мин, далее повышение температуры от 60 °С до 180 °С со скоростью 27 град/мин, от 180 °С до 300 °С – со скоростью 6 град/мин, изотерма при 300 °С в течение 25 мин. Общее время анализа — 57 мин.

Газ-носитель – гелий; расход газа-носителя через колонку – 1 см³/мин, объем вводимой пробы – 1 мм³. Температура испарителя – 290 °С, температура интерфейса – 300 °С. Регистрацию хроматограмм проводили в режиме сканирования по полному ионному току в диапазоне m/z 35÷600, время регистрации диапазона m/z – 0.2 с (положительно заряженные ионы), температура ионного источника – 230 °С, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ.

Температурные условия для определения содержания ПАУ в режиме регистрации выделенных ионов: начальная температура колонки – 60 °С, изотерма в течение 3-х мин,

далее повышали температуру от 60 °С до 180 °С со скоростью 15 град/мин, от 180 °С до 300 °С – со скоростью 4 град/мин, изотерма при 300 °С в течение 6 мин. Общее время анализа — 47 мин. Регистрацию хроматограмм проводили в режиме SIM.

ВЭЖХ-ФЛД анализ

Приготовление растворов стандартной смеси 15 ПАУ для построения градуировочных зависимостей

Для приготовления градуировочных растворов смеси 15 ПАУ в органическом слое МЭ первоначально из стандартных растворов индивидуальных ПАУ в ацетонитриле (раздел 2.2.2) готовили смесь 15 ПАУ с концентрацией 10 мг/л, затем из нее готовили смесь с концентрацией 1 мг/л. Для приготовления градуировочных растворов в стеклянные виалы объемом 4.5 мл добавляли рабочую МЭ состава 3.3% ЦТАБ / 0.8% *n*-гептан / 8.0% *n*-бутанол / 87.9% H₂O (масс. %) и необходимое количество раствора смеси ПАУ в ацетонитриле таким образом, чтобы суммарный объем МЭ и добавленного раствора стандартной смеси равнялся 4 мл. Концентрации полученных растворов составляли 1, 5, 10, 20, 50, 100 для смеси 15 ПАУ в нерасслоенной МЭ.

Условия ВЭЖХ-ФЛД анализа

Объем вводимой пробы составлял 10 мкл. Температура колонки 30 °С. Подвижная фаза — ацетонитрил – вода. Градиентный режим элюирования: 0-2 мин – 40% ацетонитрила, 2-25 мин – увеличение доли ацетонитрила до 100%, изотерма в течение 20-ти мин, 45-47 мин – уменьшение доли ацетонитрила до 40%, 47-50 мин – изотерма в течение 3-х мин. Расход подвижной фазы 1 мл/мин, $\lambda_{возб}$ = 235 нм, $\lambda_{исп}$ = 400 нм. Общее время анализа составило 53 мин.

2.2.7. Регистрация спектров флуоресценции

Подготовка флуориметрической кюветы к выполнению измерений

Для регистрации одномерных спектров флуоресценции использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1.0 см (Helma, Германия). Регистрацию спектров возбуждения — испускания и синхронной спектрофлуориметрии проводили в микрокювете объемом камеры 400 мкл с длиной оптического пути 1 см (Helma, Германия).

Кюветы промывали концентрированной азотной кислотой, затем промывали большим количеством проточной воды и несколько раз дистиллированной водой,

высушивали. После каждого анализируемого раствора, содержащего ПАУ, кюветы промывались хлористым метиленом для удаления остаточных количеств ПАУ в них.

Подготовка оборудования

При работе со спектрофлуориметром Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon, США) за 20 минут до начала работы включали вентилятор и источник излучения (ксеноновую лампу) для выхода прибора на стационарный режим работы. Затем для проверки калибровки, повторяемости и производительности (пропускной способности) системы получали спектры ксеноновой лампы и комбинационного рассеяния воды, эти процедуры проводили каждый день перед началом регистрации спектров исследуемых образцов.

Регистрацию спектра ксеноновой лампы и калибровку монохроматора возбуждения проводили при следующих условиях: интервал длин волн возбуждения — 200 – 600 нм с шагом 1 нм, длина волны испускания — 350 нм, ширина щелей возбуждения и испускания — 1 нм. Ксеноновая лампа должна быть откалибрована по длине волны возбуждения 467 ± 0.5 нм. В противном случае необходимо проводить коррекцию системы.

Для регистрации спектра комбинационного рассеяния воды в рабочую кювету наливали деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 мОм×см. Регистрацию спектра проводили при следующих условиях: длина волны возбуждения — 350 нм, диапазон длин волн испускания — 365–450 нм с шагом 1 нм, ширина щелей возбуждения и испускания — 5 нм. Максимум спектра должен соответствовать длине волны возбуждения 397 нм, в противном случае необходимо проводить коррекцию системы.

Регистрация одномерных спектров флуоресценции

При регистрации одномерных спектров длина волны возбуждения составляла 254 нм, интервал длин волн испускания — 270–600 нм, ширина щелей возбуждения и испускания — 2 нм.

Регистрация спектров возбуждения-испускания флуоресценции (контурных карт)

Регистрацию спектров возбуждения-испускания флуоресценции проводили в интервале длин волн возбуждения – 200 — 700 нм, испускания – 200 — 700 нм, ширина щелей возбуждения и испускания для индивидуальных ПАУ – по 1 нм, для смеси ПАУ и исследуемых образцов – по 2 нм.

2.2.8. Синхронная спектрофлуориметрия с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии

Приготовление растворов групп ПАУ с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами для построения градуировочных зависимостей

Из индивидуальных растворов ПАУ в ацетонитриле готовили смеси ПАУ с 2-3 (нафталин, 2-метилнафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен) и с 4-6 ароматическими кольцами (флуорантен, пирен, бенза(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бензо(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен, бенз(г, h, i)перилен) с общей концентрацией каждого ПАУ 25 мг/л. Затем из приготовленных смесей в ацетонитриле готовили смеси с концентрацией 1 мг/л.

Для приготовления градуировочных растворов смесей ПАУ в органическом слое МЭ в стеклянные виалы объемом 4.5 мл добавляли рабочую МЭ состава 3.3% ЦТАБ / 0.8% *n*-гептан / 8.0% *n*-бутанол / 87.9% H₂O (масс. %) и необходимое количество раствора смесей ПАУ в ацетонитриле таким образом, чтобы суммарный объем МЭ и добавленного раствора стандартной смеси равнялся 4 мл. Концентрации полученных растворов составляли 1, 5, 10, 20, 50, 150, 200, 300, 500 мкг/л для смесей ПАУ в нерасслоенной МЭ.

Полученные растворы перемешивали в течение 10 мин на УЗ-ванне, затем к растворам добавляли 0.3855 г безводного Na₂SO₄ (15-кратный избыток по массе по отношению к ЦТАБ) для расслоения рабочей МЭ. Помещали на УЗ-ванну до расслоения МЭ и полного растворения Na₂SO₄ (~15 минут) и отбирали органический слой для каждого градуировочного раствора.

Регистрацию спектров синхронной спектрофлуориметрии для индивидуальных ПАУ и их смесей проводили при $\Delta\lambda$: 1, 5, 10... (далее с шагом 5 нм до 200 нм). Регистрацию спектров проводили при $\Delta\lambda = 30$ нм для группы ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами и при $\Delta\lambda = 80$ нм для группы ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами. Щели: по возбуждению — 2.5 нм, по эмиссии — 5 нм. Скорость сканирования — 240 нм/мин. Диапазон длин волн испускания и возбуждения: 250-700 нм. Напряжение на детекторе: 950 В. Время накопления сигнала 0.2 с.

Установление градуировочных зависимостей для групп ПАУ с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами

При построении градуировочных зависимостей учитывали значение органического слоя МЭ, принимая его за «холостой» образец.

Градуировочные зависимости строили в координатах: площадь под спектром флуоресценции смеси ПАУ — концентрация смеси ПАУ. В качестве величины для расчета интегральной величины — площади под спектром флуоресценции — использовали нормированный сигнал флуоресценции от эмиссионного детектора S (соотнесенный с сигналом эталонного детектора R , в параметрах регистрации спектров синхронной флуоресценции выбирали отношение S/R).

Регистрация спектров синхронной флуоресценции с фиксированной разницей между длинами волн возбуждения и испускания для исследуемых образцов

Условия регистрации спектров синхронной флуоресценции для исследуемых образцов проводили при $\Delta\lambda = 30$ нм для группы ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами Щели: по возбуждению — 2.5 нм, по эмиссии — 5 нм. Скорость сканирования — 240 нм/мин. Диапазон длин волн испускания и возбуждения: 250-700 нм. Напряжение на детекторе: 950 В. Время накопления сигнала 0.2 с.

2.3 Расчет параметров

Коэффициент концентрирования индивидуальных ПАУ рассчитывали как отношение площади пика ПАУ в органическом слое МЭ к площади пика ПАУ в неразрушенной МЭ.

Степень извлечения, R ПАУ из почвы оценивали методом «введено-найденно». Для проведения эксперимента навеску почвы массой 1 г загрязняли смесью 16 ПАУ (концентрация каждого ПАУ составляла 100 мкг/л), высушивали в течение суток в вытяжном шкафу. Затем добавляли 15 мл рабочей МЭ, проводили микроэмульсионную экстракцию на УЗ-ванне в течение 15 минут, добавляли 15-кратный избыток (по сравнению с ЦТАБ) сухого сульфата натрия, проводили расслоение образца в на УЗ-ванне в течение 15 мин. Отбирали органический слой и центрифугировали при 16000 об/мин в течение 3 мин. Надосадочную жидкость отбирали и анализировали методом ВЭЖХ-ФЛД. Расчет степени извлечения R индивидуальных ПАУ вели в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [162] с учетом найденного количества ПАУ в холостой пробе:

$$R_{\text{ПАУ}}, \% = \frac{Q_{\text{доб+хол}} - Q_{\text{хол}}}{Q_{\text{доб}}} \quad (1), \text{ где}$$

$Q_{\text{доб}}$ — содержание добавленного ПАУ в навеску почвы, $Q_{\text{хол}}$ — содержание ПАУ в холостой пробе, $Q_{\text{доб+хол}}$ — найденное содержание ПАУ в навеске почвы с учетом холостой пробы.

Правильность подхода, основанного на микроэмульсионной экстракции, оценивали определением содержания ПАУ в стандартном образце пыли ERM-CZ100. Степень извлечения, R ПАУ в этом случае оценивали как отношение найденного значения к аттестованному:

$$R_{\text{ПАУ}}, \% = \frac{Q_x}{Q_{\text{ст}}} \times 100\% \quad (2), \text{ где}$$

$Q_{\text{ст}}$ — аттестованное содержание ПАУ в стандартном образце пыли, Q_x — найденное содержание ПАУ в стандартном образце пыли с учетом холостой пробы.

Геохимические индексы

Геохимические индексы *CPI* (carbon preference index) и *OEP* (odd to even predominance) использовали как параметр зрелости и рассчитывали по следующим формулам:

$$CPI = 0,5 \times \left(\frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}} + \frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34}} \right) \quad (3),$$

$$OEP = 0,5 \times \frac{C_{21}+6C_{23}+C_{25}}{4*(C_{22}+C_{24})} \quad (4), \text{ где}$$

C_{24} , C_{25} , C_{26} и т.д. — площадь хроматографического пика соответствующего *n*-алкана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ГЛАВА 3. Микроэмульсионная экстракция приоритетных ПАУ

Глава посвящена исследованию условий проведения и факторов, обеспечивающих высокую эффективность экстракции ПАУ из модельных растворов и исследуемых объектов микроэмульсионными средами (природа микроэмульсии, температура, количество электролита, необходимого для разрушения МЭ и концентрирования целевых компонентов), коэффициенты извлечения достигают 90-100%. Также описаны подбор и оптимизация условий разделения и детектирования ПАУ в органическом слое МЭ методами ВЭЖХ-ФЛД и спектрофлуориметрии, измерены размеры частиц рабочей МЭ.

3.1. Выбор условий проведения экстракции¹

Раздел содержит описание подбора условий проведения микроэмульсионной экстракции ПАУ из модельных растворов и объектов исследования.

3.1.1. Выбор состава рабочей МЭ

Ввиду сложности состава исследуемых объектов большинство существующих методик анализа ПАУ, которые принято считать маркерами нефти [17, 117], требует длительной многостадийной пробоподготовки, характеризующейся большим расходом реактивов и сложностью выполнения. Для решения данной задачи предложен подход, основанный на экстракции ПАУ нано-организованными средами. В качестве исследуемых ПАУ выбраны 16 приоритетных ПАУ (таблица 1, раздел 1.2), обязательных для контроля в США [18].

Состав МЭ подбирали на основе литературных данных, варьируя природу ПАВ (анионный / катионный), масла и их соотношение. По аналогии с [163] в качестве катионных ПАВ использовали ЦТАБ (в работе варьировали концентрацию ЦТАБ в диапазоне 2.70 – 6.91 масс. %; концентрацию *n*-бутанола в диапазоне 3.54 – 10.74 масс. %; концентрацию *n*-гексана – 0.72 – 11.90 масс.%) и БДТАХ (ПАВ использовали в [164] для формирования стабильных мицелл и для образования МЭ типа «вода в масле» [165]). В качестве ПАВ для анионных МЭ использовали ДДСН (примеры формирования стабильных микроэмульсий приведены в [154, 166] и ЛСН [167]).

¹ 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. DOI: 10.3103/S0027131418010030

Полученные в работе экспериментальные составы МЭ-й приведены в таблице 5.

Таблица 5. Состав МЭ-ий, исследуемых в работе.

№ МЭ	Содержание ПАВ, масс. %	Содержание масла, масс. %	Содержание со-ПАВ, масс. %	Содержание H ₂ 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, 10.7	83.0

Первоначально оценивали устойчивость полученных МЭ при комнатной температуре и оптическую прозрачность. С течением времени полученные МЭ-и оставались устойчивыми к коалесценции и прозрачными (возможно их хранение в течение 6-ти месяцев при комнатной температуре). Спектры флуоресценции индивидуальных ПАУ регистрировали с помощью спектрофлуориметра. В качестве растворителей использовали полученные МЭ, а также традиционные растворители для данных целевых компонентов (*n*-гексан и ацетонитрил). Результаты сравнения величин абсолютных интенсивностей 16 ПАУ в МЭ, полученных на основе катионных и анионных ПАВ, приведены на рисунках 12–15.

Сравнение интенсивности флуоресценции индивидуальных ПАУ проводили отдельно в МЭ-ях на основе анионных и катионных ПАВ. В группе анионных МЭ-й наибольшая интенсивность ПАУ зарегистрирована для МЭ на основе ЛСН. Минимальный отклик получен при использовании МЭ на основе ДДСН, в которой в качестве масла использовали бензол (таблица 5, рисунок 12, 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, аценафтенон). Вероятно, это связано с низкими квантовым выходом ($\sim 6 \times 10^{-4}$) и временем жизни флуоресценции

аценафтилена (<1 нс) [168-171], для регистрации флуоресценции с подобными характеристиками необходимо использовать более мощный источник возбуждения.

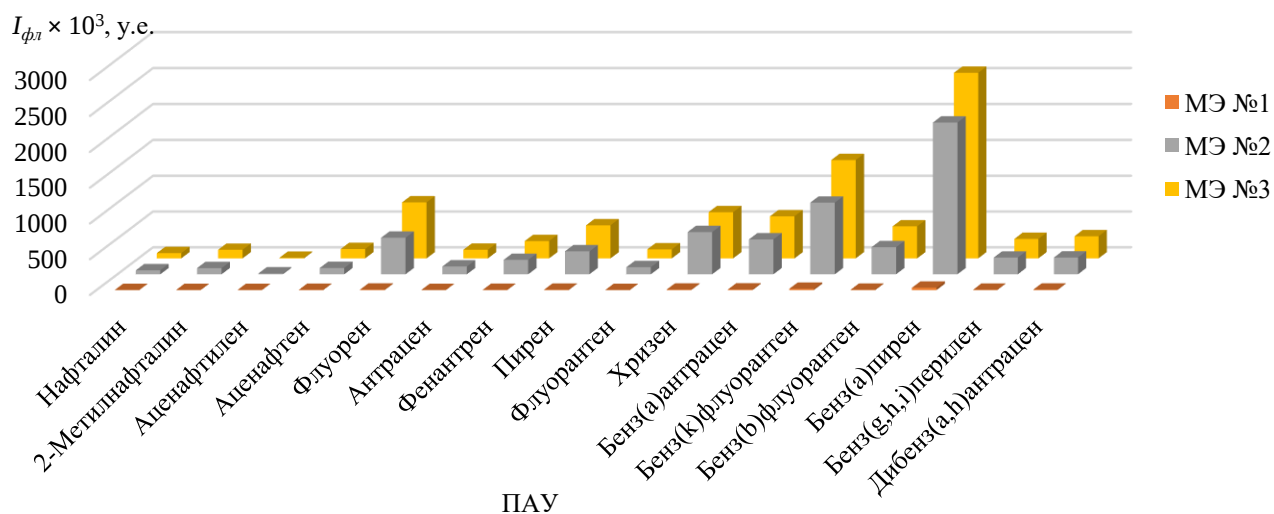


Рисунок 12. Сравнение интенсивностей флуоресценции ПАУ в анионных МЭ-х ($c_{\text{ПАУ}} = 2$ мкг/мл). Условия регистрации спектров: $\lambda_{\text{возб}} = 254$ нм, диапазон $\lambda_{\text{исп}} = 270 — 600$ нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 2 нм (обозначения МЭ-й приведены в соответствии с таблицей 5)

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) вызывает тушение флуоресценции ПАУ при неизменных условиях регистрации спектра. Максимальный отклик дает бензо(а)пирен, для которого $I_{\text{фл}} = 33500$ у.е. в МЭ №1, при этом форма спектра при смене растворителя не претерпевает изменений (Рисунок 13).

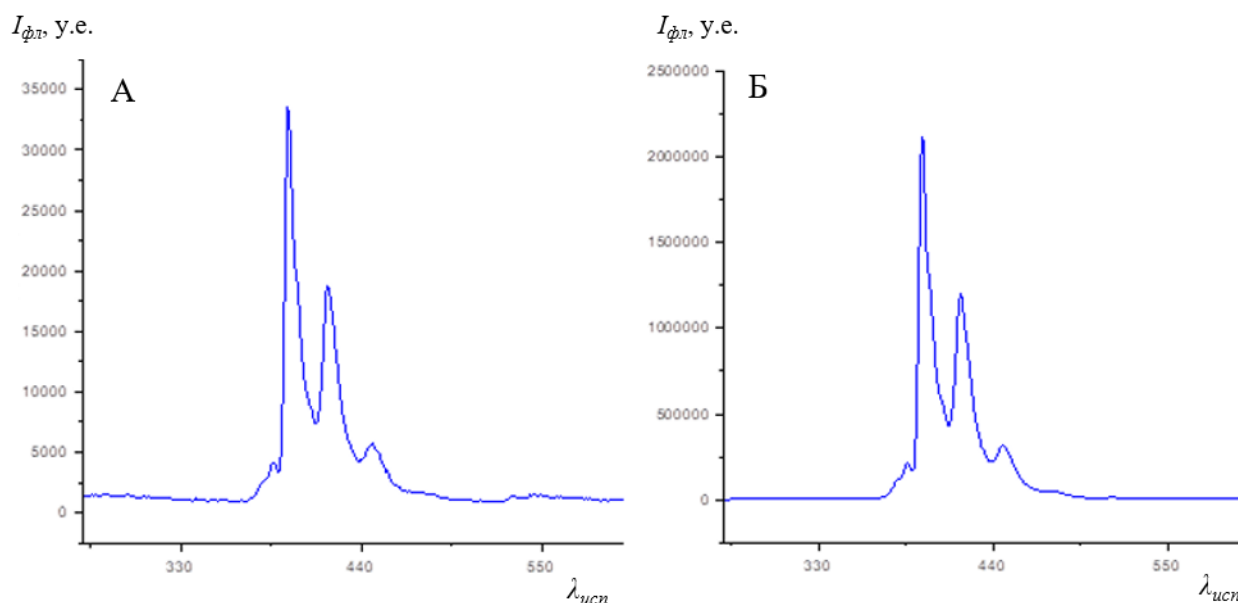


Рисунок 13. Сравнение интенсивностей флуоресценции бенз(а)пирена ($c = 2$ мкг/мл) в МЭ состава: А - 3.0% ДДСН; 0.8% бензол; 6.0% *n*-бутанол; 90.2% H_2O ; Б - 3.0% ДДСН; 1.0% *n*-гептан; 6.0% *n*-бутанол; 90.0% H_2O
Условия регистрации спектров: $\lambda_{возб} = 254$ нм, диапазон $\lambda_{исп} = 270 — 600$ нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 2 нм

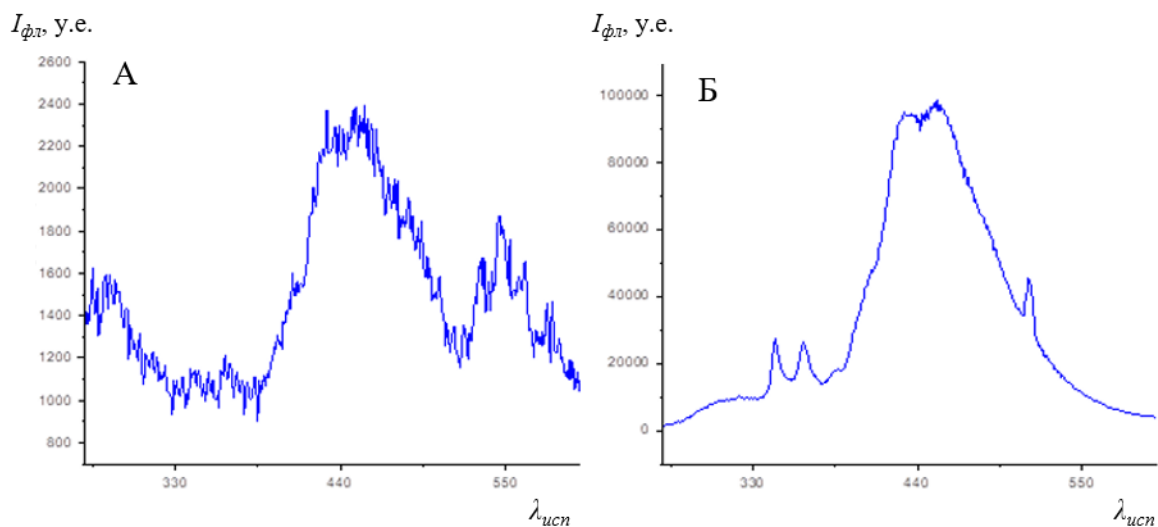


Рисунок 14. Сравнение интенсивностей флуоресценции нафталина ($c = 2$ мкг/мл) в МЭ-ях состава: А - 3.0% ДДСН; 0.8% бензол; 6.0% *n*-бутанол; 90.2% H_2O ; Б - 3.0% ДДСН; 1.0% *n*-гептан; 6.0% *n*-бутанол; 90.0% H_2O
Условия регистрации спектров: $\lambda_{возб} = 254$ нм, диапазон $\lambda_{исп} = 270 — 600$ нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 2 нм

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 (показано на примере нафталина на рисунке 14).

В ряду МЭ-й на основе катионного ПАВ наибольшей интенсивностью флуоресценции обладают ПАУ в МЭ-ях №5 и №6 на основе ЦТАБ. Однако увеличение содержания органической фракции в МЭ 6 (4.1% ЦТАБ / 2.2% *n*-гексан / 10.7% *n*-бутанол / 83% H₂O, масс. %) по сравнению с МЭ №5 (3.3% ЦТАБ / 0.8% *n*-гептан / 8.0% *n*-бутанол / 87.9% H₂O) оказывает влияние на небольшое снижение интенсивности флуоресценции ПАУ (до 1.5 %), растворенных в них (рисунок 15).

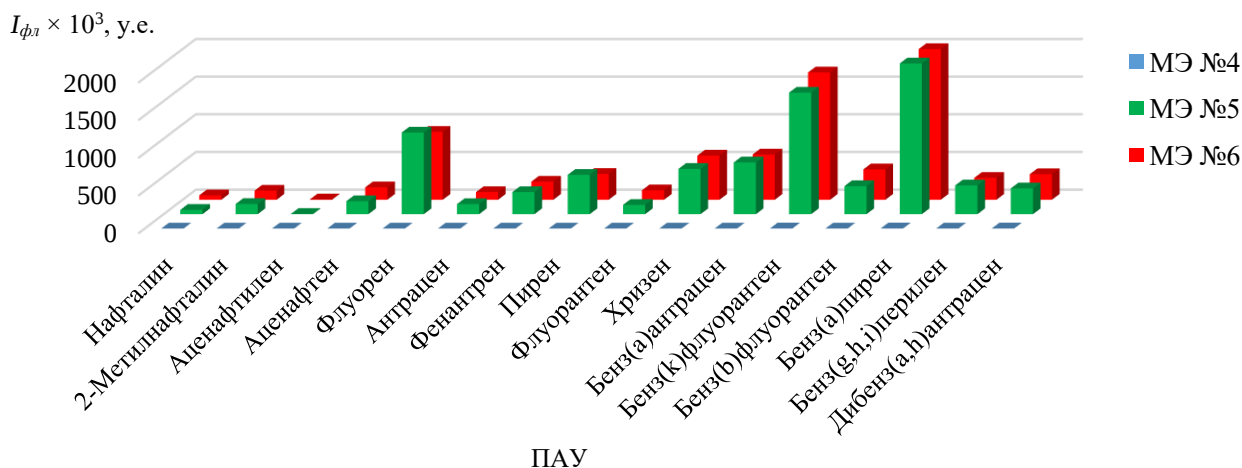


Рисунок 15. Сравнение интенсивностей флуоресценции ПАУ в катионных МЭ-х (СПАУ = 2 мкг/мл). Условия регистрации спектров: $\lambda_{\text{возб}} = 254$ нм, диапазон $\lambda_{\text{исп}} = 270 — 600$ нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 2 нм (обозначения МЭ-й приведены в соответствии с таблицей 1)

В таблице 6 показаны отношения максимальных и минимальных абсолютных значений интенсивности флуоресценции индивидуальных ПАУ в обеих группах (на основе катионных и анионных ПАВ). Видно, что, в группе МЭ-й на основе анионных ПАВ при переходе от ДДСН к ЛСН в качестве ПАВ и при использовании *n*-гептана вместо бензола в качестве «масла» (МЭ №3) интенсивность флуоресценции возрастает для 15 ПАУ в диапазоне от 38 до 120 (столбец I_f (МЭ3)/ I_f (МЭ1)). В группе катионных МЭ-й наибольшая интенсивность флуоресценции присуща ПАУ, растворенным в МЭ №5, где в качестве ПАВ использовали ЦТАБ, а в качестве «масла» - *n*-гептан: в этом случае интенсивность флуоресценции увеличивается в широком диапазоне для

различных ПАУ (от 75 до 1300, столбец $I_f(MЭ5)/I_f(MЭ4)$) по сравнению с МЭ на основе БДТАБ. При сравнении МЭ-й № 3 и 5 наблюдается небольшое увеличение интенсивности сигнала для большинства ПАУ в МЭ №5, за исключением нафталина, флуорантена, хризена и бенз(б)флуорантена (столбец $I_f(MЭ5)/I_f(MЭ3)$).

Таблица 6. Отношения интенсивностей флуоресценции ПАУ

№	ПАУ	$I_f(MЭ3)/I_f(MЭ1)$	$I_f(MЭ5)/I_f(MЭ4)$	$I_f(MЭ5)/I_f(MЭ3)$
1	Нафталин	38	75	0.77
2	2-Метилнафталин	58	180	1.12
3	Аценафтилен	н/о*	н/о*	н/о*
4	Аценафтен	40	150	1.30
5	Флуорен	120	1060	1.38
6	Антрацен	61	180	1.11
7	Фенантрен	83	345	1.21
8	Пирен	93	600	1.13
9	Флуорантен	53	150	0.97
10	Хризен	93	610	0.93
11	Бенз(а)антрацен	66	540	1.16
12	Бенз(к)флуорантен	76	580	1.17
13	Бенз(б)флуорантен	83	360	0.83
14	Бенз(а)пирен	77	1300	1.21
15	Бенз(g,h,i)перилен	58	380	1.40
16	Дибенз(а,h)антрацен	48	260	1.10

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

Дополнительно проведено сравнение интенсивностей флуоресценции ПАУ в классических растворителях (*n*-гексане и ацетонитриле) и МЭ№5. Для флуорантена, бенз(к)флуорантена и бенз(б)флуорантена (рисунок 16) интенсивность флуоресценции в микроэмульсионной среде ниже, чем в *n*-гексане, однако эта разница в значении аналитического сигнала при смене 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 (рисунок 16)).

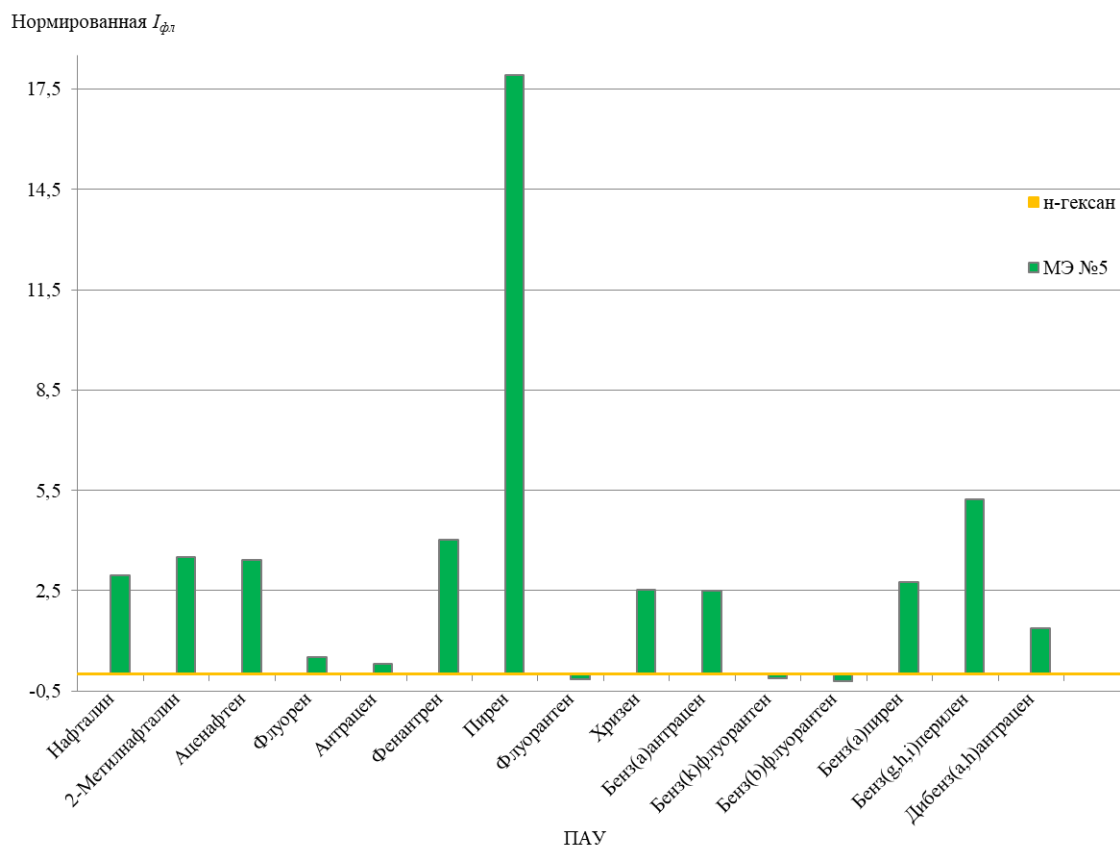


Рисунок 16. Отношение I_{fl} ПАУ в рабочей МЭ относительно *n*-гексана, $c_{ПАУ} = 2$ мкг/мл (для качественного сравнения провели нормировку интенсивности флуоресценции МЭ №5 относительно интенсивности *n*-гексана). Условия регистрации спектров: $\lambda_{возб} = 254$ нм, диапазон $\lambda_{исп} = 270 — 600$ нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 2 нм.

При смене растворителя на ацетонитрил наблюдается похожее распределение: для антрацена, флуорантена и бенз(б)флуорантена (рисунок 17) 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, рисунок 17).

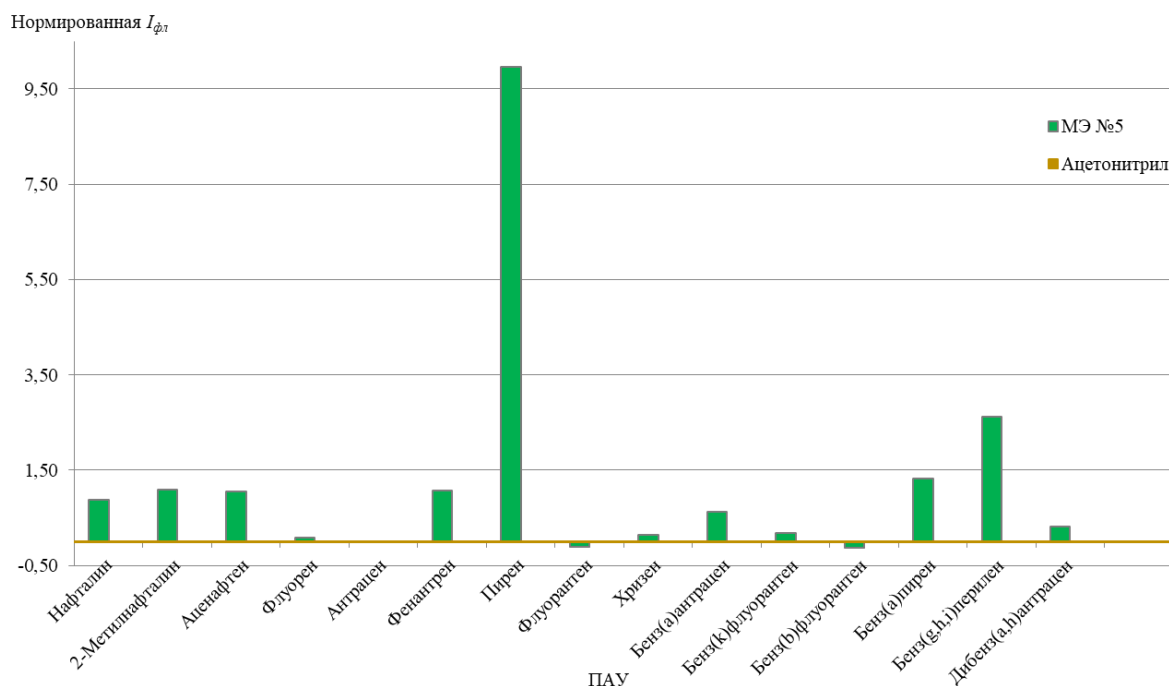


Рисунок 17. Отношение I_{fl} ПАУ в рабочей МЭ относительно ацетонитрила, $c_{ПАУ} = 2$ мкг/мл (для качественного сравнения провели нормировку интенсивность флуоресценции МЭ №5 относительно интенсивности ацетонитрила). Условия регистрации спектров: $\lambda_{возб} = 254$ нм, диапазон $\lambda_{исп} = 270 — 600$ нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 2 нм

По литературным данным, увеличить аналитический сигнал в микроэмульсионных средах типа «масло в воде» можно путем добавления различных циклодекстринов [172, 173]. Для этой цели в работе использовали β -циклодекстрин ($c = 2$ мМ/л). Однако, найдено, что значимого увеличения интенсивности флуоресценции не наблюдается (максимально – для бензо(а)пирена, ~3.5% (Рисунок 18). К тому же, добавление β -циклодекстрина увеличивает критическую концентрацию ЦТАБ [174, 175] (ККМ (ЦТАБ) при $25\text{ }^{\circ}\text{C} = 9.2 \times 10^{-4}$ М [176], что может препятствовать образованию мицелл.

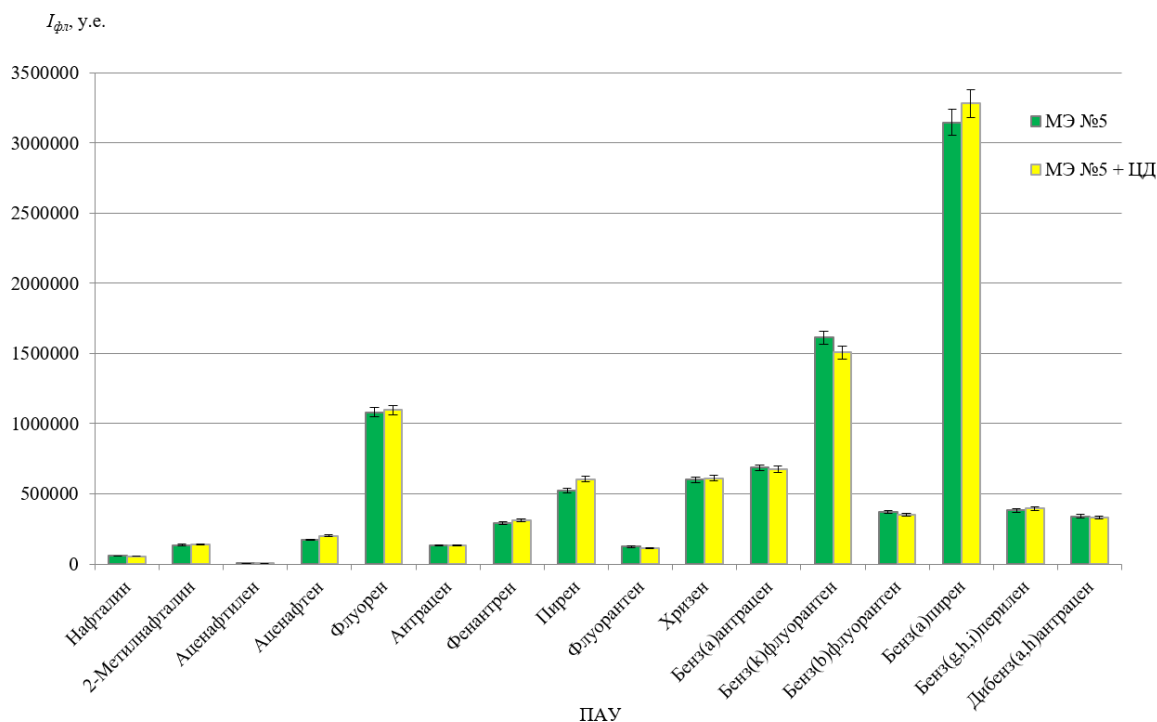


Рисунок 18. Сравнение интенсивностей флуоресценции ПАУ в МЭ №5 с добавлением циклодекстрина, $c_{\text{доб}} = 2$ Мм/л (желтый) и без добавки циклодекстрина (зеленый, $c_{\text{ПАУ}} = 2$ мкг/мл). Условия регистрации спектров: $\lambda_{\text{возб}} = 254$ нм, диапазон $\lambda_{\text{исп}} = 270 — 600$ нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 2 нм

Поэтому в качестве рабочей среды для экстракции всех исследуемых ПАУ, использованной в ходе дальнейших исследований, выбрана МЭ №5 (3.3% ЦТАБ / 0.8% *n*-гептан / 8.0% *n*-бутанол / 87.9% H_2O), которая показала наибольшие абсолютные значения интенсивности флуоресценции для большинства исследуемых ПАУ (за исключением аценафтилена, флуоресценцию которого не удалось зарегистрировать в предложенных условиях).

3.1.2. Влияние температуры на интенсивность флуоресценции

Известно, что повышение температуры вызывает тушение люминесценции (при комнатных условиях увеличение температуры на 1 °С вызывает снижение выхода флуоресценции на несколько процентов [177]), а также может оказывать влияние на изменение пропорций органических веществ в составе МЭ. Для выбора температурных условий проведения экспериментов в ходе работы изучена зависимость интенсивности флуоресценции ПАУ от температуры раствора (на примере бензо(а)пирена). В интервале температур от 11 до 34 °С (рисунок 19) наблюдается снижение интенсивности

флуоресценции на 5%, при этом разница в величине сигнала между 25 °С и 11 °С составляет всего 2.5%, что находится на уровне погрешности для спектрофлуориметра.

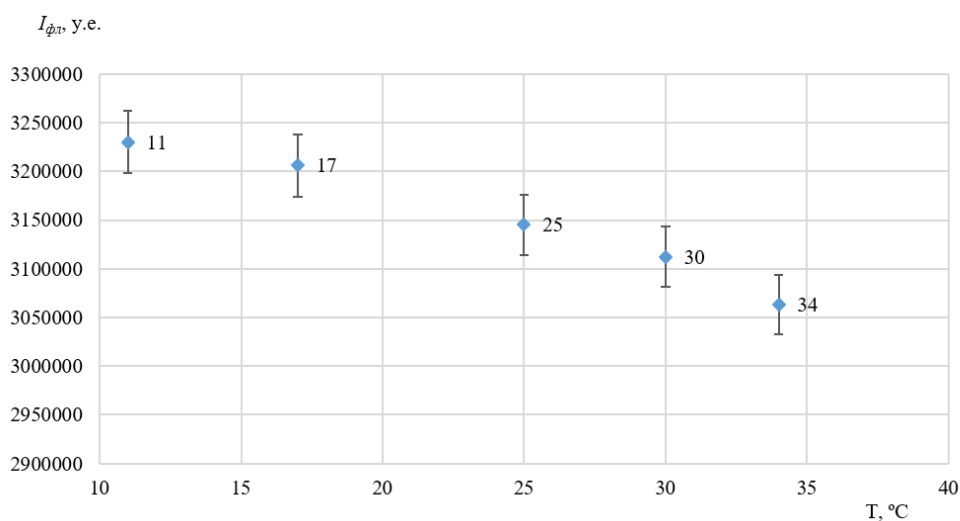


Рисунок 19. Зависимость интенсивности флуоресценции бенз(а)пирена в МЭ №5 от температуры раствора ($n=3$). $c(\text{Б(а)П}) = 2$ мкг/мл. Условия регистрации спектров: $\lambda_{\text{возб}} = 254$ нм, диапазон $\lambda_{\text{исп}} = 270 — 600$ нм, ширина щелей возбуждения и испускания — 2 нм

Исходя из этого, дальнейшие эксперименты проводили при комнатной температуре. Дополнительным преимуществом в этом случае является отсутствие необходимости термостатирования растворов и прибора во время последующего анализа, что в случае спектрофлуориметрии может потребовать достаточно сложных технических решений.

3.1.3. Концентрирование целевых компонентов при микроэмульсионной экстракции²

Концентрирование ПАУ возможно при разрушении МЭ на два слоя — водный и органический, в котором находятся целевые компоненты.

Для разрушения МЭ-й используют различные способы: добавление солей сильных электролитов [137], изменение температуры — экстракция «в точке помутнения» (cloud point extraction) [178], разбавление растворов [179]. Добавление солей сильных электролитов является одним из способов разрушения МЭ на основе ПАВ и

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. DOI: 10.1134/S1061934819060091

концентрирования целевых компонентов в органической фазе, при этом наиболее часто используют сухие соли щелочных и щелочноземельных металлов [148].

Подход, основанный на микроэмульсионном экстрагировании гидрофобных соединений, с последующим разрушением МЭ-и и концентрированием компонентов в органической фазе, первоначально апробировали при определении тетрафенилолова (ТеФО) в глинистых почвах. Предел обнаружения составил 5 мкг/кг [180].

Для разрушения МЭ использовали добавки безводного сульфата натрия (вследствие его высокой растворимости в воде [181], 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. Расслоение микроэмульсионной системы с ПАУ начинается с 6-кратного избытка сульфата натрия по отношению к ЦТАБ (рисунок 20, цифра 3; $c_{\text{соли}} = 0.54$ М, $I = 1.62$ М), но при такой концентрации электролита коэффициенты концентрирования целевых компонентов меньше 2. При 20- и 25-кратном избытке соли (рисунок 20, цифры 7 и 8, $c_{\text{соли}} = 1.81$ и 2.26 М; $I = 5.43$ и 6.78 М соответственно) достигли больших коэффициентов концентрирования, однако разница по сравнению с 15-кратным избытком (рисунок 20, цифра 6 $c_{\text{соли}} = 1.36$ М; $I = 4.08$ М) незначительна (таблица 7).

Таким образом, разрушение микроэмульсии и концентрирование целевых ПАУ в органической фазе проводили с помощью 15-кратного избытка сухого сульфата натрия по отношению к массе ЦТАБ ($c_{\text{соли}} = 1.36$ М, создаваемая при этом ионная сила достигает 4.08 М). При добавлении водного раствора этой же соли к микроэмульсии расслоения не наблюдалось.

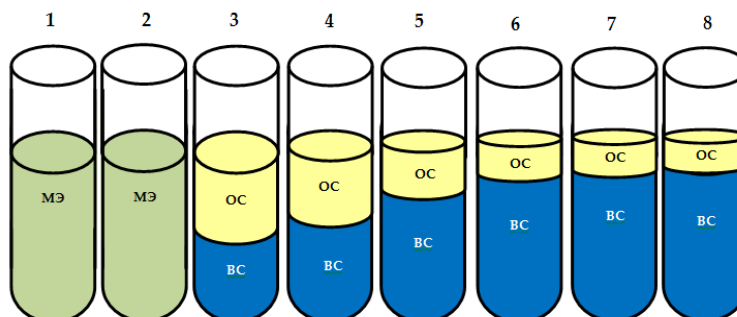


Рисунок 20. Схематичная зависимость степени концентрирования от концентрации добавленного электролит: ОС — органический слой, ВС — водный слой.

Концентрация электролита, М (создаваемая ионная сила, М): **1** – 0.18 (0.54); **2** – 0.36 (1.08); **3** – 0.54 (1.62); **4** – 0.72 (2.16); **5** – 0.91 (2.73); **6** – 1.36 (4.08); **7** – 1.81 (5.43); **8** – 2.26 (6.78)

За счет высокой гидрофобности (параметр Ганша, $\log P \geq 3.33$, таблица 1, раздел 1.2) все исследуемые ПАУ концентрируются в органической фазе после расслоения МЭ. Коэффициенты концентрирования индивидуальных ПАУ в разрушенной МЭ, рассчитанные как отношение площади пика ПАУ в органическом слое МЭ к площади пика ПАУ в неразрушенной МЭ, независимы от параметра Ганша и лежат в диапазоне 5 — 10 (таблица 7).

Таблица 7. Коэффициенты концентрирования и степени извлечения для исследуемых ПАУ. $c_{\text{ПАУ}} = 100$ мкг/кг (в случае метода «введено-найденно», $n=3$, $P=0.95$)

№	ПАУ	Коэффициент концентрирования	Степень извлечения R , %	
			Метод «введено-найденно»	Анализ стандартного образца
1	Нафталин	7.1	96 ± 6	—
2	2-Метилнафталин	5.0	98 ± 5	—
3	Аценафтилен	н/о*	н/о*	—
4	Аценафтен	5.1	97 ± 5	—
5	Флуорен	9.8	97 ± 4	—
6	Антрацен	5.3	93 ± 5	91 ± 5
7	Фенантрен	5.1	94 ± 5	91 ± 6
8	Пирен	5.2	94 ± 5	93 ± 5
9	Флуорантен	6.3	96 ± 4	93 ± 4
10	Хризен	5.0	96 ± 5	92 ± 5
11	Бенз(а)антрацен	5.4	92 ± 5	90 ± 5
12	Бенз(к)флуорантен	5.3	96 ± 5	90 ± 6
13	Бенз(б)флуорантен	5.2	95 ± 4	92 ± 5
14	Бенз(а)пирен	5.0	95 ± 5	93 ± 4
15	Бенз(г,х,и)перилен	6.1	94 ± 5	91 ± 5
16	Дибенз(а,х)антрацен	10.2	92 ± 5	90 ± 6

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

Степень извлечения ПАУ в органическую фракцию расслоенной МЭ определяли методом «введено-найдено» (таблица 7) и анализом стандартного образца ПАУ в пыли. Эксперимент проводили на образце почвы с учетом холостой пробы, концентрация каждого ПАУ составляла 100 мкг/кг. 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% H₂O позволяет количественно извлекать исследуемые компоненты из почвы. Прочерки в таблице 7 для столбца «Анализ стандартного образца» для некоторых ПАУ означают отсутствие данных ПАУ в составе стандартного образца пыли.

3.1.4. Определение размера частиц МЭ

Для отнесения нано-организованной среды к классу МЭ, помимо ее термодинамической стабильности и оптической прозрачности, необходимо оценивать размер частиц. В работе размер частиц определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) и электроакустическим методом (таблица 8), основанном на возбуждении ультразвуковых колебаний в жидких образцах и дальнейшем измерении скорости звука для определения средних размеров частиц.

Таблица 8. Размеры частиц МЭ №5, измеренные методом ДРС и электроакустическим методом ($n=3$, $P=0.95$)

Размер частиц МЭ	
ДРС, нм	Электроакустический метод, нм
190 ± 10	200 ± 30

Результаты, полученные двумя методами, согласуются с литературными данными (размер частиц МЭ-и должен быть ≤ 200 нм) [142], что позволяет классифицировать нано-организованную среду состава 3.3% ЦТАБ / 0.8% *n*-гептан / 8.0% *n*-бутанол / 87.9% H₂O (масс. %) как МЭ.

3.2. Определение содержания ПАУ в объектах исследования³

3.2.1. ВЭЖХ-ФЛД анализ экстрактов

Дальнейшее определение содержания ПАУ проводили с помощью метода ВЭЖХ-ФЛД (пример хроматограммы образца нефти с высоким содержанием органического вещества приведен на рисунке 21). Обычно при определении ПАУ методом ВЭЖХ используют флуоресцентный детектор с программируемыми длинами волн возбуждения и испускания, основываясь на максимальном отклике для каждого индивидуального ПАУ [76, 182]. Применение МЭ-ой экстракции с одновременным концентрированием ПАУ в органической фазе и использование специализированной колонки с сорбентом на основе силикагеля для разделения ПАУ (Zorbax Eclipse РАН) позволило разделить 15 ПАУ в органическом слое МЭ с использованием градиентного режима элюирования без программирования длин волн возбуждения/испускания.

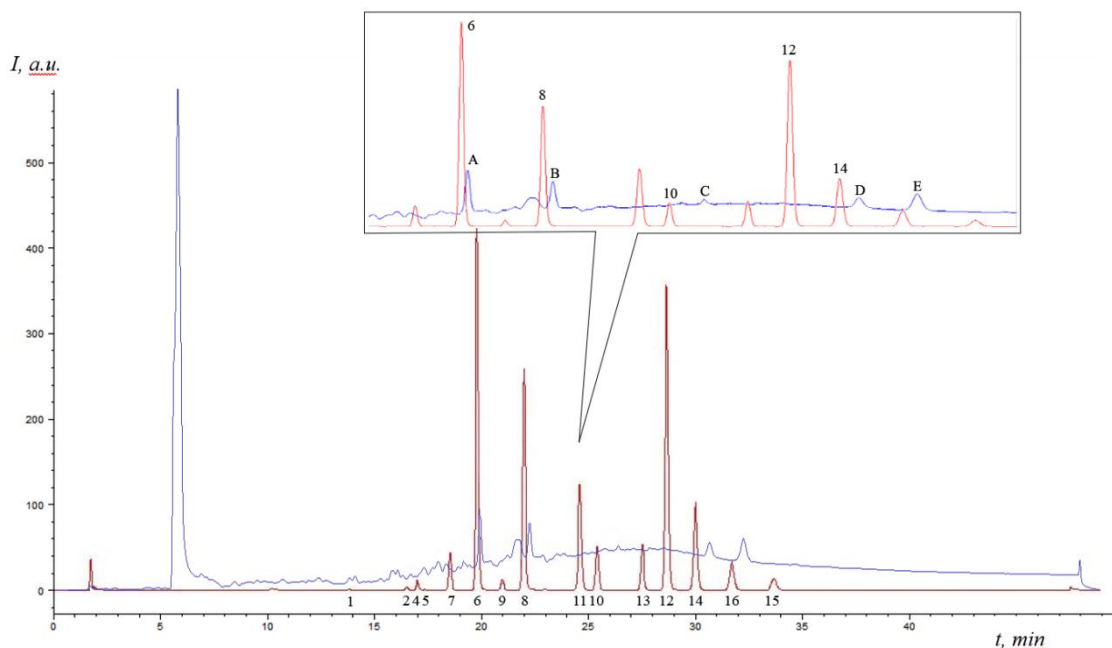


Рисунок 21. Сравнение хроматограмм нефтяного керна (синий) и стандартного раствора 16 приоритетных ПАУ (красный) в органическом слое МЭ. 6, А - антрацен; 8, В - пирен; 10, С – хризен; 12, D - бенз(к)флуорантен; 14, D - бенз(а)пирен. Объем вводимой пробы составлял 10 мкл. Температура колонки 30 °С. Подвижная фаза - ацетонитрил-вода, расход подвижной фазы 1 мл/мин. Градиентный режим элюирования.

³ 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. DOI: 10.1080/10826076.2018.1555168

Видно, что в образце присутствует только 5 приоритетных ПАУ (антрацен, пирен, хризен, бенз(к)флуорантен и бензо(а)пирен). Определение проводили в сравнении с хроматограммой стандартного раствора 15 ПАУ, однако под влиянием матрицы времени удерживания компонентов увеличились. Поэтому дополнительную идентификацию проводили стандартным методом добавок. Параметры калибровочной зависимости и содержание найденных ПАУ представлены в таблицах 9 и 10.

Таблица 9. Линейный диапазон определяемых содержаний, коэффициент корреляции и предел обнаружения для ПАУ, найденных в образце нефти ($n = 5$, $P = 0.95$)

Компонент	Линейный диапазон, $\text{мкг} \times \text{кг}^{-1}$	Коэффициент корреляции, r	$C_{\min}$, $\text{мкг} \times \text{кг}^{-1}$
Антрацен (А)	30-250	0.997	12
Пирен (В)	40-400	0.995	20
Хризен (С)	120-2500	0.996	50
Бенз(к)флуорантен (D)	30-250	0.997	10
Бенз(а)пирен (Е)	100-2500	0.993	35

Таблица 10. Содержание ПАУ в нефтяном образце ($n = 5$, $P = 0.95$)

Компонент	$C_{\text{ПАУ}}$, $\text{мкг} \times \text{кг}^{-1}$	s_r , %
Антрацен (А)	75 ± 5	5.2
Пирен (В)	64 ± 6	6.4
Хризен (С)	130 ± 15	13.1
Бенз(к)флуорантен (D)	45 ± 5	8.4
Бенз(а)пирен (Е)	105 ± 12	9.6

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 .

3.2.2. Спектры возбуждения-испускания приоритетных ПАУ

Метод флуоресцентной спектроскопии в варианте регистрации набора спектров возбуждения – испускания (2D-спектрофлуориметрия, двумерная спектрофлуориметрия) может являться альтернативным методом быстрой идентификации и количественного определения ПАУ и различных компонентов нефтепродуктов [76]. Этот способ можно использовать для определения фальсификатов [183, 184] (на основании того, что тяжелая нефть, дизельное топливо и моторное масло флуоресцируют в более длинноволновой

области излучения (420-550 нм), в то время как более легкие масла, бензин и керосин — в промежуточной области длин волн 310-400 нм), определять возраст нефтепродуктов [185] (по изменению интенсивности флуоресценции ПАУ при трансформации нефтепродуктов). Если в качестве растворителя использовать микроэмульсионную среду, то можно значительно улучшить чувствительность метода, так как МЭ-и усиливают флуоресценцию [186].

На рисунке 22 представлены спектры возбуждения-испускания для неразрушенной МЭ (А) и ее органического слоя (Б).

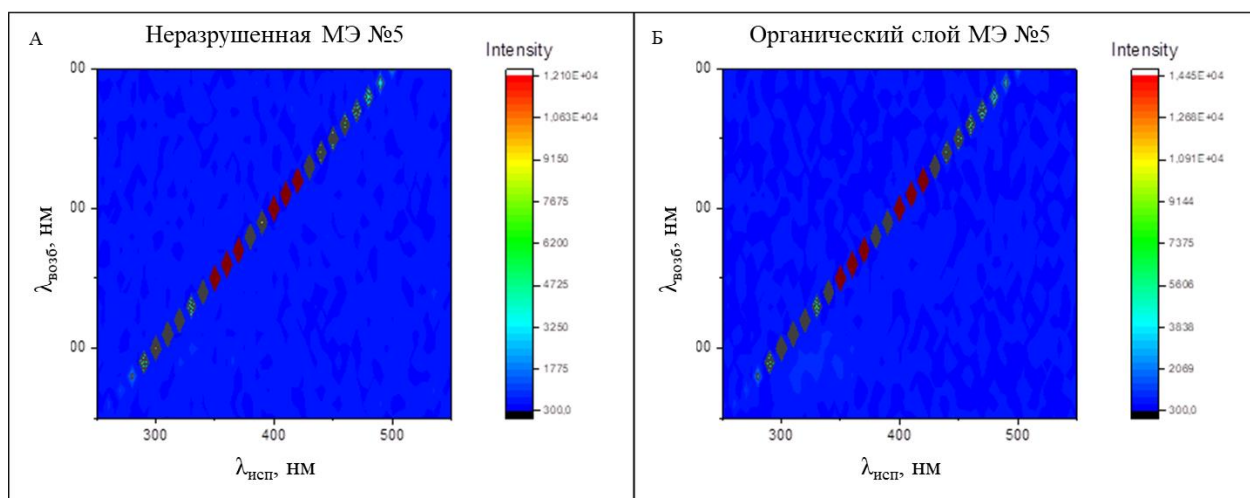


Рисунок 22. Контурные карты флуоресценции неразрушенной МЭ №5 (А) и органического слоя МЭ №5 (Б). Условия регистрации: интервал длин волн возбуждения и испускания: 200 — 700 нм, ширина щелей возбуждения и испускания — 1 нм

Видно, что МЭ и ее компоненты органического слоя не обладают флуоресцирующими свойствами. На контурной карте наблюдается изоэнергетическая область, соответствующая рассеянию Рэля первого порядка ($\lambda_{\text{возб}} = \lambda_{\text{исп}}$). Поэтому при проведении количественного анализа нет необходимости учитывать влияние растворителя.

3.2.2.1. Спектрофлуориметрический анализ индивидуальных ПАУ

Для каждого индивидуального ПАУ зарегистрирован спектр возбуждения-испускания в диапазоне 200-700 нм в органическом слое рабочей МЭ (Приложение 1).

На примере флуорена (рисунок 23, $c_{\text{флуорена}} = 2 \text{ мг/л}$) показан принцип описания двумерных спектров флуоресценции, зарегистрированных в органическом слое рабочей МЭ №5.

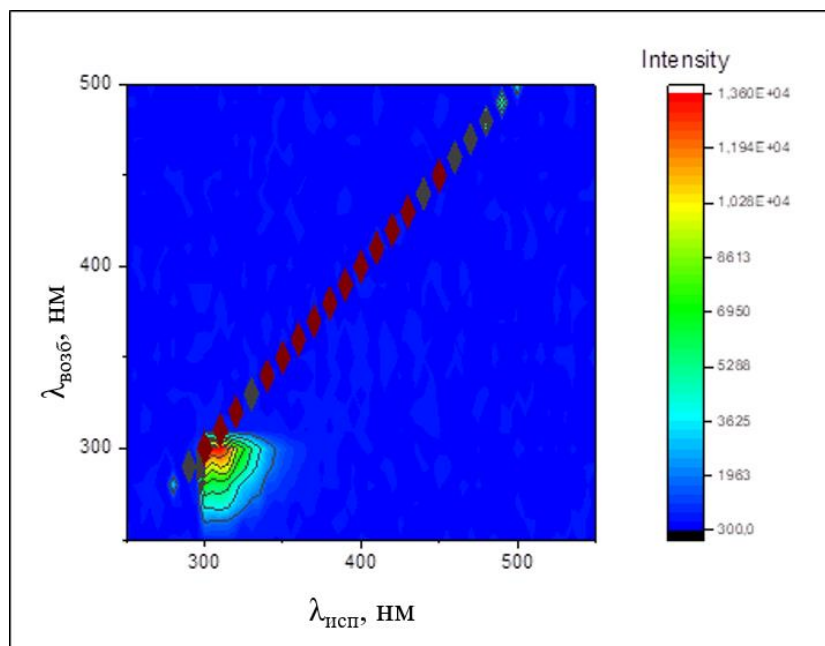


Рисунок 23. Двумерный спектр флуоресценции флуорена в органическом слое МЭ №5. Условия регистрации: интервал длин волн возбуждения и испускания: 200 — 700 нм, ширина щелей возбуждения и испускания — 1 нм; $c_{\text{флуорена}} = 2$ мкг/мл

На спектре можно наблюдать интенсивную область в диапазоне 255 — 310 нм по возбуждению и 295 — 345 нм по испусканию. Для всех 16 индивидуальных ПАУ зарегистрированы спектры возбуждения – испускания в одинаковых условиях регистрации спектров (Приложение 1, аналитический сигнал аценафтилена в подобранных условиях не удалось зарегистрировать, см. раздел 3.1.1).

В таблице 11 обобщены данные, полученные при регистрации спектров возбуждения-испускания для каждого индивидуального ПАУ.

Таблица 11. 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

** — диапазон обладает низкой интенсивностью при предложенных условиях регистрации спектра

Из таблицы 11 видно, что диапазоны интенсивных областей некоторых ПАУ перекрываются между собой. Это связано со строением ПАУ: чаще всего перекрываются области флуоресценции для ПАУ с одинаковым количеством ароматических колец (например, нафталина и 2-метилнафталина, фенантрена и антрацена) [106].

3.2.2.2. Качественный анализ смеси ПАУ методом двумерной спектрофлуориметрии

В связи с тем, что многие ПАУ флуоресцируют в одинаковых областях, по диапазонам интенсивных областей и форме спектра смеси ПАУ (рисунок 24) достаточно сложно определить ее компонентный состав. Для решения этой задачи из матрицы данных, полученной при регистрации набора спектров возбуждения – испускания в диапазоне 200 — 700 нм строили одномерные спектры флуоресценции по определенным длинам волн возбуждения и производные от них (рисунок 25).

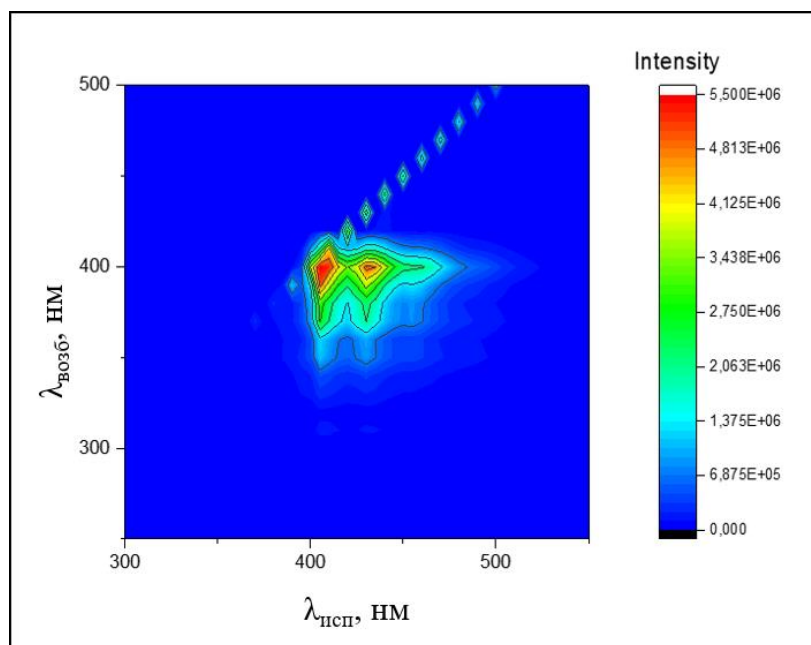


Рисунок 24. Контурная карта флуоресценции смеси ПАУ в органическом слое МЭ №5. Условия регистрации: интервал длин волн возбуждения и испускания – 200 — 700 нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 2 нм; $C_{\text{смеси ПАУ}} = 1$ мкг/мл

Такой способ обработки данных спектра смеси ПАУ позволяет определить, какой ПАУ в какой области флуоресцирует при перекрывающихся областях флуоресценции. Например, на рисунке 25, А-В, показаны одномерные спектры для бензо(а)пирена (красный спектр) и бенз(к)флуорантена (синий спектр) при длинах волн возбуждения 380, 400 и 410 нм, построенные из матрицы данных для спектра возбуждения-испускания, на

котором диапазоны интенсивных областей бензо(а)пирена и бенз(к)флуорантена перекрываются между собой (рисунок 24).

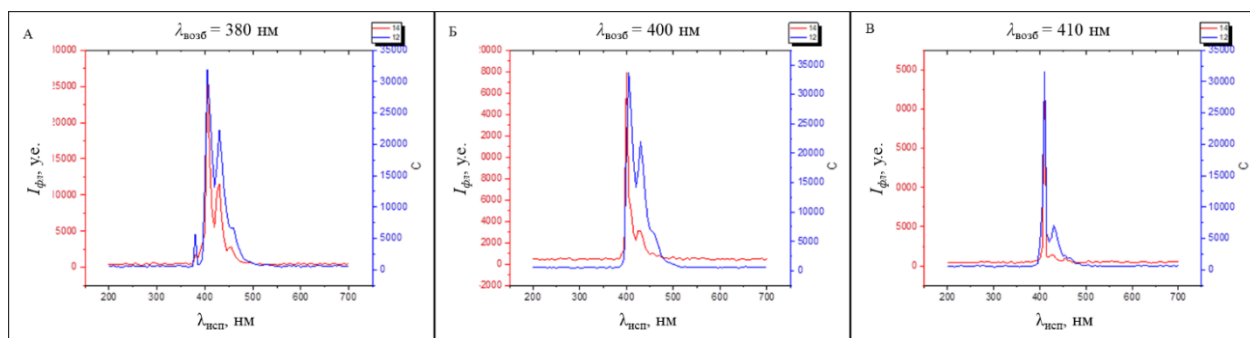


Рисунок 25. Одномерные спектры флуоресценции бензо(а)пирена (красный спектр) и бенз(к)флуорантена (синий спектр) при длинах волн возбуждения 380 (А), 400 (Б) и 410 нм (В), полученные из матрицы данных при анализе смеси. Условия регистрации: интервал длин волн возбуждения и испускания: 200 — 700 нм, ширина щелей возбуждения и испускания — 2 нм; $c_{\text{смеси ПАУ}} = 1$ мкг/мл

Из рисунка 25 видно, что спектры, полученные при $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм (А), практически идентичны по форме, разделить их в таких условиях не представляется возможным. При $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм (Б) интенсивность бензо(а)пирена несколько ниже интенсивности бенз(к)флуорантена при одинаковых концентрациях, при $\lambda_{\text{возб}} = 410$ нм (В) разница в интенсивностях увеличивается. Поэтому при $\lambda_{\text{возб}} = 400$ и 410 нм возможно провести их идентификацию и количественное определение (например, методом добавок).

Определение содержания индивидуальных ПАУ в различных образцах возможно с применением методов хемометрической обработки данных [84, 85], однако это выходило за рамки работы.

3.2.2.3. Спектрофлуориметрический качественный анализ ПАУ в реальном объекте

В работе проводили альтернативный качественный анализ ПАУ в исследуемых образцах спектрофлуориметрическим методом.

В качестве реального объекта выбрали экстракт образца 18-136 с высоким содержанием ОВ (порошок, экстрагент — *n*-гексан). Контурная карта исследуемого образца в органическом слое МЭ представлена на рисунке 26.

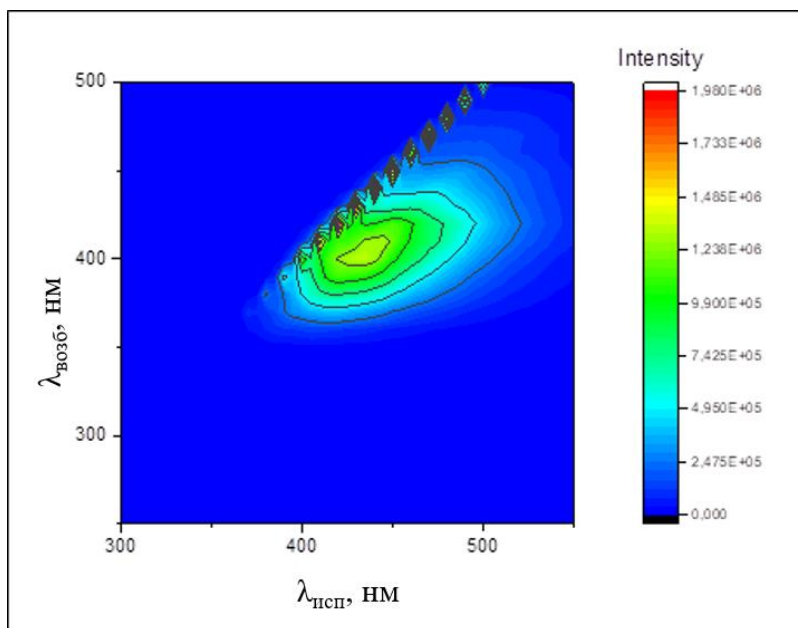


Рисунок 26. Двумерный спектр флуоресценции образца 18-136 в органическом слое МЭ №5. Условия регистрации: интервал длин волн возбуждения и испускания: 200 — 700 нм, ширина щелей возбуждения и испускания — 1 нм

На контурной карте исследуемого образца наблюдается интенсивная область в диапазоне длин волн возбуждения 370 — 430 нм, испускания 400 — 500 нм с максимумом в $\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм, $\lambda_{\text{исп}} = 440$ нм. В этом диапазоне находятся бенз(к)флуорантен и бенз(а)пирен.

Для проведения идентификации ПАУ в исследуемом образце на одном графике построили одномерные спектры флуоресценции бенз(к)флуорантена, бенз(а)пирена и исследуемого образца при $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм (рисунок 27, А). Первый максимум (рисунок 27, А) при $\lambda_{\text{возб}} = \lambda_{\text{исп}} = 400$ нм соответствует пику рассеяния Рэля первого порядка. Вторым максимум для исследуемого образца является суперпозицией двух компонентов (бенз(к)флуорантена и бенз(а)пирена) и, возможно, содержит в себе другие соединения, флуоресцирующие в этой области.

Для нахождения соответствующих максимумов флуоресценции для индивидуальных растворов стандартных образцов бенз(к)флуорантена и бенз(а)пирена и исследуемого образца в органическом слое МЭ строили производные спектров флуоресценции первого порядка (рисунок 27, Б). После дифференцирования провели сглаживание спектров полиномиальным сплайном. Из рисунка 27, Б видно, что разница между исследуемым образцом и ПАУ составляет примерно 10 нм. Сдвиг произошел под влиянием сложной матрицы образца (образец 18-136 представляет собой экстракт из горной породы, богатой органическим веществом).

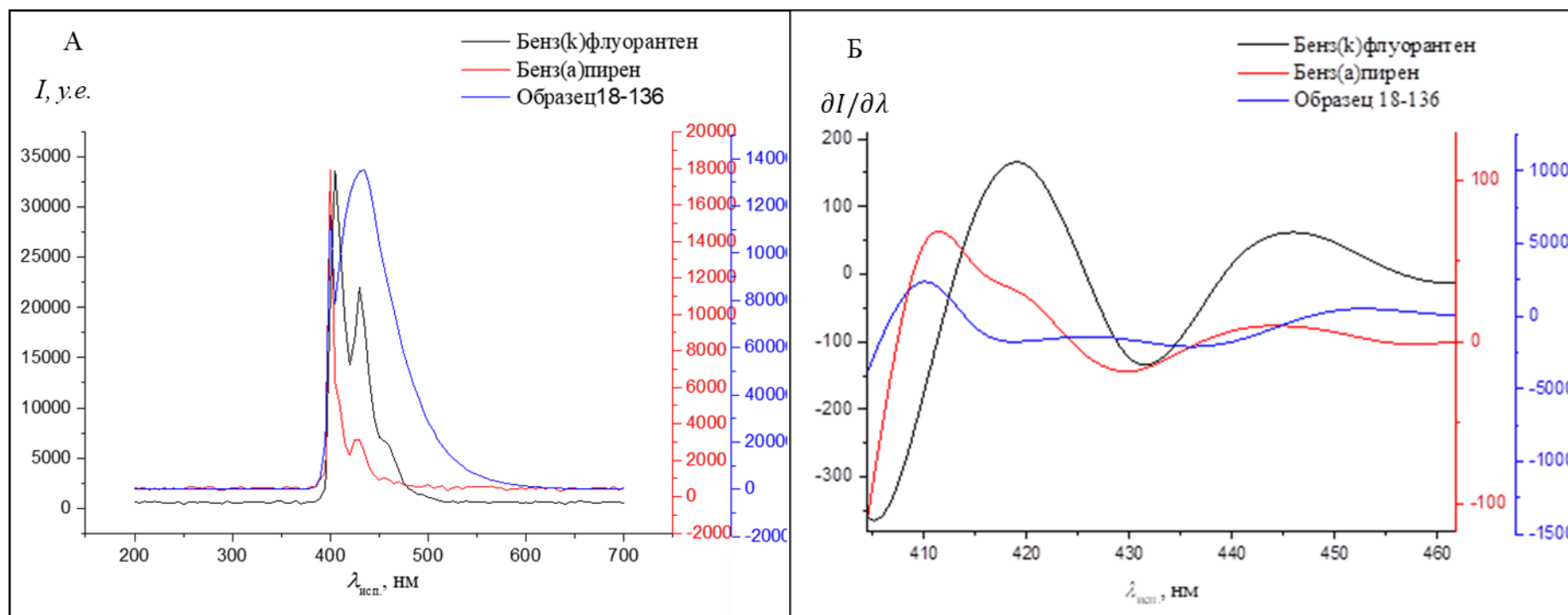


Рисунок 27. Сравнение одномерных спектров флуоресценции бензо(а)пирена (красный), бенз(к)флуорантена (черный) и образца 18-136 (синий) (А) и первых производных для спектров бензо(а)пирена (красный), бенз(к)флуорантена (черный) и образца 18-136 (синий) при $\lambda_{\text{возб}} = 400 \text{ нм}$ (Б). Спектры получены из матриц данных при анализе индивидуальных ПАУ и исследуемого образца 18-136. Условия регистрации: интервал длин волн возбуждения и испускания: 200 — 700 нм, ширина щелей возбуждения и испускания — 2 нм

Однако данный подход к обработке сигналов является достаточно трудоемким, для более строгой оценки качественного/полуколичественного состава подобных образцов необходимо проведение синхронной спектрофлуориметрии.

3.2.3. Синхронная спектрофлуориметрия с разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии

Анализ существующих данных и предварительные эксперименты по подбору условий разделения индивидуальных ПАУ методом синхронной флуоресценции с разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии показали, что идентификация индивидуальных компонентов в смесях ПАУ достаточно затруднительна в результате наложения сигналов флуоресценции [187]. Даже применение методов математической обработки данных и хемометрических подходов не позволяет добиться полного разделения сигналов в смеси ПАУ.

Поэтому, закономерным является использование синхронной спектрофлуориметрии без специфических подходов к обработке данных для целей качественного/полуколичественного скрининга образцов на наличие/отсутствие смесей ПАУ или разделение их по определенным группам, где в качестве критерия будет выступать количество колец в структуре. Подобным способом в работе [188] проводили «спектральное фракционирование»⁴ — качественный анализ образцов угля на наличие групп ПАУ со схожей степенью ароматичности, в работе выделено 4 группы ПАУ.

Несомненным достоинством такого подхода является небольшое время анализа (в зависимости от скорости сканирования), что полезно для целей скрининга различных образцов (например, для оценки степени загрязнения и мониторинга окружающей среды). Применение стадии пробоподготовки с использованием микроэмульсионной экстракции приводит к концентрированию целевых компонентов и расширению их диапазонов определения.

Разработка подхода к определению ПАУ методом синхронной спектрофлуориметрии с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии включала в себя следующие стадии:

1. Подбор условий регистрации спектров индивидуальных ПАУ и их смеси.

⁴ A. Matuszewska, M. Czaja. The use of synchronous luminescence spectroscopy in qualitative analysis of aromatic fraction of hard coal thermolysis products // Talanta. 2000.52(3):457-64

2. Выбор наиболее интенсивных областей флуоресценции для исследуемых ПАУ, по возможности в неперекрывающихся областях спектра.
3. Выбор критерия для разделения смеси ПАУ на группы по степени ароматичности для оценки их суммарного (группового) содержания.
4. Оценка правильности подхода.
5. Оценка метрологических характеристик предлагаемой методики группового определения.
6. Анализ реального объекта.

3.2.3.1. Подбор условий регистрации спектров индивидуальных ПАУ и их смеси

Подбор ширины щелей возбуждения и испускания для регистрации спектров ПАУ с применением синхронной спектрофлуориметрии в режиме постоянной разности между длинами волн возбуждения и эмиссии проводили, основываясь на существующих литературных [82, 93] и экспериментальных данных (рисунок 28). В [82] доказано, что большая ширина щели эмиссионного монохроматора обеспечивает более высокие сигналы, чем узкая, но, с увеличением ширины щели ухудшается разрешение пиков.

Для исследуемых в работе ПАУ наиболее интенсивные и разрешенные пики получены при ширинах возбуждающей и эмиссионной щелей 2.5 и 5.0 нм соответственно (рисунок 28). На рисунке 28 показана разница между спектрами смеси 15 ПАУ ($c = 1$ мг/л) в ацетонитриле при различных величинах щелей по испусканию (2.5 и 5 нм).

В таких же условиях зарегистрирован спектр растворителя (рисунок 29), в качестве которого использовали органический слой рабочей МЭ (3.3% ЦТАБ, 0.8% *n*-гептана, 8% *n*-бутанола, 87.9% H_2O , масс. %), и смесь 15 ПАУ в органическом слое (в выбранных условиях для аценафтилена не обнаружено флуоресцирующих свойств). Как видно из рисунка 29, растворитель дает сигнал в достаточно широком диапазоне по $\lambda_{эм} = 270$ -410 нм при $\Delta\lambda = 1 \pm 170$ нм.

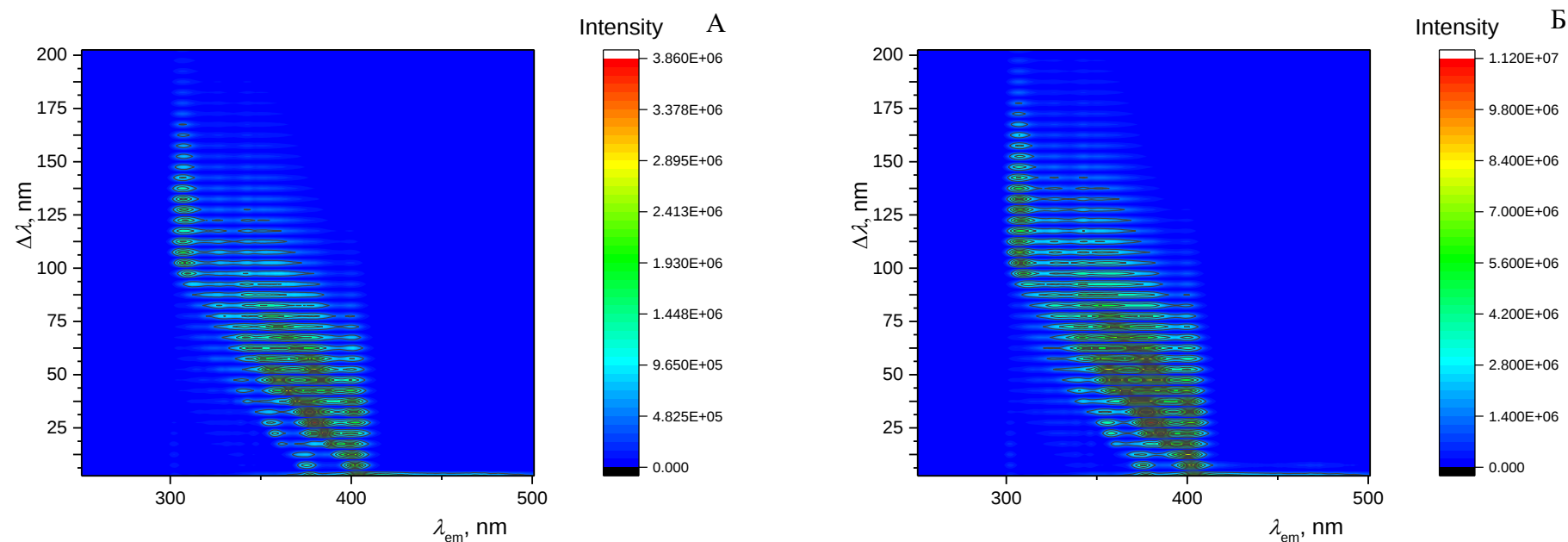


Рисунок 28. Спектры смеси ПАУ, зарегистрированные в режиме синхронной спектрофлуориметрии в режиме постоянной разности между длинами волн возбуждения и эмиссии. c (смеси ПАУ) = 1 мг/л, растворитель — ацетонитрил. Регистрируемый диапазон по $\lambda_{эм}$ и $\lambda_{возб}$ — 250÷700 нм. Ширина щелей: **А** – возбуждение: 2.5 нм, испускание: 2.5 нм; **Б** – возбуждение: 2.5 нм, испускание: 5 нм. Напряжение детектора — 950 В

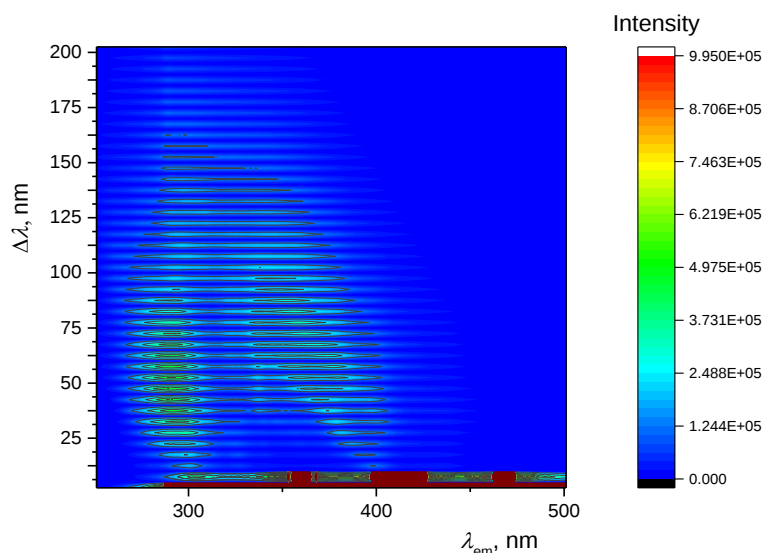


Рисунок 29. Спектр органического слоя рабочей МЭ (состав в масс. %: 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептана / 8 *n*-бутанола / 87.9 H₂O), зарегистрированный в режиме синхронной флуоресценции с постоянной разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии в диапазоне 1÷200 нм. Регистрируемый диапазон по $\lambda_{эм}$ и $\lambda_{возб}$ — 250÷700 нм. Ширина щелей: возбуждение: 2.5 нм, испускание: 5 нм. Напряжение детектора — 950 В

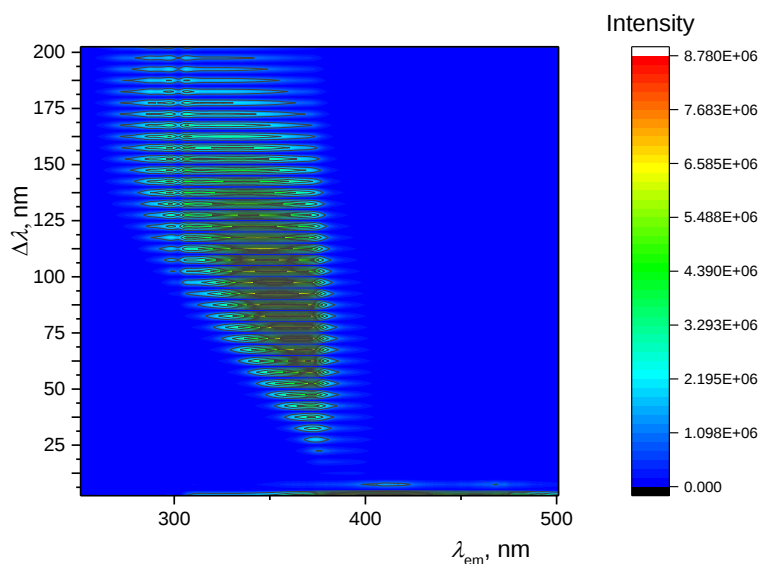


Рисунок 30. Спектр бенз(б)флуорантена, зарегистрированный в режиме синхронной флуоресценции с постоянной разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии в диапазоне 1÷200 нм. Растворитель – органический слой МЭ (состав в масс. %: 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептана / 8 *n*-бутанола / 87.9 H₂O), $c=1$ мг/л. Регистрируемый диапазон по $\lambda_{эм}$ и $\lambda_{возб}$ — 250÷700 нм. Ширина щелей: возбуждение: 2.5 нм, испускание: 5 нм. Напряжение детектора — 950 В

Для 15 исследуемых ПАУ зарегистрированы спектры синхронной флуоресценции с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии в диапазоне от 1 до 200 нм с шагом 5 нм, с диапазоном длин волн возбуждения и испускания 250÷700 нм (Рисунок 30, показано на примере бенз(б)флуорантена).

Интенсивность флуоресценции бенз(б)флуорантена на рисунке 30 составляет $\sim n \times 10^6$ у.е., а значение интенсивности флуоресценции органического слоя рабочей МЭ $\sim n \times 10^5$ у.е. (рисунок 29). Т.е., основной вклад в суммарную интенсивность флуоресценции вносят ПАУ, а не органический слой МЭ.

3.2.3.2. Выбор наиболее интенсивных областей флуоресценции для исследуемых ПАУ

Большинство исследуемых ПАУ флуоресцирует в диапазоне 300÷420 нм по эмиссии, в широком диапазоне $\Delta\lambda$ от 10 до 200 нм (показано на примере бензо(а)пирена, рисунок 31).

Наложение сигналов спектров комбинационного рассеяния от компонентов органического слоя МЭ (рисунок 31, Б, области комбинационного рассеяния от растворителя выделены зеленым цветом) мешает выбору наиболее интенсивных областей для индивидуальных ПАУ и для групп ПАУ. Для нивелирования флуоресцирующих свойств растворителя необходимо подобрать критерий для выбора наиболее чувствительных $\Delta\lambda$ для разделения ПАУ на группы.

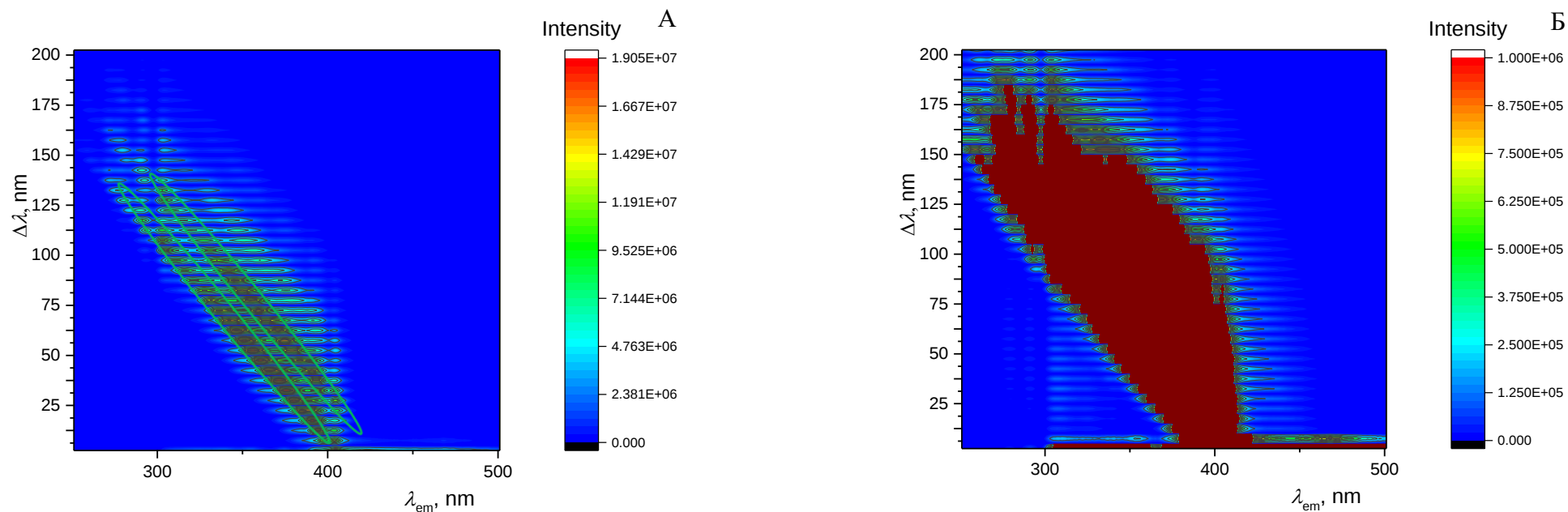


Рисунок 31. Спектр бензо(а)пирена, зарегистрированный в режиме синхронной флуоресценции с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии в диапазоне 1÷200 нм. **А** — с применением процедуры маскирования по интенсивности флуоресценции до 10^6 , **Б** — без маскирования. Растворитель – органический слой МЭ (состав в масс. %: 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептана / 8 *n*-бутанола / 87.9 H₂O), $c=1$ мг/л. Регистрируемый диапазон по $\lambda_{эм}$ и $\lambda_{возб}$ — 250÷700 нм. Ширина щелей: возбуждение: 2.5 нм, испускание: 5 нм. Напряжение детектора — 950 В

3.2.3.3. Выбор критерия для разделения ПАУ на группы по степени ароматичности для оценки их суммарного содержания

В качестве критерия для разделения ПАУ на группы и учета вклада растворителя на флуоресцирующие свойства органического слоя микроэмульсионной системы с ПАУ выбран интегральный показатель — площадь под спектром испускания во всем исследуемом диапазоне по эмиссии от 250 до 700 нм (рассматривали распределение площади под спектром испускания для каждого значения $\Delta\lambda$ от 1 до 200 нм с шагом 5 нм). Флуоресцирующих свойств для исследуемых ПАУ в области $\Delta\lambda = 1, 5$ нм не обнаружено, к тому же, значительный вклад в этих $\Delta\lambda$ вносит органический слой МЭ, поэтому в дальнейшем этот диапазон не рассматривали.

На рисунке 32 показано распределение площадей под спектрами испускания суммарного содержания 15 ПАУ в исследуемом диапазоне по эмиссии от 250 до 700 нм для $\Delta\lambda = 10 \div 200$ нм.

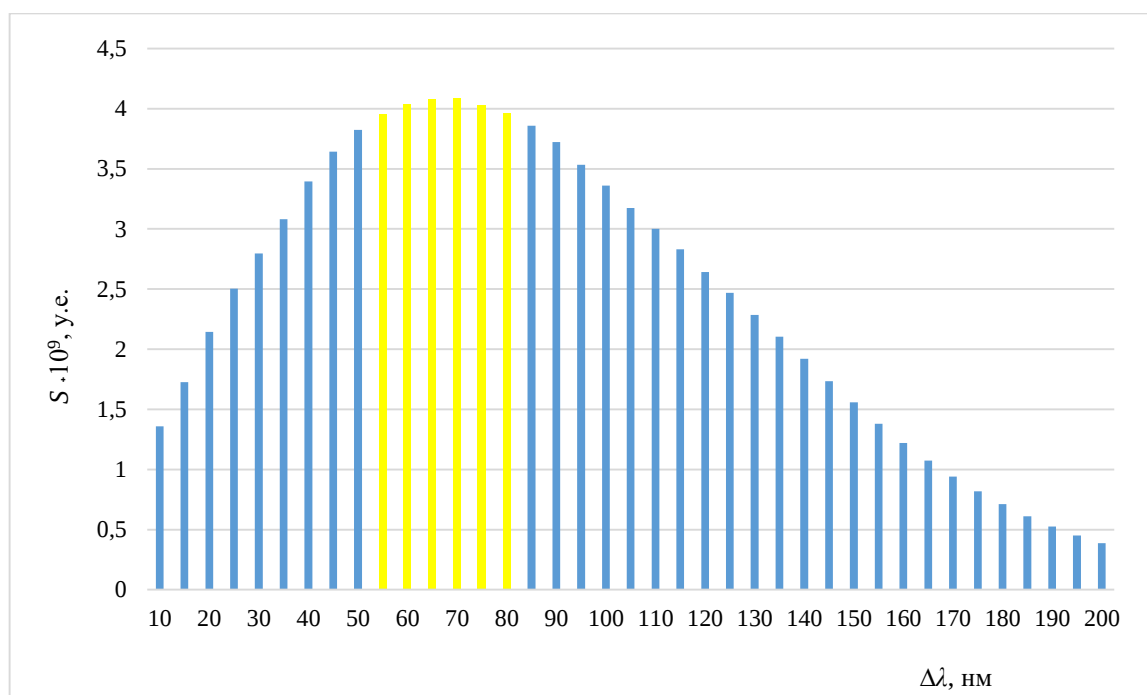


Рисунок 32. Распределение площадей под спектрами испускания суммарного содержания 15 ПАУ, зарегистрированными в режиме синхронной флуоресценции с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии. Растворитель — органический слой МЭ (состав в масс. %: 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептана / 8 *n*-бутанола / 87.9 H_2O), Условия регистрации спектров: $\Delta\lambda = 10 \div 200$ нм при регистрации спектра в диапазоне $\lambda_{возб} = 250 \div 700$ нм, $c_{ПАУ} = 1$ мг/л. Ширина щелей: возбуждение: 2.5 нм, испускание: 5 нм. Напряжение детектора — 950 В

Видно, что диапазон по $\Delta\lambda=55-80$ нм соответствует наибольшему сигналу от суммы всех 15 ПАУ. Для граничных значений $\Delta\lambda$ наблюдается спад значений по площади до трех (при $\Delta\lambda = 10$) и 11 раз ($\Delta\lambda = 200$), что может привести к значительному уменьшению чувствительности определения, а также наложению сигналов в области низких $\Delta\lambda$ и неселективному определению ПАУ в области больших $\Delta\lambda$.

Если рассматривать распределение площадей под спектрами испускания для индивидуальных ПАУ, то можно разбить диапазоны испускания на 2 группы: ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами (нафталин, 2-метилнафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, рисунок 33) и ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами (флуорантен, пирен, бенза(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бензо(а)пирен, дибенз(а,һ)антрацен, бенз(ɡ,һ,і)перилен, Рисунок 34).

Несмотря на то, что вклад в общую площадь для суммы низкомолекулярных ПАУ с 2-3 кольцами достигается при $\Delta\lambda = 20$ нм (Рисунок 33), в качестве рабочей $\Delta\lambda$ выбрали 30 нм, поскольку при этом значении $\Delta\lambda$ наблюдаются максимальные относительные доли площадей под спектрами испускания нафталина и 2-метилнафталина, а уменьшение общей интегральной площади сигнала составляет ~2.3% по сравнению с $\Delta\lambda = 20$ нм, что входит в инструментальную погрешность метода синхронной спектрофлуориметрии.

Для суммы средне- и высокомолекулярных ПАУ с числом ароматических колец 4-6 максимальный вклад в общую площадь под спектрами испускания наблюдается при $\Delta\lambda = 80$ нм (Рисунок 34). При этом для бенз(к)флуорантена максимальная чувствительность достигается при $\Delta\lambda = 145$ нм, а для бенз(ɡ,һ,і)перилена – при $\Delta\lambda = 50$ нм. Однако уменьшение доли площадей под спектрами испускания в этих случаях невелики: в случае бенз(к)флуорантена она составляет не более 7%, а в случае бенз(ɡ,һ,і)перилена – менее 1%.

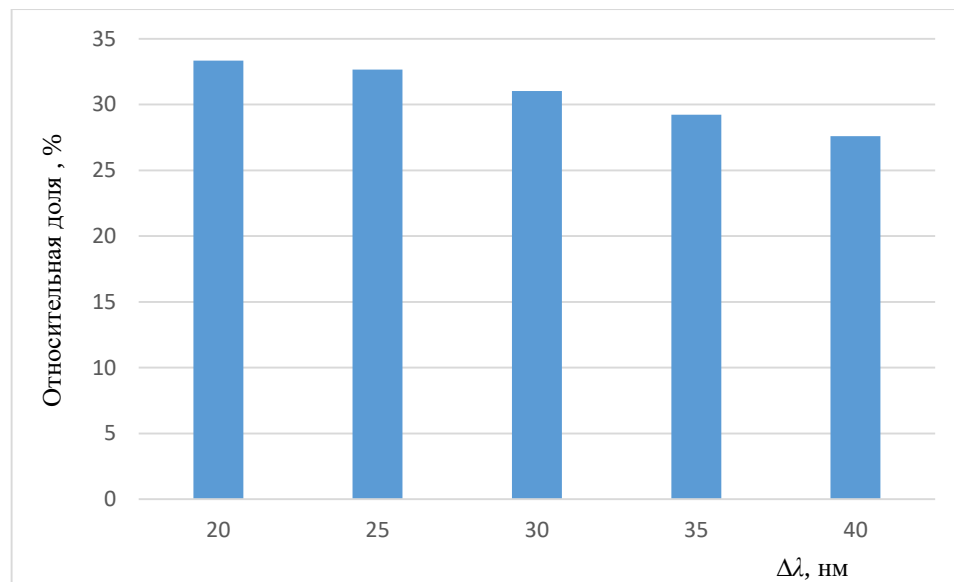


Рисунок 33. Суммарное содержание ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами, нормированное относительно общего содержания 15 ПАУ.

Спектры зарегистрированы в режиме синхронной флуоресценции с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии. Растворитель — органический слой МЭ (состав в масс. %: 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептана / 8 *n*-бутанола / 87.9 H_2O). Условия регистрации спектров: $\Delta\lambda=20\div40$ нм, диапазон $\lambda_{возб} = 250\div700$ нм, $c_{ПАУ}=1$ мг/л. Ширина щелей: возбуждение: 2.5 нм, испускание: 5 нм. Напряжение детектора — 950 В

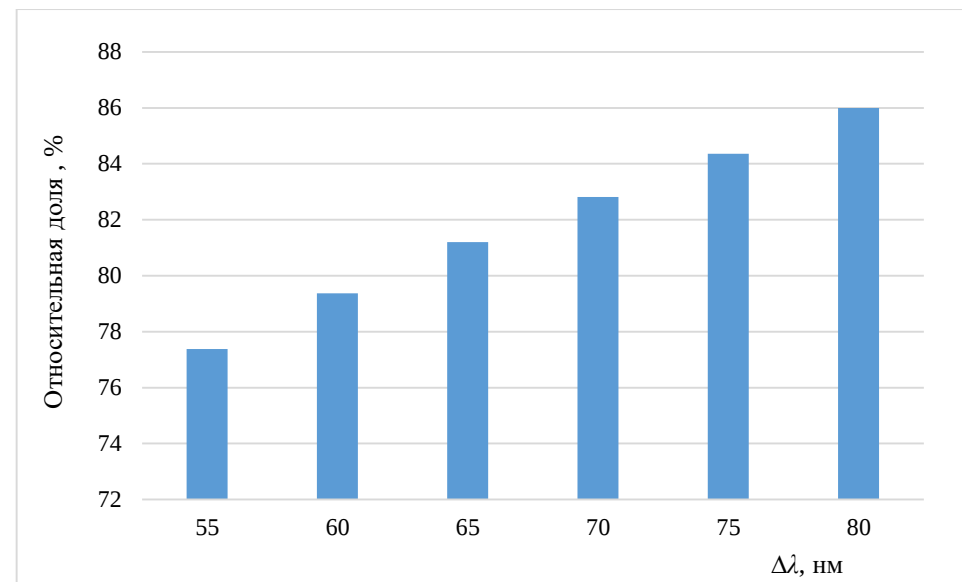


Рисунок 34. Суммарное содержание ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами, нормированное относительно общего содержания 15 ПАУ.

Спектры зарегистрированы в режиме синхронной флуоресценции с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии. Растворитель — органический слой МЭ (состав в масс. %: 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептана / 8 *n*-бутанола / 87.9 H_2O). Условия регистрации спектров: $\Delta\lambda=55\div80$ нм, диапазон $\lambda_{возб} = 250\div700$ нм, $c_{ПАУ}=1$ мг/л. Ширина щелей: возбуждение: 2.5 нм, испускание: 5 нм. Напряжение детектора — 950 В

3.2.3.4. Аномальное поведение сигнала ряда ПАУ в режиме синхронной спектрофлуориметрии

Среди всех изученных ПАУ исключение составляют флуорантен и бенз(б)флуорантен, для которых характерны возрастающие с увеличением $\Delta\lambda$ относительные доли площадей под спектрами испускания (Рисунок 35).

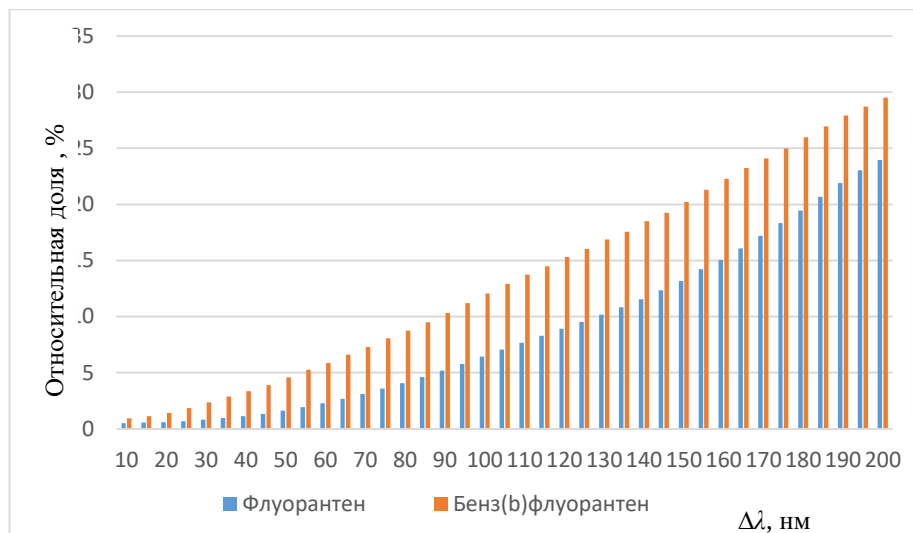


Рисунок 35. Суммарное содержание флуорантена и бенз(б)флуорантена, нормированное относительно общего содержания 15 ПАУ. Спектры зарегистрированы в режиме синхронной флуоресценции с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии. Растворитель — органический слой МЭ (состав в масс. %: 3.3 ЦТАБ / 0.8 н-гептана / 8 н-бутанола / 87.9 H₂O). Условия регистрации спектров: $\Delta\lambda = 10 \div 200$ нм, диапазон $\lambda_{\text{возб}} = 250 \div 700$ нм, $c_{\text{ПАУ}} = 1$ мг/л. Ширина щелей: возбуждение: 2.5 нм, испускание: 5 нм. Напряжение детектора — 950 В

Максимальные площади под спектрами испускания флуорантена и бенз(б)флуорантена достигаются при регистрации спектров синхронной флуоресценции при $\Delta\lambda = 200$ нм. Однако, для использования обобщающего критерия для разделения смеси ПАУ по числу колец, флуорантен и бенз(б)флуорантен будем относить к группе ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами и проводить регистрацию спектров при $\Delta\lambda = 80$ нм. При этом, происходит уменьшение долей площадей под спектрами испускания относительно суммарного содержания ПАУ примерно на 20%, но сокращается время анализа.

Т.о., для определения суммарного содержания низкомолекулярных ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами выбрали $\Delta\lambda = 30$ нм, а для определения суммарного содержания средне- и высокомолекулярных ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами выбрали $\Delta\lambda = 80$ нм. На регистрацию спектров для одного образца в подобранных условиях требуется не более 5-ти минут.

3.2.3.5. Выбор рабочего напряжения на детекторе

Для выбора условий регистрации спектров синхронной флуоресценции с максимальной чувствительностью варьировали величину рабочего напряжения детектора в диапазоне от 600 до 950 В с шагом 50 В. Измерения проведены для стандартных растворов каждой из исследуемых групп ПАУ — с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами, результаты приведены в таблице 12. При построении градуировочных зависимостей в качестве аналитического сигнала использовали площадь под спектром флуоресценции.

Для группы ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами установлено, что:

- для всего исследуемого диапазона напряжения детектора 600÷950 В градуировочная зависимость линейна в диапазоне 5 — 500 мкг/л. Максимальный коэффициент чувствительности определения наблюдается при рабочем напряжении на детекторе 950 В.

Для группы ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами установлено, что

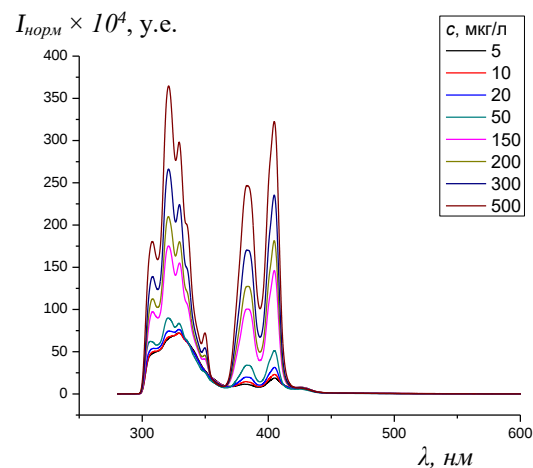
- Наиболее широкий диапазон линейности градуировочной зависимости наблюдается при низких значениях напряжения детектора (5 — 300 мкг/л при 600 В и 5 — 200 мкг/л при 650 В). При увеличении напряжения детектора от 700 В до 950 В диапазон линейности градуировочной зависимости снижается до 5 — 150 мкг/л. Максимальный коэффициент чувствительности определения также наблюдается при рабочем напряжении детектора 950 В.

На основании экспериментальных данных в качестве рабочего напряжения детектора выбрали 950 В. Пределы обнаружения в этом случае 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.

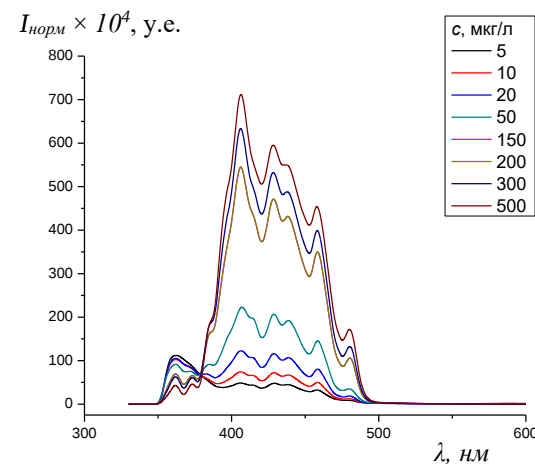
На рисунке 36 показаны нормированные спектры флуоресценции (раздел 2.2.8), полученные при 950 В в диапазоне концентраций 5 — 500 мкг/л для смеси ПАУ с 2-3 и в диапазоне концентраций 5 — 300 мкг/л для смеси ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами (Рисунок 36, А, Б) и нормированные спектры флуоресценции, зарегистрированные для смесей ПАУ с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами в диапазоне напряжения на детекторе 600÷950 В при концентрации 150 мкг/л (Рисунок 36, В, Г). Форма спектров и их положение не зависит от концентрации смесей и напряжения на детекторе, что согласуется с [189].

Таблица 12. Влияние напряжения на детекторе на параметры градуировочной зависимости (диапазон напряжения на детекторе 600÷950 В, $\lambda_{\text{возб}} = 250\div 700$ нм, диапазон концентраций 5÷500 мкг/л, растворитель – МЭ (состав, масс. %: 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептан / 8.0 *n*-бутанол / 87.9 Н₂О); $\Delta\lambda=30$ и 80 нм, $P=0.95$, $n=3$). Градуировочные зависимости построены в координатах площадь под спектром флуоресценции — концентрация смеси ПАУ.

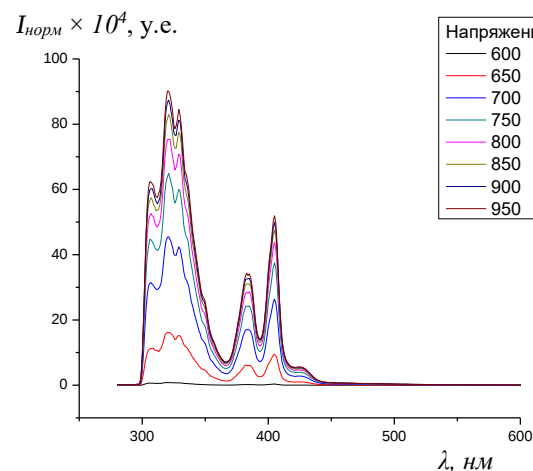
Напряжение детектора, В	ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами ($\Delta\lambda=30$ нм)			ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами ($\Delta\lambda=80$ нм)		
	Уравнение градуировочной зависимости	Коэффициент корреляции, r	Линейный диапазон, мкг/л	Уравнение градуировочной зависимости	Коэффициент корреляции, r	Линейный диапазон, мкг/л
600	$S = (0.20 \pm 0.03) \times c$	0.9244	5-500	$S = (3.6 \pm 0.1) \times c$	0.9955	5 — 300
650	$S = (5.8 \pm 0.1) \times c$	0.9975	5-500	$S = (44 \pm 0.8) \times c$	0.9982	5 — 200
700	$S = (15.7 \pm 0.4) \times c$	0.9962	5-500	$S = (115 \pm 2) \times c$	0.9984	5 — 150
750	$S = (22.0 \pm 0.6) \times c$	0.9950	5-500	$S = (160 \pm 4) \times c$	0.9977	5 — 150
800	$S = (25.6 \pm 0.7) \times c$	0.9947	5-500	$S = (180 \pm 5) \times c$	0.9972	5 — 150
850	$S = (27.8 \pm 0.8) \times c$	0.9944	5-500	$S = (193 \pm 6) \times c$	0.9966	5 — 150
900	$S = (29.1 \pm 0.9) \times c$	0.9942	5-500	$S = (200 \pm 6) \times c$	0.9963	5 — 150
950	$S = (30.1 \pm 0.9) \times c$	0.9940	5-500	$S = (206 \pm 7) \times c$	0.9960	5 — 150



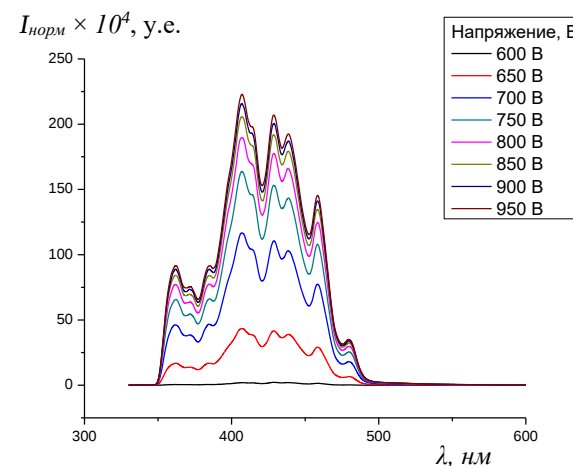
А



Б



В



Г

Рисунок 36. Нормированные спектры синхронной флуоресценции, полученные при различных концентрациях в режиме синхронной флуоресценции с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и эмиссии для смесей ПАУ с 2-3 (А) и 4-6 (Б) ароматическими кольцами, а также при различном напряжении на детекторе для смеси ПАУ с 2-3 (В) и 4-6 (Г) ароматическими кольцами ($\Delta\lambda=30$ (А, В) и 80 нм (Б, Г), $\lambda_{\text{возб}} = 250 — 700$ нм. Ширина щелей: возбуждение: 2.5 нм, испускание: 5 нм. Диапазон c , мкг/л — 5÷500 (А, Б); Диапазон напряжений детектора, В — 600÷950 (В, Г), $c_{\text{смесей}} = 50$ мкг/л)

Таблица 13. Содержание ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами в исследуемых образцах. Результаты получены с помощью метода синхронной спектрофлуориметрии с фиксированной разницей между длинами волн возбуждения и испускания ($\lambda_{\text{возб}} = 250 \div 700$ нм, $\Delta\lambda = 30$ нм. Ширина щелей: возбуждение: 2.5 нм, испускание: 5 нм. Напряжение детектора — 950 В, $n = 3$, $P = 0.95$). В качестве аналитического сигнала при построении градуировочной зависимости использовали площадь под спектром флуоресценции смеси ПАУ

Образцы	$\Sigma \text{сПАУ в образцах, мг/кг}$		$s_r, \%$	
	ГХ-МС	Синхронная спектрофлуориметрия	ГХ-МС	Синхронная спектрофлуориметрия
Стандартный образец*	2.7 ± 0.3	3.1 ± 0.2	4.1	5.2
Образец нефти 1	25 ± 3	31 ± 4	5.3	5.4
Образец нефти 2	37 ± 3	45 ± 4	4.9	6.5
кern	3.8 ± 0.3	5.2 ± 0.4	4.7	4.3

*В качестве стандартного образца использовали стандартный образец ПАУ в мелкодисперсной пыли с размером частиц менее 10 мкм (ERM-CZ100 FINE DUST), общее содержание ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами в образце пыли — 2.51 мг/кг

Таблица 14. Содержание ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами в исследуемых образцах. Результаты получены с помощью метода синхронной спектрофлуориметрии с фиксированной разницей между длинами волн возбуждения и испускания ($\lambda_{\text{возб}} = 250 \div 700$ нм, $\Delta\lambda = 80$ нм. Ширина щелей: возбуждение: 2.5 нм, испускание: 5 нм. Напряжение детектора — 950 В, $n = 3$, $P = 0.95$). В качестве аналитического сигнала при построении градуировочной зависимости использовали площадь под спектром флуоресценции смеси ПАУ

Образцы	$\Sigma \text{сПАУ в образцах, мг/кг}$		$s_r, \%$	
	ГХ-МС	Синхронная спектрофлуориметрия	ГХ-МС	Синхронная спектрофлуориметрия
Стандартный образец*	17.5 ± 1.1	22 ± 2	3.6	4.7
Образец нефти 1	15 ± 3	21 ± 3	3.8	4.2
Образец нефти 2	7.5 ± 2	11 ± 2	4.1	4.8
кern	5.9 ± 0.2	6.5 ± 0.2	6.2	4.4

*В качестве стандартного образца использовали стандартный образец ПАУ в мелкодисперсной пыли с размером частиц менее 10 мкм (ERM-CZ100 FINE DUST), общее содержание ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами в образце пыли — 16.53 мг/кг.

3.2.3.6. Оценка количественных характеристик определения ПАУ методом синхронной спектрофлуориметрии со стадией микроэмульсионной пробоподготовки и анализ реальных образцов

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 (таблицы 13 и 14). Аттестованное значение для смеси ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами в стандартном образце пыли составляет 2.51 мг/кг, для ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами – 16.53 мг/кг [190].

Дополнительно правильность подхода проверяли анализом образцов независимым методом, в качестве которого использовали ГХ-МС с предварительной экстракцией образцов с помощью аппарата Сокслета, в качестве растворителя использовали толуол. Градуировочные зависимости готовили с использованием стандартной смеси 16 ПАУ в хлористом метиле с добавлением d_8 -нафталина в качестве внутреннего стандарта (раздел 2.2.6).

Определение суммарного содержания ПАУ для группы с 2-3 ароматическими кольцами в стандартном образце методом ГХ-МС проводили по сумме содержаний антрацена и флуорантена, поскольку они присутствуют и в градуировочной смеси, и в стандартном образце ПАУ в пыли ERM-CZ100 FINE DUST. Определение суммарного содержания ПАУ для группы с 4-6 ароматическими кольцами в стандартном образце методом ГХ-МС проводили по сумме содержаний флуорантена, пирена, бенза(а)антрацена, хризена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена, бензо(а)пирена, дибенз(а,һ)антрацена и бенз(ɡ,һ,і)перилена. В стандартном образце также аттестованы значения для бенз(ј)флуорантена, индено[1,2,3-с,д]пирена и коронена, но они отсутствовали в градуировочной смеси для определения суммарного содержания групп ПАУ методом синхронной спектрофлуориметрии, поэтому их не учитывали при определении суммарных содержаний методом ГХ-МС.

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.

Таким образом, метод ГХ-МС можно использовать в качестве способа подтверждения правильности при определении ПАУ методом синхронной спектрофлуориметрии. При определении суммарного содержания групп ПАУ методом синхронной спектрофлуориметрии с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и испускания в стандартном образце ПАУ оценили воспроизводимость условий определения. Так, s_r для групп ПАУ с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами составляет 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.

При сравнении результатов определения групп ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами двумя методами по модифицированному тесту Стьюдента ($P = 0.95$, $n = 3$) $t_{\text{эксп}} = 2.3$ меньше $t_{\text{теор}} = 4.3$. Различия между ними статистически не значимы. При сравнении результатов определения групп ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами значение $t_{\text{эксп}} = 2.5$, различия между ними статистически не значимы.

Разработанный подход апробирован при определении суммарного группового содержания ПАУ в образцах нефти из одного месторождения и керна с высоким содержанием органического вещества (см. таблицы 13 и 14). Во всех исследуемых образцах суммарное содержание групп ПАУ, определенное с помощью метода синхронной спектрофлуориметрии, превышает содержание, определенное с помощью метода ГХ-МС. Вероятными причинами подобных результатов могут быть:

- 1) различие в качественном составе ПАУ в стандартном образце и смеси для построения градуировочных зависимостей;
- 2) наличие большого количества ПАУ, не входящих в состав градуировочной смеси, в том числе и алкилированных ПАУ со схожим числом ароматических колец, которые могут обладать высокой интенсивностью флуоресценции в предложенных условиях регистрации спектров.

Выводы к главе 3

Таким образом, при определении ПАУ в нефтях, а также кернх горных пород предлагается использование микроэмульсионной экстракции с высокими степенями извлечения (до 98%) с последующим количественным определением ПАУ методами ВЭЖХ-ФЛД (с пределами обнаружения $\sim$ п, мкг/кг), групповым определением ПАУ методом синхронной спектрофлуориметрии в режиме фиксированной разности между длинами волн возбуждения и эмиссии, а также анализом методом флуоресцентной спектроскопии в варианте регистрации набора спектров возбуждения – испускания. Преимуществом проведения стадии пробоподготовки с помощью микроэмульсий является возможность простого способа концентрирования целевых компонентов путем расслоения МЭ на две фазы и определения их в органическом слое, коэффициенты концентрирования при этом достигают 5-10 для 15 исследованных ПАУ.

Достоинством метода ВЭЖХ-ФЛД является разделение индивидуальных компонентов, чего в случае стандартного использования флуоресцентной спектроскопии в варианте регистрации набора спектров возбуждения – испускания не удастся достичь в результате перекрывания областей целевых компонентов со схожей степенью ароматичности. Метод синхронной спектрофлуориметрии в режиме фиксированной разности между длинами волн возбуждения и эмиссии может быть использован для быстрого скрининга нефтей и пород, обогащенных керогеном, для выявления суммарного группового (2-3 и 4-6 ароматических колец) содержания ПАУ.

Достоинством определения групп ПАУ методом синхронной спектрофлуориметрии с фиксированной разностью между длинами волн возбуждения и испускания является высокая экспрессность анализа (время регистрации спектра в предложенных условиях для одного образца не превышает 5 минут). Ограничением метода является небольшой диапазон линейности градуировочного графика: для группы ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами 1 — 100 мг/кг и 1 — 30 мг/кг для ПАУ с 4-6 ароматическими кольцами.

ГЛАВА 4. Изучение компонентного состава синтетических нефтей

Глава посвящена изучению состава углеводородных соединений в различных экстрактах и «синтетических нефтях», полученных в результате вторичных и третичных методов воздействия на породы баженовской свиты, которые характеризуются высоким нефтегенерационным потенциалом. Изучено влияние условий проведения акватермолиза на состав образующихся продуктов (в частности, изменение качественного и количественного состава ПАУ), рассчитаны некоторые биомаркерные соотношения.

4.1. Изучение компонентного состава n-алканов в экстрактах керогенсодержащих пород, продуктах водного пиролиза и нефтях, добываемых традиционным способом⁵

Процесс воспроизведения эволюции нефтеобразования в лабораторных условиях с помощью акватермолиза предполагает трансформацию ОВ в исходной породе под воздействием температуры и давления. При этом важно знать, образуется ли в процессе водного 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 биомаркеров в серии образцов, полученных из одного месторождения.

В работе исследовали гексановые и хлороформные экстракты трех образцов из открытых и закрытых пор (образцы с шифрами 23-097, 30-032, 32-116) и продукты их водного пиролиза («синтетические нефти»), а также образцы природных нефтей под номерами 3272 и 7076. Исследуемые нефть и образцы пород получены из одного месторождения. Образцы характеризуются различными геохимическими параметрами: степенью нефтенасыщенности, общим содержанием углерода, глинистостью, глубиной отбора.

⁵ 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. DOI: 10.18599/grs.2019.4.95-102

4.1.1 Сравнительный анализ компонентного состава *n*-алканов в различных экстрактах

Первоначально сравнивали содержание и распределение *n*-алканов по длине цепи в исследуемых экстрактах, поскольку данный показатель используется для общей оценки зрелости ОВ и выявления процессов его генерации, для определения возможного процесса миграции ОВ внутри породы. Кроме того, некоторые алканы являются характерными для конкретных источников нефти, их считают маркерами определенных месторождений [69].

На рисунках 37 и 38 показано распределение *n*-алканов в открытых порах гексановых и хлороформных экстрактов. Видно, что гексановые экстракты всех образцов практически идентичны и по длине цепи, и по форме распределения *n*-алканов. Наибольшее количество *n*-алканов приходится на C_{14} - C_{18} . Отсутствие различий в распределении свидетельствует об отсутствии различий в обстановках осадконакопления или формирования ОВ.

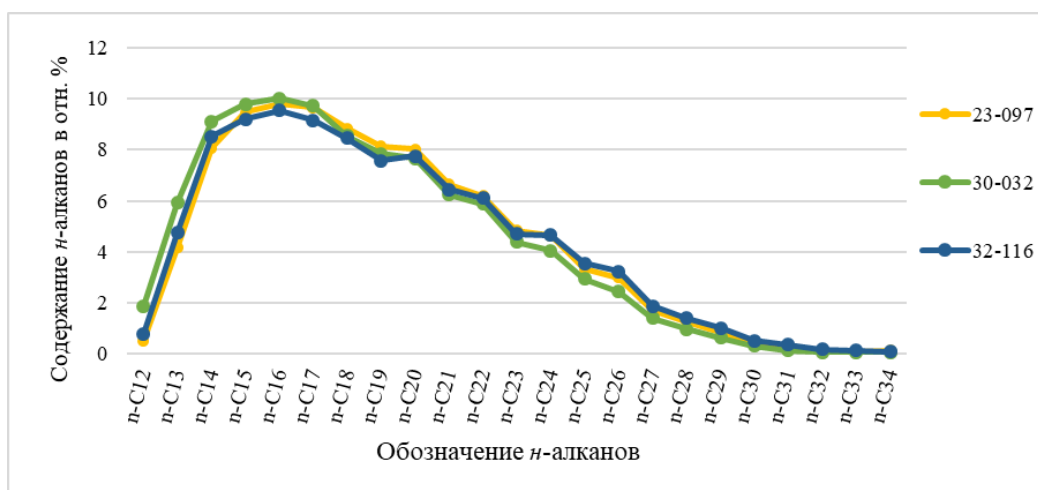


Рисунок 37. Сравнение распределения *n*-алканов в гексановых экстрактах из открытых пор (*n*-алканы обозначены по числу атомов углерода)

Распределение *n*-алканов в хлороформных экстрактах несколько различается, однако общий вид кривых схож (особенно заметно после C_{22} , Рисунок 36). На кривых распределения преобладают *n*-алканы с длиной цепи C_{17} - C_{21} (для образца 32-116 максимум сдвигается на C_{18} - C_{21}).

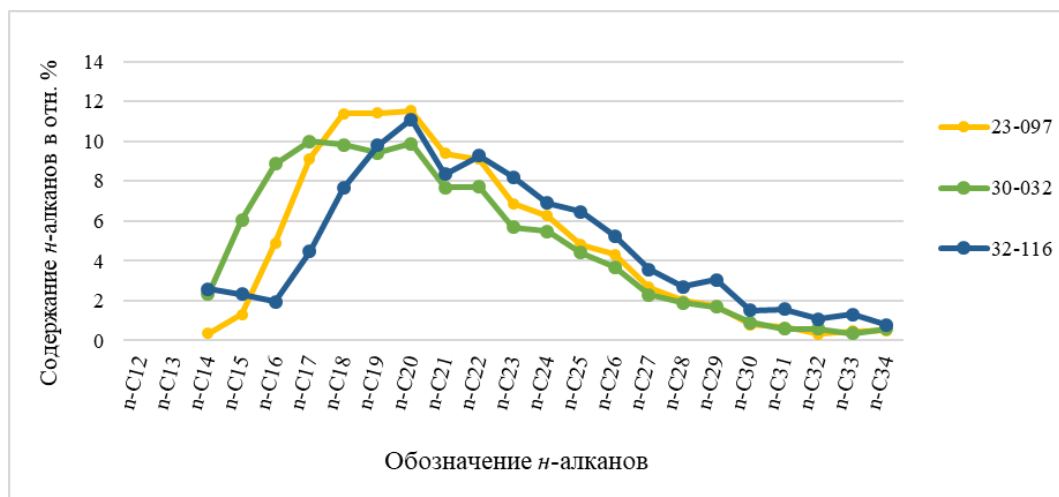


Рисунок 38. Сравнение распределения *n*-алканов в хлороформных экстрактах из открытых пор (*n*-алканы обозначены по числу атомов углерода)

Для гексановых экстрактов из закрытых пор (Рисунок 39) для всех образцов характерно повышенное содержание *n*-алканов с длиной цепи C₂₂ (по сравнению с другими экстрактами) и отсутствие ярко выраженного максимума для низкомолекулярных соединений (C₁₆-C₂₀). Это может являться признаком более низкой зрелости ОВ вещества в закрытых порах.

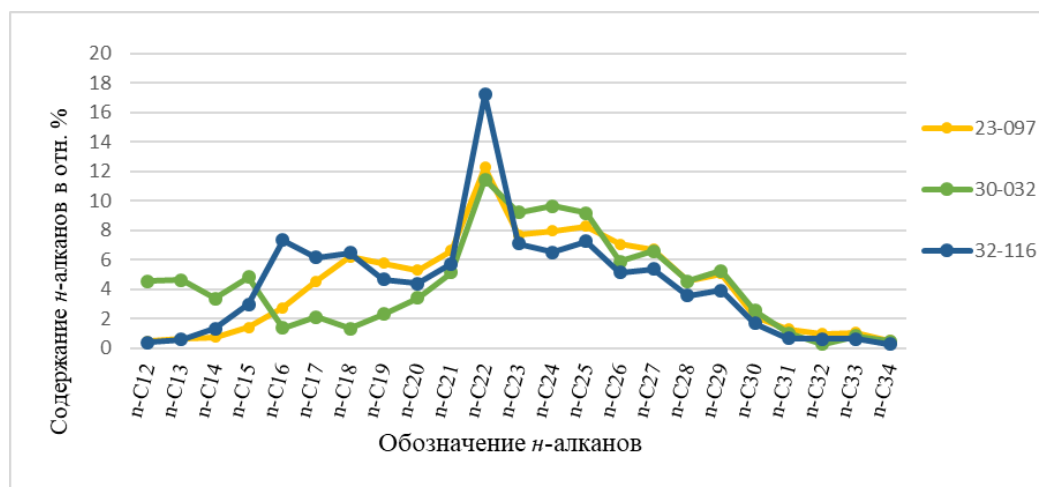


Рисунок 39. Сравнение распределения *n*-алканов в гексановых экстрактах из закрытых пор (*n*-алканы обозначены по числу атомов углерода)

Похожее распределение *n*-алканов во всех образцах для каждого типа экстрактов говорит об идентичности процесса генерации вещества по разрезу. При этом распределение *n*-алканов по типу пор заметно отличается (показано на примере образца 23-097, рисунок 40). Для всех образцов гексановый экстракт из открытых пор обладает максимумом для лёгких *n*-алканов с длиной цепи C₁₄-C₁₈; в хлороформном экстракте из

открытых пор — C_{17} - C_{21} ; а для гексанового экстракта из закрытых пор характерен локальный пик (с длиной цепи C_{22}). Такие различия показывают, что в закрытых порах зрелость УВС существенно ниже.

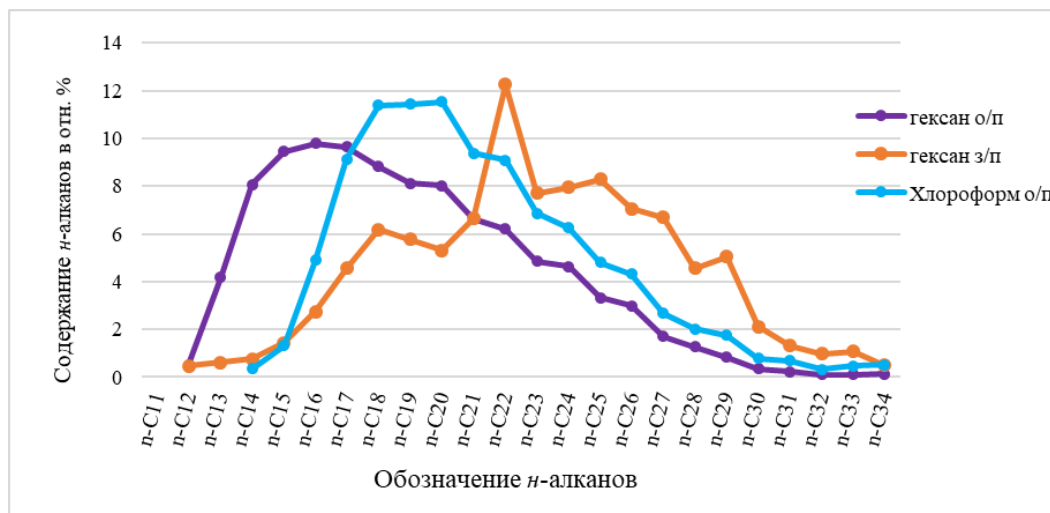


Рисунок 40. Сравнение распределения n -алканов в различных экстрактах из открытых и закрытых пор на примере образца 23-097 (n -алканы обозначены по числу атомов углерода)

4.1.2. Изучение компонентного состава n -алканов в синтетических нефтях

В работе исследовали компонентный состав синтетических нефтей, полученных в условиях мягкого гидротермального воздействия ($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, длительность проведения гидропиролиза – 7 дней) и при повышенных температурах проведения эксперимента ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, длительность проведения гидропиролиза – 12 ч). Анализ распределения n -алканов в полученных при мягких условиях синтетических нефтях (Рисунок 41) показал наличие довольно узкого максимума (в диапазоне C_{13} - C_{15} (для образца 23-097), C_{14} - C_{17} (для образцов 30-032 и 32-116)).

В то же время, при повышенных температурах гидропиролиза наблюдается наличие второго максимума для всех образцов (при длине цепи n -алканов C_{25} - C_{30} , Рисунок 42, оранжевая кривая, показано на примере образца 32-116). Вероятно, при повышенных температурах проведения гидропиролиза происходит не только отрыв большего количества УВ от керогена, но и вторичный крекинг асфальтенов и смолистых веществ, в результате чего наблюдается увеличение относительного содержания n -алканов с высокой молекулярной массой.

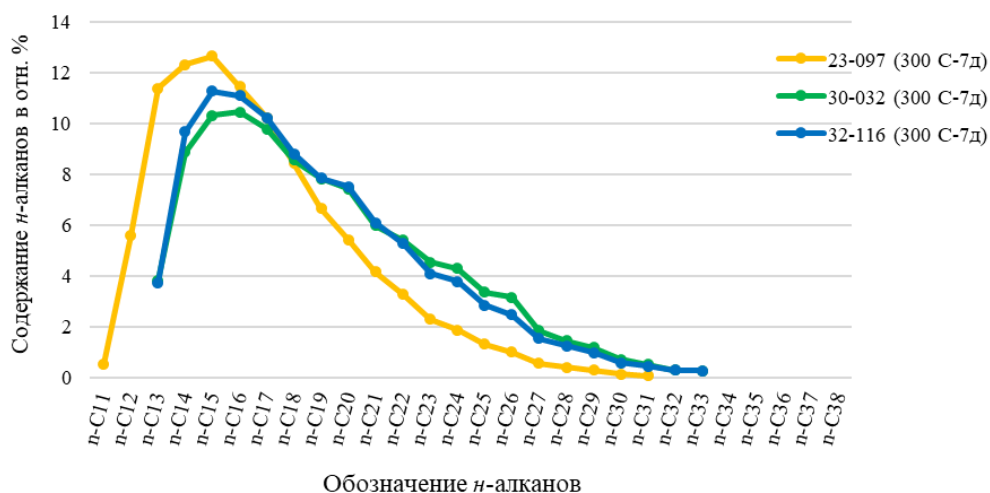


Рисунок 41. Сравнение распределения *n*-алканов в синтетических нефтях, полученных при мягких условиях акватермолиза: $T = 300^{\circ}\text{C}$, длительность проведения эксперимента – 7 дней (*n*-алканы обозначены по числу атомов углерода)

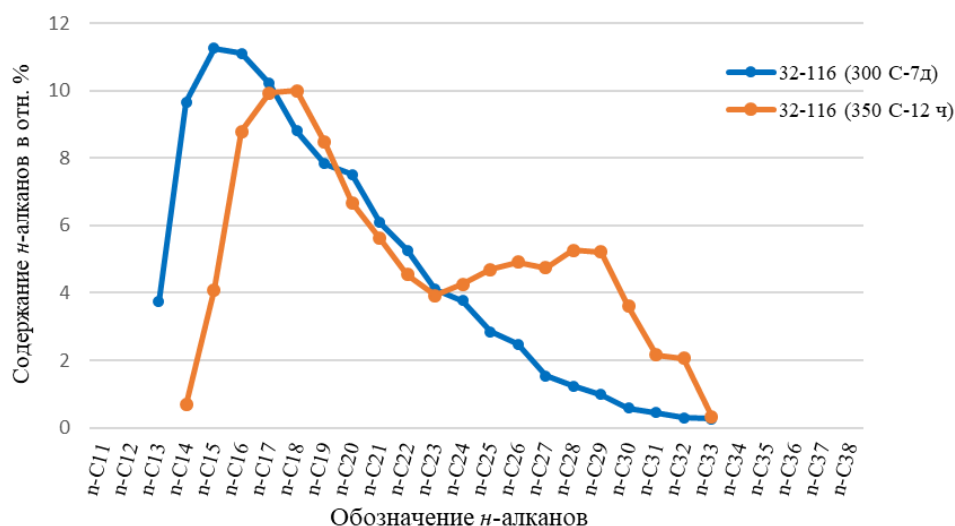


Рисунок 42. Сравнение распределения *n*-алканов в синтетических нефтях, полученных при различных условиях акватермолиза, на примере образца 32-116 (*n*-алканы обозначены по числу атомов углерода)

На рисунке 43 показано сравнение синтетической нефти, полученной в мягких условиях, гексанового экстракта из этой же породы и естественной нефти, добытой традиционным способом (все образцы взяты из одного месторождения). Обе исследованные природные нефти идентичны по распределению *n*-алканов, поэтому для сравнения с другими образцами использовали нефть 7076. Применение «мягких» условий акватермолиза (300°C , 7 дней) позволяет получать УВС, схожие с естественной нефтью и гексановым экстрактом из открытых пор по распределению *n*-алканов. Можно

предположить, что в данных условиях происходит экстракция УВС, обладающих высокой степенью зрелости.

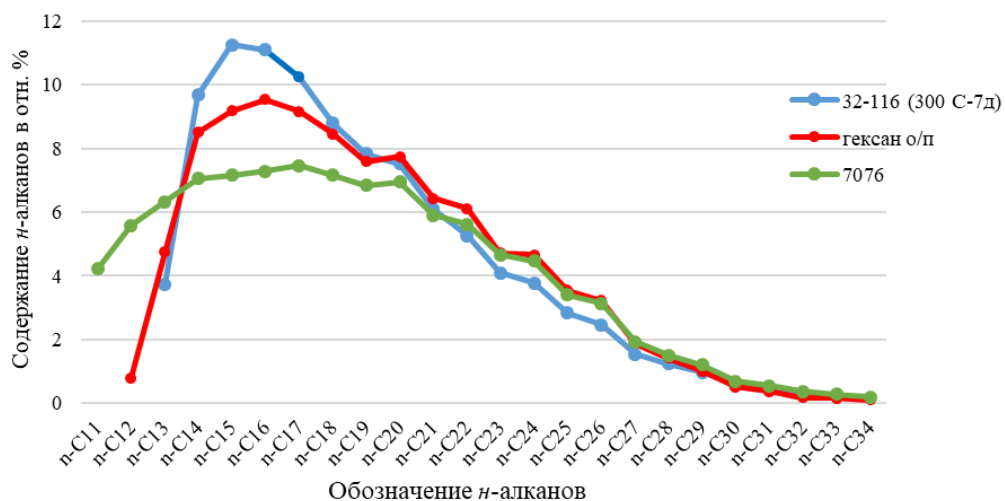


Рисунок 43. Сравнение распределения *n*-алканов в естественной нефти, гексановом экстракте из открытых пор и синтетической нефти (300 °C, 7 дней) на примере образца 32-116 (*n*-алканы обозначены по числу атомов углерода)

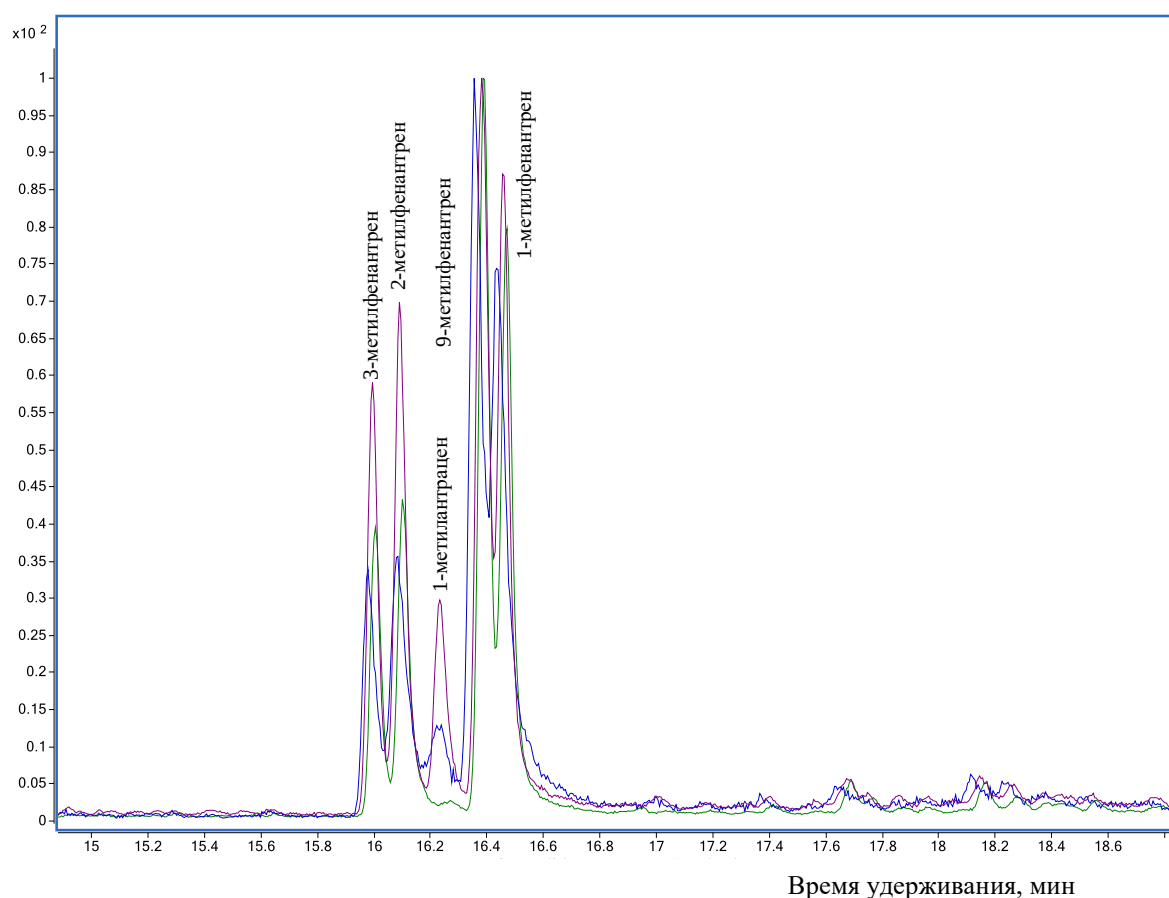


Рисунок 44. Наложение хроматограмм ароматической фракции, полученных для образца 32-116 при исследовании «синтетической» нефти при условиях 300 °C, 7 дней (синяя линия), «синтетической» нефти при условиях 350 °C, 12 часов (фиолетовая линия), и гексанового экстракта из открытых пор (зеленая линия). Режим регистрации выбранного иона – m/z 192.

Применение «мягких» условий акватермолиза (300°C, 7 дней) позволяет получать УВС, схожие с естественной нефтью и гексановым экстрактом из открытых пор по распределению *n*-алканов. Можно предположить, что в данных условиях происходит экстракция УВС, обладающих высокой степенью зрелости.

При более высокотемпературном и кратковременном воздействии, помимо появления дополнительного максимума в распределении *n*-алканов, наблюдается появление новых соединений (Рисунок 44). В ароматических фракциях синтетических нефтей, полученных при различных условиях акватермолиза, присутствует пик 1-метилантрацена, не обнаруженный в гексановом экстракте и в природных нефтях (структурную формулу подтверждали путем сравнения относительных интенсивностей ионов в масс-спектре m/z 192 с имеющимися в библиотеке масс-спектров (NIST-2011) при использовании программного обеспечения NIST MS Search, Рисунки 45 и 46).

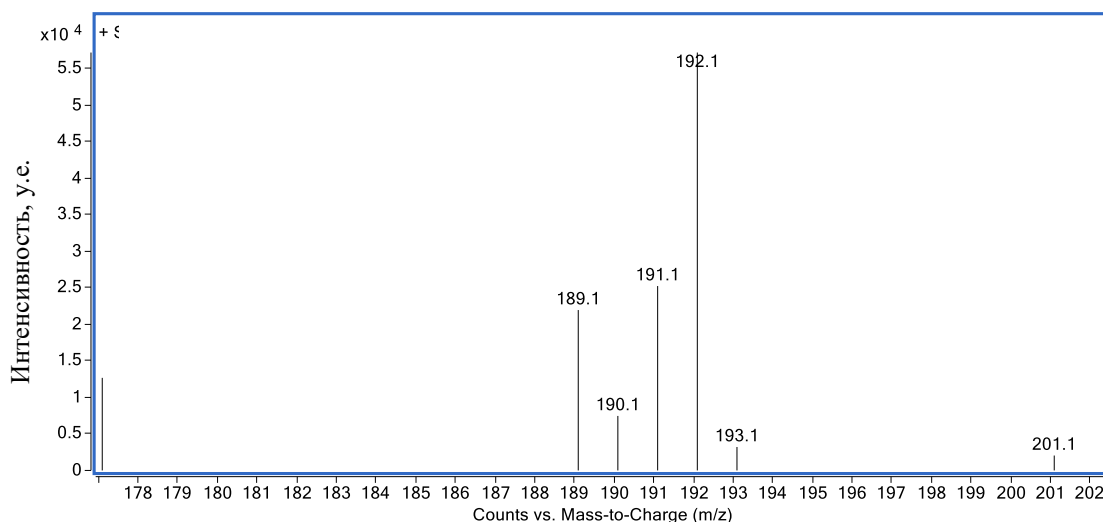


Рисунок 45. Фрагмент масс-спектра хроматографического пика с временем удерживания 16.25 мин синтетической нефти, полученной для образца 32-116 при 350 °C (с учетом вычитания масс-спектра фона). Режим регистрации выбранного иона – m/z 192.

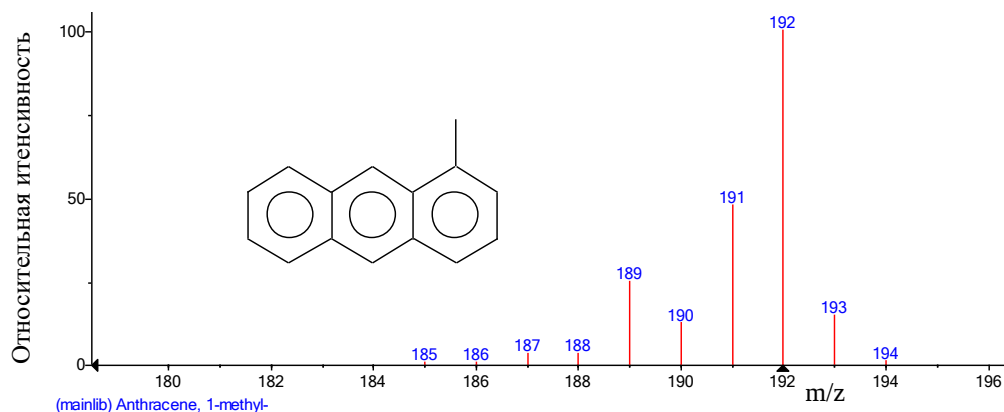


Рисунок 46. Фрагмент масс-спектра 1-метилантрацена со структурной формулой, полученный при использовании программного обеспечения NIST MS Search

Появление новых компонентов свидетельствует о том, что в результате гидротермального воздействия на породу происходит не только экстракция зрелых УВС, но и образование нового продукта, т.е. реализация генерационного потенциала породы (в данном случае, баженовской свиты).

4.1.3. Расчет диагностических параметров для образцов синтетической нефти

Для того, чтобы оценить идентичность УВС синтетических нефтей, получаемых различными способами, по степени их преобразованности, рассчитаны некоторые геохимические параметры.

В таблице 15 приведены геохимические индексы *CPI* (Carbon Preference Index) и *OEP* (Odd to Even Predominance), которые сводятся к числовому представлению преобладания четных *n*-алканов над нечетными в конкретном диапазоне углеродной цепи (формулы для расчета приведены в разделе 2.3).

Таблица 15. Геохимические параметры *CPI* и *OEP*, рассчитанные для исследованных образцов

Образец	CPI			OEP		
	23-097	30-032	32-116	23-097	30-032	32-116
Гексан, о/п	0.97	1.01	0.98	0.90	0.90	0.89
Гексан, з/п	1.23	1.33	1.30	0.75	0.83	0.58
Хлороформ, о/п	1.03	0.98	1.16	0.90	0.88	0.99
Синтетическая нефть, 300°C, 7 дней	1.05	1.00	1.03	0.93	0.94	0.93
Синтетическая нефть, 350°C, 12 часов	1.12	1.00	0.97	0.96	0.94	0.96
Природная нефть 7076	0.99			0.93		

Рассчитанные значения (в диапазоне для *CPI* 0.97 — 1.16, для *OEP* 0.88 — 0.96), в основном, достаточно близки друг к другу и к природной нефти, что говорит о достаточно высокой степени термической зрелости экстрагированных УВ (после воздействия вторичных методов) и синтетических нефтей (после применения третичных методов); полученные УВС не потребуют дальнейшей переработки. Исключение составляют гексановые экстракты из закрытых пор, в которых степень зрелости органического вещества недостаточно велика и состав отличается от природной нефти (диапазон *CPI* составляет 1.23 — 1.30, диапазон *OEP* 0.58 — 0.83). В этом случае необходимо использование вторичной переработки.

Для дополнительной оценки степени термической зрелости исследованных образцов рассчитывали отношение пристана к фитану (Pr/Ph, таблица 16). В закрытых порах (в гексановых экстрактах) наблюдаются самые низкие значения данного геохимического параметра (в диапазоне 0.25 — 0.30). В хлороформенных экстрактах из открытых пор параметр также не достигает 0.5, тогда как в гексановых экстрактах из открытых пор и в нефти значения идентичны и находятся в диапазоне 0.57 — 0.63. Отношения Pr/Ph для «синтетических» нефтей также близки к указанным системам и находятся в диапазоне 0.65 — 0.72.

Таблица 16. Геохимические параметры Pr/Ph, рассчитанные для исследованных образцов

Образец	Pr/Ph					
	Гексан, о/п	Гексан, з/п	Хлороформ, о/п	Синтетическая нефть, 300 °С, 7 дней	Синтетическая нефть, 350 °С, 12 часов	Природная нефть 7076
23-097	0.59	0.27	0.43	0.66	0.72	0.59
30-032	0.63	0.25	0.48	0.70	0.65	
32-116	0.57	0.30	0.26	0.69	0.71	

Отношение 4-метилдибензотиофена к 1-метилдибензотиофену (4-MDBT/1-MDBT, таблица 17) также используется для характеристики зрелости УВС [41], рассчитанные соотношения достаточно близки друг к другу, диапазон значений составляет 1.3 — 1.69 и указывает на высокую термическую зрелость во всех случаях.

Таблица 17. Геохимические параметры 4-MDBT/1-MDBT, рассчитанные для исследованных образцов

Образец	4-MDBT/1-MDBT					
	Гексан о/п	Гексан з/п	Хлороформ о/п	Синтетическая нефть, 300 °С, 7 дней	Синтетическая нефть, 350 °С, 12 часов	Природная нефть 7076
23-097	1.67	1.69	1.45	1.69	1.53	1.56
30-032	1.66	1.56	1.46	1.59	1.58	
32-116	1.65	1.97	1.3	1.55	1.51	

В этом случае различий между экстрактами из закрытых пор и другими исследованными образцами не наблюдается, поэтому, для получения достоверной информации о зрелости УВС необходимо использовать несколько критериев (распределение *n*-алканов, расчет различных геохимических параметров).

4.2. Моделирование процесса нефтеобразования в лабораторных условиях

При воздействии на породу третичными методами, состав образующихся УВС близок к природным нефтям, однако в образцах синтетических нефтей при больших температурах проведения акватермолиза наблюдается повышенное содержание тяжелых *n*-алканов и образование новых соединений (например, 1-метилантрацена). То есть, в результате такого метода воздействия на породу образуются новые продукты — синтетические нефти (см. п. 4.1). В настоящий момент в работах, посвященных изучению состава продуктов различных видов термолиза (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 [191, 192].

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.

Моделирование процесса синтеза и «эволюции» нефти происходило в лабораторных условиях. Температура и давление оставались неизменными на протяжении всего эксперимента, для исследования выбрали образцы с длительностью эксперимента 10 суток в случае образца 17-62 и 12.5 суток в случае образца 18-61 (в обоих случаях длительность эксперимента составила 20 суток, но предварительные эксперименты показали, что основные преобразования органического вещества происходят в указанные сроки для исследуемых образцов исходной породы). Ранее показано (см. п. 4.1), что синтетические УВ, получаемые акватермолизом, во многом похожи на традиционную нефть, отобранную из того же месторождения. Поэтому подобная постановка эксперимента позволяет отслеживать общие тенденции в изменении качественного и количественного состава ПАУ в синтетических нефтях.

4.2.1. Выбор условий ГХ-МС определения ПАУ

Значения m/z для определения содержания ПАУ методом ГХ-МС выбирали согласно литературным данным [193] и по самым интенсивным ионам в масс-спектрах для каждого компонента, полученных путем анализа смеси стандартных образцов (16 приоритетных ПАУ, $c=1$ мг/л в хлористом метиле) при регистрации хроматограмм в режиме сканирования (Таблица 18).

Таблица 18. Определяемые в работе ПАУ, их времена удерживания и характеристические ионы

Вещество	Время удерживания, мин	Значение m/z , Да
Нафталин	8.481	128 (102)
Аценафтилен	11.066	152 (126)
Аценафтен	11.388	154 (126)
Флуорен	12.329	166 (139)
Фенантрен	14.651	178 (152)
Антрацен	14.782	178 (152)
Флуорантен	18.891	202 (101)
Пирен	19.797	202 (101)
Бенз(а)антрацен	25.716	228 (114)
Хризен	25.907	228 (114)
Бенз(б)флуорантен	31.207	252 (253)
Бенз(к)флуорантен	31.326	252 (253)
Бенз(а)пирен	32.66	252 (253)
Индено(1,2,3-с,д)пирен	37.65	276 (138)
Дибенз(а,н)антрацен	37.889	278 (139)
Бенз(г,н,и)перилен	38.627	276 (138)

4.2.2. Параметры калибровочной зависимости

Параметры калибровочной зависимости при определении содержания ПАУ в синтетических нефтях методом ГХ-МС приведены в таблице 19. Максимальная погрешность определения ПАУ методом ГХ-МС по результатам трех вводов составила 10%.

Таблица 19. Параметры калибровочной зависимости для 16 ПАУ, определяемых методом ГХ-МС в режиме выделенных ионов.
(максимальная погрешность определения ПАУ методом ГХ-МС по результатам трех вводов составила 10%)

Количество ароматических колец		ПАУ	Линейный диапазон, мг×кг ⁻¹	Уравнение зависимости	<i>r</i>	ПО, мг×кг ⁻¹
	2	Нафталин	1.5 — 125	$y = (14.00 \pm 0.07) \times 10^{-3} \times x$	0.9999	0.5
	3	Аценафтилен	1.2 — 125	$y = (13.2 \pm 0.1) \times 10^{-3} \times x$	0.9998	0.4
		Аценафтен	3.0 — 125	$y = (8.10 \pm 0.04) \times 10^{-3} \times x$	0.9999	1.0
		Флуорен	0.6 — 125	$y = (8.40 \pm 0.05) \times 10^{-3} \times x$	0.9999	0.2
		Фенантрен	0.6 — 125	$y = (11.0 \pm 0.07) \times 10^{-3} \times x$	0.9999	0.2
		Антрацен	0.9 — 125	$y = (10.6 \pm 0.08) \times 10^{-3} \times x$	0.9998	0.3
	4	Флуорантен	0.6 — 125	$y = (11.8 \pm 0.1) \times 10^{-3} \times x$	0.9998	0.2
		Пирен	0.6 — 125	$y = (11.9 \pm 0.1) \times 10^{-3} \times x$	0.9998	0.2
		Бенз(а)антрацен	1.2 — 125	$y = (7.7 \pm 0.1) \times 10^{-3} \times x$	0.9992	0.4
		Хризен	1.2 — 125	$y = (7.9 \pm 0.1) \times 10^{-3} \times x$	0.9996	0.4
	5	Бенз(б)флуорантен	3.9 — 125	$y = (5.60 \pm 0.09) \times 10^{-3} \times x$	0.9994	1.3
		Бенз(к)флуорантен	4.2 — 125	$y = (5.90 \pm 0.09) \times 10^{-3} \times x$	0.9995	1.4
		Бензо(а)пирен	10 — 125	$y = (4.70 \pm 0.07) \times 10^{-3} \times x$	0.9995	3.4
		Индено(1,2,3-с,д)пирен	7.0 — 125	$y = (2.30 \pm 0.05) \times 10^{-3} \times x$	0.9998	2.3
	6	Дибенз(а,һ)антрацен	10 — 125	$y = (3.10 \pm 0.02) \times 10^{-3} \times x$	0.9999	3.7
		Бенз(ɡ,һ,і)перилен	5.0 — 125	$y = (3.10 \pm 0.03) \times 10^{-3} \times x$	0.9995	1.7

4.2.3. Суммарное содержание ПАУ в исследуемых образцах

Суммарное содержание ПАУ в образцах 17-62 и 18-61 относительно длительности проведения акватермолиза, представлено на рисунке 47. Максимальный выход ПАУ для образца 18-61 наблюдается через 2.5 дня от начала проведения акватермолиза (2.87 мг/кг), для образца 17-62 — через 1.5 дня (2.2 мг/кг).

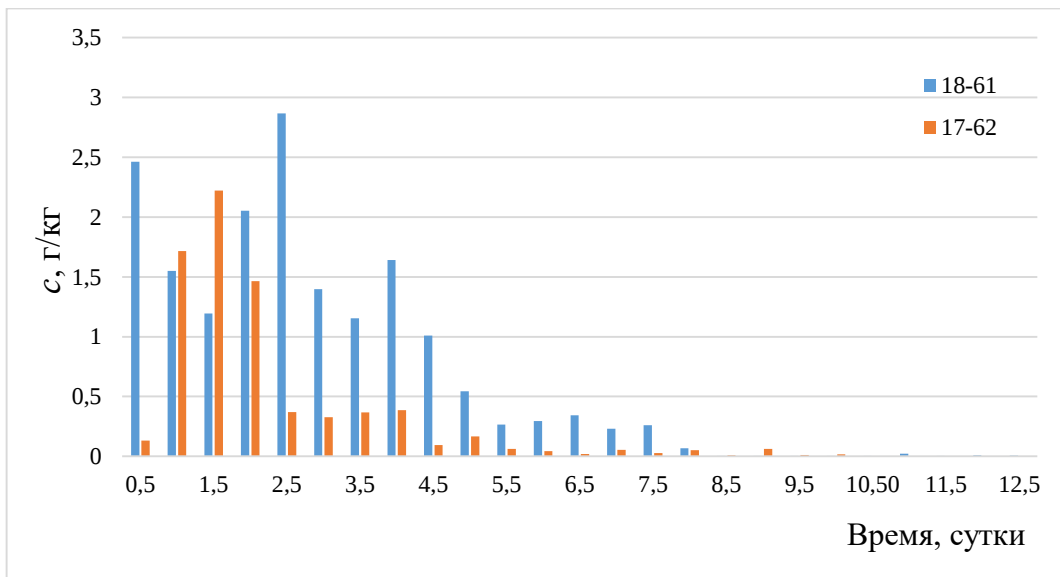


Рисунок 47. Суммарное содержание ПАУ в образцах синтетической нефти, полученных при различном времени акватермолиза, из исходных образцов 17-62 и 18-61 (максимальная погрешность определения ПАУ методом ГХ-МС составила 10%)

При этом, корреляции между максимумом содержания ПАУ в образцах и массой мальтенов или ароматических фракций не выявлено (Рисунок 48, показано на примере массы мальтенов). Наоборот, при максимальном выходе мальтенов и ароматической фракции для образца 18-61 — 1.5, 3.5, 4.5 дня наблюдаются минимумы в содержании ПАУ.

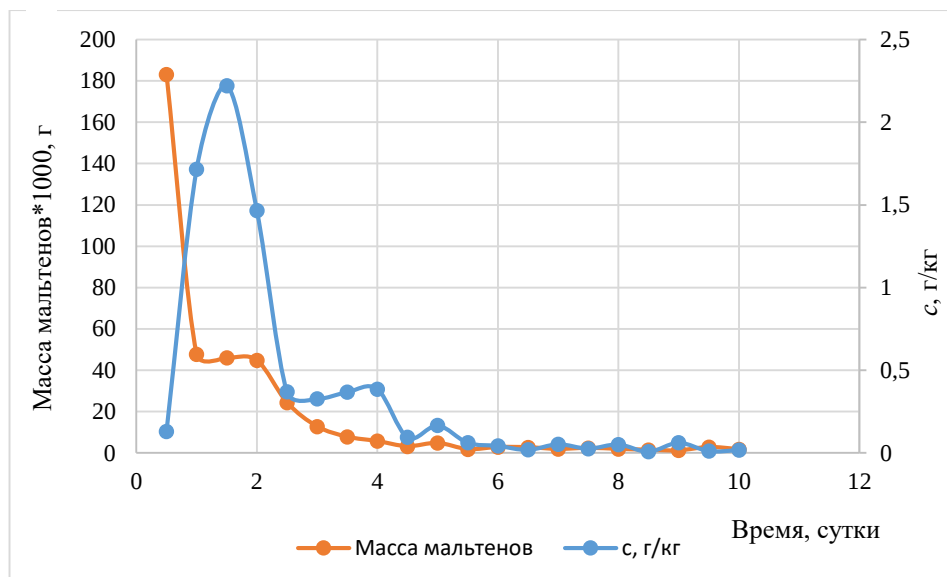


Рисунок 48. Распределение массы мальтенов и суммарного содержания ПАУ для образца 18-61 в зависимости от длительности проведения эксперимента

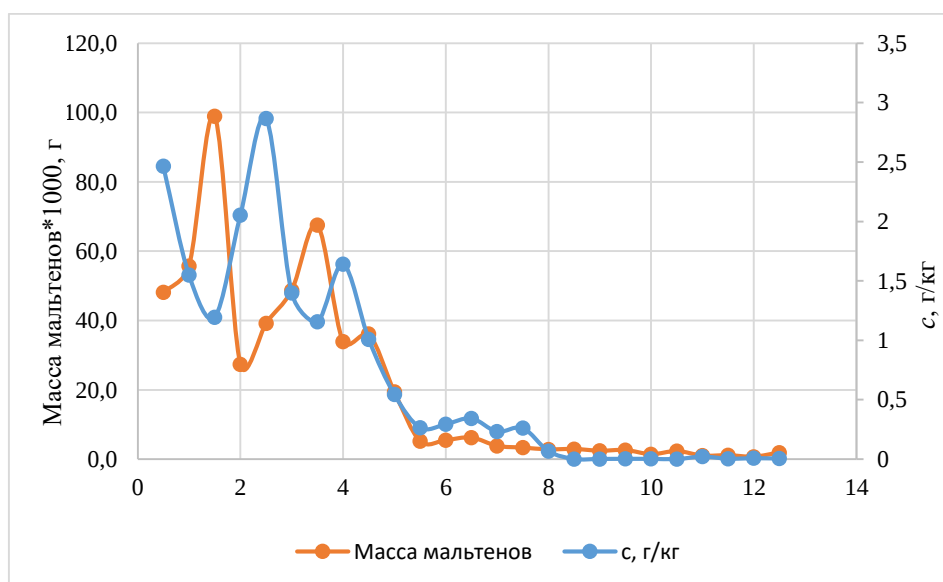


Рисунок 49. Распределение массы мальтенов и суммарного содержания ПАУ для образца 17-62 в зависимости от длительности проведения эксперимента

Похожее распределение наблюдается и для образца 17-62 (0,5 дней с момента начала экстракции отвечают минимуму при распределении ПАУ, Рисунок 49).

4.2.4. Распределение содержания индивидуальных ПАУ

Для дальнейшего изучения зависимости распределения ПАУ строили диаграммы распределения индивидуальных ПАУ от длительности проведения эксперимента (Рисунки 50, 51). Необходимо отметить, что в образце 18-61 не обнаружен аценафтилен

ни в одной из проб, кроме времени отбора 0.5 суток. Нахождение аценафтилена в точке отбора пиролизата 0.5 суток может быть обусловлено экстракцией уже присутствовавших в исходном образце компонентов высокой степени зрелости, а не генерацией новых соединений.

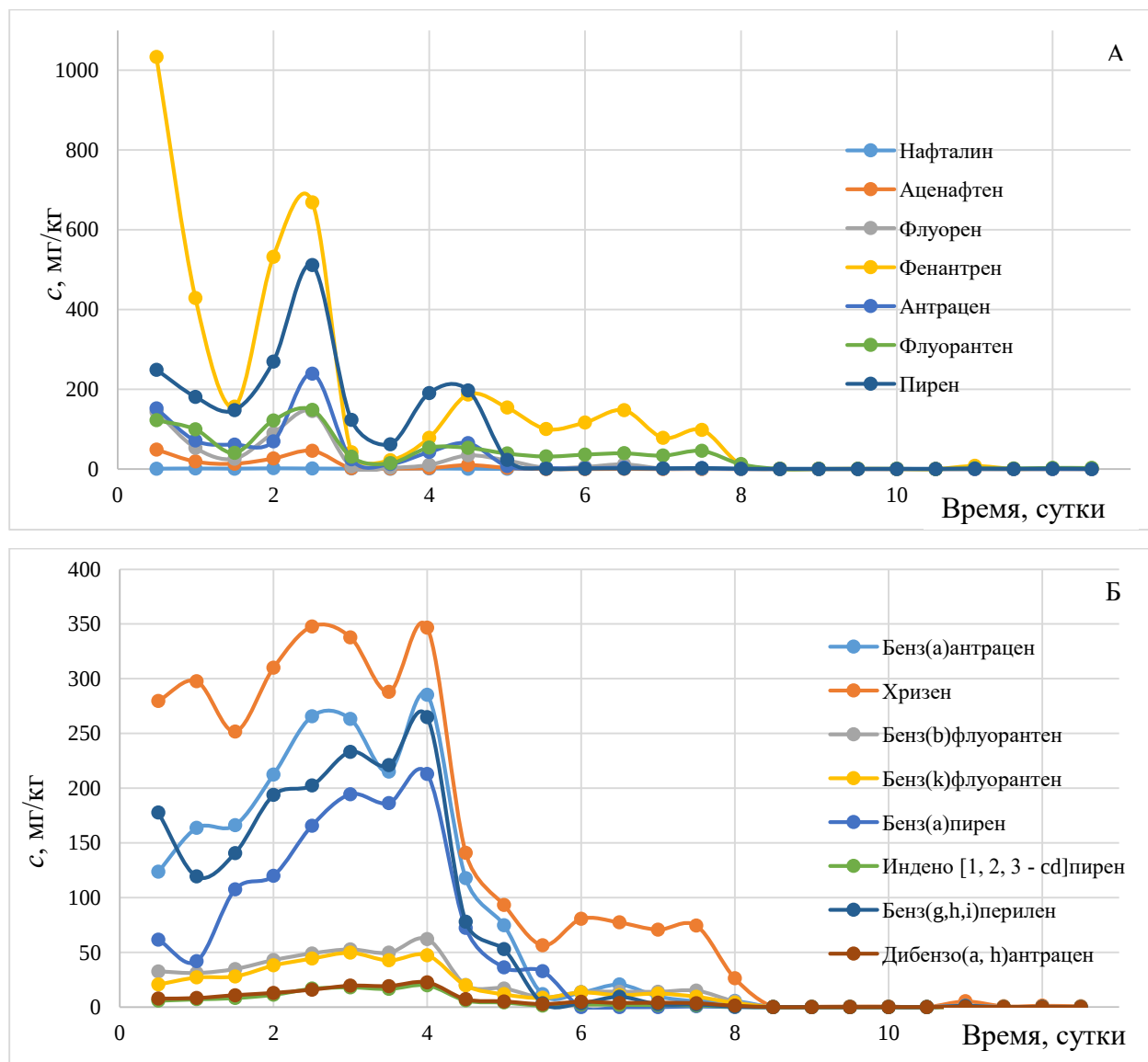


Рисунок 50. Распределение содержания индивидуальных ПАУ для образца 18-61 (показано в соответствии с трендами распределения для: А — нафталина, аценафтена, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена и пирена), Б – бенз(а)антрацена, хризена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена, бензо(а)пирена, индено[1,2,3-с,д]пирена, бенз(г, h, i)перилена и дибензо(а, h)антрацена (максимальная погрешность определения ПАУ методом ГХ-МС составила 10%).

В распределении индивидуальных ПАУ в образце 18-61 по времени проведения акватермолиза можно выделить 2 основных тенденции: распределение низко- и

среднемолекулярных ПАУ (2 – 4 ароматических кольца, Рисунок 50, А) отличается от распределения высокомолекулярных (4 – 6 ароматических колец) ПАУ (Рисунок 50, Б).

Причем, среди ПАУ с 4-мя ароматическими кольцами к первому распределению относятся ПАУ с более жесткой компактной структурой (пирен и флуорантен), ко второму – с линейной (бенз(а)антрацен и хризен).

Подобной разницы не наблюдается в образце 17-62 (Рисунок 51), распределение для всех ПАУ носит схожий характер. Максимальную интенсивность в случае образца 17-62 показывает флуорантен на протяжении всего эксперимента.

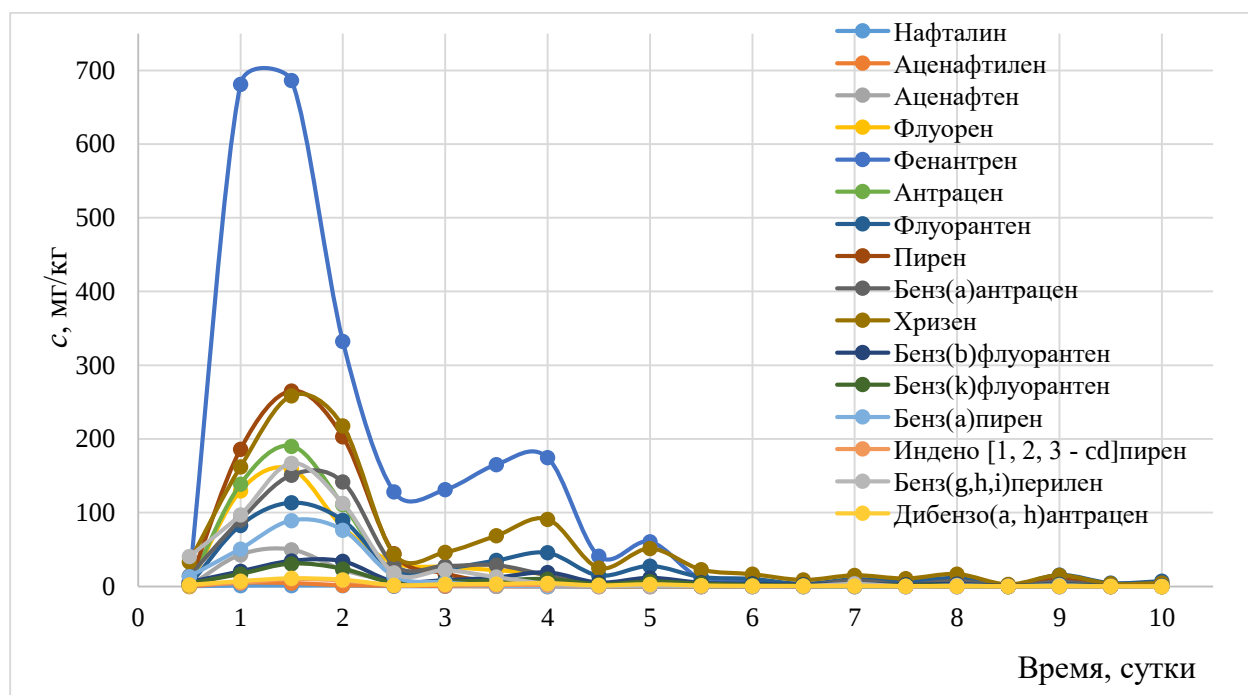


Рисунок 51. Распределение содержания индивидуальных ПАУ для образца 17-62 (максимальная погрешность определения ПАУ методом ГХ-МС составила 10%)

Такие различия в распределении ПАУ могут объясняться различной природой керогена и процессами его формирования, несмотря на тот факт, что оба исходных образца взяты из одной скважины (в котором ОВ относится ко II смешанному типу). В образце 17-62 распределение для всех ПАУ одинаковое, следовательно, большинство ароматических компонентов (в частности, ПАУ) формировались в одинаковых условиях. Различия в распределении ПАУ в образце 18-61 могут объясняться подвижностью и/или количеством связей с органическим веществом исходного керогена.

Необходимо отметить, что некоторые ПАУ полностью исчезают в исследуемых образцах, например, бензо(а)пирен не найден в образце 17-62, начиная с 4-го дня от начала эксперимента, а в образце 18-61 – начиная с 6-го дня; аценафтилен присутствует в образце 18-61 только в течение 12 ч после начала эксперимента, в образце 17-62 он обнаружен до 3.5 дней включительно.

Содержание индивидуальных ПАУ в образце 18-61 находится в диапазоне от 1 г/кг до десятых долей мг/кг в зависимости от времени отбора образца и конкретного ПАУ (приложение 2, таблицы 24-26). Содержание ПАУ в образце 17-62 находится в диапазоне от сотен мг/кг до десятых долей мг/кг (приложение 2, таблицы 27-29). Наглядное представление содержания индивидуальных ПАУ в образцах представлено на рисунках 52 и 53 (показаны начальные и конечные этапы экстракции).

При этом, содержание ПАУ в самом начале акватермолиза (через 12 ч) характеризует состав природной нефти из данной скважины.

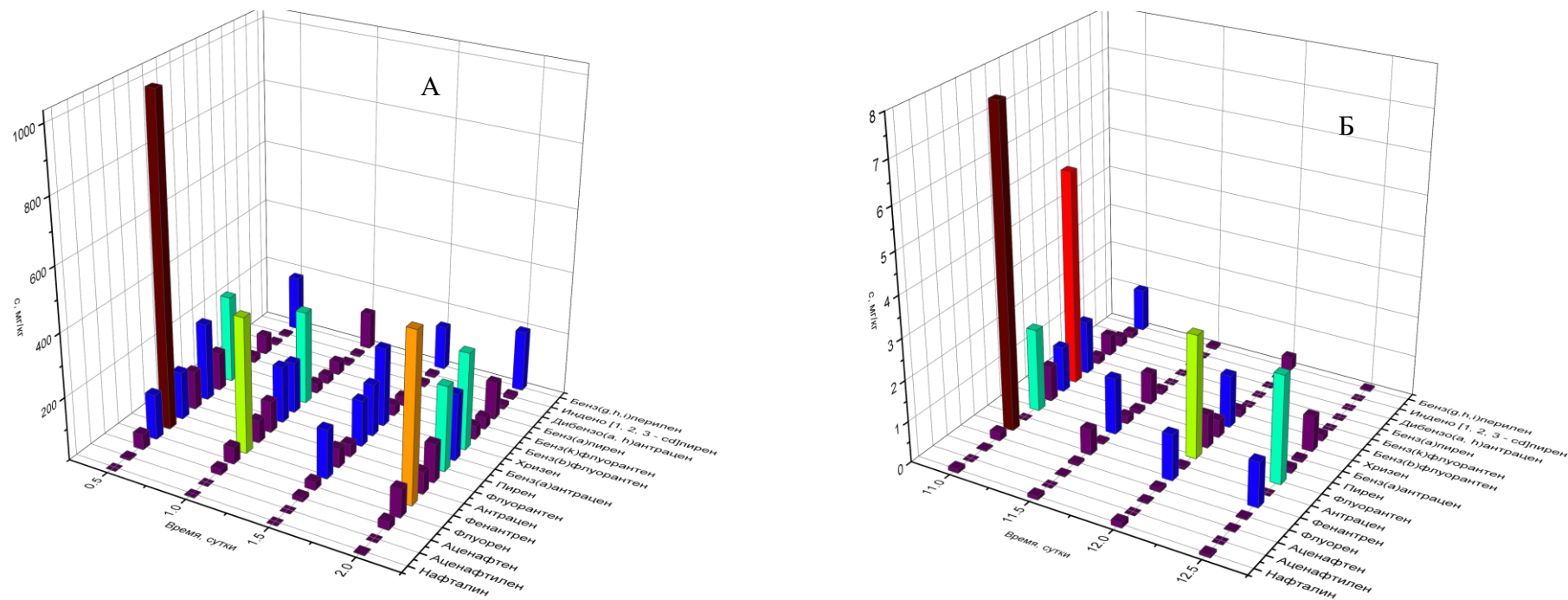


Рисунок 52. Распределение содержаний 16 приоритетных ПАУ в образце 18-61 в зависимости от длительности проведения акватермолиза – А: 0.5—2.0 суток, Б: 11.0—12.5 суток

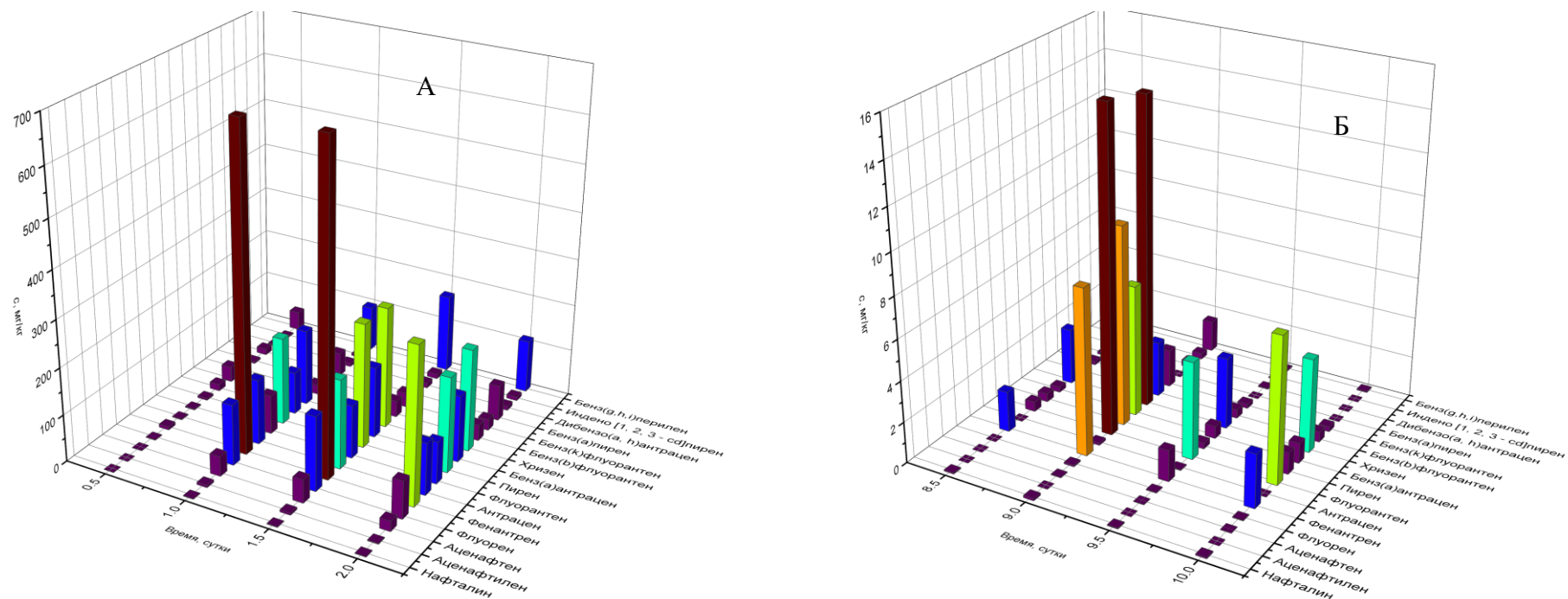


Рисунок 53. Распределение содержаний 16 приоритетных ПАУ в образце 17-62 в зависимости от длительности проведения акватермолиза – А: 0.5—2.0 суток, Б: 8.5—10.0 суток

4.2.5. Относительное распределение ПАУ по числу колец

Распределение ПАУ по числу колец меняется в зависимости от длительности эксперимента. Так, для образца 18-61 (Рисунок 54) через 12 ч после начала эксперимента преобладают ПАУ с тремя ароматическими кольцами (56% от суммарного содержания 16 ПАУ). С течением времени акватермолиза основную долю занимают ПАУ с 4-мя ароматическими кольцами, начиная с времени отбора пиролизата 1.0 сутки, также постепенно увеличивается доля высокомолекулярных (ВМ) ПАУ с 5-ю и 6-ю ароматическими кольцами (до 23 и 18% в точке отбора 3.5 дня, Рисунок 54). Далее происходит постепенное увеличение доли ПАУ с 3-мя кольцами, при этом относительное содержание ВМ ПАУ снижается (Рисунок 54, 7.0 дней). В конце исследуемой серии проб для образца 18-61 происходит увеличение относительного содержания ПАУ с 4-мя ароматическими кольцами и значительное уменьшение остальных ПАУ. Важно отметить, что вклад нафталина становится заметным только после 9-го дня акватермолиза.

Для образца 17-62 характерно преобладание ПАУ с 3-мя ароматическими кольцами на начальном этапе проведения акватермолиза (Рисунок 55), затем происходит увеличение содержания ПАУ с 4-мя ароматическими кольцами. При этом относительные доли ПАУ с 6-ю ароматическими кольцами практически не изменяются, вплоть до 7-го дня. Основную долю в конце исследуемой серии проб занимают ПАУ с 4-мя ароматическими кольцами.

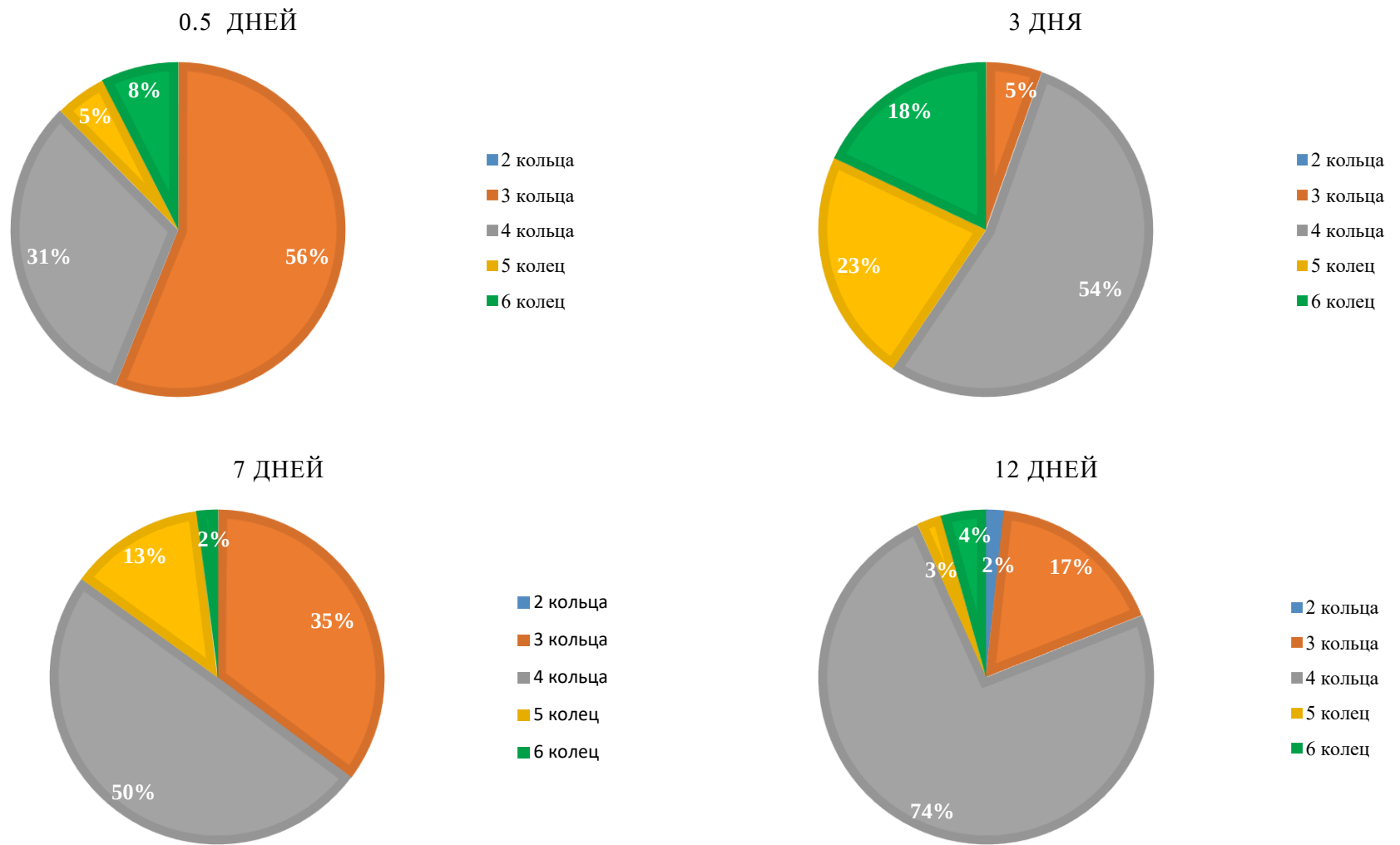


Рисунок 54. Относительное распределение ПАУ по числу колец для образца 18-61 в точках отбора экстракта 0.5, 3.0, 7.0 и 10.5 дней

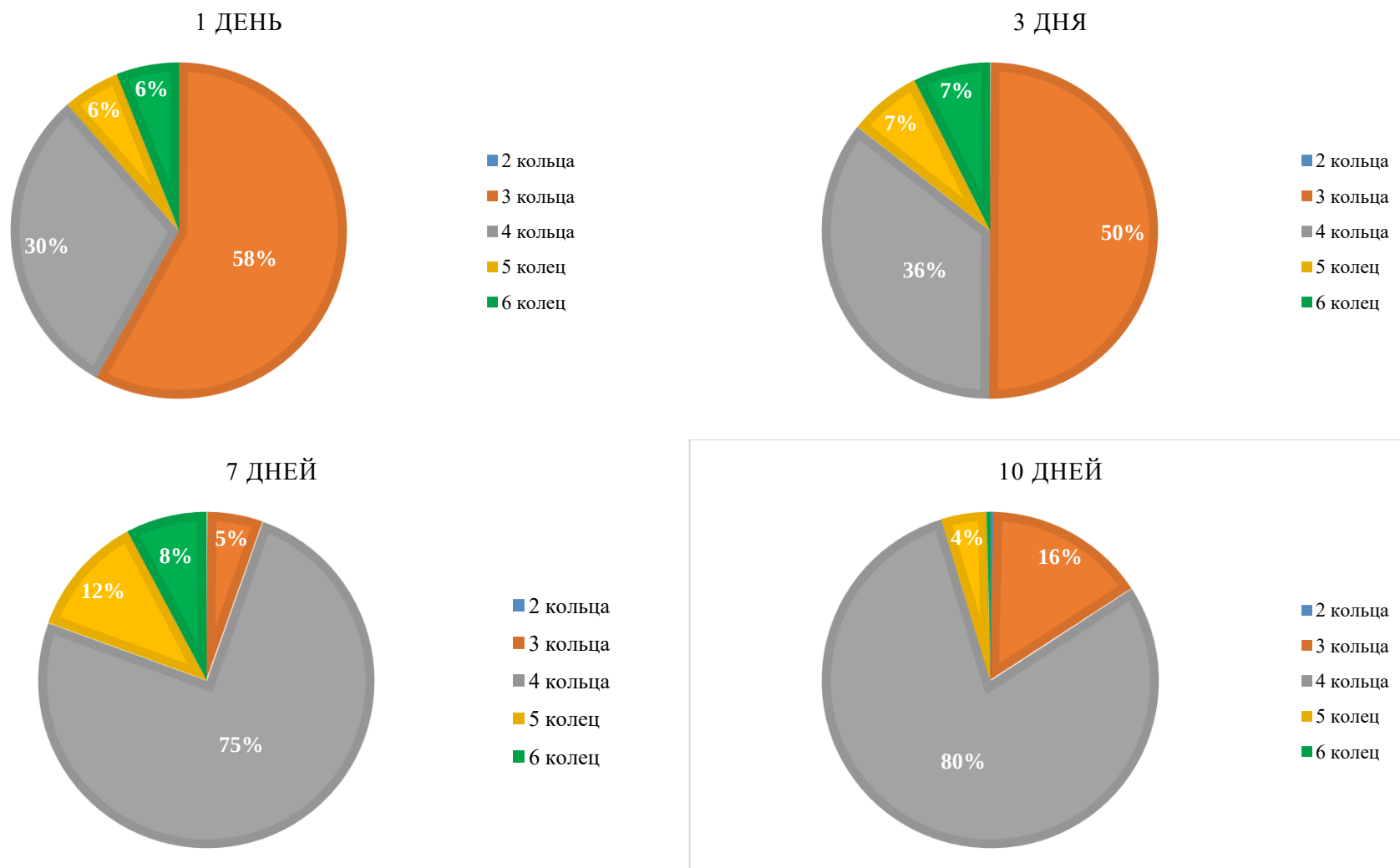


Рисунок 55. Относительное распределение ПАУ по числу колец для образца 17-62 в точках отбора экстракта 1.0, 3.0, 7.0 и 10.0 дней

Среди ПАУ с 4-мя ароматическими кольцами в большинстве точек отбора синтетической нефти для образца 17-62 преобладает хризен, значительную долю занимает флуорантен (особенно заметно через 4.5 дня после начала эксперимента), относительное содержание пирена свыше 30% наблюдается до 2.5 дней проведения акватермолиза включительно (Рисунок 56).

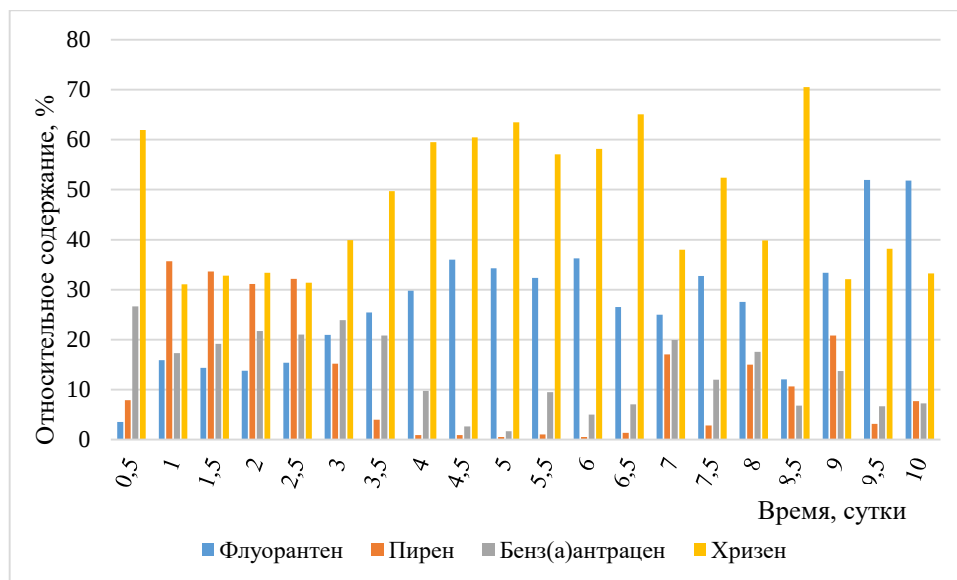


Рисунок 56. Распределение относительного содержания ПАУ с 4-мя ароматическими кольцами для образца 17-62 в зависимости от длительности проведения акватермолиза

Распределение ПАУ с 4-мя кольцами для образца 18-61 также характеризуется преобладанием хризена практически во всех точках отбора синтетической нефти.

4.2.6. Диагностические соотношения, рассчитанные для некоторых ПАУ

Диагностические соотношения ПАУ часто используют для определения потенциального источника загрязнения, степени зрелости органического вещества [194], выявления ПАУ, специфичных для определенного источника [195]. В настоящей работе особый интерес представляют диагностические соотношения ПАУ, рассчитанные как отношение термодинамически наиболее стабильного изомера к наименее стабильному, поскольку процесс моделирования образования нефти протекает при постоянной температуре (300 °С). В качестве характеристических диагностических соотношений выбраны отношения низкомолекулярных ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами к высокомолекулярным ПАУ (с 4-6 ароматическими кольцами), а также отношения

изомерных пар фенантрен/антрацен (*Фен/Ант*) и флуорантен/пирен (*Фл/Пир*). Разница в термодинамической стабильности между изомерами *Фен/Ант* намного меньше, чем разница в стабильности между изомерами *Фл/Пир*, и, следовательно, соотношение *Фен/Ант* менее полезно для идентификации пирогенных и петрогенных источников, чем отношение *Фл/Пир* [196].

В таблицах 20-23 приведены некоторые диагностические соотношения, рассчитанные для образцов 18-61 и 17-62. По ним можно отследить изменение в соотношении изомерных пар. Так, например, отношение *Фен/Ант* для образца 18-61 увеличивается вплоть до 7.5 дня проведения акватермолиза, что говорит о медленном термическом созревании ОБ в исследуемом образце (значения *Фен/Ант* около 50 [37, 197, 198]). Для образца 17-62 этот показатель увеличивается вплоть до 6.0 дня. Отношение *Фл/Пир* для образца 17-62 остается практически неизменным вплоть до 2.5 дней, далее начинает расти до 6-го дня включительно, затем снижается. Для образца 18-61 наблюдается значительный рост отношения *Фл/Пир* с 5.0 дня, после 8-ми дней проведения акватермолиза отношение уменьшается.

Если рассматривать отношение $\frac{\sum_{\text{НМ ПАУ}}}{\sum_{\text{ВМ ПАУ}}}$, то для образца 18-61 на протяжении практически всего эксперимента преобладают ПАУ с 2–3-мя ароматическими кольцами, за исключением точек 3.0 — 4.0 дней. Причем точка 0.5 дней является характеристикой экстрагированных из исходной породы УВ-соединений, а не генерацией новых. Для образца 18-61 в исходной породе преобладают низкомолекулярные соединения ($\frac{\sum_{\text{НМ ПАУ}}}{\sum_{\text{ВМ ПАУ}}} = 4.5$), а для образца 17-62 – высокомолекулярные ($\frac{\sum_{\text{НМ ПАУ}}}{\sum_{\text{ВМ ПАУ}}} = 0.1$). При этом, оба исследованных образца относятся к керогену II типа и отобраны из одной скважины. Применение подобных диагностических соотношений позволит в дальнейшем разработать подход к определению процесса генерации нефти и типа исходного ОБ.

Таблица 20. Некоторые диагностические соотношения, рассчитанные для образца 18-61 (длительность проведения акватермолиза: 0.5 — 6.5 дней). Обозначения в таблице: Σ НМ ПАУ – суммарное содержание низкомолекулярных ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами, Σ ВМ ПАУ - суммарное содержание высокомолекулярных ПАУ с 5-6 ароматическими кольцами; Фл – флуорантен, Пир – пирен, Ант – антрацен, Фен – фенантрен

Диагностическое соотношение	Длительность эксперимента, дни												
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5
Σ НМ ПАУ/ Σ ВМ ПАУ	4.5	2.4	0.8	1.7	2.2	0.1	0.1	0.2	1.5	1.5	1.9	3.3	4.1
Фен/Ант	6.8	6.0	2.5	7.7	2.8	1.7	1.8	1,8	2.9	21	41	56	42
Фл/Пир	0.5	0.6	0.3	0.5	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	1.7	39	41	31

Таблица 21. Некоторые диагностические соотношения, рассчитанные для образца 18-61 (длительность проведения акватермолиза: 7.0 — 12.5 дней). Обозначения в таблице: Σ НМ ПАУ – суммарное содержание низкомолекулярных ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами, Σ ВМ ПАУ - суммарное содержание высокомолекулярных ПАУ с 5-6 ароматическими кольцами; Фл – флуорантен, Пир – пирен, Ант – антрацен, Фен – фенантрен

Диагностическое соотношение	Длительность эксперимента, дни											
	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0	12.5
Σ НМ ПАУ/ Σ ВМ ПАУ	2.3	3.1	1.0	8.8	2.2	5.3	1.5	2.9	2.3	5.0	2.8	6.7
Фен/Ант	47	56	43	17	19	18	13	9,3	н/о*	16	19	н/о*
Фл/Пир	35	22	39	2.2	3.4	3.2	4.5	0,5	2.4	7.5	3.7	22.4

н/о* - один из компонентов не обнаружен

Таблица 22. Некоторые диагностические соотношения, рассчитанные для образца 17-62 (длительность проведения акватермолиза: 0.5 — 6.5 дней). Обозначения в таблице: Σ НМ ПАУ – суммарное содержание низкомолекулярных ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами, Σ ВМ ПАУ – суммарное содержание высокомолекулярных ПАУ с 5-6 ароматическими кольцами; Фл – флуорантен, Пир – пирен, Ант – антрацен, Фен – фенантрен

Диагностическое соотношение	Длительность эксперимента, дни											
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
Σ НМ ПАУ/ Σ ВМ ПАУ	0.1	5.1	3.2	2.1	3.9	3.5	4.9	5.0	4.1	2.8	1.0	1.1
Фен/Ант	4.1	4.9	3.6	3.0	8.5	36	59	51	48	43	73	50
Фл/Пир	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	1.4	6.3	32	40	61	30	65

Таблица 23. Некоторые диагностические соотношения, рассчитанные для образца 17-62 (длительность проведения акватермолиза: 7.0 — 10.0 дней). Обозначения в таблице: Σ НМ ПАУ – суммарное содержание низкомолекулярных ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами, Σ ВМ ПАУ – суммарное содержание высокомолекулярных ПАУ с 5-6 ароматическими кольцами; Фл – флуорантен, Пир – пирен, Ант – антрацен, Фен – фенантрен

Диагностическое соотношение	Длительность эксперимента, дни						
	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0
Σ НМ ПАУ/ Σ ВМ ПАУ	0.3	0.4	0.4	1.1	1.3	2.2	3.4
Фен/Ант	35	29	41	н/о*	73	48	н/о*
Фл/Пир	1.5	11	1.8	1.1	1.6	16	6.7

н/о* - один из компонентов не обнаружен

Выводы к Главе 4

Таким образом, предложена схема сравнительного анализа уже известных биомаркеров для определения применимости модели нефтеобразования в лабораторных условиях методом акватермолиза. Показано, что УВС в гексановых экстрактах из открытых пор, синтетические нефти при различных условиях проведения акватермолиза и природная нефть по распределению *n*-алканов и рассчитанным значениям геохимических индексов (CPI, OEP и Pr/Ph) близки и обладают высокой термической зрелостью. Отмечено, что для оценки показателя зрелости необходимо использовать комплексный подход, использование только одного параметра может привести к некорректным результатам (рассчитанный параметр 4-MDBT/1-MDBT показал высокую степень зрелости во всех случаях). В качестве маркера синтетической нефти предложено использовать 1-метилантрацен.

В работе показано изменение содержания ПАУ в исследуемых образцах синтетических нефтей в зависимости от длительности проведения акватермолиза, рассчитаны диагностические соотношения для некоторых ПАУ. Подход, основанный на моделировании процесса нефтеобразования в лабораторных условиях, позволяет использовать ПАУ в качестве маркеров генерации ароматических компонентов.

Заключение

В результате проведенных исследований поставленная цель работы достигнута.

Основные результаты, полученные в работе, представлены ниже.

В работе предложен способ экстракции ПАУ из образцов нефти и пород с высоким содержанием органического вещества, основанный на использовании в качестве экстрагента микроэмульсии на основе катионного ПАВ — бромида цетилтриметиламмония. Подобраный состав МЭ (в масс. %: 3.3 ЦТАБ / 0.8 *n*-гептан / 8.0 *n*-бутанол / 87.9 H₂O) позволяет достигать высоких степеней извлечения при экстракции 15 ПАУ (90 — 100%). Приоритетные ПАУ, растворенные в МЭ на основе ЦТАБ, показали наибольшую интенсивность флуоресценции по сравнению с МЭ-ями различного состава (исследовано 6 составов МЭ-й на основе катионных и анионных ПАВ) и органическими растворителями (*n*-гексаном и ацетонитрилом).

Увеличение интенсивности флуоресценции ПАУ в микроэмульсионной среде позволило провести сочетание микроэмульсионной экстракции ПАУ из исследуемых образцов нефти и керна с селективными для ПАУ методами анализа: ВЭЖХ-ФЛД и синхронной спектрофлуориметрии. Преимуществом метода ВЭЖХ-ФЛД является разделение исследуемых компонентов (15-ти приоритетных ПАУ) с пределами обнаружения 10÷50 мкг/кг.

Подобранные условия группового определения ПАУ методом синхронной спектрофлуориметрии с фиксированной разницей между длинами волн возбуждения и испускания в сочетании с предварительной микроэмульсионной пробоподготовкой позволяют селективно определять группы ПАУ с 2-3 и 4-6 ароматическими кольцами.

В существующих на данный момент исследованиях по лабораторному моделированию процесса нефтеобразования основное внимание уделено изучению состава конечного получаемого продукта, вопрос изменения качественного и количественного состава ПАУ, а также их трансформации, остается малоизученным.

Проведенные в работе исследования по определению качественного и количественного состава 16 приоритетных ПАУ в синтетической нефти (исследуемые образцы отличались длительностью проведения акватермолиза) показали возможность использования ПАУ в качестве маркеров генерации ароматических компонентов синтетических нефтей при моделировании процесса нефтеобразования в лабораторных условиях. Перспективным является исследование более широкого списка ПАУ, в том числе и замещенных ПАУ.

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 H₂O) 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 мкг/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 под спектром 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.

Список используемых сокращений и условных обозначений

АОТ	бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия
БДТАХ	бензилдиметилтетрадециламмония хлорид
ВМ ПАУ	высокомолекулярные ПАУ
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография
ВЭЖХ-ФЛД	высокоэффективная жидкостная хроматография с флуоресцентным детектированием
ГХ	газовая хроматография
ГХ-МС	газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором
ГХ-ПИД	газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором
ДДСН	додецилсульфат натрия
ДМСО	диметилсульфоксид
ДРС	динамическое рассеяние света
ИСП- АЭС	атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
ЛСН	лаурилсульфат натрия
ММР	мониторинг множественных реакций
МСД	масс-спектрометрическое детектирование
МС-ИСП	масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
МЭ	микроэмульсия
МЭЭКХ	микроэмульсионная электрокинетическая хроматография
ОВ	органическое вещество
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ПАУ	полициклические ароматические углеводороды
со-ПАВ	сопутствующее поверхностно-активное вещество
ТСХ	тонкослойная хроматография
УВ	углеводороды
УВС	углеводородные соединения
ЦТАБ	цетилтриметиламмония бромид

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность и благодарность:

д.х.н. **Проскурнину Михаилу Алексеевичу** (зав. кафедры аналитической химии, Химический факультет МГУ) за предоставленную возможность работы на FluoroLog-3, а также ценную критику и обсуждение результатов работы;

к.х.н. **Волкову Дмитрию Сергеевичу** (кафедра физической химии, Химический факультет МГУ) за ценные советы в области спектрофлуориметрии и обсуждение экспериментальных результатов работы;

к.х.н. **Михееву Ивану Владимировичу** (кафедра аналитической химии, Химический факультет МГУ) за обучение основам работы на FluoroLog-3 и неоценимую помощь в обсуждении результатов работы, а также за обучение основам работы с данными в программе OriginLab;

к.х.н. **Калмыкову Антону Георгиевичу** (кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, Геологический факультет) за предоставленные образцы синтетических нефтей и экстрактов исходных пород, а также за ценные советы и консультации по геологии нефти;

д.х.н. **Веселовой Ирине Анатольевне** (кафедра аналитической химии, Химический факультет МГУ) за предоставленный стандартный образец ПАУ в пыли;

к.ф.-м.н. **Токунову Юрию Матвеевичу** (лаборатория испытаний функциональных материалов, факультет физической и квантовой электроники МФТИ) за измерение размеров частиц МЭ электроакустическим методом;

д.х.н. **Ермолаевой Татьяне Николаевне** (кафедра химии, Metallургический институт ЛГТУ) как моему первому преподавателю по аналитической химии.

Список литературы

1. *Костин А. А.* Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов. М.: Ломоносовъ. 2013. — 176 с.
2. *Riva J.P.* Natural Gas. Natural Gas. [Электронный ресурс] <https://www.britannica.com/science/natural-gas> (дата обращения 21.07.2020 г)
3. *Бардик Д. Л., Леффлер У.Л.* Нефтехимия. пер. с англ. З П. Свитанько. - М.: Олимп-Бизнес, 2019. - 481 с.
4. *Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.* *The Biomarker Guide*. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Second Edition. 2005. Vol. 2. 699 pp.
5. *Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н.* Углеводороды нефти и их анализ методом газовой хроматографии. 2010. 237 с.
6. *Wang Z., Yang C.; Yang Z., Brown C.E., Hollebone B.P., Stout S.A.* Petroleum biomarker fingerprinting for oil spill characterization and source identification in Standart handbook oil spill environmental forensics, second ed, Academic press, 2016, pp. 131-254.
7. *Mulabagal V., Yin F., John G.F., Hayworth J.S., Clement, T.P.* Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill samples collected from Alabama shoreline // *Marine Pollution Bulletin*. 2013. Vol. 70. pp. 147-154.
8. *Grice K., Eiserbeck C.* The Analysis and Application of Biomarkers // *Treatise on Geochemistry: Second Edition*. 12th ed. Elsevier Ltd., 2013. Vol. 12. 47–78 p.
9. *Kim N.S., Rodchenko A.P.* Organic geochemistry and petroleum potential of Jurassic and Cretaceous deposits of the Yenisei-Khatanga regional trough // *Russ. Geol. Geophys.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 54, № 8. P. 966–979.
10. *Spaak G., Edwards D.S., Foster C.B., Murray A., Sherwood N., Grice K.* Geochemical characteristics of early Carboniferous petroleum systems in Western Australia // *Mar. Pet. Geol.* Elsevier, 2020. Vol. 113, № March 2019. P. 104073.
11. *Tao S., Wang C., Du J., Liu L., Chenc Z.* Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China // *Mar. Pet. Geol.* Elsevier Ltd, 2015. Vol. 67. P. 460–467.
12. *Yi L., Liu Z., Chen Z., Li M.* Thermal maturity, source characteristics, and migration directions for the Ordovician oil in the Central Tabei Uplift, Tarim Basin: Insight from biomarker geochemistry // *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. Vol. 189.
13. *Silva D.A.M., Bícego M.C.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination // *Mar. Environ. Res.*

Elsevier Ltd, 2010. Vol. 69, № 5. P. 277–286.

14. *Ines Z., Amina B., Mahmoud R., Dalila S.-M.* Aliphatic and Aromatic Biomarkers for Petroleum Hydrocarbon Monitoring in Khniss Tunisian-Coast, (Mediterranean Sea) // *Procedia Environ. Sci.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 18. P. 211–220.

15. *Imam A., Suman K. S., Ghosh D., Kanaujia P. K.* Analytical approaches used in monitoring the bioremediation of hydrocarbons in petroleum-contaminated soil and sludge // *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2019. Vol. 118. P. 50–64.

16. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды // *Экспозиция Нефть Газ.* 2014. № 4 (36). С. 92—96.

17. *Huang L., Chernyak S.M., Batterman S.A.* PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA // *Sci. Total Environ.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 487, № 1. P. 173–186.

18. *Wise S.A., Sander L.C., Schantz M.M.* Analytical Methods for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) — A Historical Perspective on the 16 U.S. EPA Priority Pollutant PAHs // *Polycycl. Aromat. Compd.* 2015. Vol. 35, № 2–4. P. 187–247.

19. *Albers P.H.* Petroleum and individual polycyclic aromatic hydrocarbons // *Handb. Ecotoxicology*, Second Ed. 2002. P. 341–372.

20. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/901966754> (дата обращения 25.11.2020)

21. ГН 2.1.5.1315-03. ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. [Электронный ресурс] <http://www.dioxin.ru/doc/gn2.1.5.1315-03.htm> (дата обращения 25.11.2020)

22. ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/556185926> (дата обращения 25.11.2020)

23. ГН 2.2.5.3532-18 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны [Электронный ресурс] <http://docs.cntd.ru/document/557235236> (дата обращения 25.11.2020)

24. *Hussar E., Richards S., Lin Z.-Q., Dixon R. P., Johnson K. A.* Human health risk assessment

- of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of chattanooga, Tennessee, USA // Water. Air. Soil Pollut. 2012. Vol. 223, № 9. P. 5535–5548.
25. *Mastral A. M., Callen M. S.* A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation // Environ. Sci. Technol. 2000. Vol. 34, №15. P. 3051–3057.
26. *Services H.* Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Washington, D.C., August, 1985 // J. Toxicol. Cutan. Ocul. Toxicol. 1999. Vol. 18, № 2. P. 141–147.
27. *Dybing E., Schwarze P. E., Nafstad P., Victorin K., Penning T. M.* Hydrocarbons in Ambient Air and Cancer // Iarc Sci. Publ. 2010. Vol. 161. P. 75–94.
28. *Achten, C., Andersson J.* Overview of Polycyclic Aromatic Compounds (PAC) // Polycyclic Aromatic Compounds. 2015. Vol.35. P. 177–86.
29. *Phillips D. H., Grover P. L., Sims P.* A Quantitative Determination of the Covalent Binding of a Series of Polycyclic Hydrocarbons to DNA in Mouse Skin // International Journal of Cancer. 1979. Vol. 23. P. 201–8.
30. *Vendrame, R., Braga R. S., Takahata Y., & Galvão D. S.* Structure-Activity Relationship Studies of Carcinogenic Activity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Calculated Molecular Descriptors with Principal Component Analysis and Neural Network Methods // Journal of Chemical. Information and Computer Sciences. 1999. Vol. 39. P. 1094–104.
31. *Faramawy S., El-Sabagh S. M., Moustafa Y. M., & El-Naggar A. Y.* Mass spectrometry of metalloporphyrins in Egyptian oil shales from Red Sea Area // Pet. Sci. Technol. 2010. Vol. 28, № 6. P. 603–617.
32. *Abu-Elgheit M.A., El-Gayar M.S.H., Hegazi A.H.* Application of petroleum markers to geochemical and environmental investigations // Energy Sources. 1998. Vol. 20, № 1. P. 3–10.
33. *El-Sabagh S.M., Faramawi S., Harb F. M., & Farouk M.* Preliminary study of metalloporphyrins in some oil shales, red sea, Egypt // Egypt. J. Pet. Egyptian Petroleum Research Institute, 2017. Vol. 26, № 1. P. 135–143.
- [34. *Vorapalawut N., Martinez Labrador M., Pohl P., Caetano M., Chirinos J., Arnaudguilhem C., Bouyssiére B., Shiowatana J., Lobinski, R.* Application of TLC and la ICP SF MS for speciation of S, Ni and v in petroleum samples // Talanta. Elsevier, 2012. Vol. 97. P. 574–578.
35. *Vempatapu B.P., Kanaujia P.K.* Monitoring petroleum fuel adulteration: A review of analytical methods // TrAC - Trends Anal. Chem. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 92. P. 1–11.

36. Zhao J., Zheng Y., Zhang Z. Paper spray mass spectrometry for discriminating the quality of commercial gasolines // *Anal. Methods. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 12, № 14. P. 1926–1934.
37. Wang, C., Wu S., Zhou S., Shi Y., Song J.. Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soils: A Review // *Pedosphere*. Vol. 27(1) P. 17-26
38. Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Environmental Protection Agency. United States. 1984.
39. Wang H., Geppert H., Fischer T., Wieprecht W., Möller D. Determination of volatile organic and polycyclic aromatic hydrocarbons in crude oil with efficient gas-chromatographic methods // *J. Chromatogr. Sci.* 2015. Vol. 53, № 5. P. 647–654.
40. Chen Z., Chen Z., Simoneit B. R. T., Wang T.-G., Yang Y., Ni Z., Cheng B., Luo B., Yang C., Chen T. Biomarker signatures of Sinian bitumens in the Moxi–Gaoshiti Bulge of Sichuan Basin, China: Geological significance for paleo-oil reservoirs // *Precambrian Res.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 296. P. 1–19.
41. Lv J.H., Wei X.-Y., Wang Y.-H., Wang T.-M., Liu J., Zhang D.-D., Zong Z.-M., Ma F.-Y., Liu J.-M. Mass spectrometric analyses of biomarkers and oxygen-containing species in petroleum ether-extractable portions from two Chinese coals // *Fuel*. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 173. P. 260–267
42. Premuzic E.T., Lin M. S., Lian H., Zhou W. M., Yablon J. The use of chemical markers in the evaluation of crude oil bioconversion products, technology, and economic analysis // *Fuel Process. Technol.* 1997. Vol. 52, № 1–3. P. 207–223.
43. Nekhoroshev S. V., Turov Y. P., Nekhoroshev V. P., Golovko A. K. Identification of Gasolines with Hydrocarbon Markers // *Journal of Analytical Chemistry*. 2009. Vol. 64, № 10. P. 1007–1011.
44. Stout S.A., Uhler A.D., McCarthy K.J. Middle distillate fuel fingerprinting using drimane-based bicyclic sesquiterpanes // *Environ. Forensics*. 2005. Vol. 6, № 3. P. 241–251.
45. Adhikari P.L., Wong R.L., Overton E.B. Application of enhanced gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry for monitoring petroleum weathering and forensic source fingerprinting in samples impacted by the Deepwater Horizon oil spill // *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 184. P. 939–950.
46. Kanaujia P.K. Gas chromatography — Petroleum and petrochemical applications //

Encyclopedia of Analytical Science. 3rd ed. 2019. 217–231 p.

47. Rowland S.J., Revill A.T. CHAPTER 5: Chromatography in petroleum geochemistry // J. of Chromatogr. Library. 1995. Vol. 56. P. 127–141.

48. Jacquot F., Doumenq P., Guiliano M., Munoz D., Guichard J., Mille G. Biodegradation of the (aliphatic + aromatic) fraction of Oural crude oil. Biomarker identification using GC/MS SIM and GC/MS/MS // Talanta. 1996. Vol. 43, № 3. P. 319–330.

49. Bayona J.M., Domínguez C., Albaigés J. Analytical developments for oil spill fingerprinting // Trends Environ. Anal. Chem. Elsevier Inc., 2015. Vol. 5. P. 26–34

50. Beens J., Brinkman. The role of gas chromatography in compositional analyses in the petroleum industry // TrAC - Trends Anal. Chem. 2000. Vol. 19, № 4. P. 260–275.

51. Fang R., Wang T.-G., Li M., Xiao Z., Zhang B., Huang S., Shi S., Wang D., Deng, W.. Dibenzothiophenes and benzo[b]naphthothiophenes: Molecular markers for tracing oil filling pathways in the carbonate reservoir of the Tarim Basin, NW China // Org. Geochem. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 91. P. 68–80.

52. Fang R., Littke R., Zieger L., Baniasad A., Li M., Schwarzbauer, J. Changes of composition and content of tricyclic terpane, hopane, sterane, and aromatic biomarkers throughout the oil window: A detailed study on maturity parameters of Lower Toarcian Posidonia Shale of the Hils Syncline, NW Germany // Org. Geochem. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 138. P. 1–19.

53. Han Y., John G.F., Clement T.P. Understanding the thermal degradation patterns of hopane biomarker compounds present in crude oil // Sci. Total Environ. Elsevier B.V., 2019. Vol. 667. P. 792–798.

54. Tao S. Wang C., Du J., Liu L., Chen Z. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China // Mar. Pet. Geol. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 67. P. 460–467.

55. 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

56. Carvalho Dias L., Victor Bomfim Bahia P., Nery do Amaral D., Elisabete Machado M. Nitrogen compounds as molecular markers: An overview of analytical methodologies for its determination in crude oils and source rock extracts // Microchem. J. Elsevier, 2020. Vol. 157, № February. P. 105039.

57. Yang C. Zhang G., Wang Z., Yang Z., Hollebone B., Landriault M., Shah K., Brown, C. E.. Development of a methodology for accurate quantitation of alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum and oil contaminated environmental samples // *Anal. Methods. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 6, № 19. P. 7760–7771.
58. Philp R.P., Oung J.-N., Galvez-Sinibaldi A., Allen J. Tandem mass spectrometry -an additional dimension of chromatography for the determination of biomarkers in fossil fuels // *J. Chromatogr. A*. 1991. Vol. 550, № C. P. 193–211.
59. Wang H., Xu J., Wang Q., Jiang D., Pang X. Characteristics of Aromatic Hydrocarbons and Its Stable Carbon Isotope Compositions in Crude Oils // *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2019. Vol. 242, № 2.
60. Pollo B. J., Alexandrino G. L., Augusto F., Hantao L. W.. The impact of comprehensive two-dimensional gas chromatography on oil & gas analysis: Recent advances and applications in petroleum industry // *Trends Anal. Chem. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 105. P. 202–217.
61. Soares R. F., Pereira R., Silva R. S. F., Mogollon L., Azevedo D. A.. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry: New biomarker parameter proposition for the characterization of biodegraded oil // *J. Braz. Chem. Soc.* 2013. Vol. 24, № 10. P. 1570–1581.
62. Prata P. S., Alexandrino G. L., Mogollón N. G. S., Augusto F..Discriminating Brazilian crude oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography–mass spectrometry and multiway principal component analysis // *J. Chromatogr. A. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 1472. P. 99–106.
63. Nizio K.D., McGinitie T.M., Harynuk J.J. Comprehensive multidimensional separations for the analysis of petroleum // *J. Chromatogr. A*. 2012. Vol. 1255. P. 12–23.
64. M. Adahchour, J. Beens, R.J.J. Vreuls, U.A.Th. Brinkman. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC). III. Applications for petrochemicals and organohalogenes // *Trends Anal. Chem.* 2006. Vol. 25, № 7. P. 726–741.
65. Tran T. C., Logan G. A., Grosjean E., Ryan D., Marriott P. J.. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum // *Geochim. Cosmochim. Acta. Elsevier Ltd*, 2010. Vol. 74, № 22. P. 6468–6484.
66. Silva R. S. F., Aguiar H. G. M., Rangel M. D., Azevedo D. A., Aquino Neto F. R. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometry

applied to biomarker analysis of oils from Colombia // *Fuel*. Elsevier Ltd, 2011. Vol. 90, № 8. P. 2694–2699.

67. Ventura G. T., Simoneit B. R. T., Nelson R. K., Reddy C. M.. The composition, origin and fate of complex mixtures in the maltene fractions of hydrothermal petroleum assessed by comprehensive two-dimensional gas chromatography // *Org. Geochem.* Elsevier Ltd, 2012. Vol. 45, № January. P. 48–65.

68. Spaak G., Edwards D. S., Foster C. B., Murray A., Sherwood N., Grice K. *Geochemical characteristics of early Carboniferous petroleum systems in Western Australia. Marine and Petroleum Geology*, 113, 104073. doi:10.1016/j.marpetgeo.2019.104073. Geochemical characteristics of early Carboniferous petroleum systems in Western Australia // *Mar. Pet. Geol.* Elsevier, 2020. Vol. 113, № March 2019. P. 104073.

69. McKirdy D. M., Cox R. E., Volkman J. K., Howell V. J.. Botryococcane in a new class of Australian non-marine crude oils // *Nature*. 1986. Vol. 320, № 6057. P. 57–59.

70. The Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses. 2000. 102 pp.

71. Шаилов М.В. Исследование высокополярных неподвижных жидких фаз на основе ионных жидкостей для капиллярной газовой хроматографии. Дисс. канд. хим. наук: 02.00.02. Институт Катализа им. Г. К. Борескова Сибирского Отделения РАН, 2014 – 133 с.

72. Armstrong D. W., He L. F., Liu Y. S. Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography // *Analytical Chemistry*. – 1999. – Vol. 71, N. 17. – P. 3873-3876. 5.

73. Anderson J. L., Ding J., Welton T., Armstrong D. W. Characterizing ionic liquids on the basis of multiple solvation interactions // *JACS*. – 2002. – Vol. 124. – N. 47. – P. 14247-14254.

74. Wei O., Xu X., Zhang Y., Yang B., Ye Q., Yang Z. Multidimensional Gas Chromatography–Mass Spectrometry Method for Fingerprinting Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Alkyl-Homologs in Crude Oil // *Anal. Lett.* 2018. Vol. 51, № 4. P. 483–495.

75. Gratz S., Mohrhaus A., Gamble B., Gracie J., Jackson D., Roetting J., Ciolino L., r McCauley H., Schneider G., Crockett D., Krol W., Arsenault T., White J., Flottmeyer M., Johnson J., Heitkemper D., Fricke F. Screen for the Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Select Seafoods Using LC-Fluorescence // *Lab. Inf. Bull.* 2010. № 4475. P. 1–39.

76. Пьюл Б, Ммюлефе Л. Методическая информация. Анализ полициклических ароматических углеводородов в почве с применением Agilent Bond Elut ВЭЖХ с ФЛД.

2012. 8 с.

77. Басова Е.М., Иванов В.М. Современное Состояние Высокоэффективной Жидкостной Хроматографии ПАУ // Вестник Московского Университета. Химия. 2011. Vol. 52, № №3. P. 163–174.

78. Vanhoenacker G., David F., Sandra P. Profiling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Crude Oil with the Agilent 1290 Infinity 2D-LC Solution // Agil. Technol. Appl. Note - Energy Chem. 2015. Vol. 5991-5619E. P. 8.

79. Matsushita H. Micro-analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in petroleum. [Электронный ресурс].

https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/24_1_HONOLULU_04-79_0292.pdf (дата обращения: 03.04.2019)

80. Leschev S.M, Henarava T. M., Sauchyn V. V., Levkina V. V. Extraction sample preparation of pyrolysis oil of waste automobile tires with its component and quantitative GC-MS analysis // Anal. i Kontrol. 2019. Vol. 23, № 3. P. 401–409.

81. Akhlaq M.S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in crude oil-contaminated soil: A two-step method for the isolation and characterization of PAHs // Environ. Sci. Pollut. Res. 1997. Vol. 4, № 4. P. 217–222.

82. Andrade Eiroa A., Vazquez Blanco E., Lopez Mahia P., Muniategui Lorenzo S., Prada Rodriguez D., Fernandez Fernandez E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a complex mixture by second-derivative constant-energy synchronous spectrofluorimetry // Talanta. 2000. Vol. 51, № 4. P. 677–684.

83. Dartnell L.R. Patel M.R., Storrie-Lombardi M.C., Ward J.M., Muller J.-P. Experimental determination of photostability and fluorescence-based detection of PAHs on the Martian surface // Meteorit. Planet. Sci. 2012. Vol. 47, № 5. P. 806–819.

84. Ferretto N., Tedetti M., Guigue C., Mounier S., Redon R., Goutx M. Identification and quantification of known polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in complex mixtures using fluorescence excitation-emission matrices and parallel factor analysis // Chemosphere. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 107. P. 344–353.

85. Greene L., Elzey B., Franklin M., Fakayode S. O. Analyses of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and chiral-PAH analogues-methyl- β -cyclodextrin guest-host inclusion complexes by fluorescence spectrophotometry and multivariate regression analysis // Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier B.V, 2017. Vol. 174. P. 316–325.

86. *Guigue C., Tedetti M., Giorgi S., Goutx M.* Occurrence and distribution of hydrocarbons in the surface microlayer and subsurface water from the urban coastal marine area off Marseilles, Northwestern Mediterranean Sea // *Mar. Pollut. Bull. Elsevier Ltd*, 2011. Vol. 62, № 12. P. 2741–2752.
87. *Pena E. A., Ridley L. M., Murphy W. R., Sowa J. R., Bentivegna, C. S.* Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in raw menhaden fish oil using fluorescence spectroscopy: Method development // *Environ. Toxicol. Chem.* 2015. Vol. 34, № 9. P. 1946–1958.
88. *Water Pollution. Chapter 3. “Fluorescence Spectroscopy as a Potential Tool for In-Situ Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems”.* 2012.
89. *Patra D.* Applications and new developments in fluorescence spectroscopic techniques for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2003. Vol. 38, № 2. P. 155–185.
90. *Patra D.; Sireesha K.L.; Mishra A.K.* Characterization and investigation of polycyclic aromatic compounds present in petrol, diesel, kerosene and 2T oil using excitation emission matrix fluorescence. *Indian J. Chem. A.* 2001, 40A, 374–379.
91. *Chen Y., Yang R., Zhao N., Zh, W., Huang Y., Zhang R., Chen X., Liu J., Liu W., Zuo, Z.* Concentration quantification of oil samples by three-dimensional concentration-emission matrix (CEM) spectroscopy // *Appl. Sci.* 2020. Vol. 10, № 1.
92. *Miller J.S.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by spectrofluorimetry // *Anal. Chim. Acta.* 1999. Vol. 388, № 1–2. P. 27–34.
93. *Andrade Eiroa A., Vázquez Blanco E., López Mahía P., Muniategui Lorenzo S., Prada Rodríguez, D.* Simultaneous determination of 11 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by second-derivative synchronous spectrofluorimetry considering the possibility of quenching by some PAHs in the mixture // *Analyst.* 1998. Vol. 123, № 10. P. 2113–2117.
94. *Современные методы исследования нефтей (Справочно–методическое пособие) под ред. Богомолова А.И, Темянка М.Б., Хотынцевой Л.И. Л.: Недра, 1984. 431 с.*
95. *Теплицкая Т.А.* Квазилинейчатые спектры люминесценции как метод исследования сложных природных органических смесей. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1971. 79 с.
96. *Garrigues P., Ewatld M.* Identification of Moriomethylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Crude Oils by Liquid Chromatography and High-Resolution Shpol'skii Effect Fluorescence Spectrometry // *Anal. Chem.* 1983. Vol. 55, P. 2155–2159.

97. Colmsjö A., Stenberg U. Identification of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Shpol'skii Low Temperature Fluorescence // *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51, № 1. P. 145–150.
98. Bell M., Blais J.M. “-Omics” workflow for paleolimnological and geological archives: A review // *Sci. Total Environ.* Elsevier B.V., 2019. Vol. 672. P. 438–455.
99. Lozano D. C. P., Thomas M. J., Jones H. E., Barrow M. P. Petroleomics: Tools, Challenges, and Developments // *Annual Review of Analytical Chemistry* 2020. P. 1-26.
100. Alizadeh B., Alipour M., Chehrazai A., Mirzaie S. Chemometric classification and geochemistry of oils in the Iranian sector of the southern Persian Gulf Basin // *Org. Geochem.* 2017. Vol. 111. P. 67–81.
101. Gustavsson J., Wiberg K., Ribeli E., Nguyen M. A., Josefsson S., Ahrens L. Screening of organic flame retardants in Swedish river water // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 625. P. 1046–1055.
102. Gorrochategui E., Jaumot J., Lacorte S., Tauler R. Data analysis strategies for targeted and untargeted LC-MS metabolomic studies: overview and workflow // *Trends Anal. Chem.* 2016. Vol. 82. P. 425–442
103. Bolotnik T. A., Timchenko Y. V., Plyushchenko I. V., Levkina V. V., Pirogov A. V., Smolenkov A. D., Popik M.V., Shpigun O. A. Use of Chemometric Methods of Data Analysis for the Identification and Typification of Petroleum and Petroleum Products // *J. Anal. Chem.* 2019. Vol. 74, № 13. P. 1336–1340.
104. Hashemi-Nasab F.S., Parastar H. Pattern recognition analysis of gas chromatographic and infrared spectroscopic fingerprints of crude oil for source identification // *Microchem. J.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 153. P. 104326.
105. Lovatti B. P. O., Silva S. R. C., Portela N. de A., Sad C. M. S., Rainha K. P., Rocha J. T. C., Romão W., Castroa E.V.R, Filgueiras, P. R.. Identification of petroleum profiles by infrared spectroscopy and chemometrics // *Fuel.* 2019. Vol. 254, № June.
106. Hosseiny E., Rabbani A.R., Moallemi S.A. Oil families and migration paths by biological markers in the eastern Iranian sector of Persian Gulf // *J. Pet. Sci. Eng.* Elsevier, 2017. Vol. 150. P. 54–68.
107. Prakash J., Mishra A.K. Simultaneous Quantification of Multiple Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Media using Micelle Assisted White Light Excitation Fluorescence // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10, № 1. P. 1–10
108. Fan T., Wang J., Buckley J.S. Evaluating Crude Oils by SARA Analysis // *Proc. - SPE*

Symp. Improv. Oil Recover. 2002. P. 883–889.

109. Чемоданов А.Е., Вахин А.В., Ситнов С.А., Феоктистов Д.А. Групповой состав нефти и методы его изучения // Учебно-методическое пособие. 2018. Казань: Казанский федеральный университет. 21 с.

110. ASTM D3279-19. Standard Test Method for *n*-Heptane Insolubles

111. Бурыкин М.Б., Рохина Е.Ф. Химия и металлургия Исследование углеводородного состава нефти Верхнечонского месторождения хроматографическими методами // Химия и металлургия. 2013. Vol. 11, № 82. P. 244–248.

112. Gilar M., Olivova P., Daly A. E., Gebler J. C.. Orthogonality of Separation in Two-Dimensional Liquid Chromatography // Anal. Chem. 2005. Vol. 77, № 19. P. 6426–6434.

113. Sample Preparation Fundamentals for Chromatography // Agil. Technol. Mississauga, Canada. 2013. P. 364.

114. Falsafi Z., Raofie F., Kazemi H., Ariya P. A.. Simultaneous extraction and fractionation of petroleum biomarkers from tar balls and crude oils using a two-step sequential supercritical fluid extraction // Mar. Pollut. Bull. 2020. Vol. 159, № February. P. 111484.

115. ASTM D2007 – 19. Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method.

116. ATSDR. Toxicology profile for polyaromatic hydrocarbons. ATSDR's Toxicological Profiles on CD-ROM. 2005CRC Press. Boca Raton, FL

117. Bojes H.K., Pope P.G. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas // Regul. Toxicol. Pharmacol. 2007. Vol. 47, № 3. P. 288–295.

118. Zhao L., Hou H., Shangguan Y., Cheng B., Xu Y., Zhao R., Zhang Y., Hua X., X. Huo, Zhao X. Occurrence, sources, and potential human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of the coal production area surrounding Xinzhou, China // Ecotoxicol Environ Saf. 2014. Vol. 108, № 9. P. 120–128.

119. Lau E. V., Gan S., Ng H.K. Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils // Int. J. Anal. Chem. 2010. Vol. 2010. P. 1–9.

120. Шаповал Е.В. Происхождение, содержание полициклических ароматических углеводородов в нефтепродуктах и оценка их воздействия на окружающую среду. Дисс. канд. хим. наук: 03.02.08. - ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет».

2014. 120 с.

121. *Akhlaq M.S.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in crude oil-contaminated soil: A two-step method for the isolation and characterization of PAHs // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1997. Vol. 4, № 4. P. 217–222.

122. *Adedosu T. A., Sonibare O. O., Tuo J., Ekundayo O.* Aromatic hydrocarbons distribution in Nigerian coal and their geochemical significance // *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 2011. Vol. 33, № 2. P. 145–155.

123. *Banjoo D.R., Nelson P.K.* Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments // *J. Chromatogr. A.* 2005. Vol. 1066, № 1–2. P. 9–18.

124. *Banerjee D.K., Gray M.R.* Analysis of hydrocarbon-contaminated soil by thermal extraction-gas chromatography // *Environ. Sci. Technol.* 1997. Vol. 31, № 3. P. 646–650.

125. *Paul B.K., Moulik S.P.* Uses and applications of microemulsions // *Curr. Sci.* 2001. Vol. 80, № 8. P. 990–1001.

126. *Jalali-Jivan M., Garavand F., Jafari S.M.* Microemulsions as nano-reactors for the solubilization, separation, purification and encapsulation of bioactive compounds // *Adv. Colloid Interface Sci.* Elsevier B.V, 2020. Vol. 283. P. 102227.

127. *Shukla T., Upmanyu N., Agrawal M., Saraf S., Saraf S., Alexander A.* Biomedical applications of microemulsion through dermal and transdermal route // *Biomed. Pharmacother.* Elsevier, 2018. Vol. 108, № August. P. 1477–1494.

128. *Asgari S., Saberi A. H., McClements D. J., Lin M.* Microemulsions as nanoreactors for synthesis of biopolymer nanoparticles // *Trends Food Sci. Technol.* Elsevier, 2019. Vol. 86, № February. P. 118–130.

129. *Kubacka A., Caudillo-Flores U., Barba-Nieto I., Muñoz-Batista M. J., Fernández-García M.* Microemulsion: A versatile synthesis tool for photocatalysis // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* Elsevier Ltd, 2020. Vol. 49. P. 42–59.

130. *Дербина А. А.* Применение микроэмульсий типа "вода в масле" в микроэмульсионной электрокинетической хроматографии. Дисс. канд. хим. наук: 02.00.02 —МГУ им. М.В. Ломоносова. Хим. Фак.— Москва, 2016. — 155 с.

131. *Marsh A., Clark B., Broderick M., Power J., Donegan S., Altria K.* Recent advances in microemulsion electrokinetic chromatography // *Electrophoresis*, 2004. Vol. 25. P. 3970–3980.

132. *Khezri K., Saeedi M., Maleki Dizaj S.* Application of nanoparticles in percutaneous delivery

- of active ingredients in cosmetic preparations // *Biomed. Pharmacother.* Elsevier, 2018. Vol. 106, № April. P. 1499–1505.
133. *Nafisi S., Maibach H.I.* Nanotechnology in cosmetics // *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*. 2017. 337–361 p.
134. *E. Mohyaldinn M., M. Hassan A., A. Ayoub M.* Application of Emulsions and Microemulsions in Enhanced Oil Recovery and Well Stimulation // *Microemulsion - a Chem. Nanoreactor*. 2019. P. 1–20.
135. *Amiri-Rigi A., Abbasi S.* Microemulsion-based lycopene extraction: Effect of surfactants, co-surfactants and pretreatments. // *Food Chemistry*. 2016. V. 197. P. 1002 – 1007.
136. *Roohinejad S., Oey I., Everett D. W., Niven B. E.* Evaluating the Effectiveness of β -Carotene Extraction from Pulsed Electric Field-Treated Carrot Pomace Using Oil-in-Water Microemulsion // *Food and Bioprocess Technology*. 2014. V. 7. P. 3336 – 3348.
137. *Levkina 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.
138. *Lau E. V., Gan S., Ng H. K., Poh P. E.* Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies // *Environ. Pollut.* Elsevier Ltd, 2014. Vol. 184. P. 640–649.
139. *Пирогов А.В., Пашкова Е.Б., Федорова И.А., Шпигун О.А.* Сравнение метиленовой селективности для обращенно-фазовой и микроэмульсионной жидкостной хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11. № 2. С. 228–235.
140. *Kuchlyan J., Kundu N., Sarkar N.* Ionic liquids in microemulsions: Formulation and characterization // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 25. P. 27–38.
141. *Hejazifar M., Lanaridi O., Bica-Schröder K.* Ionic liquid based microemulsions: A review // *J. Mol. Liq.* Elsevier B.V, 2020. Vol. 303. P. 112264.
142. *Weder H., Mutsch M.* Process for the production of a nanoemulsion of oil particles in an aqueous phase. // *US Patent 5152923*. 1992.
143. *McClements D.J.* Nanoemulsions versus microemulsions: Terminology, differences, and similarities // *Soft Matter*. 2012. Vol. 8, № 6. P. 1719–1729.
144. *Sajid M., Plotka-Wasyłka J.* Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in

analytical and other sciences // *Microchem. J. Elsevier*, 2020. Vol. 154, № November 2019. P. 104623.

145. *Gadhawe A.D. Waghmare J.T.* A Short Review on Microemulsion and Its Application in Extraction of Vegetable Oil // *Int. J. Res. Eng. Technol.* 2014. Vol. 03, № 09. P. 147–158.

146. *Щукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. школа. 2007. С. 111-120, *Sharma R.K.* Surfactants: basics and versatility in food industries. // *Pharm. Mag.* 2014. V. 2. № 3. P. 17-29.

147. *Acharya D.P., Hartley P.G.* Progress in microemulsion characterization // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci. Elsevier Ltd*, 2012. Vol. 17, № 5. P. 274–280.

148. *Толмачева Н.Г.* Новый подход к использованию микроэмульсий для извлечения и концентрирования органических гидрофобных соединений с последующим хроматографическим определением. Дисс. канд. хим. наук: 02.00.02 —МГУ им. М.В. Ломоносова. Хим. Фак.—Москва, 2017. — 114 с.

149. *Amiri-Rigi A., Abbasi S.* Microemulsion-based lycopene extraction: Effect of surfactants, co-surfactants and pretreatments // *Food Chemistry*. 2016. V. 197. P. 1002 – 1007.

150. *Talegaonkar S., Azeem A., Ahmad F. J., Khar R. K., Pathan S. A., Khan Z. I.* Microemulsions: a novel approach to enhanced drug delivery // *Recent Patents on Drug Delivery & Formulation*. 2008. V. 2. №3. P.238–257.

151. *Guo Y., Li H.-Y., Lin M.-M., Xie B.* Extraction of Vanadium from Vanadium-Containing APV-Precipitated Wastewater by W/O Microemulsion System // *Rare Metal Technology* 2018. P. 309 – 318.

152. *Liu F., Yang Y., Lu Y., Shang K., Lu W., Zhao X.* Extraction of Germanium by the AOT Microemulsion with N235 System // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 10005-10008.

153. *Mihaly M., Comanescu A. F., Rogozea E. A., Meghea A.* Nonionic Microemulsion Extraction of Ni (II) from Wastewater // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2010 V. 523. P. 63 – 72.

154. *Song G., Lu C., Lin J.M.* Application of surfactants and microemulsions to the extraction of pyrene and phenanthrene from soil with three different extraction methods. // *Analytica Chimica Acta*. 2007. V. 596. P. 312–318.

155. *Huang X., Jiang G., Deng Z.* Oil Extraction from Oil-Contaminated Drill Cuttings Using a Recyclable Single-Phase O/W Microemulsion. // *Tenside Surfactants Detergents*. 2015. V. 52. P. 454-463.

156. *Moreno M.A., Frutos P., Ballesteros M.P.* Extraction and liquid-chromatographic determination of amphotericin B in oil-water lecithin-based microemulsions // *Chromatographia*. 1998. Vol. 48, № 11–12. P. 803–806.
157. *Hans L., Luik L., Tiikma L.* Synthetic petroleum from oil shale by using direct liquefaction and secondary upgrading techniques // *Petrochemistry and Chemical Engineering World Congress on Petrochemistry and Chemical Engineering*. 2013. Vol. 4, № 6. P. 1–8.
158. *Калмыков А.Г., Бычков А. Ю., Калмыков Г. А., Бугаев И. А., Козлова Е. В.* Генерационный потенциал керогена баженовской свиты и возможность его реализации // *Георесурсы*. 2017. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 165–172.
159. *Behar F., Roy S., Jarvie D.* Artificial maturation of a Type I kerogen in closed system: Mass balance and kinetic modelling // *Org. Geochem.* 2010. Vol. 41, № 11. P. 1235–1247.
160. ISO 22412:2017. Particle size analysis — Dynamic light scattering (DLS) // 2017. 34 pp.
161. D5369-93. Standard practice for extraction of solid waste samples for chemical analyses using soxhlet extraction // 2008. 7 pp.
162. *Burns D.T., Danzer K., Townshend A.* Use of the terms “recovery” and “apparent recovery” in analytical procedures (IUPAC Recommendations 2002). 2002. Vol. 74, № 11. P. 2201–2205.
163. *Shrikhande J.J., Hassan P.A., Jayaram R. V.* Condensation reaction of benzaldehyde and acetone in o/w microemulsions: Effect of microemulsion compositions // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 370, № 1–3. P. 64–71.
164. *González-Pérez A., Czapkiewicz J., Del Castillo J., Rodríguez J.* Micellar behavior of tetradecyldimethylbenzylammonium chloride in water-alcohol mixtures // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 262, № 2. P. 525–530.
165. *Zana R., Lang J., Canet D.* Ternary Water-in-Oil Microemulsions Made of Cationic Surfactants, Water, and Aromatic Solvents. 3. Self-Diffusion Studies in Relation to Exchange of Material between Droplets and Percolation // *J. Phys. Chem.* 1991. № 7. P. 3364–3367.
166. *Van Nieuwkoop J., Snoei G.* Conductivity measurements in single-phase microemulsions of the system sodium dodecyl sulfate/1-butanol/water/heptane // *J. Colloid Interface Sci.* 1985. Vol. 103, № 2. P. 417–435.
167. *Nakamae M., Abe M., Ogino K.* The effects of alkyl chain lengths of sodium alkyl sulfates and n-alkanes on microemulsion formation // *J. Colloid Interface Sci.* 1990. Vol. 135, № 2. P. 449–454.

168. Zhang Y., Liu P., Li Y., Zhan R., Huang Z., Lin H. Study on fluorescence spectroscopy of PAHs with different molecular structures using laser-induced fluorescence (LIF) measurement and TD-DFT calculation // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 224. P. 117450.
169. Anunay S., Devadoss C., Fessenden R.W. Picosecond Time-Resolved Absorption and Emission Studies of the Singlet Excited States of Acenaphthylene // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94. P. 7106-7110
170. Mercier X., Carrivain O., Irimiea C., Faccineto A., Therissen E. Dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons: The missing pieces in the soot formation process // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21, № 16. P. 8285–8294.
171. Plummer B.F., Hopkinson M.J., Zoeller J.H. Dual Wavelength Fluorescence from Acenaphthylene and Derivatives in Fluid Media // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. Vol. 101, № 22. P. 6779–6781.
172. Elliott N. B., Prenni A. J., Ndou T. T., Warner I. M. Size-selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from a microemulsion system using cyclodextrins // *Journal of Colloid And Interface Science.* 1993. Vol. 156, № 2. P. 359–364.
173. Saenger W., Miiller-Fahrnow A. Cyclodextrins Increase Surface Tension and Critical Micelle Concentrations of Detergent Solutions // *J. Chem. Inf. Model.* 2013. Vol. 53, № 9. P. 1689–1699.
174. Langevin D. Micelles and Microemulsions // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1992. Vol. 43, № 1. P. 341–369.
175. Kral'ova K., Mitterhauszerová L. Interactions of β -Cyclodextrin with Ionic Detergents // *Proc. First Int. Symp. Cyclodextrins.* 1982. P. 217–226.
176. Hexadecyltrimethylammonium bromide. Sigma Aldrich. Product information.
177. Carstea M. E. Fluorescence Spectroscopy as a Potential Tool for In-Situ Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems // *Water Pollut.* 2012
178. Stalikas C.D. Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis // *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2002. Vol. 21, № 5. P. 343–355.
179. Vicentino P. O., Cassella R. J., Leite D., Resano M. Extraction induced by microemulsion breaking as a novel tool for the simultaneous determination of Cd, Mn, Pb and Sb in gasoline samples by ICP-MS and discrete sample introduction // *Talanta.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 206, № August 2019. P. 120230.

180. *Пирогов А.В., Левкина В.В., Овинова Е.А., Савицкая В.Ю., Дьячков И.А., Смоленков А.Д., Ананьева И.А., Попик М.В., Шнигун О.А.* Применение микроэмульсий для определения тетрафенилолова методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т.74, № 6. – С. 404-409
181. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 84st Edition. Editor-in-Chief: John R. Rumble. 2003-2004. 2616 pp.
182. ГОСТ ISO 17993-2016. Качество воды. Определение 15-ти полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием после экстракции жидкость-жидкость. 25 с.
183. *Ghervase L., Pavelescu G., Carstea E.M., Savastru D.* Evaluation of petroleum contaminants in soil by fluorescence spectroscopy // Environmental Engineering and Management Journal, 2009. Vol. 8, No. 5, pp. 1269-1273
184. *Carstea E.M., Ghervase L., Pavelescu G., Savastru D.* Assessment of the anthropogenic impact on water systems by fluorescence spectroscopy // Environmental Engineering and Management Journal. 2009. Vol. 8, No. 6, pp. 1321-1326
185. *Deepa S., Sarathi R. & Mishra A.K.* Synchronous fluorescence and excitation emission characteristics of transformer oil ageing // Talanta, 2006. Vol. 70, No. 4, pp. 811-817
186. *Aoudia M., Rodgers M.A.J., Wade W.H.* Light scattering and fluorescence studies of o/w microemulsion: The sodium 4-dodecylbenzenesulfonate-butanol-water-NaCl-octane system // J. Colloid Interface Sci. 1991. Vol. 144, № 2. P. 353–362
187. *Stevenson C.L., Vo-Dinh T.* Laser-excited synchronous luminescence spectroscopy // Appl. Spectrosc. 1993. Vol. 47, № 4. P. 430–435
188. *Matuszewska A., Czaja M.* The use of synchronous luminescence spectroscopy in qualitative analysis of aromatic fraction of hard coal thermolysis products // Talanta. 2000. Vol. 52, № 3. P. 457–464
189. *Yang Y. Z., Peleato N. M., Legge R. L. Andrews R. C.* Yang, Y. Z., Peleato, N. M., Legge, R. L., & Andrews, R. C. (2019). Fluorescence excitation emission matrices for rapid detection of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters // Environmental Science: Water Research & Technology, 2019. Vol. 5. P. 315–324

190. *ERM CZ100 Fine Dust (PM₁₀-Like)* // Certificate of analysis. JOINT RESEARCH CENTRE. Directorate F – Health, Consumers and Reference Materials. 2019
191. *Vakhin A. V., Onishchenko Y. V., Chemodanov A. E., Sitnov S. A., Mukhamatdinov I. I., Nazimov N. A., Sharifullin A. V.* The composition of aromatic destruction products of Domanic shale kerogen after aquathermolysis // *Pet. Sci. Technol.* 2019. Vol. 37, № 4. P. 390–395
192. *Wu Y., Zhang Z., Sun L., Li Y.* The effect of pressure and hydrocarbon expulsion on hydrocarbon generation during pyrolyzing of continental type-III kerogen source rocks // *J. Pet. Sci. Eng. Elsevier B.V.*, 2018. Vol. 170. P. 958–966
193. *Stout S. A., Wang Z.* Chemical Fingerprinting of Spilled or Discharged Petroleum - Methods and Factors Affecting Petroleum Fingerprints in the Environment // *Oil Spill Environ. Forensics.* 2007. P. 1–53
194. *Stout S. A., Magar V. X., Uhler R. M., McCarthy K. J., Emsbo-Mattingly S.* Chemical fingerprinting of hydrocarbons. In: *Murphy BL, Morrison RD (eds) Introduction to environmental forensics*, 1st edn. 2002. Academic, New York, NY, pp 137–260
195. *Douglas G. S., Stout S. A., Uhler A. D., McCarthy K. J., Emsbo-Mattingly S. D.* Advantages of quantitative chemical fingerprinting in oil spill source identification. In: *Wang Z., Stout S.A. (eds) Oil spill environmental forensics. Fingerprinting and source identification.* 2007b. Elsevier, Boston, MA, pp 257–292
196. *Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R., Mitchell R. H., Goyette D., Sylvestre S.* PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // *Organic Chemistry.* 2002. Vol. 33. P. 489–515
197. *Neff J.M., Stout S.A., Gunster D.G.* Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: identifying sources and ecological hazard // *Integr Environ Assess Manag.* 2005. Vol. 1. P. 22–33
198. *Efstathios Stogiannidis and Remi Laane.* Source Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using Their Molecular Indices: An Overview of Possibilities // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology.* 2015. Vol. 234. P. 49-133

Приложение 1

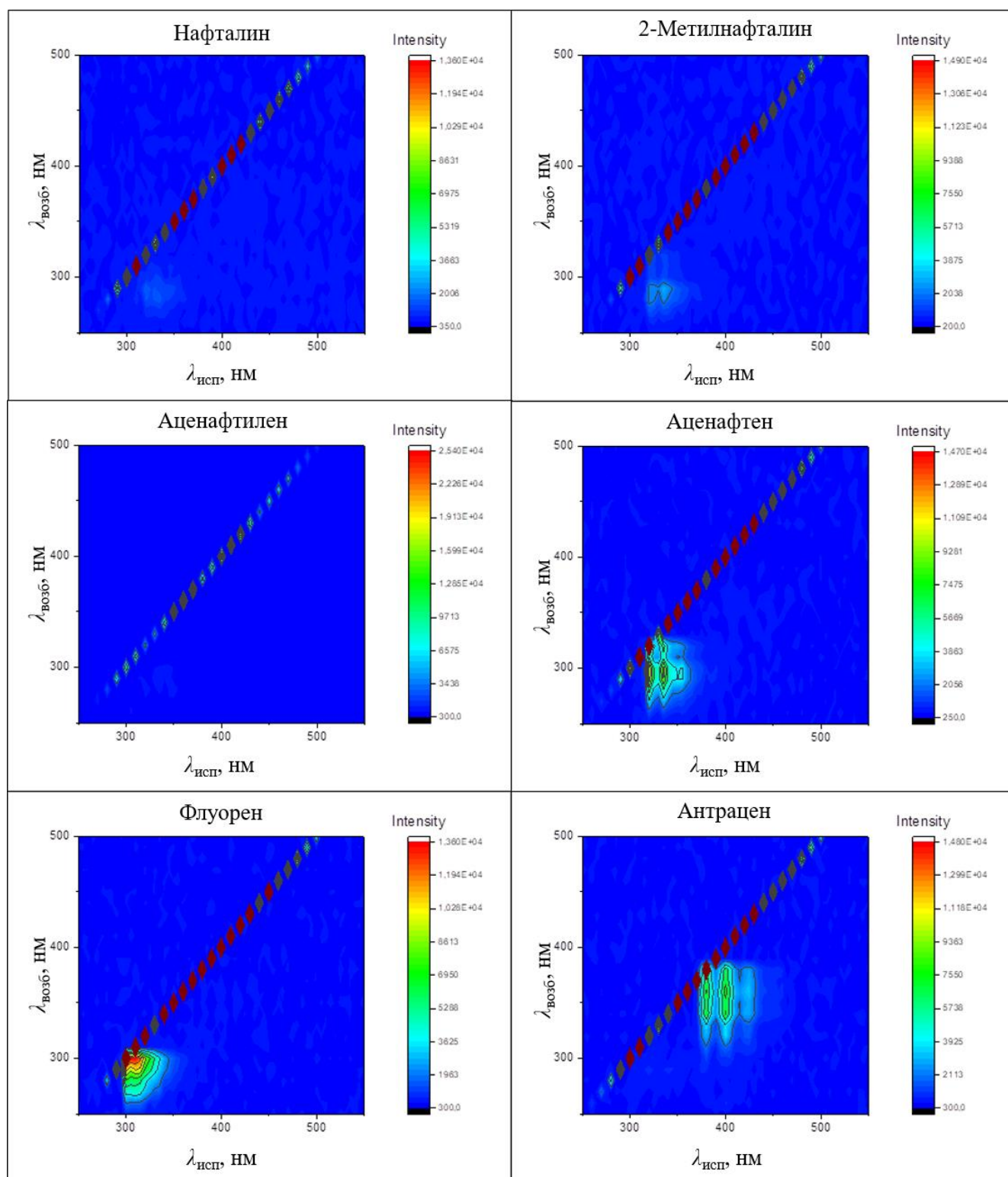


Рис. 57. Спектры возбуждения-испускания приоритетных ПАУ в органическом слое МЭ (3.3% ЦТАБ, 0.8% *n*-гептан; 8.0% *n*-бутанол, 87.9% H₂O). Условия регистрации: интервал длин волн возбуждения и испускания – 200-700 нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 1 нм; $c_{\text{ПАУ}} = 2$ мкг/мл

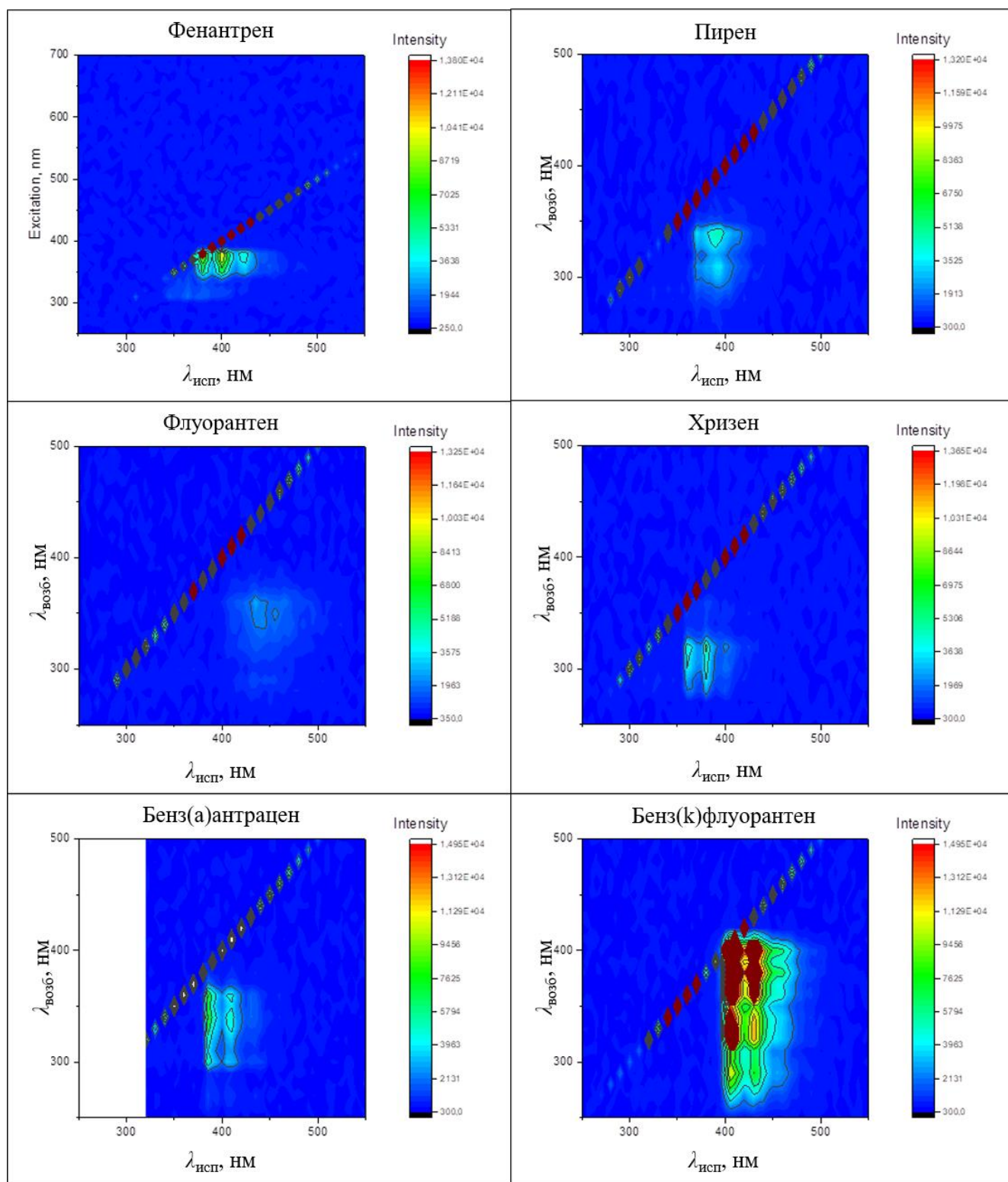


Рис. 58. Спектры возбуждения-испускания приоритетных ПАУ в органическом слое МЭ (3.3% ЦТАБ, 0.8% *n*-гептан; 8.0% *n*-бутанол, 87.9% H₂O). Условия регистрации: интервал длин волн возбуждения и испускания – 200-700 нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 1 нм; $c_{\text{ПАУ}} = 2$ мкг/мл

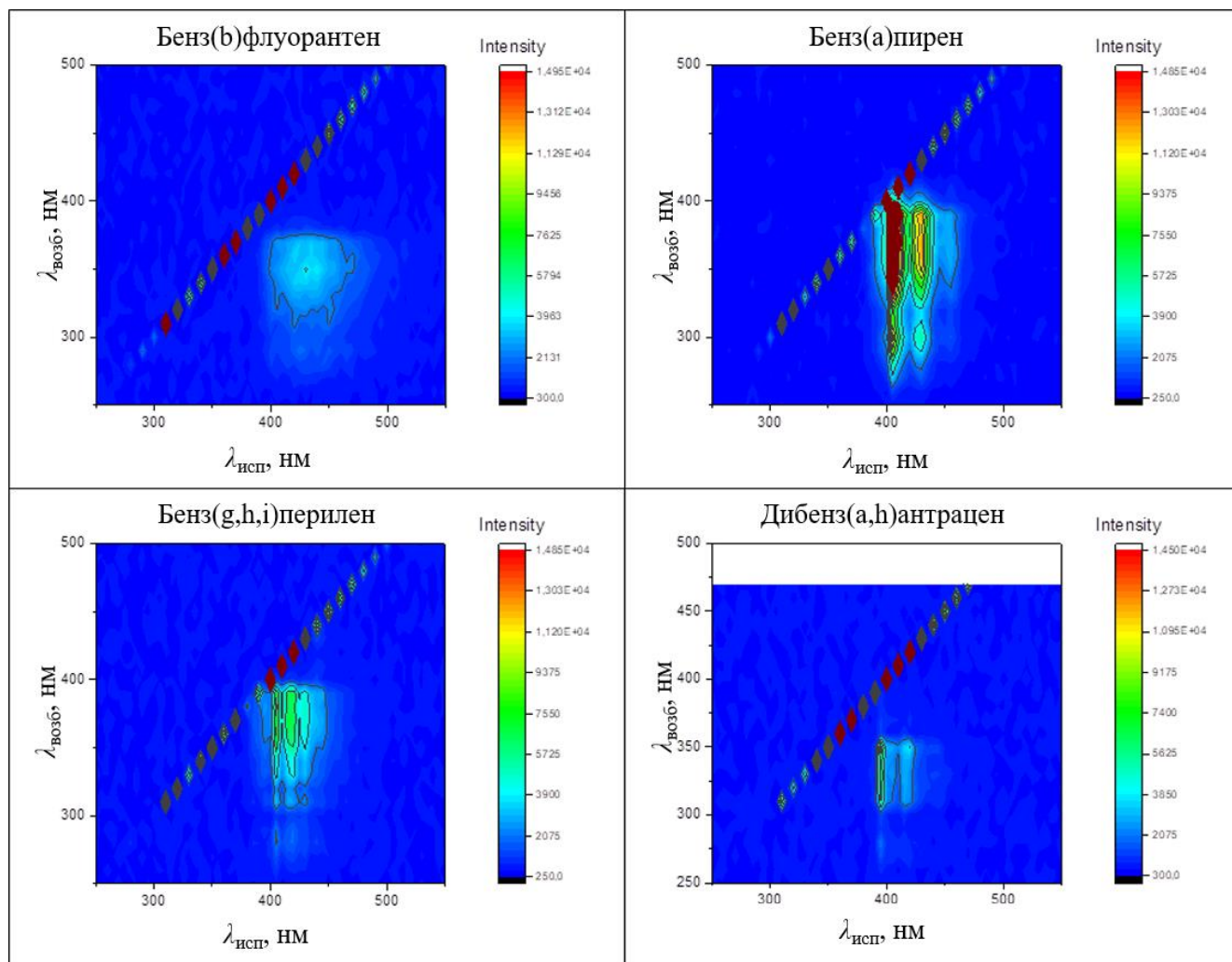


Рис. 59. Спектры возбуждения-испускания приоритетных ПАУ в органическом слое МЭ (3.3% ЦТАБ, 0.8% *n*-гептан; 8.0% *n*-бутанол, 87.9% H₂O). Условия регистрации: интервал длин волн возбуждения и испускания – 200-700 нм, ширина щелей возбуждения и испускания – 1 нм; $c_{\text{ПАУ}} = 2$ мкг/мл

Приложение 2

Таблица 24. Содержание 16 приоритетных ПАУ в образце 18-61 в зависимости от длительности проведения эксперимента (максимальная погрешность определения ПАУ методом ГХ-МС по результатам трех вводов составила 10%)

ПАУ	<i>Время проведения акватермолиза, сутки</i>								
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
	<i>c, мг/кг</i>								
Нафталин	0.8	1,5	0,9	1,9	1,3	1.0	0,8	1,3	0,7
Аценафтилен	5.0	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>
Аценафтен	50	19	13	26	46	1,9	1,2	2,5	10
Флуорен	140	53	26	90	150	6.3	3.5	10	34
Фенантрен	1000	430	160	530	670	42	22	78	190
Антрацен	150	71	61	70	240	24	12	43	65
Флуорантен	120	99	41	120	150	31	15	54	53
Пирен	250	180	150	270	510	120	62	190	200
Бенз(а)антрацен	120	160	170	210	270	260	220	290	120
Хризен	280	300	250	310	350	340	290	350	140
Бенз(б)флуорантен	32	31	35	43	49	53	50	62	20
Бенз(к)флуорантен	21	27	28	38	44	50	43	47	20
Бензо(а)пирен	62	42	110	120	170	190	190	210	72
Дибензо(а, h)антрацен	7.7	8.2	11	13	16	19	19	23	7.1
Индено [1, 2, 3 - cd]пирен	5.9	7.2	8.3	11	17	18	17	20	6.1
Бенз(g,h,i)перилен	180	120	140	190	200	230	220	260	78

Таблица 25. Содержание 16 приоритетных ПАУ в образце 18-61 в зависимости от длительности проведения эксперимента (максимальная погрешность определения ПАУ методом ГХ-МС по результатам трех вводов составила 10%)

ПАУ	<i>Время проведения акватермолиза, сутки</i>								
	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
	<i>c, мг/кг</i>								
Нафталин	< 0.5	1.2	< 0.5	0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Аценафтилен	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>
Аценафтен	3.1	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
Флуорен	22	3.0	5.4	12	1.1	0.9	< 0.2	0,0	0,0
Фенантрен	150	100	120	150	78	98	11	0.4	0,2
Антрацен	7.5	2.4	2.1	3.5	1.7	1.8	0.3	< 0.3	< 0.3
Флуорантен	39	31	36	39	34	45	12	0.3	0.4
Пирен	23	08	0.9	1.3	1.0	2.0	0.3	< 0.2	< 0.2
Бенз(а)антрацен	75	12	13	21	9.8	5.6	5.6	< 0.4	< 0.4
Хризен	93	57	81	77	71	75	26.	< 0.4	0,4
Бенз(б)флуорантен	17	8.7	14	14,0	14	15	5.1	< 1.3	< 1.3
Бенз(к)флуорантен	12	8.4	13	11	12	9.5	3.9	< 1.4	< 1.3
Бензо(а)пирен	36	33	< 3.4	< 3.4	< 3.4	< 3.4	< 3.4	< 3.4	< 3.4
Дибензо(а, h)антрацен	5.2	< 3.7	4.8	3.8	4.0	< 3.7	< 3.7	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>
Индено [1, 2, 3 - cd]пирен	4.2	< 2.3	24	< 2.3	< 2.3	< 2.3	< 2.3	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>
Бенз(г, h, i)перилен	53	3.5	3.6	9.4	2.6	2.4	< 1.7	<i>н/о</i>	< 1.7

Таблица 26. Содержание 16 приоритетных ПАУ в образце 18-61 в зависимости от длительности проведения эксперимента (максимальная погрешность определения ПАУ методом ГХ-МС по результатам трех вводов составила 10%)

[illegible]

Таблица 27. Содержание 16 приоритетных ПАУ в образце 17-62 в зависимости от длительности проведения эксперимента (максимальная погрешность определения ПАУ методом ГХ-МС по результатам трех вводов составила 10%)

ПАУ	<i>Время проведения акватермолиза, сутки</i>								
	<i>0.5</i>	<i>1.0</i>	<i>1.5</i>	<i>2.0</i>	<i>2.5</i>	<i>3.0</i>	<i>3.5</i>	<i>4.0</i>	<i>4.5</i>
	<i>с, мг/кг</i>								
Нафталин	< 0.5	0.9	1.0	1.0	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Аценафтилен	<i>н/о</i>	5.0	4.6	1.7	1.1	< 0.4	< 0.5	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>
Аценафтен	< 1.0	43	50	22	7.3	1.9	< 1.0	< 1.0	< 1.0
Флуорен	0.8	130	160	80	32	26	22	16	0.3
Фенантрен	6.8	680	690	330	130	130	170	170	41
Антрацен	1.7	140	190	110	15	3.7	2.8	3.4	0.9
Флуорантен	1.9	83	110	90	21	24	35	46	15
Пирен	4.2	190	270	200	45	18	5.6	1.4	0.4
Бенз(а)антрацен	14	90	150	140	29	28	29	15	1.1
Хризен	33	160	260	220	44	46	69	91	25
Бенз(б)флуорантен	5.8	20	35	34	6.7	8.5	12	19	5.3
Бенз(к)флуорантен	3.9	17	31	24	4.8	6.3	7.9	9.9	2.9
Бензо(а)пирен	13	51	90	76	14	5.3	< 3.4	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>
Дибензо(а, h)антрацен	< 3.7	7.1	11	9.0	< 3.7	< 3.7	< 3.7	4.3	< 3.7
Индено [1, 2, 3 - cd]пирен	< 2.3	5.0	10	8.2	< 2.3	< 2.3	< 2.3	< 2.3	< 2.3
Бенз(g,h,i)перилен	40	97	170	110	18	22	13	3.9	< 1.7

Таблица 28. Содержание 16 приоритетных ПАУ в образце 17-62 в зависимости от длительности проведения эксперимента (максимальная погрешность определения ПАУ методом ГХ-МС по результатам трех вводов составила 10%)

ПАУ	<i>Время проведения акватермолиза, сутки</i>								
	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
	<i>c, мг/кг</i>								
Нафталин	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Аценафтилен	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>
Аценафтен	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	<i>н/о</i>	< 1.0
Флуорен	0.5	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	<i>н/о</i>	< 0.2
Фенантрен	61	10	7.4	0.5	2.6	1.5	2.5	2.0	8.1
Антрацен	1.4	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	<i>н/о</i>	< 0.3
Флуорантен	28	13	10	3.6	10	6.7	12	0.5	16
Пирен	0.5	0.4	0.2	0.2	6.8	0.6	6.3	0.4	9.7
Бенз(а)антрацен	1.4	3.8	1.4	1.0	7.9	2.5	7.4	< 0.4	6.4
Хризен	51	23	17	8.8	15	11	17	2.8	15
Бенз(б)флуорантен	12	5.0	3.6	2.4	3.1	2.3	3.2	< 1.3	2.7
Бенз(к)флуорантен	6.6	3.7	2.0	< 1.4	2.2	< 1.4	1.7	< 1.4	1.9
Бензо(а)пирен	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>	<i>н/о</i>
Дибензо(а, h)антрацен	< 3.7	< 3.7	< 3.7	< 3.7	< 3.7	< 3.7	< 3.7	< 3.7	< 3.7
Индено [1, 2, 3 - cd]- пирен	< 2.3	< 2.3	< 2.3	< 2.3	< 2.3	< 2.3	< 2.3	< 2.3	< 2.3
Бенз(g,h,i)перилен	< 1.7	< 1.7	< 1.7	< 1.7	3.6	< 1.7	< 1.7	< 1.7	< 1.7

Таблица 29. Содержание 16 приоритетных ПАУ в образце 17-62 в зависимости от длительности проведения эксперимента (максимальная погрешность определения ПАУ методом ГХ-МС по результатам трех вводов составила 10%)

ПАУ	<i>Время проведения акватермолиза, сутки</i>	
	9.5	10.0
	<i>c, мг/кг</i>	
Нафталин	< 0.5	< 0.5
Аценафтилен	<i>n/o</i>	<i>n/o</i>
Аценафтен	< 1.0	< 1.0
Флуорен	< 0.2	< 0.2
Фенантрен	1.5	2.6
Антрацен	< 0.3	<i>n/o</i>
Флуорантен	4.8	7,2
Пирен	0.3	1.1
Бенз(а)антрацен	0.6	1.0
Хризен	3.5	4.6
Бенз(б)флуорантен	< 1.3	< 1.3
Бенз(к)флуорантен	< 1.4	< 1.4
Бензо(а)пирен	<i>n/o</i>	<i>n/o</i>
Дибензо(а, h)антрацен	< 3.7	<i>n/o</i>
Индено [1, 2, 3 - cd]пирен	<i>n/o</i>	<i>n/o</i>
Бенз(g,h,i)перилен	< 1.7	< 1.7