



УДК 543.061

МУЛЬТИПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ САМАРСКОГО РЕГИОНА

А. Л. Лобачев, И. В. Лобачева, Е. В. Ревинская, Н. В. Фомина

Самарский государственный университет
E-mail: lobachev@samsu.ru, nkichimaeva@mail.ru



Среди многочисленных идентификационных задач, которые встают перед химиками-аналитиками ежедневно, в настоящее время наиболее актуальной является задача идентификации материалов природного и синтетического происхождения (установление субъекта загрязнения окружающей среды, установление происхождения и подлинности материала). Идентификация и количественное определение абсолютно всех компонентов реальных объектов принципиально невыполнима из-за отсутствия полного набора стандартных веществ – чистых компонентов смеси. Данное ограничение заставляет искать новые подходы в обработке и использовании полученной химиками-аналитиками информации на основе развития различных безэталонных аналитических методов.

Ключевые слова: идентификация, безэталонные аналитические методы, нефть, нефтепродукты, идентификационные параметры.

Multiparametrical Identification by Oil Tests of the Samara Region

A. L. Lobachev, I. V. Lobacheva,
E. V. Revinskaya, N. V. Fomina

Among numerous identification tasks which rise before chemists-analysts daily, now the most actual is the problem of identification of materials of a natural and synthetic origin (establishment of the subject of environmental pollution, establishment of an origin and authenticity of a material). Identification and quantitative definition of all components of real objects is essentially impracticable in the absence of a totality of standard substances – pure components of a mix. This restriction forces to look for new approaches in processing and use of information received by chemists-analysts on the basis of development of various analytical methods without the reference.

Key words: identification, analytical methods without the reference, oil, oil products, identification parameters.

Введение

На сегодняшний день основным путем решения задачи идентификации материалов является прямой метод, который заключается в проведении полного качественного и количественного определения всех компонентов, входящих в состав исследуемой смеси, и дальнейшего сравнения полученных данных с данными для стандартной смеси.

Однако огромное число известных на сегодняшний день химических соединений и постоянное расширение их круга делает проблему

получения стандартных образцов – чистых веществ, практически неразрешимой. Причиной отсутствия стандартов могут быть их дороговизна, малый срок годности, но чаще всего отсутствие его как такового. В таком случае путем решения задачи идентификации может быть безэталонный аналитический метод – использование интегральной совокупности аналитических сигналов, обработанных с помощью различных статистических методов хемометрии, в основном с применением ЭВМ.

Целью настоящей работы являлось изучение способов идентификации материалов и разработка безэталонного метода идентификации нефти путем использования интегральной совокупности идентификационных параметров, позволяющего преодолеть трудности, связанные с отсутствием стандартных образцов.

Нами решались следующие задачи:

- оценить существующие подходы к идентификации реальных объектов на основе использования безэталонных методов анализа;
- предложить пути расширения возможностей идентификации комбинированием данных, полученных различными аналитическими методами;
- разработать принципы выбора параметров, которые могут лечь в основу идентификации нефти;
- применить разработанную систему для идентификации нефти различных месторождений.

В качестве объекта исследования использованы образцы нефти с различных месторождений Самарской области.

Материал и методы исследования

Нефть является весьма сложным объектом анализа, идентификация которого традиционными методами в целом осложнена отсутствием стандартов – всех чистых индивидуальных компонентов, составляющих нефтяное сырье. В нефтях различных месторождений насчитывается от 1000 до 1200 компонентов.

Продукты переработки нефти – нефтепродукты (НП) – являются одним из самых распро-



страненных объектов анализа [1]. В литературе описано несколько подходов к идентификации материалов на примере нефтепродуктов. В работе [2] излагается теоретический подход в идентификации нефтепродуктов. Основой идентификации является сравнение некоторых активных зон спектров (хроматограмм) образцов НП, выполняемое по двухуровневой схеме. На первом уровне спектры отбраковываются по определенным критериям, формирующим паспорт спектров, на основании которого выявляется множество возможных источников, спектры образцов НП которых близки к спектрам проб, взятых из зон загрязнения. Уточнение источника производится на втором уровне идентификации с помощью методов математической статистики. В результате количественно оцениваются вероятности совпадения хроматограмм проб, взятых из зоны загрязнения и проб НП возможных источников загрязнения [3]. Максимальная величина суммарной погрешности может достигать 20%. Применение методик в практическом случае на примере хроматографической идентификации нефтепродуктов рассмотрено в работах [3, 4].

За рубежом, в основном для контроля загрязнения океана, получил распространение эмпирический метод анализа по спектрам поглощения в инфракрасной области. Выбирают наиболее информативные пики, главным образом в области $700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ инфракрасного спектра и без отнесения к каким-либо структурным группам молекул используют их пиковые интенсивности или площади для характеристики данного образца. Их «нормализуют», т.е. используют не абсолютные значения, а их отношения. Этим методом не устанавливается ни молекулярный состав, ни состав и концентрация структурных групп. Авторы считают, что для определения класса нефтепродуктов достаточно измерять интенсивность четырех пиков в областях $740\text{--}745$, $770\text{--}775$, $830\text{--}835$, $880\text{--}888\text{ см}^{-1}$. Ученые утверждают, что не существует двух образцов нефтепродукта разного происхождения, которые полностью совпадали бы по наличию и интенсивности этих полос [5, 6, 7, 8].

Проведенный анализ литературных источников показал:

– в литературе отсутствуют данные о методах анализа, позволяющих проводить идентификацию нефтей;

– имеющиеся подходы к идентификации материалов, основанные на покомпонентном анализе, применимы только к сравнительно простым материалам, таким как НП, когда воз-

можен подбор условий полного разделения смеси и дальнейшая идентификация индивидуальных компонентов на основе сравнения их сигналов с сигналами стандартов;

– имеющиеся подходы к идентификации материалов, основанные на применении безэталонных методов с использованием различных математических приемов, носят единичный и неорганизованный характер и разработаны для простых материалов отдельных классов.

Таким образом, разработка новых подходов к идентификации, основанных на альтернативных измерениях и математической обработке получаемой информации, применимых для широкого круга сложных объектов, является необходимым и перспективным направлением развития качественного анализа.

В работе проводилось определение стандартных характеристик 3600 проб нефти (ГОСТ Р 51858-2002), отобранных с пяти месторождений. Пробы отбирались в соответствии с ГОСТ 2517-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб». Всего за период январь–декабрь 2011 г. с каждого месторождения было проанализировано по 720 проб нефти. Определяли такие характеристики, как плотность (ареометрически по ГОСТ 3900-85, использовали ареометр для нефти АН соответствующего диапазона), вязкость (вискозиметрически по ГОСТ 33-2000, использовали вискозиметр для непрозрачных жидкостей ВНЖ соответствующего диапазона), фракционный состав (по ГОСТ 2177-99, на аппарате для разгонки нефти и нефтепродуктов DU-4), массовую долю серы (спектроскопически по ГОСТ Р 51947-2002, использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор OXFORD Lab-X-3500), массовую долю органических хлоридов (во фракции, выкипающей до $204\text{ }^{\circ}\text{C}$, потенциметрически по ГОСТ Р 52247-2004, использовали титратор автоматический «Т50М Terminal METTLER TOLEDO»), содержание сероводорода (хроматографически по ГОСТ Р 50802-95, использовали комплекс хроматографический «Хроматэк-Кристалл-5000»), содержание метил- и этилмеркаптанов в сумме (хроматографически по ГОСТ Р 50802-95, использовали комплекс хроматографический «Хроматэк-Кристалл-5000»), массовую концентрацию хлористых солей (титриметрически по ГОСТ 21534-76), массовую долю механических примесей (гравиметрически по ГОСТ 6370-83, взвешивание проводилось на аналитических весах марки «A&D Co.LTD» модель HR-202i). За результат измерения принималось среднее арифметическое значение двух



параллельных определений, удовлетворяющих условиям повторяемости.

Целью являлось изучение возможности использования совокупности стандартных характеристик товарной нефти в качестве набора идентификационных параметров.

Результаты и их обсуждение

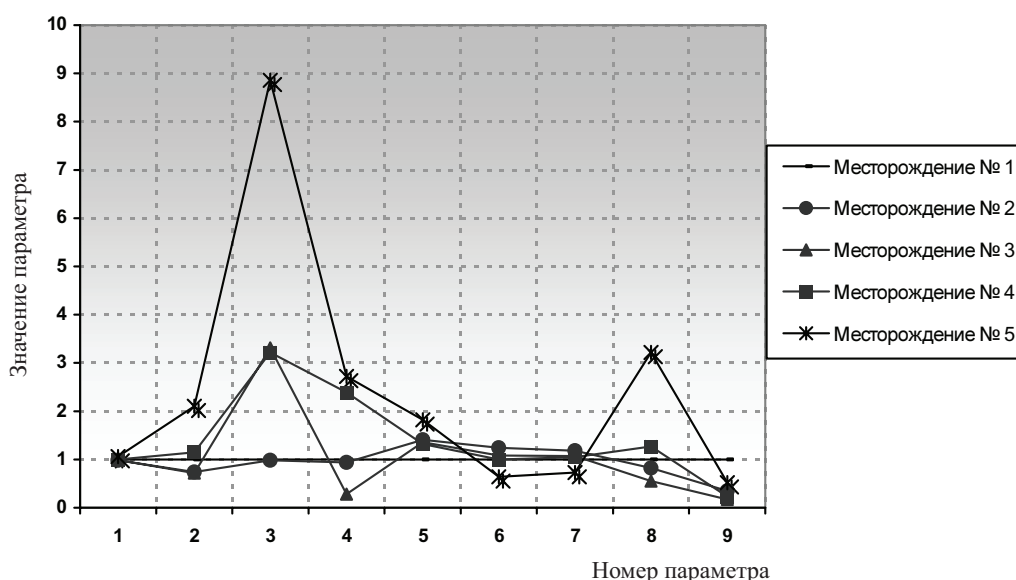
Часть полученных данных приведена в таблице. Для каждого из месторождений имеется индивидуальный набор определяемых в соответствии с нормативными документами характеристик (9 показателей).

Средневзвешенные характеристики проб нефти, отобранных в период январь–декабрь 2011 г.

Параметр	Месторождение				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Плотность при 20 °С, кг/м ³	856,4 ± 0,7	839,1 ± 0,7	848,9 ± 0,7	858,5 ± 0,7	905,3 ± 0,7
Массовая доля серы, %	1,78 ± 0,16	1,32 ± 0,12	1,29 ± 0,12	2,05 ± 0,18	3,73 ± 0,33
Массовая доля сероводорода, млн ⁻¹ (ppm)	49 ± 8	48 ± 8	162 ± 21	158 ± 21	434 ± 21
Массовая доля метил- и этилмеркаптанов, млн ⁻¹ (ppm)	18 ± 4	17 ± 4	5 ± 2	43 ± 8	49 ± 8
Массовая доля органических хлоридов, млн ⁻¹ (ppm)	2,2 ± 1,0	3,1 ± 1,2	3,0 ± 1,2	2,9 ± 1,1	4,0 ± 1,3
Выход фракций, выкипающих до 200 °С, %	25 ± 1	31 ± 1	27 ± 1	25 ± 1	16 ± 1
Выход фракций, выкипающих до 300 °С, %	44 ± 1	52 ± 1	47 ± 1	46 ± 1	32 ± 1
Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	17 ± 4	14 ± 4	10 ± 2	22 ± 4	56 ± 9
Массовая доля механических примесей, %	0,0304 ± 0,007	0,0107 ± 0,007	0,0052 ± 0,007	0,0070 ± 0,007	0,0159 ± 0,007

На рисунке приведен графический вариант представления информации, основанный на построении диаграммы, существенно облегчающий процесс идентификации. Как вид-

но из рисунка, для всех изученных образцов характерен особый, не повторяющийся профиль «зависимости» величина параметра – его номер.



Физико-химические параметры нефтей Самарского региона: * 1 – плотность, кг/м³; 2 – массовая доля серы, %; 3 – массовая доля сероводорода, млн⁻¹ (ppm); 4 – массовая доля меркаптанов, млн⁻¹ (ppm); 5 – массовая доля органических хлоридов, млн⁻¹ (ppm); 6 – выход фракций, выкипающих до 200 °С, %; 7 – выход фракций, выкипающих до 300 °С, %; 8 – массовая концентрация хлористых солей, мг/дм³; 9 – массовая доля механических примесей, %



Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что величины параметров весьма заметно меняются для образцов нефти различных месторождений и достаточно хорошо воспроизводятся для нефти определенного месторождения.

Предлагаемая нами система идентификации нефти дает возможность с высокой степенью надежности определить принадлежность неизвестного образца нефти к тому или иному месторождению.

Список литературы

1. *Вигдергауз М. С.* Некоторые проблемы аналитической химии нефти // Успехи газовой хроматографии. Казань : Изд-во ИОХФ им. Е. А. Арбузова КНАФ СССР, 1982. Вып. 6. С. 3–11.
2. *Вайбель С.* Идентификация органических соединений : пер. с англ. М. : Изд-во иностр. лит., 1957. С. 24–37.
3. *Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Савчук С. А.* Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды с помощью газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 6. С. 592–596.
4. *Никанорова М. Н.* Хроматографическая идентификация следов нефтепродуктов в природных водах с использованием полимерных и кремнеземных носителей : дис. ... канд. хим. наук. СПб., 1997. 116 с.
5. ГОСТ 38.011378-85. Охрана природы. Гидросфера. Определение содержания нефтепродуктов в сточных водах методом инфракрасной спектрофотометрии. М., 1985. 14 с.
6. *Бродский Е. С.* Масс-спектрометрический анализ углеводородов и гетероатомных соединений нефти // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. М. : Наука, 1985. 218 с.
7. *Мильман Б. Л.* Развитие новых подходов к масс-спектрометрической и хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. СПб., 2006.
8. *Вершинин В. И., Дерендяев Б. Г., Лебедев К. С.* Компьютерная идентификация органических соединений. М. : Академкнига, 2002. С. 111–117.