

УДК 543.544

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОДНОВРЕМЕННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МАЛЬТЕНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

В.В. Левкина\*, Е.С. Петрук, М.В. Попик, А.В. Пирогов, О.А. Шпигун

*(химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии; \*e-mail: jugora@mail.ru)*

Показана возможность использования микроэмульсий в качестве экстрагентов при извлечении химических маркеров из образцов нефти с последующим их концентрированием путем разложения микроэмульсий и дальнейшим определением методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием компонентов нефти. Компоненты нефти в силу своей гидрофобности переходят в органическую фазу после расслаивания микроэмульсий и концентрируются за счет уменьшения объема одной из фаз. Показано, что с увеличением концентрации осадителя увеличивается степень концентрирования химических маркеров (достигает 8–10), а сам метод характеризуется низкими пределами обнаружения, хорошей селективностью и воспроизводимостью.

**Ключевые слова:** микроэмульсия, додецилсульфат натрия, газовая хроматография, химические маркеры нефти, концентрирование.

Микроэмульсии представляют собой жидкие наноструктурированные системы, характеризующиеся термодинамической стабильностью и высокой динамичностью. Они состоят из отдельных доменов воды и масла, стабилизированных монослоем ПАВ. В настоящее время микроэмульсии активно используются в различных областях науки [1, 2]. Они обладают высокой солюбилизационной емкостью как для гидрофобных, так и для гидрофильных соединений, а также низким значением межфазного натяжения на границе водной и масляной фаз, что может быть использовано в аналитической химии при анализе известных и потенциальных химических маркеров различных образцов нефти. Эти уникальные свойства микроэмульсий обеспечиваются в основном дифильным строением присутствующего ПАВ [3].

Одним из наиболее часто используемых ПАВ является додецилсульфат натрия (ДДСН), обладающий оптимальным гидрофильно-липофильным балансом и не очень высоким значением точки Крафта (16–21 °С), он экологически безопасен, подвергается быстрому и почти полному разложению [1].

В настоящей работе предложено использовать микроэмульсию на основе ДДСН в качестве ПАВ при определении химических маркеров в образцах нефти.

Нефть представляет собой сложную многокомпонентную систему, поэтому ее анализ представляет собой достаточно трудоемкий процесс. Выявление химических маркеров является приоритетной задачей для идентификации месторождений углеводородов и оценки их категорической зрелости [4]. Однако большинство подходов химического анализа предполагает выявление группового состава без расшифровки конкретных химических структур. Многие маркеры при этом остаются неизученными, а те соединения или производные индексы, считавшиеся маркерами, таковыми на самом деле не являются [5, 6]. Большинство существующих методик анализа химических маркеров нефти требует длительной пробоподготовки: на первом этапе происходит отделение смолисто-асфальтовых веществ, за которым следует дальнейшее, по возможности более узкое, фракционирование, которое производится дробным осаждением или дробной экстракцией, препаративной хроматографией, перегонкой в глубоком вакууме, термодиффузией и др. Данные методы характеризуются многостадийностью, большим расходом реактивов и сложностью выполнения [4, 7, 8].

Цель данной работы – использование микроэмульсий на основе ДДСН в качестве экстрагентов с последующим их разложением с помощью хлорида кальция и одновременным концентри-

рованием в органической фазе при определении химических маркеров в нефти для идентификации месторождений углеводородов. При этом сокращается общее время анализа, увеличивается степень концентрирования углеводородов нефти и чувствительность используемого метода.

### Экспериментальная часть

**Приборы и материалы.** В ходе работы использовали следующие реактивы: додецилсульфат натрия (ДДСН, «Panreac», Испания, массовая доля основного вещества не менее 85%), бутанол-1 («Panreac AppliChem», Германия, не менее 99,9%), *n*-гексан («Panreac AppliChem», Германия, более 95%), хлорид натрия («Panreac», Испания, более 99%), хлорид кальция («Компонент-Реактив», Россия, «ч.д.а.»), деионизованная вода с сопротивлением не менее 18,2 МОм («Millipore», США), кальций азотнокислый 4-водный («Лабтех», Россия, «х.ч.»), соляная кислота («Сигма Тек», Россия, «ос.ч.»), образцы нефти.

Для определения углеводородов нефти использовали газовый хроматограф «Agilent 7890В», снабженный автоматическим устройством ввода пробы «Agilent Autosampler 7693», масс-спектрометром «Agilent 5977А MSD» («Agilent Technologies», США). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения MassHunter («Agilent Technologies», США). Для отбора аликвот использовали автоматические дозаторы с диапазонами установки отбираемого объема в интервалах 10–100, 20–200, 100–1000, 1000–5000 мкл соответственно (предел допустимой относительной погрешности измерения не более ±5%, «LABMATE», Польша). Взвешивание точных навесок проводили на весах «ExplorerPro» («OhausCorporation», США), точность которых составляла 0,0001 г. Для центрифугирования образцов использовали центрифугу «СМ-50» («Elmi», Латвия). Для проведения ультразвуковой жидкостной экстракции применяли ультразвуковую ванну УЗВ (ПКФ «Сапфир», Россия). Для ГХ-анализа применяли колонку «HP-5MS» (30 м × 250 мкм × 0,25 мкм) («Agilent Technologies», США). Для определения концентрации додецилсульфата натрия в водном растворе использовали сканирующий спектрофотометр «UVmini-1240» («Shimadzu», Япония). Для отделения асфальтенов применяли фильтр «Синяя лента» ( $d = 10$  см, ООО «Мелиор», Россия).

**Приготовление микроэмульсии.** В работе использовали микроэмульсию прямого типа состава (мас.%) ДДСН:*n*-гексан:*n*-бутанол:вода (3:3:8:86). К навеске ДДСН добавляли точно измеренное количество воды и помещали в ультразвуковую баню до полного растворения. Затем вводили необходимое количество *n*-гексана и спирта и снова перемешивали в ультразвуковой бане до образования микроэмульсии (~5 мин).

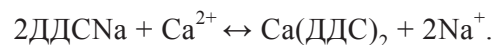
**Условия ГХ/МС-анализа.** В ходе работы использовали колонку HP-5MS (30 м × 250 мкм × 0,25 мкм), подвижная фаза – гелий, скорость потока элюента 1 мл/мин. Объем вводимой пробы 1 мкл. Температурный градиент: 60 °С (3 мин), с 60 до 300 °С со скоростью 20 °С в 1 мин, 300 °С (10 мин). Температура источника 230 °С.

**Пробоподготовка образцов нефти.** Навеску нефти массой 0,1169 г помещали в бюкс и добавляли 40-кратный избыток гексана, полученную смесь оставляли в темном месте на сутки. Затем раствор пропускали через фильтр «Синяя лента» и после испарения гексана взвешивали сухой остаток, который представлял собой мальтены. Таким образом проводили отделение асфальтенов.

Полученные мальтены растворяли в 30 мл микроэмульсии состава (мас.%) ДДСН:*n*-гексан:*n*-бутанол:вода (3:3:8:86) и помещали в ультразвуковую ванну на 10 мин. Для расслаивания микроэмульсии к смеси добавляли избыток (по отношению к ДДСН) сухого хлорида кальция и помещали в ультразвуковую баню на 5 мин для осаждения ДДСН и расслоения микроэмульсии. После чего отбирали органическую фазу и центрифугировали при 16 000 об/мин в течение 3 мин. Затем отбирали надосадочную жидкость и проводили дальнейшее хроматографическое определение методом ГХ/МС.

### Результаты и их обсуждение

Взаимодействие ДДСН с солями кальция происходит в соответствии со следующим стехиометрическим равновесием:



Для осаждения ДДСН использовали различные соли кальция. Обнаружено, что при использовании хлорида и нитрата микроэмульсии расслаиваются одинаково, поэтому выбрали хлорид кальция в силу его большей доступности и дешевизны.

Для определения количества ионов кальция, необходимого для расслаивания микроэмульсии, к определенному количеству микроэмульсии добавляли разные избытки хлорида кальция (2-, 3-, 5-, 8- и 10-кратные избытки по отношению к ДДСН) (рис. 1).

Расслаивание проводили путем добавления избытка сухого хлорида кальция, потому что при добавлении избытка водного раствора этой же соли не наблюдали осаждения солей ДДСН и расслаивания микроэмульсии на две несмешивающиеся фазы. Скорее всего это происходит вследствие образования участков пересыщения, выступающих в роли зародышей, на которых происходит дальнейший рост осадка  $\text{Ca}(\text{ДДС})_2$ .

Видно, что в случае добавления к микроэмульсии 2- и 3-кратных избытков хлорида кальция по отношению к ДДСН расслаивания не наблюдается. В пробирке № 3 образуется нестабильная двухфазная система, и только при 8- и 10-кратных избытках (пробирки № 4 и № 5 соответственно) начинается расслаивание микроэмульсии и образование двух несмешивающихся фаз. Однако отношение объемов водной и органической фаз выше при 10-кратном избытке, что говорит о возможности достижения больших коэффициентов концентрирования при использовании микроэмульсии для экстракции химических маркеров из нефти. Большую роль в наблюдаемом явлении играют полярные органические соединения (алифатические спирты), присутствующие в составе микроэмульсии. Они мешают осаждению молекул ДДСН при добавлении хлорида кальция за счет собственной сольubilизации в мицеллах ДДСН [1]. С увеличением концентрации хлорида кальция уменьшается

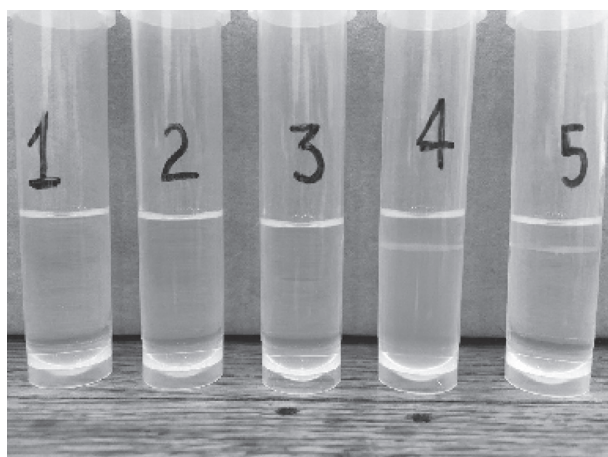


Рис. 1. Микроэмульсия состава (мас.%) ДДСН:*n*-гексан:*n*-бутанол:вода (3:3:8:86) после добавления хлорида кальция разной концентрации (М): 1 – 0,1; 2 – 0,16; 3 – 0,26; 4 – 0,42; 5 – 0,52

сольubilизация ПАВ, при этом увеличивается коэффициент концентрирования [9]. Поэтому в дальнейшей работе использовали 10-кратный избыток хлорида кальция.

Полноту осаждения ПАВ в органическом слое после расслоения микроэмульсий при добавлении избытка хлорида кальция определяли спектрофотометрически. Метод основан на образовании в щелочной среде ионных пар ДДСН с метиленовым синим, экстракции этих ионных пар хлороформом с последующей обработкой полученного экстракта кислотой для устранения мешающих факторов и измерении оптической плотности полученного экстракта при длине волны 650 нм [7]. По результатам эксперимента было обнаружено, что при добавлении 10-кратного избытка хлорида кальция по отношению к ДДСН, концентрация ПАВ оказалась меньше предела обнаружения (0,025 мкг/л), установленного используемой методикой.

Распределение ДДСН между водой и гексаном определяли в соответствии с методикой [10]. Точную навеску ПАВ растворяли в необходимом количестве деионизованной воды и выдерживали в ультразвуковой ванне до его полного растворения. К полученному раствору добавляли определенное количество гексана и тщательно перемешивали. Из образовавшейся двухфазной системы отбирали органический слой.

Спектроскопическим методом была определена степень перехода додецилсульфата натрия в органическую фазу после экстракции. Показано, что масса ДДСН в масляном слое составила  $3,2 \cdot 10^{-5}$  г, что значительно ниже критической концентрации мицеллообразования, а степень удаления, рассчитанная как отношение массы ДДСН в масляной фазе к общей массе ДДСН в пробе, составила 0,02%. Это свидетельствует о том, что если в органической фазе после разрушения микроэмульсии и остаются примеси ДДСН, то они существуют в виде отдельных молекул, не способных к агрегации.

Дальнейший анализ проводили методом ГХ/МС, которому предшествовала экстракция углеводородов нефти с помощью микроэмульсии. На рис. 2 представлена хроматограмма образца нефти.

Для проверки правильности предложенного подхода параллельно проводили определение мальтенов нефти, растворенных в гексане (рис. 2). Степень концентрирования рассчитывали как отношение площади пика при экстракции химических маркеров нефти микроэмульсией с последующим ее расслоением и анализом мас-

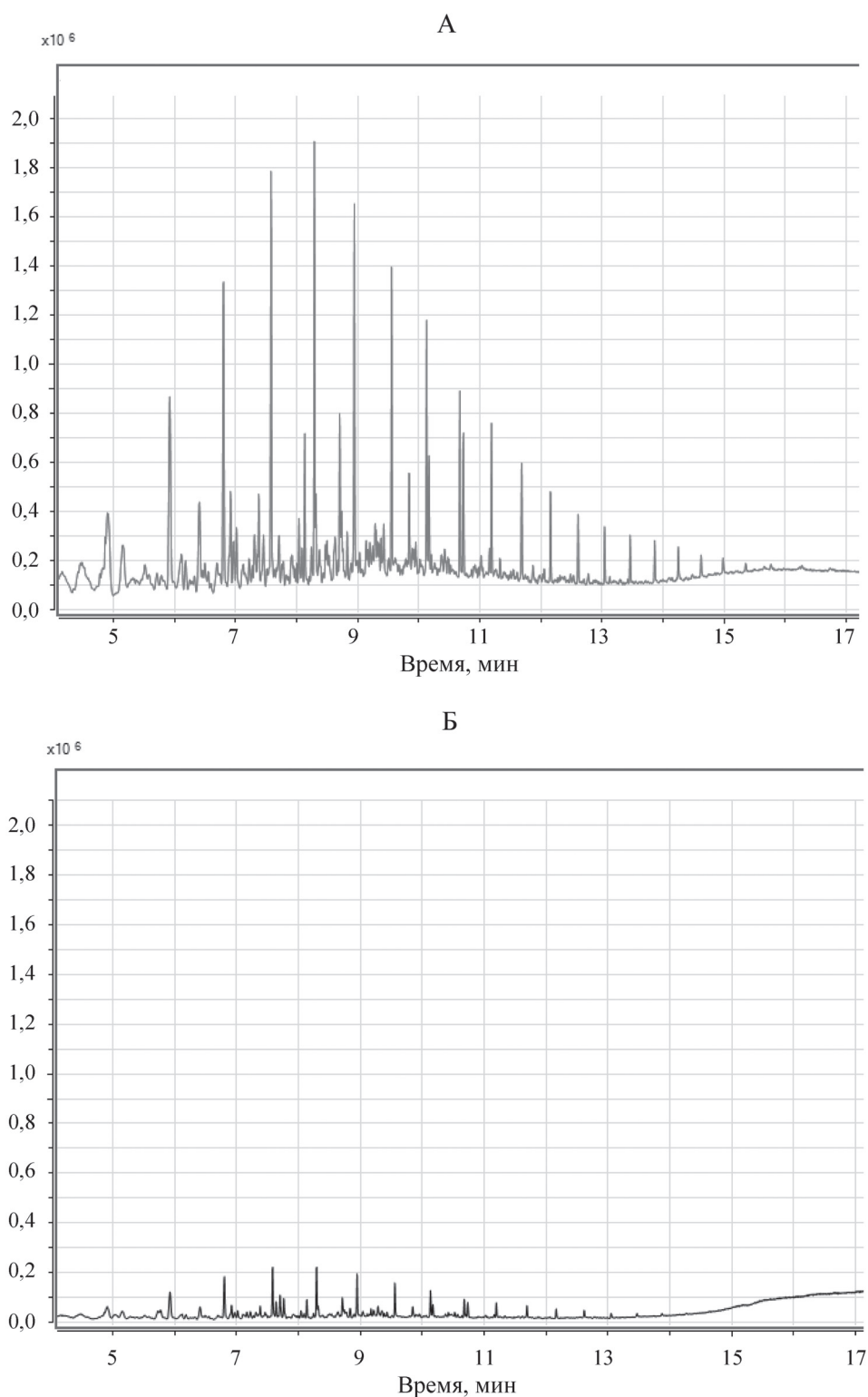


Рис. 2. Хроматограмма мальтенов, полученная методом ГХ-МС: А – после экстракции микроэмульсией; Б – после растворения в гексане. Колонка HP-5MS (30 м × 250 мкм × 0,25 мкм), подвижная фаза – гелий, скорость потока элюента 1 мл/мин. Объем вводимой пробы 1 мкл. Температурный градиент: 60 °С (3 мин), с 60 до 300 °С со скоростью 20 °С /мин, 300 °С (10 мин). Температура источника 230 °С

ляной фазы к площади пика, полученного при экстракции гексаном. При использовании предложенной микроэмульсии коэффициент концентрирования мальтенов близок к теоретическому и равен 8–10.

Таким образом, предложено использование микроэмульсий для извлечения известных и потенциальных химических маркеров нефти и их концентрированием в органической фазе при разрушении микроэмульсий с последую-

шим газохроматографическим определением с масс-спектрометрическим детектированием. Коэффициент концентрирования при ис-

пользовании микроэмульсии состава (мас.%) ДДСН:*n*-гексан:*n*-бутанол:вода (3:3:8:86) достигает 8–10.

Работа выполнена при финансированной поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10079).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Логонова Л.П., Галат М.Н., Яковлева Е.Ю.* // Вісник Харківського національного університету. Хімія. 2007. Вип. 15(38). № 770. С. 109.
2. *Толмачева Н.Г., Пирогов А.В., Шпигун О.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2017. Т. 58. № 2. С. 83.
3. *Вережников В.Н.* // Учебно-методическое пособие для вузов. Воронеж, 2008. С. 74.
4. *Козлова Е.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А., Балушкина Н.С., Пронина Н.В., Полудеткина Е.Н., Костенко О.В., Юрченко А.Ю., Борисов Р.С., Бычков А.Ю., Калмыков А.Г., Хамидуллин Р.А., Стрельцова Е.Д.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2015. № 5. С. 44.
5. *Wang Z., Stout S.A.* // Academic press. 2016. P. 123.
6. *Mulabagal V., Yin F., John G.F., Hayworth J.S., Clement T.P.* // Marine Pollution Bulletin. 2013. Vol. 70. P. 147.
7. ГОСТ 32269-2013 Битумы нефтяные. Метод разделения на четыре фракции.
8. ГОСТ 11011-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения фракционного состава в аппарате АРН-2.
9. *Baviere M., Bazin B., Aude R.* // J. Colloid Interface Sci. 1983. Vol. 92. №. 2. P. 580.
10. ГОСТ 31857-2012 Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ.

Поступила в редакцию 18.06.17

### THE USE OF MICROEMULSIONS FOR THE EXTRACTION AND SIMULTANEOUS PRE-CONCENTRATION OF MALTENES AS POTENTIAL CHEMICAL MARKERS TO IDENTIFICATE HYDROCARBON DEPOSITS

V.V. Levkina\*, E.S. Petruk, M.V. Popik, A.V. Pirogov, O.A. Shpigun

(*M.V. Lomonosov Moscow State University, Division of Analytical Chemistry;*

*\*e-mail: jugora@mail.ru*)

**Microemulsions as extractants in the analysis of oil chemical markers with following decomposition of microemulsions were used for GC-MS determination of oil components. Due to of its hydrophobicity, oil components migrate into the organic phase after the decomposition of microemulsions and pre-concentrate due to the volume reduction of organic phase. It is shown that as the concentration of the precipitant increases, the coefficient of pre-concentration of chemical markers increases (up to 8-10 times). The proposed technique itself is characterized by low detection limits, good selectivity and reproducibility.**

**Key words:** microemulsion, sodium dodecyl sulphate, gas chromatography, oil chemical markers, pre-concentration.

**Сведения об авторах:** *Левкина Валентина Владимировна* – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (jugora@mail.ru), *Петрук Екатерина Сергеевна* – студентка кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (ekaterina-petruk@yandex.ru); *Попик Михаил Васильевич* – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (popik@phys.chem.msu.ru); *Пирогов Андрей Владимирович* – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор, докт. хим. наук (pirogov@analyt.chem.msu.ru); *Шпигун Олег Алексеевич* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, чл.-корр. РАН, доктор хим. наук (shpiguno@yandex.ru).