Давидюк Богдан (10 класс)

«Разработка маркеров для нефти»

Работа заняла I место на Всероссийской конференции «Национальное достояние России» (Национальная система развития творческой молодежи «Интеграция», г. Москва) в секции «Химия», а также получила диплом лауреата очного этапа Областного конкурса «Взлёт» исследовательских проектов учащихся образовательных организаций Самарской области

Научный руководитель: аспирант кафедры неорганической химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, преподаватель химии Лицея № 1 «Спутник» Маринчев Сергей Сергеевич

Научный консультант: кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и хроматографии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева Копытин Кирилл Александрович

Введение

Многие страны, добывающие нефть и производящие нефтепродукты, сталкиваются с проблемами их хищения при транспортировке и хранении, а также производства контрафактной продукции под известными марками. Существуют различные способы защиты от хищений, подделок и разбавления продуктов. Наиболее популярна химическая маркировка – добавление метящего вещества (маркера), для придания продукту свойства уникальности и возможности его обособленной идентификации, что позволяет доказать принадлежность продукта потерпевшей стороне, факт фальсификации, контрафактного производства, либо разбавления продукта. Маркеры нефти и нефтепродуктов – это не присутствующие в нефти и нефтепродуктах инертные и безопасные химические вещества, которые добавляются в нефть или нефтепродукты в очень малых количествах (от 1 до 10 ppm) и идентифицируются в них подходящими химическими, физическими и физико-химическими методами анализа.

За рубежом и в России химическая маркировка нефти и нефтепродуктов является востребованной технологией, интерес к которой в настоящее время неуклонно возрастает. Причем если раньше речь в основном шла о маркировке бензинов, дизельного топлива или других светлых нефтепродуктов, то теперь компании заботит маркировка непосредственно нефти.

Таким образом, в мире наблюдается устойчивый рост спроса на химические маркеры. Доступные на рынке решения сильно разнятся по соотношению цены и качества. Наиболее дешевы, но и наименее надежны

цветовые маркеры для топлива – преступники легко справляются с ними. Крайне дороги, сложны в анализе, но гарантируют практически 100% идентификацию продукта в любых условиях ДНК-маркеры. Среднюю стоимость при высокой надежности имеют спектральные маркеры, но даже они нередко не находят массового применения ввиду высокой общей стоимости использования.

Актуальность работы связана с поиском новых дешевых маркеров, а также разработкой отечественных перспективных решений по их использованию.

Объект исследования: маркеры нефти и нефтепродуктов.

Предмет исследования: методика определения маркеров в нефти и нефтепродуктах.

Гипотеза: возможно разработать решение по маркировке нефти и нефтепродуктов с помощью химических маркеров.

Целью работы является разработка доступного решения по маркировке нефти с помощью химических веществ, определяемых газохроматографическим методом.

Задачами данной работы являлись:

1. Обзор научно-технической литературы по тематике исследования.
2. Подбор веществ претендентов, способных выступать в качестве маркеров.
3. Разработка методики извлечения маркеров из нефти.
4. Выбор условий проведения качественного газохроматографического анализа маркеров.

Научная новизна: подобраны вещества, потенциально способные использоваться в качестве маркирующих агентов, разработана методика маркировки сырой и товарной нефти с использованием композиции нескольких маркеров, что позволяет создавать своеобразный штрихкод продукта.

Практическая ценность: методические указания по использованию маркеров для транспортируемой нефти. Использование композиции нескольких маркеров позволяет расширить области учета логистической информации. Так, с помощью маркеров можно обозначить: источник происхождения топлива, пункт назначения поставки, принадлежность топлива определенному производителю, дату производства и другие данные и показатели.

1. Обзор литературы по проблеме

1.1. Основные виды маркеров нефти

Для эффективного использования маркеры нефти и нефтепродуктов должны отвечать ряду критериев:

- возможность фиксирования в нефти и нефтепродуктах с высокой степенью точности;
- отсутствие коррозионной активности;
- растворимость в углеводородных растворителях;
- сохранение своих физико-химических свойств при хранении, достаточная продолжительность присутствия в маркируемом продукте;
- стойкость к выщелачиванию из нефтепродуктов нейтральной водой или водой, обладающей сильнокислой или сильнощелочной реакцией;
- химическая инертность, позволяющая исключить исчезновение окраски или флуоресценции при взаимодействии с другими добавками, содержащимися в нефтепродуктах, или с водой;
- химическая инертность по отношению к природным соединениям, уже содержащимся в нефтепродуктах;
- безопасность для персонала, экологическая безопасность, исключающая загрязнение окружающей среды, промысловых и сточных вод токсичными соединениями.

Маркеры нефти и нефтепродуктов можно разделить на два больших класса – естественные и искусственные. К естественным относятся маркеры, основанные на особенностях химического состава самой нефти. Например, нефти с большим содержанием насыщенных углеводородов определенного строения, ароматических углеводородов или серосодержащих соединений. Проводя групповые экспрессные определения этих классов органических соединений, осуществляют маркировку нефти.

Искусственные маркеры можно разделить на радиоактивные и нерадиоактивные.

Существенным достоинством радиоактивных маркеров является высокая чувствительность и точность методов регистрации меченого компонента. Среди радиоактивных маркеров особого внимания заслуживают тритий и радон [1]. Основным недостатком радиоактивных маркеров является их радиационная опасность.

Нерадиоактивные маркеры, используемые в нефтяной промышленности, могут быть, как окрашенными, так и бесцветными (невидимыми). Например, такие продукты, как дизельное топливо, бензин и печное топливо часто содержат видимые маркирующие соединения (красители) или компаунды [2-4], которые указывают на назначение, цену или торговое название продукта (рис. 1).

Рисунок 1 – Неэтилированный бензин, подкрашенный разными топливными маркерами

Обычно подобные маркеры используются для идентификации топлива, отпускаемого государством по льготным ценам, топлива, которое поступает на продажу по полной цене, и идентификации топлива в фискальных целях (например, для наглядного отличия самолетного и автомобильного топлива, облагающихся разными налоговыми ставками). Кроме того, топливные красители позволяют осуществлять визуальный контроль качества топлива, например, маркировка бензина, соответствующего стандартам ЕВРО, служит для идентификации топлива при хранении на нефтяных терминалах, а также применяются для непрерывного контроля транспортировки топлива. При различных дозировках топливных красителей можно добиться получения практически любой цветовой гаммы, что позволяет компании-производителю топлива окрасить свой продукт в «фирменный цвет», тем самым защитить качество.

В настоящее время наибольшее распространение получили четыре основных цвета топливных красителя: красный, синий, зеленый, жёлтый. При маркировке доля красителя в окрашенном нефтепродукте варьируется в пределах от нескольких единиц ppm (грамм на тонну топлива) до нескольких сотен ppm в зависимости от природы красящего вещества.

Чаще всего для окрашивания нефтепродуктов используется технология, которая подразумевает добавление жидкого красителя в топливо, что позволяет достигать полного растворения красящего вещества. Однако все еще остается несколько заводов в мире, которые из-за более низкой стоимости по-прежнему используют порошковые красители. Подобный подход содержит ряд существенных проблем в производственном процессе, а кроме того, представляет опасность для здоровья.

Цветовые маркеры хорошо известны специалистам в данной области техники, однако присущие им недостатки существенно ограничивают их эффективность. Например, некоторые из них утрачивают со временем свои цветовые свойства, в результате чего значительно затрудняется их детектирование при длительном хранении. Кроме того, реактивы, используемые для получения цвета маркера, часто трудно приготовить. Более того, некоторые маркирующие агенты разрушаются в воде. Это приводит к тому, что такие маркеры теряют свою эффективность при хранении в емкостях, доступных для попадания в них воды.

Невидимые маркеры можно условно разделить на три группы:
– проявляются в топливе путем добавления специального реагента;
– определяются в топливе с помощью специальной аппаратуры;
– ДНК маркеры.

1.1.1. Маркеры, определяемые химическими методами

Маркеры, относящиеся к первой группе, экстрагируют из нефтепродукта после проявления с помощью специально подобранного реактива [5]. Например, известна композиция, включающая нефтепродукт и определяемое количество маркера, выбранного из группы, образованной 2-амино-1,4-дигидроксиантрахинонами [6]. В указанном источнике описаны также способ маркировки нефтепродукта путем добавления определяемого количества маркера и способ идентификации нефтепродукта, содержащего маркер, путем добавления проявляющего реактива и экстракции указанного маркера в экстрагирующую среду. Как и в случае многих других известных маркеров, присутствие маркера определяется по изменению цвета маркируемой жидкости. По этой причине чувствительность известного способа идентификации ограничена: как отмечается в указанном патенте США, минимальная обнаруживаемая концентрация известного маркера обычно составляет не менее 1-10 ppm.

К первой группе также относятся соединения, обычно называемые гидроксифталеинами. Некоторые из них широко используются в качестве визуальных индикаторов pH в сфере лабораторной кислотно-основной титрометрии. Некоторые соединения были также рекомендованы как подходящие для определенных биомедицинских применений, однако их использование в качестве маркеров для топлив на основе нефтепродуктов и добавок к ним является уникальным. Это изобретение обеспечивает создание маркирующих растворов, которые невидимы в жидких продуктах на базе нефти при эффективном уровне концентрации, но приобретают отличительный цвет, будучи экстрагированы из соответствующего продукта с помощью соответствующего проявляющего реактива. В эту группу можно также отнести способ, основанный на использовании гидроксилсодержащих производных ароматического ряда, в которых гидроксильная группа соединена непосредственно с ароматическим ядром (соединения из ряда резорцина, 4-гексилрезорцина или β-нафтола) [7]. Экстракция и

концентрирование заключается в использовании 2%-ного водного раствора соды Na_2CO_3, а проявление осуществляется за счет добавления водного раствора диазоля синего С.

Реактивы, используемые для проявления цвета, сами по себе удобны в обращении и при их утилизации. Эти вещества обладают повышенной растворимостью в топливах на базе нефти и пониженной растворимостью в нейтральной воде. Представляется, что эти преимущества обусловлены присутствием в маркерах согласно настоящему изобретению алкильной или алкоксильной группы, смежной с гидроксильной группой, способной к ионизации [8].

1.1.2. Маркеры, определяемые физико-химическими методами

Ко второй группе относятся маркеры, наличие которых определяют с помощью различных физико-химических методов, например жидкостной и газовой хроматографии или специализированных детектирующих устройств. Подобные маркеры, а также детектирующие устройства для их обнаружения успешно выпускает концерн BASF [9], являющаяся одним из лидеров мировой химической промышленности.

К примеру, уже запатентованы маркеры, состоящие из н-алканов C_{16}-C_{26} или их смесей. Таким образом, можно маркировать химические вещества или их смеси, дизельное топливо, керосин, парафины различных марок, вазелины, антикоррозионные составы, косметические или лекарственные препараты и т.д. Обнаружение и однозначная идентификация химического маркера проводится с использованием газожидкостной хроматографии (ГЖХ) или хромато-масс-спектрометрии. Алканы, содержащие 15 и меньшее количество атомов углерода не используются в качестве химического маркера, т.к. они являются жидкими при нормальных условиях, легко улетучиваются при использовании и содержатся в значительных количествах в нефтепродуктах с температурами кипения до 300°С. А алканы, содержащие 27 и более атомов углерода, являются труднодоступными и дорогостоящими веществами. Введение большего количества указанных углеводородов в качестве химического маркера увеличивает количество аномальных пиков на хроматограмме, что повышает достоверность определения маркированных веществ, материалов и изделий. Количество вариантов маркировок зависит от числа индивидуальных алканов в химическом маркере [10].

Маркеры, обладающие интенсивной флуоресценцией, также относятся ко второму классу маркеров. Обладающие интенсивной флуоресценцией полиуретановые компаунды представляют собой специфические маркеры для идентификации источников компонентов сырья в жидкостях, жидких смесях и твердых композициях [11].

Различные пигменты и красители применяются для аутентификации состава и/или источника жидкостей и пластмассовых изделий. В некоторых случаях предпочтительно использовать маркер или метку, которая не видна для человеческого глаза, чтобы не происходило наложение на цвет материала

или для того, чтобы исключить обнаружение добавки. В таких случаях может оказаться желательным использование компаундов-маркеров, содержащих флуорофоры, периновые красители, белофоры различных марок, производные кумарина или 1,3,5-трифенилпиразолина [12]. Все они флуоресцируют или испускают излучение в ультрафиолетовой или инфракрасной области после активации соответствующим источником света.

Специалисты предпринимали целый ряд попыток получения приемлемых флуоресцентных маркеров для применения в нефтяной промышленности. Например, Smith в патенте США № 5498808 предлагает использовать для нефтепродуктов бесцветные флуоресцентные маркеры, которые основаны на этерифицированных производных ксантена, таких как флуоресцеин. Одним недостатком маркеров, предложенных Smith, является то, что топлива, содержащие эти маркеры, для образования флуоресцирующего в видимой области хромофора, необходимо обрабатывать щелочными проявляющими растворами [11].

Обладающие интенсивной флуоресценцией маркеры можно обнаружить с помощью таких методик, как жидкостная или гельпроникающая хроматография с использованием соответствующих детекторов. Компаунды-маркеры совместимы с самыми различными материалами, включая нефтепродукты. Молекулярную массу и длину волны флуоресценции этих компаундов можно легко менять с получением множества маркеров, обладающих специальными характеристиками флуоресценции. Кроме того, поскольку компаунды-маркеры обладают интенсивной флуоресценцией, требуется меньшее количество соответствующего компаунда для обеспечения идентифицирующего сигнала.

Недостатками таких химических маркеров является невозможность получения однозначных выводов по результатам анализа, так как многие органические вещества характеризуются собственной люминесценцией. Например, парафин, вазелиновое масло, сосновая смола, минеральные масла, канифоль, битум и т.д., что существенно осложняет идентификацию введенного маркера [13].

1.1.3. ДНК-технология маркировки нефтепродуктов

Система маркировки топлива с применением ДНК технологий – современная система с учетом последних технологических достижений – успешно используется компаниями John Hogg Technical Solutions Ltd [14], TraceTag International Ltd [15]. В России решение на основе ДНК маркеров предлагает компания ООО «ДИСПАК» [16]. Компании заявляют, что маркеры ДНК невозможно скопировать или продублировать. Данная технология служит 100% доказательством идентичности углеводородного сырья и нефтепродуктов в суде. Подобные маркеры представляют собой комбинацию четырех синтетических аминокислот, защищенных ключами-химикатами. С помощью программного обеспечения подбирается уникальный код комбинации основы и ключей. Степень защиты ДНК молекул позволяет

разрабатывать ДНК маркеры индивидуально для каждого клиента и хранить информацию о его индивидуальных особенностях в международном банке данных. ДНК маркеры могут быть использованы для маркировки любого вида топлива, в том числе сырой нефти.

Однако необходимо учитывать, что, если анализ светлых нефтепродуктов в данному случае является достаточно простой задачей, то идентификация маркеров в сырой нефти предполагает использование метода высокоэффективной хроматографии с МС/МС детектированием. Последний факт приводит к очень высокой стоимости использования ДНК маркеров. Большим плюсом является то, что такая система маркирования топлива использует запатентованные технологии, которые с помощью ДНК кодов позволяют использовать очень низкую дозу маркера, при этом его концентрация может составлять в топливе менее, чем несколько частей на миллион.

В целом можно выделить два типа анализа содержания маркеров в топливе: качественный и количественный. Качественный тест дает ответ на вопрос: присутствует в отобранном образце топлива след ворованного/фальсифицированного топлива или нет; количественный тест позволяет установить след маркированного топлива при разбавлении его другим топливом и точно установить, какое количество раз топливо разбавлялось. Однако, уличить тех, кто заменяют один продукт другим или смешивают маркированные продукты с продуктами более низкого качества, например, в случае с бензином довольно сложно, так как в смешанных продуктах будут присутствовать все компоненты. Отличительные ингредиенты маркированных продуктов обычно присутствуют в таких малых количествах, что качественный и количественный анализы обнаружения разбавления продуктами более низкого качества слишком затруднен.

1.2. Влияние различных факторов на использование и определение химических маркеров

Возможность использования тех или иных веществ в качестве маркирующих агентов с целью защиты углеводородного сырья и нефтепродуктов от краж, подделки или с целью контроля технологических параметров операций транспортировки нефти и продуктов ее переработки связана с взаимным влиянием добавляемых технологических жидкостей и маркеров.

В зависимости от типа транспортируемого продукта, его состава, условий транспортировки подбирается определенный набор добавок, как то, деэмульгаторы, ингибиторы коррозии, ингибиторы солеотложения, бактерициды и т.д. В качестве добавок, вводимых в нефть при транспортировке, могут выступать различные противотурбулентные присадки. В настоящее время, как правило, используются противотурбулентные присадки в виде суспензии в комбинированном носителе. Активным компонентом в них служат высокомолекулярные

сополимеры полиальфаолефинов, а дисперсионной средой может являться смесь высших алифатических спиртов (C_{10}-C_{20}), пропиленгликоль и их производные, например, эфиры, а также носители растительного происхождения. При этом в настоящее время существует достаточно большое количество марок тех или иных присадок, и их ассортимент продолжает пополняться. В связи с этим подбор конкретных маркирующих агентов должен осуществляться с учетом используемых на данном объекте составов, что требует постоянной проверки и корректировки предлагаемых методик качественного и количественного определения маркеров. В то же самое время, например, в состав часто используемых деэмульгаторов входят похожие по физико-химическим свойствам компоненты, представляющие собой композиции неионогенных и ионогенных поверхностно-активных веществ в органическом растворителе. По этой причине в первом приближении достаточно рассмотреть несколько марок различных присадок, чтобы с высокой долей вероятности рекомендовать подходящие маркеры или маркирующие композиции.

Отдельным вопросом при выборе маркирующих агентов являются показатели дополнительных физико-химических и технологических свойств, к которым в первую очередь можно отнести степень коррозионной активности, сорбируемость на поверхности трубопроводного канала или резервуара, а также коэффициент межфазного распределения. Последний характеризует распределение химического реагента между водной и углеводородной фазами. Важно отметить, что это перераспределение зависит как от концентрации вещества, так и от температуры окружающей среды. То есть если для одних веществ изменение концентрации и температуры практически не влияет на константу распределения (они остаются либо нефте-, либо водорастворимыми), то для других веществ изменение этих параметров может приводить к значительному перераспределению в одну из фаз. Также на константу распределения влияет высаливающий эффект, о чем надо помнить при маркировке неподготовленной нефти, в местах с высокой минерализацией пластовых вод.

1.3. Особенности газохроматографического анализа маркеров как примесей в нефти и нефтепродуктах

Поскольку при использовании маркеров речь идет об их внесении в нефть и нефтепродукты в количествах на уровне единиц и долей ppm, то есть фактически они представляют собой микропримесь, то крайне важным фактором является правильный выбор метода их идентификации.

Одним из оптимальных методов в данном случае является хроматография, поскольку он позволяет в один прием определять сразу все компоненты смеси. Газовая хроматография является наиболее доступным и распространенным хроматографическим методом, оборудование для которого производится отечественными компаниями.

При использовании газовой хроматографии для определения примесей и микропримесей необходимо учитывать ряд факторов:

– отсутствие достаточно четкого пика на хроматограмме (когда концентрация вещества в элюенте не позволяет получить сигнала, который был бы существенно выше уровня шумов системы детектирования и регистрации) и регистрация «ложных» пиков, вызванная гидродинамическими сорбционными факторами (в частности, наличием примесей в газе-носителе);

– маскировка пика примеси на хроматограмме вследствие сильного размытия зоны матричного компонента;

– искажение времени удерживания пика примеси вследствие влияния матричного компонента на коэффициент распределения ее в системе «газ – сорбент» (для примеси сорбентом является смесь неподвижной фазы с растворенной в ней частью движущейся зоны матричного компонента или модифицированный последним адсорбент);

– наличие на хроматограмме большого числа других примесей, пики которых перекрываются с пиком исследуемого вещества;

– обратимая или необратимая сорбция примесей в микропорах твердых носителей и адсорбентов.

Существует ряд подходов, которые позволяют преодолеть указанные трудности:

– использование высокочувствительных и, если необходимо, селективных детекторов, позволяющих достаточно четко проявить пик исследуемой примеси на фоне нулевой линии и на фоне пиков других веществ (примесей и матричного компонента);

– применение инертных твердых носителей и однороднопористых адсорбентов;

– применение различных методов предварительного концентрирования, включая сорбционное, сорбционно-термическое и термическое обозначение, реакционные методы;

– многоступенчатое разделение на высокоэффективных колонках с промежуточными системами концентрирования и без них;

– анализ с помощью различных вариантов хроматографии без газа-носителя или неизотермических методов (программирование температуры, хроматермографии), обеспечивающих одновременное концентрирование зоны примеси и отделение её от других составляющих пробы.

Хотя обычно примесями считаются вещества, содержание которых в пробе всего лишь в 100 раз меньше содержания матричного компонента, для газовой хроматографии определение таких концентраций, как правило, не требует использования специальной техники. Трудности начинают проявляться при концентрациях примесей порядка 10^{-1} – 10^{-2} %, если концентрация снижается до 10^{-5} – 10^{-7} %, то это соответствует пределу чувствительности детектирующих систем. Кроме того, здесь начинает существенно сказываться адсорбция стенками пробоотборных систем и элементов хроматографа (включая адсорбцию стенками колонки), что

искажает результаты как качественного, так и количественного анализа вплоть до полного исчезновения некоторых пиков и появления новых, не отвечающих (по времени удерживания) компонентами исследуемой системы [17].

Пределы обнаружения применяемых даже самых чувствительных детектирующих систем не позволяют определить примеси и микропримеси некоторых веществ. В этих случаях применяют разные методы предварительного концентрирования (обогащения пробы).

Концентрирование, по определению ИЮПАК, это операция или процесс, в результате которого концентрация или количество микропримесей относительно матрицы возрастает [18].

При определении органических соединений одним из универсальных и высокочувствительных детекторов является пламенно-ионизационный детектор (ПИД). В свою очередь для отделения углеводородов нефти от маркеров можно рассматривать колонки с фазами различной полярности.

Повышение эффективности колонки увеличивает четкость определения зоны примесей на хроматограмме, однако при этом может произойти уменьшение чувствительности определения. Так, переход к капиллярным колонкам высокой эффективности связаны с уменьшением сорбционной емкости и должны сопровождаться уменьшением величины водимой пробы. Только если эффективность настолько велика, что достаточная четкость разделения сохраняется при сильной перегрузке колонки пробой, капиллярные колонки могут применяться для анализа примесей. Другими словами, необходимо оптимальное сочетание четкости разделения и чувствительности определения. Это реализуется путем использования капилляров диаметром порядка 0,53 мм со сравнительно толстым слоем неподвижной фазы, или капилляров с нанесенным на стенки пористым слоем сорбента и насадочных колонок малого диаметра, которым свойственно сочетание высокой эффективности, селективности и сорбционной емкости.

2. Экспериментальная часть

2.1. Реагенты и оборудование:

– газовый хроматограф типа Кристалл 5000.2 ЗАО СКБ «Хроматэк» с детекторами по ионизации пламени;
– генератор водорода фирмы ЗАО СКБ «Хроматэк»;
– компрессор воздушный фирмы ЗАО СКБ «Хроматэк»;
– программный комплекс «Хроматэк Аналитик»;
– аналитические весы ViBRA HT;
– мерные колбы (25, 50, 100 и 1000 см^3);
– набор пипеток (1, 2, 5, 10 мл);
– микрошприцы объемом 10,0 мкл фирмы SGE;

– медицинские шприцы объемом 10 см^3;
– нефть;
– деионизированная вода;
– дистиллированная вода;
– фильтры обеззоленные «синяя лента» диаметром 12,5 см.

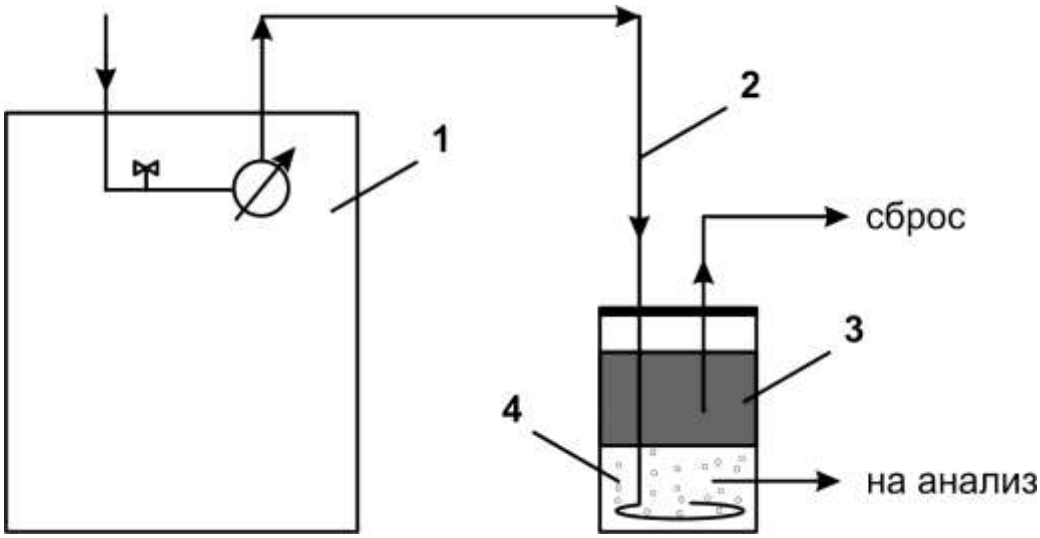
2.2. Подбор веществ маркеров

В качестве маркеров можно использовать различные органические соединения, совместимые с нефтью и нефтепродуктами, однако при этом необходимо применять вещества, не встречающиеся в самом углеводородном сырье или различного рода присадках, используемых при транспортировке нефти и нефтепродуктов. Кроме того, поскольку в качестве метода анализа выбран газохроматографический метод анализа, необходимо, чтобы подобранные вещества имели температуры кипения ниже 400 °С (предел работы газовой хроматографии). Такими веществами потенциально являются различные органические соединения, содержащие гетероатомы (кислород, азот, серу и т.д.) или их композиции.

2.3. Методика извлечения маркеров из меченой нефти

При выборе метода извлечения маркера из нефти необходимо обеспечить селективность этого процесса. В работе предлагается использовать для извлечения маркера метод жидкостно-жидкостной экстракции. Причем, поскольку вещества-претенденты содержат гетероатомы, то они являются полярными веществами, по этой причине для их извлечения необходимо использовать полярные экстрагенты, например, вода, этанол, глицерин, ацетонитрил и т.д., а также их смеси.

Принципиальная схема устройства для извлечения маркера из меченой нефти представлена на рисунке 2.



Воздушный компрессор или баллон с инертным газом и блоком подготовки газа (1), трубка для барботажа (2), сосуд для барботажа с нефтью (3) и экстрагентом (4)

Рисунок 2 – Устройство для пробоподготовки маркеров

Для проведения пробоподготовки в стеклянный сосуд вносится 20 см^3 экстрагента, потом опускается трубка для барботажа. После этого добавляется 20 см^3 меченой нефти. Сосуд закрывается резиновой пробкой с отверстиями для барботажной трубки и выхода воздуха или инертного газа. Затем трубка для барботажа подсоединяется к устройству подачи газа и осуществляется барботирование в течение около 15 мин. Скорость подачи инертного газа должна составлять около 10 см^3/мин. Процедура пробоподготовки осуществляется при комнатной температуре.

После окончания работы устройства отбирается проба экстракта и микрошприцем вводится в испаритель газового хроматографа.

2.4. Методика газохроматографического определения маркеров

Выбор условий газохроматографического эксперимента необходимо подбирать исходя из рекомендаций, данных в п.п. 2.3 для анализа микропримесей (планируемая концентрация маркеров на уровне 1-10 ppm).

Важными моментами будут являться:

– подбор оптимального объема вводимой пробы в испаритель хроматографа, чтобы не происходило перегрузки колонки и, в то же время, чтобы объема пробы хватало для внесения нужно количества маркера для его идентификации детектором;

– выбор такого температурного режима хроматографирования, чтобы как можно лучше происходило отделение пика маркера на хроматограмме от

матричного компонента экстрагента и других компонентов, которые могут извлекаться вместе с маркером из нефти; предполагается использование режима с программированием температуры;

– выбор сорбента, который позволил бы разделить маркер, компоненты экстрагента и вещества, извлекаемые из нефти при экстракции; поскольку основными компонентами нефти являются неполярные углеводороды, а предполагаемые маркеры являются веществами полярными, то предполагается использование полярных сорбентов или неподвижных жидких фаз.

Заключение

По проделанной работе можно сделать следующие выводы.

1. Проведен анализ современного состояния в области маркирования нефти нефтепродуктов с помощью химических маркеров. Проведена классификация известных решений, обозначены их положительные и отрицательные стороны. В качестве удобного и распространенного аналитического метода обнаружения маркеров выбрана газовая хроматография.

2. На основании требований, предъявляемых к маркерам подобраны два вещества-претендента, которые содержат в своей структуре гетероатомы (азот- и кислородсодержащие соединения).

3. Разработана принципиальная схема устройства для пробоподготовки меченой нефти, а также подобран возможный режим ее использования. Выбранный подход основан на использовании жидкостно-жидкостной экстракции маркеров из нефти.

4. Обозначены основные моменты, которые требуют внимания при разработке методики хроматографического анализа извлеченных маркеров.

На настоящий момент проводится комплекс подготовительных работ для начала эксперимента.

Список литературы

1. Кожевников Д.А. Гамма-спектрометрия в комплексе геофизических исследований нефтегазовых скважин. / Методическое пособие. М.: 1998. 42 с.
2. Friswell M.R., Orelup R.B. Silent markers for petroleum, method of tagging, and method of detection. U.S. Patent. 1992. N. 5156653.
3. Friswell M.R., Hinton M.P. Markers for petroleum, method of tagging, and method of detection. U.S. Patent. 1993. N. 5205840.
4. Сайт компании The Dow Chemical Company «Dow». https://www.dow.com/en-us/fuel-markers.
5. Desai B., Smith M.J. Colorless petroleum markers. U.S. Patent.1999. N. 6002056.
6. Orelup R.B. Colored petroleum markers. U.S. Patent. 1988. N. 4735631.
7. Савенкова Е.Б., Болотин Б.М., Яковлева Е.В., Логинова А.Ю., Раннева Н.А. Маркирующая метка для бензинов. Заявка на патент. 2017. № 0002630689.

8. Смит М.Дж., Десай Б. Композиция, включающая нефтепродукт и тимолфталеиновый маркер, способ идентификации нефтепродукта. Патент. 1996. № 2187539.
9. Сайт BASF Corporation. http://www.basf.ru/ecp2/Business_Segments_spetsialnye-himikaty_russia/markery.
10. Нехорошев С.В., Рубаник С.И., Нехорошев В.П., Туров Ю.П. Химический маркер. Патент. 2001. № 2199574.
11. Комбс Д.Г. Обладающие интенсивной флуоресценцией маркеры. Патент. 2005. № 2408612.
12. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М., Химия, 1984, с. 546-551.
13. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия, т. 1. М., Химия, 1990, с. 352-363.
14. Сайт компании ООО «Евромаркер». http://www.euromarker.ru/marker.
15. Презентационный материал компании TraceTag International Ltd. http://www.coqa-inc.org/docs/default-source/meeting-presentations/20101028_Haugse.pdf.
16. Презентационный материал компании ООО «ДИСПАК». http://dispak-brandprotection.ru/images/pdf/dispak-definition-of-quality-and-origin-of-oil-products-2017.pdf.
17. Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н. Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука. 1978. 244 с.
18. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Издательство «ТрансЛит». 2009. С. 425-435.