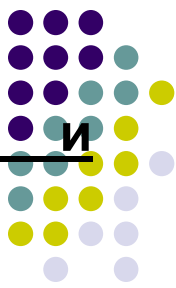


# Методы исследования состава нефтей, газов и газоконденсатов

---

## *Лекция 7*





## Существующие методы исследования нефтей

### и/продуктов можно разделить на:

**Общие методы** анализа нефтей и нефтепродуктов:

А) *методы технического анализа* (определение плотности  $\rho$  [ $\rho_0$ ], вязкости  $\eta$  [ $\eta_0$ ],  $T^\circ\text{C}$  кипения, плавления и замерзания, показателя преломления  $n$ , молекулярной массы)

Б) *аналитические методы* (определение C, H, N, S, O, содержание  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , механических примесей, золы, хлористых солей, парафинов)

**Инструментальные методы** исследования нефтей и н/продуктов: (ИК - и электронная спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия и хроматомасс-спектрометрия, потенциометрия, газо-жидкостная ГЖХ и жидкостно-жидкостная хроматографии)

**Методы выделения и разделения** нефтей и н/продуктов:

А) перегонка, ректификация; Б) диффузионные методы; В) клатрато - и комплексообразование; Г) экстракция; Д) хроматографические методы; Е) химическая модификация нефтяных компонентов для разделения и исследования

**Методы определения группового и структурно- группового состава** нефтей, нефтяных фракций и нефтепродуктов.



В настоящее время лидирующее положение при исследовании состава нефти, конденсатов, нефтепродуктов, природных и попутных газов, сжиженного газа получили физико–химические методы анализа, в том числе, хроматография.

Газовая хроматография как эффективный метод разделения и анализа сложных смесей газов, жидкостей и твердых тел получила широкое признание в 50-х годах нашего столетия и с тех пор непрерывно развивается и совершенствуется. Термин «хроматография» происходит от греческих слов *chromatos* – цвет, окраска и *grapho* – пишу, описываю. В 1903–1906 гг. русский ученый-ботаник М.С. Цвет в результате экспериментов разделил сложную смесь растительных пигментов из листьев растений при пропускании ее петролейно-эфирного раствора через вертикальную стеклянную колонку, заполненную порошкообразным карбонатом кальция. При этом возник ряд окрашенных зон, по числу которых можно было судить о сложности состава анализируемой смеси.

Пропуская через колонку различные растворители (полярные, неполярные), оказалось возможным регулировать степень распределения зон по длине колонки: сдвигать или раздвигать их, тем самым способствуя повышению точности последующего качественного и количественного определения. Так была создана *жидкостная адсорбционная хроматография*.



В последствие в качестве подвижной фазы стали использовать не только жидкость, но также пар или газ.

Любую разновидность хроматографии можно определить как динамический метод разделения смеси веществ, основанный на многократно повторяющемся процессе перераспределения компонентов между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых является неподвижной, а другая – подвижной:

*неподвижная фаза* – твердый адсорбент или суспензия адсорбента в жидкости, или жидкость, наносимая на поверхность твердого носителя;

*подвижная фаза* – газ или жидкость, протекающие вдоль слоя неподвижной фазы.

Понятие (термин) газовая хроматография объединяет все методические варианты хроматографии, в которых подвижная фаза газообразна.

К *газожидкостной* (распределительной) хроматографии (ГЖХ) относятся все методические варианты газовой хроматографии, в которых в качестве неподвижной фазы используется слой жидкости, нанесенный на поверхность твердого носителя (зернистый мелкодисперсный материал или внутренние стенки колонки).

*Газоадсорбционная* хроматография (ГАХ) включает все методические варианты газовой хроматографии, в которых неподвижной фазой является активное дисперсное твердое тело (адсорбент): древесный уголь, силикагель, графитированная сажа и др.





Возможно использовать одновременно оба способа в одной колонке, когда в качестве наполнителя применяется так называемый модифицированный адсорбент, представляющий собой твердый адсорбент сравнительно небольшой активности, на который нанесена какая-либо жидкость (например, вазелиновое масло) в количестве, недостаточном для заполнения всей поверхности адсорбента. Жидкость расположится на наиболее активных ее центрах. Такой модифицированный адсорбент обладает в определенной степени свойствами и твердого адсорбента и нанесенной жидкости.

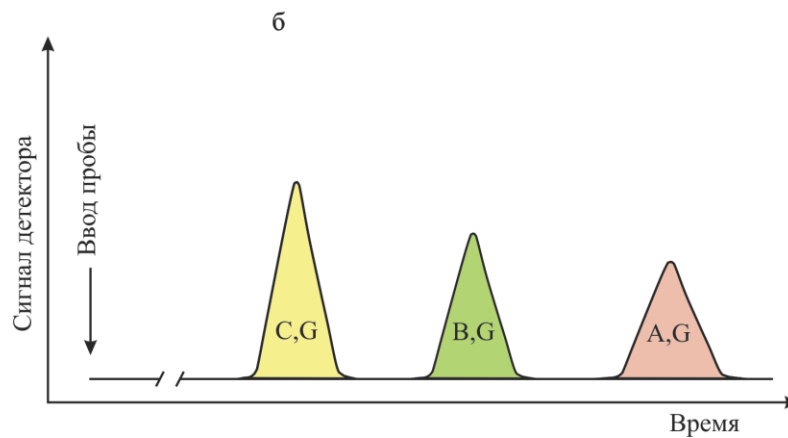
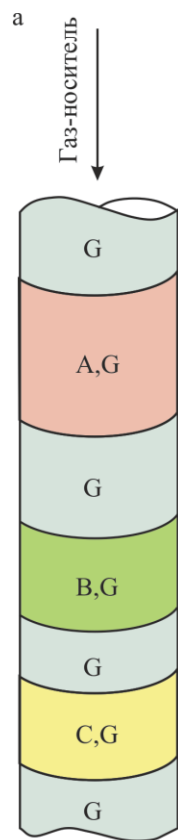
В связи с тем, что многочисленные варианты хроматографии в настоящее время используются и для решения неаналитических задач, хроматографию в целом можно определить и как «область науки, изучающую процессы, основанные на перемещении зоны вещества вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы и связанные с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов»

## Принципиальная схема газохроматографического анализа следующая



Перед началом анализа хроматографическую колонку, содержащую неподвижную фазу, непрерывно промывают практически несорбирующимся (инертным) газом. Затем в этот газ–носитель у входа в колонку вводят порцию (дозу) анализируемой смеси компонентов, например *A*, *B* и *C*.

Вследствие *различий в сорбции или растворимости* при движении через слой неподвижной фазы компоненты группируются в зоны, отделенные друг от друга инертным газом–носителем *G* (рис. 1, а). Из-за диффузионных процессов в подвижной и неподвижной фазах границы зон размываются, поэтому максимальная концентрация каждого компонента оказывается сосредоточенной в центре зоны. Если на выходе из колонки регистрировать *изменение* во времени какого-либо физического свойства газового потока (так называемое дифференциальное детектирование), то выходная хроматографическая кривая – *хроматограмма* – запишется в виде пиков, возвышающихся над нулевой (базовой) линией (рис. 1, б).



*Рис. 1. Проявительная газовая хроматография:  
 а – участок колонки с распределением хроматографических зон;  
 б – хроматограмма*





*Времена* выхода компонентов, отсчитываемые от момента ввода пробы до момента регистрации вершины пика, или *объемы* газа–носителя, затраченные на перенос через колонку каждого компонента, дают *качественную* характеристику анализируемых веществ. Сопоставление *площадей* (или высот) хроматографических пиков позволяет с высокой точностью выполнять *количественные* определения.

Одним из недостатков газохроматографического анализа при постоянных температуре и скорости газа–носителя является то, что, анализируя смесь компонентов, сильно различающихся по характеристикам удерживания, трудно выбрать оптимальные температуру колонки и скорость газа–носителя.



При невысокой температуре колонки (или небольшой скорости газа–носителя) лишь пики первых, как правило, наиболее летучих компонентов, будут резко очерчены на хроматограмме. Пики последующих компонентов, вследствие все большего размывания потоком газа–носителя, будут регистрироваться на хроматограмме все более широкими и в пределе могут слиться с нулевой линией. Общая продолжительность анализа при этом составит довольно значительное время.

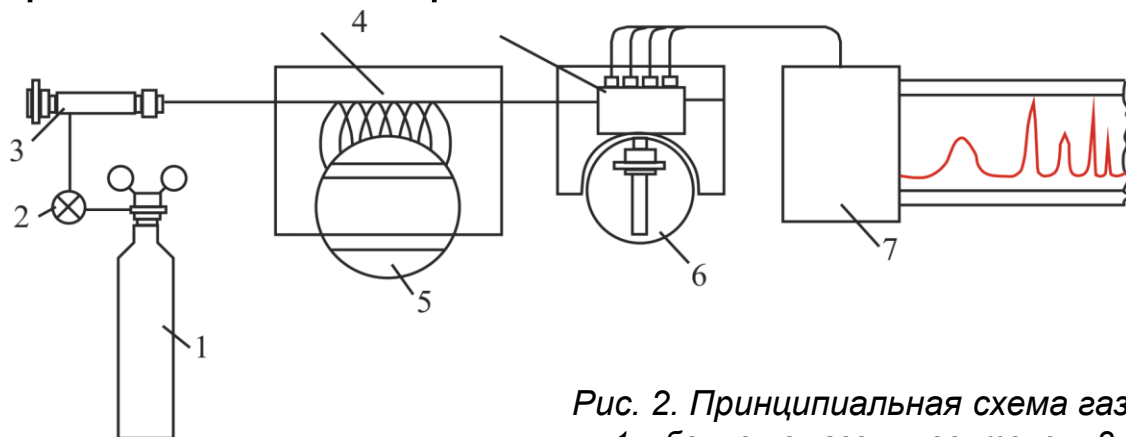
При повышенной температуре колонки или увеличенной скорости газа–носителя четко пропишутся на хроматограмме пики наименее летучих соединений пробы, последними выходящие из колонки. Общее время анализа будет небольшим, однако наиболее летучие (наименее удерживаемые) компоненты выйдут из колонки частично или полностью неразделенными.



## **Принципиальная схема хроматографа**

Газовый аналитический хроматограф представляет собой совокупность взаимодействующих систем, предназначенных для проведения анализа в оптимальном режиме хроматографического разделения исследуемой смеси с целью определения ее состава.

Газовый хроматограф состоит из следующих основных частей: системы подготовки газа-носителя, дозатора, хроматографической колонки, детектора, системы термостатирования. Принципиальная (функциональная) схема аналитического лабораторного газового хроматографа представлена на рис. 2.



*Рис. 2. Принципиальная схема газового хроматографа:  
1 – баллон с газом-носителем; 2 – регулятор расхода;  
3 – место ввода пробы (кран-дозатор, испаритель); 4 – термостаты;  
5 – колонка; 6 – детектор; 7 – регистратор*



Газ–носитель из баллона высокого давления 1 через регулятор расхода 2, захватив из крана–дозатора или испарителя пробу анализируемой смеси, направляется в хроматографическую колонку 5. После колонки газ–носитель вместе с компонентом смеси поступает в детектор 6 и далее – в атмосферу. Детектор преобразует изменение физических или физико–химических свойств бинарных смесей (компонент – газ–носитель по сравнению с чистым газом–носителем) в электрический сигнал, который регистрируется самописцем 7. Температура колонки и детектора поддерживается постоянной термостатами 4.

Существует множество вариантов хроматографии. Различные методы хроматографии классифицируют по разным признакам.

По агрегатному состоянию фаз:



Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Название хроматографии (краткое)
Твердая	Газ	Газовая адсорбционная (ГАХ)
Твердая	Жидкая	Жидкостная адсорбционная (ЖАХ)
Жидкая	Газ	Газо- жидкостная (ГЖХ)
Жидкая	Жидкая	Распределительная жидкостная (ЖЖХ)

Если неподвижная фаза твердая, а подвижная жидкость или газ – адсорбционная (газовая ГАХ или жидкостная ЖАХ) хроматография. В качестве адсорбентов чаще всего используют природные или полученные в заводских условиях твердые тела с большой внутренней или наружной поверхностью.

В основе методов ГАХ и ЖАХ лежит неодинаковая адсорбционная способность, зависящая от структуры разделяемых компонентов, а главным образом от их полярности.

В основе распределительной хроматографии ГЖХ и ЖЖХ лежит неодинаковая растворимость компонентов разделяемой смеси в подвижной и неподвижной фазах (компоненты имеют разные коэффициенты распределения между подвижной и неподвижной фазами).



## Достоинства метода ГЖХ

1. Высокая разрешающая или разделяющая способность (за 0,5-1,0 час можно получить хроматограмму разделения от 10 до 100 соединений).
2. Высокая чувствительность (можно обнаружить вещества с концентрацией  $10^{-10}$  %)
3. Малый размер пробы, необходимой для анализа (объем 1-10 мкл,  $1 \text{ мкл} = 10^{-6} \text{ л}$ )
4. Малая продолжительность процесса хроматографического разделения
5. Высокая точность метода определения количества веществ (средняя относительная погрешность - 5%, а в приборах более высокого класса до 2 %).
6. Простота аппаратного оформления, доступность прибора.

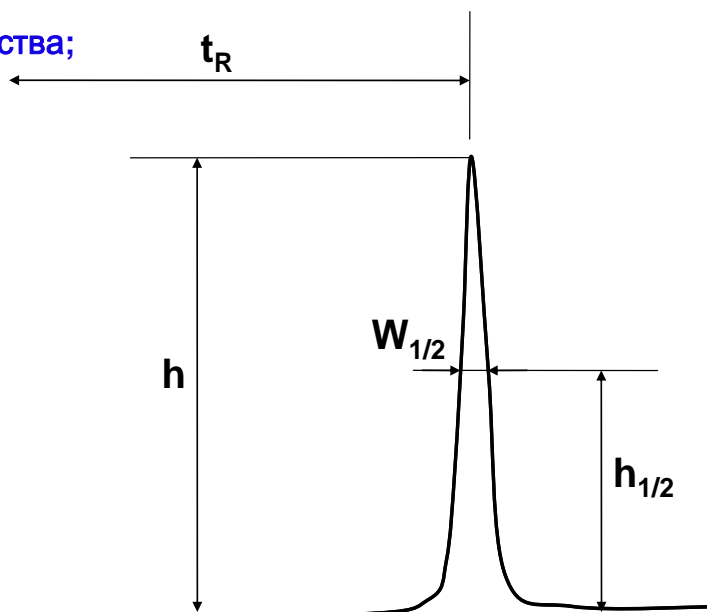


# ПАРАМЕТРЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПИКА

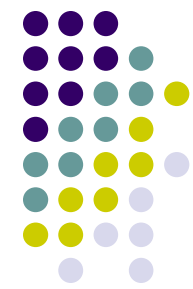
$t_R$  – время  
удерживания вещества;

$h$  – высота пика;

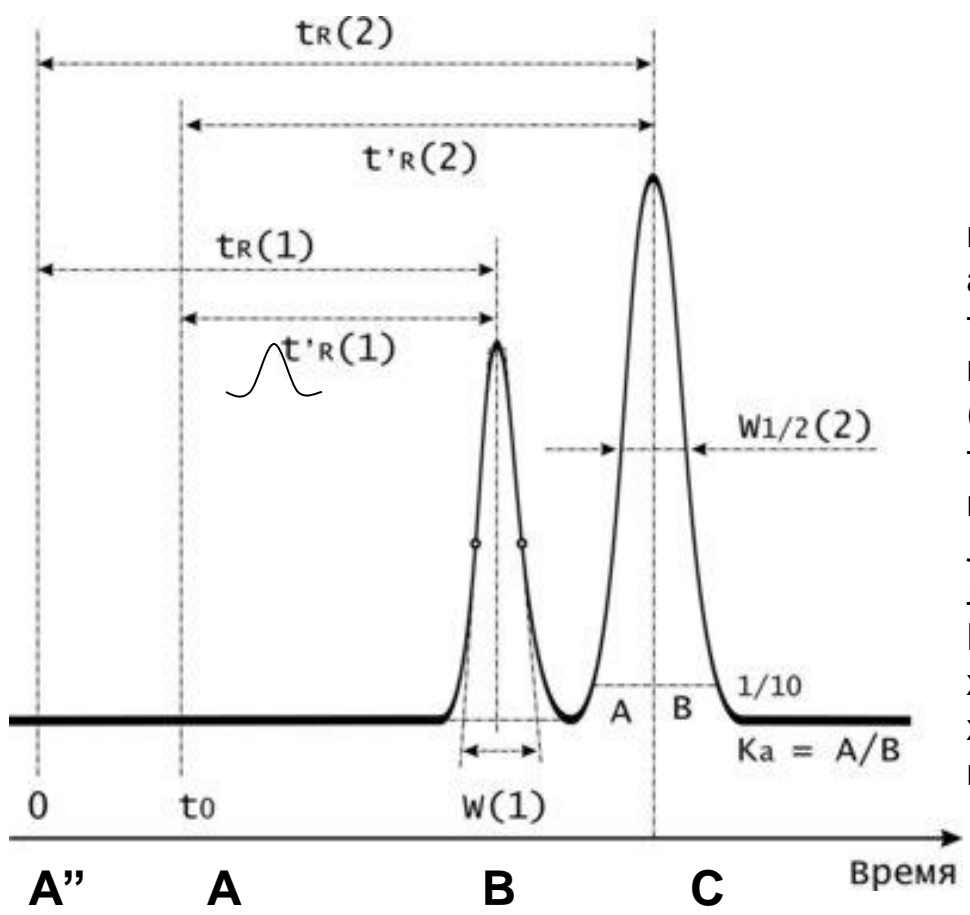
$W_{1/2}$  – ширина пика  
на половине его  
высоты;



ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ХРОМАТОГРАММЫ ГЖХ  
Регистрируемая самописцем кривая изменения сигнала  
детектора называется хроматограммой.

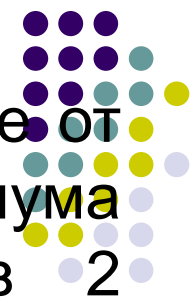


Типичная выходная кривая (хроматограмма) проявительного (элюентного) анализа приведена на рис.:



где: точка «А''» соответствует вводу анализируемой пробы;  
т. «А» – появлению на выходе несорбирующегося (слабосорбирующегося) компонента;  
т. «В», «С» - появлению на выходе компонентов анализируемого вещества.  
Линия А''АВС – называют нулевой линией  
Кривая – называется хроматографическим пиком, характеризуется высотой  $h$ , шириной  $w$  и площадью.





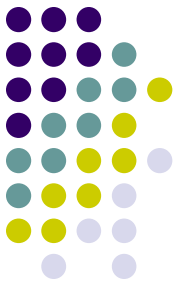
1. **Время удерживания  $t_R$**  - это время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до выхода максимума соответствующего пика, оно складывается из 2 величин:

- пребывание в пустотах сорбента (мертвый объем  $V_0$ ),
- $t_0$  - время удерживания несорбирующегося (слабосорбирующегося) вещества, например, воздуха (при этом появляется маленький пик).

**Исправленное время удерживания** - время, прошедшее с момента появления максимума пика несорбирующегося (слабосорбирующегося) компонента до пика соответствующего соединения:

$$t_R'(1) = t_R(1) - t_0$$

Время удерживания зависит от  $T^\circ\text{C}$ , скорости газ-носителя и размера образца.



2. **Относительное время удерживания  $t_{\text{отн}}$** , определяется как отношение времени удерживания неизвестного вещества  $t_x$  к времени удерживания эталонного вещества  $t_{\text{этал}}$ :

$$t_{\text{отн}} = t_x / t_{\text{этал}}$$

Относительное время удерживания ни от чего не зависит.



3. Умножив время удерживания на объемную скорость элюента  $F$  или среднюю скорость газа-носителя (мл/мин), прошедшего через колонку с момента ввода пробы до момента появления максимального пика, получим **удерживаемый объем  $V_R$** :

$$V_R = t_R \cdot F$$

Удерживаемый объем пропорционален времени удерживания. Приведенный или **исправленный объем удерживания  $V_{R'}$**  – это объем удерживания с поправкой на мертвый объем колонки  $V_0$ , т. е. на объем удерживания несорбируемого (слабосорбируемого) компонента:

$$V_{R'} = V_R - V_0$$

$V_{R'}$  пропорционален отрезку **AA''** (рис.), характеризует удерживаемый объем несорбирующегося газа, или мертвый объем колонки.

Характеристикой удерживания является также **коэффициент емкости  $K'$** , определяемый как отношение массы вещества в неподвижной фазе к массе вещества в подвижной фазе:

$$K' = m_n / m_p$$

Величину  $K'$  легко определить по хроматограмме:  $K' = t_R' - t_0 / t_0$



4. В ГЖХ при анализе соединений одного гомологического ряда для качественной идентификации отдельных компонентов смеси пользуются индексами удерживания – **индексами Ковача**  $I_x$ . В качестве стандарта выбирают нормальный алкан. Далее берут два соседних алкана, один из которых элюируется до, а другой – после исследуемого соединения.

$$I_x = 100 \frac{\lg t'_x - \lg t'_n}{\lg t'_{(n+1)} - \lg t'_n} + 100n$$

где:  $t'_n < t'_x < t'_{(n+1)}$   $n$  – число атомов углерода алкана

Для качественного анализа и идентификации какого-либо неизвестного соединения снимают хроматограмму этого соединения, а также хроматограммы двух нормальных парафинов (алканов) с известным числом атомов углерода в молекуле, время удерживания одного из которых меньше, а другого больше, чем время удерживания исследуемого соединения в тех же условиях. Индексы удерживания позволяют не только идентифицировать по их значениям неизвестные вещества, но и предсказывать, каким должен быть индекс удерживания того или иного вещества на определенной фазе и при определенной температуре.

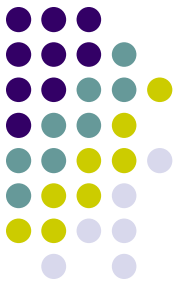
# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ



Масс-спектрометрия – один из наиболее эффективных и широко применяющихся в настоящее время аналитических методов. Его отличают высокая селективность, чувствительность и точность.

Принцип метода состоит в том, что определяемое вещество переводят в газообразное состояние, ионизируют и образовавшиеся ионы (заряженные фрагменты исходных молекул) разделяют в магнитном поле по величинам отношения массы к заряду. Газообразные ионы разделяются в магнитном поле в зависимости от отношения  $m/z$  ( $m/e$ ), где  $m$  – масса,  $z$  ( $e$ ) – заряд иона. Чаще всего ионизация молекул в газообразном состоянии происходит под действием потока электронов. Электроны, сталкиваются с молекулой, причем в условиях глубокого вакуума на результат соударений сказывается энергия налетающих электронов. Как только энергия электронов окажется выше порога ионизации (**10-12 eV**), происходит ионизация молекулы и отрыв валентного электрона с образованием положительно заряженного иона.

Наиболее вероятными являются процессы образования однозарядных положительных ионов:



Образование двух- и более высокозаряженных ионов, а также захват электрона с образованием отрицательных ионов являются менее вероятными процессами. Сущность метода кратко описать можно так: вещество, попадая в ионизационную камеру ионизируется (распадается на ионы), формируется пучок ионов с последующим разделением их в электрических или магнитных полях по величине отношения массы к заряду, улавливания ионов с одинаковыми значениями этого отношения и фиксирования прибором. По величине  $m/z$  ( $m/e$ ) определяют массовое число иона, а по интенсивности соответствующего сигнала судят о концентрации ионов.

Поэтому масс-спектрометрический анализ обычно включает несколько этапов:

- 1) Ввод газа или получение и ввод пара исследуемого вещества в источник ионов;
- 2) Получение ионов из атомов или молекул и формирование их в пучок;
- 3) Разделение ионов по отношению масс к заряду;
- 4) Детектирование ионов с последующим измерением их числа или ионного тока.

Принципиальная схема масс-спектрометра:

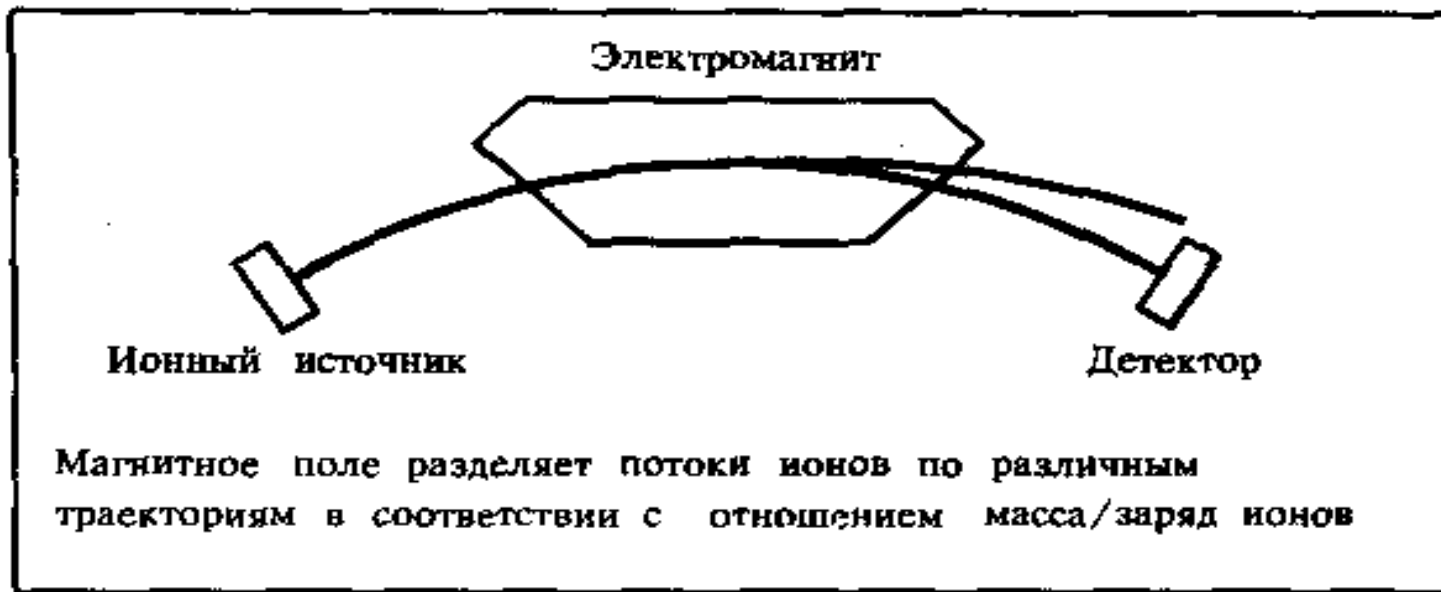
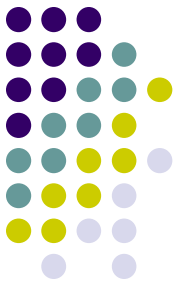


Рис. 2. Блок-схема масс-спектрометра.



1 – **система ввода пробы** (система напуска) – ввод газа (пара из жидкости);

2 - **ионный источник** предназначен для образования газообразных ионов исследуемого вещества и формирования ионного пучка, который направляется далее в масс-анализатор (наиболее универсальный метод ионизации вещества - электронный удар);

3 – **масс-анализатор** (катод, анод, ускоряющие пластинки, постоянный магнит)

4 – **детектор**;

5– **система откачки**



Чаще всего масс-спектрограмма приводится в нормализованной форме — интенсивность самого высокого пика принимается за 100%, а содержание остальных пересчитывается на него.

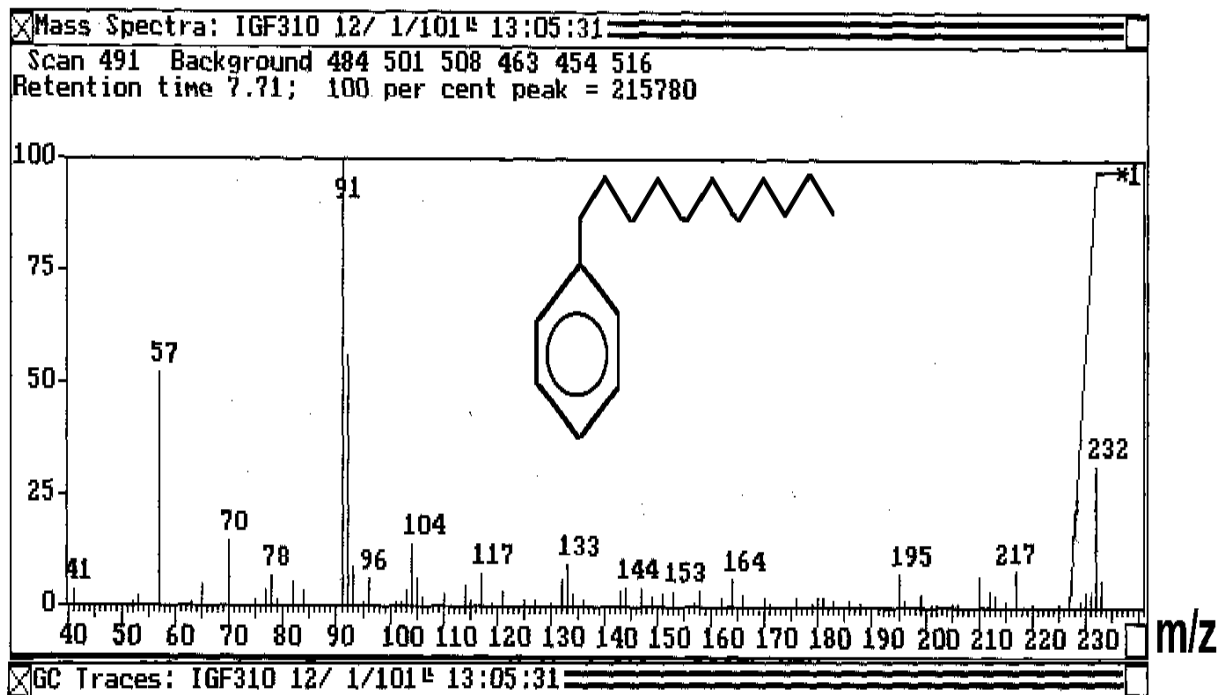
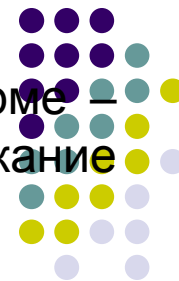
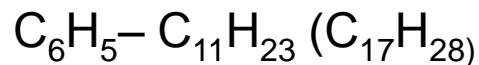


Рис. Масс-спектр н-ундецилбензола





**Качественный анализ.** Основан на измерении массы ионов. Идентификация масс проводится по положению линии в масс-спектре, которое фиксируют, измеряя расстояние между линиями с известной массой и анализируемой линией. Имеются специальные атласы.

**Количественный анализ.** Количественные измерения проводят по току, фиксируемому детектором. Расчеты основаны на том, что пик ионного тока  $J$  пропорционален содержанию компонента.

Рассматривая энергетику и механизм этих реакций, можно по масс-спектрам воссоздать структуру исходного соединения