

**Э.А. Ожегов<sup>1</sup>, Ф.А. Дементьев<sup>2</sup>, В.А. Ловчиков<sup>2</sup>**  
(<sup>1</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России; e-mail: unk-ugps@mail.ru)

## **ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСТРАКТОВ ПОЛИЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕФТИ**

*Предложен способ идентификации нефти с использованием люминесцентных характеристик содержащихся в ней полиядерных ароматических углеводородов. Его применение позволяет чётко различить нефти различного происхождения, разных месторождений и разной глубины залегания. Материал может быть полезен при решении проблем техносферной безопасности.*

*Ключевые слова: Нефть, нефтяные загрязнения, идентификация, полиядерные ароматические углеводороды, люминесцентная спектроскопия*

**E.A. Ozhegov, F.A. Dementyev, V.A. Lovchikov**  
**LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF EXTRACTS  
POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS  
FOR IDENTIFICATION OF OIL**

*Suggests a method of identification of oil with the help of luminescence characteristics contained polynuclear aromatic hydrocarbons. Its use can clearly distinguish the oil of different origin, different fields and different depth. The material can be useful in solving problems technosphere safety.*

*Key words: oil, oil pollution, identification, polycyclic aromatic hydrocarbons, luminescent spectroscopy.*

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 10 октября 2013 г.

Одной из основных задач, стоящих перед подразделениями МЧС России в настоящее время, является развитие системы мониторинга и прогнозирования чрезвычайных ситуаций. Значительная роль при этом отводится развитию системы специализированных лабораторий, которые позволяют реализовывать современные методики, основанные на применении новых способов получения и обработки аналитической информации.

Постоянно появляющиеся сообщения об авариях на нефтяных месторождениях, о техногенных ЧС, связанных с разливом нефти, а также проблема участвовавших несанкционированных врезок в нефтепроводы ставят перед экспертными организациями сложную задачу по идентификации образцов нефти.

Трудность установления тождественности образцов нефти или выявления характеристик нефти в составе нефтяных загрязнений обусловлена многими обстоятельствами, и в первую очередь изменением их характеристик со временем, вызванных испарением летучих компонентов и химическими процессами

трансформации компонентов под влиянием окружающей среды. В этой связи представляется целесообразным при мониторинге загрязнений или решении других задач по исследованию нефти рассматривать компоненты, наименее подверженные таким изменениям. Среди таких соединений, входящих в состав нефти, можно отметить **полиароматические углеводороды (ПАУ)**. Отделение данной группы компонентов можно проводить на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия второй степени активности по Брокману. При этом основная сложность заключается в том, что сорбент загрязняется тяжелыми компонентами. Низкое содержание исходной нефти при таком способе разделения способствует значительным погрешностям определения содержания ПАУ в образцах.

Поэтому авторами при проведении исследований и приготовлении экстрактов методом жидкостной колоночной хроматографии была выбрана технология, состоящая из двух стадий: очистки нефти от тяжелых компонентов на силикагеле и разделения ПАУ и насыщенных углеводородов на окиси алюминия.

Установка состояла из двух хроматографических колонок, расположенных последовательно. Первая – диаметром 5 мм была заполнена силикагелем, высота слоя которого составляла 30-40 мм. Вторая – диаметром 10 мм заполнялась оксидом алюминия второй степени активности по Брокману, высота слоя которого составляла 60-70 мм.

Навеску исходной нефти массой не более 0,01 мг растворяли в 2 мл гексана и переносили на колонку с силикагелем. На данном этапе пробоподготовки в качестве элюента применялся гексан, 10 мл которого пропускались через колонку, при этом элюат, представляющий собой нефть, очищенную от тяжелых компонентов, поступал в нижнюю колонку. Далее через колонку с окисью алюминия пропускали дополнительный объем гексана для элюирования насыщенных алифатических углеводородов. Полученный элюат концентрировался до 0,5 мл и исследовался методом **газожидкостной хроматографии (ГЖХ)**. Затем ПАУ, сорбированные на окиси алюминия, смывались смесью дихлорметан : гексан в соотношении 4 : 1. Для количественного определения ПАУ в полученных из нефти экстрактах использовался метод обращено-фазовой ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием на колонке длиной 150 мм, наполненной сорбентом Кромасил С18. В качестве подвижной фазы была выбрана смесь ацетонитрил : вода в соотношении 3 : 1. Поэтому следующей стадией этапа пробоподготовки была замена растворителя на ацетонитрил (компонент подвижной фазы).

Объектами исследований были выбраны пробы смесевой нефти Волго-Уральского **нефтегазоносного бассейна (НГБ)**, а также образцы Среднеобской **нефтегазоносной области (НГО)**, относящиеся к Ван-Еганскому и Пальяновскому месторождениям, отобранные с разной глубины залегания (табл. 1).

## Образцы нефти

| № п/п | Образец   | Интервал глубины залегания, м |
|-------|---|-------------------------------|
| 1     | Нефть Волго-Уральского НГБ                            | -                             |
| 2     | Нефть Среднеобской НГО<br>Ван-Еганского месторождения | 957-961                       |
| 3     |   | 967-971                       |
| 4     |   | 1639-1651                     |
| 5     |   | 1864-1872                     |
| 6     |   | 2212-2220                     |
| 7     |   | 2522-2528                     |
| 8     |   | 2608-2617                     |
| 9     |   | Нефть Среднеобской НГО        |
| 10    | Пальяновского месторождения                           | 3041-3074                     |

Исследования экстрактов ПАУ проводили в изократическом режиме на жидкостном хроматографе Люмахром. Градуировку прибора и оценку воспроизводимости результатов количественного анализа проводили по растворам 13-ти ПАУ (нафталина, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бенз(*a*)антрацена, хризена, бенз(*b*) флуорантена, бенз(*k*) флуорантена, бенз(*a*)пирена, дибенз(*a,h*)антрацена, бенз(*g, h, i*)перилена, индено(1,2,3-*c,d*)пирена) известной концентрации. Режим измерения был выбран исходя из флуоресцентных характеристик 13-ти ПАУ и состоял из 8 этапов, в пределах которых определялись от 1 до 2 веществ.

Исследования экстрактов ПАУ показало, что для образцов нефти различных месторождений и глубины залегания их содержание значительно отличается (табл. 2).

В образцах нефти Ван-Еганского месторождения содержится относительно большое количество фенантрена, в образцах смесевой нефти Волго-Уральского НГБ преобладает хризен, а нефть Пальяновского месторождения значительно превосходит другие по содержанию пирена. Количественное содержание ПАУ может использоваться как индивидуальная характеристика рассматриваемых образцов.

Таблица 2

## Содержание ПАУ в исследованных образцах нефти

| Образец   | Нафталин,<br>нг/г | Фенан-<br>трен, нг/г | Антрацен,<br>нг/г | Флуоран-<br>трен, нг/г | Пирен,<br>нг/г | Хризен,<br>нг/г |
|---|-------------------|----------------------|-------------------|------------------------|----------------|-----------------|
| Нефть Ван-Еганского месторождения (глубина залегания 1639-1651 м) | 47 ± 5            | 154 ± 11             | 6 ± 1             | 19 ± 2                 | 6 ± 1          | 79 ± 6          |
| Нефть Пальяновского месторождения (глубина залегания 1448-1456 м) | 7 ± 2             | 8 ± 2                | 16 ± 2            | 8 ± 2                  | 183 ± 28       | 64 ± 5          |
| Нефть Волго-Уральского НГБ  | 29 ± 3            | 57 ± 6               | 1,8 ± 0,6         | 16 ± 2                 | 4 ± 1          | 200 ± 12        |

Проведённый анализ нефти Ван-Еганского месторождения Среднеобской НГО разной глубины залегания показал, что по мере увеличения глубины залегания существенно меняется и соотношение содержащихся ПАУ, в том числе фенантрена, хризена и пирена.

Все полученные экстракты ПАУ были проанализированы на спектрофлуориметре Флюорат 02 ПАНОРАМА. По результатам люминесцентного анализа была составлена сводная табл. 3. Как видно, основная область люминесценции расположена в диапазоне *длин волн возбуждения (ДВВ)* – 240-320 нм, *длин волн регистрации (ДВР)* – 300-430 нм, которые соответствуют областям флуоресценции фенантрена и хризена.

Таблица 3

**Результаты люминесцентного анализа (3D-сканирование)**

| Вид нефти   | Основная область люминесценции, ДЛВ нм/ДЛР нм | Основные максимумы, ДЛВ нм/ДЛР нм | Дополнительные максимумы, ДЛВ нм/ДЛР нм |         |         |
|---|---|-----------------------------------|---|---------|---------|
|   |   |                                   | 1                                       | 2       | 3       |
| Нефть Волго-уральского НГБ  | 240-320/<br>300-430                           | 260/365                           | 280/310                                 | 290/330 | 300/350 |
| Нефть Ван-Еганского месторождения (глубина залегания 1639-1651 м) | 240-350/<br>300-445                           | 260/365                           | 270/320                                 | 300/360 | 290/375 |
| Нефть Пальяновского месторождения (глубина залегания 1448-1456 м) | 240-355/<br>300-440                           | 260/360                           | 270/320                                 | 300/370 | -       |

Основные отличия для экстрактов, полученных из нефти разной НГП, состоят в положении дополнительных максимумов люминесценции, что связано с преобладанием в экстрактах разных ПАУ.

Так как интенсивность люминесценции напрямую зависит от концентрации ПАЦ, то для выявления индивидуальных особенностей экстрактов целесообразнее рассматривать линейные спектры, связанные с люминесценцией соединений, содержащихся в них в малых количествах (табл. 2). На рис. 1 и 2 представлены спектры нефти Ван-Еганского месторождения Среднеобской НГО и смесевой нефти Волго-Уральского НГБ, полученные при длине волны возбуждения 260, 275 и 290 нм.

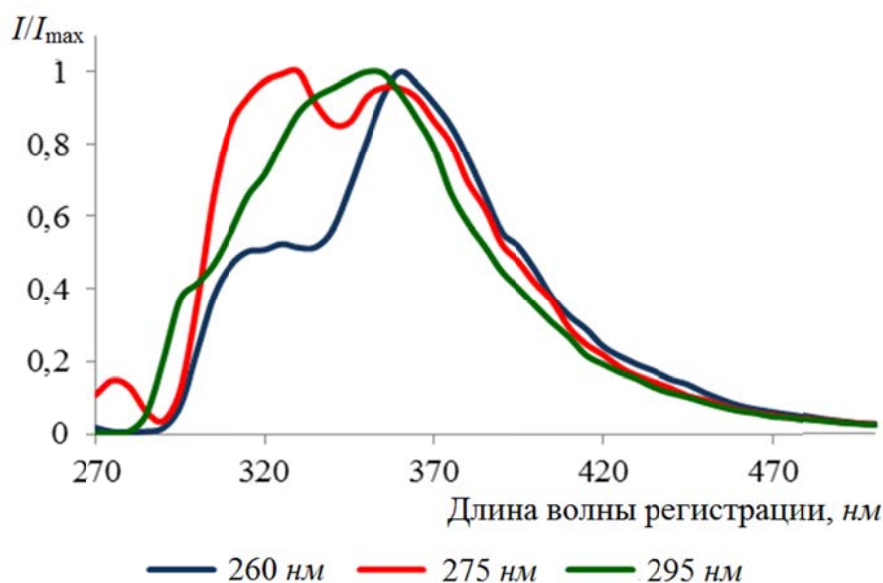
Как видно, полученные спектры существенно отличаются, причем основное отличие наблюдается не в положении основных максимумов, а в их интенсивности.

В качестве характеристического признака нефти  $I_{ДВВ}$  предлагается использовать соотношения, рассчитываемые по спектрам флуоресценции растворов ПАУ, снятых при ДВВ 260 нм и 295 нм:

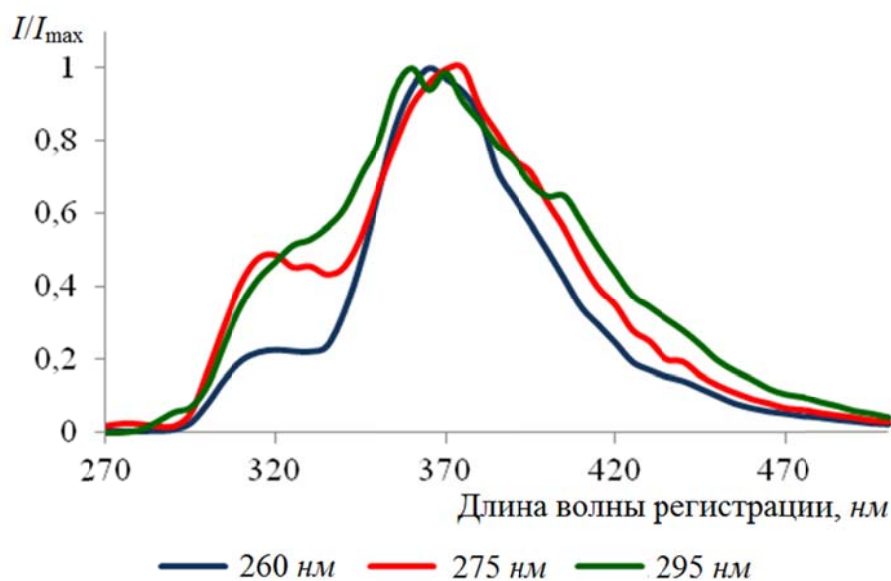
$$I_{ДВВ} = I_{320}/I_{370},$$

где  $I_{320}$  – интенсивность люминесценции при ДВР 320 нм;

$I_{370}$  – интенсивность люминесценции при ДВР 370 нм.



**Рис. 1.** Спектры люминесценции нефти Ван-Еганского месторождения Среднеобской НГО, полученные при длине волны возбуждения 260, 275 и 295 нм



**Рис. 2.** Спектры люминесценции смешевой нефти Волго-Уральского НГБ, полученные при длине волны возбуждения 260, 275 и 295 нм

Флуоресценция экстрактов при данных значениях ДВВ связана с люминесцентными характеристиками ПАУ, содержащихся в экстрактах в незначительных количествах, набор и концентрация которых менялись в зависимости от типа нефти и глубины её залегания практически хаотично. Полученные значения данного параметра для рассмотренных в работе образцов нефти представлены в табл. 4.

## Сравнение образцов по результатам люминесцентного анализа

| № п/п | НГП (месторождение)               | Интервал глубины залегания, м | $I_{DBV} = I_{320}/I_{370}$ |                           |
|-------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
|       |                                   |                               | $I_{260}$<br>(ДВВ 260 нм)   | $I_{295}$<br>(ДВВ 295 нм) |
|       | Волго-Уральский НГБ               |                               | 1,11                        | 0,45                      |
| 1     | Нефть Ван-Еганского месторождения | 957-961                       | 0,52                        | 0,24                      |
| 2     |                                   | 967-971                       | 0,58                        | 0,35                      |
| 4     |                                   | 1639-1651                     | 0,44                        | 0,46                      |
| 5     |                                   | 1864-1872                     | 0,46                        | 0,42                      |
| 6     |                                   | 2212-2220                     | 0,32                        | 0,25                      |
| 7     |                                   | 2522-2528                     | 0,25                        | 0,22                      |
| 8     |                                   | 2608-2617                     | 0,22                        | 0,35                      |
| 9     | Нефть Пальяновского месторождения | 1448-1456                     | 0,25                        | 0,34                      |
| 10    |                                   | 3041-3074                     | 0,21                        | 0,42                      |

Для сравнения по данным показателям предлагается использовать параметр  $L$ , который вычисляется по формуле:

$$L = \frac{\sqrt{\left(\frac{I_{260n} - I_{260m}}{I_{260m}}\right)^2 + \left(\frac{I_{295n} - I_{295m}}{I_{295m}}\right)^2}}{2},$$

где  $I_{260n}$  и  $I_{295n}$  – значение  $I_{320}/I_{370}$ , полученное при ДВВ 260 нм и 295 нм, соответственно, для образца нефти сравнения;

$I_{260m}$  и  $I_{295m}$  – значение  $I_{320}/I_{370}$ , полученное при ДВВ 260 нм и 295 нм, соответственно, для анализируемого образца.

Проведённые параллельные исследования образцов нефти показали, что при их сравнении  $I_{DBV}$  не превышает 0,03. При сравнении нефти разных месторождений он превышает 2, а для нефти одного месторождения, отличающейся глубиной отбора пробы, он меняется от 0,05 до 0,30. Таким образом, данный параметр позволяет дифференцировать нефти не только по происхождению, но и по глубине залегания.

Для сравнения был проведен газохроматографический анализ образцов нефти и гексановых растворов насыщенных углеводородов, полученных путём фронтального элюирования пробы нефти через две хроматографические колонки с различными сорбентами на этапе пробоподготовки. Анализ проводился на газовом хроматографе Кристалл 5000.1 с капиллярной колонкой (длина – 25 м, внутренний диаметр – 0,2 мм, фаза – OV-101) и пламенно-ионизационным детектором.

В стандартных методиках газохроматографического исследования нефти, применяемых для диагностических и идентификационных целей, большое значение имеет соотношение между нечётными и чётными гомологами в составе высокомолекулярных  $n$ -алканов (коэффициент нечётности), соотношение между важнейшими изопреноидными алканами (пристан/фитан), а также совместное распределение пристана и фитана с ближайшими элюируемыми на хроматограммах  $n$ -алканами ( $n$ -C<sub>17</sub> и  $n$ -C<sub>18</sub>). Данные параметры принято называть

"генетическими коэффициентами", характеризующими условия образования нефти. По результатам хроматографического исследования исходных образцов и растворов насыщенных углеводородов также были рассчитаны данные показатели (табл. 5).

Таблица 5

**Результаты сравнения различных образцов нефти по результатам ГЖХ**

| № п/п | Образец                           | Интервал глубины залегания, м | Соотношение пристан/фитан |                       |
|-------|-----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------|
|       |                                   |                               | Исходная нефть            | Фракция насыщенных УВ |
| 1     | Нефть Волго-уральского НГБ        |                               | 1,05                      | 1,12                  |
| 2     | Нефть Ван-Еганского месторождения | 957-961                       | 0,51                      | 0,60                  |
| 3     |                                   | 1639-1651                     | 0,53                      | 0,62                  |
| 4     |                                   | 1864-1872                     | 0,58                      | 0,65                  |
| 5     |                                   | 2608-2617                     | 0,60                      | 0,63                  |
| 6     | Нефть Пальяновского месторождения | 1448-1456                     | 0,60                      | 0,62                  |
| 7     |                                   | 3041-3074                     | 0,62                      | 0,58                  |

Как видно, соотношения пристан/фитан, полученные по результатам исследования гексановых растворов, имеют значения, схожие с данными показателями для исходных образцов. Следовательно, изучение гексановых растворов насыщенных углеводородов также может применяться при решении диагностических и идентификационных задач в ходе исследований нефти и нефтяных загрязнений.

По рассчитанным значениям "генетического коэффициента" можно четко дифференцировать нефти различных нефтегазоносных провинций, при этом образцы различных месторождений отличаются по данному показателю незначительно. Известно, что соотношение пристан/фитан характеризует условия образования нефти, её генезис. Для идентификации необходимо выбирать показатели, отражающие историю нефти, для расчёта которых наиболее целесообразно использовать характеристики образцов, связанные с составом ПАУ. Применение расчётного показателя  $L$ , в отличие от генетических показателей, используемых в стандартных методиках, позволяет четко различить нефти различного происхождения, разных месторождений и разной глубины залегания.

**Литература**

1. *Акимов А.Л., Бельшина Ю.Н., Дементьев Ф.А.* Идентификационные признаки нефтей в индивидуальном составе полиароматических углеводородов // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в сфере безопасности. 2011. № 3. С. 51-56.
2. *Акимов А.Л., Бельшина Ю.Н., Дементьев Ф.А.* Исследование ароматических углеводородов в качестве идентификационных признаков нефтяного загрязнения // Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России. 2011. № 3. С. 31-37.
3. *Другов Ю.С.* Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик: практическое руководство. М.: БИНОМ, 2009. 893 с.
4. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Экологический анализ при разливе нефти и нефтепродуктов. М.: БИНОМ, 2009. 270 с.
5. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. С.-Пб.: "Теза", 2001. 624 с.