

ФГБОУ ВО САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ СЛУЖБЫ МЧС РОССИИ

*На правах рукописи*

Павлова Алла Сергеевна

**МЕТОД ТЕРМИЧЕСКОГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА  
ДЛЯ ГРУППОВОЙ ДИАГНОСТИКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В  
МАТЕРИАЛАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПРИ АВАРИЯХ НА  
ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ**

05.26.03 – пожарная и промышленная безопасность  
(нефтегазовая отрасль)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель –  
доктор технических наук, профессор,  
заслуженный работник высшей школы РФ  
Галишев Михаил Алексеевич

Санкт-Петербург-2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ФОНЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ.....	11
1.1. Методы обнаружения, собирания и предварительной подготовки образцов для исследования .....	11
1.1.1. Пробоотбор .....	11
1.1.2. Пробоподготовка.....	12
1.2. Аналитические методы исследования посторонних включений нефтепродуктов в элементах окружающей обстановки .....	16
1.2.1. Методы оптической спектроскопии .....	16
1.2.2. Молекулярная люминесценция .....	19
1.3. Термические методы анализа .....	22
1.3.1. Весовой термический анализ.....	23
1.3.2. Термогравиметрический анализ .....	24
1.3.3. Дифференциальный термический анализ .....	25
1.3.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	27
1.3.5. Термомеханический анализ .....	28
1.3.6. Дилатометрия .....	29
1.3.7. Газовый термический анализ (Термический анализ с анализом газовой фазы) .....	29
1.3.8. Термическая десорбция.....	30
1.3.9. Термолюминесценция .....	32

1.3.10. Пиролиз-люминесценция.....	32
1.3.11. Метод «Рок эвал» .....	33
1.4. Выводы по первой главе. ....	34
<b>2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ЭЛЕМЕНТАХ МАТЕРИАЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ НА НЕФТЕГАЗОВЫХ ОБЪЕКТАХ.....</b>	<b>35</b>
2.1. Конструкция установки и методика проведения эксперимента по термической экстракции (ТЭ) органических компонентов из матрицы объектов носителей.....	35
2.2. Изучение группового состава термоэкстрактов материалов различной природы методом молекулярной люминесценции и математическая обработка аналитических данных .....	43
2.2.1. Исследование образцов сосновой древесины. ....	43
2.2.2. Исследование образцов стекловаты.....	52
2.2.3. Исследование образцов гипсокартона.....	58
2.2.4. Исследование образцов почвенных отложений .....	63
2.3. Выводы по второй главе.....	66
<b>3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДИНАМИКИ ГАЗОВОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ МАТЕРИАЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ НА НЕФТЕГАЗОВЫХ ОБЪЕКТАХ.....</b>	<b>69</b>
3.1. Исследование закономерностей динамики ивлечения термоэкстрактов в различных материалах.....	69
3.1.1. Исследование закономерностей динамики извлечения термоэкстрагируемых компонентов из образцов почвенных отложений .....	69
3.1.2. Исследование закономерностей динамики извлечения термоэкстрагируемых компонентов из образцов древесных материалов.....	77

3.2. Термический люминесцентный анализ почвенных отложений, содержащих инородные нефтепродукты на объектах нефтегазового комплекса при установлении факта поджога .....	85
3.3. Закономерности динамики термоэкстракционного извлечения органических компонентов из образцов антипирированных и неантипирированных древесных материалов для оценка качества обработки антипиренами древесных конструкционных элементов объектов нефтегазового комплекса	89
3.4. Параметры групповой диагностики нефтепродуктов в элементах материальной обстановки на основе результатов термического люминесцентного анализа .....	98
3.5. Выводы по третьей главе. ....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	108
Литература .....	111
Приложение А .....	123
Приложение Б.....	127

## ВВЕДЕНИЕ

При контроле состояния объектов нефтегазового комплекса, в особенности временных площадок и сооружений, сотрудникам Государственного пожарного надзора часто приходится иметь дело с выявлением наличия на объектах инородных нефтепродуктов. Попадание на материалы и в окружающую среду нефтей, газового конденсата из скважин, а также технических горючих жидкостей, часто являющихся товарными нефтепродуктами, может способствовать возникновению пожаров на объекте. Насильственное занесение инородных горючих жидкостей – один из факторов поджога. Ненормированное содержание нефтепродуктов в окружающей среде служит фактором опасного воздействия, создает угрозу окружающей среде. При исследовании различных воздействий нефтепродуктов на вещества и материалы в пределах нефтегазовых объектов требуется проведение диагностики аварийных разливов нефтепродуктов, которая охватывает теорию, методы и средства определения технического состояния объектов [1]. Контроль технического состояния должен включать проверку соответствия значений параметров объекта требованиям технической документации и определение на этой основе технического состояния в данный момент времени [1]. Данные процедуры требуют применения методов, позволяющих оценивать свойства материалов в совокупности, в том числе наличие в них горючих жидкостей. При этом важно получать такую информацию в короткий срок с минимальными затратами. Спецификой проведения таких работ является то, что их часто приходится проводить в слабо оснащенных полевых лабораториях, располагающихся непосредственно на объекте.

Таким образом, задача разработки и внедрения современных методов проведения научно-технических исследований, в том числе изучение нефтепродуктов в материалах различной природы на нефтегазовых объектах является актуальной. Существующие методы, относящиеся к данной категории, не лишены недостатков. Основные ошибки, вносимые при установлении наличия и состава горючих жидкостей, формируются уже на стадиях пробоотбора и

пробоподготовки. Само получение аналитического сигнала, как правило, не вызывает затруднений при современном высоком уровне развития аналитической техники. Ошибка, вносимая на этой стадии, по большинству оценок не превышает 10 % от общей ошибки.

Одним из путей минимизации ошибки анализа при пробоотборе является проведение параллельных измерений серий образцов. Для этого метод анализа должен быть экспрессным, мало затратным и, по возможности, доступным к реализации в полевых условиях. Ошибка при пробоподготовке может быть снижена при объединении части процедур пробоподготовки и самого анализа. Большинство используемых методов анализа веществ и материалов подразумевают совместное обнаружение всего комплекса органических компонентов, содержащихся в образцах. При этом наибольшие трудности представляет раздельная диагностика компонентов самих объектов и занесенных извне нефтепродуктов. Такая диагностика может быть осуществлена при проведении исследований на молекулярном уровне с использованием методов хромато-масс-спектрологии и ядерного магнитного резонанса. Однако, данные методы являются трудоемкими и требуют применения весьма дорогостоящего оборудования. В связи с этим актуальной является **научная задача**, поставленная в настоящей работе – разработать экспрессный метод раздельной диагностики нефтепродуктов и органических компонентов материалов различной природы.

Решение сформулированной задачи предлагается осуществить путем совместного использования методов термического анализа и молекулярной люминесценции. Группа методов термического анализа направлена на фиксацию изменений физико-химических свойств вещества в процессе температурных воздействий. Методы термического анализа обладают гибкостью условий воспроизведения эксперимента, возможностью одновременного получения нескольких характеристик материала, экспрессностью при получении информации, возможностью автоматизации обработки данных, малым требуемым количеством исследуемого вещества. В свою очередь, молекулярный люминесцентный анализ обладает высокой чувствительностью и низким

пределом обнаружения по отношению к компонентам нефтей и товарных нефтепродуктов, является экспрессным, воспроизводимым, не требует применения дорогостоящего оборудования и узкоспециальных навыков работы. Комплексное использование методов термического анализа и молекулярной люминесценции может позволить получать значительный объем информации за короткий срок с малыми трудозатратами, используя весьма малые навески исходных образцов.

**Целью работы** явилась разработка метода термического люминесцентного анализа для групповой диагностики нефтепродуктов, поступающих в окружающую обстановку при авариях на объектах нефтегазовой отрасли.

#### **Задачи исследования**

1. Разработать методику ступенчатого термического анализа, позволяющую на этапе пробоподготовки проводить декомпозицию органических компонентов различных материалов для последующего изучения методом молекулярной люминесценции.

1. Изучить закономерности динамики газовой термической экстракции органических компонентов из элементов материальной обстановки при оценке воздействия на них нефтепродуктов.

2. Обосновать параметры групповой диагностики нефтепродуктов в материалах различной природы на основе синтеза информации, получаемой методом термического люминесцентного анализа.

#### **Объект исследования**

Термический люминесцентный анализ органических компонентов, позволяющий проводить отдельную диагностику нефтепродуктов и органических компонентов в материалах различной природы.

#### **Предмет исследования**

Способ диагностики нефтепродуктов в элементах материальной обстановки на объектах нефтегазовой отрасли на основе использования термического люминесцентного анализа.

## **Методы исследования**

В диссертационной работе использовались следующие методы исследования: термический анализ, молекулярная люминесценция, регрессионный анализ, статистические методы обработки экспериментальных данных.

## **Научная новизна**

1. Впервые для пробоподготовки к проведению молекулярного люминесцентного анализа использован способ ступенчатого термического анализа, позволяющий на этапе пробоподготовки проводить декомпозицию органических компонентов различных материалов.

2. Изучены закономерности динамики газовой термической экстракции органических компонентов из элементов материальной обстановки на объектах нефтегазовой отрасли.

3. Разработан комплекс параметров групповой диагностики нефтепродуктов в материалах различной природы на основе синтеза информации, получаемой методом термического люминесцентного анализа.

## **Практическая значимость**

Определены возможности экспрессного контроля содержания нефтепродуктов в различных материалах на фоне собственных органических компонентов, содержащихся в этих материалах с применением метода термического люминесцентного анализа.

Определены диагностические параметры нефтепродуктов для выявления их наличия в материалах различной природы на нефтегазовых объектах. Предложена экспрессная методика оценки наличия в веществах и материалах различной природы товарных нефтепродуктов.

Разработана экспрессная методика оценки качества антипирирования древесины на временных объектах нефтегазового комплекса.

Установлена возможность определения количества и состава горючих жидкостей в почвенных отложениях методом термического люминесцентного анализа.

Установлено что результаты, получаемые методом термического люминесцентного анализа, способствуют решению частных задач пожарно-технических исследований при проведении государственного надзора в области промышленной и пожарной безопасности.

Результаты диссертационного исследования внедрены в практическую деятельность ФГБУ «Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по городу Санкт-Петербургу и исследовательского центра экспертизы пожаров СПб университета ГПС МЧС России. Акты внедрения представлены в приложении А.

**На защиту выносятся:**

1. Методика пробоподготовки к проведению молекулярного спектрального люминесцентного анализа способом ступенчатой термической экстракции, позволяющая проводить декомпозицию органических компонентов различных материалов.

2. Закономерности динамики газовой термической экстракции органических компонентов из элементов материальной обстановки нефтегазовых объектов.

3. Комплекс параметров групповой диагностики нефтепродуктов в материалах различной природы на основе синтеза информации, получаемой методом термического люминесцентного анализа.

**Апробация исследований.** Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на заседаниях кафедры криминалистики и инженерно-технических экспертиз Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России, а также на:

V Международной научно-практической конференции «Теория и практика судебной экспертизы в современных условиях». М: МГЮА. 19-20 января 2015 г.;

VI Всероссийской научно-практической конференции курсантов, слушателей, студентов и молодых ученых с международным участием. Воронеж: Воронежский институт ГПС МЧС России 17 апреля 2015 г.;

Международной научно-практической конференции «Безопасность жизнедеятельности: проблемы и решения - 2017». Курган: Курганская государственная сельскохозяйственная академия имени Т.С. Мальцева 25-26 мая 2017 г.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации.

# 1. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ФОНЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

## *1.1. Методы обнаружения, собирания и предварительной подготовки образцов для исследования*

### *1.1.1. Пробоотбор*

Суммарная ошибка любого метода определения загрязнений в объектах, представляющих собой сложные органо-минеральные матрицы складывается из нескольких составляющих. Наиболее сложно поддаются учету ошибки, возникающие при пробоотборе. Они связаны в первую очередь с неравномерностью пробы и вследствие этого ее низкой репрезентативностью, то есть соответствием составу исходного образца.

Многие исследователи полагают, что ошибка при пробоотборе составляет в среднем 60 % от общей ошибки определений, но в некоторых случаях может достигать и 100 %, что делает бессмысленным проведение анализа [2]. Наиболее уязвимы в этом отношении объекты окружающей среды. По тем же оценкам около 30 % ошибки формируется на стадии пробоподготовки и только около 10 % - на этапе получения аналитического сигнала.

Адекватность пробы изучаемому объекту оценить сложно, а порой невозможно. Частично ошибки при пробоотборе можно компенсировать, проводя массовые параллельные измерения серийных проб. Для этого используют экспрессные и относительно легко реализуемые аналитические методы. Такой подход реализуется в технологии скрининга массовых проб [3-6]. Эта технология осознано допускает неправильные положительные результаты, зато полностью обеспечивает отсутствие неверных отрицательных результатов. Массовые анализы сглаживают единичные неправильные результаты, не позволяя им исказить общие выводы [2].

Последующее достоверное определение проводится более совершенными методами только для проб, давших положительный результат при скрининговом определении. Количество проб при этом существенно снижается. Важным условием применения технологии скрининга является высокая чувствительность, специфичность к конкретному загрязнителю и низкий предел его обнаружения.

Для получения достоверной и надежной информации о содержании загрязняющих веществ пробоотбор следует проводить так, чтобы проба была представительной, то есть содержание определяемых компонентов не изменялось при отборе проб. В процедуре пробоотбора критическим параметром является репрезентативность пробы, то есть ее соответствие составу исходной матрицы [7].

При почвенном пробоотборе места отбора проб намечают по координатной сетке, с указанием их координат. При локальном загрязнении места пробоотбора намечают исходя из системы концентрических окружностей, расположенных на определенных расстояниях от источника эмиссии. Отбор проб почвы проводится из разных горизонтов [8-10].

Отобранные пробы должны быть освобождены от крупных частиц (камней) и от растительных остатков, высушивание проб проводится путем их рассыпания тонким слоем до воздушно-сухого состояния в темноте. Наиболее часто используют отсев проб на сите с диаметром ячеек 1 мм. Пробы упаковываются в бумажные пакеты [11, 12].

### ***1.1.2. Пробоподготовка***

Стадия пробоподготовки включает процедуры выделения и концентрирования определяемых компонентов. Данные операции редко удается избежать. Наиболее затратной процедурой пробоподготовки является перевод образца в форму, приемлемую для анализа, что подразумевает возможное растворение, разложение, фазовый переход, отделение от мешающих компонентов. Данные процедуры сложно поддаются автоматизации, что определяет их высокую стоимость. Они должны обеспечить адекватное

получение аналитического сигнала в требуемом диапазоне концентраций. Концентрирование снижает нижний предел определения компонентов пробы, а разделение повышает селективность определения. Известны десятки методов подготовки проб, число их постоянно увеличивается [13-19].

Задачами подготовки являются, во-первых, в отделении анализируемых компонентов от матрицы, включая присутствующие в ней инородные вещества различной природы, во-вторых, в максимальном сохранении определяемых компонентов в необходимых для анализа концентрациях. При выборе методов подготовки предпочтение должно отдаваться методам, включающим минимальное количество процедур, что позволяет минимизировать общую ошибку, складывающуюся при каждой операции. Методы пробоподготовки должны исключать возможность появления артефактов, связанных с образованием в процессе пробоподготовки новых веществ [20, 21].

#### **Жидкостная экстракция.**

Среди методов извлечения, применяемых при изучении нефтепродуктов, наиболее широко распространена жидкостная экстракция, представляющая собой распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами, одна из которых является избирательным растворителем (экстрагентом) [22-24].

В настоящее время имеется большое количество различных экстрагентов растворителей с различными коэффициентами распределения, что делает несложным практический выбор экстрагента для любой задачи [25]. Жидкостная экстракция не требует сложного оборудования. В целях выделения нефтепродуктов часто достаточно провести интенсивное перемешивание образца с экстрагентом в условиях комнатной температуры. Это важно, поскольку при определении легких нефтепродуктов должны исключаться все виды температурного воздействия, которое может привести к нежелательному испарению и даже к термическому преобразованию, что требует дополнительных операций очистки. Недостатком жидкостной экстракции при выделении нефтепродуктов, в особенности из природных объектов, является совместное выделение вместе с искомыми компонентами органических компонентов

природных сред. Для извлечения легких нефтепродуктов, таких как бензин и другие светлые нефтепродукты, следует применять легколетучие экстрагенты, допускающие последующее концентрирование экстракта путем простого выпаривания. Такими экстрагентами чаще всего выступают углеводородные растворители – гексан или пентан. На выбор экстрагента сильно влияет способ аналитического определения, поскольку экстрагент не должен давать ложного сигнала при анализе. Например, при ИК-спектроскопическом определении нельзя использовать для извлечения нефтепродуктов углеводородные растворители.

### **Газовая экстракция.**

Очень распространенным способом пробоподготовки при извлечении легколетучих компонентов является газовая экстракция. Отбор проб газовой фазы над объектом исследования может проводиться в стальные или стеклянные контейнеры, пластиковые пакеты или на сорбенты. Для концентрирования могут применяться охлаждающие устройства [26, 27]. В качестве сорбентов используют пористые вещества с высокоразвитой поверхностью (тенакс, порapak, хромосорбцы серии 100, полисорбцы, активированный уголь, графитированная сажа и др.). Сконцентрированные летучие вещества извлекают с сорбента методом термодесорбции, пиролизическим напуском непосредственно в газовый хроматограф [28, 29], жидкостной экстракцией. Однако при использовании жидкостной экстракции возникает проблема потери легких фракций при удалении растворителя, а именно для их качественного анализа осуществляется процедура газовой экстракции. Термодесорбция при температурах 200-250 °С может привести к реакциям термического преобразования компонентов нефтепродуктов, что изменяет состав анализируемых компонентов. А при использовании полимерных сорбентов возможно появление артефактов вследствие разложения полимеров при термодесорбции [30]. Пиролизическое извлечение предусматривает практически мгновенный нагрев образца со скоростью нескольких сотен градусов в секунду, что препятствует термическому разложению органических компонентов с температурами кипения до 400 °С [31, 32].

Процедура газовой экстракции используется в парофазном анализе (ПФА) [33, 34].

### **Твердофазная экстракция.**

Твердофазная экстракция (ТФЭ) заключается в разделении твердофазных смесей на твердых сорбентах. Анализируемое вещество сорбируется из матрицы, а затем экстрагируется растворителем [16, 35]. При ТФЭ на сорбенте могут удерживаться мешающие вещества, а определяемый компонент проходит через патрон. По другому варианту определяемый компонент концентрируется на сорбенте, а вещества, загрязняющие пробу, проходят через него. Кроме того и мешающие вещества и определяемый компонент могут удерживаться сорбентом и разделяться затем путем фракционирования элюирования растворителями.

Используют также капиллярную твердофазную микроэкстракцию [36, 37]. Преимуществом данного метода является совмещение системы пробоотбора с вводом пробы в газовый хроматограф. Эта процедура предусматривает отказ от использования органических растворителей. Метод твердофазной экстракции применен в полевом спектролюминесцентном способе обнаружения нефтяного загрязнения с помощью флуориметрического индикатора [38].

### **Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ).**

Сверхкритическая флюидная экстракция основана на экстракции с использованием сверхкритических флюидов в качестве растворителей. Сверхкритические флюиды обладают высокой растворяющей способностью, которая может быть сравнимой с растворяющей способностью жидких органических растворителей. Растворяющая способность флюида в близ критической области претерпевает значительные изменения при малых изменениях температуры и давления, что позволяет проводить углублённое фракционирование исходного сырья и регенерацию растворителя без дополнительных энергетических затрат путём дросселирования [39]. СФЭ используют в качестве селективного метода разделения и концентрирования компонентов сложных смесей органических соединений [40].

Помимо этого, для извлечения и концентрирования компонентов при пробоподготовке широко используются процессы сорбции [41-43], испарения и дистилляции [44], криогенного концентрирования [45], мембранного разделения [46], дериватизации, микроволновой [47] и ультразвуковой экстракции [48], хроматографии, электрофореза [49] и др.

Предварительная подготовка проб, включающая операции разделения и концентрирования определяемых компонентов, обеспечивает оптимальные измерения аналитического сигнала как функции концентрации или содержания.

## ***1.2. Аналитические методы исследования посторонних включений нефтепродуктов в элементах окружающей обстановки***

Определение следовых количеств органических загрязнителей, особенно ПАУ длительно и чрезвычайно дорого, поэтому часто возникает необходимость в быстрых и достаточно простых методах их обнаружения без количественного определения на предварительном этапе исследований. В таких случаях применяют методологию скрининга, которая допускает неправильные положительные результаты, но полностью исключает неправильные отрицательные результаты. Пробы, давшие положительный результат, анализируют далее с применением более совершенных и чувствительных методов, в то время как отрицательные результаты скрининга применяют без дополнительной проверки. Таким образом, удастся существенно уменьшить объем работы и уменьшить стоимость анализа. Для скрининга ПАУ может быть использован молекулярный спектральный люминесцентный анализ [50-53].

### ***1.2.1. Методы оптической спектроскопии***

Естественно, что обязательным условием скрининга является наличие положительного аналитического сигнала в тех случаях, когда ПАУ присутствует в пробах на уровне ПДК. Массовые анализы позволяют подсчитывать общую массу веществ, загрязняющих природную среду и оценивать ущерб, нанесенный той или

иной территории. Для детализации очагов загрязнения малые серии образцов исследуются уточняющими специфическими методами. Если различные методы скрининга дают противоречивые результаты, то их проверяют с помощью более селективных и чувствительных методов и приборов. Наиболее успешно для исследования углеводородной составляющей органического вещества почв применяются спектральные и хроматографические методы. В частности газожидкостная хроматография [54], высокоэффективная жидкостная хроматография [55], масспектрометрия [56, 57].

Среди анализируемых компонентов внимание эксперта должны привлекать особенные признаки, обусловленные наличием в объектах исследования инородных включений, генетически с ними не связанных и образовавшихся вследствие техногенеза. Изучение подобного рода примесей нередко позволяет локализовать по ним участок места происшествия и провести его индивидуализацию. К таким включениям относятся химические загрязнители, среди которых важная роль принадлежит нефти и нефтепродуктам [58, 59].

#### **Спектральные методы.**

Методы молекулярной спектроскопии чрезвычайно разнообразны. Разнообразны и решаемые с их помощью задачи – от исследования структуры молекул до анализа сложных многокомпонентных смесей. В отличие от методов атомной спектроскопии, методы молекулярной спектроскопии позволяют определять вещественный и функциональный состав образца, содержание в нем отдельных химических форм компонента [60]. В то же время при помощи молекулярной спектроскопии возможен и элементный анализ, если предварительно перевести элемент в определенную химическую форму.

#### **Абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях.**

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ и видимой областях спектра традиционно называют спектрофотометрией. В спектрофотометрии обычно используют лишь длинноволновую часть УФ области с  $\lambda > 200$  нм. Коротковолновую область УФ области ( $\lambda < 200$  нм) используют

редко, поскольку при этих длинах волн интенсивно поглощается атмосферный кислород, создавая тем самым помехи в анализе.

В основе метода спектрофотометрии лежит процесс поглощения молекулами вещества фотонов УФ или видимого спектрального диапазона, сопровождающийся увеличением энергии их валентных электронов. Аналитическим сигналом в спектрофотометрии, как и во всех абсорбционных методах анализа, служит оптическая плотность  $A$ , связанная с концентрацией светопоглощающих частиц в соответствии с основным законом светопоглощения – законом Бугера – Ламберта – Бера [61].

### **Инфракрасная спектроскопия.**

Колебательные спектры регистрируют в форме инфракрасных спектров. ИК спектр представляет собой спектр поглощения в инфракрасной области.

При исследовании жидкостей концентрация образца в растворе варьирует в пределах 0,01 – 1 М. В качестве растворителей применяют свободные от влаги жидкости, прозрачные в тех областях спектра, где ожидается появление спектральных полос. Наиболее употребительны бензол, хлороформ, тетрахлорид углерода, ацетонитрил, диоксан.

Идентификация и структурно-групповой анализ. Колебательные спектры обладают высокой специфичностью и широко используются для идентификации веществ. Каждому веществу присущ свойственный только ему набор полос и не существует двух веществ, которые имели бы одинаковые колебательные спектры. Идентификация неизвестного вещества по его ИК спектру заключается в сопоставлении его спектра с эталонным, приведенным в атласе.

Совпадение спектральной кривой исследуемого вещества со спектральной кривой эталона свидетельствует об идентичности двух веществ. Этот метод принят в качестве стандартного метода определения нефтепродуктов, по которому проверяют корректность определения нефтепродуктов другими методами.

С помощью колебательных спектров можно проводить качественный анализ смесей веществ неизвестного или частично неизвестного состава. Метод

колебательной спектроскопии позволяет получить информацию о наличии или отсутствии тех или иных групп атомов в молекуле вещества [61]. Колебательную спектроскопию используют преимущественно для количественного определения органических веществ. Определение одного вещества методом ИК-спектроскопии базируется на основном законе светопоглощения. Анализ смесей веществ методом ИК-спектроскопии базируется на основном законе светопоглощения и законе аддитивности оптических плотностей.

Метод ИК-спектроскопии является арбитражным, имеет обширную зону применимости, его чувствительность находится на уровне ПДК. Арбитражные весовой и ИК-спектрофотометрический методы определения «нефтепродуктов» обеспечивают необходимый уровень чувствительности [62]. Однако при анализе «нефтепродуктов» этим методом неизбежно определяется суммарное содержание углеводов в объектах исследования. Достоверно оценить соотношение биогенной и техногенной составляющих в составе углеводов возможно лишь при проведении исследований на молекулярном уровне, в основном исследуя так называемые «унаследованные структуры».

### ***1.2.2. Молекулярная люминесценция.***

Спектры, испускаемые термически возбужденными частицами, называют эмиссионными. Спектры испускания нетермически возбужденных частиц принято называть спектрами люминесценции. По длительности и спектральному составу молекулярную люминесценцию можно разделить на кратковременную и замедленную. Быстрое спонтанное испускание фотонов возбужденной частицей вызывает появление спектра флуоресценции, а замедленное – спектра фосфоресценции. Спектры флуоресценции наблюдаются как у атомов, так и у молекул. Спектры фосфоресценции характерны лишь для молекул.

Закон Стокса – Ломмеля обуславливает взаимное расположение спектров люминесценции и поглощения и формулируется следующим образом: спектр люминесценции в целом и его максимум сдвинут по сравнению со спектром

поглощения и его максимумом в длинноволновую область. Это означает, что средняя энергия квантов люминесценции меньше средней энергии поглощенных квантов. Причина этого явления заключается в превращении части энергии поглощенных квантов в тепловую энергию. Этот закон является по существу законом сохранения энергии применительно к процессам фотолюминесценции. Правило Левшина, называемое также правилом зеркальной симметрии, утверждает, что нормированные спектры поглощения и флуоресценции, представленные в виде графиков, зеркально симметричны относительно прямой, перпендикулярной оси частот и проходящей через точку пересечения спектров. Зеркальная симметрия спектров поглощения и флуоресценции характерна для сложных молекул и не наблюдается в случае простых молекул [63].

Закон Вавилова устанавливает зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего излучения. Согласно этому закону фотолюминесценция может сохранять постоянный квантовый выход, если возбуждающая волна преобразуется, в среднем, в более длинную, чем она сама. Напротив, выход фотолюминесценции резко уменьшается при обратном превращении длинных волн в короткие [64].

Закон Вавилова уточняет закон Стокса–Ломмеля и предусматривает возможность возникновения люминесценции при возбуждении ее излучением с большей длиной волны, чем излучение люминесценции (антистоксовая область возбуждения). Такая возможность реализуется вследствие того, что молекулы до поглощения квантов возбуждения могут обладать значительным запасом колебательной энергии, которая, суммируясь с энергией поглощенных квантов, может приводить к излучению квантов с большей энергией, чем энергия поглощенных квантов:

Флуоресценция свойственна сравнительно небольшому числу соединений. Из составных компонентов горючих жидкостей способностью флуоресцировать под действием ультрафиолетовых лучей обладают ароматические углеводороды (в наибольшей степени ПАУ – полициклические ароматические углеводороды).

Возможна также флуоресценция неуглеводородных асфальтово-смолистых компонентов нефтепродуктов. Способность нефтяных фракций и нефтепродуктов люминесцировать известна давно. Этот эффект нашел применение в различных отраслях науки и техники, в частности, в экологических и геологических исследованиях, а также в криминалистической практике [65-67].

Молекулярная люминесцентная спектроскопия применяется для решения тех же задач, что и спектрофотометрия, выгодно отличаясь от нее низким пределом обнаружения и часто – более высокой селективностью. Однако, поскольку веществ, способных к люминесценции значительно меньше, чем окрашенных, люминесцентную спектроскопию применяют не столь широко, как спектрофотометрию, – главным образом для решения специальных задач. В частности, одна из таких задач – определение опасных экотоксикантов, полициклических ароматических углеводородов, для которых люминесцентный метод является одним из лучших [68, 69].

Метод люминесцентной спектроскопии является перспективным для обеспечения массовости анализов и решения диагностических задач. Он позволяет фиксировать чрезвычайно малые количества компонентов, селективен к конкретным химическим веществам, содержащимся в товарных нефтепродуктах [70]. При этом для качественной диагностики не требуется эталонных веществ. Однако реализация этого метода анализа предусматривает, в большинстве методик, жидкостную экстракцию, а получение спектров сопряжено с целым рядом методических ограничений (гашение люминесценции, связанное с различными факторами; собственная люминесценция растворителя, наложение люминесценции извлекаемых органических компонентов матрицы).

Существуют, однако, и другие методические подходы к пробоподготовке в люминесцентном анализе. В судебно-почвоведческой экспертизе получила применение термостимулированная люминесценция [71]. Для быстрой, простой и очень дешевой оценки бурового шлама, применяемой непосредственно на скважине, используется пиролиз-люминесценция [72, 73].

Люминесценцию применяют для обнаружения и определения следовых количеств веществ. С люминесцентным методом могут конкурировать лишь более селективные методы анализа – эмиссионная спектроскопия или масс-спектроскопия. В геологии люминесценция используется, в качестве способа первичного опробования горных пород при поисках нефти и газа. Люминесцентный анализ в ультрафиолетовой и видимой частях спектра позволяет обнаруживать и устанавливать тип включений органического вещества в изучаемых образцах [74, 75].

### ***1.3. Термические методы анализа***

Термический анализ в различных его модификациях основан на нагреве исследуемого вещества в заданных температурных условиях и с заданной скоростью [76].

С помощью термического анализа решается задача получения количественных характеристик (например, фазовый состав, теплота реакций) при нагревании (охлаждении) исследуемых объектов. Термический анализ широко применяется при изучении сплавов металлов и др. сплавов, а также минералов и др. геологических пород.

Обычно выделяют несколько методов, отличающихся друг от друга тем, какое свойство материала измеряется (таблица 1).

Таблица 1 – Разновидности метода термического анализа

Разновидности метода термического анализа	Принятое сокращение	Измеряемая физическая величина
Весовой анализ		Масса
Термогравиметрический анализ	ТГА	Масса
Дифференциальный термический анализ	ДТА	Температура
Дифференциально-сканирующая калориметрия	ДСК	Теплота
Термомеханический анализ	ТМА	Линейный размер
Дилатометрия	Дил	Объем
Динамический механический анализ	ДМА	Механическая жёсткость и амортизация
Диэлектрический термический анализ	ДЭТА	Диэлектрическая проницаемость и коэффициент потерь
Газовый термический анализ	ГТА	Газовые продукты термического разложения
Термооптический анализ	ТОА	Оптические свойства
Визуально-политермический анализ	ВПА	Форма
Лазерный импульсный анализ	ЛПА	Температурный профиль
Термомагнитный анализ	ТМА	Магнитные свойства

### ***1.3.1. Весовой термический анализ***

Самой простой и доступной разновидностью термического анализа является весовой анализ проб в тиглях с нагревом в муфельной печи. Этот анализ, несмотря на свою примитивность, способен дать достаточно полезную информацию при исследовании целого ряда объектов – от карбонизованных остатков органических веществ до некоторых видов неорганических строительных материалов [77].

Данный метод анализа требует навесок в количестве 0,5-1,0 г. Навеску, взвешенную с точностью до 0,001 г, помещают в тигли – керамические

(предпочтительнее) или стальные. При определении остаточного содержания летучих веществ в карбонизованных остатках древесины, полимерных и других органических материалах нагрев на первой стадии проводят без доступа воздуха (во избежание воспламенения карбонизованных остатков), поэтому тигли используются высокие с крышками. При исследовании неорганических материалов можно использовать, кроме высоких, низкие тигли и без крышек.

Тигли с навеской нагревают в муфельной печи. Печь может использоваться любая, снабженная автоматическим регулятором температуры и обеспечивающая нагрев в пределах 20-950 °С. Тигли в печь устанавливаются на специальной подставке. Так их удобнее загружать и выгружать, а, самое главное, у тиглей нет прямого контакта с нагретым днищем камеры, и в них легче поддерживается равномерное температурное поле и нужная температура нагрева.

После нагрева в заданном температурном режиме подставку с тиглями извлекают из муфельной печи, тигли охлаждают на воздухе или в эксикаторе до комнатной температуры и повторно взвешивают, определяя убыль массы исследуемого вещества, произошедшую в результате нагрева [78].

### ***1.3.2. Термогравиметрический анализ***

Суть такого анализа заключается в фиксации изменения веса (массы) вещества в процессе нагрева в вакууме, инертной среде или среде воздуха. Результаты анализа регистрируются в виде зависимости изменения массы образца от продолжительности нагрева. Подобные кривые носят название термогравиметрических и обозначаются TG (интегральная кривая) и DTG (дифференциальная кривая, фиксирующая изменение скорости убыли массы при нагревании). Анализ может проводиться при постоянной температуре (изотермический нагрев) или ее ступенчатом изменении, либо при линейном подъеме температуры с заданной скоростью (динамический нагрев).

Термоанализатор состоит из высокоточных весов с тиглями (как правило, платиновыми), которые размещаются в камере небольшой электропечи. В

непосредственной близости от образца, например, под доннышком тигля, находится контрольная термопара, с высокой точностью измеряющая температуру. Камера печи может заполняться инертным газом для предотвращения окисления или иных нежелательных реакций. Для управления измеряющей аппаратурой и снятия показаний используется компьютер.

В процессе анализа температура поднимается с постоянной скоростью, и записывается изменение массы в зависимости от температуры. Верхний предел температуры ограничен только возможностями прибора, и может достигать 1500 С и более.

В методе ТГ-анализа высокое разрешение достигается за счёт наличия петли обратной связи между весом образца и его температурой. Нагрев замедляется по мере изменения веса образца, и, таким образом, температуру, при которой изменяется вес можно установить с большой точностью. Многие современные термоанализаторы позволяют подключить к выходному штуцеру печи инфракрасный спектрофотометр для непосредственного анализа химического состава газа [79].

### ***1.3.3. Дифференциальный термический анализ***

Данный метод исследования заключается в нагревании или охлаждении образца с определенной скоростью и записи временной зависимости разницы температур между исследуемым образцом и образцом сравнения (эталоном), не претерпевающим никаких изменений в рассматриваемом температурном интервале.

При проведении дифференциального термического анализа испытуемый образец постепенно нагревают (или охлаждают), непрерывно регистрируя температуру. Происходящие при этом фазовые превращения вызывают изменение скорости нагревания за счет поглощения или выделения тепла. Это приводит к образованию площадок или перегибов на кривой температура — время. Для повышения чувствительности анализа наряду с термопарой, служащей для

определения температуры исследуемого вещества, используют термопару, измеряющую разность температур этого вещества и эталона, не испытывающего в изучаемом температурном интервале никаких термических превращений. Оба вещества — исследуемое и эталон — помещают в печь в одном металлическом блоке, сводящем к минимуму температурный градиент между ними. В образец и эталон вставляют горячие спаи двух термопар: простой (в образец) и дифференциальной (в образец и эталон). Обычно эти термопары комбинируют вместе [80].

Принцип работы дифференциальной термопары сводится к следующему. Э. д. с, возникающие в каждой ее половине, направлены навстречу друг другу. Если при одновременном нагревании эталона и образца в последнем не происходит фазовых превращений, то оба горячих спаи термопары имеют одну температуру, возникающие в обеих половинах термические токи взаимно компенсируются, а результирующий ток в цепи равен нулю. При протекании в образце процесса, сопровождающегося выделением (или поглощением) тепла, температура его становится отличной от температуры эталона и в дифференциальной термопаре возникает ток, передающийся на гальванометр.

В соответствии с этим термограмма представляет собой запись процесса нагревания, произведенную в координатах температура — время (простая запись) и разность температур  $\Delta t$  — время  $t$  (дифференциальная запись).

При экзотермических процессах происходит суммирование тепла, подводимого извне и выделяемого веществом, и на термограмме наблюдается увеличение угла наклона кривой простой записи вплоть до образования пика, указывающего на высокую скорость фазового превращения и выделения тепла [81].

Изменение теплоемкости и теплопроводности вещества после фазового превращения может привести к изменению наклона кривой нагревания.

Дифференциальная запись на термограмме при отсутствии фазовых переходов в образце должна быть строго горизонтальной ( $\Delta t = 0$ ). Однако на практике обычно наблюдается отклонение от такого положения, обусловленное

разницей свойств эталона и вещества (теплоемкости, теплопроводности, плотности упаковки и т. д.).

При прохождении фазового превращения в веществе температура образца становится ниже или выше эталона, и дифференциальная запись отклоняется от горизонтали. По окончании процесса  $\Delta t$  начинает убывать вплоть до выравнивания температур эталона и образца.

#### ***1.3.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия***

ДСК – метод, основанный на измерении разницы тепловых потоков, идущих от испытуемого образца и образца сравнения. Получаемая информация позволяет определять характер протекающих процессов и характеризовать свойства испытуемого материала. Это универсальный, надежный и наиболее востребованный метод термического анализа [82, 83].

С помощью ДСК можно определить множество разнообразных величин, характеризующих свойства веществ и материалов и представляющих интерес, как для теории, так и для практики. Быстрота получения результатов анализа, большое значение для решения исследовательских задач и контроля качества сырья и продукции, удобство в обращении обуславливают его возрастающую роль в исследовании веществ и материалов.

В методе ДСК теплоту определяют через тепловой поток – производную теплоты по времени (отсюда в названии термин «дифференциальный»). Тепловые потоки измеряются по разнице температур в двух точках измерительной системы в один момент времени. Измерения можно проводить как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры оболочки (нагревателя) (калориметры такого типа называют «сканирующими»). В современных приборах предусмотрена возможность задавать различные температурные программы.

Все ДСК имеют две измерительные ячейки: одна предназначена для исследуемого образца, в другую – ячейку сравнения, помещают либо пустой

тигель, либо тигель с образцом сравнения – эталоном (инертным в заданном диапазоне условий веществом, по теплофизическим свойствам близким к образцу). Ячейки конструируют максимально симметрично (одинаковые тигли, одинаковые сенсоры, одинаковое расстояние от нагревателя до сенсора и т.д.). Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения [84].

### *1.3.5. Термомеханический анализ*

Термомеханический анализ (ТМА) – метод, позволяющий легко и быстро измерить смещение образца (увеличение, усадка, перемещение и т. д.) в зависимости от температуры, времени и приложенной нагрузки [85]. Традиционно ТМА используется для исследования линейного расширения, температуры стеклования и размягчения материалов путем приложения постоянной нагрузки при варьировании температуры [86]. Для измерения расширения датчик с минимальным уровнем нагрузки располагается на образце. Другие измерения при постоянной нагрузке включают определение пенетрации, изгиба, усадки, набухания и ползучести, а также испытания на растяжение и изгиб (при этом измеряется смещение образца в зависимости от времени пребывания под приложенной нагрузкой).

При динамическом термомеханическом анализе (ДТМА) образец подвергается воздействию заданной синусоидальной нагрузки и линейному изменению температуры с последующим измерением результирующей синусоидальной деформации.

Существует ГОСТ, регламентирующий термомеханические методы испытаний на стойкость полимерных материалов к воздействию температуры при определении их пожарной опасности [87].

### ***1.3.6. Дилатометрия***

Дилатометрия – раздел физики и измерительной техники, изучающий зависимость изменения размеров тела от температуры, давления, электрических и магнитных полей, ионизирующих излучений и т. д. Дилатометрические исследования основаны на определении теплового расширения тел и его различных аномалий (при фазовых переходах и др.).

Приборы, применяемые в дилатометрии, имеют различные принципы действия. В оптико-механических дилатометрах (чувствительность  $\sim 10^{-6}$ - $10^{-7}$  см) изменение размеров тела приводит к повороту зеркала; линейное расширение измеряется по смещению светового зайчика, отражённого от зеркала. В ёмкостных дилатометрах (чувствительность  $\sim 10^{-9}$  см) изменение размеров образца изменяет ёмкость электрического конденсатора, который служит датчиком. В индукционных дилатометрах (чувствительность  $\sim 10^{-9}$  см) при изменении размеров образца изменяется взаимное расположение двух катушек индуктивности и, следовательно, их взаимная индуктивность. В интерференционных дилатометрах (чувствительность  $\sim 10^{-9}$  см) исследуемый образец помещён между зеркалами интерферометра; при изменении расстояния между ними интерференционные полосы сдвигаются. В радиорезонансных дилатометрах (чувствительность  $\sim 10^{-12}$  см) датчиком служит объёмный резонатор, стенки которого изготовлены из исследуемого материала; об изменениях размера резонатора судят по изменению его резонансной частоты. Одним из наиболее чувствительных методов дилатометрии можно считать рентгеновский структурный анализ, позволяющий судить об изменении размеров тела по изменению параметров кристаллической структуры [88].

### ***1.3.7. Газовый термический анализ (Термический анализ с анализом газовой фазы)***

Метод исследования и анализа органических веществ, в котором образец подвергают пиролизу, а образовавшиеся летучие продукты анализируют

методами газовой хроматографии. По продуктам пиролиза судят о составе и строении исходного вещества. Обычно образец быстро нагревают в реакторе (пиролизере) в потоке газа-носителя. Летучие продукты транспортируются в хроматографическую колонку, где и происходит их разделение [31].

Комбинация термогравиметрического метода, ИК- и масс-спектрологии газовой среды и твердых наноразмерных материалов, а также калориметрического анализа в сочетании с возможностью импульсного дозирования газовых реагентов дает возможность оценки качественного и количественного состава летучих компонентов с концентрацией менее 0,01 %. Это позволяет расширить область использования комплекса приборов для получения информации об адсорбционных, каталитических свойствах, а также реакционной способности новых материалов в различных средах в широком температурном интервале.

### ***1.3.8. Термическая десорбция***

Десорбция, как и противоположный ей процесс адсорбции – процесс, происходящий на границе раздела двух фаз [89]. Адсорбция обусловлена в основном физическими явлениями, главным образом Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, но может осуществляться и за счет химического взаимодействия в случае хемосорбции. Термическая десорбция – это процесс физического разделения на фракции, который не предусматривает разрушения органических соединений [90]. Главная цель этого процесса заключается в извлечении загрязняющих веществ из почвы. Вращающаяся сушилка с прямым огневым подогревом нагревает воздушный поток, который при прямом контакте десорбирует воду и органические загрязняющие вещества из почвы.

В зависимости от температурного режима десорбции процесс термодесорбции можно разделить на две группы: высокотемпературная термодесорбция и низкотемпературная термодесорбция. Высокотемпературная термодесорбция – это комплексная технология, при которой отходы нагревают до температуры от 320 до 560 °C (от 600 до 1000 °F). Высокотемпературная

термодесорбция часто используется в комбинации со сжиганием, кристаллизацией/стабилизацией и дехлорированием в зависимости от условий конкретного участка. Данная технология успешно доказала, что в результате ее использования можно получить уровень концентрации загрязняющих веществ ниже 5 мг/кг для целевой группы загрязняющих веществ.

Низкотемпературная термодесорбция – это комплексная технология, которая оказалась эффективной для очистки всех видов почв от нефтяных углеводородов. При низкотемпературной термодесорбции отходы нагреваются до температуры 90 и 320 °С (от 200 до 600 °F). Обеззараженная почва сохраняет свои физико-химические свойства. Если не использовать температуру выше температуры установленного уровня при низкотемпературной термодесорбции, органические компоненты в почве не разрушаются.

Системы термической десорбции имеют различные степени эффективности в отношении различных видов органических загрязнений. Целевые типы загрязняющих веществ для системы низкотемпературной термодесорбции включают негалогенированные летучие органические соединения и некоторые виды топлива. Целевые типы загрязняющих веществ для системы высокотемпературной термодесорбции включают полуметучие органические соединения, полициклические ароматические углеводороды, ПХБ и пестициды. Однако данная технология может применяться в отношении летучих органических соединений и некоторых видов топлива, но процесс очистки будет более затратным. Данный процесс применяется для выделения органических веществ из отходов нефтеперерабатывающего производства, отходов каменноугольной смолы, отходов деревообработки, загрязненных креозотом почв, загрязненных углеводородами почв, смешанных отходов (радиоактивных и опасных), отходов производства синтетического каучука, лакокрасочных отходов [91- 94].

### ***1.3.9. Термолюминесценция***

Термолюминесценция или термостимулируемая люминесценция (ТСЛ) представляет собой люминесценцию вещества, возникающую в процессе его нагревания. Для появления термолюминесценции вещество предварительно возбуждают УФ лучами, ионизирующим излучением, электрическим полем или механическим воздействием. На этом основана люминесценция люминофоров, некоторых полимеров (полистиролов, полиамидов, полиэтилентерефталата, каучуков и др.).

График термолюминесценции представляет собой зависимость интенсивности свечения от температуры. При увеличении скорости нагрева кривая термолюминесценции как правило смещается в высокотемпературную область. В некоторых кристаллах при увеличении скорости нагрева происходит уменьшение суммарной интенсивности люминесценции.

Метод термолюминесценции используют в геологии для идентификации типоморфных минералов [95], в почвоведении [96], в археологии для датировки археологических находок [97], при исследовании дефектообразования в технологии полупроводниковых и лазерных материалов [98], для дозиметрического контроля ионизирующего излучения [99].

### ***1.3.10. Пиролиз-люминесценция***

Впервые метод пиролиза, как аналитический метод, был использован при разведке и добыче нефти. Хикок и Худ разработали грубую, но простую методику быстрой оценки содержания органического вещества в шламе, известную под названием пиролиз-флуоресценции (ПФ). Эта методика заключается в нагревании 0,1 г образца шлама в пробирке до тех пор, пока и образец, и пробирка не накалятся докрасна. Пробирка, открытая с не нагреваемого конца, держится горизонтально, чтобы все испарения могли конденсироваться на ее холодном конце. После того как пробирка раскалится докрасна, образец охлаждается и в пробирку добавляется 3 мл 1,1,1-трихлорэтана. Раствор затем переливается в

чистую пробирку, и количество растворимого флуоресцирующего материала определяется флуорометром, дополненным непрозрачным (99 %) фильтром с нейтральной плотностью. Образцы со значениями ПФ выше 20 разбавляются трихлорэтаном с целью избежать явлений самоабсорбции. Значения ПФ подсчитываются по шкале на 0,1 г образца в 3 мл растворителя с учетом соответствующего фактора разбавления. Пиролиз-флуоресценция является наиболее простым, быстрым и дешевым методом оценки шлама непосредственно на буровой независимо от того, генерировали изучаемые отложения нефть или нет.

Оригинальный метод быстрой, простой и очень дешевой оценки бурового шлама, применяемой непосредственно на скважине, представляет собой пиролиз-флуоресценция [71, 72, 100]. Суть ее заключается в том, что 0,1 г образца нагревают в открытой пробирке, ориентированной горизонтально. Сконденсированные на холодном конце пробирки компоненты смываются 3 см<sup>3</sup> тетрахлорметана, после чего раствор флуориметрируют. Показано, что значения люминесценции очень хорошо коррелируют с содержанием органического углерода. Таким образом, позволяет проводить безэкстракционное выделение подвижной («битумоидной») части органического вещества из матрицы изучаемого объекта

### ***1.3.11. Метод «Рок эвал»***

Метод «Рок-Эвал» разработан французскими геохимиками (Эспиталье). Эффективность пиролиза с применением ионизационно-пламенного детектора такова, что во многих лабораториях он заменил экстракцию и элементный анализ керогена при исследовании скважин. Пиролиз, может быть легко приспособлен для исследований в полевых условиях или на исследовательских судах. С помощью методики Эспиталье и др. проводилось изучение керна ряда скважин, пробуренных исследовательским судном «Гломар Челленджер» по проекту глубоководного морского бурения Национального научного фонда [101].

#### ***1.4. Выводы по первой главе.***

Наличие в материалах инородных горючих жидкостей увеличивает пожароопасные свойства этих материалов. Многие негорючие материалы, имеющиеся на нефтегазовых объектах, при попадании в них горючих жидкостей, в частности нефтепродуктов, переходят в категорию горючих материалов. Задачи, решаемые при пожарно-технических исследованиях на объектах нефтегазового комплекса, включают диагностику нефтепродуктов, содержащихся в элементах материальной обстановки. Расширение методической базы для решения таких задач можно осуществлять путем использования метода термического анализа. В главе проведен обзор методов и технических приемов термического анализа. Показано, что эти методы обладают разнообразием условий проведения эксперимента, многоцелевым назначением, используют весьма малые навески исследуемых материалов, хорошо сочетаются с различными способами получения аналитического сигнала. Одним из перспективных способов получения аналитической информации в термическом анализе является молекулярный люминесцентный анализ, обладающий высокой чувствительностью и низким пределом обнаружения по отношению к компонентам нефтей и нефтепродуктов.

На основании сделанного анализа сформулированы частные задачи исследования, направленные на разработку технологии применения термического люминесцентного анализа для исследования пожарной опасности материальных объектов, содержащих инородные нефтепродукты. Технология должна включать в себя конструкцию экспериментальной установки, методику работы на ней, способ обработки полученных результатов, параметры диагностики нефтепродуктов в материалах различной природы на нефтегазовых объектах

## **2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ЭЛЕМЕНТАХ МАТЕРИАЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ НА НЕФТЕГАЗОВЫХ ОБЪЕКТАХ**

### ***2.1. Конструкция установки и методика проведения эксперимента по термической экстракции (ТЭ) органических компонентов из матрицы объектов носителей***

Понятие технология имеет несколько значений, используемых в различных областях науки и техники. В настоящей работе под технологией понимается совокупность методов и процессов, используемых в какой-либо отрасли деятельности и их научное описание [102]. В качестве элементов технологии разработаны:

- способ ступенчатой термической экстракции органических компонентов из матрицы объектов носителей и экспериментальная установка для его реализации, позволяющие на стадии пробоподготовки проводить декомпозицию органических компонентов изучаемых материалов;

- методика сбора и обработки аналитической информации при изучении группового состава термоэкстрактов методом молекулярного спектрального люминесцентного анализа;

- комплекс диагностических параметров нефтепродуктов, содержащихся в элементах материальной обстановки.

В общем понимании экстракция – это извлечение растворимых веществ из жидкой или твердой матрицы. Механизм процесса экстракции включает не только растворение, но и десорбцию, которая протекает медленнее собственно растворения, ограничивая возможности растворителя [103]. В битуминологии применяются низкокипящие растворители (гексан, пентан, хлороформ и др.). В битуминологии извлекаемые органические вещества принято называть битумоидами [104]. Более общее их название – экстрагируемые органические соединения (ЭОС). Поскольку процесс экстракции является процессом массообмена, то передача вещества в нем может происходить посредством

молекулярной диффузии, конвективной диффузии, сочетанием обоих видов диффузии и других видов массопередачи.

В настоящей работе предложен способ термической экстракции (ТЭ) органических компонентов из матрицы объектов носителей [105-107]. Задачей разрабатываемой методики являлось извлечение части органических компонентов из загрязненных нефтепродуктами материалов. В первую очередь – это углеводородные компоненты, находящиеся в растворе всей гаммы нефтепродуктов, а не только в поверхностном слое на границе раздела фаз. Поэтому их извлечение в настоящей работе названо экстракцией. Для отличия предлагаемого метода от известного метода термостимулируемой люминесценции (ТСЛ) использован термин термический люминесцентный анализ. Первым этапом предложенной методики является газовая термическая экстракция.

Последовательность проведения термической экстракции при изучении органических компонентов, содержащихся в различных материалах, представлена на рисунке 1.

Суть термоэкстракционного выделения заключается в том, что минимальное количество образца (0,1-0,3 г) нагревают в кварцевой трубке при различных температурах, ниже температур пиролиза, а образующиеся продукты сдуваются слабым потоком воздуха в приемную емкость.

Экспериментальная установка для термической экстракции представлена на рисунках 2, 3.

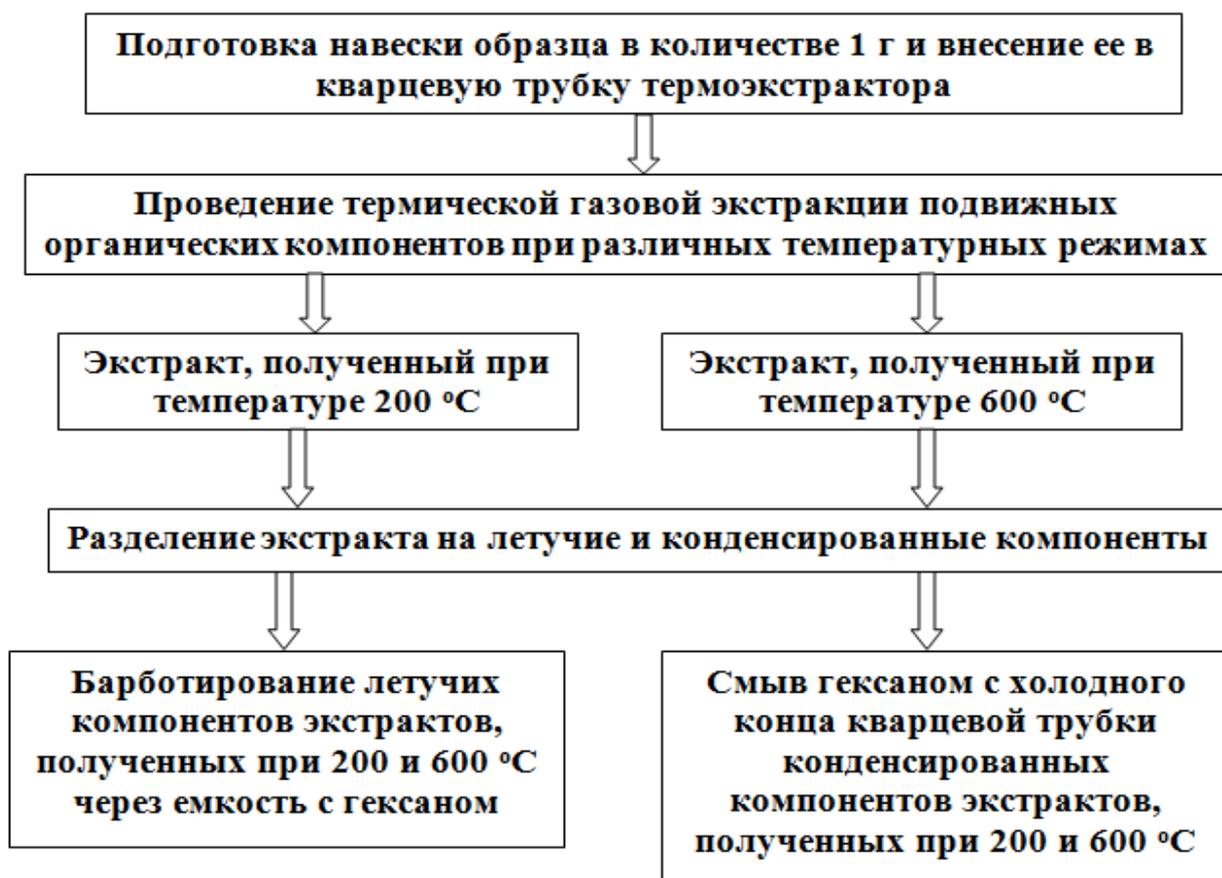


Рисунок 1 – Последовательность проведения газовой термической экстракции при изучении нефтепродуктов, содержащихся в различных материалах



Рисунок 2 – Общий вид экспериментальной установки для термической экстракции  
1 – программатор; 2 – печь; 3 – компрессор; 4 – термопара; 5 – показывающий прибор (термометр).

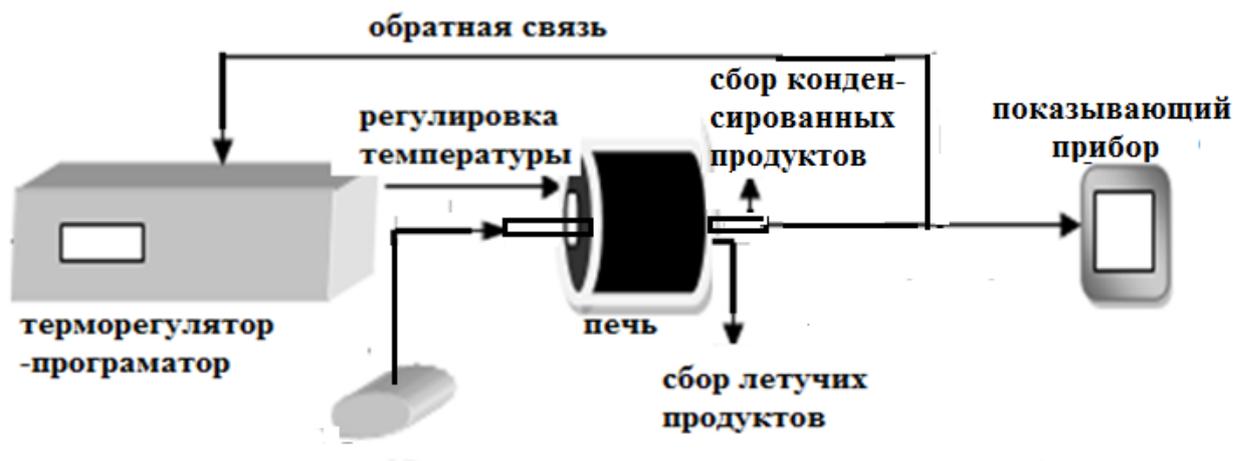


Рисунок 3 – Схема соединения элементов экспериментальной установки для термической экстракции

Основной узел установки – печь, обеспечивающая необходимый нагрев изучаемых образцов. Регулировка температуры осуществляется программатором. Температура в печи контролируется термопарой, соединенной с терморегулятором программатором. В печь помещена кварцевая трубка, внутри которой располагается образец. Для исключения обратного потока выделяющихся продуктов термодесорбции с обратной стороны кварцевой трубки подключали микрокомпрессор. Для регулировки потока воздуха используется разветвитель, с помощью которого часть воздуха можно стравливать в обход кварцевой трубки. Выделяющиеся в газовой фазе летучие компоненты барботируют через склянку с гексаном. При этом создается большая поверхность между газовой и жидкой фазами, что способствует интенсивному протеканию процессов массообмена, и происходит более полное взаимодействие газов с жидкостями [109]. Фаза смолистых компонентов конденсируется на холодном конце кварцевой трубки, и затем также смывается гексаном. Исследуемые образцы помещались в кварцевую трубку термоэкстрактора. Трубка устанавливалась в печь. С помощью программатора устанавливалась температура термоэкстракции. Термическая экстракция осуществлялась в режиме слабого нагрева и в режиме сильного нагрева. Конкретные температуры нагрева образца были выбраны на основании проведения экспериментов по изучению динамики извлечения органических компонентов из исследуемых объектов. Результаты этих экспериментов

представлены в третьей главе настоящего исследования и составляют предмет второго защищаемого положения.

Для того, чтобы в дальнейшем можно было сравнить полученные данные и определить, выявлены ли в образцах следы горючего вещества, необходимо также подвергнуть термическому воздействию и изучить в дальнейшем чистые образцы, то есть не пропитанные горючим веществом. Для сравнения результатов, полученных с использованием разных способов экстракции, был исследован бензин, извлеченный с образца почвы методом жидкостной экстракции гексаном.

Общее время термической экстракции составляло 4 минуты для каждого образца. Сбор выделяющихся с образца в процессе термического воздействия компонентов осуществляется в двух местах непосредственно в ходе эксперимента. Таким образом, процедура пробоподготовки была совмещена с процессом термоэкстракции, то есть с первым этапом самого анализа.

Местами отбора проб являлись:

- емкость с растворителем. Силиконовая трубка, подсоединенная к кварцевой реакционной трубке, непосредственно опускается в гексан, а в горлышко банки вставлен уплотнитель. Эти меры исключают выход летучих компонентов из банки, создавая условия для максимального их сбора. В этом месте производится сбор газовой фазы изучаемых компонентов;

- вата, предварительно помещенная в кварцевую трубку в месте соединения ее с кварцевой трубкой. В данном месте происходит сбор конденсированной фазы изучаемых компонентов. Компоненты, не осевшие на вате попадают в банку с растворителем.

По истечению 4-х минут компрессор выключается, а собранное оборудование демонтировался. Вначале вынимаем трубку с уплотнителем из банки и сразу же ее закрываем двумя специальными крышками (герметичной и винтовой). Это необходимо для исключения испарения из банки гексана, который является летучим веществом. Во все банки наливаем гексан в количестве 5 мл.

Затем отсоединяем силиконовую трубку от кварцевой трубки, вынимаем пинцетом вату, смачиваем ее гексаном и с помощью пинцета промываем конец

кварцевой трубки. Смачиваем вату гексаном и опять протираем ей несколько раз трубку. После этого, извлекаем пинцетом вату, и помещаем ее в пустую банку. Направляем один из концов кварцевой трубки в эту банку и промываем трубку оставшимся в шприце гексаном. Когда весь гексан стечет в банку с ватой, трубку извлекаем и закрываем банку двумя специальными крышками. Гексан, как растворитель, экстрагирует из ваты конденсированную фазу.

Поскольку реакционная трубка выполнена из кварца, ее прогрев происходит локально, концы ее при этом остаются холодными, что позволяет собирать сконденсированную фазу. Однако стоит учитывать температуру прогрева. При повышении температуры до 300 °С и более, следует соблюдать меры предосторожности. Таким образом, при экстракции одного образца при одной температуре термоэкстракции формируются две емкости с собранными газовой и конденсированной фазами изучаемых компонентов.

#### **Объекты исследования.**

В качестве объектов для изучения возможности обнаружения и диагностики нефтепродуктов были выбраны такие распространенные материалы, как древесина сосновая, гипсокартон плотный и минеральный утеплитель (стекловата). Выбранные материалы содержат различное количество органических компонентов в своем составе. Сосновая древесина – наиболее употребительный в строительстве древесный материал. Из нее в России вырабатывают около 30% всей промышленной древесины. Сосновая древесина содержит большое количество смолистых компонентов. Кроме того, при термическом разложении в продуктах термолиза могут образовываться разложившиеся остатки целлюлозы и лигнина.

Минеральный утеплитель (минеральная вата) [90] в основе своей не содержит органических компонентов, однако для улучшения эксплуатационных свойств он может быть пропитан органическими компонентами (фенолформальдегидными смолами). Наличие в стекловате синтетического связующего может привести к его деструкции при температуре около 300-350 °С.

В гипсокартоне основным компонентом является гипс. Армирующей основой гипсокартонных плит является картон, имеющий температуру воспламенения 230 °С [110], или примерно 450 °F. Бумага (картон), входящая в состав гипрока не подвержена пиролизу при относительно невысоких температурах, поскольку гипс содержит около 20 % кристаллизационной воды [111]. Эта вода, выделяющаяся при нагреве гипрока, охлаждает бумагу, не давая ей термически преобразовываться. Дегидратацию гипрока необходимо учитывать при изучении процессов его термического преобразования.

В качестве нефтепродуктов в работе был выбран бензин марки АИ-92 NESTE и дизельное топливо летнее NESTE. Следует отметить, что мы выбираем конкретные объекты лишь для определения актуальности дальнейшей разработки данного метода исследования. В целом же, если данный метод окажется эффективным, в качестве объектов исследования могут выступать самые разные вещества и материалы.

Для проведения испытаний нам потребуется небольшой образец каждого объекта, пропитанный горючим веществом. Для этого необходимо при помощи строительных инструментов отделить от выбранных строительных материалов небольшие фрагменты цилиндрической или прямоугольной формы длиной примерно 30 мм и высотой 5 мм. Данные размеры определены тем, что в дальнейшем образцы будут помещены в кварцевую трубку, где и будут подвергнуты термическому воздействию.

Затем на каждый образец, в зависимости от его плотности, наносим определенное количество нефтепродукта. Для того, чтобы в дальнейшем можно было сравнить полученные в итоге данные и определить, выявлены ли в образцах следы горючего вещества, необходимо также подвергнуть термическому воздействию и изучить в дальнейшем чистые образцы, то есть не пропитанные горючим веществом.

Так же был исследован бензин в чистом виде путем нанесения 40 мкл на инертный строительный каменный материал, термически обработанный в

заводских условиях, что исключает его пиролиз и наличие в нем собственных органических компонентов.

Для проведения испытаний было определено, что каждый материал испытан в условиях нагрева при температурах 200 и 600 °С. Причем, каждый подготовленный из этих материалов образец, как пропитанный, так и не пропитанный нефтепродуктом подвергнут термическому воздействию в том или ином температурном режиме один раз в течение 4 минут. Выбор температур экстракции основан на изучении закономерностей динамики экстракции, проведенном при температурах 100, 200, 300, 400, 500, 600 °С.

Перед термической обработкой образцы взвешивались, и определялась потеря массы образцов в ходе эксперимента. Для этого вначале взвешиваем кварцевую трубку, а затем помещаем в нее образец и так же взвешиваем. Разность этих данных и будет массой образца. Просто взвешивать отдельно образец не стоит, поскольку при помещении его в трубку, можно механически потерять частицы образца, что недопустимо, так как изменения массы при нагреве составляют сотые доли граммов вещества. После проведения испытания так же необходимо будет определить остаточную массу образца. А сделать это возможно только взвесив трубку с образцом, не извлекая последнего.

После взвешивания, трубку с образцом помещаем в разогретую печь. С двух сторон присоединяем две другие трубки. Одна соединяет кварцевую трубку с компрессором, который задает направление движения частиц, улетающих с образца в процессе термической обработки. Другая трубка направляет эти частицы в банку с растворителем. В качестве растворителя был выбран химически чистый гексан. Полностью собранное и готовое к началу испытаний оборудование представлено на рисунке 4.

Таким образом, из одного образца получают четыре экстракта, содержащие различные группы компонентов. Следовательно, уже **на стадии пробоподготовки происходит декомпозиция исследуемых продуктов.**

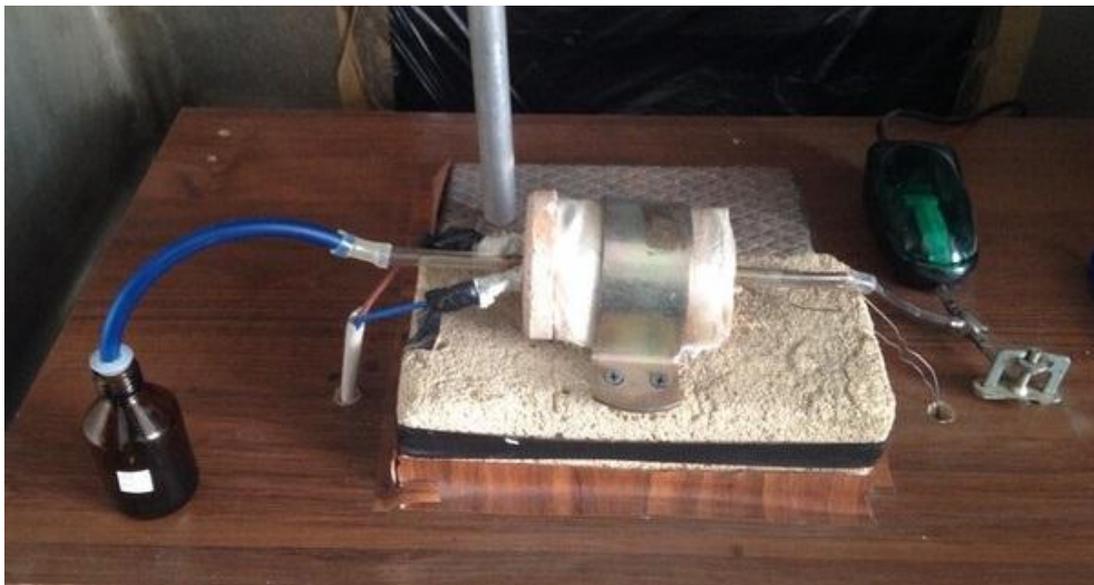


Рисунок 4 – Вид полностью собранного и готового к проведению испытаний оборудования

После этого включаем компрессор и проводим испытание в течение 4 минут. Для регулировки потока воздуха используется разветвитель, с помощью которого часть воздуха можно стравливать в обход кварцевой трубки.

## ***2.2. Изучение группового состава термоэкстрактов материалов различной природы методом молекулярной люминесценции и математическая обработка аналитических данных***

### ***2.2.1. Исследование образцов сосновой древесины.***

Исследование люминесценции экстрактов проводилось на приборе спектрофлуориметре «Флуорат-02-Панорама». Данный прибор предназначен для регистрации спектров пропускания и спектров люминесценции растворов в УФ и видимой областях спектра. При этом используется кварцевая кювета с прозрачными стенками. Прибор построен по однолучевой схеме. Источником освещения является ксеноновая лампа. В приборе используется два монохроматора – в канале возбуждения и в канале регистрации. Детектором является фотоэлектронный умножитель. Спектры люминесценции снимались в режиме синхронного сканирования в диапазоне от 240 до 480 нм со сдвигом длин волн между каналом возбуждения и каналом регистрации 30 нм.

Метрологические характеристики спектрофлуориметра представлены в приложении Б.

Результаты представлены в виде спектров люминесценции продуктов ТЭ, отображающих соотношение между интенсивностями люминесценциями различных групп компонентов. Спектры приводились к одинаковой навеске образца 0,1 г, что позволяет проводить качественное и количественное сравнение изучаемых образцов.

Для испытаний использовались образцы исходной сосновой древесины, а также древесины, пропитанной автомобильным бензином и дизельным топливом. Навеска образцов для термоэкстракции составляла 0,1 г. При изучении образцов содержащих нефтепродукты изучаемый нефтепродукт наносился медицинским шприцом в количестве 1 г на образец древесины весом 10 г. Образцы древесины сосны взвешивали на лабораторных весах «AdventurerPro (RV3102) МЕТТЛЕР ТОЛЕДО» с точностью до 0,01 г. Объем нефтепродуктов измерялся медицинским шприцом с точностью до 0,1 см<sup>3</sup>. Для автомобильного бензина необходимое количество нефтепродукта составило 0,7 см<sup>3</sup>, для дизельного топлива – 0,8 см<sup>3</sup>. Таким образом, концентрация нефтепродукта составила 0,1 г на 1 г сухого образца.

На рисунке 5 показаны спектры люминесценции образцов сосновой древесины в исходном состоянии без нанесения нефтепродуктов. Уже по внешнему виду спектров устанавливаются существенные различия в их составе.

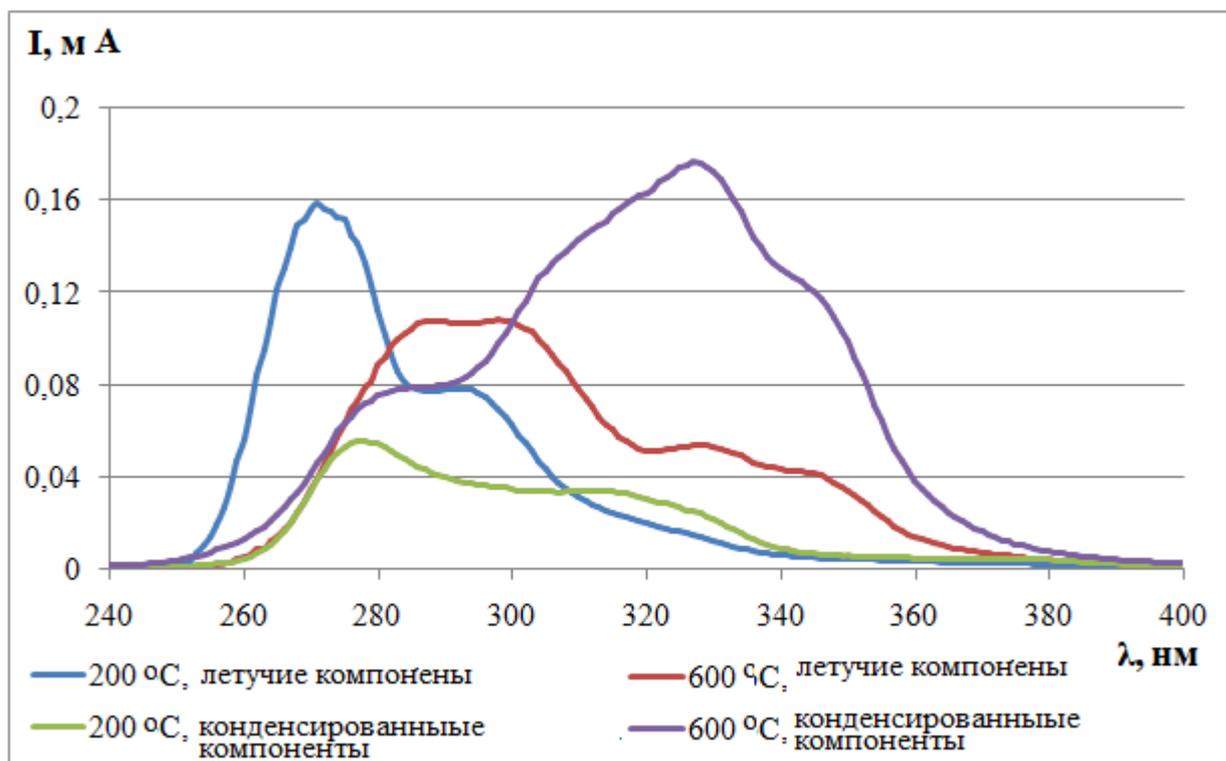


Рисунок 5 – Спектры люминесценции летучих и конденсированных компонентов термоэкстрактов древесины, полученные при температурах 200 и 600 °С

Обработка спектров люминесценции была проведена в пакете Portable Origin Pro v8.5.1. Portable Origin Pro – это мощнейший научный пакет для анализа и обработки данных. Представляет собой универсальное средство обработки статистических и математических функций, обработки массивов данных, построения графиков этих функций и графиков по массивам данных, а также инструмент разработки узкоспециализированных математических программ и средств визуализации графических данных.

С ее помощью полученные спектры люминесценции, представляющие собой взаимно перекрывающиеся максимумы люминесценции разделены на отдельные составляющие максимумы. Определены параметры выделенных максимумов люминесценции, характеризующие групповой состав термоэкстрактов.

В нашем случае аппроксимация спектров люминесценции была проведена нелинейной функцией Лоренца, которая позволяет обрабатывать сложные

спектры, состоящие из нескольких перекрывающихся пиков различной формы и интенсивности [112,113].

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x-x_c)^2 + \omega^2} \quad (1)$$

где  $y$  – значение функции в точке максимума, мА;

$y_0$  – смещение, мА

$$H = y - y_0 \quad (2)$$

$H$  – высота спектрального максимума, мА

$x_c$  – длина волны спектрального максимума, нм;

$\omega$  – полуширина спектрального максимума, нм;

$A$  – интегральная интенсивность (площадь) спектрального максимума, мА·нм

В точке спектрального максимума при  $x = x_c$  интегральная интенсивность равна:

$$A = \frac{H \cdot \pi \cdot \omega}{2} \quad (3)$$

Наиболее информативными параметрами являются длина волны спектрального максимума ( $X_c$ ) и амплитуда спектрального максимума ( $A$ ), равная его площади, нм·мА.

С помощью данного метода обработки спектров были установлены длины волн максимумов люминесценции, характерные для различных типов нефтепродуктов. При этом в разных спектрах выявлено от одного до четырех спектральных максимумов.

На рисунках 6-11 приведены примеры обработки спектров люминесценции исходной древесины и древесины, содержащей инородные нефтепродукты.

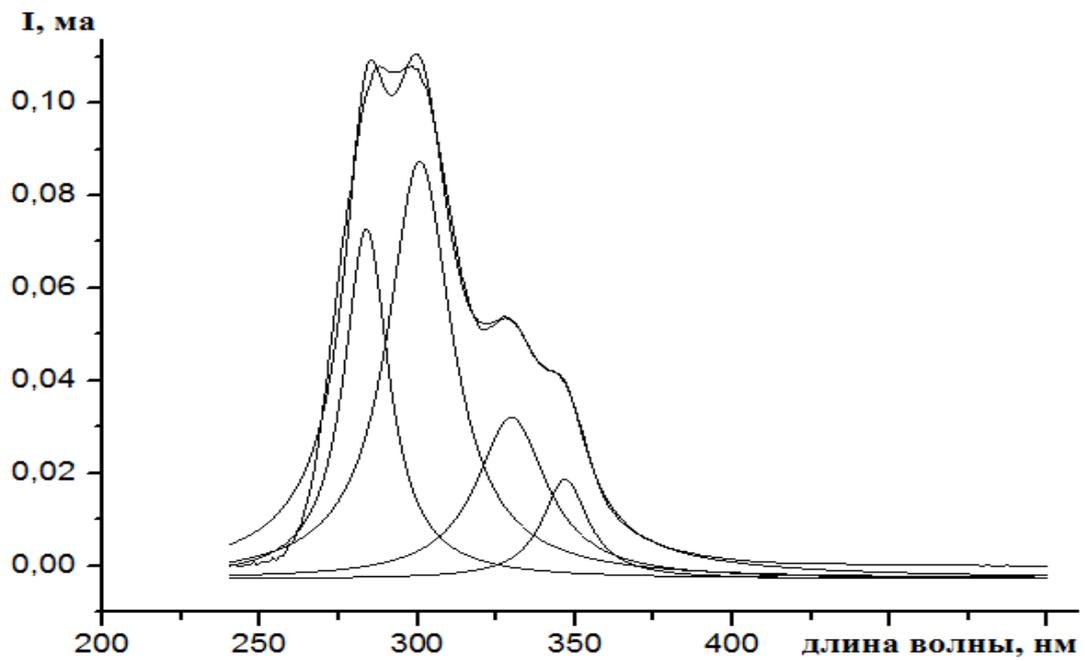


Рисунок 6 – Аппроксимация спектра люминесценции летучих компонентов термоэкстракта исходной сосновой древесины, полученной при 600 °С

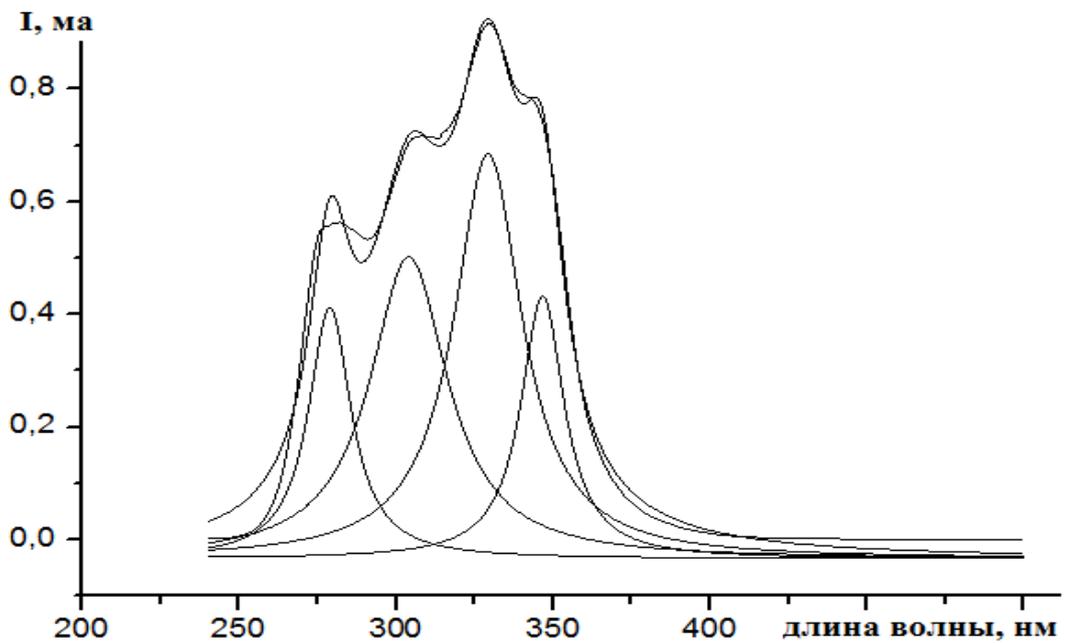


Рисунок 7 – Аппроксимация спектра люминесценции летучих компонентов термоэкстракта сосновой древесины с бензином, полученной при 600 °С

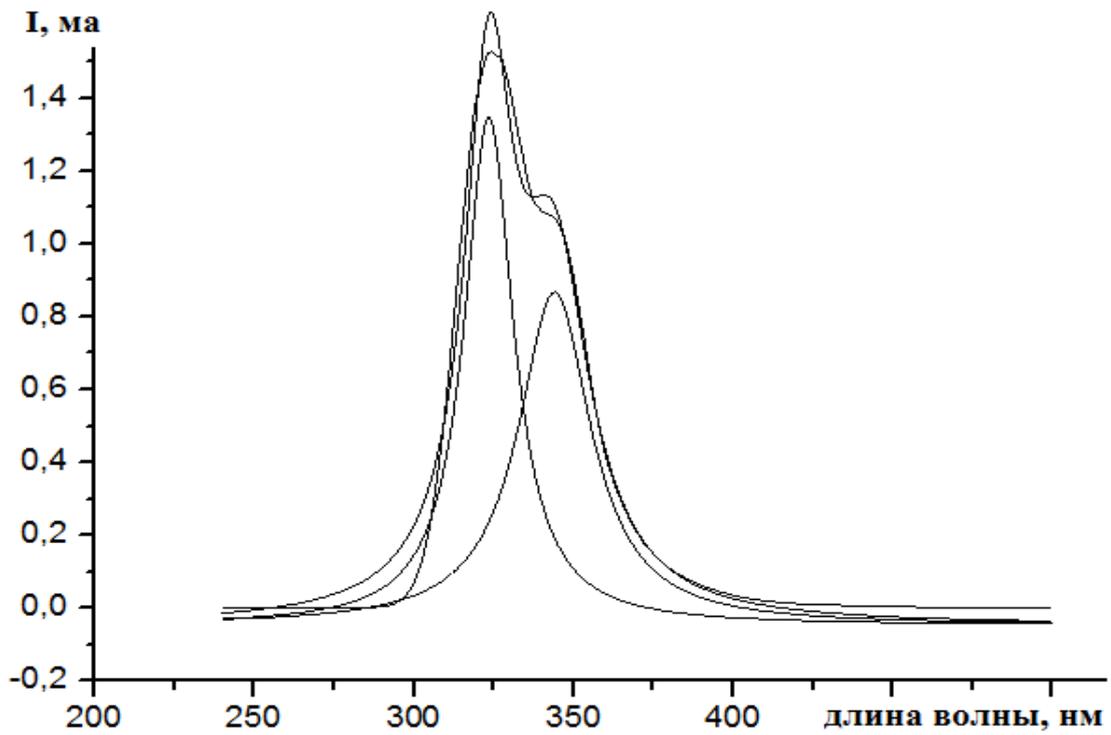


Рисунок 8 – Аппроксимация спектра люминесценции летучих компонентов термоэкстракта сосновой древесины с дизельным топливом, полученной при 600 °С

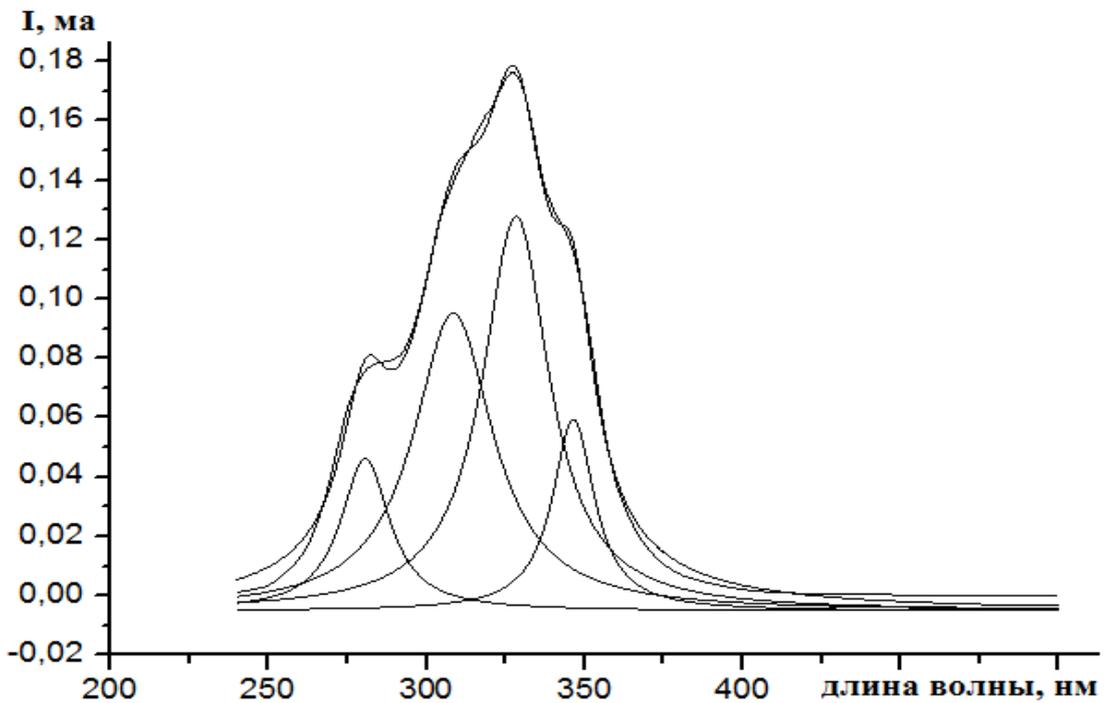


Рисунок 9 – Аппроксимация спектра люминесценции конденсированных компонентов термоэкстракта исходной сосновой древесины, полученной при 600 °С

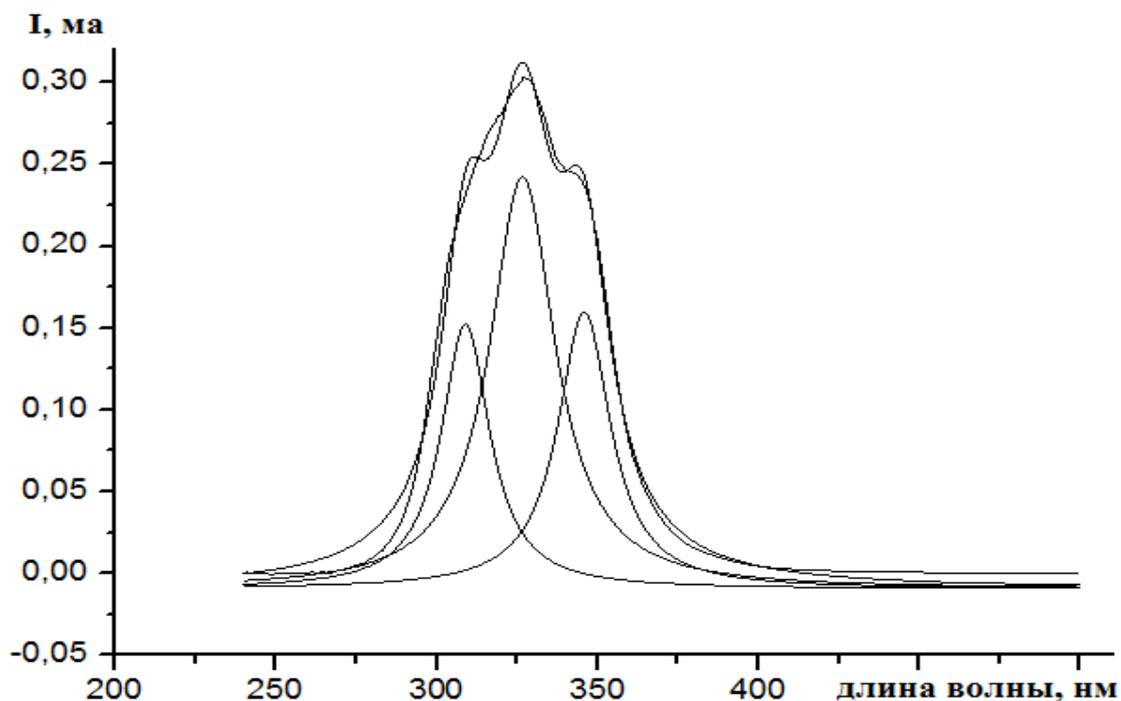


Рисунок 10 – Аппроксимация спектра люминесценции конденсированных компонентов термоэкстракта сосновой древесины с бензином, полученной при 600 °С

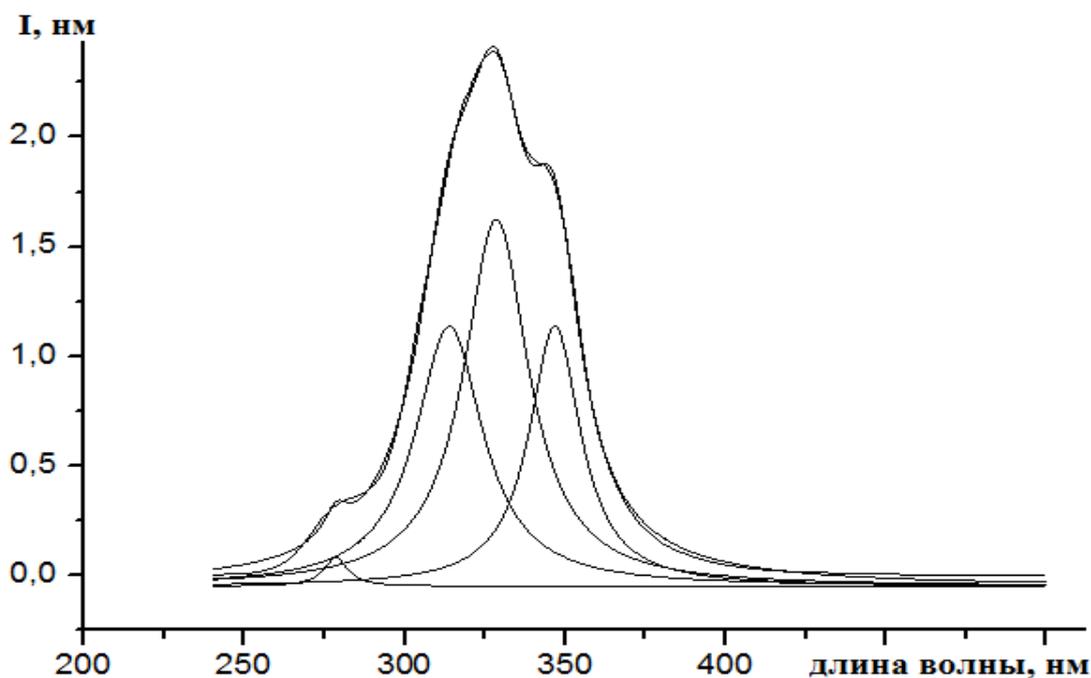


Рисунок 11 – Аппроксимация спектра люминесценции конденсированных компонентов термоэкстракта сосновой древесины с дизельным топливом, полученной при 600 °С

На столбчатых диаграммах (рисунки 12, 13) показаны интенсивности люминесценции единичных спектральных максимумов в спектрах термоэкстрактов сосновой древесины. Интенсивность – А – представляет собой площадь единичного спектрального максимума, которая, как было показано ранее

равна произведению высоты максимума на его полуширину и на  $\pi/2$ . Исходя из этого размерность площади спектрального максимума - **мА·нм**.

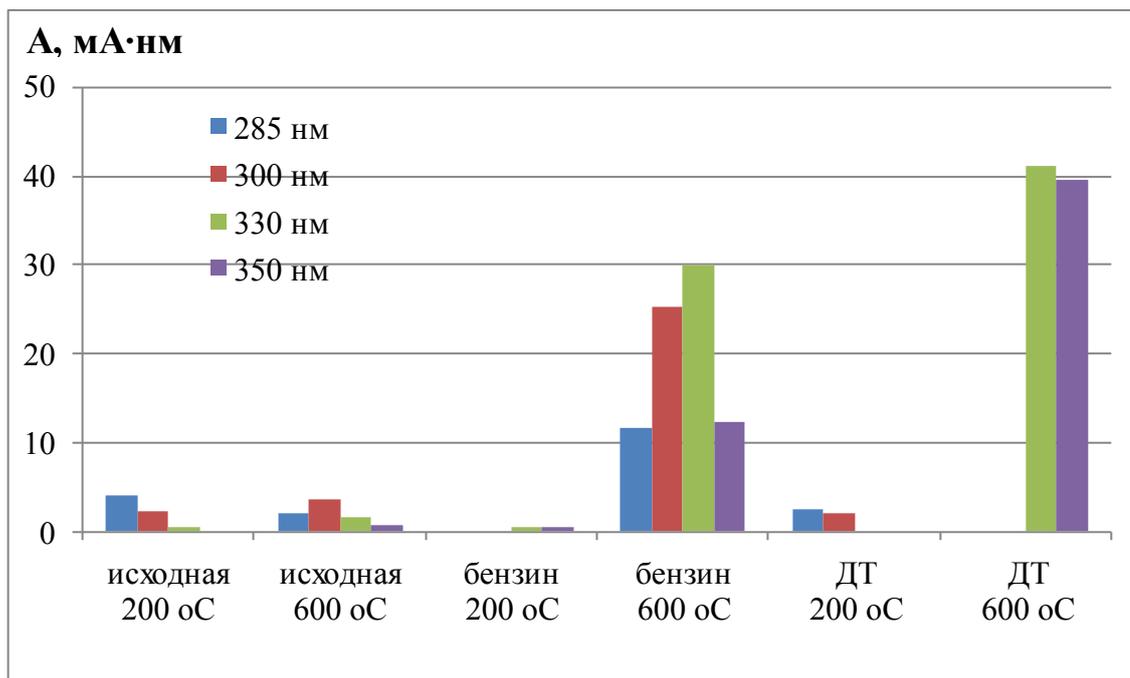


Рисунок 12 – Интенсивности спектральных максимумов в спектрах летучих компонентов экстрактов исходной сосновой древесины и древесины, содержащей нефтепродукты

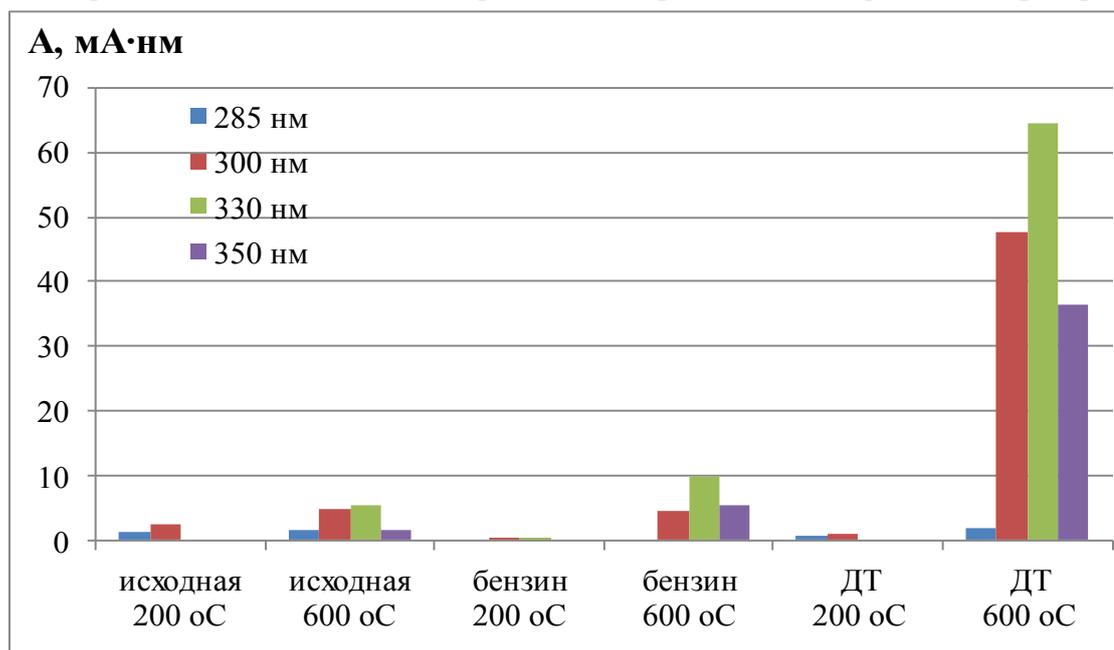


Рисунок 13 – Интенсивности спектральных максимумов в спектрах конденсированных компонентов экстрактов исходной сосновой древесины и древесины, содержащей нефтепродукты

Таблица 2 – Значения суммарной интенсивности люминесценции термоэкстрактов сосновой древесины

	Температура термической экстракции, °С	Компоненты	A – суммарная интенсивность люминесценции, мА·нм
сосновая древесина	200	летучие	6,7
		конденсированные	3,6
	600	летучие	7,7
		конденсированные	13,4
сосновая древесина + бензин	200	летучие	0,8
		конденсированные	0,4
	600	летучие	79,1
		конденсированные	19,7
сосновая древесина + ДТ	200	летучие	4,4
		конденсированные	1,8
	600	летучие	80,7
		конденсированные	150,6

При увеличении температуры термоэкстракции максимумы люминесценции летучих и конденсированных компонентов термоэкстрактов смещаются в длинноволновую область. Такое смещение объясняется наличием в высокотемпературных термоэкстрактах поликонденсированных структур [114-117].

В спектрах термоэкстрактов исходной древесины основные максимумы люминесценции находятся при длинах волн 285 и 300 нм. Суммарная интенсивность люминесценции в исходной древесине при 200 °С для газовых компонентов превышает интенсивность люминесценции у конденсированных компонентов почти в 2 раза, а при 600 °С наоборот – интенсивность люминесценции у конденсированных компонентов примерно в 2 раза выше, чем у летучих компонентов. Это свидетельствует о том, что органические компоненты древесины довольно сильно связаны с матрицей объекта носителя, и связи эти могут быть разрушены только при достаточно высоких температурах (таблица 2).

В спектрах образцов, пропитанных нефтепродуктами, основные максимумы люминесценции лежат в длинноволновой области изученного спектра, при длинах волн 300, 330 и 350 нм. Суммарная интенсивность люминесценции образцов,

содержащих бензин при температуре термоэкстракции 200 °С и в летучих и в конденсированных компонентах очень низка (таблица 2).

При температуре термоэкстракции 600 °С в летучих компонентах термоэкстракта образца с бензином общая интенсивность люминесценции примерно в 10 раз превышает интенсивность люминесценции образцов исходной древесины. В конденсированных компонентах термоэкстракта образца с бензином при 600 °С количество люминесцирующих компонентов в 1,5 раза больше, чем в образце исходной древесины. Такое превышение люминесцирующих компонентов в летучих компонентах термоэкстрактов образцов с бензином может служить диагностическим признаком бензинов, находящихся объеме различных материалов.

В образцах с дизельным топливом только при температурах термоэкстракции 600 °С как в летучих, так и в конденсированных компонентах наблюдается значительное превышение общей интенсивности люминесценции по сравнению с образцом исходной древесины. Таким образом, имеются диагностические различия образцов, содержащих бензин от образцов с дизельным топливом.

### ***2.2.2. Исследование образцов стекловаты***

На рисунке 14 показаны спектры люминесценции образцов стекловаты в исходном состоянии без нанесения нефтепродуктов. Для корректного сопоставления количественных параметров люминесценции интенсивность спектров приводилась к одинаковой навеске образца 0,1 г, что позволяет проводить качественное и количественное сравнение полученных спектров.

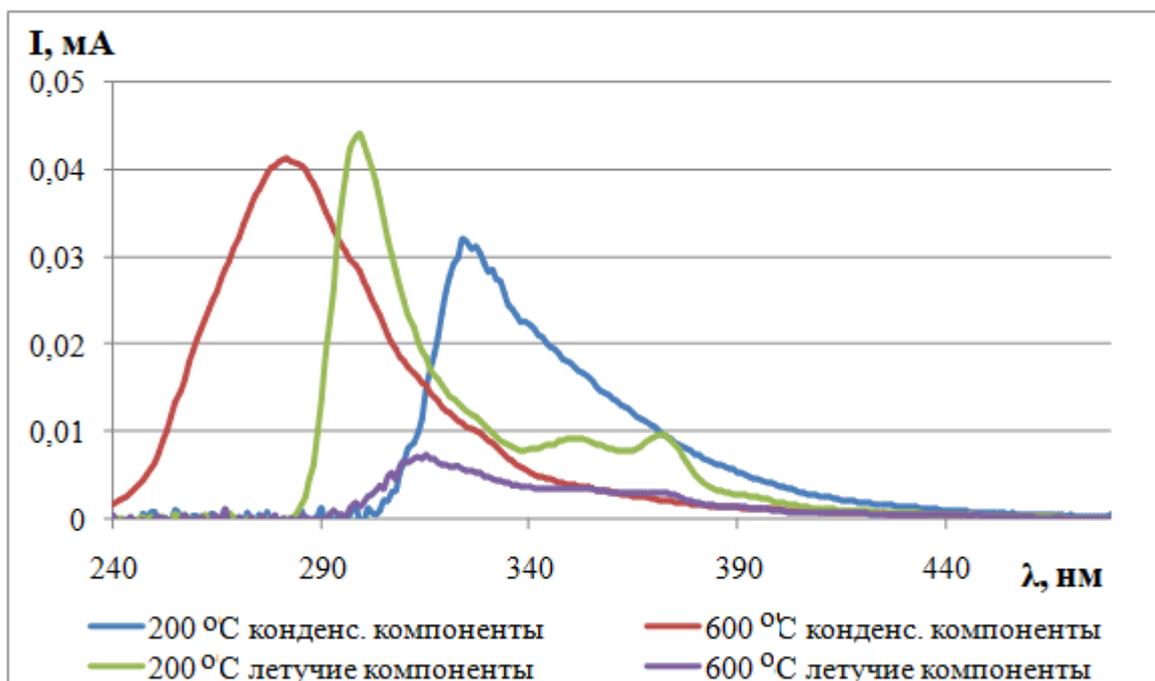


Рисунок 14 – Спектры люминесценции летучих и конденсированных компонентов термоэкстрактов стекловаты, полученные при температурах 200 и 600 °С

Интенсивность люминесценции термоэкстрактов исходной стекловаты при всех температурах примерно в 2-3 раза ниже, чем интенсивность люминесценции аналогичных образцов сосновой древесины.

Обработка спектров люминесценции была проведена в пакете Portable Origin Pro v8.5.1, также как это сделано для образцов сосновой древесины (рисунки 15-18).

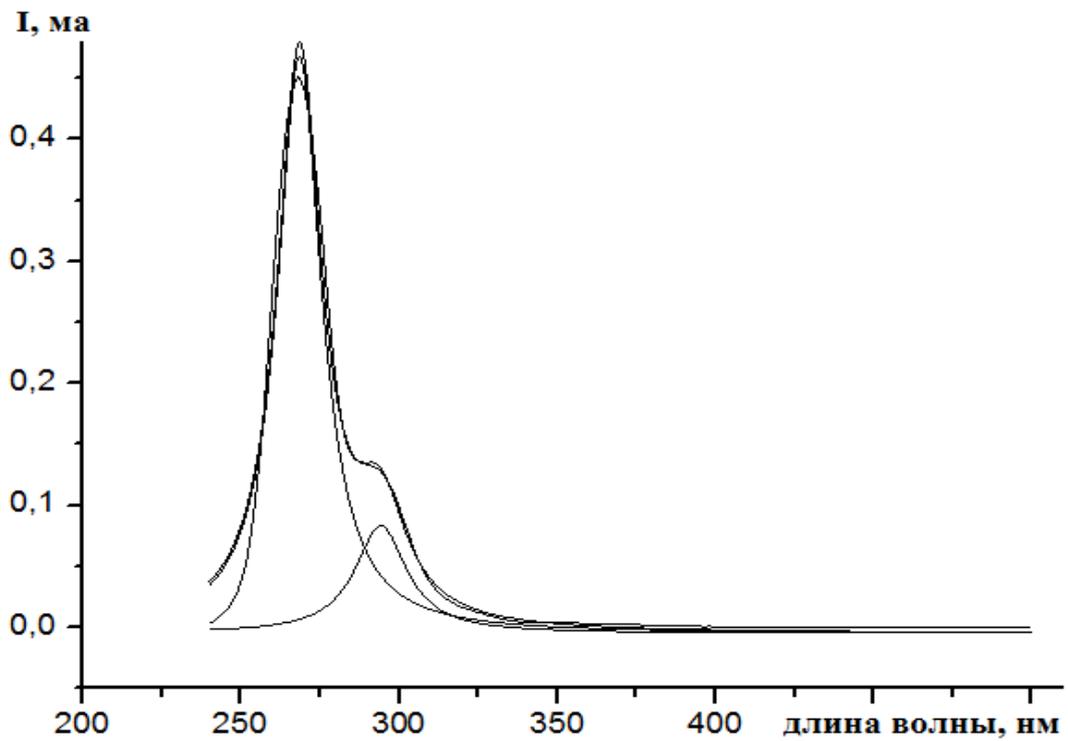


Рисунок 15 – Аппроксимация спектра люминесценции летучих компонентов термоэкстракта стекловаты с бензином, полученной при 200 °С

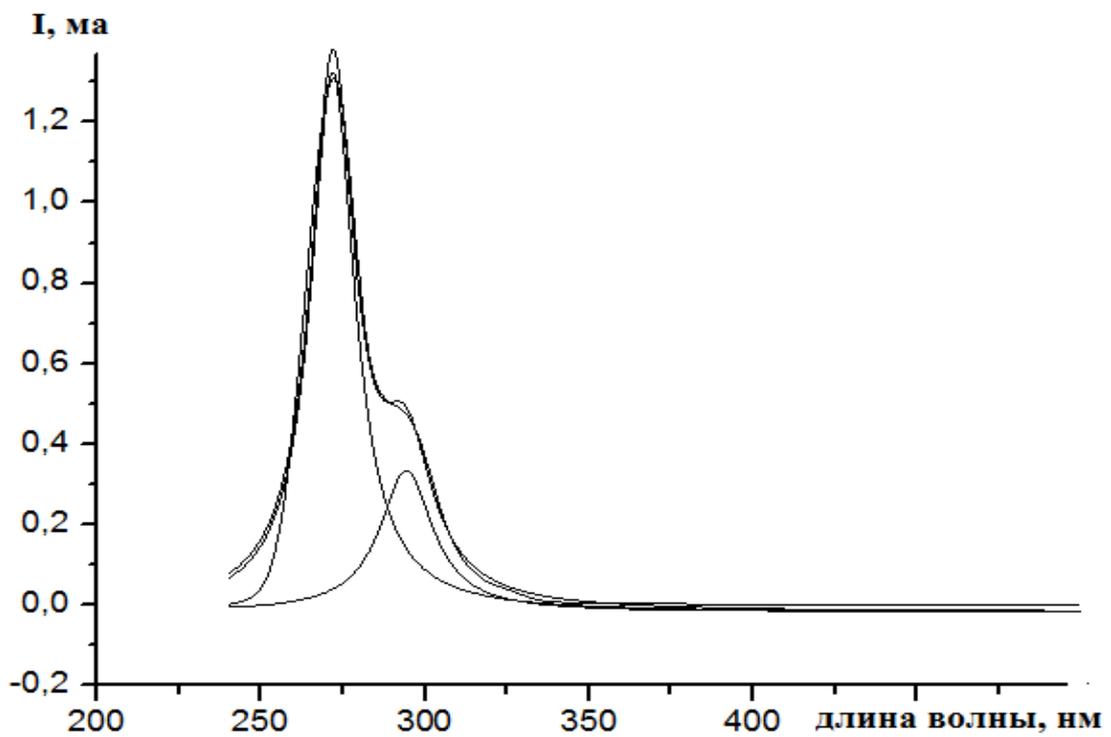


Рисунок 16 – Аппроксимация спектра люминесценции летучих компонентов термоэкстракта стекловаты с бензином, полученной при 600 °С

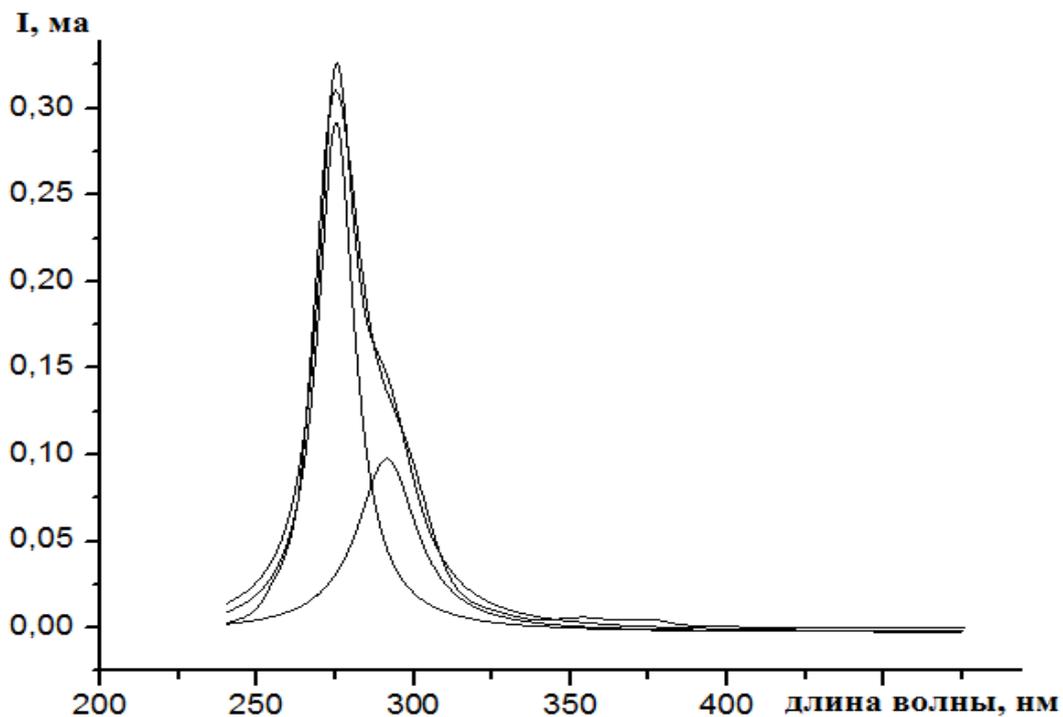


Рисунок 17 – Аппроксимация спектра люминесценции конденсированных компонентов термоэкстракта стекловаты с бензином, полученной при 200 °С

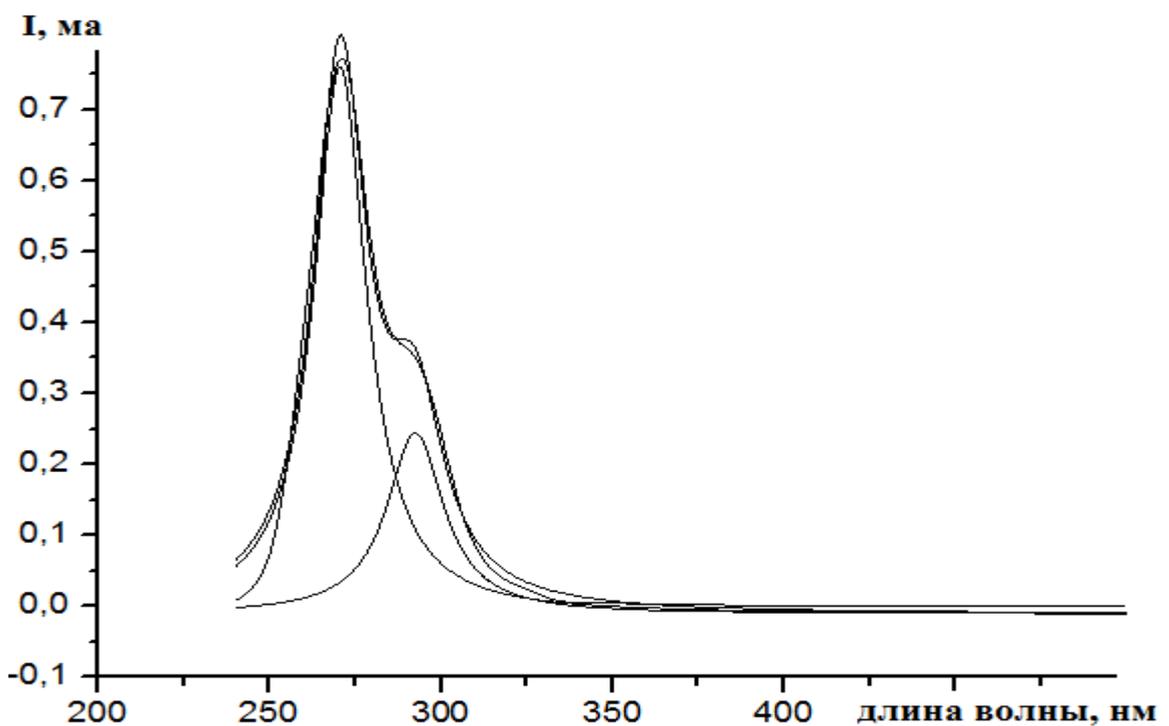


Рисунок 18 – Аппроксимация спектра люминесценции конденсированных компонентов термоэкстракта стекловаты с дизельным топливом, полученной при 200 °С

На столбчатых диаграммах (рисунки 19, 20) показаны интенсивности люминесценции единичных спектральных максимумов в спектрах термоэкстрактов стекловаты.

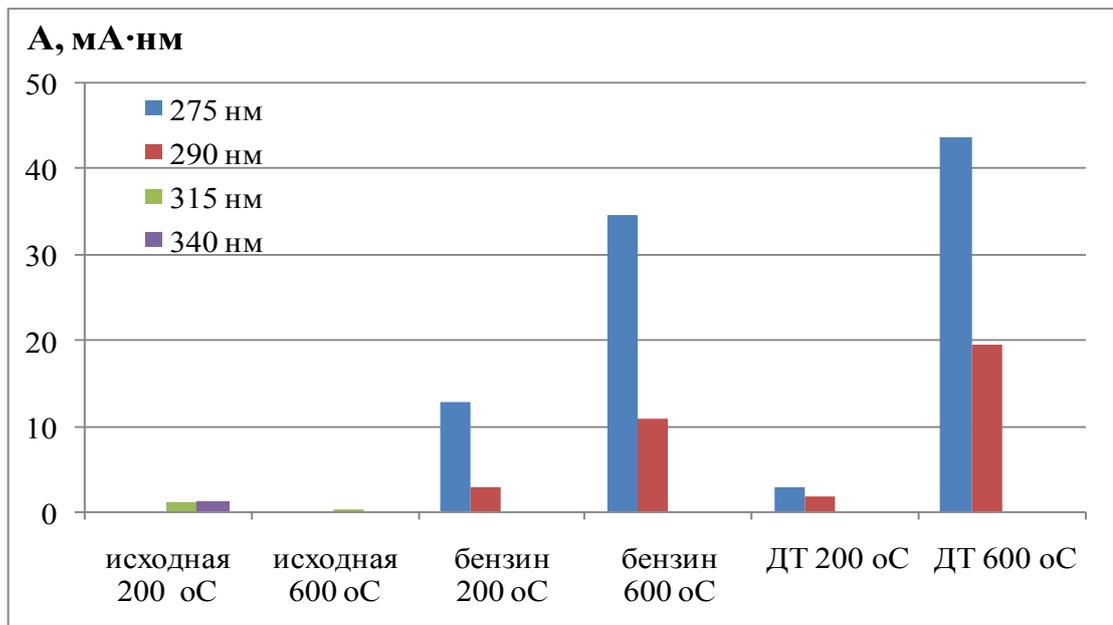


Рисунок 19 – Интенсивности спектральных максимумов в спектрах летучих компонентов термоэкстрактов исходной стекловаты и стекловаты, содержащей нефтепродукты

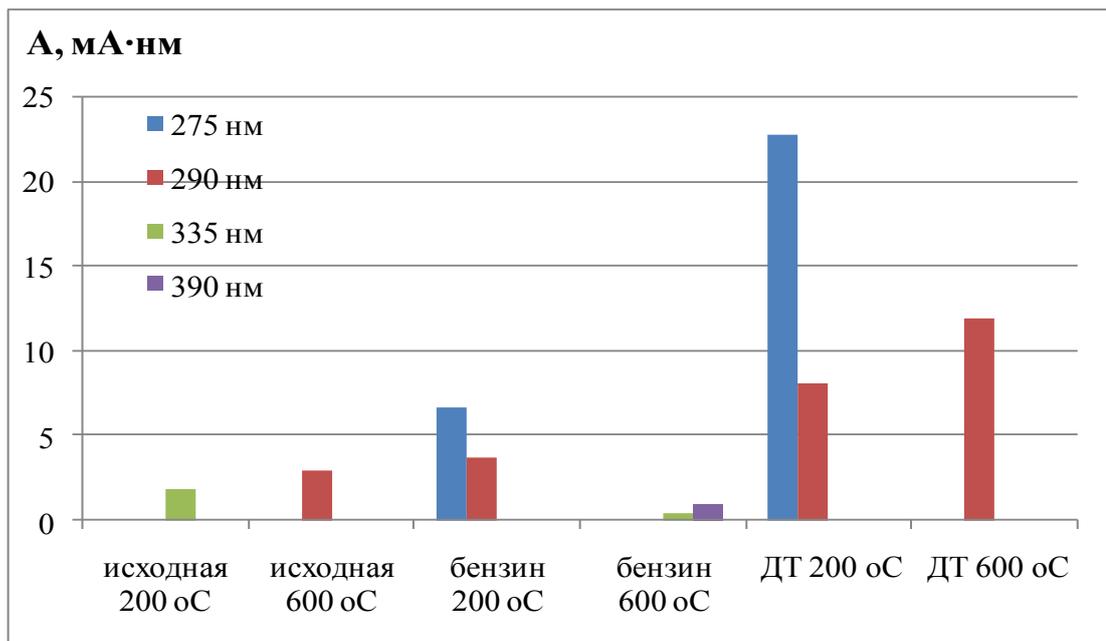


Рисунок 20 – Интенсивности спектральных максимумов в спектрах конденсированных компонентов термоэкстрактов стекловаты и стекловаты, содержащей нефтепродукты

Таблица 3 – Значения суммарной интенсивности люминесценции термоэкстрактов стекловаты

	Температура термической экстракции, °С	Компоненты	A – суммарная интенсивность люминесценции, ма·нм
стекловата исходная	200	летучие	2,5
		конденсированные	1,9
	600	летучие	0,6
		конденсированные	2,9
стекловата + бензин	200	летучие	15,5
		конденсированные	10,3
	600	летучие	45,4
		конденсированные	1,4
стекловата + дизельное топливо	200	летучие	4,4
		конденсированные	30,9
	600	летучие	63,4
		конденсированные	11,9

В спектрах термоэкстрактов исходной стекловаты основные максимумы люминесценции находятся при длинах волн 315 и 350 нм. Суммарная интенсивность люминесценции исходной стекловаты при 200 °С у летучих компонентов превышает интенсивность люминесценции у конденсированных компонентов в 1,3 раза, а при 600 °С наоборот – интенсивность люминесценции у конденсированных компонентов почти в 5 раз выше, чем для летучих компонентов (таблица 3). Это свидетельствует о том, что органические компоненты стекловаты довольно сильно связаны с матрицей объекта носителя и могут быть экстрагированы только при достаточно высоких температурах.

В спектрах образцов, пропитанных нефтепродуктами, основные максимумы люминесценции лежат в коротковолновой области спектра, при длинах волн 275 и 290 нм. Суммарная интенсивность люминесценции образцов, содержащих бензин при температуре термоэкстракции 200 °С и в летучих и в конденсированных компонентах примерно в 5 раз выше, чем в образце исходной стекловаты (таблица 3).

При температуре термоэкстракции 600 °С в летучих компонентах термоэкстракта образца с бензином общая интенсивность люминесценции в 75

раз превышает интенсивность люминесценции образцов исходной стекловаты. В конденсированных компонентах термоэкстракта образца с бензином при 600 °С количество люминесцирующих компонентов, наоборот, в 2 раза меньше, чем в образце исходной стекловаты. Такое большое превышение люминесцирующих компонентов в летучих компонентах термоэкстрактов образцов с бензином может служить диагностическим признаком бензинов, находящихся объеме различных материалов.

В образцах с дизельным топливом при температурах термоэкстракции 200 и 600 °С как в летучих, так и в конденсированных компонентах наблюдается значительное превышение общей интенсивности люминесценции по сравнению с образцом исходной стекловаты. При этом отсутствует эффект снижения интенсивности люминесценции в конденсированных компонентах термоэкстракта при 600 °С, наблюдавшийся в случае образца с бензином. В этом важное диагностическое различие образца, содержащего бензин от образца с дизельным топливом.

### ***2.2.3. Исследование образцов гипсокартона***

На рисунке 21 показаны спектры люминесценции образцов гипсокартона в исходном состоянии без нанесения нефтепродуктов. Для корректного сопоставления количественных параметров люминесценции интенсивность спектров приводилась к одинаковой навеске образца 0,1 г, что позволяет проводить качественное и количественное сравнение полученных спектров.

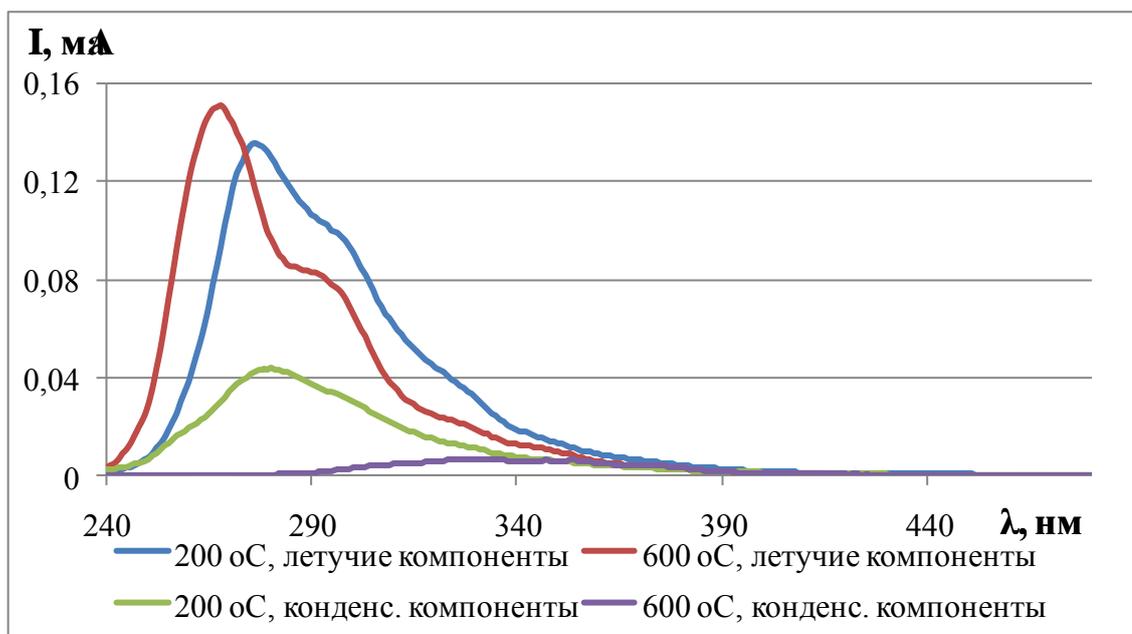


Рисунок 21 – Спектры люминесценции летучих и конденсированных компонентов термоэкстрактов гипсокартона, полученные при температурах 200 и 600 °С

Интенсивность люминесценции термоэкстрактов исходного гипсокартона находится примерно в тех же пределах, что и интенсивность люминесценции аналогичных образцов сосновой древесины. Обработка спектров люминесценции была проведена в пакете Portable Origin Pro v8.5.1, также как это сделано для образцов сосновой древесины и стекловаты (рисунки 22-25).

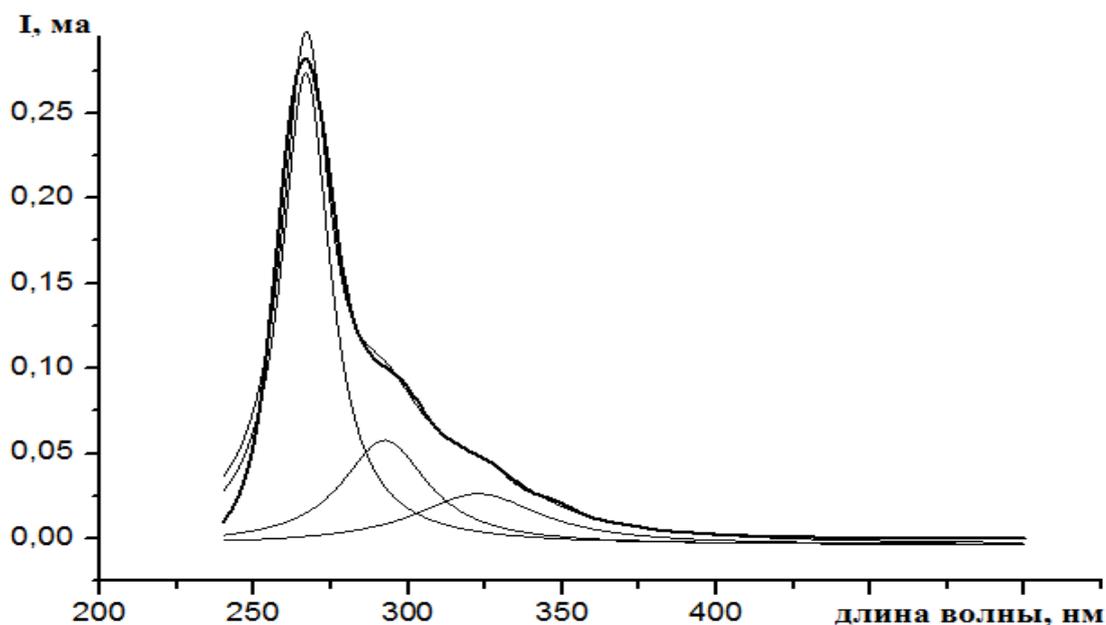


Рисунок 22 – Аппроксимация спектра люминесценции летучих компонентов термоэкстракта гипсокартона с бензином, полученных при 200 °С

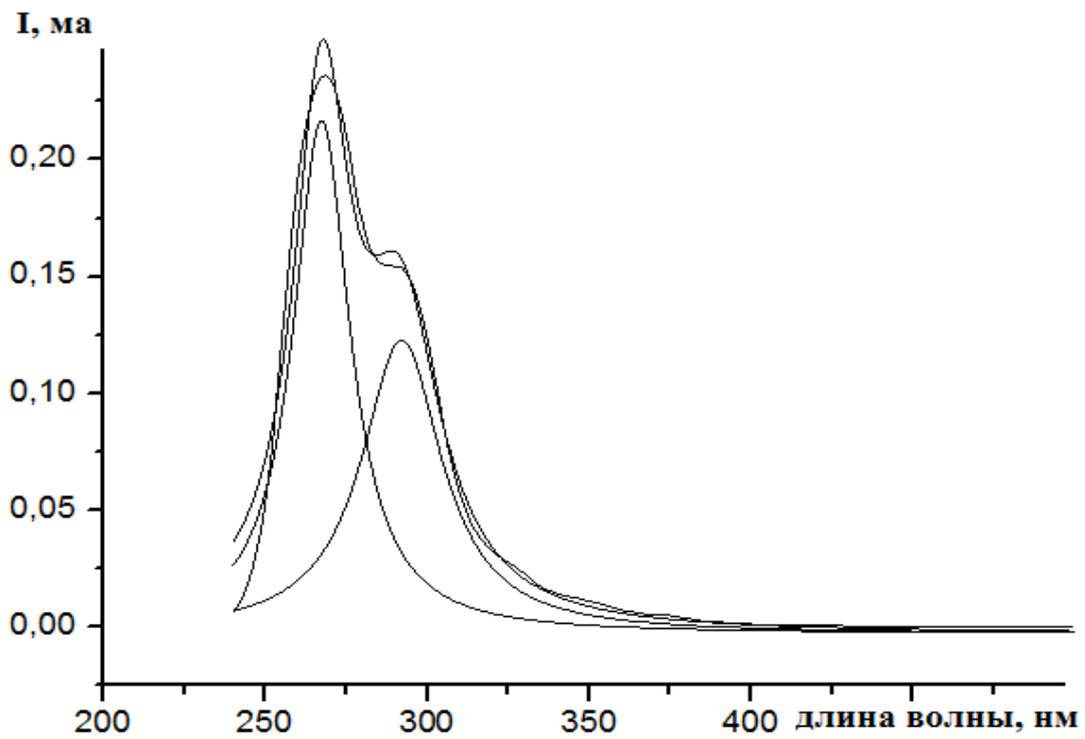


Рисунок 23 – Аппроксимация спектра люминесценции летучих компонентов термоэкстракта гипсокартона с бензином, полученных при 600 °С

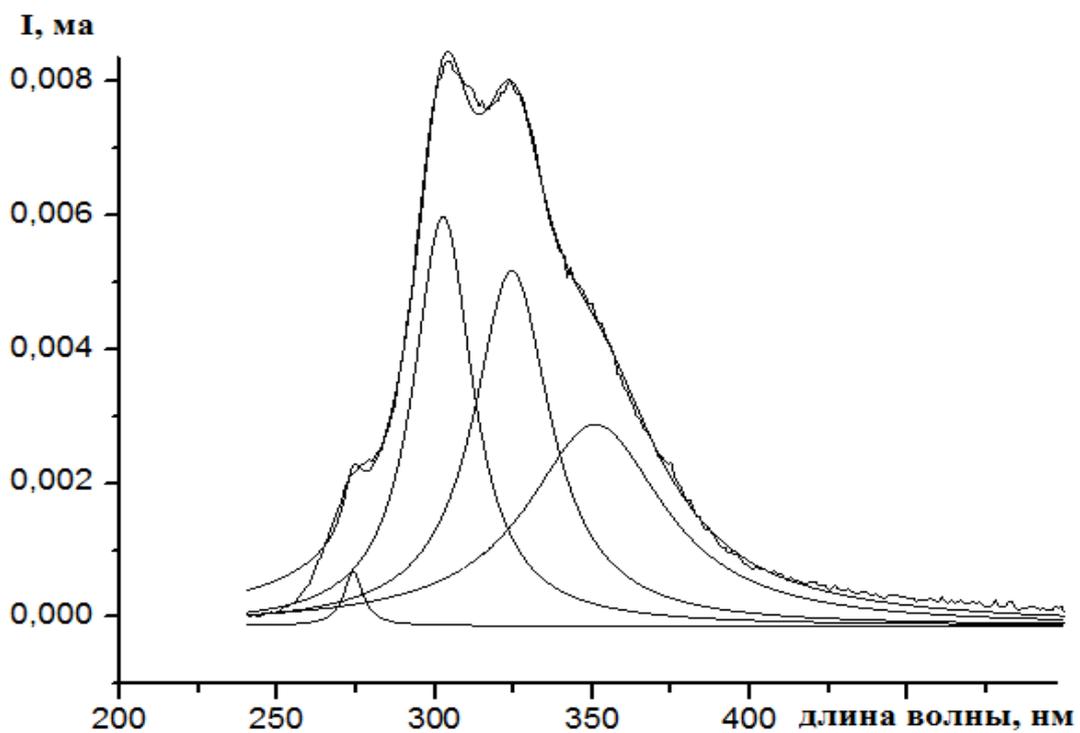


Рисунок 24 – Аппроксимация спектра люминесценции летучих компонентов термоэкстракта гипсокартона с дизельным топливом, полученных при 200 °С

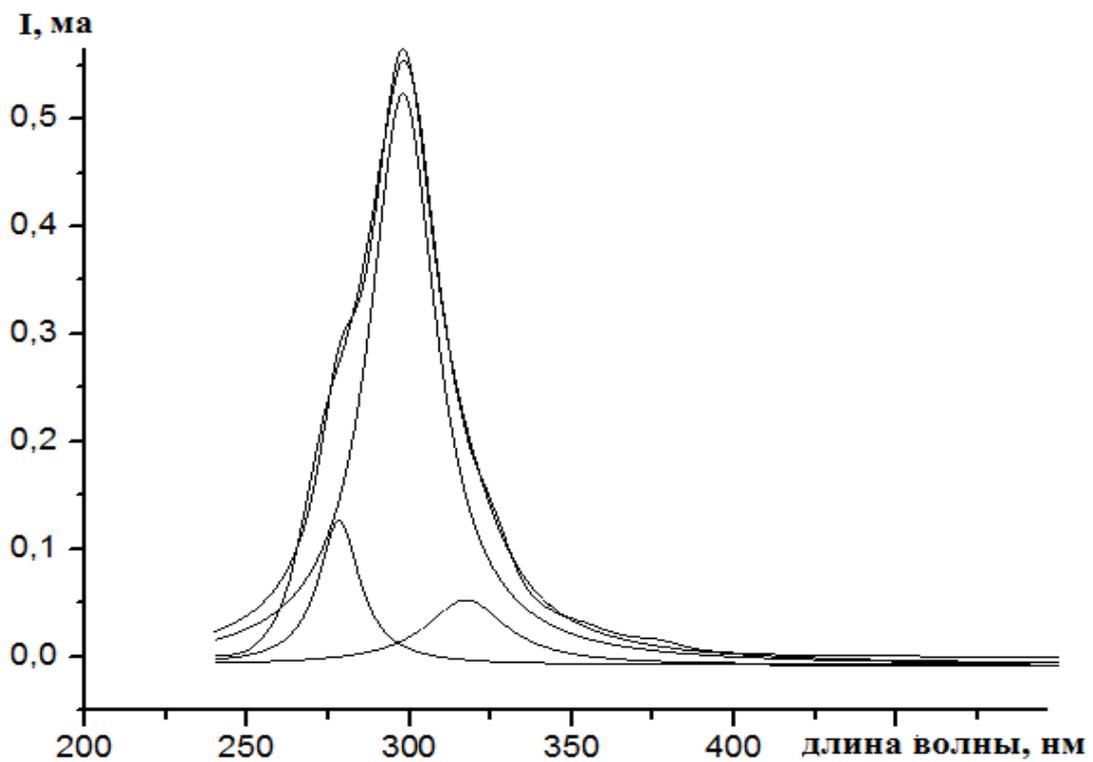


Рисунок 25 – Аппроксимация спектра люминесценции конденсированных компонентов термоэкстракта гипсокартона с дизельным топливом, полученных при 600 °С

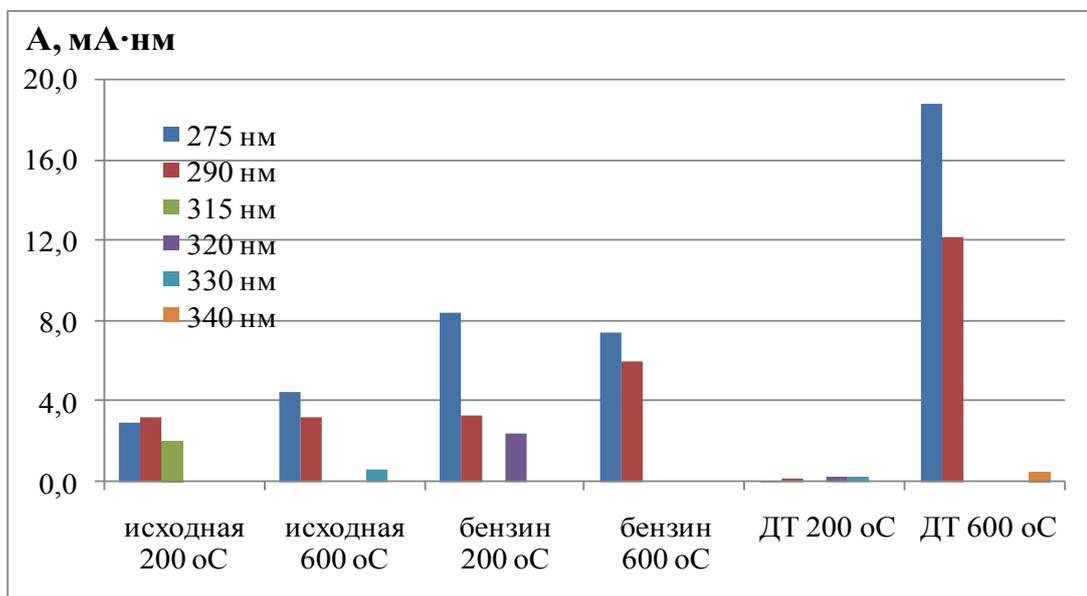


Рисунок 26 – Интенсивности спектральных максимумов в спектрах летучих компонентов экстрактов исходного гипсокартона и гипсокартона, содержащего нефтепродукты

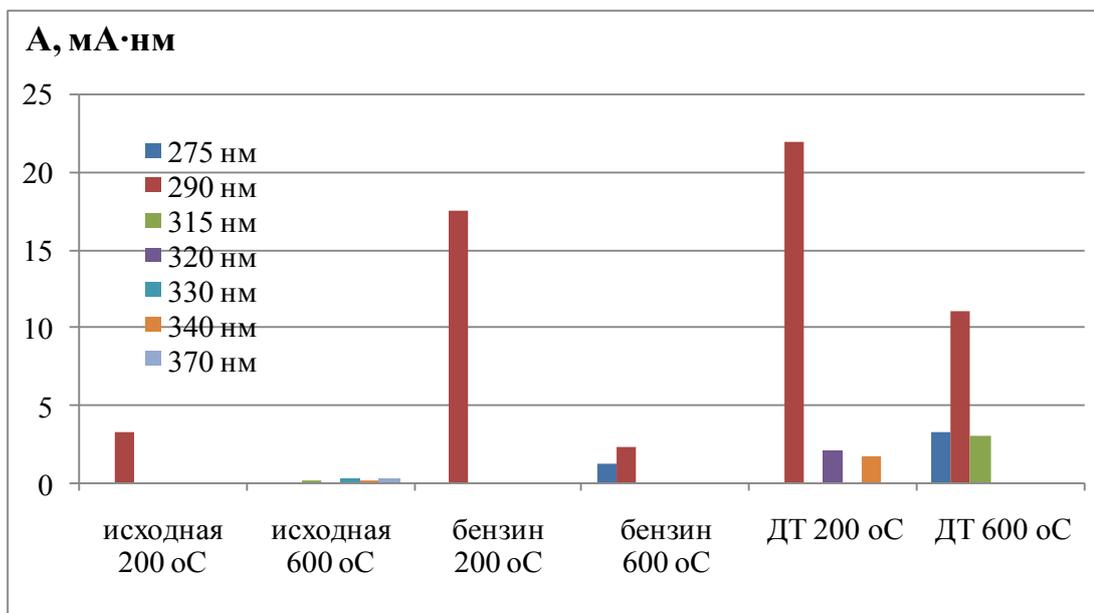


Рисунок 27 – Интенсивности спектральных максимумов в спектрах конденсированных компонентов экстрактов гипсокартона и гипсокартона, содержащего нефтепродукты

На столбчатых диаграммах (рисунки 26, 27) показаны интенсивности люминесценции единичных спектральных максимумов в спектрах термоэкстрактов гипсокартона.

В образцах гипсокартона, содержащих бензин, увеличение интенсивности люминесценции термоэкстрактов наблюдается в большей степени в летучих и конденсированных компонентах термоэкстрактов, полученных при 200 °С, а в образцах, содержащих дизельное топливо – в конденсированных компонентах термоэкстрактов, полученных при 600 °С (таблица 4).

Таблица 4 – Значения суммарной интенсивности люминесценции термоэкстрактов гипсокартона

	Температура термической экстракции, °С	Компоненты	A – суммарная интенсивность люминесценции, мА·нм
гипсокартон исходный	200	летучие	8,3
		конденсированные	5,84
	600	летучие	8,3
		конденсированные	12,61
гипсокартон + бензин	200	летучие	14,1
		конденсированные	17,5
	600	летучие	13,4
		конденсированные	3,4
гипсокартон + дизельное топливо	200	летучие	0,7
		конденсированные	0,25
	600	летучие	31,4
		конденсированные	17,2

#### ***2.2.4. Исследование образцов почвенных отложений***

Для установления диагностических признаков нефтепродуктов в почвах были выбраны два температурных режима термической экстракции. Режим «мягкого» нагрева при температуре 200 °С, режим «жесткого» нагрева при температуре 600 °С. Перед проведением испытаний образцы взвешивались непосредственно в кварцевой трубке. Спектры приводились к одинаковой навеске образца 0,1 г, что позволяет проводить качественное и количественное сравнение полученных спектров. На рисунке 28 приведены спектры люминесценции образцов термоэкстрактов исходной почвы, полученные при различных условиях.

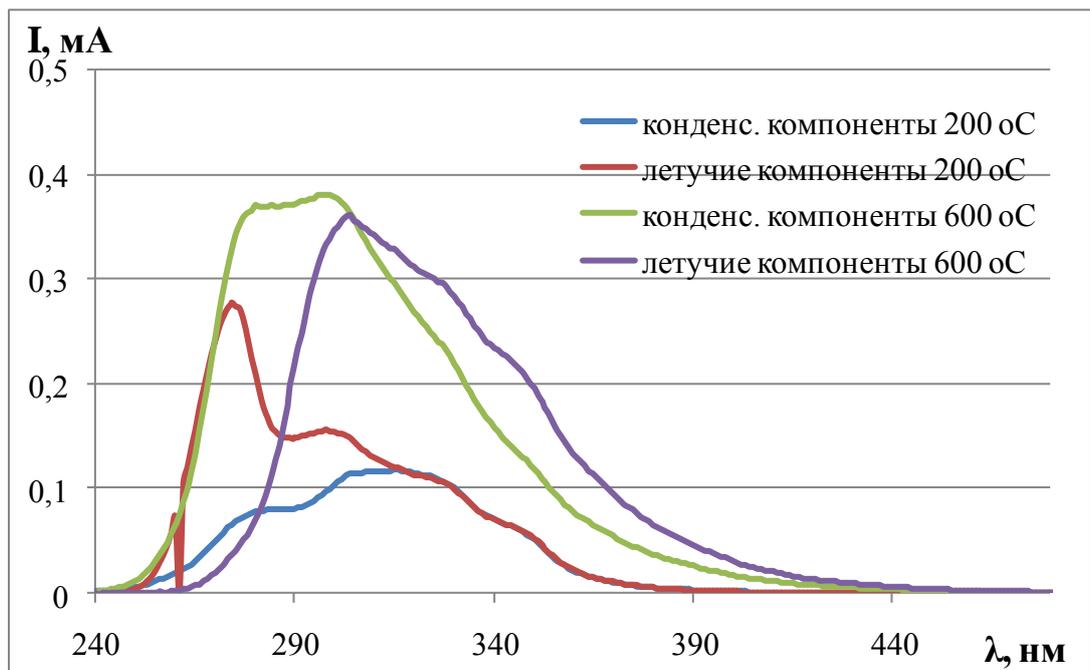


Рисунок 28 – Спектры люминесценции термоэкстрактов образцов исходной почвы, полученные при различных условиях

На рисунках 29, 30 выборочно показаны спектры, обработанные функцией Лоренца.

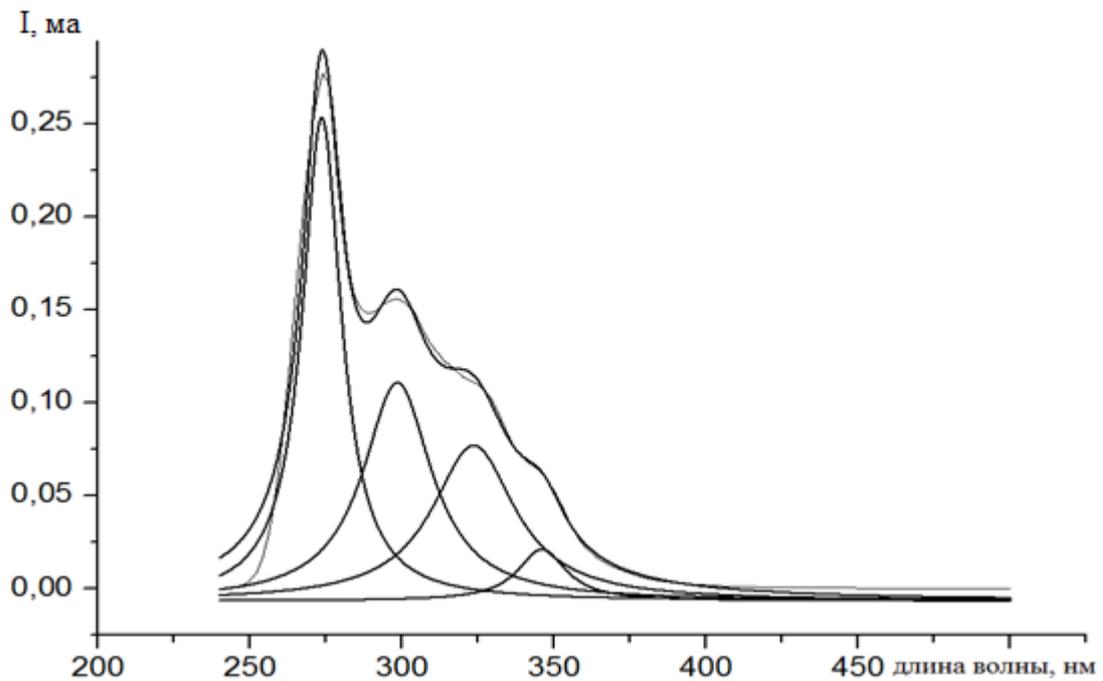


Рисунок 29 – Аппроксимация спектра люминесценции образца термоэкстракта почвы (летучие компоненты, 200 °С)

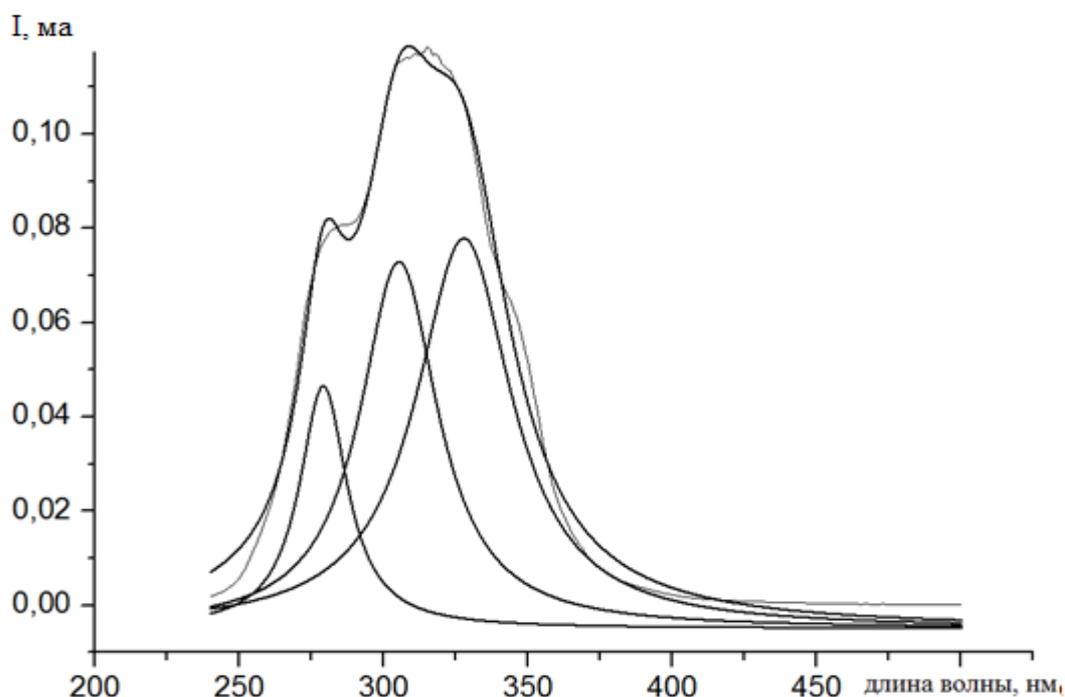


Рисунок 30 – Аппроксимация спектра люминесценции образца термоэкстракта почвы (конденсированные компоненты, 200 °С)

Таблица 5 – Интенсивность спектральных максимумов в спектрах люминесценции термоэкстрактов почв, полученных при разных условиях

Образец	Компоненты	t, °С	Длина волны, нм			
			280	300	325	345
почва	конденсированные	200	1,63	4,01	5,25	
почва	летучие	200	6,41	5,07	4,35	0,84
почва	конденсированные	600	6,17	12,27	17,31	
почва	летучие	600		7,21	8,52	16,36
почва с бензином	конденсированные	200	3,08	2,53	0,88	
почва с бензином	летучие	200		1,37	1,18	0,46
почва с бензином	конденсированные	600	26,66	38,74	61,37	
почва с бензином	летучие	600		37,18	53,19	72,43

Анализ спектральных данных показывает, что в спектрах люминесценции термоэкстрактов конденсированных компонентов термоэкстрактов почвы интенсивность спектральных максимумов, как правило, выше, чем в образцах

летучих компонентов. По качественному составу спектров эти два вида образцов имеют четкую дифференциацию. В спектрах конденсированных компонентов имеются максимумы в коротковолновом диапазоне – 280, 300 и 325 нм, в то время как в спектрах люминесценции термоэкстрактов летучих компонентов максимумы соответствуют длинам волн 300, 325 и 345 нм (таблица 5).

### ***2.3. Выводы по второй главе***

В главе рассмотрена технология термической экстракции (ТЭ) органических компонентов из матрицы объектов носителей с анализом термоэкстрактов методом молекулярной люминесценции. Приводится последовательность проведения термоэкстракционного люминесцентного анализа при изучении нефтепродуктов, содержащихся в различных материалах на нефтегазовых объектах. Дается описание экспериментальной установки для термической экстракции и порядок работы на ней. Методика проведения эксперимента предусматривает отсутствие жидкостной экстракции материалами органическими растворителями. Исключение этой наиболее широко распространенной стадии пробоподготовки к спектральному анализу, сокращает время анализа, а главное препятствует возникновению артефактов, обычно возникающих как при отгоне излишков растворителя, так и при съемке спектров в присутствии растворителя.

Газовая термическая экстракция при различных температурах и с использованием различных способов сбора экстрактов позволила из одного образца получать одновременно четыре экстракта, содержащие различные группы компонентов. Это обеспечивает уже на стадии пробоподготовки дифференцировать исследуемые продукты.

В качестве объектов для изучения возможности обнаружения и диагностики нефтепродуктов были выбраны древесина сосновая, гипсокартон, минеральный утеплитель (стекловата), почвогрунт гумусовый. Выбранные материалы имеют различные физические свойства, содержат различные по составу и количеству

органические компоненты. В то же время, они часто встречаются на объектах нефтегазового комплекса.

Изучение состава термоэкстрактов материалов различной природы проводилось методом молекулярной люминесценции с аппроксимацией спектров нелинейной функцией Лоренца.

Выявлены закономерности термической экстракции материалов. При увеличении температуры термоэкстракции максимумы люминесценции летучих и конденсированных компонентов термоэкстрактов исходных материалов, как правило, смещаются в длинноволновую область. Характер люминесценции образцов, содержащих нефтепродукты различен для разных образцов. Так в образцах древесины, содержащей бензин при температуре термоэкстракции 200 °С и в летучих и в конденсированных компонентах содержание экстрактивных компонентов очень низко. В то время, как в образцах с дизельным топливом только при температурах термоэкстракции 600 °С наблюдается значительное превышение общей интенсивности люминесценции по сравнению с образцом исходной древесины.

Органические компоненты **стекловаты** довольно сильно связаны с матрицей объекта носителя и могут быть экстрагированы только при достаточно высоких температурах. В спектрах образцов стекловаты, содержащих нефтепродукты основные максимумы люминесценции лежат в более коротковолновой области спектра, чем в экстрактах исходной стекловаты. Суммарная интенсивность люминесценции образцов, содержащих бензин при температуре термоэкстракции 200 °С и в летучих и в конденсированных компонентах примерно в 5 раз выше, чем в образце исходной стекловаты.

Интенсивность люминесценции термоэкстрактов исходного гипсокартона находится примерно в тех же пределах, что и интенсивность люминесценции аналогичных образцов сосновой древесины. В образцах гипсокартона, содержащих бензин, увеличение интенсивности люминесценции термоэкстрактов наблюдается в большей степени в термоэкстрактах, полученных при 200 °С, а в

образцах, содержащих дизельное топливо – в конденсированных компонентах термоэкстрактов, полученных при 600 °С.

В спектрах люминесценции термоэкстрактов конденсированных компонентов термоэкстрактов почвы интенсивность спектральных максимумов, как правило, выше, чем в образцах летучих компонентов. В спектрах конденсированных компонентов имеются максимумы в коротковолновом диапазоне – 280, 300 и 325 нм, в то время как в спектрах люминесценции летучих компонентов термоэкстрактов максимумы соответствуют длинам волн 300, 325 и 345 нм.

Создана установка для газовой термической экстракции органических компонентов и отработана методика экстракции подвижных компонентов органического вещества из материалов различной природы. Изучены люминесцентные характеристики выделяемых при разных температурах экстрактивных компонентов. Методика экстракции предусматривает сбор летучих и конденсированных компонентов термоэкстрактов. Выявлены закономерности термической экстракции различных материалов в исходном состоянии и материалов, содержащих нефтепродукты. Установлено большое разнообразие в характере люминесценции термоэкстрактов различных материалов. Это обстоятельство предопределило необходимость детального изучения образцов исходных материалов для установления показателей диагностики в них нефтепродуктов. Для этого были поставлены задачи изучения закономерностей динамики термоэкстракции из образцов различных материалов и поиск объективных параметров диагностики нефтепродуктов, решаемые в третьей главе.

### **3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДИНАМИКИ ГАЗОВОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ МАТЕРИАЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ НА НЕФТЕГАЗОВЫХ ОБЪЕКТАХ**

#### ***3.1. Исследование закономерностей динамики извлечения термоэкстрактов в различных материалах***

##### ***3.1.1. Исследование закономерностей динамики извлечения термоэкстрагируемых компонентов из образцов почвенных отложений***

В работе проведены эксперименты по выделению термоэкстрактов из различных видов почв, и установлена динамика извлечения подвижных компонентов битумоидов исходных почвенных систем, не содержащих инородные нефтепродукты. Выявлены диагностические признаки состава битумоидов, которые могут быть использованы в почвоведческой экспертизе [118].

Термоэкстракты почв были получены при температурах 200, 300, 400, 500 и 600 °С. Такой подробный анализ позволил проследить динамику извлечения термоэкстрактов при повышении температуры и выделить температурные интервалы, при которых наблюдается максимальный выход экстрактивных компонентов для различных типов почв.

В качестве образца почвенных отложений был использован гумусовый почвогрунт. При термической экстракции гумусового почвогрунта максимальный выход люминесцирующих компонентов термоэкстрактов наблюдается для летучих компонентов при температурах 300, 400 и 600 °С (рисунок 31). При температуре 500 °С выход газовой фазы термоэкстрактов резко снижается. С повышением температуры термической экстракции длина волны максимумов люминесценции сдвигается в длинноволновую область. Такое смещение длины волны люминесценции обычно интерпретируется как увеличение числа ароматических ядер в молекулах полиароматических углеводородов и появлением среди них периконденсированных структур [114-117, 119]. Спектральные максимумы люминесценции в видимом диапазоне выше 400 нм обычно связывают с содержанием окисленных структур и смолистых компонентов [68, 69].

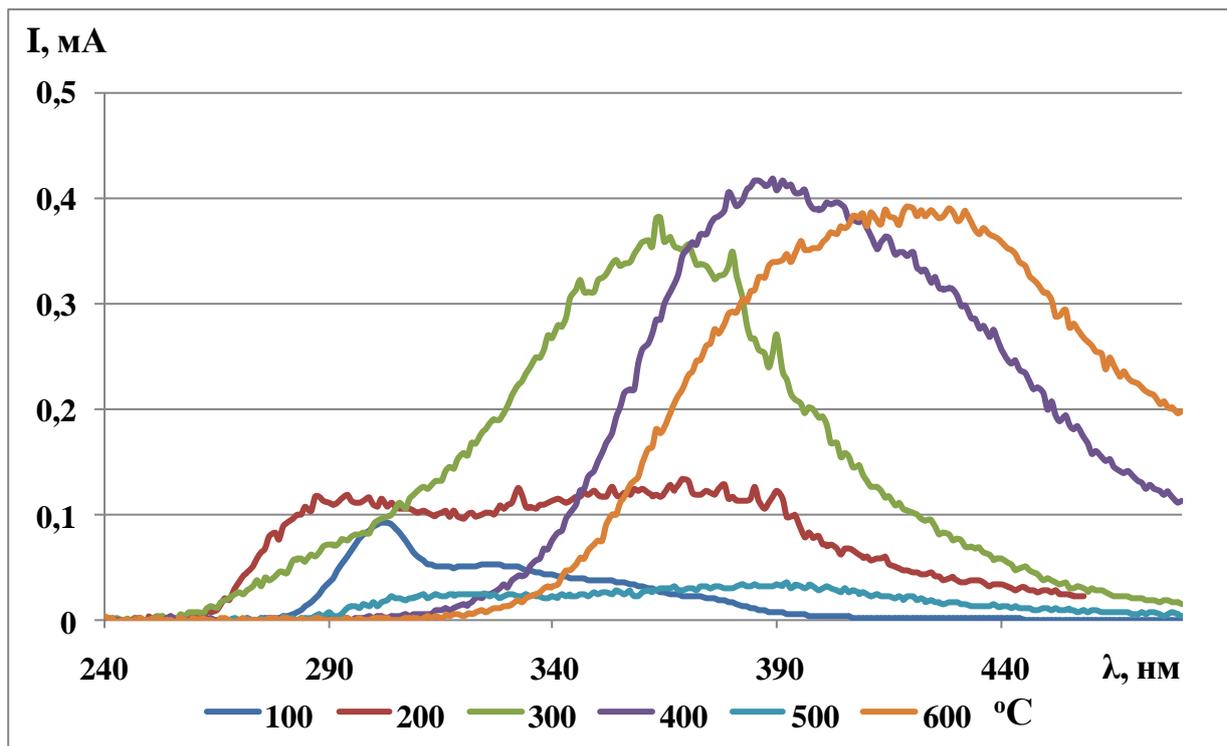


Рисунок 31 – Спектры люминесценции летучих компонентов термоэкстрактов почвогрунта, полученных при разных температурах

Таблица 6 – Интенсивности (А, мА·нм) спектральных максимумов в спектрах летучих компонентов термоэкстрактов почвогрунта

t экстракции, °С	Длина волны люминесценции				Суммарная интенсивность
	295 нм	360 нм	390-400 нм	420 нм	
100	2,2	1,2			3,4
200	4,4	38,4			42,8
300		53,1			53,1
400			83,1		83,1
500			8,3		8,3
600				89,4	89,4
суммарная интенсивность	6,6	92,7	91,4	89,4	

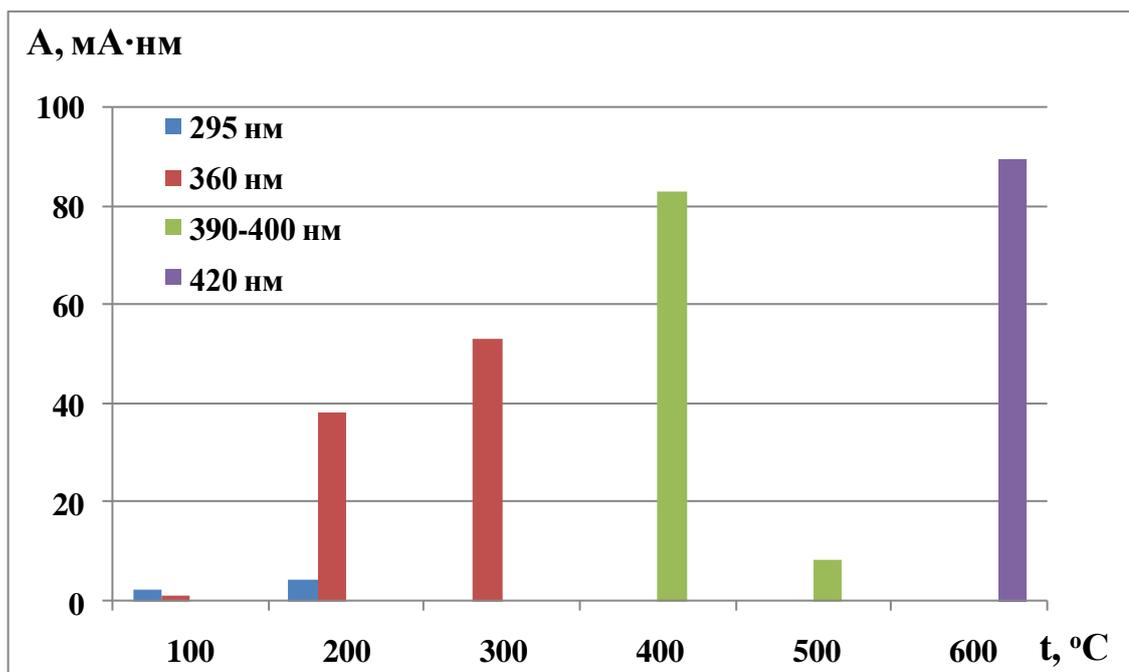


Рисунок 32 – Интенсивности спектральных максимумов в спектрах летучих компонентов термоэкстрактов почвогрунта

Анализируемый почвогрунт содержит большое количество гумусовых соединений. При средних температурах нагрева из матрицы керогена органического вещества почвогрунта в состав летучих компонентов «выжимаются» наиболее подвижные его компоненты, связанные с матрицей слабыми связями. При этом в первую очередь – это легкие ароматические углеводороды, во вторую – полиароматические углеводороды. После этого запас подвижных компонентов в матрице керогена иссякает, что сказывается на резком снижении выхода люминесцирующих компонентов при 500 °С. При повышении температуры до 600 °С начинается новообразование органических компонентов за счет распада ядра матрицы керогена (таблица 6, рисунок 32). Таким образом, в данном случае мы наблюдаем две генерации люминесцирующих компонентов. Первая связана с дебитуминизацией почвогрунта, которая заканчивается при температуре 400 °С. Вторая генерация обусловлена пиролизическим разложением органического вещества матрицы керогена почвогрунта. Собственно экстрактивные компоненты анализируемого почвогрунта выделяются в основном в диапазоне температур 200-400 °С.

В составе конденсированных компонентов термоэкстрактов почвогрунта наблюдается увеличение количества битумоидных компонентов с ростом температуры нагрева от 100 до 500 °С (рисунок 33). Наиболее существенное количество экстрагируемых компонентов выделяется, начиная с температуры 300 °С и выше. При температуре 600 °С установлено небольшое снижение количества термобитумоидов в составе конденсированных компонентов (таблица 7, рисунок 34). При этом в диапазоне 100-500 °С наблюдается смещение максимума люминесценции в длинноволновую область, что свидетельствует о преобладании в более высокотемпературных термоэкстрактах высоко конденсированных структур. Вторичная генерация экстрактивных компонентов в конденсированных компонентах термоэкстрактов почвогрунта, не наблюдается. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что при вторичной генерации образуются только легколетучие компоненты.

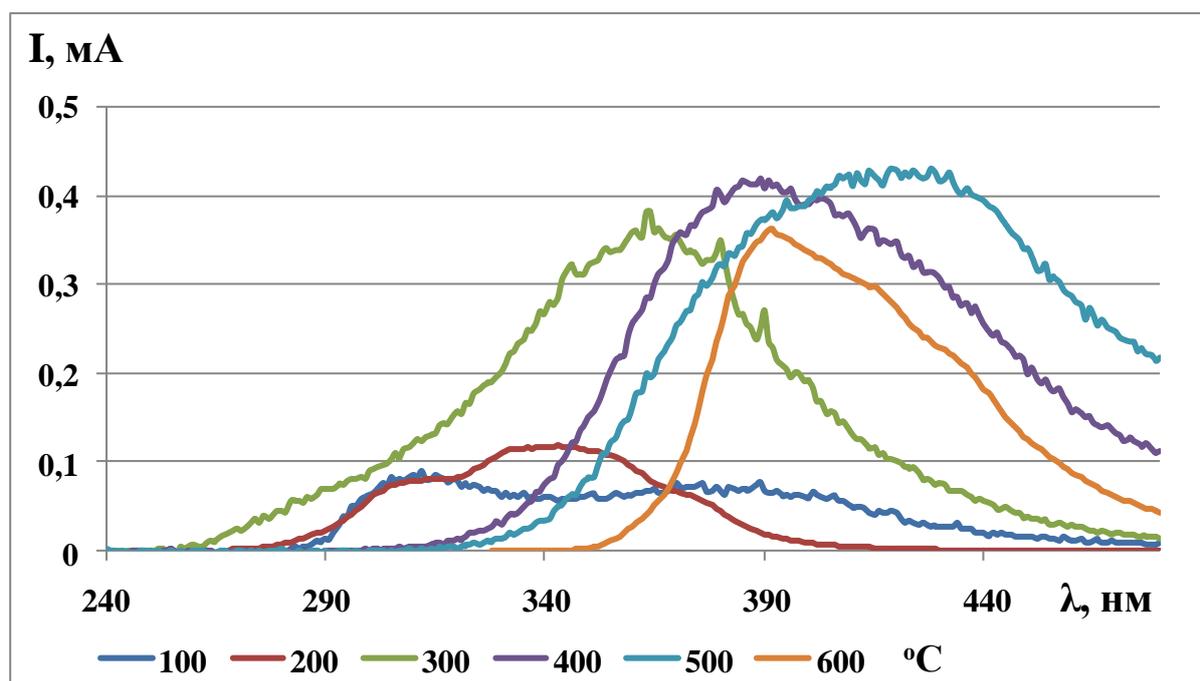


Рисунок 33 – Спектры люминесценции конденсированных компонентов термоэкстрактов почвогрунта, полученных при разных температурах

Таблица 7 – Интенсивности ( $A$ ,  $\text{мА}\cdot\text{нм}$ ) спектральных максимумов в спектрах конденсированных компонентов термоэкстрактов почвогрунта

t экстракции, $^{\circ}\text{C}$	Длина волны люминесценции					суммарная интенсивность
	310 нм	330 нм	360 нм	405 нм	420 нм	
100	4,7					4,7
200	1,7	3,9	5,8			11,4
300			53,1			53,1
400				83,1		83,1
500					98,3	98,3
600				61,8		61,8
суммарная интенсивность	6,3	3,9	58,9	144,9	98,3	312,4

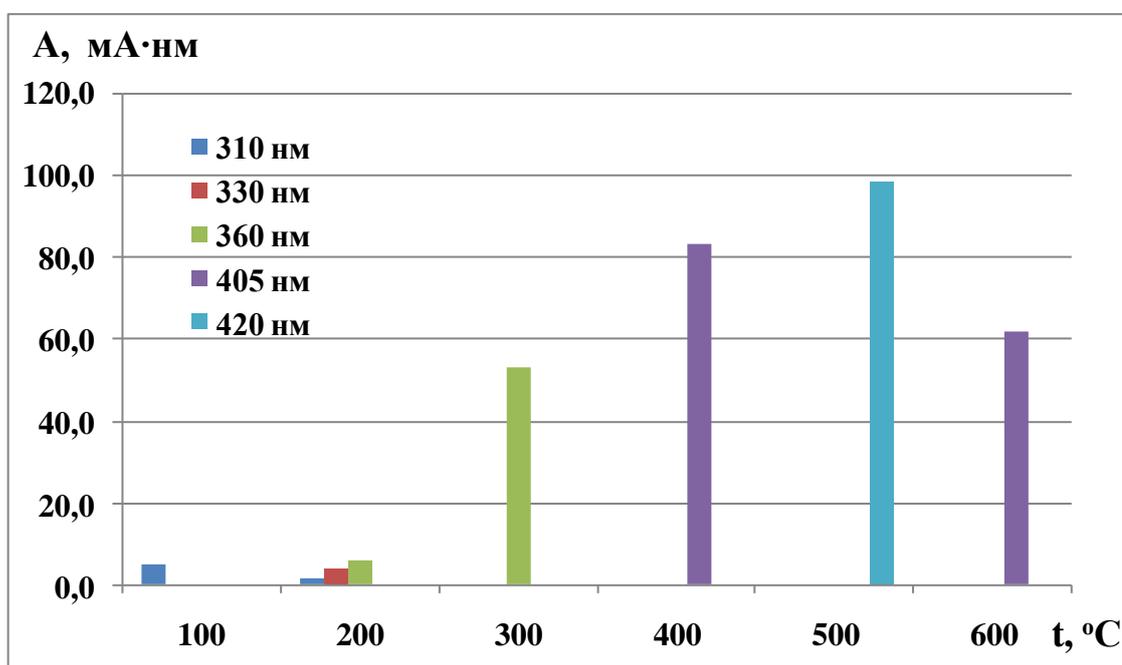


Рисунок 34 – Интенсивности спектральных максимумов в спектрах конденсированных компонентов термоэкстрактов почвогрунта

Для сравнения проведено люминесцентное исследование жидкостного экстракта исходной почвы и почвы с бензином (рисунок 35).

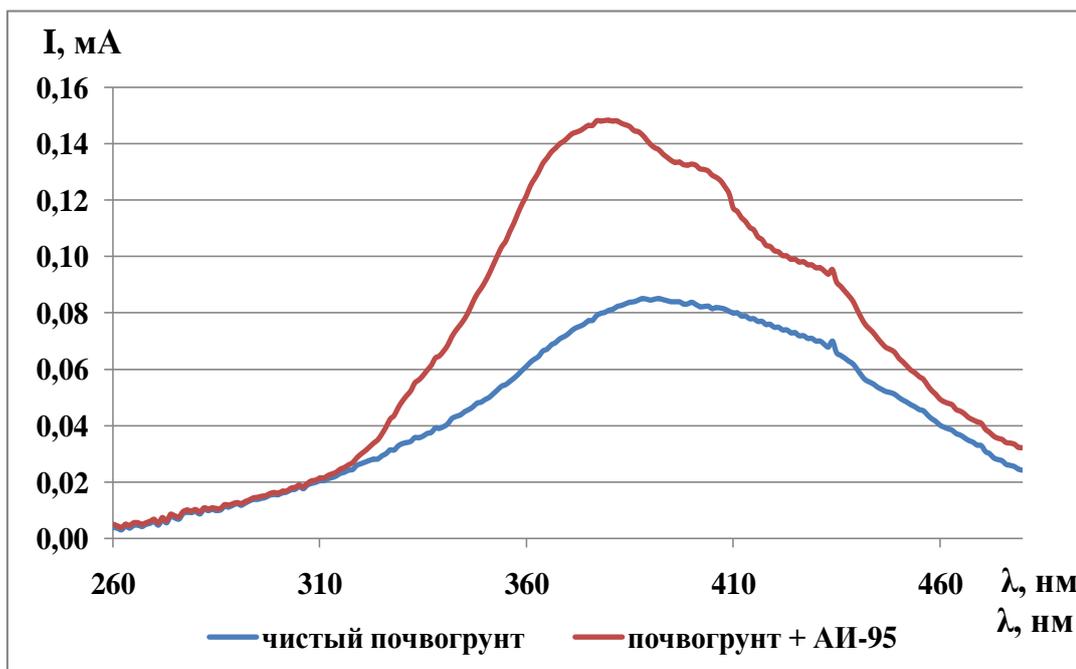


Рисунок 35 – Спектры люминесценции жидкостного гексанового экстракта исходной почвы и почвы с бензином АИ-95

Спектр люминесценции жидкостного экстракта исходного почвогрунта по качественному виду близок к спектру летучих компонентов термоэкстракта, полученного при температуре 400 °С, то есть при максимальном выходе летучих компонентов из битумоидной части органического вещества почвы. Интенсивность люминесценции жидкостного экстракта примерно в 5 раз ниже, чем интенсивность люминесценции летучих компонентов термоэкстракта. Налицо недоизвлечение битуминозных компонентов при жидкостной экстракции, по сравнению с газовой экстракцией.

Разложение спектра на единичные максимумы, проведенное с помощью функции Лоренца позволило установить длины волн и интенсивности отдельных максимумов люминесценции (рисунок 36)

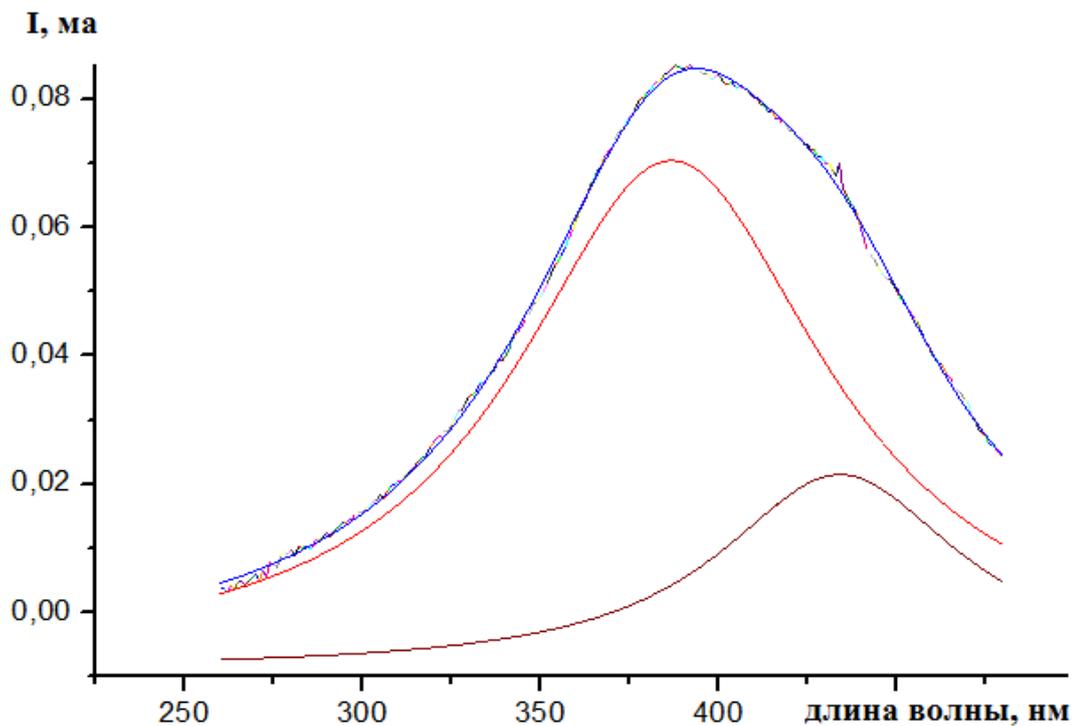


Рисунок 36 – Спектр люминесценции жидкостного экстракта исходного почвогрунта с выделенными единичными максимумами люминесценции

Спектр люминесценции жидкостного экстракта почвогрунта, содержащего бензин АИ-95 отличается от спектра исходного почвогрунта в первую очередь тем, что в нем наблюдается появление дуплета максимумов люминесценции при длинах волн 370 и 405 нм вместо единичного максимума 390 нм в спектре исходного почвогрунта (рисунок 37).

По количественному содержанию люминесцирующих компонентов спектры чистого почвогрунта и почвогрунта, загрязненного бензином различаются незначительно (таблица 8, рисунок 38).

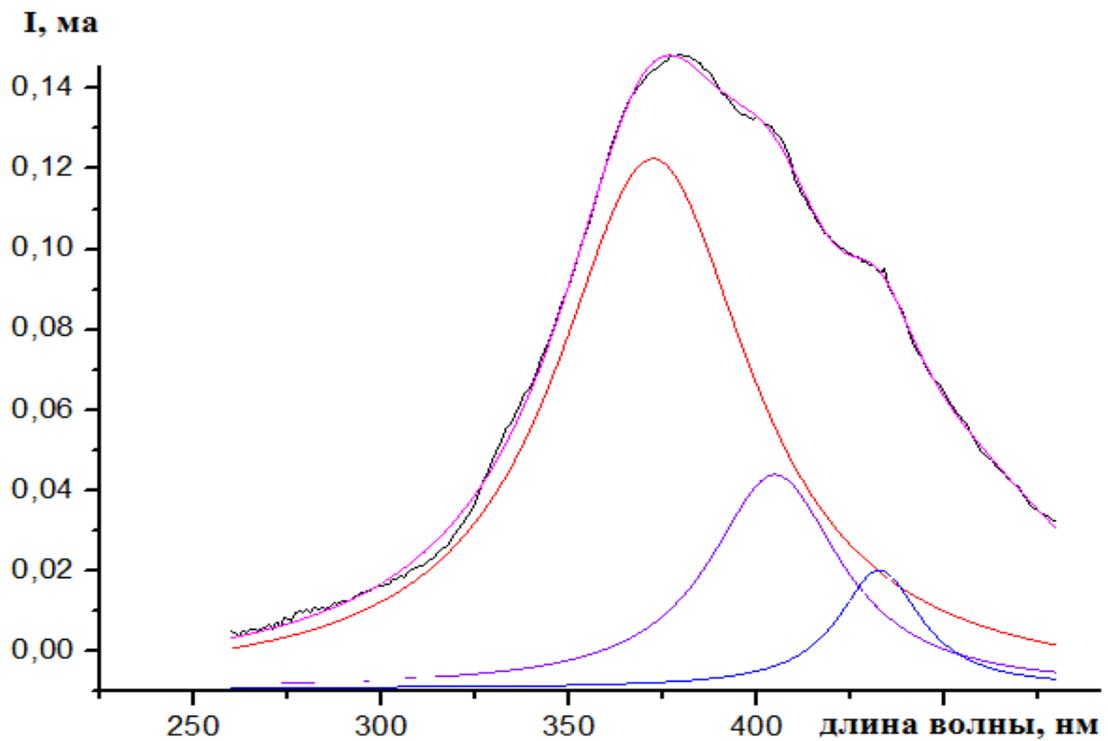


Рисунок 37 – Спектр люминесценции жидкостного экстракта почвогрунта, загрязненного бензином АИ-95 с выделенными единичными максимумами люминесценции

Таблица 8 – Интенсивности ( $A$ ,  $mA \cdot nm$ ) спектральных максимумов в спектрах люминесценции жидкостных экстрактов образцов почвогрунта

Образец	Длина волны люминесценции, нм				Суммарная люминесценция
	370	390	405	435	
чистый почвогрунт		13,3		4,0	17,3
почвогрунт с бензином	13,3		3,6	1,2	18,1

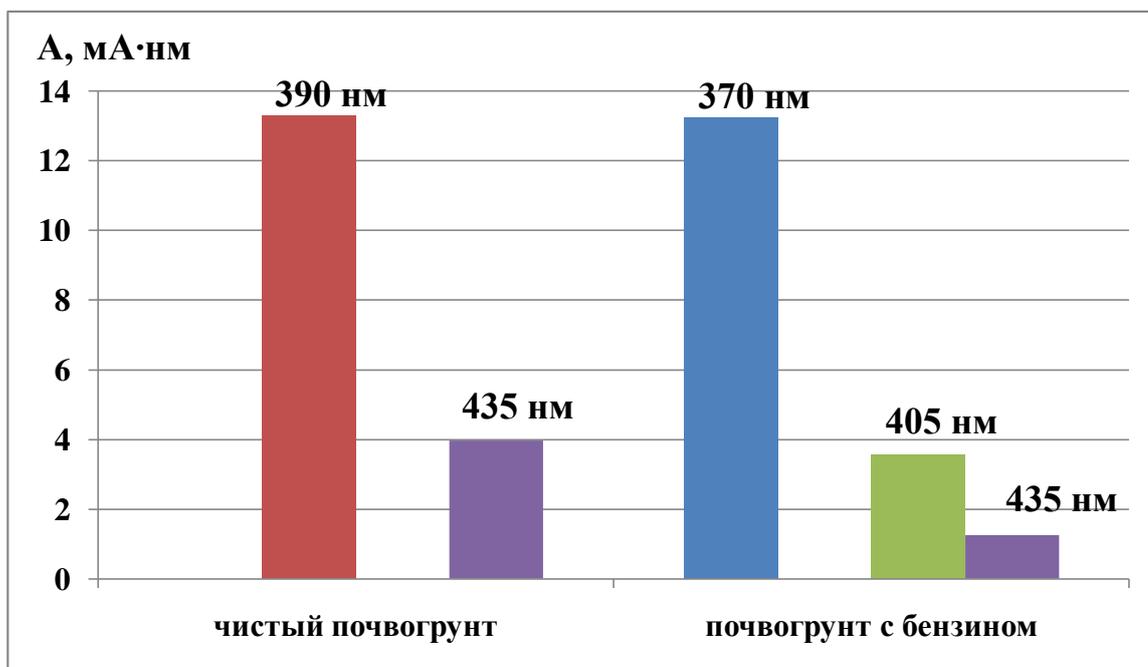


Рисунок 39 – Интенсивности спектральных максимумов в спектрах люминесценции жидкостных экстрактов образцов почвогрунта

### ***3.1.2. Исследование закономерностей динамики извлечения термоэкстрагируемых компонентов из образцов древесных материалов***

Исследование динамики термоэкстракции в настоящей работе проведено также для материала совершенно иной природы, чем почвенные отложения, а именно для образцов древесины.

На рисунке 40 приведены спектры люминесценции летучих компонентов термоэкстрактов, полученные при ступенчатом нагреве древесины в диапазоне температур от 100 до 600 °С с шагом 100 град. Установлено, что при температурах термоэкстракции от 100 до 500 °С суммарная интенсивность люминесценции монотонно возрастает. При этом в термоэкстракте, полученном при 100 °С преобладает максимум 300 нм, а термоэкстракты, полученные в диапазоне температур 200-500 °С имеют схожий между собой характер люминесценции с преобладанием максимумов 320 и 345 нм. При температуре 600 °С интенсивность люминесценции термоэкстракта существенно снижается, и в нем снова начинает преобладать максимум 300 нм (таблица 9).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что процесс экстракции собственных битумоидов древесины заканчивается при 500 °С. Здесь, как и в случае гумусового почвогрунта мы можем наблюдать вторую генерацию битумоидных компонентов, формирующихся за счет органического вещества матрицы древесины.

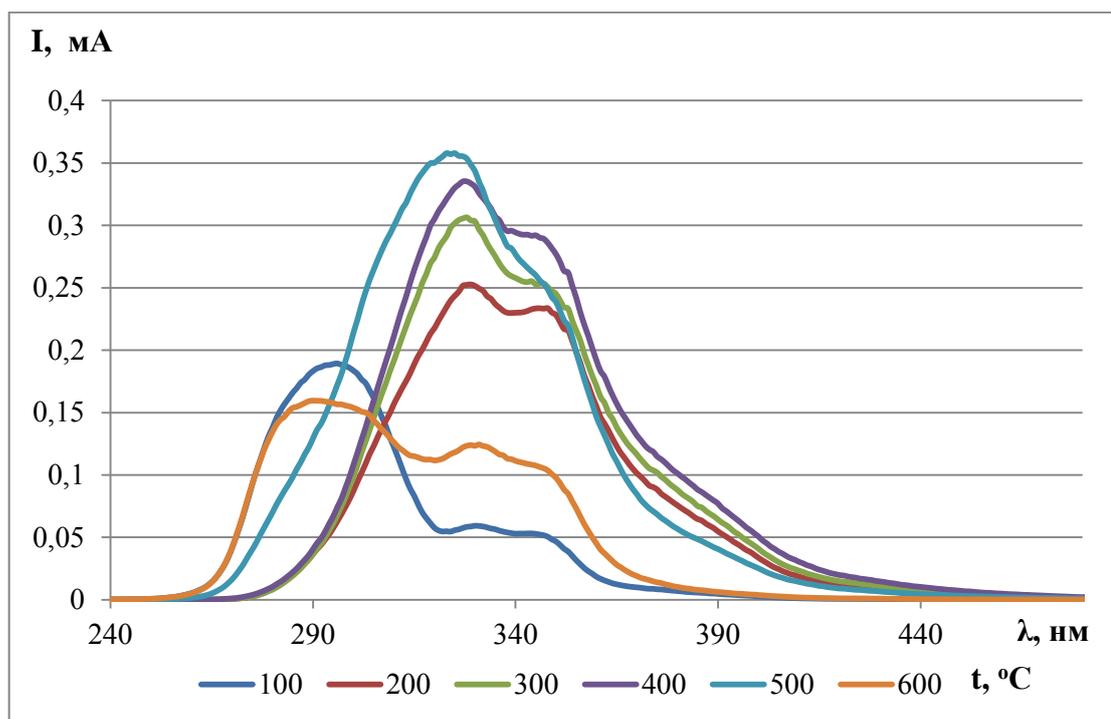


Рисунок 40 – Спектры люминесценции летучих компонентов термоэкстрактов осиневой древесины, полученных при разных температурах

Примеры разложения спектров на единичные максимумы показаны на рисунках 41-43.

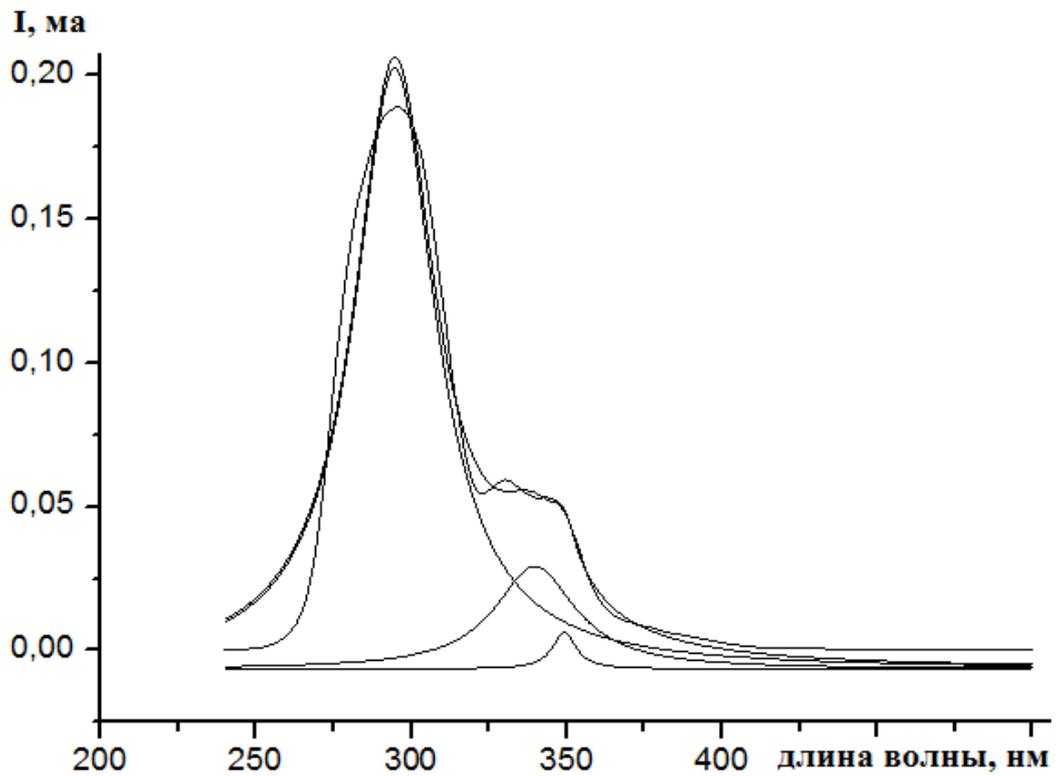


Рисунок 41 – Спектр люминесценции летучих компонентов термоэкстракта древесины при 100 °С

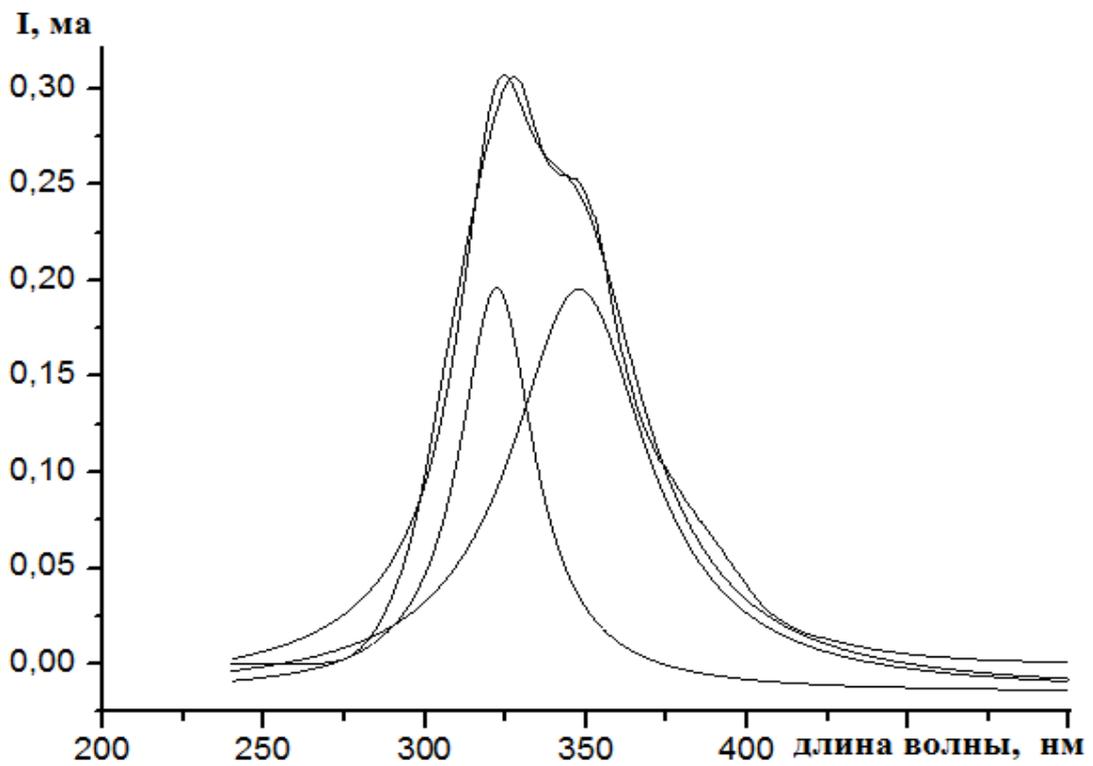


Рисунок 42 – Спектр люминесценции летучих компонентов термоэкстракта древесины при 300 °С

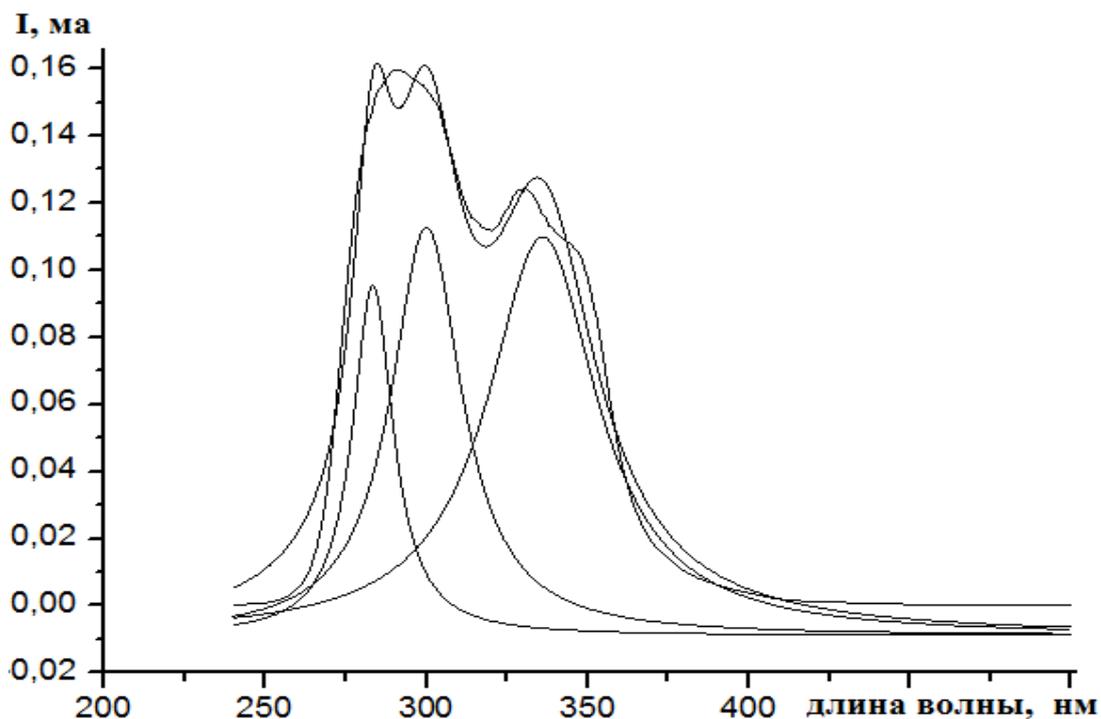


Рисунок 43 – Спектр люминесценции летучих компонентов термоэкстракта древесины при 600 °С

Таблица 9 – Интенсивности (А, мА·нм) спектральных максимумов в спектрах летучих компонентов термоэкстрактов древесины

t экстракции, °С	Длина волны люминесценции			суммарная интенсивность
	290-300нм	320 нм	345 нм	
100	10,5		2,0	12,5
200		7,2	15,5	22,7
300		9,5	17,1	26,5
400		9,2	20,6	29,8
500		17,7	13,7	31,4
600	2,5	7,7		10,3
суммарная интенсивность	13,0	51,2	68,9	133,2

На столбчатой диаграмме (рисунок 44) показаны интенсивности люминесценции единичных спектральных максимумов в спектрах термоэкстрактов древесины.

Регрессионная зависимость роста суммарной интенсивности люминесценции летучих компонентов термоэкстрактов древесины в диапазоне 100-500 °С имеет линейный характер вида:

$$y = 4,5x + 11,1 \text{ при достоверности аппроксимации } R^2 = 0,89.$$

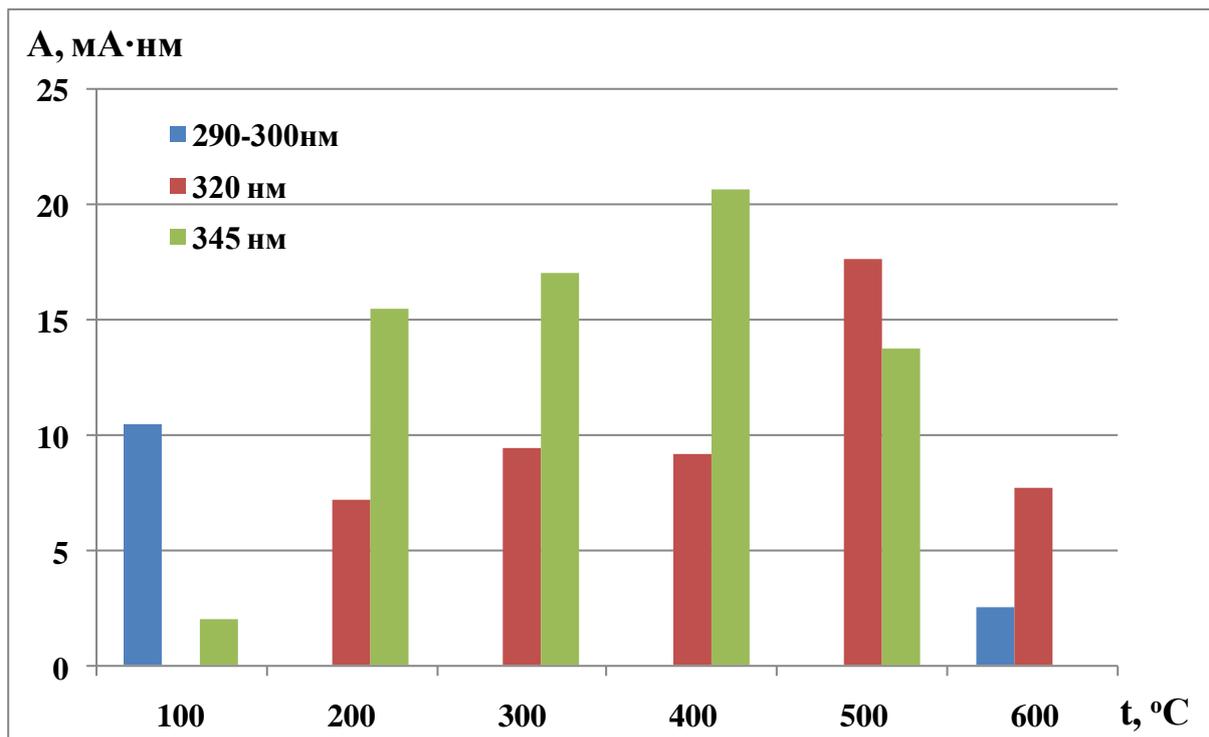


Рисунок 44 – Интенсивности спектральных максимумов в спектрах летучих компонентов термоэкстрактов древесины

В составе конденсированных компонентов установлено монотонное нарастание интенсивности люминесценции термоэкстрактов во всем интервале температур экстракции от 100 до 600 °C с шагом 100 град. (рисунок 45).

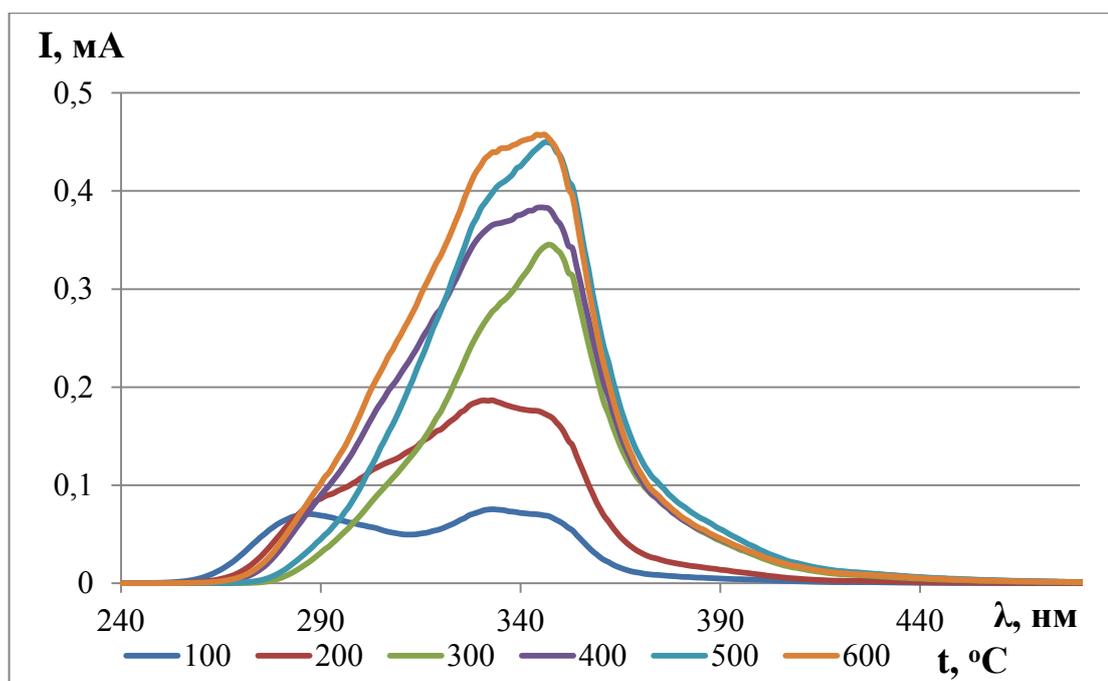


Рисунок 45 – Спектры люминесценции конденсированных компонентов термоэкстрактов древесины, полученных при разных температурах

Смещение максимума люминесценции в более длинноволновую область выражено не так сильно, как в образцах гумусового почвогрунта. В термоэкстрактах, полученных при температурах 100 и 200 °С относительно высокую интенсивность имеют максимумы при 290÷300 нм (рисунок 46, 47, 48, 49, 50). В экстрактах, полученных при температурах 300 °С и более эти максимумы, практически нивелируются. Доминирующими, начиная с температуры 300 °С, становятся максимумы 330 нм и 350 нм. Таким образом, основные максимумы люминесценции конденсированных компонентов термоэкстрактов древесины немного смещены в длинноволновую область, по сравнению с летучими компонентами. Эффект вторичной генерации битумоидных компонентов в конденсированных компонентах, также как и конденсированных компонентах термоэкстрактов почвогрунта, не наблюдается (таблица 10). Это означает, что при вторичной генерации образуются только легколетучие компоненты.

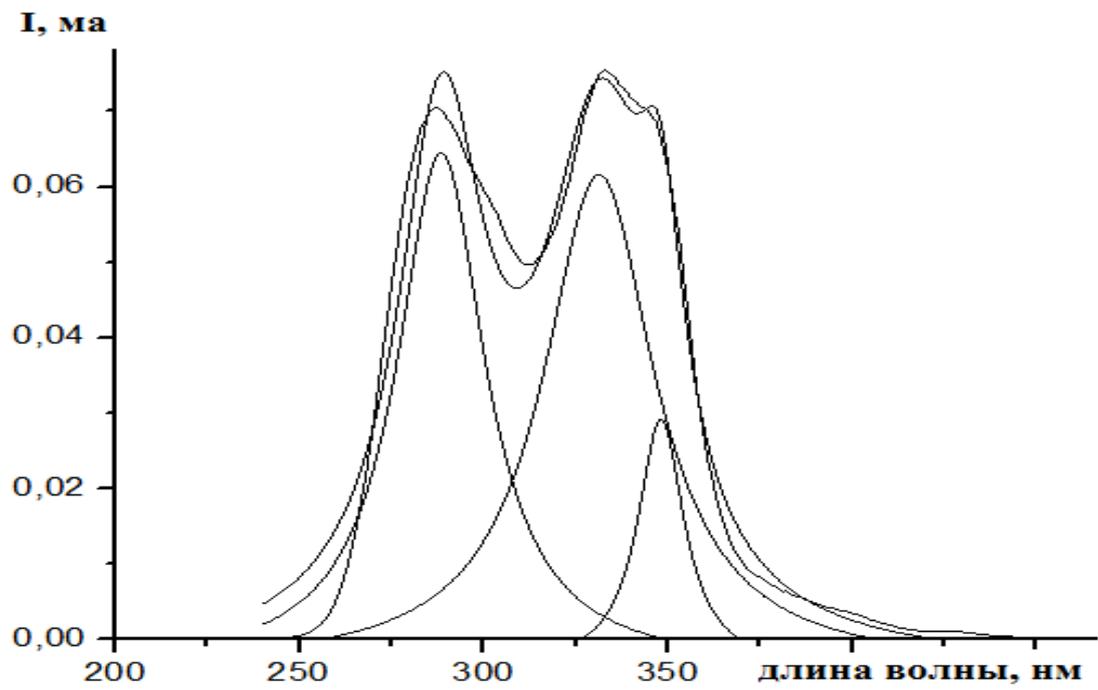


Рисунок 46 – Спектр люминесценции конденсированных компонентов термоэкстракта древесины при 100 °С

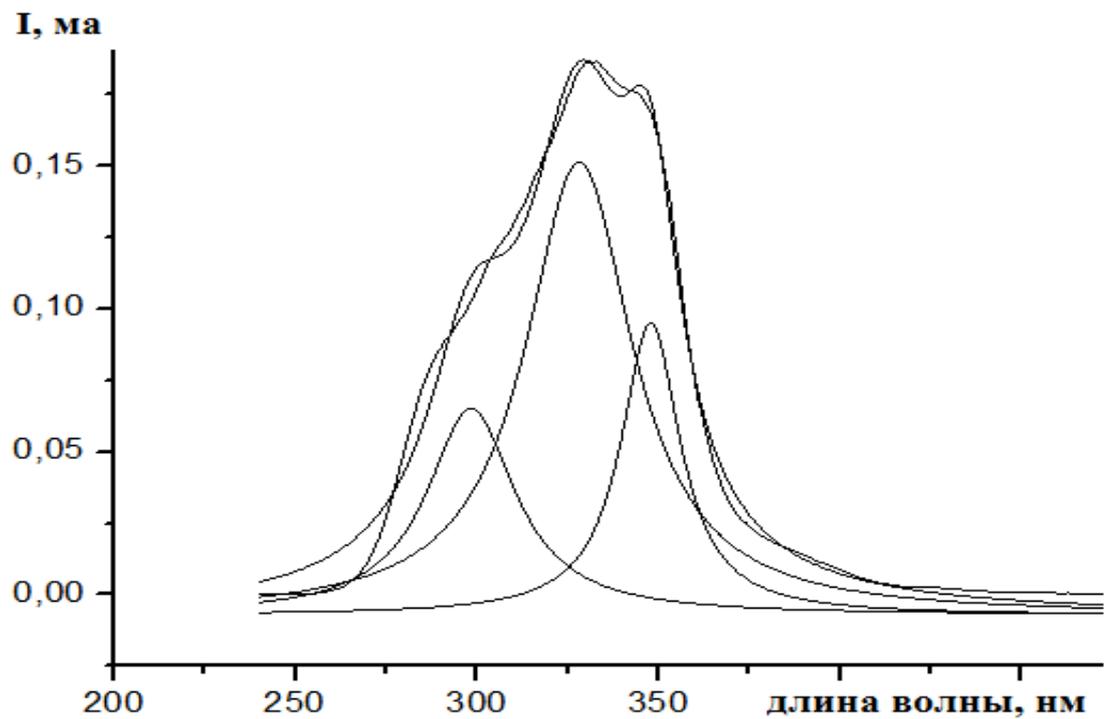


Рисунок 47 – Спектр люминесценции термоэкстракта древесины при 200 °С

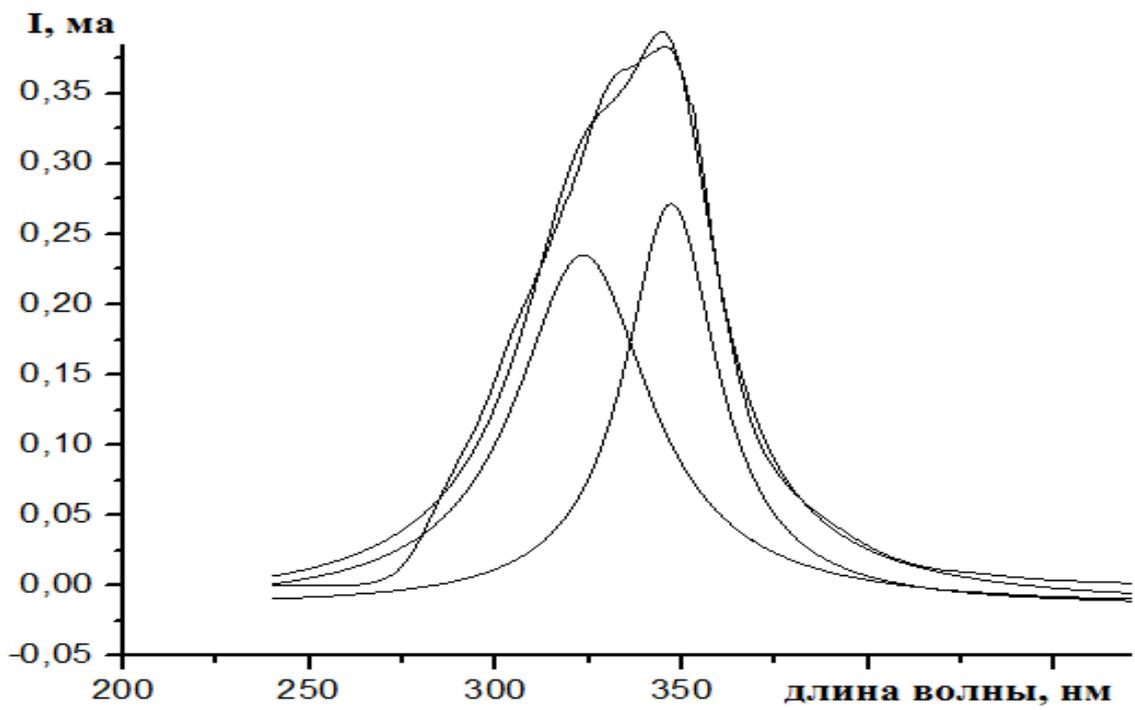


Рисунок 48 – Спектр люминесценции термоэкстракта древесины при 400 °С

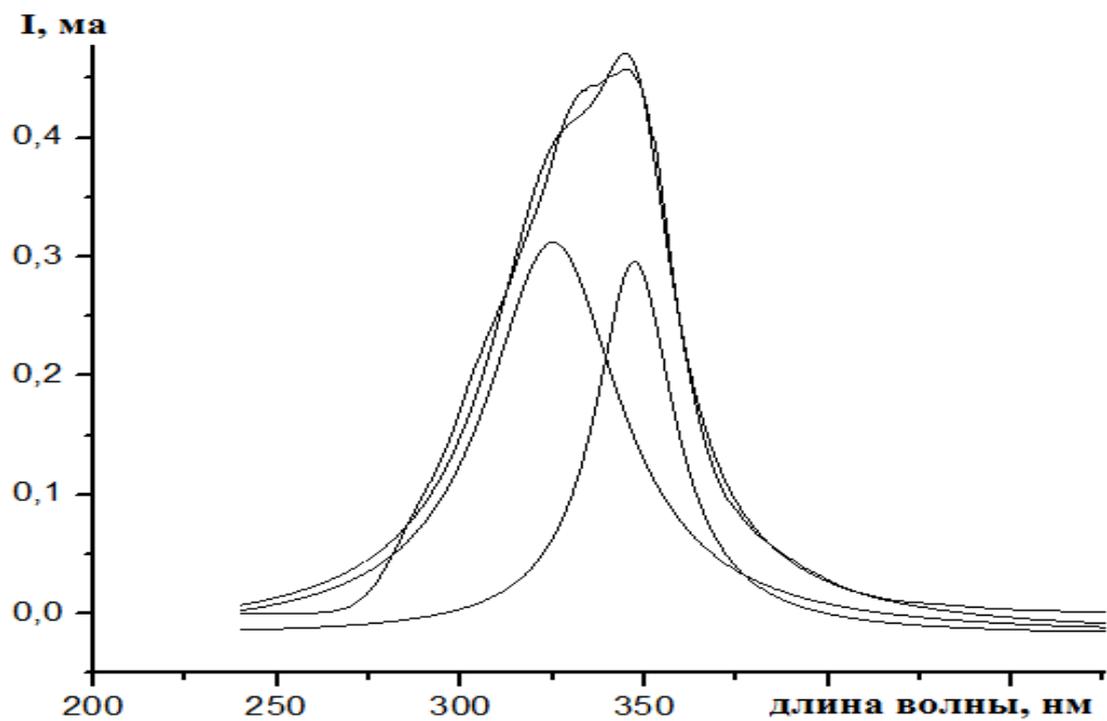


Рисунок 49 – Спектр люминесценции термоэкстракта древесины при 600 °С

Таблица 10 – Интенсивности (А, мА·нм) спектральных максимумов в спектрах конденсированных компонентов экстрактов древесины

t экстракции, °С	Длина волны люминесценции			суммарная интенсивность
	290-300 нм	330 нм	350 нм	
100	3,1	3,8	0,8	7,7
200	3,4	9,0	3,2	15,5
300		8,1	14,0	22,0
400		17,3	13,7	31,0
500		13,0	17,5	30,6
600		23,2	13,0	36,2
суммарная интенсивность	6,5	74,2	62,2	142,9

Регрессионная зависимость роста суммарной интенсивности люминесценции конденсированных компонентов термоэкстрактов древесины в диапазоне 100-600 °С имеет линейный характер вида:

$$y = 5,6x + 4,1 \text{ при достоверности аппроксимации } R^2 = 0,95.$$

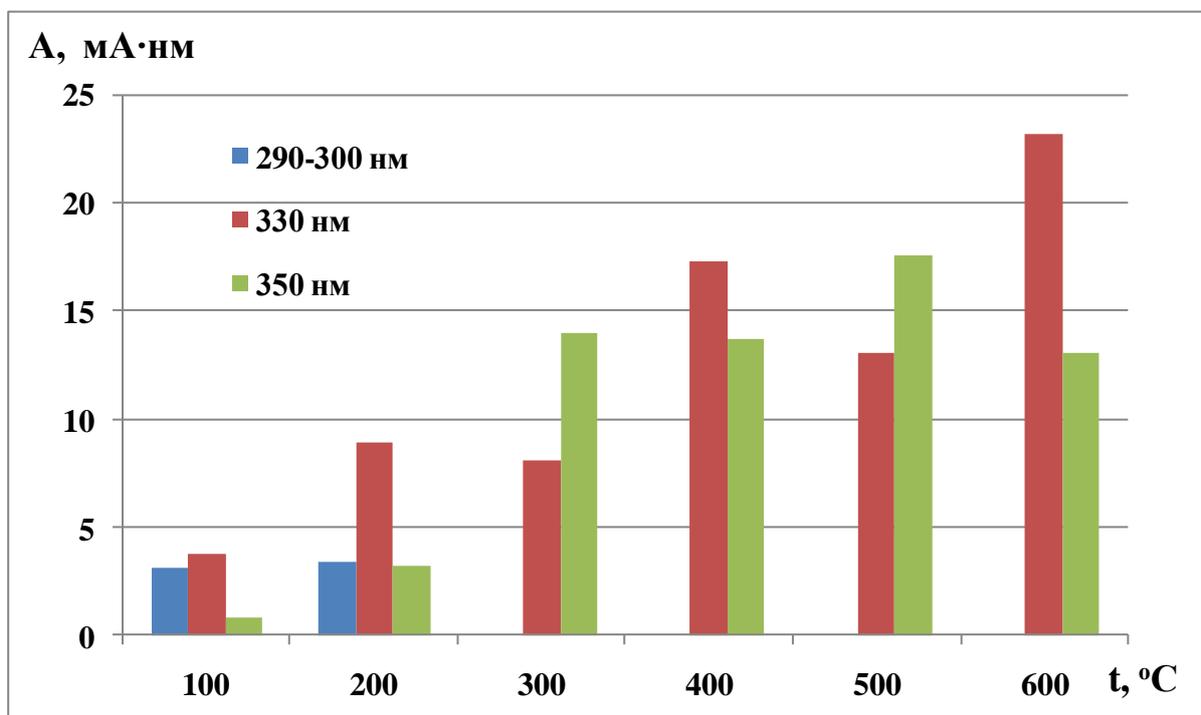


Рисунок 50 – Интенсивности спектральных максимумов в спектрах конденсированных компонентов термоэкстрактов древесины

### 3.2. Термический люминесцентный анализ почвенных отложений,

*содержащих инородные нефтепродукты на объектах нефтегазового комплекса при установлении факта поджога*

На рисунке 51 показаны спектры люминесценции термоэкстрактов почвы, насыщенной бензином.

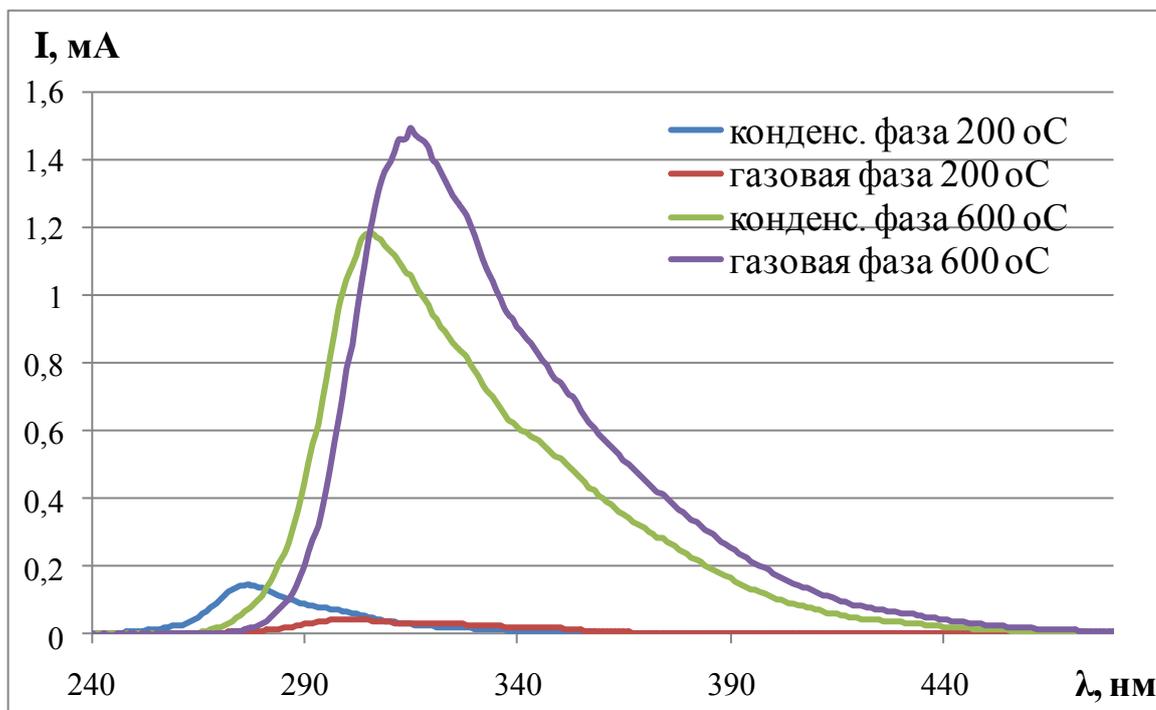


Рисунок 51 – Спектры люминесценции термоэкстрактов образцов почвы с бензином, полученные при различных условиях

В спектрах почвы, не содержащей инородных бензиновых компонентов, полученных при 200 °С интенсивность спектральных максимумов в 2÷5 раз больше, чем в аналогичных образцах почв с бензином. Как было установлено при исследовании динамики извлечения термоэкстрактов из почв, при температуре 200 °С осуществляется, в основном термическая экстракция органических компонентов самих почв. Компоненты инородных нефтепродуктов, в частности компоненты бензинов в этот процесс не вовлекаются.

Спектры люминесценции термоэкстрактов образцов почвы с бензином при 600 °С имеют наибольшую интенсивность спектральных максимумов, как в летучих, так и в конденсированных компонентах. Таким образом, методом термической экстракционной люминесценции при разных условиях удалось

раздельно диагностировать органические компоненты матрицы почвенных образцов и занесенные извне бензиновые компоненты. Как было установлено ранее при анализе жидких экстрактов образцов почв различия в составе экстрактов исходных образцов и образцов с бензином весьма незначительны и не могут служить основанием для диагностики нефтепродуктов.

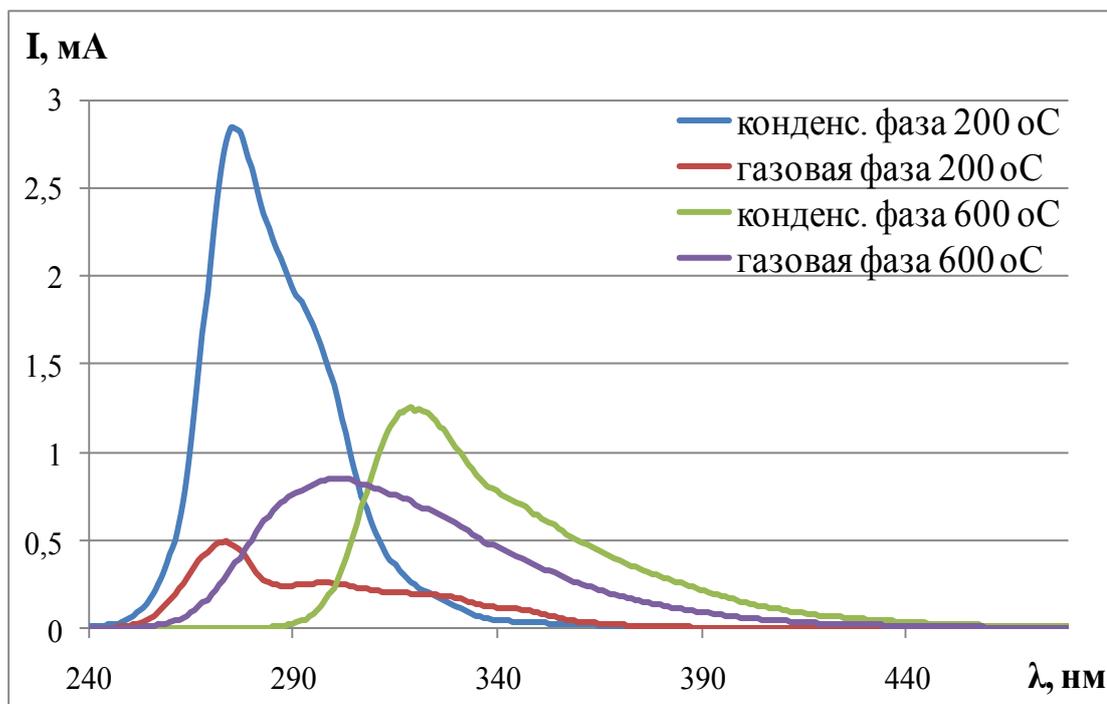


Рисунок 52 – Спектры люминесценции летучих и конденсированных компонентов термоэкстрактов почвы с дизельным топливом, полученные при различных условиях

Спектры люминесценции термоэкстрактов почв, насыщенных бензином и дизельным топливом (рисунок 52) различаются между собой в основном по длинам волн люминесценции. Люминесценция термоэкстрактов образцов почвы, насыщенной дизельным топливом смещена в длинноволновую область.

Интенсивность люминесценции образцов, насыщенных нефтепродуктами имеет существенно более высокие значения по сравнению с образцами исходной почвы (таблица 11, рисунок 53).

Таблица 11 – Интенсивности (А, мА·нм) спектральных максимумов в спектрах люминесценции термоэкстрактов образцов почвы с бензином

Температура термо-экстракции, °С	компоненты экстракции	Длина волны спектрального максимума, нм				
		280	300	315	350	390
200	летучие		1,4	1,2	0,5	
	конденсированные	3,1	2,5	0,9		
600	летучие			53,2	72,4	
	конденсированные			38,7		61,4

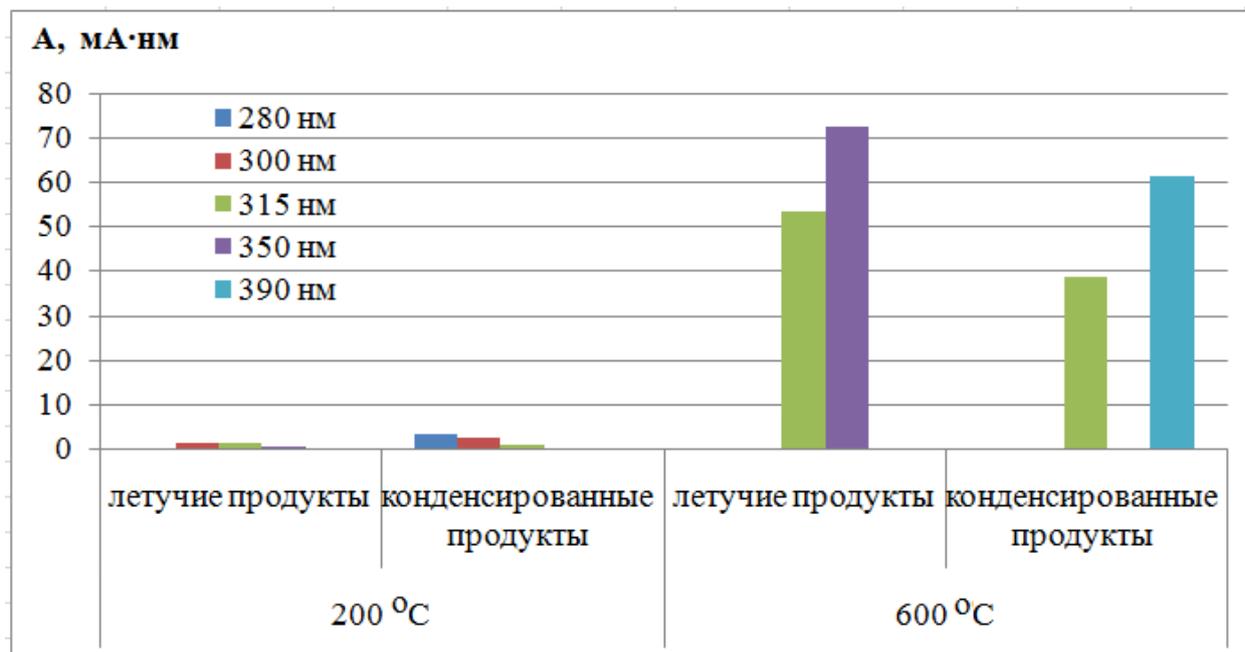


Рисунок 53 – Интенсивности (A, mA·нм) спектральных максимумов в спектрах люминесценции термоэкстрактов образцов почвы с бензином

Можно сделать вывод, что при использовании в качестве пробоподготовки к люминесцентному анализу метода термической экстракции удастся выявить характеристические качественные и количественные признаки природных почв и почв, содержащих нефтепродукты. Полученные спектры часто имеют большее число максимумов, по сравнению со спектрами, полученными классическим способом с использованием жидкостной экстракции, что повышает их информационную значимость.

Таким образом, в настоящей работе предложен термоэкстракционный способ извлечения органических компонентов из исследуемых образцов. Впервые для этого использован способ термической экстракции образцов и создана

лабораторная установка для его реализации. Показано, что этим методом можно выделять инородные нефтепродукты и диагностировать их на групповом уровне. Предложены различные режимы термической экстракции и различные методы исследования термобитумоидов. Предлагаемая методика позволяет, варьируя условия эксперимента, отдельно диагностировать органические компоненты матрицы объекта носителя и занесенные извне нефтяные компоненты.

### ***3.3. Закономерности динамики термоэкстракционного извлечения органических компонентов из образцов антипирированных и неантипирированных древесных материалов для оценка качества обработки антипиренами древесных конструктивных элементов объектов нефтегазового комплекса***

Предложенный в настоящей работе метод позволяет исследовать многие материалы органической природы. Помимо изучения спектров люминесценции образцов различных материалов, насыщенных нефтепродуктами в работе проводились исследования антипирированных древесных материалов (рисунки 54, 55).

Сравнение спектров люминесценции термоэкстрактов исходной древесины (рисунки 40, 45) с антипирированными образцами (рисунки 54-58 для летучих компонентов и рисунки 59-63 – для конденсированных компонентов), показывает некоторое сходство между ними по диапазонам длин волн люминесценции. В то же время заметны отличия по интенсивностям люминесценции и положениям отдельных максимумов люминесценции.

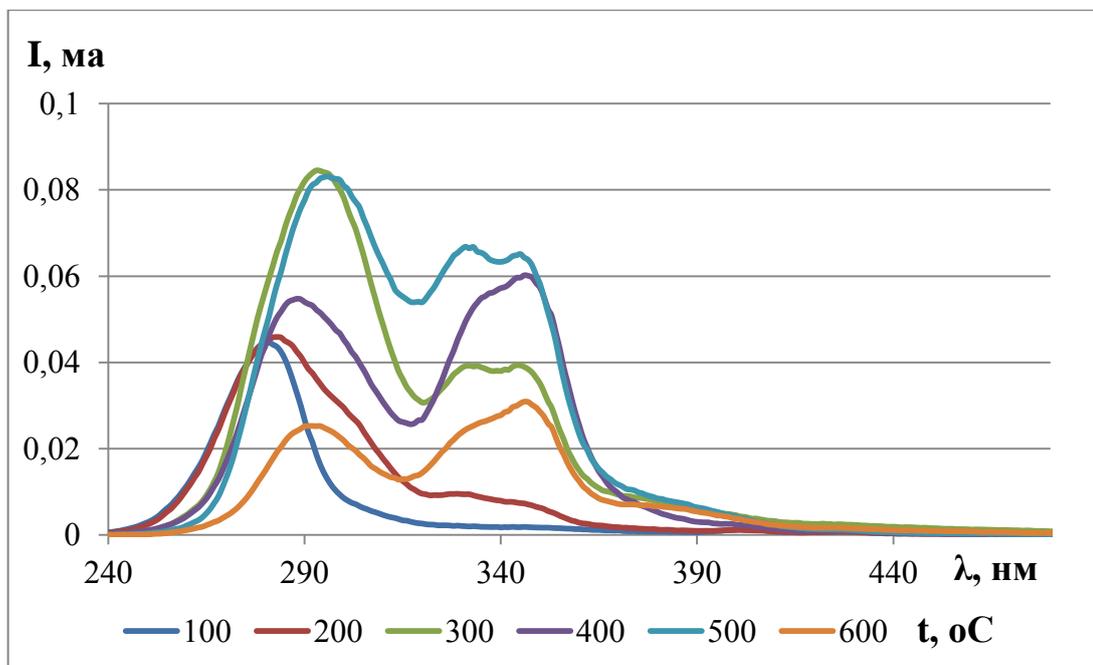


Рисунок 54 – Спектры люминесценции летучи компонентов термоэкстрактов антипирированной древесины, полученные при различных условиях

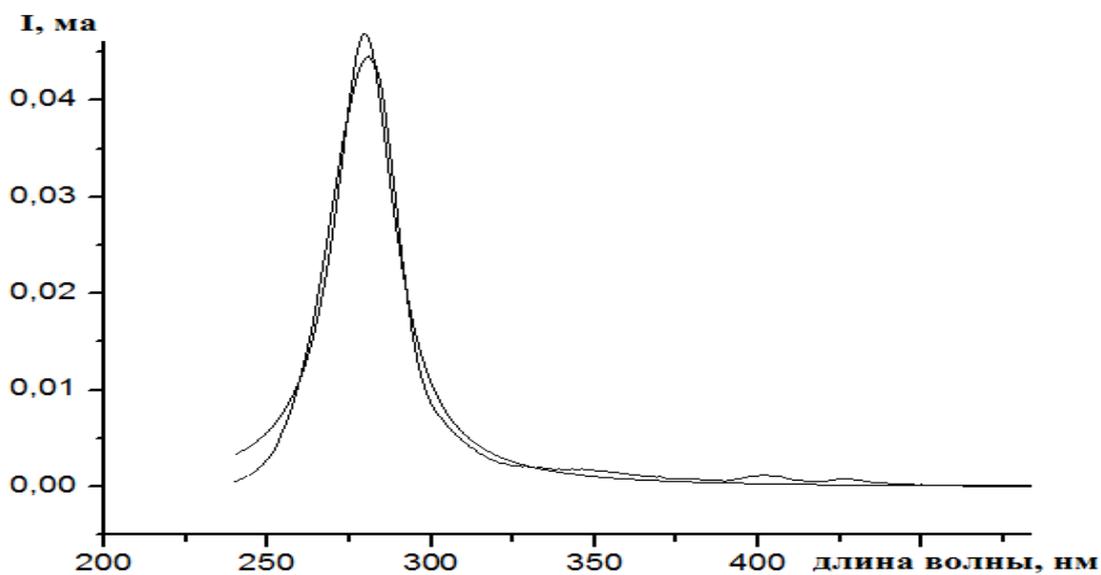


Рисунок 55 – Аппроксимация спектра люминесценции летучих компонентов термоэкстракта антипирированной древесины при 100 °С

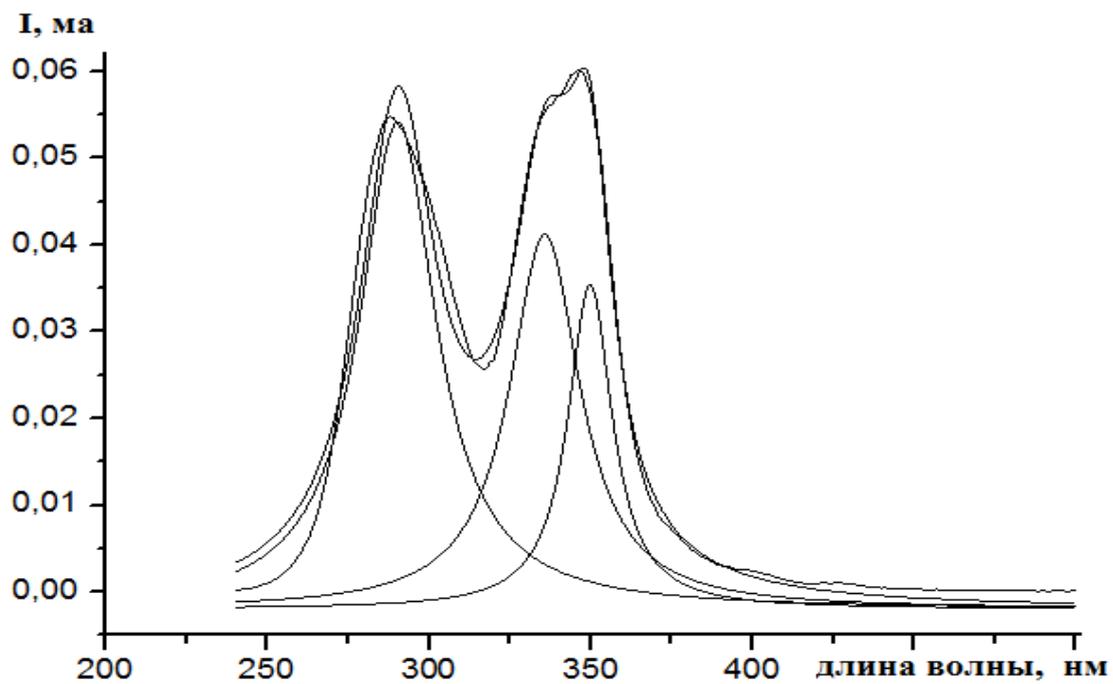


Рисунок 56 – Аппроксимация спектра люминесценции летучих компонентов термоэкстракта антипирированной древесины при 400 °С

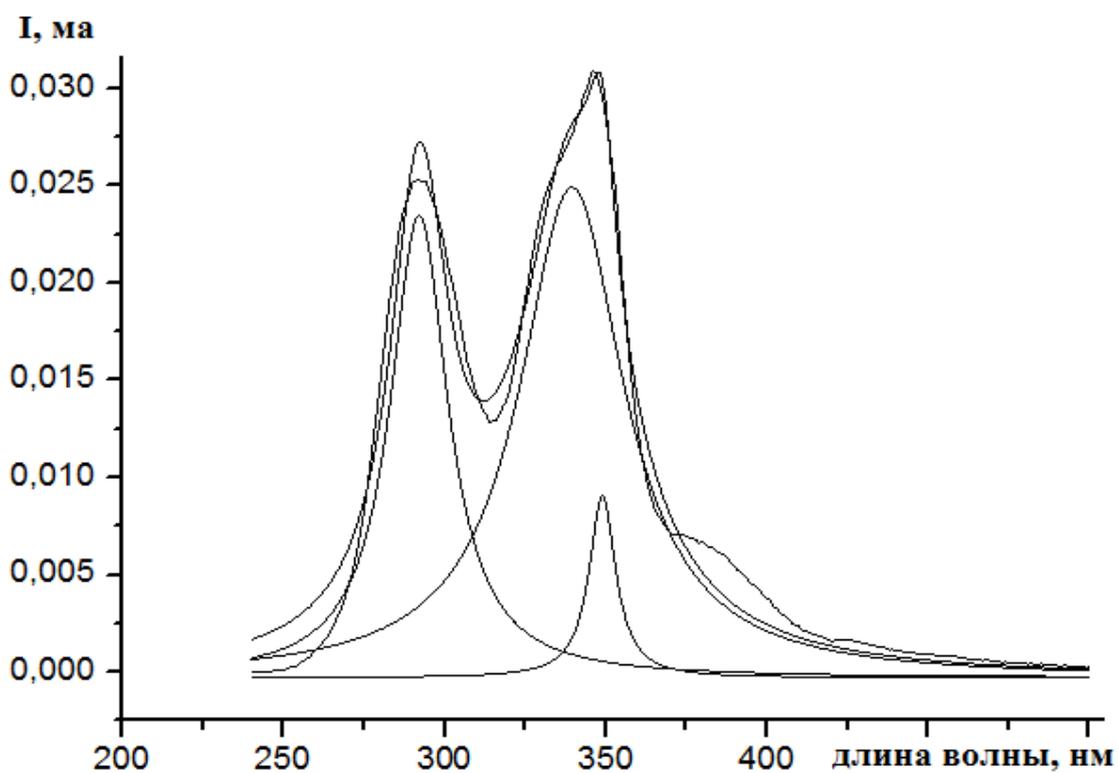


Рисунок 57 – Аппроксимация спектра люминесценции летучих компонентов термоэкстракта антипирированной древесины при 600 °С

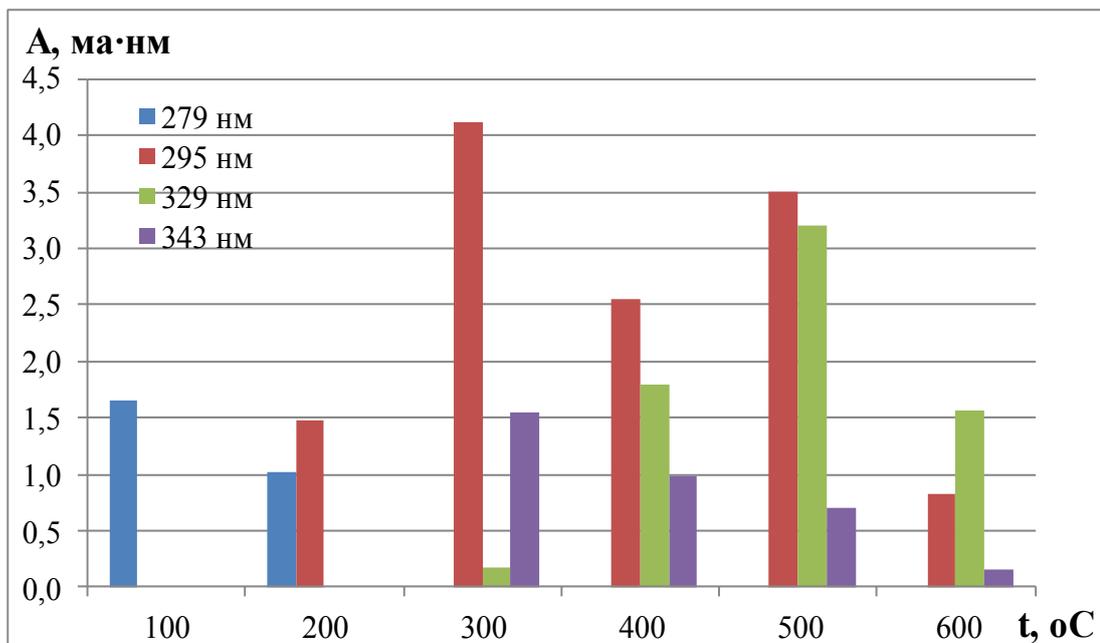


Рисунок 58 – Интенсивности спектральных максимумов в составе летучих компонентов термоэкстрактов антипирированной древесины при различных температурах экстракции

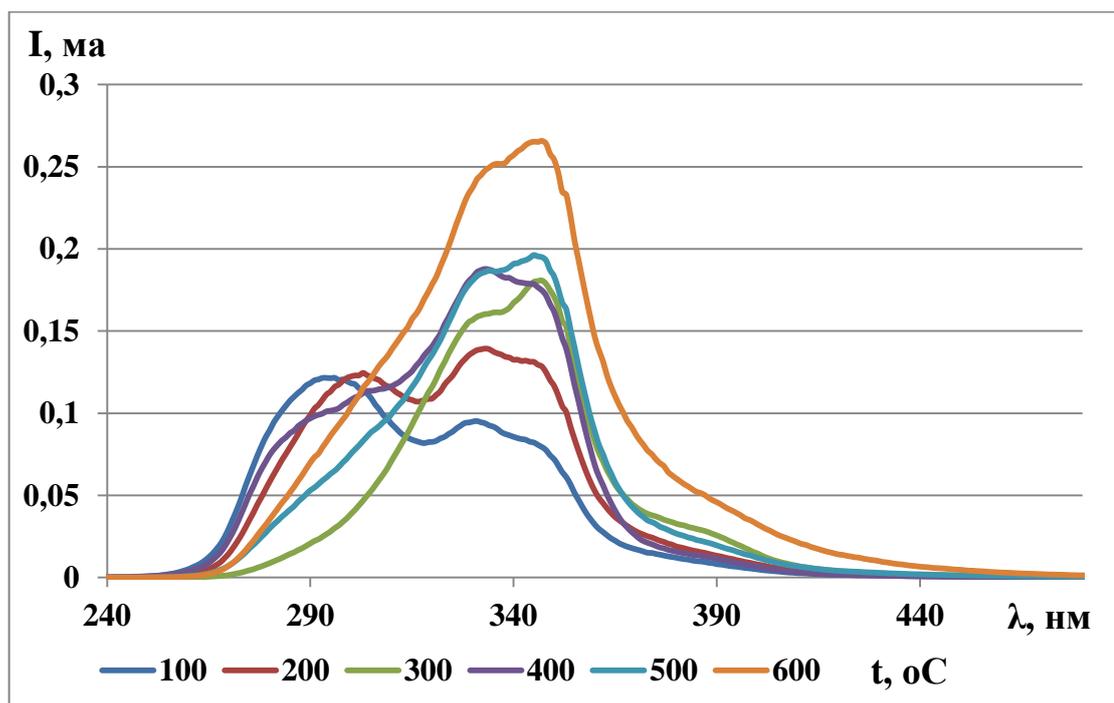


Рисунок 59 – Спектры люминесценции конденсированных компонентов термоэкстрактов антипирированной древесины, полученные при различных условиях

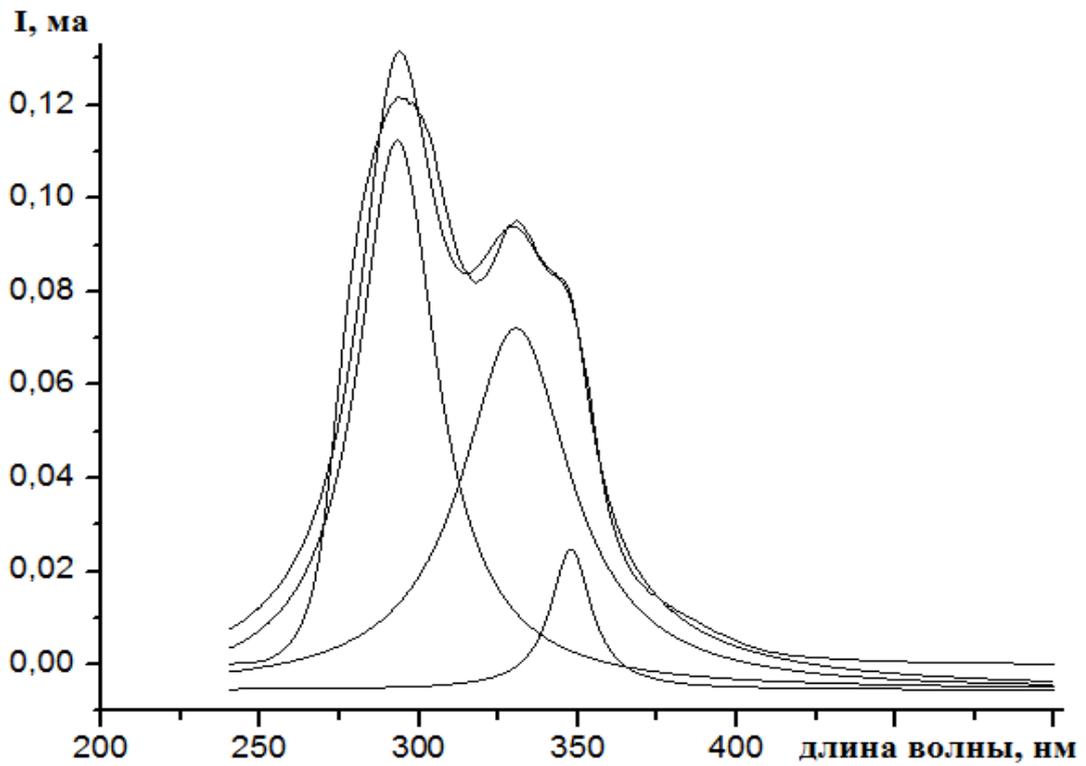


Рисунок 60 – Аппроксимация спектра люминесценции конденсированных компонентов термоэкстракта антипирированной древесины при 100 °С

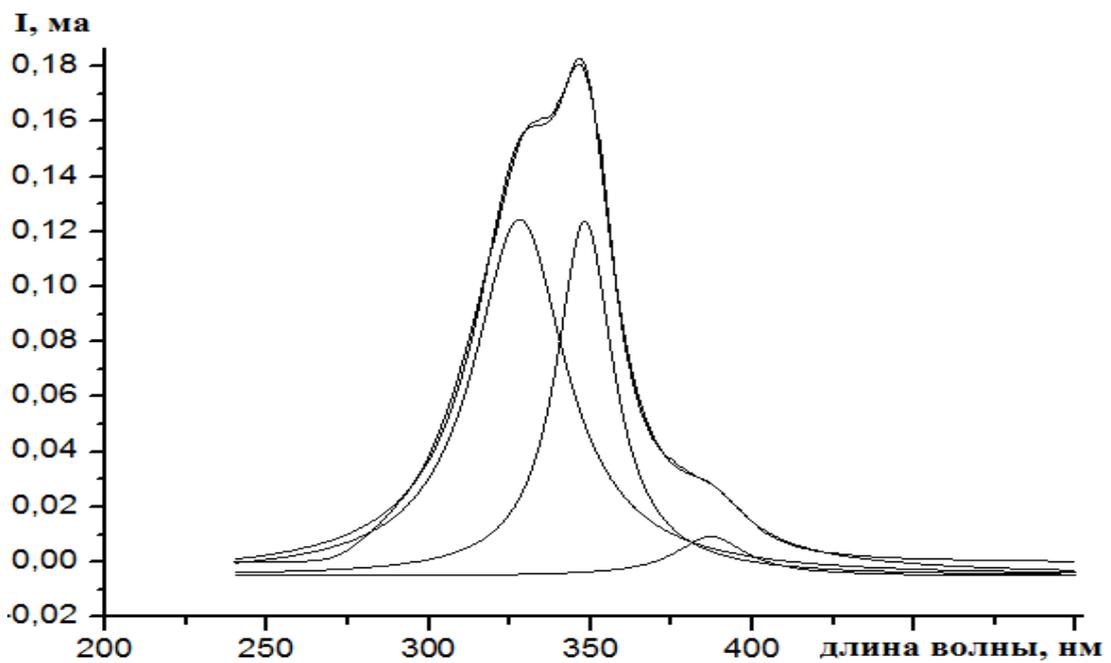


Рисунок 61 – Аппроксимация спектра люминесценции конденсированных компонентов термоэкстракта антипирированной древесины при 300 °С

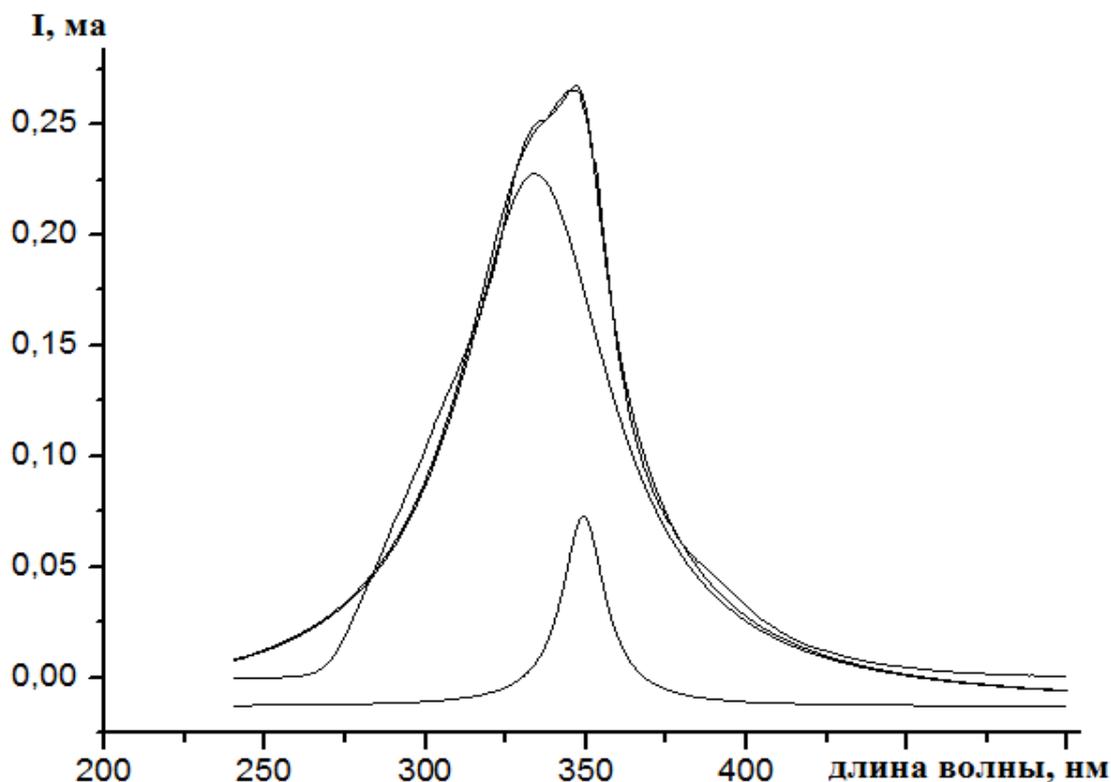


Рисунок 62 – Аппроксимация спектра люминесценции конденсированных компонентов термоэкстракта антипирированной древесины при 600 °С

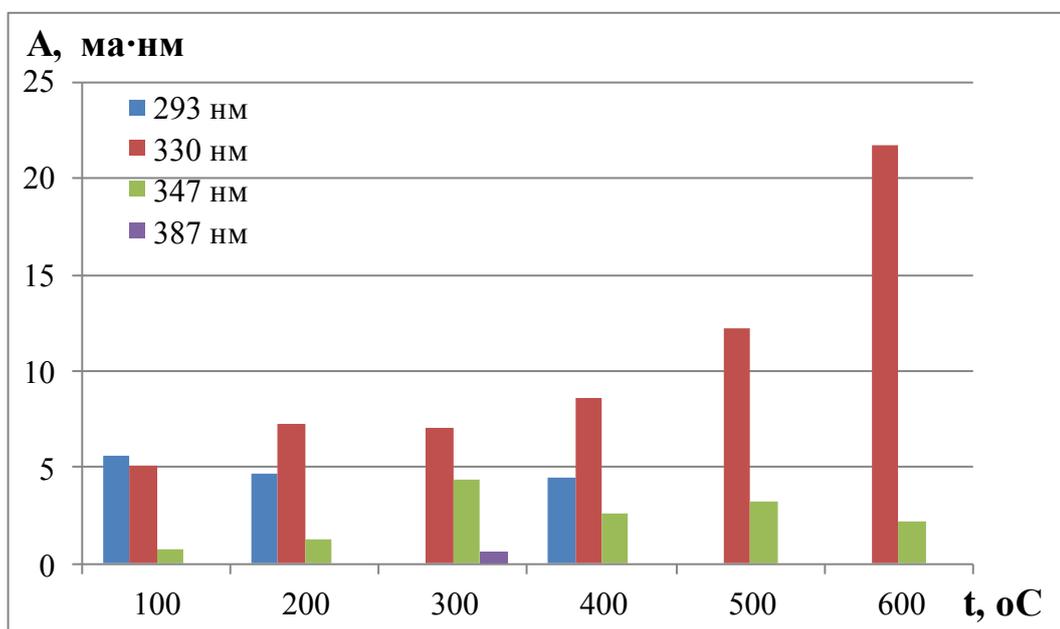


Рисунок 63 – Интенсивности спектральных максимумов в составе конденсированных компонентов термоэкстрактов антипирированной древесины при различных температурах экстракции

Аналогичным образом были получены и обработаны спектры люминесценции термоэкстрактов неантипирированной древесины. В составе

летучих компонентов суммарная интенсивность люминесценции у неантипирированной древесины при температурах от 100 до 500 °С превышает такую у антипирированной древесины в 4÷9 раз (рисунок 64, таблица 12). Наблюдается линейный рост интенсивности люминесценции с повышением температуры термической экстракции до 500 °С.

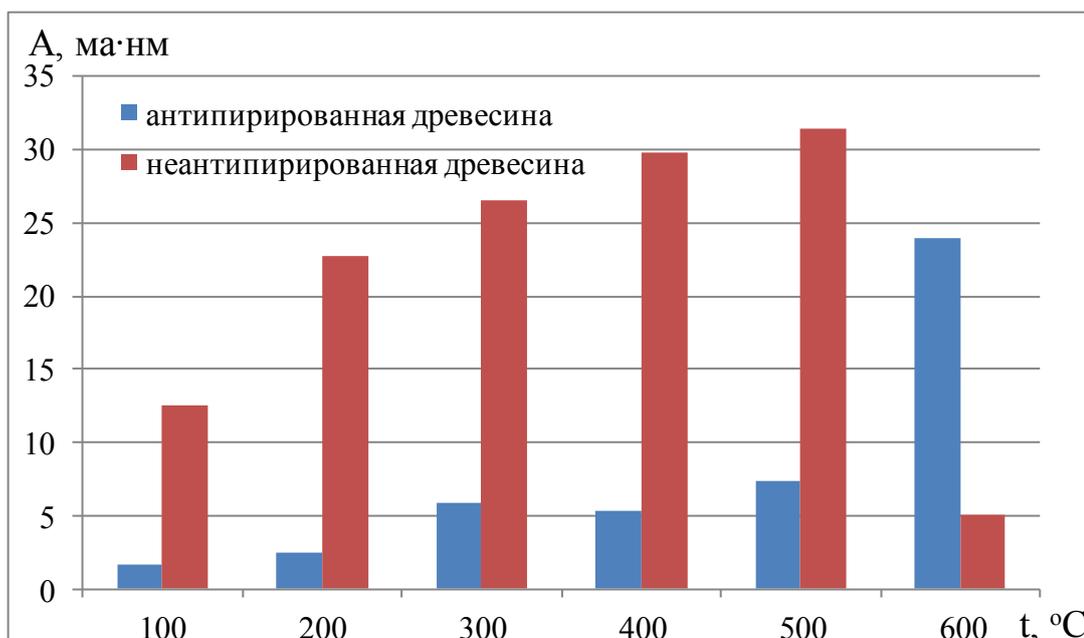


Рисунок 64 – Значения суммарной интенсивности люминесценции летучих компонентов термоэкстрактов антипирированной и неантипирированной древесины при различных температурах термической экстракции

Таблица 12 – Соотношения между интенсивностями люминесценции в составе летучих и конденсированных компонентов термоэкстрактов неантипирированной и антипирированной древесины

t, °C		100	200	300	400	500	600
Летучие компоненты	$A_{\text{неантипир.}}/A_{\text{антипир.}}$	7,6	9,1	4,6	5,6	4,2	0,2
Конденсированные компоненты	$A_{\text{неантипир.}}/A_{\text{антипир.}}$	0,7	1,2	1,8	2,0	2,0	1,5

Линейная регрессионная зависимость роста интенсивности люминесценции в составе летучих компонентов в интервале температур 100÷500 °С у неантипирированной древесины выражается зависимостью

$$y = 4,50x + 11,10 \quad (4)$$

при достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,92$ ;

у антипирированной древесины –

$$y = 1,43x + 0,24 \quad (5)$$

при достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,90$ .

При 600 °С интенсивность люминесценции летучих компонентов термоэкстрактов антипирированной древесины резко возрастает, а у неантипирированной древесины – резко снижается (таблица 12). Такая ситуация объясняется тем, что при температуре свыше 500 °С действие антипириенов на древесину прекращается и из нее начинает резко выделяться весь оставшийся запас летучих компонентов. В неантипирированной древесине содержание летучих компонентов к этой стадии прогрева уже практически иссякает, и выделяются только остаточные продукты термической экстракции.

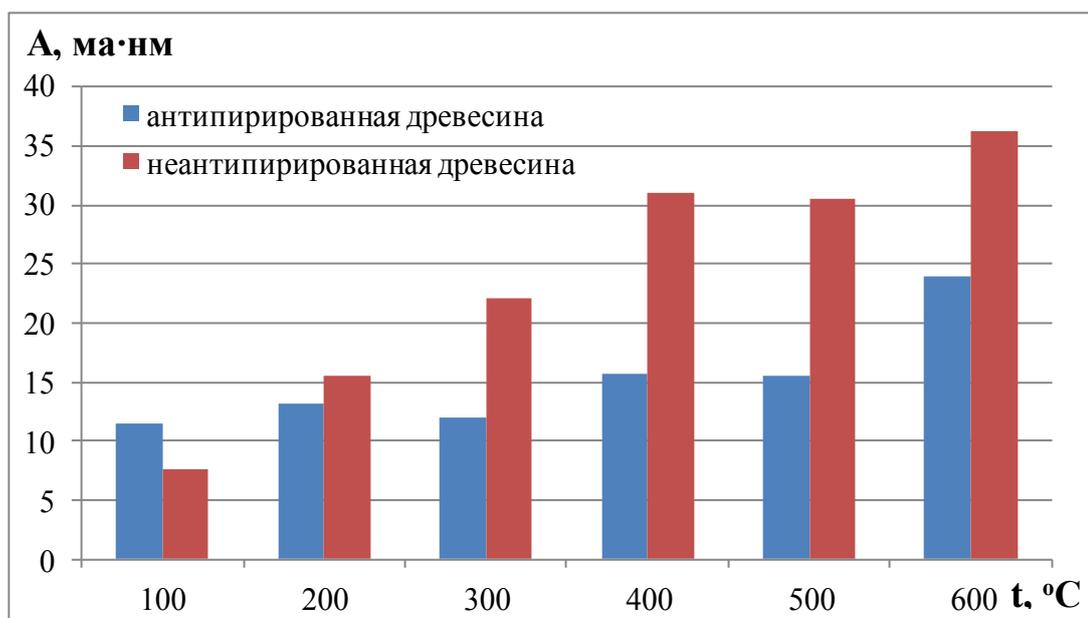


Рисунок 65 – Значения суммарной интенсивности люминесценции конденсированных компонентов термоэкстрактов древесины при различных температурах термической экстракции

Интенсивности люминесценции конденсированных компонентов термоэкстрактов антипирированной и неантипирированной древесины различаются не так заметно, как в летучих компонентах. Более того, при температуре 100 °С интенсивность люминесценции конденсированных компонентов антипирированной древесины даже превышает таковую у неантипирированной древесины (рисунок 65, таблица 12). В этих образцах также

наблюдается рост интенсивности люминесценции с повышением температуры термической экстракции. У неантипирированной древесины линейная регрессионная зависимость роста интенсивности люминесценции с повышением температуры термической экстракции имеет вид.

$$y = 5,62x + 4,15 \quad (6)$$

при достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,95$ .

В антипирированной древесине регрессионная зависимость имеет очень низкую достоверность аппроксимации:

$$y = 2,10x + 7,95 \quad (7)$$

при достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,73$ .

В конденсированных компонентах также наблюдается существенный рост интенсивности люминесценции в образце антипирированной древесины, полученном при 600 °С. Это позволяет сделать вывод о том, что воздействие антипиренов на пожароопасные характеристики древесины сохраняется только до температур нагрева около 500 °С.

Выявленные особенности характера люминесценции термоэкстрактов древесины позволяют рекомендовать для изучения качества антипирирования использование только летучие компоненты термической экстракции древесины. Дополнительным преимуществом при этом станет сокращение времени анализа. В целом методом термолюминесценции удастся довольно уверенно различать образцы неантипирированной и антипирированной древесины. Положительными особенностями метода являются его высокая экспрессность и очень малое количество требуемого образца. Для проведения анализа требуется не более 0,1 г, что практически не влияет на внешний вид изучаемых изделий. Последнее обстоятельство часто имеет решающее значение при проведении пожарно-технических исследований.

### ***3.4. Параметры групповой диагностики нефтепродуктов в элементах материальной обстановки на основе результатов термического люминесцентного анализа***

Для оценки результатов изучения люминесценции термоэкстрактов материалов в настоящей работе предложена система параметров, отражающих соотношения между интенсивностями люминесценции летучих и конденсированных компонентов термоэкстрактов при разных температурах термической экстракции [120].

Параметр 1 – соотношение между интегральными интенсивностями люминесценции летучих компонентов термоэкстрактов при 200 °С и при 600 °С:

$$K_{\text{летучие } 200/600} = \frac{A_{\text{летучие } 200}}{A_{\text{летучие } 600}} \quad (8)$$

Параметр 2 – соотношение между интегральными интенсивностями люминесценции конденсированных компонентов термоэкстрактов при 200 °С и при 600 °С:

$$K_{\text{конд } 200/600} = \frac{A_{\text{конд } 200}}{A_{\text{конд } 600}} \quad (9)$$

Параметр 3 – соотношение между интегральными интенсивностями люминесценции летучих компонентов при 200 °С и конденсированных компонентов термоэкстрактов при 200 °С:

$$K_{\text{летучие/конд } 200} = \frac{A_{\text{летучие } 200}}{A_{\text{конд } 200}} \quad (10)$$

Параметр 4 – соотношение между интегральными интенсивностями люминесценции летучих компонентов при 600 °С и конденсированных компонентов термоэкстрактов при 600 °С:

$$K_{\text{летучие/конд } 600} = \frac{A_{\text{летучие } 600}}{A_{\text{конд } 600}} \quad (11)$$

Значения данных параметров для различных материалов приведены в таблицах 13-16.

Таблица 13 – Значения соотношений между интегральными интенсивностями люминесценции летучих и конденсированных компонентов древесины при разных температурах термической экстракции

Вид материала	Параметр			
	1	2	3	4
древесина	0,87	0,27	1,86	0,57
древесина + бензин	0,01	0,02	2,00	4,02
древесина + ДТ	0,05	0,01	2,44	0,54

Таблица 14 – Значения соотношений между интегральными интенсивностями люминесценции летучих и конденсированных компонентов термоекстрактов стекловаты при разных температурах термической экстракции

Вид материала	Параметр			
	1	2	3	4
стекловата исходная	4,17	0,66	1,32	0,21
стекловата + бензин	0,34	7,36	1,50	32,43
стекловата + ДТ	0,07	2,60	0,14	5,33

Таблица 15 – Значения соотношений между интегральными интенсивностями люминесценции летучих и конденсированных компонентов гипсокартона при разных температурах термической экстракции

Вид материала	Параметр			
	1	2	3	4
гипсокартон исходный	1,00	0,46	1,42	0,66
гипсокартон + бензин	1,05	5,15	0,81	3,94
гипсокартон + ДТ	0,02	0,01	2,80	1,83

Таблица 16 – Значения параметров групповой диагностики нефтепродуктов в элементах материальной обстановки

Вид материала	Параметр			
	1	2	3	4
исходные образцы				
древесина	0,87	0,27	1,86	0,57
стекловата исходная	4,17	0,66	6,32	0,21
гипсокартон исходный	1,00	0,46	1,42	0,66
образцы с бензином				
древесина	0,01	5,32	2,00	4,02
стекловата	0,34	9,36	1,50	8,43
гипсокартон	1,05	5,15	0,81	3,94

образцы с дизельным топливом				
древесина	0,05	2,01	0,44	4,54
стекловата	0,07	1,60	0,14	5,33
гипсокартон	0,02	2,11	0,80	4,83

В исходных материалах наиболее высокие значения имеют параметры 1 и 3. При этом максимальные значения наблюдаются в образце стекловаты. По-видимому, стекловата отличается от других материалов меньшей плотностью и лучшей способностью отдавать газовые компоненты при невысоких температурах (рисунок 66).

В материалах, пропитанных нефтепродуктами, высокие значения имеют параметры 2 и 4. При этом в образцах с бензином преобладают параметр 2, а в образцах с дизельным топливом параметр 4. Это может являться диагностическими признаками наличия различных типов нефтепродуктов в исследуемых материалах (рисунки 67, 68).

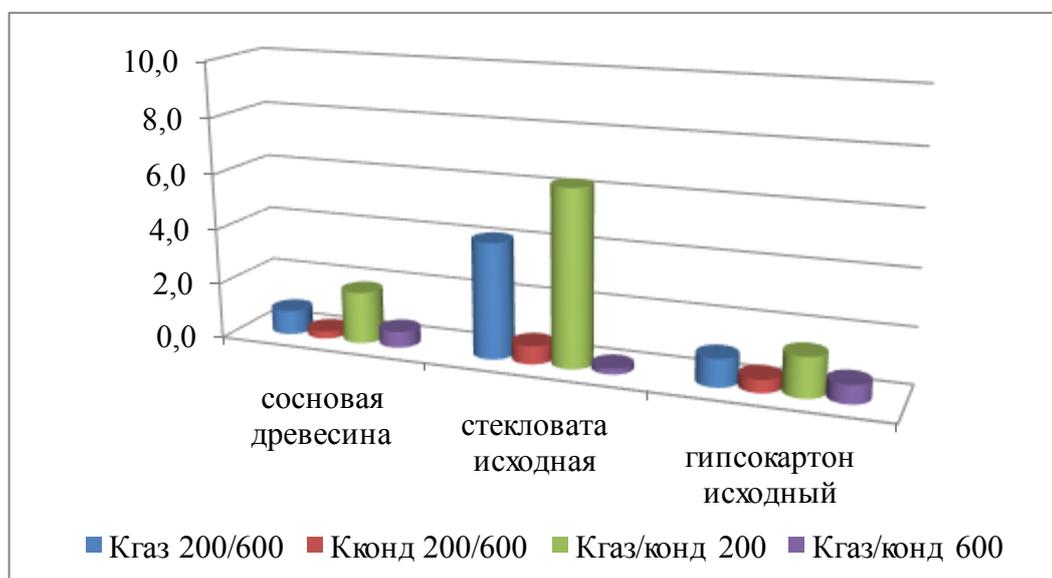


Рисунок 66 – Значения диагностических параметров для образцов различных материалов в исходном состоянии

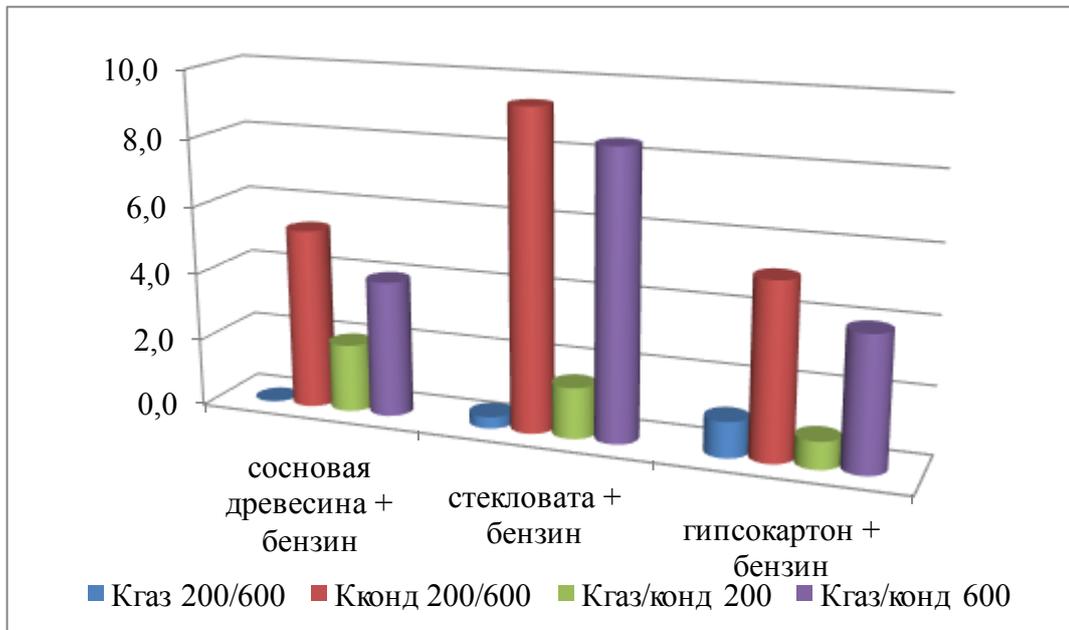


Рисунок 67 – Значения диагностических параметров для образцов различных материалов, пропитанных бензином

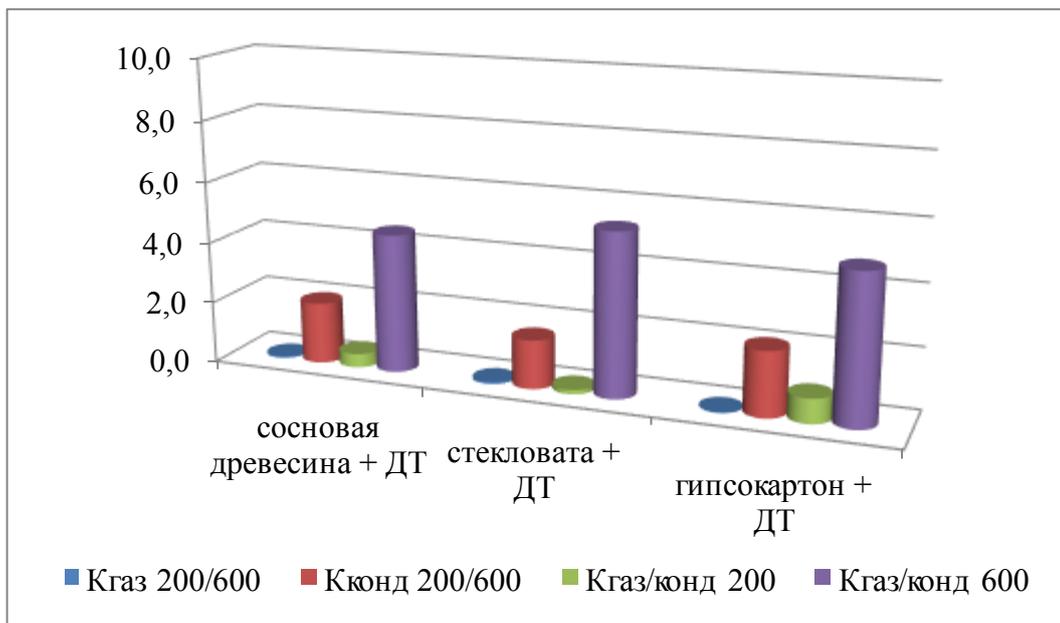


Рисунок 68 – Значения диагностических параметров для образцов различных материалов, пропитанных дизельным топливом

Рассчитаны также значения предложенных параметров для образцов почв (рисунок 69). В образцах почв в целом значения диагностических параметров ниже, чем в образцах конструкционных и отделочных материалов. Однако закономерности в соотношениях между параметрами, установленные для исходных материалов и материалов, содержащих различные нефтепродукты,

сохраняются. Таким образом, сделанный на качественном уровне вывод о возможности диагностики в почвах занесенных извне горючих жидкостей, получил количественную интерпретацию. Такая диагностика имеет большое значение в пожарно-технических исследованиях при установлении факта поджога.

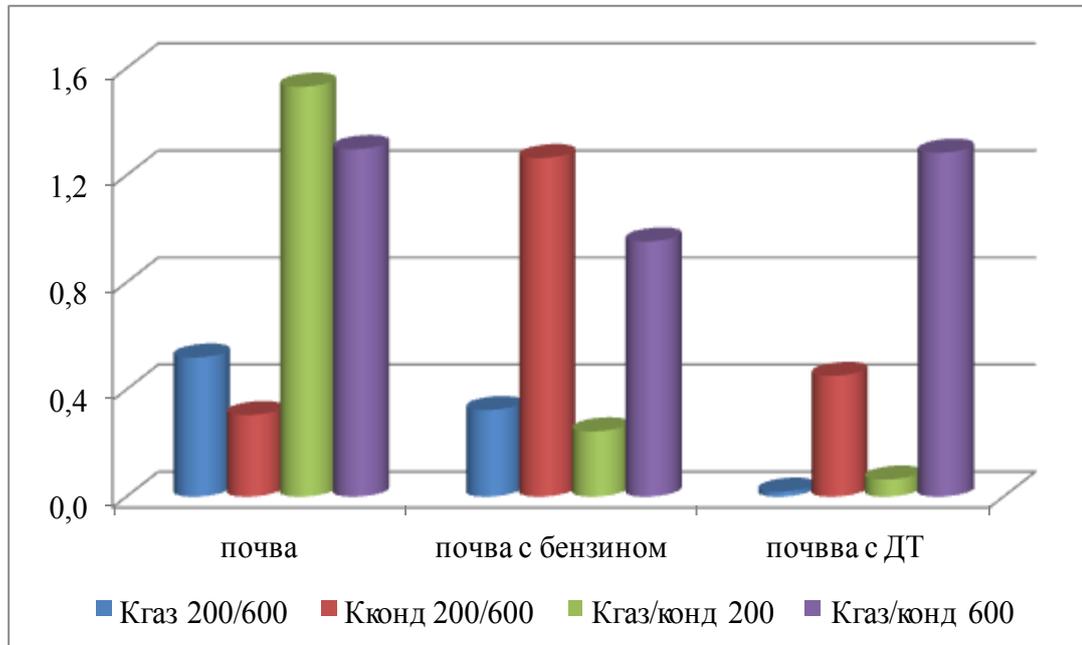


Рисунок 69 – Значения соотношений между интенсивностями люминесценции летучих и конденсированных компонентов термоэкстрактов исходной почвы и почвы с нефтепродуктами

Таким образом, предложенный метод термической экстракции позволяет готовить образцы различных органических материалов к люминесцентному анализу. Показано, что предлагаемый метод, позволяет получать результаты, имеющие большую информационную значимость, по сравнению с методом жидкостной экстракции. Термический люминесцентный анализ применим для исследования многих объектов органической природы, таких как нефтепродукты, природные почвы, древесные материалы. Возможность увеличения в ходе термической экстракции степени термического воздействия позволяет фиксировать особенные признаки в составе изучаемых материалов.

Установлено, что с использованием предложенного метода выявляются качественные и количественные люминесцентные характеристики термоэкстрактов исследуемых соединений органической природы, что позволяет

устанавливать в объектах исследования наличие инородных нефтепродуктов и диагностировать их на групповом уровне. Метод может быть использован для экспрессного определения нефтепродуктов в окружающей среде и в объектах инфраструктуры на предприятиях поиска, разведки и добычи нефти и газа при анализе экологического и пожароопасного состояния этих объектов.

Последовательность проведения групповой диагностики нефтепродуктов в элементах материальной обстановки на основе результатов термического люминесцентного анализа представлены на рисунке 70.

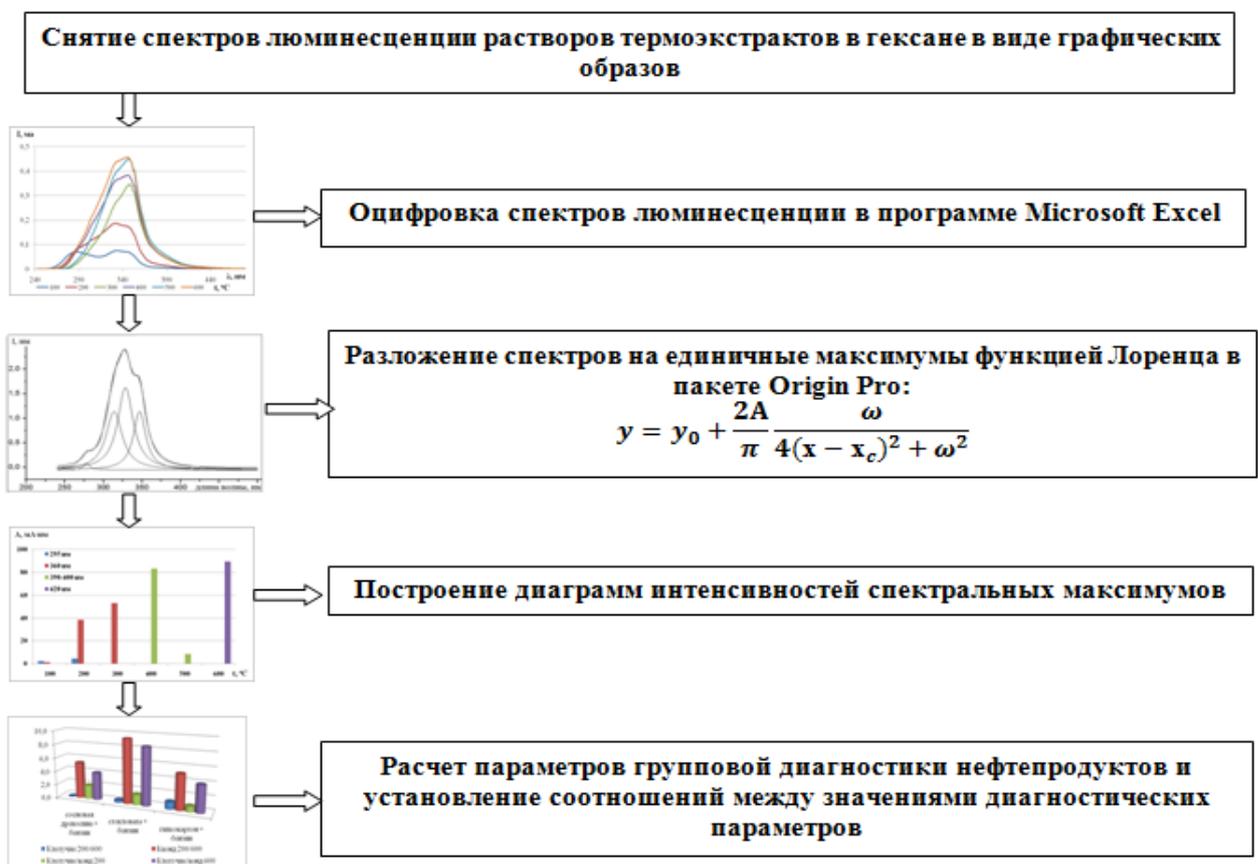


Рисунок 70 – Последовательность проведения групповой диагностики нефтепродуктов в элементах материальной обстановки на основе результатов термического люминесцентного анализа

Она включает в себя

- снятие спектров люминесценции газовой и конденсированной фаз термоэкстрактов, полученных при разных температурах;

- разложение спектров люминесценции на единичные максимумы с использованием функции Лоренца;
- построение диаграмм интенсивностей единичных спектральных максимумов;
- расчет параметров групповой диагностики нефтепродуктов в изученных образцах.

### ***3.5. Выводы по третьей главе.***

В работе проведены эксперименты по выделению термоэкстрактов из почв, а также из конструкционных и отделочных материалов, и установлена динамика извлечения подвижных компонентов битумоидов исходных систем, не содержащих инородные нефтепродукты. Выявлены диагностические признаки состава экстрактивных компонентов, которые могут быть использованы в почвоведческой экспертизе и экспертизе конструкционных и отделочных материалов. Дробный анализ термоэкстрактов проведен при температурах 200, 300, 400, 500 и 600 °С, что позволило изучить закономерности динамики извлечения термоэкстрактов при повышении температуры.

При анализе почв было выявлено две генерации люминесцирующих компонентов в газовой фазе. Первая связана с дебитуминизацией почвогрунта, которая заканчивается при температуре 400 °С. Вторая генерация обусловлена пиролитическим разложением органического вещества матрицы керогена почвогрунта. Собственно экстрактивные компоненты анализируемого почвогрунта выделяются в основном в диапазоне температур 200-400 °С.

В конденсированных продуктах термоэкстрактов почвогрунта наблюдается увеличение количества битумоидных компонентов с ростом температуры нагрева от 100 до 500 °С. Вторичная генерация экстрактивных компонентов в конденсированных продуктах термоэкстрактов почвогрунта, не наблюдается, что позволяет сделать вывод о том, что при вторичной генерации образуются только легколетучие компоненты. В диапазоне 100÷500 °С наблюдается смещение

максимума люминесценции в длинноволновую область, что свидетельствует о преобладании в более высокотемпературных термоэкстрактах высоко конденсированных структур.

Спектр люминесценции жидкостного экстракта исходного почвогрунта по качественному виду близок к спектру газовой фазы термоэкстракта, полученного при температуре 400 °С, то есть при максимальном выходе летучих компонентов из подвижной части органического вещества почвы. Интенсивность люминесценции жидкостного экстракта примерно в 5 раз ниже, чем интенсивность люминесценции газовой фазы термоэкстракта. Таким образом, установлено недоизвлечение экстрактивных компонентов при жидкостной экстракции, по сравнению с газовой экстракцией. По количественному содержанию люминесцирующих компонентов спектры чистого почвогрунта и почвогрунта, загрязненного бензином различаются незначительно.

Для древесины при температурах термоэкстракции от 100 до 500 °С суммарная интенсивность люминесценции монотонно возрастает. При этом в термоэкстрактах, полученных при повышенных температурах, преобладают максимумы люминесценции в длинноволновой области, по сравнению со спектрами экстрактов, полученных при низких температурах, что также как и почве свидетельствует о постепенном накоплении высокомолекулярных углеводов в высокотемпературных экстрактах. Как и в случае гумусового почвогрунта наблюдается вторая генерация битумоидных компонентов, формирующихся за счет органического вещества матрицы керогена древесины в газовой фазе. В конденсированных продуктах термоэкстрактов установлено монотонное нарастание интенсивности люминесценции термоэкстрактов во всем интервале температур экстракции от 100 до 600 °С. Эффект вторичной генерации битумоидных компонентов в конденсированной фазе, также как и конденсированной фазе термоэкстрактов почвогрунта, не наблюдается. Это означает, что при вторичной генерации образуются только легколетучие компоненты.

При исследовании динамики извлечения термоэкстрактов из почв, содержащих инородные нефтепродукты, установлено, что при температуре 200 °С осуществляется, в основном термическая экстракция органических компонентов самих почв. Компоненты инородных нефтепродуктов, в частности компоненты бензинов в этот процесс не вовлекаются. Спектры люминесценции термоэкстрактов образцов почвы с бензином при 600 °С имеют наибольшую интенсивность спектральных максимумов, как для летучих продуктов, так и для конденсированных продуктов термоэкстрактов. Таким образом, методом термической экстракции в сочетании с люминесцентной спектроскопией при разных условиях удалось разделить диагностировать органические компоненты матрицы почвенных образцов и занесенные извне бензиновые компоненты. Спектры люминесценции термоэкстрактов почв, насыщенных бензином и дизельным топливом (рисунок) различаются между собой в основном по длинам волн люминесценции. Люминесценция термоэкстрактов образцов почвы, насыщенной дизельным топливом смещена в длинноволновую область.

Для оценки результатов изучения люминесценции термоэкстрактов материалов в настоящей работе предложены параметры, отражающие соотношения между интенсивностями люминесценции летучих и конденсированных компонентов при разных температурах термической экстракции. В исходных материалах наиболее высокие значения имеют параметры 1 и 3. В материалах, пропитанных нефтепродуктами, высокие значения имеют параметры 2 и 4. При этом в образцах с бензином преобладают параметр 2, а в образцах с дизельным топливом параметр 4. Это может являться диагностическими признаками наличия различных типов нефтепродуктов в исследуемых материалах.

Помимо изучения спектров люминесценции образцов различных материалов, насыщенных и нефтепродуктами в работе проводились исследования антипирированных древесных материалов. Установлено, что воздействие антипиренов на пожароопасные характеристики древесины сохраняется только до температур нагрева около 500 °С. Кроме того выявлено, что особенности

характера люминесценции термоэкстрактов древесины в наилучшей мере проявляются в газовой фазе термической экстракции древесины. Методом термолюминесценции удастся довольно уверенно различать образцы неантипирированной и антипирированной древесины. Положительными особенностями метода являются его высокая экспрессность и очень малое количество требуемого образца.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе диссертационной работы была создана установка для газовой термической экстракции органических компонентов и отработана методика экстракции подвижных компонентов органического вещества из материалов различной природы. Изучены люминесцентные характеристики выделяемых при разных температурах экстрактивных компонентов. Методика экстракции предусматривает сбор газовой и конденсированной фаз термоэкстрактов.

В целом, в настоящей работе предложен метод термической экстракции для извлечения органических компонентов из исследуемых образцов. Показано, что этим методом можно выделять инородные нефтепродукты и диагностировать их на групповом уровне. Предложены различные режимы термической экстракции и различные методы исследования термоэкстрактов. Предлагаемая методика позволяет, варьируя условия эксперимента, отдельно диагностировать органические компоненты матрицы объекта носителя и занесенные извне нефтяные компоненты. Методика пробоподготовки к проведению молекулярного спектрального люминесцентного анализа способом ступенчатой термической экстракции позволяет проводить декомпозицию органических компонентов различных материалов для их последующего изучения методом молекулярной люминесценции.

Изучены закономерности динамики термической экстракции компонентов из исходных материалов и материалов, содержащих инородные нефтепродукты. Зафиксированы две температурные зоны генерации органических компонентов, связанных с различными физико-химическими процессами. Метод термической экстракции органических компонентов апробирован на различных типах материалов и на различных товарных нефтепродуктах. Показано, что методом термической экстракции органических компонентов можно выделять из почвенных образцов инородные нефтепродукты и диагностировать их на групповом уровне.

Установлено, что тип грунта влияет на возможное извлечение искомого компонента при экстракции, но практически не влияет на качественный вид спектра, что позволяет проводить диагностику нефтепродуктов с любой грунтовой поверхности. Метод люминесцентного анализа позволяет проводить объективную первичную разбраковку образцов по степени техногенного загрязнения.

Установлено, что методом термического извлечения возможно изучать инородные нефтепродукты, имеющие слабые связи с матрицей объекта носителя. При этом на конечный результат не накладывається мешающее влияние фоновых органических компонентов грунтов. Данный способ пробоподготовки является экспрессным.

Разработана технология термического люминесцентного анализа для диагностики нефтепродуктов в элементах материальной обстановки на нефтегазовых объектах. Предлагаемый метод, позволяет получать результаты, имеющие большую информационную значимость, по сравнению с методом жидкостной экстракции. Термический люминесцентный анализ применим для исследования многих объектов органической природы, таких как нефтепродукты, природные почвы, древесные материалы. Возможность увеличения в ходе термической экстракции степени термического воздействия позволяет фиксировать особенные признаки в составе изучаемых материалов.

Установлено, что с использованием предложенного метода выявляются качественные и количественные люминесцентные характеристики термоэкстрактов исследуемых соединений органической природы, что позволяет устанавливать в объектах исследования наличие инородных нефтепродуктов и диагностировать их на групповом уровне. Метод может быть использован для экспрессного определения нефтепродуктов в окружающей среде и в объектах инфраструктуры на предприятиях поиска, разведки и добычи нефти и газа при анализе экологического и пожароопасного состояния этих объектов.

Изучены закономерности динамики газовой термической экстракции нефтепродуктов в элементах материальной обстановки нефтегазовых объектов.

Предложена последовательность проведения групповой диагностики нефтепродуктов в элементах материальной обстановки на основе результатов термического люминесцентного анализа. Предложены параметры групповой диагностики нефтепродуктов в объектах материальной обстановки на основе синтеза информации, получаемой по результатам термического люминесцентного анализа.

## Литература

1. ГОСТ 20911-89 Техническая диагностика. Термины и определения. – М.: Стандартиформ, 2009. – 11с.
2. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 323 с.
3. Золотов Ю.А. Скрининг массовых проб / Журнал аналитической химии, 2001. – Т. 56, № 8. – С. 794.
4. Экологическая оценка инвестиционных проектов. Методическое пособие. Москва, 2000. [Электронный ресурс]. [http://ohranatruda.ru/ot\\_biblio/normativ/data\\_normativ/9/9183/](http://ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/9/9183/). (дата обращения: 26.03.2015).
5. Процедура скрининга. Отрывок из открытого учебного источника «Оценка воздействия на окружающую среду – модуль курса», 18 января 2007, созданного Университетом ООН, Мельбурнским королевским технологическим институтом и Программой ООН по окружающей среде (ЮНЕП)). [Электронный ресурс] [http://eia.unu.edu/course/?page\\_id=173](http://eia.unu.edu/course/?page_id=173)  
[http://airgovernance.eu/admin/editor/uploads/files/3%20Publications/Environmental%20Impact%20Assessment/Introduction%20to%20Screening%20Procedure\\_RU.pdf](http://airgovernance.eu/admin/editor/uploads/files/3%20Publications/Environmental%20Impact%20Assessment/Introduction%20to%20Screening%20Procedure_RU.pdf) (дата обращения: 26.03.2015).
6. Системы оценки воздействия на окружающую среду в странах Европы и Центральной Азии [Электронный ресурс] [http://www-wds.worldbank.org/external/default/WDSContentServer/WDSP/IB/2004/09/30/000090341\\_20040930143440/Rendered/PDF/300670Russian0EIA0in0ECA.pdf](http://www-wds.worldbank.org/external/default/WDSContentServer/WDSP/IB/2004/09/30/000090341_20040930143440/Rendered/PDF/300670Russian0EIA0in0ECA.pdf) (дата обращения: 26.03.2015).
7. РД 52.18.156-93. Методические указания. Охрана природы. Методы отбора представительных проб почвы и оценка загрязнения сельскохозяйственного угодья остаточным количеством пестицидов.

8. ГОСТ 17.4.4.02-84.- Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 11с.
9. ГОСТ 17.4.3.01-83. Почвы. Общие требования к отбору проб. – М.: Изд-во Стандартов, 1984. – 16 с.
10. ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1980. – 24 с.
11. Денисова С.И. Полевая практика по экологии. – Минск: Университетское, 1999. – С. 15-18.
12. Омелянюк Г.Г. Судебно-почвоведческая экспертиза: Монография / – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2004. – 624 с.
13. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
14. Кузьмин Я.М, Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.
15. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. – М.: Мир, 1987. – 429 с.
16. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
17. Карпов ЮА., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.
18. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. – СПб: Анатолия, 2002. – 755 с.
19. Вернигорова В.Н., Макридин Н.И., Соколова Ю.А., Максимова И.Н. Химия загрязняющих веществ и экология. – М.: Изд-во ПАЛЕОТИП, 2005. –237 с.
20. Алемасова А.С., Луговой К.С. Экологическая аналитическая химия. Учебное пособие. Донецк: – Дон НУ, 2010. – 271 с.
21. Алыкова Т.В. Химический мониторинг объектов окружающей среды. Монография. Астрахань: Изд-во Астрах.гос. пед. ун-та, 2002. – 210 с.

22. Золотов Ю.А. Экстракция в неорганическом анализе. – М. МГУ, 1988. – 83 с.
23. Коренман Я.И. Экстракция в анализе органических веществ. – М.: Химия, 1977. – 200 с.
24. Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомоллова, М.Б. Темяно, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
25. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений: справочник / Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992. – 336 с.
26. Другов Ю.С., Березкин В.Г. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. – М.: «Химия», 1981. – 256 с.
27. DeHaan J. Kirk's Fire Investigation, Brady PrenticeHall, USA, 1997.
28. Клаптюк И.В., Галишев М.А. Анализ проб газовой фазы над объектом носителем / Расследование пожаров. – М.: ВНИИПО, 2005. – С. 136-147.
29. Диагностика инициаторов горения, использующихся для поджогов, на основании исследования летучих компонентов горючих жидкостей / М.А. Галишев, С.В. Шарапов, С.И. Кононов, И.В. Клаптюк, С.А. Кондратьев [Текст] // Научно-технический журнал «Пожаровзрывобезопасность», 2005. – № 3. – С. 64-71.
30. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. – М.: «Мир», 1977. – 256 с.
31. Roland Jones C.E., Moyles A.F. Rapid identification of High Polimers using a Simple Pyrolysis Unit with a Gas-Liquid Chromatograph / Nature. 1961/ V.189. № 4760. P. 222-223.
32. Энерглин У., Брили Л. Аналитическая геохимия. – Л.: «Недра», 1975. – 296 с.
33. Витенберг А.Г. Равновесная модель в описании процессов газовой экстракции и парофазного анализа / Журнал аналитической химии, 2003. – Т. 58, № 1. – С. 6-12.

34. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы. – Л., 1982. – 280 с.
35. Сычев К.С. Методы жидкостной хроматографии и твердофазной экстракции. [Электронный ресурс] <http://www.anchem.ru/literature/books/sychov/> (дата обращения 28.06.15).
36. Волков С.М., Черновец А.Н. Новая конструкция устройства для осуществления микроэкстракции / Сорбционные и хроматографические процессы, 2011. – Т. 11. Вып. 3. – С. 367-371
37. Макаров Е.Д., Столяров Б.В., Березкин В.Г. и др. Новая конструкция сорбирующего устройства для концентрирования примесей органических соединений и их последующего газохроматографического определения // Журнал аналитической химии, 2005. – Т. 60, № 1. – С. 11-16.
38. Заявка на изобретение № 2011131161 от 27.07.2011 Способ обнаружения на месте пожара остатков ароматических углеводородов, входящих в состав интенсификаторов горения / Чешко И.Д., Клаптюк И.В. и др.
39. Покровский О. Пробоподготовка в химическом анализе методом сверхкритической флюидной экстракции / Аналитика. Научно-технический журнал. Вып. 6. 2013. [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.j-analytics.ru/journal/article/3931>.
40. Дадашев М.Н., Степанов Г.В. Сверхкритическая экстракция в нефтепереработке и нефтехимии / Химия и технология топлив и масел, 2000. – № 1. – С. 13-16.
41. Цвет М.С. О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу / Труды Варшавского общества естествоиспытателей. Отд. Биологии, 1903. Т. 14. – С. 1-20.
42. Долгоносов А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии, 2013. – 256 с.

43. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
44. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л. Химия, 1975. – 240 с.
45. ГОСТ Р ИСО 1465-2008. Качество воздуха. Определение неметановых органических соединений. Метод предварительного криогенного концентрирования и прямого определения с помощью пламенно-ионизационного детектора
46. Хванг С.Т., Каммермайер К. Мембранные процессы разделения. – М. Химия. 1981. – 464 с.
47. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева И.В. Кубракова, Г.В. Мясоедова, С.А. Еремин и др. / Методы и объекты химического анализа, 2006. – Т. 1, № 1. – С. 27-34.
48. Многочастотный ультразвуковой модуль экстракции / В.Н. Хмелев, С.Н. Цыганок, В.А. Шакура, М.В. Демьяненко // Ползуновский альманах, 2014. – № 1. – С. 92-96. [Электронный ресурс]: Режим доступа: [http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/pa2014\\_01/pdf/092hmelev.pdf](http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/pa2014_01/pdf/092hmelev.pdf).
49. Беккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика. Методы хроматографии и капиллярного электрофореза. – М. Химия, 2009. – 472 с.
50. Галишев М.А., Грошев Д.В., Пак О.А., Ловчиков В.А. Оценка масштабов техногенного нефтяного загрязнения при прогнозировании негативного воздействия объектов нефтеразведки на окружающую среду на севере Архангельской области. [Текст] // Экологическая химия, 2006. Т.15, № 2. – С 95-103.
51. Галишев М.А., Пак О.А., Грошев Д.В. Методы контроля экологической и промышленной безопасности при загрязнении окружающей среды нефтепродуктами. [Текст] // Научно-аналитический журнал «Вестник Санкт-Петербургского института ГПС МЧС России», 2005. – № 4. – С. 72-75.

52. Галишев М.А., Шарапов С.В., Тарасов С.В., Пак О.А. Экспертная диагностика инородных горючих жидкостей – инициаторов горения в автотранспортных средствах и объектах городской среды. [Текст] // Научно-технический журнал «Пожаровзрывобезопасность», 2004. – № 4. – С. 17-24.
53. Галишев М.А., Павлова А.С. Система подготовки аналитической информации для экспертно-криминалистического исследования нефтепродуктов в пожарно-технической экспертизе. [Текст] / Вестник Воронежского института ГПС МЧС России, 2016. – № 4 (21). – С. 95-97.
54. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред, М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005.
55. Майер В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. – М.: Техносфера, 2017. – 394 с.
56. Масс-спектрометрия: аппаратура, толкование и приложения / Р. Экман, Е. Зильберинг, Э. Вестман-Бринкмальм, А. Край. – М.: Техносфера, 2013.
57. Исидоров В.А., Зенкевич И.Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. – Л.: Химия, 1982. –196 с.
58. Использование системного подхода при экспертной идентификации нефтяных загрязнений в объектах окружающей среды. [Текст] / М.А. Галишев, Ю.Н. Бельшина, С.В. Шарапов // Научно-аналитический журнал «Проблемы управления рисками в техносфере», 2008. – № 3-4. – С. 29-35.
59. Оценка пожарных и экологических опасностей при распространении нефтяных загрязнений в условиях Арктики [Текст] / Ю.Н. Бельшина, А.С. Павлова, М.А. Галишев // Научно-аналитический журнал «Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности», 2014. –№ 3. – С. 53-57.
60. Беккер Ю. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2017.
61. Сивухин. Д.В. Общий курс физики. Т. IV. Оптика. – М.: Наука, 1980. – 752 с.

62. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. (Издание 2005 г.).
63. Ландсберг Г.С. Оптика. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 848 с.
64. Вавилов С.И., Выход флуоресценции растворов красителей в зависимости от длины волны возбуждающего света, Собр. соч. Т. 1. – М., 1954. – 222 с.
65. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. (Молекулярная люминесценция): учебное пособие. – М. МГУ, 1989. – 272 с.
66. Обнаружение и экспертное исследование остатков горючих жидкостей – средств поджога [Текст] / М.А. Галишев, И.Д. Чешко // Научно-технический журнал «Пожаровзрывобезопасность», 2004. № 3. – С. 63-71.
67. Галишев М.А., Шарапов С.В., Чешко И.Д. Опыт исследования легковоспламеняющихся и горючих жидкостей при проведении специальных судебных экспертиз (информационный бюллетень). [Текст] / СПб.: Санкт-Петербургский университет МВД России, 2000. Вып. 4. – 23 с.
68. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. – М.: «Химия», 1987. – 304 с.
69. Карякин А.В., Галкин А.В. Флуоресценция водорастворимых компонентов нефтей и нефтепродуктов, формирующих нефтяное загрязнение вод. // Журнал аналитической химии, 1995. Т. 50, № 11. – С. 1178-1180.
70. Методика выполнения измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М 03-03-2012). ПНД Ф 16.1:2.21-98 (издание 2012 г.).
71. Теоретические и методические вопросы судебно-почвоведческой экспертизы. М.: ВНИИСЭ, 1980.
72. ХантДж. Геохимия и геология нефти и газа. – М.: «Мир», 1982. – 704 с.

73. Heacock R.L., Hood A. Process for measuring the live carbon content of organic samples. U.S. Patent 3.508.877. 1970.
74. Еременко Н.А., Чилингар Г.В. Геология нефти и газа на рубеже веков. – М. Наука, 1996. – 176 с.
75. Задачи и методические приемы битуминологических исследований. / Успенский В.А., Радченко О.А., Беляева Л.С. и др. Л.: «Недра», 1986.
76. Егунов В.П. Введение в термический анализ: монография. Самара, 1996. – 270 с.
77. Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Термические методы анализа: учебное пособие / СПбГЭТУ (ЛЭТИ). СПб., 1999. – 40 с.
78. Чешко И. Д. Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики исследования). СПб. 1977. – 562 с.
79. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 527 с.
80. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа: методическая разработка. – М. МГУ, 2011. – 72 с.
81. Клякин Г.Ф., Таранушич В.А., Хоружий И.А. Исследование сложных процессов методом ДТА <http://fh.kubstu.ru/fams/issues/issue03/st0314.pdf>.
82. ГОСТ Р 55134-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы. – М.: Стандартинформ, 2014.
83. Основы дифференциальной сканирующей колориметрии учебное пособие. – М.: МГУ, 2010. – 17 с.
84. Емелина А. Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. – М.: МГУ, 2009. – 42 с.
85. Термомеханический анализ: учебное пособие. – М.: МГУ, 2010. – 16 с.
86. Термический анализ полимеров / Казанский гос. технол. ун- т; сост.: А.М. Кочнев и др. Казань, 2007. – 37 с.
87. ГОСТ 9.715-86 Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к воздействию температуры.

88. Новикова С.И., Тепловое расширение твёрдых тел. – М.: Наука, 1974. – 293 с.
89. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности / Под ред. В. И. Сергиенко. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
90. Ранжированный перечень наилучших доступных технологий по очистке загрязненных территорий и ликвидации накопленного экологического ущерба. М. 2013. [http://tp-eco.ru/assets/files/Ranjirovanni\\_perechen.docx](http://tp-eco.ru/assets/files/Ranjirovanni_perechen.docx).
91. ГОСТ Р ИСО 16000-6-2007 Воздух замкнутых помещений. Часть 6. Определение летучих органических соединений в воздухе замкнутых помещений и испытательной камеры путем активного отбора проб на сорбент Tenax TA с последующей термической десорбцией и газохроматографическим анализом с использованием МСД/ПВД.
92. ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007 Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 1. Отбор проб методом прокачки.
93. ASTM Method D 6196-03 (2009) Standard Practice for Selection of Sorbents, Sampling, and Thermal Desorption Analysis Procedures for Volatile Organic Compounds in Air.
94. MHDS 72 UK Health and Safety Executive. Method for the Determination of Hazardous Substances. Volatile organic compounds in air – Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography.
95. Букаръ В.П. Термолюминесцентный анализ и его успешное применение в геологии // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы VII конференции. Новосибирск, 2004.
96. Криминалистическое исследование объектов почвенного и биологического происхождения / Экспертная техника. Вып. 116. – М: ВНИИСЭ, 1990. Дергачева М.И. Археологическое почвоведение. Новосибирск. СО РАН, 1997. – 227 с.

97. Вагнер Г. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории». – М. Техносфера, 2006. – 575 с.
98. Гурвич А.М., Введение в физическую химию кристаллофосфоров, Учеб. пособие для вузов – М., Высшая школа, 1971. – 336 с.
99. Франк М., Штольц В. Дозиметрия ионизирующего излучения. – М: Атомиздат, 1973. – 246 с.
100. Тиссо Б. Применение результатов исследований органической геохимии при поисках нефти и газа. /Достижения в нефтяной геологии. Под. ред. Г.Д. Хобсона. – М.: Недра, 1980. – 328 с.
101. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. / J. Espitalié<sup>1</sup>, J.L. Laporte<sup>1</sup>, M. Madec<sup>1</sup>, F. Marquis<sup>1</sup>, P. Leplat<sup>2</sup>, J. Paulet<sup>2</sup> et A. Boutefeu<sup>2</sup> Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Vol. 32 (1977). No.1. Pp. 23-42.
102. Ожегов С.И., Шведова Н.Ю. Толковый словарь русского языка. – М.: «АзъЛтд», 1992. – 960 с.
103. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, доп. – М.: Высшая школа, 2004. – 503 с.
104. Геологический словарь: в 2-х томах. Том 1. / Х.А. Арсланова, М.Н. Голубчина, А.Д. Искандерова и др.; под ред. К. Н. Паффенгольца. – М.: Недра, 1978.
105. Павлова А.С., Галишев М.А., Дементьев Ф.А. Использование газовой термической экстракции в сочетании с молекулярной люминесценцией при изучении чрезвычайных ситуаций, обусловленных разливами нефти и нефтепродуктов. / Научные и образовательные проблемы гражданской защиты, 2017. – № 2 (33). – С. 97-103.
106. Термический люминесцентный анализ нефтепродуктов в элементах материальной обстановки в целях обеспечения пожарной безопасности на нефтегазовых объектах. [Текст] / А.С. Павлова, М.А. Галишев, В.А. Ловчиков // Пожарная безопасность, 2017. – № 4. – С. 113-119.

107. Павлова А.С., Галишев М.А. Методика газовой термической экстракции в пожарно-технических исследованиях элементов материальной обстановки нефтегазовых объектов // Безопасность жизнедеятельности: проблемы и решения – 2017: материалы Международной научно-практической конференции 25-26 мая 2017 г. Курган: Курганская государственная сельскохозяйственная академия имени Т.С. Мальцева, 2017. – С. 171-174.

108. Дейч М.Е., Филиппов Г.А. Газодинамика двухфазных сред. 2-е изд. – М.: Энергоиздат, 1981. – 472 с.

109. ГОСТ 31913-2011 (EN ISO 9229:2007) «Материалы и изделия теплоизоляционные. Термины и определения».

110. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд.: в 2 книгах; кн. 1 /А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко, Г.Н. Кравчук. и др. -М.: «Химия», 1990 .-496 с.

111. Исакова О.П., Тарасевич Ю.Ю., Юзюк Ю.И. Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета «Origin» / – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. – 136 с

112. Долгополов С.П. Современный справочник по гипсокартону. – М. Феникс, 2009. – 240 с.

113. Решетов А.А., Галишев М.А., Шарапов С.В. Использование информационных ресурсов спектрального анализа путем представления графической информации в численном виде методом нелинейной аппроксимации функцией Лоренца. [Электронный ресурс] / Научно-аналитический журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России», 2013. – № 4. – С.66-73.

114. Принсгейм П.Р. Флюоресценция и фосфоресценция. – Л.: Владос, 1951. – 214 с.

115. Куршева А.В., Литвиненко И.В., Петрова В.И., Галишев М.А. Спектрофлуориметрическое изучение ароматических углеводородов в донных отложениях и водной толще западного сектора арктического региона / Океанология, 2009. – Т. 49, № 5. – С. 707-714.

116. Пак О.А. Способ оценки влияния объектов автотранспортной инфраструктуры на возможность возникновения чрезвычайных ситуаций / Автореф. дис. на соиск. уч. ст. к.т.н. СПб.: 2007. – 24 с.

117. Пожарно-техническая экспертиза: учебник / М.А. Галишев, Ю.Н. Бельшина, Ф.А. Дементьев и др. СПб университет ГПС МЧС России. СПб.: 2014. – 352 с.

118. Применение молекулярной люминесценции для изучения динамики газовой термической экстракции в пожарно-технических исследованиях. [Текст] / А.С. Павлова, М.А. Галишев // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России, 2017. – № 2 (23). – С. 88-95.

119. Куршева А.В. Ароматические углеводороды как критерий оценки последствий чрезвычайных ситуаций на субаквальных объектах нефтегазового комплекса (на примере акватории печорского моря) / Автореф. дис. на соиск. уч. ст. к.х.н. СПб.

120. Критерии групповой диагностики нефтепродуктов в материалах различной природы на нефтегазовых объектах на основе результатов термического люминесцентного анализа. [Текст] / А.С. Павлова, А.С. Крутолапов, А.А. Решетов // Научно-аналитический журнал «Проблемы управления рисками в техносфере», 2017. – № 3 (43). – С. 45-52.

## Приложение А

### УТВЕРЖДАЮ

Начальник ФГБУ «Судебно-экспертное  
учреждение федеральной  
противопожарной службы  
«Испытательная пожарная лаборатория»  
по городу Санкт-Петербургу  
полковник внутренней службы

Уткин С.В.

«20» \_\_\_\_\_ 2017 г.



### АКТ

О внедрении результатов диссертационного исследования руководителя Государственного казенного учреждения «Инженерная служба Тверского района» города Москвы Павловой Аллы Сергеевны на тему: «Метод термического люминесцентного анализа для групповой диагностики нефтепродуктов в материалах различной природы при авариях на объектах нефтегазовой отрасли» в практическую деятельность ФГБУ «Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по городу Санкт-Петербургу.

Комиссия в составе:

Председателя – заместителя начальника ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по городу Санкт-Петербургу Тетерина М.А.

Членов комиссии – начальника сектора исследовательских и испытательных работ в области пожарной безопасности ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по городу Санкт-Петербургу Семеновой Н.В.

- эксперта сектора судебных экспертиз ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по городу Санкт-Петербургу Федоткиной К.А.

Составила настоящий акт в том, что основные положения и выводы диссертационного исследования Павловой А.С., а именно методика пробоподготовки различных материалов способом ступенчатого термического анализа для последующего изучения методом молекулярной

люминесценции, методика синтеза информации, получаемой методом термического люминесцентного анализа, параметры групповой диагностики нефтепродуктов в материалах различной природы внедрены в практическую деятельность ФГБУ «Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по городу Санкт-Петербургу.

Определены возможности экспрессного контроля содержания нефтепродуктов в различных материалах на фоне собственных органических компонентов, содержащихся в этих материалах с применением метода термического люминесцентного анализа. Определены диагностические параметры нефтепродуктов для выявления их наличия в материалах различной природы на нефтегазовых объектах. Установлена возможность определения количества и состава горючих жидкостей в почвенных отложениях методом термического люминесцентного анализа. Установлено что результаты, получаемые методом термического люминесцентного анализа, способствуют решению частных задач пожарно-технических исследований при проведении государственного надзора в области промышленной и пожарной безопасности.

Председатель комиссии:

Тетерин М.А.

Члены комиссии:

Семенова Н.В.

Федоткина К.А.



**УТВЕРЖДАЮ**

ВрИО начальника Исследовательского  
центра экспертизы пожаров  
СПб университета ГПС МЧС России



Соловьев А.С.

«3» февраля 2017 г.

**АКТ**

О внедрении результатов диссертационного исследования руководителя Государственного казенного учреждения «Инженерная служба Тверского района» города Москвы Павловой Аллы Сергеевны на тему: «Метод термического люминесцентного анализа для групповой диагностики нефтепродуктов в материалах различной природы при авариях на объектах нефтегазовой отрасли» в практическую деятельность ИЦЭП СПб УГПС МЧС России.

Комиссия в составе:

Председателя – начальника отдела инновационных и информационных технологий в экспертизе пожаров, канд. техн. наук Тумановского А.А.

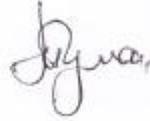
Членов комиссии – заместителя начальника отдела инструментальных методов и технических средств экспертизы пожара, канд. техн. наук Принцевой М.Ю.; ведущего научного сотрудника отдела инструментальных методов и технических средств экспертизы пожара, канд. хим. наук Яценко Л.А.

Составила настоящий акт в том, что основные положения и выводы диссертационного исследования Павловой А.С., а именно методика пробоподготовки различных материалов способом ступенчатого термического анализа для последующего изучения методом молекулярной люминесценции, закономерности динамики газовой термической экстракции

органических компонентов из элементов материальной обстановки объектов нефтегазовой отрасли, параметры групповой диагностики нефтепродуктов в материалах различной природы внедрены в практическую деятельность ИЦЭП СПб УГПС МЧС России.

Впервые для пробоподготовки к проведению молекулярного люминесцентного анализа использован способ ступенчатого термического анализа, позволяющий на этапе пробоподготовки проводить декомпозицию органических компонентов различных материалов. Изучены закономерности динамики газовой термической экстракции органических компонентов из элементов материальной обстановки на объектах нефтегазовой отрасли.

Председатель комиссии



А.А. Тумановский

Члены комиссии:



М.Ю. Принцева



Л.А. Яценко

## Приложение Б

 АККРЕДИТАЦИЯ	Федеральное бюджетное учреждение «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Санкт-Петербурге и Ленинградской области» (ФБУ «Тест-С.-Петербург»)	 OCHOBAN S 1566 E
Регистрационный номер аттестата аккредитации RA.RU.311483 от 29.12.2015 г.		
<h2>СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПОВЕРКЕ</h2> <h3>№ 0182697</h3>		
Действительно до <b>"15" ноября 2018 г.</b>		
Средство измерений	<b>Анализатор жидкости</b>	
	<small>наименование, тип, модификация, регистрационный номер в Федеральном</small>	
	<b>Флюорат-02-Панорама,</b>	
	<small>информационном фонде по обеспечению единства измерений (если в состав средства измерений входит</small>	
	<b>№ 14093-04</b>	
	<small>несколько автономных измерительных блоков, то приводится их перечень и заводские номера)</small>	
серия и номер знака предыдущей поверки	<b>050236915</b>	
	<small>(если такие серия и номер имеются)</small>	
заводской номер (номера)	<b>93</b>	
поверено	<b>см. на обороте</b>	
	<small>наименование, величина, действительная, по которой поверено средство измерений</small>	
поверено в соответствии с	<b>"Анализаторы жидкости типа "Флюорат-02" модификация</b>	
	<small>наименование документа, на основании которого выполнена поверка</small>	
	<b>"Флюорат-02-Панорама" Методика поверки 230.00.00.00.00.МП1</b>	
с применением эталонов:	<b>см. на обороте</b>	
	<small>наименование, тип, заводской номер, регистрационный номер (при наличии),</small>	
	<small>разряд, класс или погрешность эталона, примененного при поверке</small>	
при следующих значениях влияющих факторов:	<b>температура окружающего воздуха</b>	
	<small>приводит перечень влияющих</small>	
	<b>23 °С, относительная влажность 39 %, атмосферное давление 101 кПа</b>	
	<small>факторов, нормированных в документе на методику поверки, с указанием их значений</small>	
<b>и на основании результатов первичной (периодической) поверки признано соответствующим установленным в описании типа метрологическим требованиям и пригодным к применению в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений.</b>		
Знак поверки		
<b>И. о. начальника отдела 436</b>		<b>В.Ю. Бакулин</b>
	<small>Подпись</small>	<small>Инициалы, фамилия</small>
<b>Поверитель</b>		<b>О.К. Васильева</b>
	<small>Подпись</small>	<small>Инициалы, фамилия</small>
Дата поверки <b>"16" ноября 2017 г.</b>		
		

## МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

(заполняются при наличии соответствующих требований  
в нормативном документе по поверке)

с применением эталонов:

Государственный эталон единиц спектральных и редуцированных коэффициентов направленного пропускания 1 разряда в диапазоне значений от 1,5 до 92,0% в диапазоне длин волн от 400 до 780 нм КОФ-02 № 284, регистрационный номер 3.1.ZСП.0184.2013, ПГ  $\pm 0,5\%$ ,  $\pm 0,5$  нм, стандартные образцы состава раствора фенола в этаноле ГСО 8714-2005, ПГ  $\pm 1,0\%$

Спектральный диапазон оптического излучения (210-840) нм

Допустимая погрешность установки длины волны не более  $\pm 3$  нм

Пределы допускаемой абсолютной погрешности анализатора при измерении массовой концентрации контрольного вещества (фенола) в воде  $\pm(0,004+0,10 \cdot C)$  мг/дм<sup>3</sup>

Пределы допускаемой абсолютной погрешности коэффициента направленного пропускания:  $\pm 2,0\%$

Поверитель



О.К. Васильева

*Инициалы, фамилия*

Дата поверки **"16" ноября 2017 г.**

Федеральное бюджетное учреждение «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Санкт-Петербурге и Ленинградской области» (ФБУ «Тест-С.-Петербург») соответствует требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025 при осуществлении поверки средств измерений

Исходные рабочие эталоны ФБУ «Тест-С.-Петербург» поверяются на государственных первичных эталонах в Государственных научных метрологических институтах Росстандарта