



**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2023.01.25**

**(21)** Номер заявки  
**202090477**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2018.08.16**

**(51)** Int. Cl. **G01N 30/72** (2006.01)  
**G01N 30/86** (2006.01)  
**G01N 33/28** (2006.01)  
**G01N 1/40** (2006.01)

**(54) СПОСОБ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ В СЫРОЙ НЕФТИ**

**(31)** **17186718.7**

**(32)** **2017.08.17**

**(33)** **EP**

**(43)** **2020.07.31**

**(86)** **PCT/EP2018/072276**

**(87)** **WO 2019/034756 2019.02.21**

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**БП ЭКСПЛОРЕЙШН ОПЕРЕЙТИНГ  
КОМПАНИ ЛИМИТЕД (GB)**

**(72)** Изобретатель:  
**Коувз Джон Уильям, Уикинг  
Кристианна Клэр (GB)**

**(74)** Представитель:  
**Веселицкий М.Б., Кузенкова Н.В.,  
Каксис Р.А., Белоусов Ю.В., Куликов  
А.В., Кузнецова Е.В., Соколов Р.А.,  
Кузнецова Т.В. (RU)**

**(56)** CRISTINA FLEGO ET AL.: "Evolution of Naphthenic Acids during the Corrosion Process", ENERGY & FUELS, vol. 28, no. 3, 2 December 2013 (2013-12-02), pages 1701-1708, XP055429934, WASHINGTON, DC, US, ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef401973z, abstract, page 1701, column 1, line 1 - page 1704, column 2, line 2, figures 1-3

HEIDI MEDIAAS ET AL.: "The Acid-IER Method - a Method for Selective Isolation of Carboxylic Acids from Crude Oils and Other Organic Solvents", INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD SCALE, 29 January 2003 (2003-01-29), - 30 January 2003 (2003-01-30), pages 1-7, XP055392950, DOI: 10.2118/80404-MS, abstract, page 2, column 1, line 4 - page 3, column 1, last paragraph

KUANGNAN QIAN ET AL.: "RESOLUTION AND IDENTIFICATION OF ELEMENTAL COMPOSITIONS FOR MORE THAN 3000 CRUDE ACIDS IN HEAVY PETROLEUM BY NEGATIVE-ION MICROELECTROSPRAY HIGH FIELD FOURIER TRANSFORM ION CYCLOTRON RESONANCE MASS SPECTROMETRY", ENERGY & FUELS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 15, 28 August 2001 (2001-08-28), pages 1505-1511, XP002587514, ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/EF010111Z, [retrieved on 2001-08-28] page 1506, column 2, lines 5-56

JONES D.M. ET AL.: "Determination of Naphthenic Acids in Crude Oils Using Nonaqueous Ion Exchange Solid-Phase Extraction", ANALYTICAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 73, no. 3, 29 December 2000 (2000-12-29), - 1 February 2001 (2001-02-01), pages 703-707, XP002453019, ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/AC000621A, page 704, column 1, line 27 - page 705, column 1, line 10

MMILILI M. MAPOLELO ET AL.: "Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry", INTERNATIONAL JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 300, no. 2, 16 June 2010 (2010-06-16), pages 149-157, XP028166652, ISSN: 1387-3806, DOI: 10.1016/J.IJMS.2010.06.005 [retrieved on 2010-06-16] page 156, column 1, paragraph 3.1.3, figure 5

YI WAN ET AL.: "Naphthenic Acids in Coastal Sediments after the Hebei Spirit Oil Spill: A Potential Indicator for Oil Contamination", ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, vol. 48, no. 7, 28 February 2014 (2014-02-28), pages 4153-4162, XP055429946, US, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/es405034y, page 4157, column 1, last paragraph - column 2, line 15

US-A1-2015300149

US-B1-8812271

**(57)** В изобретении описан способ анализа сырой нефти, предназначенный для определения количества органических кислот, содержащихся в сырой нефти, включающий экстракцию органических кислот из образца сырой нефти с получением экстракта, содержащего органические кислоты, и определение количества экстрагированных органических кислот; растворение экстракта в полярном растворителе с получением раствора экстрагированных органических кислот; введение образца раствора экстрагированной органической кислоты в прибор, включающий расположенные последовательно колонку для жидкостной хроматографии (ЖХ) с обращенной фазой и масс-спектрометр (МС), где колонка для ЖХ с обращенной фазой содержит гидрофобный сорбент и подвижная фаза, предназначенная для колонки для ЖХ, содержит полярный органический

растворитель; разделение органических кислот в колонке для ЖХ прибора для ЖХ-МС и непрерывную подачу разделенных органических кислот, выходящих из колонки для ЖХ, в МС прибора для ЖХ-МС, для ионизации органических кислот и получения хроматограммы с масс-спектроскопическими данными в динамике по времени для ионизированных органических кислот; определение площади (площадей) под пиком (пиками) на выделенной ионной хроматограмме, полученной из масс-спектроскопических данных, отнесенных к одной или большему количеству органических кислот; определение количества органической кислоты (кислот) в образце путем сопоставления площади под пиком (пиками), отнесенным к органической кислоте (кислотам), с площадью под пиком на выделенной ионной хроматограмме, отнесенным к заданному количеству стандартной органической кислоты; и экстраполяцию от количества органической кислоты (кислот) в образце с получением полного количества органической кислоты (кислот) в экстракте.

042230 B1

042230 B1

---

### Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу количественного определения содержания органических кислот в сырой нефти.

### Уровень техники

Общее кислотное число (ОКТ) является для сырой нефти мерой кислотности и его определяют как выраженное в миллиграммах количество гидроксида калия, которое необходимо для нейтрализации кислот, содержащихся в 1 г нефти. Хотя значение ОКТ обеспечивает информацию о кислотности сырой нефти, это значение не обеспечивает информацию о типах органических кислот (обычно карбоновых кислот), содержащихся в сырой нефти.

Поэтому было бы предпочтительно разработать способ, который обеспечивает количественное определение содержания представителей типов или классов органических кислот в образцах разной сырой нефти и получение химических характеристик сырой нефти. Так, содержания представителей типов и классов органических кислот в сырой нефти, добытой из разных месторождений, могут быть разными. Также полагают, что содержания представителей типов и классов органических кислот в сырой нефти, добытой из месторождения, могут меняться с течением времени. Кроме того, содержания представителей типов и классов органических кислот в сырой нефти могут быть разными, если для добычи сырой нефти из месторождения используют добычу нефти усовершенствованными методами (ДУМ), например путем заводнения водой низкой минерализации. Соответственно, изменение содержания представителей разных типов и классов органических кислот в сырой нефти, добытой из месторождения, может обеспечить информацию об эффективности методов ДУМ.

### Краткое изложение сущности изобретения

Первым объектом настоящего изобретения является способ анализа сырой нефти, предназначенный для определения количества по меньшей мере одной органической кислоты, содержащейся в сырой нефти, включающий

экстракцию органических кислот из образца, содержащего известное количество сырой нефти, с получением экстракта, содержащего органические кислоты, и определение количества экстрагированных органических кислот;

растворение экстракта в заданном объеме по меньшей мере одного полярного растворителя с получением раствора экстрагированных органических кислот в полярном растворителе (растворителях);

введение образца, содержащего заданный объем раствора экстрагированных органических кислот, в прибор, включающий расположенные последовательно колонку для жидкостной хроматографии (ЖХ) с обращенной фазой и масс-спектрометр (МС) (ниже в настоящем изобретении: прибор для ЖХ-МС), где колонка для ЖХ с обращенной фазой содержит гидрофобный сорбент и подвижная фаза, предназначенная для колонки для ЖХ, содержит полярный органический растворитель;

разделение органических кислот в колонке для ЖХ прибора для ЖХ-МС и непрерывную подачу разделенных органических кислот, выходящих из колонки для ЖХ, в МС прибора для ЖХ-МС, для ионизации органических кислот и получения хроматограммы с масс-спектроскопическими данными в динамике по времени для ионизированных органических кислот;

определение площади по меньшей мере под одним пиком на выделенной ионной хроматограмме, полученной из масс-спектроскопических данных, отнесенных по меньшей мере к одной органической кислоте;

определение количества органической кислоты в образце раствора экстрагированных органических кислот путем сопоставления площади под пиком (пиками), отнесенным к органической кислоте (кислотам), с площадью под пиком на выделенной ионной хроматограмме, отнесенным к заданному количеству стандартной органической кислоты; и

экстраполяцию от количества органической кислоты в образце раствора экстрагированных органических кислот с получением полного количества органической кислоты в экстракте.

Другие особенности и преимущества настоящего изобретения станут понятны из приведенного ниже описания предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, которые представлены лишь в качестве примера, который приведен со ссылкой на прилагаемые чертежи.

### Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлена хроматограмма для раствора органических кислот, экстрагированных из образца сырой нефти, на которой показано относительное содержание (интенсивности) ионизированных органических кислот (масс-спектроскопические данные) в динамике по времени;

фиг. 2 получена из результатов, представленных на фиг. 1, и представляет собой масс-спектр, на котором показано относительное содержание всех ионов, обладающих значениями  $m/z$  (где  $m$  обозначает массу и  $z$  обозначает заряд), находящимися в диапазоне от 150 до 1100, в промежутке времени, в течение которого органические кислоты элюировали из колонки для ЖХ, включенной в прибор для ЖХ-МС;

на фиг. 3 представлена выделенная ионная хроматограмма (ИИХ) для раствора трех стандартных карбоновых кислот (додекановая кислота, гексадекановая кислота и октадекановая кислота) в метаноле и ИИХ для раствора дополнительной стандартной карбоновой кислоты (циклогексилпентановая кислота) в метаноле. Додекановая кислота, гексадекановая кислота и октадекановая кислота, все, обладают значе-

нием эквивалентного количества двойных связей (ЭКДС), равным 1, тогда как циклогексилпентановая кислота обладает значением ЭКДС, равным 2 (ЭКДС определен ниже);

на фиг. 4 представлены зависимости (калибровочные кривые) относительного содержания (площади под пиками на выделенных ионных хроматограммах, представленных на фиг. 3) от концентрации, выраженной в частях на миллион (част./млн) для четырех стандартных карбоновых кислот (додекановая кислота, гексадекановая кислота, октадекановая кислота и циклогексилпентановая кислота);

на фиг. 5 представлены площади под пиками для отдельных органических кислот, относящихся к группе соединений, обладающих значениями ЭКДС, равными 1, в диапазоне  $m/z$ , составляющем от 0 до 800. Экстрагировали три образца сырой нефти и получали три разных экстракта, причем анализ раствора каждого экстракта с помощью жидкостной хроматографии - масс-спектрометрии повторяли трижды. Результаты, представленные на фиг. 5, показывают, что способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обладает хорошей воспроизводимостью.

Определения.

В приведенном ниже описании приведенные ниже термины обладают следующими значениями:

"Органические кислоты" означают соединения, содержащиеся в образце сырой нефти, которые являются кислотами Бренстеда (доноры атомов водорода), включая карбоновые кислоты (в частности, жирные кислоты и нафтеновые кислоты) и органические сульфоновые кислоты.

"Ионизированные органические кислоты" означают органические кислоты, которые ионизировали в масс-спектрометре, включенном в прибор для ЖХ-МС, при минимальной фрагментации ионизированных соединений.

"Экстракт" включает органические кислоты, которые селективно выделены из образца сырой нефти.

"Хроматограмма" означает представление данных, полученных с помощью масс-спектрометрии, где по оси  $x$  указано время и по оси  $y$  указана полная интенсивность сигнала иона. Это представление данных можно использовать для данных масс-спектрометрии, полученных с использованием прибора для жидкостной хроматографии - масс-спектрометрии (ЖХ-МС). С помощью жидкостной хроматографии разделяют смеси органических соединений, тогда как с помощью масс-спектрометрии определяют формулы для отдельных органических молекул. Соответственно, по оси  $x$  указано время удерживания в колонке для ЖХ, включенной в прибор для ЖХ-МС. В случае "выделенной ионной хроматограммы (ИИХ)" одно или большее количество значений  $m/z$ , относящихся к одной или большему количеству представляющих интерес молекул, выделенных из полного набора данных, представленных на хроматограмме.

"Эквивалентное количество двойных связей (ЭКДС)" является средством выражения степени ненасыщенности органического соединения и оно более подробно описано ниже.

"Стандартный раствор" карбоновой кислоты представляет собой раствор, содержащий стандартную карбоновую кислоту, обладающую известным химическим составом, при точно известной концентрации, полученный путем растворения карбоновой кислоты, обладающей известной массой, в заданном объеме полярного растворителя.

"Стандартная карбоновая кислота" представляет собой карбоновую кислоту, обладающую известным химическим составом, использующуюся для получения "стандартного раствора".

"Кислота для определения степени извлечения" означает органическую кислоту, обычно карбоновую кислоту, которую добавляют к образцу нефти в известном количестве с целью определения выхода (также известного, как степень извлечения) кислот, полученных на стадии экстракции способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

"Степень извлечения кислот" означает отношение количества кислоты для определения степени извлечения, содержащейся в экстракте, к количеству кислоты для определения степени извлечения, добавленной к образцу нефти.

" $m/z$ " означает отношение массы ( $m$ ) к заряду ( $z$ ) для ионизированных соединений, для которых получен спектр.

"Масс-спектрометрия высокого разрешения (МСВР)" означает методику анализа с помощью масс-спектрометрии, с помощью которой получают спектр значений отношения массы к заряду ( $m/z$ ) ионизируемых соединений, определенных с точностью до четырех десятичных знаков.

"Жидкостная хроматография - масс-спектрометрия" означает методику анализа с помощью масс-спектрометрии с использованием прибора, включающего колонку для жидкостной хроматографии (ЖХ), расположенную до масс-спектрометра (МС), и где в колонке для ЖХ содержащиеся в образце компоненты разделяют на основании определенного параметра (например, полярности или размера) до введения разделенных компонентов в МС.

### **Подробное описание изобретения**

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает определение количества одной или большего количества отдельных органических кислот, содержащихся в экстракте, который извлекают из образца сырой нефти. Так, образцы сырой нефти, добытой из разных месторождений, содержат разные количества или типы органических кислот, таких как карбоновые кислоты. Кроме того, количества или

типы органических кислот, в частности карбоновых кислот, содержащиеся в сырой нефти, добытой из месторождения, могут меняться в зависимости от методики извлечения, используемой для этого месторождения, например они могут меняться вследствие добычи нефти усовершенствованными методами (ДНУ), такими как заводнение водой низкой минерализации.

Предпочтительно, если органические кислоты селективно экстрагируют из образца, содержащего известное количество сырой нефти, с получением экстракта, содержащего органические кислоты, путем:

(i) разбавления образца, содержащего известное количество сырой нефти, органическим растворителем;

(ii) пропускания образца разбавленной сырой нефти через адсорбционную колонку или картридж, содержащий измельченный слабощелочной сорбент (твердофазный сорбент), для адсорбции органических кислот из образца разбавленной сырой нефти;

(iii) пропускания элюента, содержащего по меньшей мере один летучий полярный органический растворитель, обладающий более низкой температурой кипения, чем температуры кипения органических кислот, через колонку или картридж для элюирования адсорбированных органических кислот из сорбента и выведения из колонки или картриджа выходящего потока, содержащего раствор органических кислот в летучем полярном органическом растворителе; и

(iv) отделения экстракта, содержащего органические кислоты, от элюента путем выпаривания летучего полярного органического растворителя (растворителей) и определения количества экстракта.

Стадию разбавления (i) можно не проводить, если сырая нефть представляет собой легкую (обладающую низкой вязкостью) нефть.

Обычно известное количество сырой нефти является известной массой (или весом) сырой нефти.

Минимальная масса образца сырой нефти (для количественного определения содержания конкретной органической кислоты или представителей конкретного класса гомологичных органических кислот) зависит от содержания органических кислот в сырой нефти, причем минимальная масса уменьшается при увеличении содержания органических кислот. Как указано выше, в качестве показателя содержания органических кислот в сырой нефти можно использовать значение ОКТ. Соответственно, минимальная масса образца сырой нефти уменьшается с увеличением значения ОКТ сырой нефти. Обычно минимальная масса образца сырой нефти находится в диапазоне от 0,1 до 1 г, причем минимальное количество уменьшается с увеличением значения ОКТ сырой нефти. Обычно образец сырой нефти обладает массой, находящейся в диапазоне от 0,5 до 5 г, предпочтительно от 0,5 до 2 г, например от 1 до 2 г, хотя также можно использовать образцы сырой нефти большего размера.

Предпочтительно, если образец сырой нефти разбавляют органическим растворителем, выбранным из числа следующих: алифатические органические растворители, ароматические органические растворители, такие как толуол или ксилол, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир и галогенированные алифатические органические растворители. Обычно отношение объема органического растворителя к объему сырой нефти в образце разбавленной сырой нефти находится в диапазоне от 1:1 до 10:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1.

Затем органические кислоты экстрагируют из образцов разбавленной сырой нефти с помощью твердофазной экстракции (ТФЭ) путем пропускания образцов разбавленной сырой нефти через колонку или картридж, содержащий твердофазный сорбент, который селективно адсорбирует органические кислоты из образца разбавленной сырой нефти. Предпочтительно, если твердофазный сорбент включает слабощелочной сорбент. Предпочтительно, если твердофазный сорбент включает частицы диоксида кремния, которые функционализированы содержащей аминогруппу группой, такой как группа  $-O-Si(CH_3)_2(CH_2)_n-NH_2$ , в которой  $n$  обозначает целое число, равное от 1 до 10, предпочтительно от 2 до 8, более предпочтительно от 2 до 5, особенно предпочтительно от 3. Картриджи для ТФЭ, содержащие сорбент на основе функционализованного аминогруппой диоксида кремния, включают Mega BE-NH<sub>2</sub>, выпускающийся фирмой Agilent Technologies, обладающий объемом трубки, равным 6 мл, и массой сорбента, равной 1 г. Альтернативно, твердофазный сорбент может включать частицы диоксида кремния, которые функционализированы четвертичной аминогруппой. Подходящим картриджем для ТФЭ, содержащим сорбент на основе функционализованного четвертичной аминогруппой диоксида кремния, является содержащий четвертичный амин ионообменный картридж SAX, выпускающийся фирмой International Sorbent Technology, обладающий массой сорбента, равной 10 г. Размер колонки или картриджа зависит от массы образца сырой нефти, содержания в нем органических кислот и адсорбционной емкости колонки или картриджа. Соответственно, также можно использовать колонки или картриджи большего или меньшего размера. Обычно колонки или картриджи большего размера используют для больших образцов сырой нефти, в особенности, если сырая нефть обладает высоким значением ОКТ. Их используют поскольку адсорбционная емкость колонки или картриджа должна являться достаточной для адсорбции всех органических кислот, содержащихся в образце сырой нефти.

Затем органические кислоты элюируют из сорбента с использованием элюента, содержащего смесь летучих полярных органических растворителей, обладающих более низкими температурами кипения, чем температуры кипения адсорбированных органических кислот. Предпочтительно, если элюент содержит более значительную часть первого полярного растворителя, выбранного из числа следующих:

спирт  $C_1-C_3$ , тетрагидрофуран и диэтиловый эфир, предпочтительно метанол или диэтиловый эфир, и незначительную часть растворителя-карбоновой кислоты  $C_1-C_3$ , предпочтительно муравьиной кислоты или уксусной кислоты. Обычно растворитель-карбоновая кислота содержится в элюенте в количестве, составляющем вплоть до 15 об.%, предпочтительно в количестве, находящемся в диапазоне от 1,5 до 10 об.%, более предпочтительно от 2 до 7,5 об.%, особенно предпочтительно от 2 до 5 об.%

Поток, выходящий из колонки или картриджа, собирают и элюент, содержащий смесь летучих полярных органических растворителей, удаляют, например, путем выпаривания и получают экстракт, содержащий органические кислоты. Затем можно определить массу экстракта. Поток, выходящий из колонки с сорбентом, обычно собирают в сосуд, обладающий известной массой, и сосуд повторно взвешивают после полного выпаривания летучего полярного органического растворителя (с получением экстракта, содержащего органические кислоты). Разность массы сосуда после выпаривания летучего полярного органического растворителя и массы сосуда является массой экстракта.

Органические кислоты, которые содержатся в экстракте, обычно включают линейные алифатические карбоновые кислоты, разветвленные алифатические карбоновые кислоты, моноциклические нафтенческие кислоты, бициклические нафтенческие кислоты, полициклические нафтенческие кислоты, ароматические кислоты, бициклические ароматические кислоты и полициклические ароматические кислоты. Затем экстракт можно растворить в заданном объеме по меньшей мере одного полярного органического растворителя и получить раствор экстракта (т.е. раствор экстрагированных органических кислот) в полярном органическом растворителе (растворителях). Предпочтительно, если полярный органический растворитель выбран из числа следующих: галогенированные органические растворители, спиртовые растворители и их смеси. Предпочтительно, если экстракт сначала растворяют в заданном объеме галогенированного органического растворителя и затем полученный раствор разбавляют с помощью заданного объема спиртового растворителя и получают раствор экстрагированных органических кислот в смеси галогенированного органического растворителя и спиртового растворителя. Отношение объема галогенированного органического растворителя к объему спиртового растворителя в растворе экстрагированных органических кислот обычно составляет от примерно 1:1 до примерно 1:2. Предпочтительно, если галогенированным органическим растворителем является хлорированный органический растворитель, особенно предпочтительным является дихлорметан. Предпочтительно, если спиртовым растворителем является спирт  $C_1-C_3$ , особенно предпочтительным является метанол или этанол, более предпочтительным является метанол.

Затем растворы экстракта (содержащие органические кислоты) анализируют с помощью методики жидкостная хроматография с обращенной фазой - масс-спектрометрия, в которой в качестве детектора используют масс-спектрометр высокого разрешения (МСВР). Таким образом, заданный объем раствора экстрагированных органических кислот инжестируют в подвижную фазу, которую непрерывно пропускают через колонку для жидкостной хроматографии (ЖХ), включенную в прибор для ЖХ-МС.

Предпочтительно, если колонка для ЖХ, включенная в прибор для ЖХ-МС, содержит твердофазный сорбент (неподвижная фаза), с помощью которого разделяют органические кислоты на основании полярности вследствие разного распределения между жидкой подвижной фазой и неподвижной фазой. На стадии проведения жидкостной хроматографии способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно использовать жидкостную хроматографию с обращенной фазой, где неподвижная фаза является более гидрофобной (менее полярной), чем подвижная фаза. Предпочтительно, если неподвижная фаза содержит модифицированные алкилсилилом частицы диоксида кремния, где алкильная группа алкилсилила обладает длиной цепи, составляющей от 8 до 20 атомов углерода, предпочтительно 8 или 18 атомов углерода, и алкилсилил связан с частицами диоксида кремния с помощью силильной группы. Предпочтительно, если модифицированные алкилсилилом частицы диоксида кремния обладают размером, находящимся в диапазоне примерно от 1 до 10 мкм, более предпочтительно от 2 до 5 мкм, особенно предпочтительно от 2,5 до 3 мкм.

Подвижной фазой, используемой в колонке для ЖХ, обычно является полярный растворитель или смесь полярных растворителей. Предпочтительно, если состав подвижной фазы, используемой в колонке для ЖХ, можно менять в течение промежутка времени, когда органические кислоты элюируют из колонки для ЖХ. Полярный растворитель, используемый в качестве подвижной фазы, сначала может содержать смесь воды и спирта  $C_1-C_3$ , предпочтительно метанола. Обычно в полярном растворителе, используемом в качестве подвижной фазы, отношение количества спирта к количеству воды сначала находится в диапазоне от 8:1 до 9,5:1. Затем количество воды в полярном растворителе можно постепенно или пошагово уменьшать до тех пор, пока полярный растворитель не станет содержать 100 об.% спирта, т.е. используют "программу градиентного режима". Предпочтительно, если к полярному растворителю можно добавить карбоксилат (предпочтительно ацетат), используемый в качестве модификатора для улучшения разделения органических кислот в колонке для ЖХ, включенной в прибор для ЖХ-МС. Предпочтительно, если карбоксилатом является соль аммония, например ацетат аммония. Концентрация карбоксилата в полярном растворителе может находиться в диапазоне от 5 до 15 мМ, предпочтительно от 7,5 до 12,5 мМ.

Скорость введения подвижной фазы (жидкости-носителя) обычно находится в диапазоне от 0,2 до

0,5 мл/мин, например равна примерно 0,3 мл/мин.

Экстрагированные органические кислоты (например, экстрагированные карбоновые кислоты) обычно содержат по меньшей мере одну гидрофильную функциональную группу (например, карбоксилатную группу) и по меньшей мере одну гидрофобную или липофильную (гидрокарбильную) группу. Более гидрофобные молекулы, содержащиеся в подвижной фазе (например, содержащие большее количество гидрофобных гидрокарбильных групп), предпочтительно склонны адсорбироваться на относительно гидрофобной неподвижной фазе, при этом более гидрофильные карбоновые кислоты склонны элюироваться первыми из колонки для ЖХ. Соответственно, порядок, в котором органические кислоты элюируются из колонки для ЖХ, зависит от значений их показателя гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ).

В дополнение к колонке для жидкостной хроматографии (ЖХ) и масс-спектрометру (МС) прибор для ЖХ-МС, использующийся в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, может включать промежуточное устройство, с помощью которого обеспечен эффективный перенос разделенных органических кислот, элюированных из колонки для ЖХ к источнику ионизации, включенному в МС. Это промежуточное устройство необходимо, если колонка для ЖХ и МС являются несовместимыми. В то время, как подвижная фаза, находящаяся в колонке для ЖХ, представляет собой находящуюся под давлением жидкость, анализаторы МС обычно работают с использованием вакуума (примерно  $10^{-6}$  торр). Таким образом, может оказаться невозможным прокачивать элюат из колонки для ЖХ непосредственно к находящемуся в МС источнику ионизации. С механической точки зрения промежуточное устройство представляет собой обычный компонент прибора для ЖХ-МС, с помощью которого удаляют значительную часть подвижной фазы, использующейся в колонке для ЖХ, и переносят органические кислоты к находящемуся в МС источнику ионизации, где соединения ионизируют. Промежуточное устройство не является необходимым, если источник ионизации обладает температурой, достаточно высокой для того, чтобы подвижная фаза испарялась до того, как разделенные органические кислоты попадают в анализатор-МС. Обычно при использовании МС Orbitrap (см. ниже) не требуется промежуточное устройство.

МС представляет собой масс-спектрометр высокого разрешения (МСВР). Разрешающую способность МСВР можно выразить как  $(m/\Delta m)$ , где  $\Delta m$  обозначает ширину пика на высоте, которая является заданной частью максимальной высоты пика. Обычный стандарт, хорошо известный специалисту в данной области техники, основан на том, что  $\Delta m$  определена, как полная ширина пика на половине максимума (ПШПМ). Масс-спектрометр высокого разрешения, использующийся в настоящем изобретении, обычно обладает разрешающей способностью, превышающей 50000 ПШПМ, предпочтительно превышающей 100000 ПШПМ, при значении  $m/z$ , равном, например, 400. Предпочтительно, если масс-спектр для разделенных органических кислот можно получить с использованием одного из следующих масс-спектрометров (анализаторов): масс-спектрометры ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием (МС-ИЦР-ФП), времяпролетные масс-спектрометры (ВПр-МС) и масс-спектрометры с ионной ловушкой (МС-ИЛ), такие как масс-спектрометр Orbitrap.

Предпочтительно, если методикой ионизации, использующейся в МС, включенном в прибор ЖХ-МС, является такая, которая включает ионизацию органических кислот, например карбоновых кислот, с получением заряженных молекул (органических ионов) при сведении к минимуму фрагментации этих ионов.

Предпочтительно, если в приборе ЖХ-МС используют методики ионизации при атмосферном давлении (ИАД), такие как ионизация электрораспылением в режиме отрицательных ионов (ИЭР-) или фотоионизация при атмосферном давлении в режиме отрицательных ионов (ФИИД-).

Все разные использующиеся методики ионизации дают разные масс-спектры, которые являются характеристикой экстракта сырой нефти. В одном варианте осуществления настоящего изобретения при анализе образца раствора экстрагированных органических кислот с помощью жидкостной хроматографии - масс-спектрометрии используют одну методику ионизации, предпочтительно, если этой одной методикой ионизации является ИЭР(-).

Для ИЭР(-) разность напряжений на входе в масс-спектрометр установлена таким образом, что разделенные органические кислоты, выходящие из колонки для ЖХ, включенной в прибор для ЖХ-МС, при их впрыскивании в источник ионизации становятся ионизированными, но не подвергаются значительной фрагментации. Значение напряжения в МСВР, которое обеспечивает ионизацию при сведении к минимуму фрагментации, хорошо известно специалисту в данной области техники.

Ионизация по методике ФИИД(-) протекает по другому механизму. Обычно разделенные органические кислоты (молекулы), выходящие из колонки для ЖХ, включенной в прибор для ЖХ-МС, облучают с помощью УФ излучения, это приводит к переходу молекул в возбужденное состояние и потере молекулами электронов, что приводит к образованию катион-радикалов. Ионы также можно получить косвенно, путем возбуждения добавки, например толуола, которую можно добавить к раствору экстрагированных кислот.

С помощью МС (например, МС Orbitrap) обычно регистрируют значения  $m/z$  для органических кислот, когда они элюируются из колонки для ЖХ и ионизируются в МС. С помощью МСВР чрезвычайно

точно определяют отношение массы к заряду ( $m/z$ ) органических ионов, это обеспечивает возможность отнесения уникальных композиций элементов к пикам, связанным с каждым значением  $m/z$ . Таким образом, пики на выделенной ионной хроматограмме экстракта сырой нефти относят к конкретным ионизированным органическим кислотам. Затем можно определить площади под пиками на выделенной ионной хроматограмме, отнесенными к одному или большему количеству конкретных ионизированных органических кислот.

Площадь под пиком на выделенной ионной хроматограмме экстракта сырой нефти, отнесенным к конкретной органической кислоте, можно сопоставить с площадью под пиком на выделенной ионной хроматограмме, полученной для образца, содержащего конкретный объем стандартного раствора одной или большего количества стандартных органических кислот. Такие стандартные растворы в данной области техники часто называются "внешними стандартами". Стандартный раствор может содержать стандартную органическую кислоту (кислоты) при известной концентрации (концентрациях) в полярном растворителе, обычно в спирте  $C_1-C_3$ , предпочтительно в метаноле. Стандартной органической кислотой может являться карбоновая кислота, например жирная кислота  $C_{10}-C_{20}$  (алкановая кислота), предпочтительно додекановая кислота, гексадекановая кислота или октадекановая кислота, обладающие значениями ЭКДС, равными 1, или циклогексилалкановая кислота или циклопентилалкановая кислота, обладающие значениями ЭКДС, равными 2, предпочтительно циклогексилпентановая кислота. Также можно использовать стандартные карбоновые кислоты, обладающие более высокими значениями ЭКДС, если пик отнесен к конкретной органической кислоте (кислотам), обладающей значением ЭКДС, превышающим 2.

Предпочтительно, если результаты для этих стандартных растворов получают с использованием того же прибора для ЖХ-МС, как использующийся для анализа образца раствора экстрагированных органических кислот.

Предпочтительно, если выделенные ионные хроматограммы получают для обладающих заданными объемами нескольких стандартных растворов, обладающих разными точно известными концентрациями по меньшей мере одной стандартной органической кислоты. Можно построить калибровочные зависимости относительных содержаний, определенных по пикам на выделенных ионных хроматограммах, отнесенным к стандартным органическим кислотам, от известных концентраций стандартной органической кислоты в стандартных растворах. Обычно эти калибровочные зависимости являются линейными. Можно использовать линейный регрессионный анализ и получить уравнение, которое связывает площади под пиками на выделенных ионных хроматограммах (отнесенными к стандартной органической кислоте) с концентрациями стандартной органической кислоты в стандартных растворах. Можно получить разные уравнения для разных стандартных органических кислот.

Предполагается, что каждый стандартный раствор может обладать точно известной концентрацией одной стандартной органической кислоты или известными концентрациями нескольких стандартных органических кислот. Если стандартные растворы содержат несколько стандартных органических кислот, то концентрацию каждой стандартной органической кислоты можно менять независимо. Можно получить уравнения (как это описано выше), которые связывают площади под пиком (пиками) на выделенных ионных хроматограммах, отнесенным к стандартной органической кислоте (кислотам) с концентрациями стандартной органической кислоты (кислот).

Концентрации стандартной органической кислоты (кислот) в стандартных растворах обычно выбирают таким образом, чтобы охватить диапазон концентраций, составляющий от 0,01 до 10 част./млн (мг/л). Для определения концентрации конкретной органической кислоты в образце экстракта можно использовать одно или большее количество уравнений, включающих площадь под пиком (на выделенной ионной хроматограмме, полученной для образца раствора экстрагированных органических кислот), отнесенным к конкретной органической кислоте.

Обычно выбирают такую стандартную органическую кислоту (кислоты) (т. е. кислоту, обладающую известным химическим составом), которая обладает составом, сходным с отдельной органической кислотой (кислотами), отнесенной к пику (пиками) на выделенной ионной хроматограмме, полученной для образца раствора экстрагированных органических кислот. Так, например, если пик на выделенной ионной хроматограмме, полученной для образца раствора экстрагированных органических кислот, отнесен к насыщенной неразветвленной (обладающей линейной цепью) жирной кислоте, то в качестве стандартной органической кислоты можно использовать обладающую линейной цепью жирную кислоту. Если пик на масс-спектре отнесен к моноциклической нафтеновой кислоте, то в качестве стандартной органической кислоты можно использовать циклопентилалкановую кислоту или циклогексилалкановую кислоту.

Кроме того, предполагается, что к раствору экстрагированных органических кислот можно добавить известное количество стандартной органической кислоты (в данной области техники называемой "внутренним стандартом"). В этом случае пик для внутреннего стандарта не должен перекрываться (совпадать) с пиками органических кислот, полученных из экстракта.

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, можно применять для определения количеств одной или большего количества конкретных (отдельных) органических кислот, содержащихся в экстракте.

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, также можно применять для определения количеств представителей одного или большего количества классов или рядов гомологичных органических кислот, содержащихся в экстракте. Таким образом, способ, предлагаемый в настоящем изобретении, можно применять для определения количеств органических кислот, отнесенных к пикам для представителей классов или рядов гомологичных органических кислот на выделенной ионной хроматограмме. Полное количество (концентрация) органических кислот, включенных в классы или ряды гомологичных органических кислот, можно получить путем суммирования значений, полученных для количеств (концентраций) конкретных органических кислот, включенных в классы или ряды гомологичных органических кислот, например, с использованием калибровочной зависимости. Кроме того, предполагается, что можно суммировать площади под пиками, отнесенными к представителям классов или рядов гомологичных органических кислот, и затем суммарную площадь можно использовать для установления количества (концентрации) органических кислот, включенных в классы или ряды гомологичных органических кислот, например, с использованием калибровочной зависимости.

Предпочтительно, если ряды или классы гомологичных органических кислот представляют собой классы или ряды карбоновых кислот, обладающих конкретным значением ЭКДС, предпочтительно значениями ЭКДС, равными 1 или 2 (или значениями ЭКДС, равными 1, и 2). Установлено, что концентрации представителей классов или рядов гомологичных карбоновых кислот, обладающих значением ЭКДС, равным 1, в случае разных образцов сырой нефти могут различаться, например, по меньшей мере на  $\pm 2,5\%$ , в частности по меньшей мере на  $\pm 5\%$ . Также установлено, что концентрации представителей классов или рядов гомологичных карбоновых кислот, обладающих значением ЭКДС, равным 2, могут оставаться в основном постоянными в случае разных образцов сырой нефти, например концентрации могут отличаться менее чем на  $\pm 1,0\%$ , в частности менее чем на  $\pm 0,50\%$ .

Класс гомологичных карбоновых кислот может быть выбран из числа следующих:

1) класс гомологичных соединений общей формулы  $C_xH_yO_n$ , в которой  $x$  обозначает целое число, находящееся в диапазоне от 5 до 100, предпочтительно от 8 до 75, более предпочтительно от 8 до 60, особенно предпочтительно от 10 до 45,  $y$  обозначает целое число  $\leq 2x + 2$ , и  $n$  обозначает целое число, находящееся в диапазоне от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 5, более предпочтительно от 1 до 3, особенно предпочтительно равное 2;

2) класс гомологичных соединений общей формулы  $C_xH_yO_n$  (обладающие значениями ЭКДС, равными от 1 до 5), в которой  $x$ ,  $y$  и  $n$  являются такими, как определено выше;

3) класс гомологичных соединений общей формулы  $C_xH_yO_n$  (ЭКДС = 1, 2 или 1, и 2), в которой  $x$ ,  $y$  и  $n$  являются такими, как определено выше;

4) класс гомологичных соединений общей формулы  $C_xH_yO_2$  (ЭКДС = 1, 2 или 1, и 2), в которой  $x$  и  $y$  являются такими, как определено выше.

Для специалиста в данной области техники должно быть очевидно, что ЭКДС является средством выражения степени ненасыщенности органического соединения. Отнесение значений ЭКДС к каждой из формул, полученных из численных значений  $m/z$  на масс-спектре, является общепринятой методикой анализа. Значение ЭКДС, равное 1, означает или наличие одной  $\pi$ -связи (связи  $C=C$  или связи  $C=O$ ), или одного замкнутого полностью насыщенного кольца. Можно видеть, что насыщенные алифатические монокарбоновые кислоты обладают значением ЭКДС, равным 1; моноциклические нафтеновые кислоты, содержащие одну карбоксилатную функциональную группу и не содержащие этиленовоненасыщенные группы, обладают значением ЭКДС, равным 2; бензойная кислота и фенилуксусная кислота обладают значением ЭКДС, равным 5.

Для специалиста в данной области техники должно быть очевидно, что представители класса гомологичных соединений описываются одной и той же общей формулой, но могут быть разными по структуре. Для специалиста в данной области техники также должно быть очевидно, что гомологические ряды, входящие в состав класса гомологичных соединений, означают группу соединений, которые отличаются только количеством звеньев  $CH_2$ , содержащихся в их главной углеродной цепи (для разветвленных углеродных цепей) или в их единственной углеродной цепи (для неразветвленных углеродных цепей). Для специалиста в данной области техники также должно быть очевидно, что в сырой нефти содержатся представители множества разных классов гомологичных органических кислот.

К образцу сырой нефти необязательно можно добавить кислоту для определения степени извлечения (т.е. органическую кислоту) при известной концентрации. Предпочтительно, если кислоту для определения степени извлечения добавляют к образцу сырой нефти в виде разбавленного раствора в органическом растворителе (ниже в настоящем изобретении называющегося "стандартным раствором кислоты для определения степени извлечения"). Стандартный раствор кислоты для определения степени извлечения может обладать концентрацией кислоты для определения степени извлечения, равной от 0,5 до 5 мг/л, предпочтительно от 0,5 до 2 мг/л, особенно предпочтительно равной примерно 1 мг/л. Количество стандартного раствора кислоты для определения степени извлечения, добавляемого к образцу сырой нефти обычно находится в диапазоне от 2,5 до 10 мкл, предпочтительно от 2,5 до 0,75 мкл, например равно 5 мкл.

Примером подходящей кислоты для определения степени извлечения является 1-адамantanкарбонвая кислота. 1-Адамantanкарбонвая кислота содержит 4 соединенных циклогексановых кольца и поэтому она обладает высоким значением ЭКДС (см. ниже).

По меньшей мере часть кислоты для определения степени извлечения извлекают из экстракта, полученного из образца сырой нефти. Соответственно, выделенные ионные хроматограммы растворов экстрагированных органических кислот в полярном органическом растворителе (растворителях) содержат выделенный пик, отнесенный к кислоте для определения степени извлечения.

Предпочтительно, если степень извлечения (СИ) определяют путем отбора такого же количества стандартного раствора кислоты для определения степени извлечения (как добавляемое к образцу сырой нефти) и разбавления этого раствора полярным органическим растворителем (растворителями), как использующийся для получения раствора экстракта, содержащего экстрагированные органические кислоты в полярном органическом растворителе (растворителях). Предпочтительно, если полученный раствор кислоты для определения степени извлечения в полярном органическом растворителе (растворителях), обладает таким же объемом, как раствор экстракта в полярном органическом растворителе (растворителях). Затем раствор кислоты для определения степени извлечения анализируют с помощью жидкостной хроматографии - масс-спектрометрии по такой же методике, как раствор экстрагированных органических кислот.

Затем площадь под пиком (отнесенным к кислоте для определения степени извлечения) на выделенных ионных хроматограммах, полученных для каждого из растворов экстрагированных органических кислот, сопоставляют с площадью под пиком (отнесенным к кислоте для определения степени извлечения) на выделенной ионной хроматограмме, полученной для раствора кислоты для определения степени извлечения. Степень извлечения (СИ) можно определить, как отношение площади под выделенным пиком (отнесенным к кислоте для определения степени извлечения) на выделенной ионной хроматограмме, полученной для раствора экстрагированных органических кислот, к площади под пиком (отнесенным к кислоте для определения степени извлечения) на выделенной ионной хроматограмме, полученной для раствора кислоты для определения степени извлечения. Альтернативно, степень извлечения (СИ) можно определить, как площадь под пиком (отнесенным к кислоте для определения степени извлечения) на выделенной ионной хроматограмме, полученной для раствора экстрагированных органических кислот, выраженную в процентах от площади под пиком (отнесенным к кислоте для определения степени извлечения) на выделенной ионной хроматограмме, полученной для раствора кислоты для определения степени извлечения.

Затем содержащиеся в экстракте количества, определенные для каждой конкретной органической кислоты (или для представителей класса или ряда органических кислот), можно пересчитать с использованием степени извлечения и получить количество конкретной органической кислоты или представителей класса или ряда органических кислот, содержащихся в образце сырой нефти.

Образцы сырой нефти можно анализировать на производственном объекте или их можно анализировать в лаборатории, расположенной на расстоянии от производственного объекта. Для уменьшения вероятности каких-либо изменений химического состава образцов, образцы можно охладить до проведения анализа (например, их можно охладить до температуры, равной ниже 10°C, предпочтительно находящейся в диапазоне от 3 до 5°C). Вероятность каких-либо изменений химического состава образцов можно дополнительно уменьшить путем обеспечения удаления кислорода из образцов. В частности, образцы можно хранить в инертной атмосфере, например в атмосфере азота. Предпочтительно, если до проведения анализа образцы добытой нефти хранят в течение менее 1 месяца, более предпочтительно в течение менее 2 недель, особенно предпочтительно в течение менее 1 недели.

Настоящее изобретение проиллюстрировано со ссылкой на приведенные ниже примеры.

#### Экспериментальный раздел

Сырую нефть, которую анализировали с использованием способа, предлагаемого в настоящем изобретении, обладала значениями ОКТ, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Значения ОКТ и массы образцов неочищенной нефти

Сырая нефть	Общее кислотное число (мг/(г КОН))	Масса образца неочищенной нефти (г)
1	1,8	0,500
2	0,34	1,000
3	1,05	0,500

Материалы.

Получали обладающий концентрацией, равной 1 мг/мл, раствор 1-адамantanкарбонвой кислоты (кислота для определения степени извлечения) в дихлорметане (ДХМ).

Получали смесь диэтилового эфира и муравьиной кислоты (2 об.% муравьиной кислоты), предназначенную для использования в качестве элюента для колонки для твердофазной экстракции (ТФЭ).

Образцы сырой нефти помещали в сосуды для образцов (для каждого образца сырой нефти использовали один сосуд для образца) при количествах, указанных в табл. 1. Затем каждый образец сырой неф-

ти разбавляли с помощью 3 мл гексана, затем необязательно добавляли 5 мкл обладающего концентрацией, равной 1 мг/мл, раствора 1-адамантанкарбоновой кислоты.

Процедура экстракции.

Картриджи для твердофазной экстракции (ТФЭ) (Mega BE-NH<sub>2</sub>, 1 г, 6 мл), один картридж для каждого образца сырой нефти, устанавливали вертикально в установку для вакуумного фильтрования. Каждый картридж содержал этикетку.

Установка для вакуумного фильтрования включала вакуумный насос для прокачивания жидкости через картриджи. Под каждый картридж помещали стеклянный сосуд для сбора объемом 25 мл для сбора потока, выходящего из каждого картриджа.

Вакуумный насос, включенный в установку для фильтрования, включали для обеспечения давления, равного примерно 2 дюйма рт. ст. (50,8 торр).

Затем картриджи кондиционировали с использованием от 20 до 30 мл растворителя - гексана до тех пор, пока уровень гексана не достигал верхней части слоев сорбентов.

Вакуумный насос выключали и выходящий поток гексана удаляли из каждого сосуда для сбора.

Находящиеся под картриджами стеклянные сосуды заменяли и вакуумный насос включали.

Затем разбавленные образцы сырой нефти помещали в верхнюю часть картриджей. Затем каждый стеклянный сосуд промывали небольшим количеством гексана (от 0,25 до 1 мл) и гексан вместе с растворенными в нем следовыми количествами сырой нефти помещали в верхнюю часть картриджей для ТФЭ и растворитель элюировали из слоя сорбента, содержащегося в каждом картридже.

Затем каждый картридж элюировали с помощью от 20 до 25 мл дихлорметана (ДХМ) до тех пор, пока уровень ДХМ не достигал верхней части слоя сорбента.

Вакуумный насос выключали и выходящий поток ДХМ удаляли из сосудов для сбора.

Находящиеся под картриджами стеклянные сосуды объемом 25 мл заменяли и вакуумный насос включали.

Картриджи элюировали с помощью 10 мл диэтилового эфира (до тех пор пока уровень растворителя не достигал верхней части слоев сорбентов).

Вакуумный насос выключали и выходящий поток диэтилового эфира удаляли из сосудов для сбора.

Затем на чистые стеклянные сосуды для сбора объемом 25 мл наносили этикетки, их взвешивали и помещали под картриджи.

Вакуумный насос включали и каждый картридж элюировали с помощью 10 мл смеси диэтилового эфира и муравьиной кислоты (до тех пор пока уровень смеси растворителей не достигал верхней части картриджей).

Вакуумный насос выключали.

Затем сосуды (каждый содержал раствор элюированных кислот в смеси диэтилового эфира и муравьиной кислоты) извлекали из установки для вакуумного фильтрования.

Затем растворитель (элюент - смесь диэтилового эфира и муравьиной кислоты) удаляли путем выпаривания с использованием бани с гранулами (или с водой) и получали экстракт, содержащий экстрагированные органические кислоты.

После выпаривания растворителя каждый сосуд повторно взвешивали и определяли массу экстрагированных органических кислот, т.е. масса кислот = (масса сосуда для сбора + экстрагированные кислоты) - масса пустого сосуда для сбора.

Сосуды для сбора закрывали крышками и экстракты, содержащие органические кислоты, сохраняли для анализа с помощью жидкостной хроматографии - масс-спектрометрии.

Получение стандартных растворов стандартных карбоновых кислот, предназначенных для анализа с помощью жидкостной хроматографии - масс-спектрометрии.

Для получения калибровочных кривых, предназначенных для количественного определения количества органических кислот, экстрагированных из каждого образца сырой нефти, использовали стандартные карбоновые кислоты.

Получали 4 исходных раствора, представляющие собой растворы стандартных карбоновых кислот (1 мг/л) в метаноле. Эти исходные растворы являлись растворами: (а) додекановой кислоты (жирная кислота C<sub>12</sub>), (b) гексадекановой кислоты (жирная кислота C<sub>16</sub>), (с) октадекановой кислоты (жирная кислота C<sub>18</sub>) и (d) циклогексилпентановой кислоты. Для каждого исходного раствора тщательно определяли массу стандартной карбоновой кислоты и массу метанола, что позволяло точно определить концентрацию стандартной карбоновой кислоты в каждом исходном растворе. Затем разные объемные количества исходных растворов смешивали с разными объемными количествами метанола и ДХМ и получали ряд стандартных растворов (содержащих каждую из стандартных карбоновых кислот) для анализа с помощью жидкостной хроматографии - масс-спектрометрии.

Количество каждого исходного раствора и количества метанола и ДХМ, используемых для получения стандартных растворов, указаны в приведенной ниже табл. 2.

Таблица 2

## Стандартные растворы

Концентрация жирных кислот (част./млн)	Количество каждого исходного раствора (мкл)	Метанол (мкл)	ДХМ (мкл)
0,1	0,1	666,6	333
0,5	0,5	665,0	333
1,0	1,0	663,0	333
3,0	3,0	655,0	333
5,0	5,0	647,0	333
7,0	7,0	639,0	333
10,0	10,0	627,0	333

Получение образцов растворов экстрагированных кислот, предназначенных для анализа с помощью жидкостной хроматографии - масс-спектрометрии.

С помощью пипетки объемом 1000 мкл в каждый сосуд для сбора, в котором находился экстракт, содержащий экстрагированные органические кислоты, добавляли 1 мл ДХМ. С помощью пипетки объемом 100 мкл отбирали порцию полученного раствора экстрагированных органических кислот в ДХМ объемом 50 мкл и эту порцию раствора добавляли в снабженный патрубком для введения стеклянный сосуд объемом 2 мл. Затем с помощью пипетки объемом 100 мкл в стеклянный сосуд добавляли 100 мкл метанола (MeOH) и получали раствор экстрагированных органических кислот в смеси ДХМ и метанола. Затем стеклянный сосуд закрывали крышкой и раствор перемешивали, например, путем встряхивания.

Получение необязательного образца кислоты для определения степени извлечения, предназначенного для анализа с помощью жидкостной хроматографии - масс-спектрометрии.

В пустой содержащий этикетку стеклянный сосуд добавляли 5 мкл обладающего концентрацией, равной 1 мг/мл, раствора 1-адамantanкарбоновой кислоты (кислота для определения степени извлечения) в дихлорметане и объем доводили до равного 1 мл с помощью смеси ДХМ и метанола, при этом полученный раствор обладал объемным отношением ДХМ:метанол, составляющим 333:667. Затем сосуд закрывали крышкой и образец перемешивали, например, путем встряхивания.

Условия проведения жидкостной хроматографии (ЖХ).

Прибор для ЖХ-МС включал колонку для жидкостной хроматографии (ЖХ), обладающую размером 2,1×100 мм и содержащую неподвижную фазу - модифицированные октилсилилом частицы диоксида кремния, обладающие размером, равным 2,7 мкм. В колонке для ЖХ использовали приведенные ниже подвижные фазы:

подвижная фаза А: H<sub>2</sub>O:MeOH, объемное отношение 9:1 + 10 mM ацетат аммония; и

подвижная фаза В: MeOH+10 mM ацетат аммония.

Колонку для ЖХ снабжали элюентом, направляемым непосредственно к источнику ИЭР системы для масс-спектрометрии (МС). Затем выбирали начальные условия элюирования (подвижная фаза В: 80 об.%; подвижная фаза А: 20 об.%; 0,3 мл/мин.). Затем количество подвижной фазы А в течение 2 мин уменьшали до нуля, чтобы подвижная фаза представляла собой 100% подвижной фазы В.

При включенном насосе системы для ЖХ образцы экстрагированных органических кислот, образцы растворов стандартных карбоновых кислот и образцы раствора кислоты для определения степени извлечения в заранее заданном порядке вводили в колонку системы для ЖХ с использованием инжектируемого объема, равного 5 мкл. Стандартные карбоновые кислоты вводили в порядке увеличения концентрации карбоновой кислоты. Предпочтительно, если образцы анализировали трижды.

Обработка данных - стандартные карбоновые кислоты.

Рассчитывали концентрации стандартных карбоновых кислот (жирные кислоты C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub> и C<sub>18</sub> и циклогексилпентановая кислота) в каждом стандартном растворе.

Затем для каждого стандартного раствора определяли относительное содержание по находящимся на выделенных ионных хроматограммах пикам, отнесенным к четырем стандартным карбоновым кислотам.

Получали калибровочные зависимости относительного содержания, определенного по находящимся на полученных для стандартных растворов выделенных ионных хроматограммах пикам, отнесенным к стандартным карбоновым кислотам, от известных концентраций (в част./млн) карбоновых кислот в стандартном растворе. Строили четыре калибровочные зависимости (по одной для каждого стандарта стандартной карбоновой кислоты), все они являлись линейными зависимостями. Для каждого стандарта карбоновой кислоты определяли зависимости наилучшего соответствия, обладающие значениями R<sup>2</sup> (коэффициент детерминации), равными не менее 0,99. Затем для каждой калибровочной зависимости получали уравнения для зависимостей наилучшего соответствия.

Обработка данных - образцы экстрагированных органических кислот.

Определяли относительное содержание по находящимся на полученных для каждого образца раствора экстрагированных кислот выделенных ионных хроматограммах пикам, отнесенным к представителям класса карбоновых кислот, обладающим значениями ЭКДС, равными 1 (для m/z, находящегося в диапазоне от 0 до 800). Каждый образец раствора экстрагированных кислот трижды анализировали с помощью жидкостной хроматографии - масс-спектрометрии при хорошей воспроизводимости.

Обработка данных - кислота для определения степени извлечения.

Необязательно можно определить (трижды) относительное содержание по находящемуся на полученных для каждого образца раствора экстрагированных кислот (который содержит необязательную кислоту для определения степени извлечения) выделенных ионных хроматограммах пику, отнесенному к кислоте для определения степени извлечения (1-адамantanкарбоновая кислота).

Также можно определить (трижды) относительное содержание по пику, отнесенному к кислоте для определения степени извлечения (1-адамantanкарбоновая кислота), для контрольного образца кислоты для определения степени извлечения (полученного так, как описано выше). Это обеспечивает оценку количества органических кислот, экстрагированных из каждого образца сырой нефти, поскольку при экстракции 100% органических кислот из образцов сырой нефти относительное содержание 1-адамantanкарбоновой кислоты, определенное по выделенным ионным хроматограммам, полученным для образца экстракта и для контрольного образца, должно являться одинаковым.

Результаты.

Экстрагировали три разных образца сырой нефти (сырая нефть 1, 2 и 3), обладающих значениями ОКТ, приведенными в табл. 1 (при отсутствии необязательной кислоты для определения степени извлечения), и получили три разных экстракта (экстракты 1, 2 и 3). Эти экстракты получали для анализа с помощью жидкостной хроматографии - масс-спектрометрии, как это описано выше, и каждый экстракт анализировали трижды и таким образом получали 9 наборов данных. Количество (массу) карбоновых кислот  $C_{11}$ - $C_{43}$ , обладающих значением ЭКДС, равным 1, в каждом образце раствора экстрагированных кислот определяли по площади под пиками для этих кислот на выделенных ионных хроматограммах и с использованием калибровочной зависимости для стандартной жирной кислоты  $C_{18}$ . Затем из этих результатов можно было получить выраженное в мас.% количество этих соединений во всем экстракте кислот и выраженное в мас.% количество этих соединений в образце сырой нефти. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

	Масса экстракта (мг)	Полное количество сырой нефти (мас.%)	Масса соединений $C_{11}$ - $C_{43}$ , обладающих ЭКДС=1 (мкг)	Соединения $C_{11}$ - $C_{43}$ , обладающие ЭКДС=1, в экстракте кислот (мас.%)	Соединения $C_{11}$ - $C_{43}$ , обладающие ЭКДС=1, в сырой нефти (мас.%)
Экстракт 1_1	1,8	0,18%	75,49	4,19	0,0076
Экстракт 1_2			76,71	4,26	0,0077
Экстракт 1_3			72,52	4,03	0,0073
Экстракт 2_1	1,8	0,18%	75,20	4,18	0,0073
Экстракт 2_2			78,24	4,35	0,0076
Экстракт 2_3			79,19	4,40	0,0077
Экстракт 3_1	1,4	0,14%	77,65	5,55	0,0078
Экстракт 3_2			78,77	5,63	0,0079
Экстракт 3_3			76,21	5,44	0,0076

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ анализа сырой нефти, предназначенный для определения количества по меньшей мере одной органической кислоты, содержащейся в сырой нефти, включающий

экстракцию органических кислот из образца, содержащего известное количество сырой нефти, с получением экстракта, содержащего органические кислоты, и определение количества экстрагированных органических кислот, причем экстракция органических кислот из образца разбавленной сырой нефти включает:

(i) разбавление образца, содержащего известное количество сырой нефти, органическим растворителем с получением образца разбавленной сырой нефти;

(ii) пропускание образца разбавленной сырой нефти через адсорбционную колонку или картридж, содержащий слабощелочной твердофазный сорбент, для адсорбции органических кислот из образца разбавленной сырой нефти;

(iii) пропускание элюента, содержащего по меньшей мере один летучий полярный органический растворитель, обладающий более низкой температурой кипения, чем температуры кипения органических кислот, через колонку или картридж для элюирования адсорбированных органических кислот из сорбента и выведения из колонки или картриджа выходящего потока, содержащего раствор органических кислот в летучем полярном органическом растворителе; и

(iv) отделение экстракта, содержащего органические кислоты, от элюента путем выпаривания летучего полярного органического растворителя (растворителей) и определения количества экстракта;

растворение экстракта в заданном объеме по меньшей мере одного полярного растворителя с получением раствора экстрагированных органических кислот в полярном растворителе (растворителях);

введение образца, содержащего заданный объем раствора экстрагированных органических кислот в полярном растворителе (растворителях), в прибор, включающий расположенные последовательно колонку для жидкостной хроматографии (ЖХ) с обращенной фазой и масс-спектрометр (МС) (прибор для ЖХ-МС), где колонка для ЖХ с обращенной фазой содержит гидрофобный сорбент и подвижная фаза, предназначенная для колонки для ЖХ, содержит полярный органический растворитель;

разделение органических кислот в колонке для ЖХ прибора для ЖХ-МС и непрерывную подачу разделенных органических кислот, выходящих из колонки для ЖХ в МС прибора для ЖХ-МС, для ионизации органических кислот и получения хроматограммы с масс-спектроскопическими данными в динамике по времени для ионизированных органических кислот;

определение площади под пиком (пиками) на выделенной ионной хроматограмме, полученной из масс-спектроскопических данных, отнесенных к органической кислоте (кислотам);

определение количества органической кислоты (кислот) в образце раствора экстрагированных органических кислот путем сопоставления площади под пиком (пиками) на выделенной ионной хроматограмме, отнесенным к органической кислоте (кислотам), с площадью под пиком на выделенной ионной хроматограмме, отнесенным к заданному количеству стандартной органической кислоты; и

экстраполяцию от количества органической кислоты (кислот) в образце раствора экстрагированных органических кислот с получением полного количества органической кислоты (кислот) в экстракте.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что образец сырой нефти разбавляют органическим растворителем, выбранным из числа следующих: алифатические органические растворители, ароматические органические растворители, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир и галогенированные алифатические органические растворители, при отношении объема органического растворителя к объему сырой нефти, находящимся в диапазоне от 1:1 до 10:1.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что элюент, содержащий более значительную часть первого летучего полярного растворителя, выбранного из числа следующих:  $C_1$ - $C_3$  спирт и простой диэтиловый эфир, и незначительную часть второго летучего полярного органического растворителя, выбранного из группы, включающей  $C_1$ - $C_3$ -карбоновые кислоты-растворители, пропускают через колонку или картридж для ТФЭ; раствор органических кислот в элюенте извлекают из колонки или картриджа и элюент удаляют из раствора путем выпаривания и получают экстракт, содержащий органические кислоты.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что экстракт, содержащий органические кислоты, растворяют в заданном объеме смеси полярных органических растворителей, содержащей галогенированный органический растворитель и спиртовой растворитель, и получают раствор экстрагированных органических кислот в смеси полярных органических растворителей.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что подвижную фазу, содержащую по меньшей мере один полярный растворитель, пропускают через колонку для ЖХ прибора для ЖХ-МС при скорости потока, равной от 0,2 до 0,5 мл/мин.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что колонка для ЖХ содержит неподвижную фазу, включающую модифицированные алкилсилилом частицы диоксида кремния, где алкилсиллил связан с частицами диоксида кремния с помощью силильной группы и алкильная группа алкилсилсила обладает длиной цепи, составляющей от 8 до 20 атомов углерода, и что модифицированные алкилсилилом частицы диоксида кремния обладают размером частиц, находящимся в диапазоне от 1 до 10 мкм.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что МС содержит источник ионизации, выбранный из числа следующих: источник ионизации при атмосферном давлении (ИАД), источник ионизации электрораспылением в режиме отрицательных ионов (ИЭР-) или источник фотоионизации при атмосферном давлении в режиме отрицательных ионов (ФИАД-).

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что с помощью МС прибора для ЖХ-МС регистрируют значения  $m/z$ , где  $m$  обозначает массу и  $z$  обозначает заряд для органических кислот, когда они элюируются из колонки для ЖХ и ионизируются в источнике МС.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что количество органической кислоты или количество представителей класса гомологичных органических кислот в образце раствора экстрагированных органических кислот определяют с использованием калибровочной зависимости площадей под пиками на выделенных ионных хроматограммах, полученных для нескольких стандартных растворов по меньшей мере одной стандартной карбоновой кислоты, от количества по меньшей мере одной стандартной карбоновой кислоты в нескольких стандартных растворах.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что класс гомологичных органических кислот может быть выбран из числа следующих:

(а) класс гомологичных соединений общей формулы  $C_xH_yO_n$ , обладающих значением эквивалентного количества двойных связей, равным 1, 2 или 1, и 2, где  $x$  обозначает целое число, находящееся в диапазоне от 5 до 100,  $y$  обозначает целое число  $\leq 2x + 2$  и  $n$  обозначает целое число, находящееся в диапазоне от 1 до 10; или

(б) класс гомологичных соединений общей формулы  $C_xH_yO_2$ , обладающих значением эквивалентного количества двойных связей, равным 1, 2 или 1, и 2, где  $x$  и  $y$  являются такими, как определено выше.

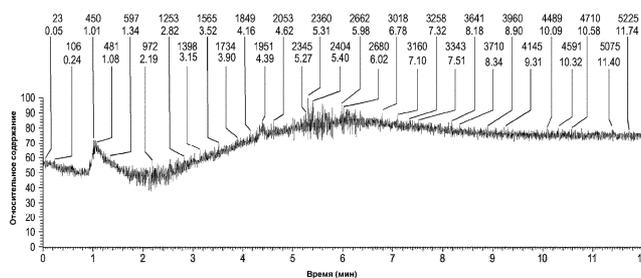
11. Способ по п.10, отличающийся тем, что определяют площади под пиками на выделенной ионной хроматограмме, отнесенными к представителям класса органических кислот, обладающим значением эквивалентного количества двойных связей, равным 1, и сопоставляют с площадью под пиком на выделенной ионной хроматограмме, полученной для обладающего заданным объемом стандартного рас-

твора, обладающего известной концентрацией одной или большего количества  $C_{10}$ - $C_{20}$  жирных кислот, обладающих значением эквивалентного количества двойных связей, равным 1; или определяют площадь под пиками на выделенной ионной хроматограмме, отнесенную к представителям класса органических кислот, обладающим значением эквивалентного количества двойных связей, равным 2, и сопоставляют с площадью под пиком на выделенной ионной хроматограмме, полученной для обладающего заданным объемом стандартного раствора, обладающего известной концентрацией циклоалкилкановой кислоты, обладающей значением эквивалентного количества двойных связей, равным 2.

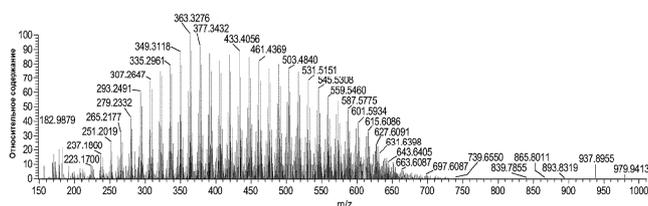
12. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что к образцу нефти добавляют известный объем стандартного раствора органической кислоты для определения степени извлечения и степень извлечения (СИ) для экстрагированных органических кислот определяют путем сопоставления площади под отнесенным к кислоте для определения степени извлечения пиком на выделенной ионной хроматограмме, полученной для раствора экстрагированных органических кислот, с площадью под отнесенным к кислоте для определения степени извлечения пиком на выделенной ионной хроматограмме, полученной для стандартного раствора кислоты для определения степени извлечения.

13. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что образцы нефти добывают с течением промежутка времени из нефтяного месторождения, в котором используют добычу нефти усовершенствованными методами, для исследования изменений количества по меньшей мере одной органической кислоты или количества представителей по меньшей мере одного класса органических кислот в образцах сырой нефти с течением времени.

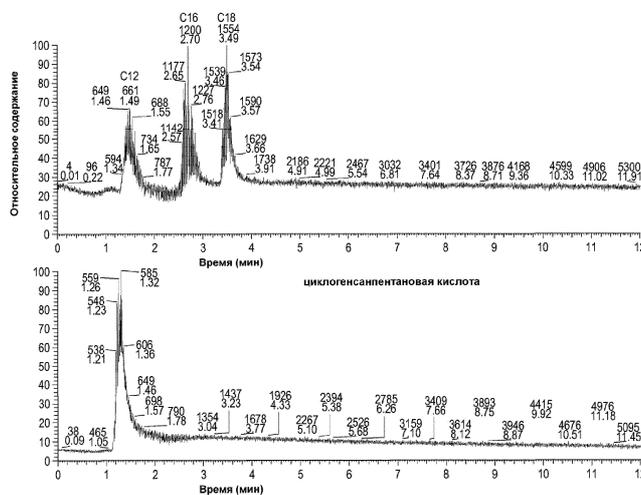
14. Способ по п.1, отличающийся тем, что слабощелочной твердый сорбент содержится в картридже для твердофазной экстракции (ТФЭ).



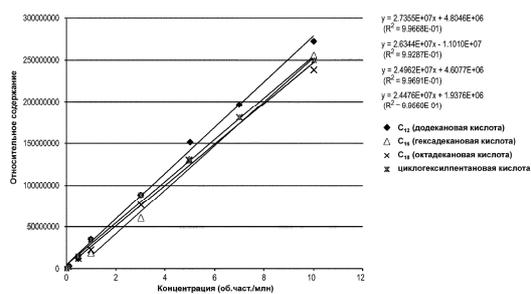
Фиг. 1



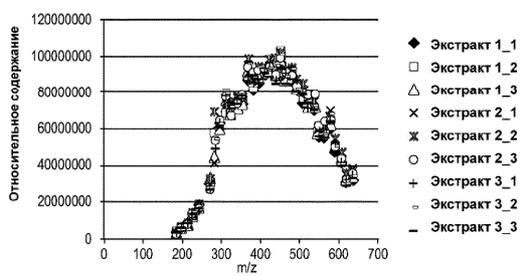
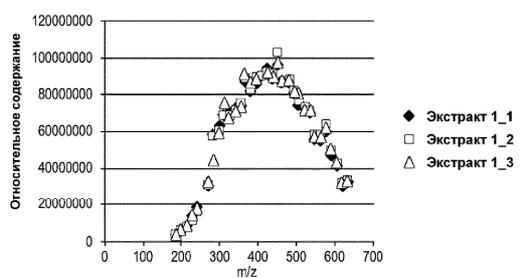
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

