ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ РФ
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА им. И.М. ГУБКИНА

КРАСЮКОВ Василий Петрович

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

553600 – Нефтегазовое дело

553609 – Физика пластовых флюидов

Диссертация на соискание ученой степени
магистра техники и технологии

Москва – 2007

Работа выполнена на кафедре физики Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина.

Научный руководитель кандидат технических наук, доцент кафедры физики РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина *Елисеев Николай Юрьевич*

Защита диссертации состоится «14» июня 2007г в 10.00 часов на заседании аттестационной комиссии кафедры «нефтегазовой и подземной гидромеханики» по защите диссертации на соискание учёной степени магистра техники и технологии при Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина по адресу: 11991, Москва, Ленинский проспект, 65

Содержание

1. Введение 4
2. Основы физико-химической механики нефтяного пласта 6
2.1. Асфальтосмолистые компоненты нефти 6
2.2. Адсорбционные процессы на границе раздела нефть – породообразующие минералы. Природа адсорбционных сил 9
2.3. Связь между молекулярной массой и коэффициентом светопоглощения асфальтенов 14
3. Фотоколориметрические методы анализа 20
3.1. Теоретические основы 21
3.2. Виды абсорбционной фотометрии 29
3.3. Фотоэлектрические фотометры 43
3.4. Источники погрешностей при фотоколориметрических измерениях 51
3.5. Фотоэлектрический колориметр КФК-2 54
4. Оценка содержания асфальтенов в нефти до и после контакта с кварцевым песком в статических условиях 60
4.1. Подготовка песка для опыта. 60
4.2. Калибровка прибора. 61
4.3. Измерения оптической плотности растворов нефти. 64
5. Оценка содержания асфальтенов в нефти до и после её фильтрации через набивную модель 67
5.1. Подготовка кварцевого песка для модели пласта. 67
5.2. Измерения светопропускания нефтяных растворов. 68
5.3. Обработка полученных данных. 70
6. Заключение 75
Список использованной литературы 76

1. Введение

Анализ лабораторных и промысловых исследований показывает, что для успешного решения задач рациональной разработки нефтяных пластов наряду с изучением геологического строения залежи, свойств пород, слагающих пласт, свойств жидкостей и газов, насыщающих пласт, особенностей законов фильтрации необходимо детальное исследование физико-химических процессов, влияющих на характер движения жидкостей в пласте.

Разрабатываемые в настоящие время, как у нас, так и за рубежом многие методы увеличения нефтеотдачи основаны на особенностях физико-механических процессов, которые наблюдаются при фильтрации жидкостей в пласте. Внедрение этих методов в технологию нефтедобычи безусловно потребует создания новых методов анализа процессов разработки нефтяных залежей.

Из [12] известно, что коэффициент извлечения нефти из пласта изменяется в пределах от 0,07 до 0,7, не превышая в среднем 0,5. Одной из основных причин столь низкого извлечения нефти из пласта следует считать молекулярно-поверхностные процессы, происходящие на границе раздела нефть — породообразующие минералы — погребенная вода. Многие исследования показали, что явления, осложняющие процессы фильтрации, тесно связаны с содержанием и свойствами в нефти поверхностно-активных компонентов. Затухание фильтрации тем больше и соответственно коэффициенты вытеснения тем меньше, чем больше в нефти поверхностно-активных веществ. Нефти различных месторождений и даже одного и того же месторождения по составу и физическим свойствам сильно различаются между собой, но всем нефтям в большей или меньшей степени присуща поверхностная активность.

Очевидно, что при перемещении нефти в пласте ряд её параметров будет претерпевать изменения. Интенсивность и абсолютная величина этих

изменений будут зависеть от многих факторов, а именно: минералогического состава пород коллекторов, формы и содержания в них погребенной воды, её минерализации, химического состава нефти и т.д.

Некоторые авторы ошибочно исходят из предположения, что при движении в пласте нефть не меняет своей характеристики. Такая ошибочная концепция явилась следствием отсутствия достаточно обоснованных физико-химических основ использования оптических методов, позволяющих решать не только отдельные геолого-промысловые задачи, но и контролировать процессы, сопровождающие перемещение нефти по пласту и ее извлечение на дневную поверхность.

2. Основы физико-химической механики нефтяного пласта

2.1. Асфальтосмолистые компоненты нефти

Асфальтосмолистые вещества являются наиболее сложными и наименее изученными компонентами нефти. Многие исследователи, констатируя увеличение поверхностной активности нефти, связывают это явление с ростом содержания асфальтенов.

Содержание смол в тяжелых нефтях достигает 40 - 50%, содержание асфальтенов может быть 10% и более.

Большую часть нефтяных смол составляют химически нейтральные вещества. В смолах сконцентрирована основная масса сернистых, кислородных и чаще всего азотистых соединений нефти. Этим объясняется довольно высокая полярность и поверхностная активность нефтяных смол. Содержание кислорода в серы, а также суммарное содержание всех гетероатомов возрастает с увеличением полярности фракций смол, полученных при хроматографическом разделении. В этой же последовательности увеличиваются кислотность, поверхностная активность, диэлектрическая проницаемость и размеры молекул.

Молекулярная масса смол колеблется от 600 до 1000. Размеры площади молекул, рассчитанные методами давления монослоя и растекания капли, составляют 0,10 -0,80 нм^2.

Асфальтены легко выделяются из нефтей осаждением их петролейным эфиром или индивидуальными парафиновыми углеводородами C_5—C_7. Это свойство асфальтенов послужило основанием для выделения их в отдельную классификационную группу.

В сложной многокомпонентной системе, какой является нефть, нет резких переходов между полициклическими углеводородами и смолами, между смолами и асфальтенами, что объясняется небольшой разницей между размерами и типами их молекул. Поэтому в определенных условиях возможен процесс перехода смол в асфальтены. При осаждении асфальтенов из нефти

более высокомолекулярные смолы, близкие по строению, тоже осаждаются в тех или иных количествах, поэтому для более надежного выделения асфальтенов их переосаждают.

Различие и сходство химического состава смол и асфальтенов, возможность образования последних из смол позволяет предполагать, что асфальтены являются продуктами конденсации смол. Молекулы асфальтенов имеют полициклическую структуру, в которой ароматические кольца расположены друг над другом (размер кольца 0,85—1,50 нм). Кольца соединены между собой парафиновыми цепочками или нафтеновыми группами. По данным рентгеноструктурного анализа можно предположить, что расстояние между трехмерными алифатическими или нафтеновыми группами составляет 0,55—0,60 нм. Толщина пачки ароматических колец равна 0,16—2,0 нм. Сравнение растворимости асфальтенов и других высококонденсированных ароматических соединений в органических растворителях позволяет сделать вывод, что ароматические структуры молекул асфальтенов содержат меньше пяти бензольных колец.

Химические структуры асфальтенов чрезвычайно разнообразны: от соединений с преобладанием алифатических элементов в молекулах до высококонденсированных ароматических систем и от чистых углеводородов до гетероциклических соединений с различными полярными группами. Поэтому асфальтены рассматривают как класс веществ, объединенных не по химической природе, а по растворимости. Учитывая, что свойства нефтевмещающих пород и компонентный состав нефти изменяются и в пределах одной залежи, а также принимая во внимание физиков химическое воздействие пластовых вод, контактирующих с нефтью, и биохимические процессы, можно предполагать, что и физико-химические свойства асфальтенов различны.

В зависимости от химического состава нефти и концентрации в ней асфальтенов они могут находиться в виде истинных или коллоидных растворов. В высоковязких нефтях асфальтены находятся в коллоидном состоянии. В этих системах асфальтены - дисперсная фаза, а углеводороды и смолы -

дисперсионная среда.

Степень дисперсности асфальтенов зависит от свойств дисперсионной среды. Радиус мицелл, определяемый по данным дифракции рентгеновских лучей в электронной микроскопии, составляет 5,0—15 нм.

Как указывает С. Р.- Сергиенко, состояние коллоидных систем (золь или гель) зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются концентрация асфальтенов, количественное соотношение углеводородов и смол, молекулярная масса и химическая природа асфальтенов. Ассоциация или агломерация их сопровождается выпадением их в виде твердого осадка.

Концентрирование асфальтенов на границе раздела нефть - порода может привести к тому, что в общем объеме нефти асфальтены будут находиться в истинном растворе, а в граничном слое — в виде коллоидного раствора. Концентрация асфальтенов, их химическая структура оказывают существенное влияние на физико-химические свойства граничного слоя и в первую очередь на его реологические свойства.

2.2. Адсорбционные процессы на границе раздела нефть – породообразующие минералы. Природа адсорбционных сил

Явления, обусловливаемые молекулярным взаимодействием, играют большую роль в условиях нефтяного пласта, высокодисперсной пористой среды с развитой поверхностью, заполненной жидкостями, которые содержат поверхностно-активные вещества. Однако механизм этих явлений не познан настолько, чтобы при разработке нефтяных месторождений их можно было учитывать количественно. Использование изученных закономерностей в технологических процессах возможно лишь тогда, когда они описаны математически, с учетом основных факторов, определяющих эти закономерности. Решить такую задачу для нефтяного пласта трудно, так как геолого-физические и минералогические характеристики пласта и свойства жидкостей и газов, насыщающих его, не постоянны. Как результат молекулярно-поверхностных эффектов на границе раздела фаз в нефтяном пласте наибольшее значение имеет процесс адсорбции активных компонентов нефти на поверхности породообразующих минералов. С этим процессом прежде всего связана гидрофобизация поверхности, а следовательно, и уменьшение нефтеотдачи пласта. Образование адсорбционного слоя ведет к построению на его основе граничного слоя нефти, вязкость которого на порядок выше вязкости нефти в объеме, а толщина в ряде случаев соизмерима с радиусом поровых каналов. В связи с этим уменьшается проницаемость и увеличиваются микро- и макронеоднородности коллектора.

Процесс адсорбции может проходить как в статических, так и в динамических условиях.

Адсорбцию на поверхностях твердых тел обычно классифицируют по характеру сил, связывающих адсорбируемые молекулы с поверхностными атомами твердого тела. Существуют два вида адсорбции: физическая и химическая (хемосорбция).

При физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность и удерживаются на поверхности адсорбента Ван-дер-Ваальсовыми силами. Попадая на поверхность адсорбента, молекула адсорбата удерживается силовым полем поверхности в течение некоторого времени, а затем десорбируется. В начальной период скорость адсорбции намного превышает скорость десорбции, но постепенно эта разница уменьшается, скорости выравниваются, т.е. наступает адсорбционное равновесие, и молекулы адсорбата образуют на поверхности адсорбента адсорбционный слой. При этом свободная энергия поверхности (ΔF) уменьшается. Адсорбированные молекулы имеют две степени свободы, т.е. могут перемещаться вдоль поверхности адсорбента. До адсорбции эти же молекулы имели три степени свободы.

При хемосорбции молекулы адсорбата образуют поверхностное химическое соединение с адсорбентом и связь осуществляется ковалентными силами.

В реальных условиях происходит смешанная адсорбция.

При потере молекулами в процессе адсорбции свободы перемещения уменьшаются энтропия ΔS и энтальпия ΔH, отрицательное значение которой подтверждается уравнением $\Delta H=\Delta F+T\Delta S$, так как ΔF и ΔS отрицательны. Таким образом, все адсорбционные процессы экзотермические.

Уменьшение энтальпии называется теплотой адсорбции. Теплота физической адсорбции соизмерима с теплотой конденсации и составляет для простых молекул 1—5 и для больших молекул 10—20 ккал/моль. Теплота хемосорбции составляет 10— 100 ккал/моль.

Физическая адсорбция и хемосорбция различаются прочностью связи между адсорбируемым веществом и адсорбентом, обратимостью физической и необратимостью химической адсорбции. Неспецифичность физической адсорбции обусловлена тем, что при достаточно низких температурах любые газы адсорбируются на любых поверхностях. Хемосорбция же наблюдается только при химическом родстве адсорбента и адсорбата. Физическая адсорбция происходит почти мгновенно, как только молекулы адсорбата приблизятся к

поверхности адсорбента, если она не осложняется побочными процессами (медленной диффузией адсорбата к поверхности или медленным его проникновением в поры адсорбента). Скорость химической адсорбции возрастает с ростом температуры так же, как и скорости химической реакции. При хемосорбции может образоваться только мономолекулярный адсорбционный слой, при физической адсорбции - как мономолекулярный, так и полимолекулярный и даже мультимолекулярный слои.

При физической адсорбции силы, возникающие между молекулами адсорбента и адсорбата, имеют электрическую природу, зависят от расстояния r между молекулами и складываются из трех составляющих: ориентационного $U_{ор}$, индукционного $U_{инд}$, дисперсионного $U_{дисп}$, а также сил отталкивания между заполненными электронными оболочками атомов молекул. Все три составляющие сил притяжения в первом приближении пропорциональны r^{-6}. Полный потенциал ван-дер-ваальсовых сил:

$$U = U_{ор} + U_{инд} + U_{дисп}.$$

Ориентационное и индукционное взаимодействия представляют собой электростатическую компоненту адсорбционных сил. Ориентационное взаимодействие играет основную роль для нейтральных молекул. В простейшем случае при достаточно больших температурах и значительном разрежении:

$$U_{ор} = -\frac{2m_1^2 m_2^2}{3KTr^6}$$

где m_1 и m_2 — дипольные моменты молекул; K — постоянная Больцмана; T—абсолютная температура; r — расстояние между молекулами.

При индукционном взаимодействии между молекулой с жестким диполем m_1 и молекулой с индуцированным диполем m_2, зависящим от поляризуемости α_2, возникает взаимодействие с энергией

$$U_{инд} = \frac{m_1^2 \alpha_2}{r^3}$$

Энергия индукционного взаимодействия, в отличие от ориентационного, обусловлена поляризацией смещения и не зависит от температуры.

Энергию притяжения неполярных молекул можно частично объяснить наличием в них отличных от нуля квадрупольного и мультипольного моментов. Однако основную роль здесь играют так называемые дисперсионные силы, теория которых разработана Ф. Лондоном в 1928 г. Эти силы, присущие как полярным, так и неполярным молекулам; имеют квантово-механический характер. Дисперсионные силы действуют между молекулами, не обладающими ни дипольным, ни квадрупольным, ни мультйпольным моментами, и не зависят от температуры.

Дисперсионное притяжение — это электрическое взаимодействие между мгновенными диполями, переменными по величине и направлению, возникающими вследствие движения электронов в атомах, независимо от наличия у них постоянного дипольного момента. Дисперсионные силы в квантовой механике рассчитывают по теории возмущений. По Ф. Лондону, природа этих сил та же, что и природа энергии ионизации, которая, как известно, пропорциональна квадрату поляризуемости α^2. При этом рассматривают вместо реальных молекул два квазиупругих осциллятора — диполя. Для энергии дисперсионного взаимодействия получено приближенное выражение:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2r^6}\frac{\alpha_1\alpha_2 I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

где α_1 и α_2 — поляризуемости молекул адсорбента и адсорбата; I_1 и I_2 — их энергия ионизации; r — расстояние между молекулами.

Таким образом, дисперсионное взаимодействие обусловлено возбужденным состоянием молекул: при виртуальных переходах возникают ненулевые переходные дипольные моменты. При взаимодействии двух сближающихся молекул уменьшается полная энергия этой системы, т.е. дисперсионные силы являются силами притяжения.

Эти три составляющие силы притяжения по-разному влияют на полную энергию притяжения. Наименьшее значение имеет индукционное взаимодействие. Ориентационное и дисперсионное взаимодействия зависят от

природы молекул: чем полярнее молекула, тем больше ориентационное взаимодействие (табл 1.).

Таблица 1. Величины $U_{ор}$ $U_{инд}$ $U_{дисп}$, эрг/см^6, между одинаковыми молекулами

Молекулы	$U_{ор} \cdot r^6 \times 10^{-60}$	$U_{инд} \cdot r^6 \times 10^{-60}$	$U_{дисп} \cdot r^6 \times 10^{-60}$
Co	0,0034	0,057	67,5
HI	0,35	1,68	388
HBr	6,20	4,05	176
HCl	18,60	5,4	105
NH_3	84,00	10,00	93
H_2O	190,00	10,00	74,7

Дисперсионные силы аддитивны. Это объясняется тем, что на больших расстояниях между молекулами валентные силы, вычисленные из первого приближения теории возмущений, очень малы. При втором приближении определяется деформация электронных оболочек атома, так как энергия валентных связей убывает с ростом *r* пропорционально $e^{-\frac{2r}{\alpha}}$ (α — радиус первой орбиты Бора), тогда как поправки к энергии взаимодействия во втором приближении убывают как $1/r^6$. При больших расстояниях r между молекулами второе приближение становится больше первого.

Электрическая компонента адсорбции имеет наибольшую величину на пиках, углах, ребрах поверхности адсорбента; дисперсионная же компонента максимальна в щелях, порах.

Строгий теоретический расчет адсорбционного потенциала проведен лишь для простых систем, например, адсорбции аргона кубической решеткой. Для сложных систем такой расчет весьма трудоемок, а иногда и невозомжен без проведения опыта.

2.3. Связь между молекулярной массой и коэффициентом светопоглощения асфальтенов

Основным параметром, характеризующим физические свойства асфальтенов, является их молекулярная масса. Однако существующие методы определения ее трудоемки и связаны со значительными погрешностями. При этом следует учитывать, что и методика подготовки асфальтенов и процесс определения их молекулярной массы значительно влияют на получаемую величину и потому в величинах молекулярной массы асфальтенов, определенных разными исследователями [18], имеются значительные расхождения .

Таблица 2: Молекулярные массы асфальтенов, определенные различными методами

Метод определения	Молекулярная масса	Исследователь
Вискозиметрический (разбавленные растворы бензола)	700—800	Эккерт и Уитмен
То же	1800	Макк
Криоскопический:		
в нафталине	1660	Хиллмен и Барнетт
в бензоле	2400	То же
в камфоре	2219—5600	Катц
в бензоле	4300—5600	»
»	5000—6000	Саханов и Васильев
Мономолекулярной пленки	80 000—140 000	Пфайффер и Саал

Также обнаруживаются большие расхождения при определении различными методами молекулярной массы асфальтенов, выделенных из одного исходного продукта (таблица 3).

Таблица 3: Молекулярная масса асфальтенов, выделенных из венесуэльского битума, определенная различными методами.

Растворитель	Молекулярная масса, определенная			
	по понижению температуры замерзания	по понижению давления паров	по остаточному давлению	по пленкам на воде
Бензол	2000—4000	12 000	82 000	50 000—100 000
Сероуглерод	—	13 000—22 000	—	—
Нитробензол	800	—	—	—
Камфора	600	—	—	—

Приведенные данные показывают, что использование величины

молекулярной массы асфальтенов при существующих методах ее определения не может быть приемлемым для выявления закономерностей, на основе которых разрабатывают рациональные технологические схемы добычи нефти. Поэтому необходимо найти другой параметр, характеризующий физико-химические свойства асфальтенов.

Таким параметром может служить цветность, поскольку она в определенной мере отражает химическую структуру молекулы.

Исходя из изложенного, было предложено использовать для характеристики асфальтенов их коэффициент светопоглощения $K_{сп.а.}$. Он имеет большой диапазон изменения в пределах залежи и характеризуется быстротой, точностью и воспроизводимостью определений. Так, различие значений $K_{сп.а}$. Для асфальтенов, извлеченных из нефтей Арланского месторождения, достигало 2000—2500 ед. Такая же вариация его значений наблюдалась для асфальтенов, извлеченнных из нефтей Манчаровского, Туймазинского и Шкапоеского месторождений. При этом абсолютная погрешность в определении $K_{сп.а}$ составляет ±5 ед.

Коэффициент светопоглощения асфальтенов определяется их природой. Поэтому естественно предположить существование связи между коэффициентом светопоглощения асфальтенов и другими их свойствами. Для проверки этого были измерены коэффициенты светопоглощения и молекулярные массы асфальтенов нефтей различных месторождений.

Так как условия сушки оказывают существенное влияние на величину молекулярной массы асфальтенов, возникла необходимость проверить влияние этих условий на коэффициент светопоглощения асфальтенов и определить условия, при которых сушка их не вызывает изменения этого коэффициента. Оптимальными оказались условия, при которых проводились нижеописываемые эксперименты. Дважды переосажденные асфальтены растворяли и 100 мл бензола и определяли оптическую плотность раствора. Затем растворитель отгоняли в токе азота и асфальтены подвергали вакуумной сушке при температуре 50° С. Высушенные асфальтены вновь растворяли в

таком же объеме бензола и определяли оптическую плотность раствора. Операцию повторяли пять раз. Сопоставление значений оптических плотностей до и после сушки показало их полное совпадение. Таким образом, разделение асфальтенов указанным способом не оказывает влияния на величину коэффициента светопоглощения. Определение его проводят с высокой степенью точности, оно менее трудоемко и более объективно, чем определение молекулярной массы.

Для выяснения взаимосвязи между коэффициентом светопоглощения и молекулярной массой асфальтенов были определены молекулярные массы и молярные коэффициенты светопоглощения асфальтенов — $K_{сп.а}$, выделенных из нефтей разных скважин.

Арланской и Новохазинской площадей Арланского месторождения, Манчаровской площади Манчаровского месторождения и Щкаповского месторождения (таблица 4).

Таблица 4: Молекулярные массы и Коэффициенты светопоглощения асфальтенов, выделенных из различных нефтей

Номер скважины	Молекулярная масса	Молярный коэффициент светопоглощения	Коэффициент светопоглощения
Арланское месторождение. Новохазинская площадь			
297	$2,4 \cdot 10^3$	$23,6 \cdot 10^3$	9845
327	$1,8 \cdot 10^3$	$16,4 \cdot 10^3$	9120
3329	$2,5 \cdot 10^3$	$24,8 \cdot 10^3$	9840
3300	$2,4 \cdot 10^3$	$22,9 \cdot 10^3$	9549
3504	$2,1 \cdot 10^3$	$20,6 \cdot 10^3$	9810
3509	$3,43 \cdot 10^3$	$23,1 \cdot 10^3$	9600
3512	$2,1 \cdot 10^3$	$18,9 \cdot 10^3$	9020
3513	$2,19 \cdot 10^3$	$20,6 \cdot 10^3$	9500
3516	$2,3 \cdot 10^3$	$22,2 \cdot 10^3$	9680
Арланское месторождение, Арланская площадь			
20	$2,8 \cdot 10^3$	$30,3 \cdot 10^3$	10810
297	$2,3 \cdot 10^3$	$23,2 \cdot 10^3$	9850
42	$2,18 \cdot 10^3$	$21,0 \cdot 10^3$	9636
290	$1,6 \cdot 10^3$	$13,5 \cdot 10^3$	8340
538	$1,35 \cdot 10^3$	$11,5 \cdot 10^3$	8500
Манчаровское месторождение, Манчаровская площадь			
86	$1,79 \cdot 10^3$	$16,7 \cdot 10^3$	9300
101	$1,80 \cdot 10^3$	$16,3 \cdot 10^3$	9050
92	$2,2 \cdot 10^3$	$19,8 \cdot 10^3$	9000
199	$2,4 \cdot 10^3$	$22,6 \cdot 10^3$	9400
103	$3,45 \cdot 10^3$	$24,7 \cdot 10^3$	9945
Шкаповское месторождение			
313	$1,8 \cdot 10^3$	$16,0 \cdot 10^3$	8900

Молекулярные массы асфальтенов определяли криоскопическим методом. В качестве растворителя использовали дважды сублимированный нафталин с температурой плавления 80,2°С. Концентрация растворов асфальтенов не превышала 2%, что исключало возможность ассоциации их молекул.

Для определения коэффициентов светопоглощения асфальтенов измеряли оптическую плотность бензольных растворов на фотоколориметре ФЭК-56. При измерений использовали зеленый светофильтр.

Коэффициент светопоглощения рассчитывали по формуле:

$$K_{\text{сп.а}} = \frac{D}{0,4343Cl}$$

где D — оптическая плотность растворов асфальтенов, равная $\lg J_o/J$; J_o, J - соответственно интенсивности падающего света и света, прошедшего сквозь однородную поглощающую среду; C - концентрация асфальтенов, г/см^3 растворителя; l — ширина кюветы, см;

Молярный коэффициент светопоглощения вычисляют по формуле:

$$K'_{\text{сп.а}} = \frac{K_{\text{сп.а}} M}{1000}$$

где M - молярная масса асфальтенов.

Для определения молярного коэффициента светопоглощения необходимо знать величину молекулярной массы, трудности, связанные с определением ее, делают неудобным использование величины молярного коэффициента светопоглощения.

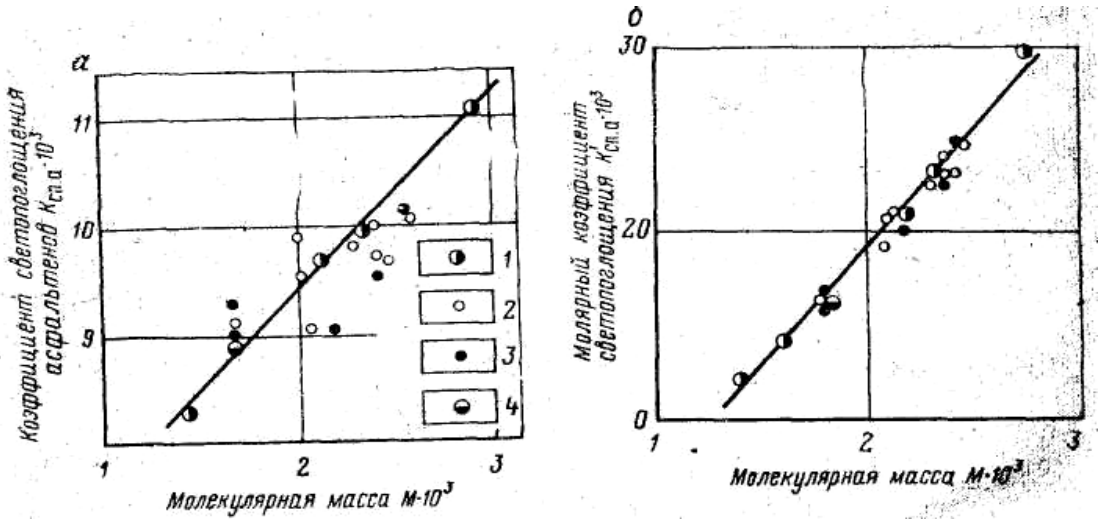


Рис 1. Зависимость коэффициента светопоглощения (а) и молярного коэффициента светопоглощения (б) асфальтенов от их молекулярной массы из нефтей различных месторождений.

1 - Арланское (Арланская площадь); 2 - Арланское (Новохазинская площадь); 3 — Манчаровское (Манчаровская площадь); 4 — Шкаповское.

В настоящее время для исследования нефтей и их асфальтосмолистых компонентов широко используют значения коэффициентов, светопоглощения нефти $K_{сп.н}$ и асфальтенов $K_{сп.а}$. Эти коэффициенты являются контрольными параметрами, позволяющими судить о свойствах и содержании асфальтосмолистых компонентов в нефтях.

Из рисунка 1, а следует, что величины $K_{сп.а}$ растут с увеличением молекулярной массы асфальтенов, а на рисунке, б видно, что между молярным коэффициентом светопоглощения и молекулярными массами существует четко выраженная зависимость (коэффициент корреляции равен 0,98). Уравнение регрессии $K_{сп.а}$ по молекулярной массе имеет вид:

$$K'_{сп.а} = 12{,}1M$$

Уравнение регрессии М по $K_{сп.а}$ следующее:

$$M = 0{,}08K'_{сп.а}$$

Коэффициент корреляции связи между $K_{сп.а}$ и молекулярной массой равен 0,88. Это свидетельствует о наличии тесной связи между $K_{сп.а}$ и M:

$$K_{сп.а} = 1{,}36M$$
$$M = 0{,}58K_{сп.а}$$

Относительная ошибка при определении $K_{сп.а}$ по найденному уравнению регрессии не превышает 5%.

Таким образом, показано наличие тесной корреляционной связи между коэффициентом светопоглощения асфальтенов и их молекулярной массой. Использование коэффициента светопоглощения для характеристики асфальтенов является в той же мере правомерным, как и использование величины молекулярной массы. Следовательно, о величинах молекулярной массы асфальтенов можно судить по их коэффициенту светопоглощения.

3. Фотоколориметрические методы анализа

Замечено, что свойства нефти, даже если она находится в покое, изменяются во времени и сильно зависят от внешних условий. Иногда в результате небольшого изменения внешних факторов, например, температуры или состава, свойства нефти меняются резко. Поэтому для изучения внутренней структуры и состава нефти больше подходят методы, которые не вносят в исследуемую среду дополнительные возмущения. Для этих целей подходят оптические методы. Считается, что на свойства изучаемых веществ они влияют не сильно.

Оптические методы анализа основаны на зависимости какого-либо оптического свойства от состава системы.

Оптические свойства различаются по взаимодействию электромагнитных световых волн с частицами раствора.

Фотоколориметрия – оптический метод исследования, основанный на зависимости величины, характеризующей светопоглощение монохроматического света от концентрации определяемого вещества в растворе.

Мы использовали этот метод, потому что в фотоколориметрии используется видимый свет, что дает возможность анализировать окрашенные растворы. Достоинством метода является также простота выполнения анализа при достаточной точности определений. Для проведения анализа колориметрическим методом требуется значительно меньше времени, чем для проведения анализа химическими методами. При колориметрии часто не нужно предварительно выделять определяемое вещество из смеси. Благодаря этому колориметрический анализ получил широкое распространение

3.1. Теоретические основы

Основные законы поглощения света. Прохождение пучка излучения через раствор, находящийся в кювете, сопровождается следующими явлениями: часть излучения теряется на отражение от поверхностей кюветы; часть рассеивается твердыми частицами, если они присутствуют в растворе; часть поглощается молекулами растворенного вещества, а остальная часть излучения проходит через раствор в кювету[13] (рис. 2). Этот процесс можно представить в виде уравнения

$$P_0 = P_1 + P_2 + P_3 + P_4, \qquad (1)$$

где P_0 — интенсивность падающего излучения; P_1 — то же отражеиного излучения; P_2 — то же рассеянного излучения; P_3 — количество поглощенного излучения; P_4 — интенсивность прошедшего через окрашенный раствор излучения.

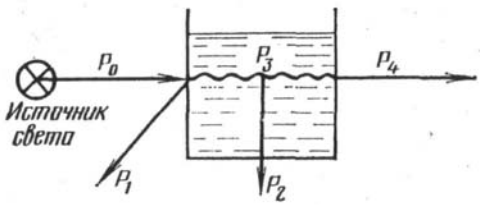


Рис. 2. Схема прохождения излучения через раствор.

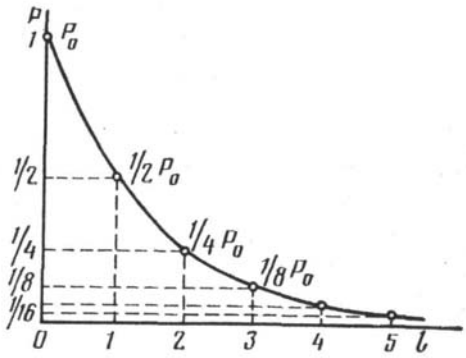


Рис. 3. Графическое изображение закона Бугера-Ламберта-Бера: *P – интенсивность излучения; l – толщина поглощающего слоя (в условных единицах)*

Поскольку при фотометрических анализах одной и той же серии пользуются одной и той же кюветой, ошибки на потерю излучения от отражения (P_1) исключаются. Интенсивность рассеянного излучения (P_2), поддающаяся прямому измерению, для оптически однородной среды практически сводится к нулю и при массовых колориметрических анализах в расчет не принимается. Поглощенное системой излучение (P_3)

непосредственному измерению не поддается, а интенсивность излучения, вышедшего из кюветы (P_4), может быть непосредственно измерена. В результате, исключая из уравнения (1) величины P_1 и P_2, можно составить упрощенное уравнение

$$P_0 = P_3 + P_4 . \qquad (2)$$

В этом уравнении величины P_0 и P_4 могут быть найдены экспериментально путем измерения интенсивности излучения, падающего на кювету, и интенсивности излучения, вышедшего из кюветы. По разности определяют количество излучения, поглощенного раствором.

Поглощение излучения средой подчиняется закону Бугера—Ламберта, выражающему зависимость поглощения излучения от толщины поглощающего слоя, он формулируется следующим образом: *слои вещества одинаковой толщины всегда поглощают одну и ту же долю падающего на них излучения.* Поясним этот закон на примере (рис. 3).

Обозначив интенсивность излучения, падающего на тело, P_0, предположим, что излучение, проходя через первый слой, в результате поглощения теряет половину своей интенсивности. Тогда при выходе из этого слоя интенсивность излучения будет равна ½ P_0. Если толщина слоя равна двум условным единицам, то излучение, проходя через второй слой, потеряет вновь половину своей интенсивности, т. е. ½ от $P_0/2$. Всего, таким образом, будет поглощено ¾ P_0, и из второго слоя выйдет излучение, интенсивность которого составит ¼ P_0. По выходе из третьего слоя интенсивность его уже будет равна ⅛ P_0, из четвертого— 1/16 P_0 и т. д.

Если нанести на график (см. рис. 3) точки, соответствующие интенсивности излучения, прошедшего через один элементарный слой, затем два, три слоя и т. д., и соединить эти точки плавной кривой, получим графическое изображение убывающей показательной функции. Математически эту функцию можно записать в виде уравнения

$$P = P_0 \cdot e^{-kx}, \quad (3)$$

при переходе от натуральных логарифмов к десятичным

$$P = P_0 a \cdot 10^{-kx}, \quad (4)$$

где P_0 — интенсивность падающего излучения; P — интенсивность излучения после его прохождения через слой вещества толщиной x; $к$ ~ коэффициент поглощения; 10 — основание десятичных логарифмов; а —коэффициент перевода натуральных логарифмов в десятичные.

Коэффициент поглощения $к$ — величина, характеризующая поглощающую способность вещества; она не зависит, как это видно из уравнения, от абсолютной интенсивности света, но определяется природой вещества и длиной волны падающего излучения.

На основании закона Бугера—Ламберта можно сделать два вывода.

Во-первых, интенсивность излучения, прошедшего через слой, уменьшается в геометрической прогрессии, если толщина слоя увеличивается в арифметической прогрессии.

Во-вторых, отношение интенсивности излучения, прошедшего через слой, к интенсивности падающего излучения не зависит от абсолютной интенсивности излучения.

Бер, изучая приложимость закона Бугера—Ламберта к растворам, установил, что коэффициент поглощения пропорционален концентрации поглощающего вещества, т. е.:

$$k = \varepsilon C, \quad (5)$$

где С — концентрация вещества в растворе; ε — новый коэффициент, не зависящий от концентрации.

Если C выражена в молях на литр, то ε называется молярным коэффициентом поглощения. Этот коэффициент зависит от природы растворенного вещества, длины волны падающего излучения и температуры.

Объединив законы Бугера—Ламберта и Бера и пренебрегая величиной переводного коэффициента а в уравнении (4), получим основной закон фотоколориметрии, математически выражаемый уравнением

$$P = P_0 a \cdot 10^{-\varepsilon Cx}. \qquad (6)$$

Из уравнения путем математического преобразования можно вывести значения εCx:

$$P / P_0 = 10^{-\varepsilon Cx} = 1/10^{\varepsilon Cx}, P_0 / P = 10^{\varepsilon Cx}, \lg P_0 / P = \varepsilon Cx = A. \qquad (7)$$

Величина A носит название *поглощение* (синонимы — *абсорбция света, оптическая плотность)*, ее вычисляют путем логарифмирования экспериментально найденных величин P_o и P.

Величина P/P_0 получила название *пропускание* (синоним — *прозрачность),* выражают ее обычно в процентах и обозначают буквой *T:*

$$P / P_0 \cdot 100 = T$$

Из уравнения $A=\varepsilon Cx$ следует, что поглощение прямо пропорционально концентрации вещества в растворе.

Если на графике изобразить зависимость поглощения (A) от концентрации (C), откладывая на оси абсцисс концентрации, а на оси ординат поглощение, получим прямую линию. Наклон этой прямой обусловлен коэффициентом поглощения (ε) исследуемого раствора. Прямолинейная зависимость A от C служит доказательством приложимости закона Бугера—Ламберта— Бера (БЛБ) к исследуемому раствору. Так как для целого ряда растворов наблюдается отклонение от этого закона, то и график указанной зависимости в этих случаях не будет прямолинейным.

При помощи закона Бугера—Ламберта—Бера (БЛБ) можно объяснить абсорбционные свойства только разбавленных растворов. При высоких их концентрациях (обычно>0,01 М) среднее расстояние между частицами поглощающего вещества уменьшается до такой степени, что каждая частица влияет на распределение заряда соседних частиц. Такое взаимодействие, в свою очередь, может изменить способность частиц поглощать излучение

данной длины волны. Поскольку степень взаимодействия зависит от концентрации, наблюдается отклонение от линейной зависимости между концентрацией и поглощением *(A)*.

Отклонения от закона возникают также вследствие зависимости величины коэффициента ε от значения коэффициента преломления раствора n. Так, если изменение концентрации раствора приводит к значительному изменению коэффициента его преломления, наблюдается нарушение закона. Как правило, при концентрациях менее 0,01 М отклонение от закона БЛБ будет несущественно.

Возможны и химические причины отклонений. Так, кажущиеся отклонения от закона БЛБ часто возникают из-за ассоциации и диссоциации молекул или вследствие взаимодействия поглощающего вещества с растворителем. Классическим примером этого служит незабуферированный раствор бихромата калия, в котором существует следующее равновесие:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2HCrO_4 \leftrightarrow 2H^+ + 2CrO_4^{2-}.$$

При большинстве длин волн молярные коэффициенты поглощения бихромат-иона и двух ионных форм хромата довольно сильно различаются. Поэтому общее поглощение какого-либо раствора зависит от соотношения концентраций димерной и мономерной форм, которое меняется при разбавлении, вызывая заметное отклонение от линейной зависимости между оптической плотностью и общей концентрацией хрома. Тем не менее оптическая плотность, обусловленная бихромат-ионом, остается пропорциональной их молярной концентрации; то же справедливо для хромат-иона. Этот факт легко продемонстрировать, измеряя поглощение сильно кислого или сильно щелочного раствора, где доминирует та или иная форма. Следовательно, отклонения этой системы от закона скорее кажущиеся, чем истинные, поскольку они возникают в результате смещения химического равновесия. Подобные отклонения можно предсказать, зная константы равновесия реакций и молярные коэффициенты поглощения бихромат- и

хромат-ионов.

Возможны и инструментальные причины отклонений. Строгое подчинение поглощающей системы закону БЛБ наблюдается лишь при использовании монохроматичного излучения, что служит еще одним доказательством ограниченности закона. На практике для абсорбционных измерений редко удается получить истинно монохроматичное излучение, а немонохроматичность потока может привести к отклонениям от закона БЛБ.

Отклонения от закона, вызванные немонохроматичностью светового потока, несущественны при условии, что используют излучение, не охватывающее ту область спектра, в которой наблюдается резкое изменение поглощения при изменении длины волны (рис. 4). В области спектра *2* наблюдаются небольшие отклонения, поскольку *ε* меняется здесь незначительно, в области спектра *1* отклонения заметны, так как *ε* претерпевает в ней значительные изменения.

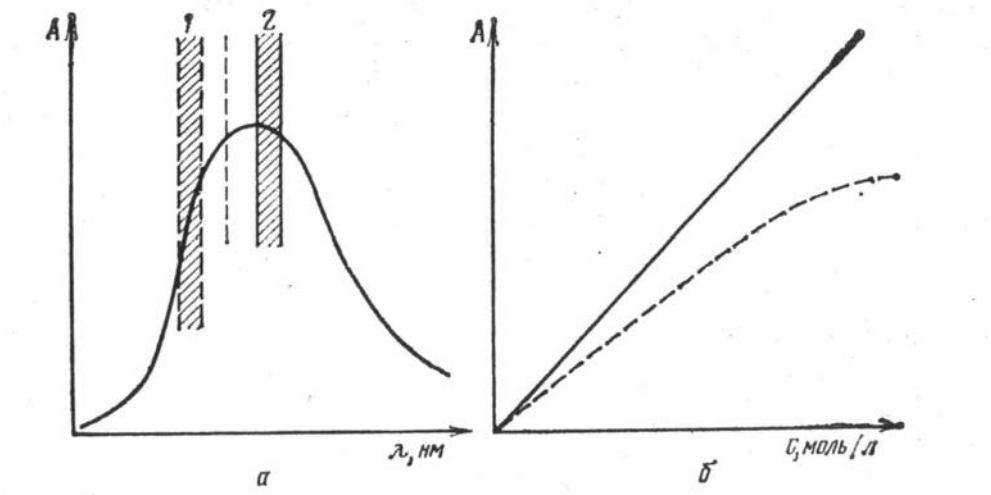


Рис. 4. Влияние немонохроматичности излучения на соответствие закону Бера зависимости от концентрации:

а – влияние длины волны излучения (λ) на поглощение (А); б – то же концентрации (С) на поглощение в разных областях спектра; 1 – область спектра с резким изменением поглощения; 2 – то же со слабым изменением поглощения.

Спектры поглощения. Соотношение между поглощением и частотой или длиной волны излучения часто служит характеристикой химических

соединений. Графическое изображение этого соотношения называют спектром поглощения. На таком графике значения частот, волновых чисел или длин волн обычно откладывают по оси абсцисс. На оси ординат, как правило, откладывают значения пропускания (или относительного пропускания, в %), оптической плотности или логарифма оптической плотности.

В физической химии обычно на оси абсцисс откладывают частоту или волновое число, поскольку между этими функциями и энергией излучения существует линейная зависимость. При химических анализах, наоборот, для характеристики спектров видимой и ультрафиолетовой областей откладывают на этой оси значения длины волны, выраженной в нанометрах (нм).

На рисунке 5 приведены три способа представления спектров трех растворов перманганата калия с различной концентрацией. В том случае, когда на оси ординат откладывают значения поглощения (оптической плотности), наблюдается максимальная разница в спектрах областей с высоким поглощением (0,8...1,3) и низким пропусканием (<20%). На графике зависимости пропускания от длины волны излучения, наоборот, спектры наиболее значительно различаются в интервале 20...60%. Детали спектра сглаживаются на графике логарифмической зависимости. Последний способ изображения удобен при сравнении поглощения растворов с разной концентрацией, так как графики их располагаются на равном расстоянии по оси ординат независимо от длины волны.

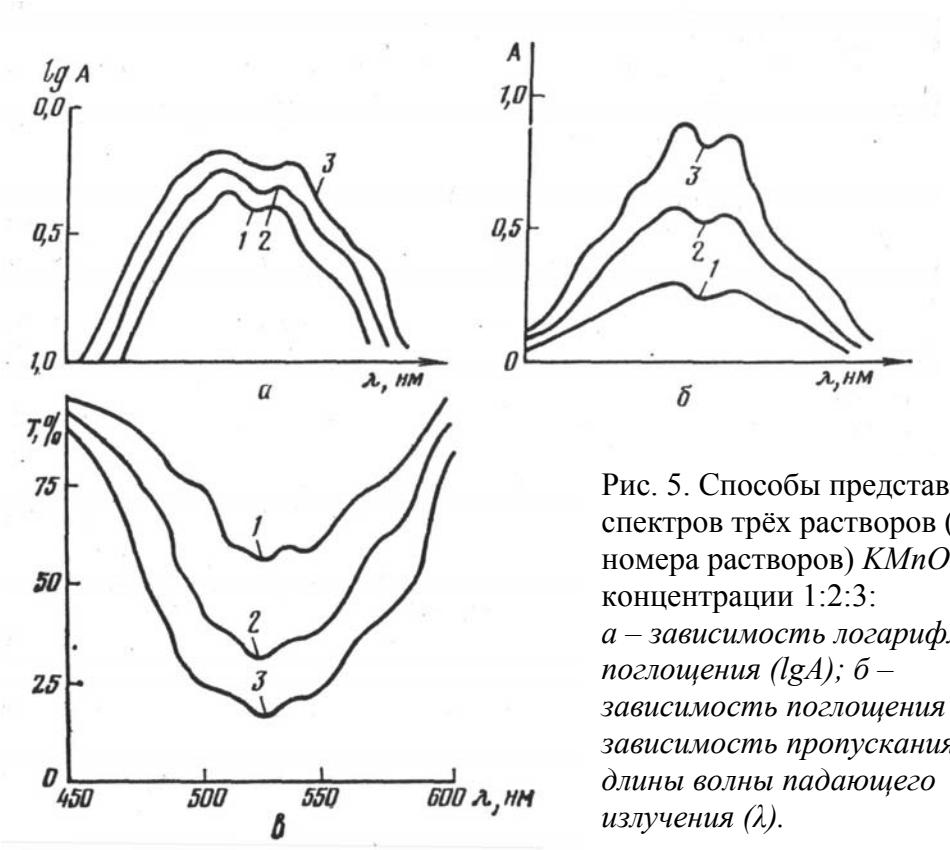


Рис. 5. Способы представления спектров трёх растворов (1, 2, 3 – номера растворов) $KMnO_4$ при их концентрации 1:2:3:
а – зависимость логарифма поглощения (lgA); б – зависимость поглощения (A) и в – зависимость пропускания от длины волны падающего излучения (λ).

3.2. Виды абсорбционной фотометрии

Для изучения концентраций растворов в практической работе агрохимика широко используют визуальную и фотоэлектрическую колориметрию.

Прежде чем приступить к освоению колориметрического метода определения того или иного вещества или иона, изучают ряд факторов, определяющих чувствительность и точность метода:

-границы подчинения закону Бера;

-чувствительность и воспроизводимость метода в различных областях концентрации (наиболее объективной и количественной оценкой чувствительности колориметрического метода следует считать молярный коэффициент поглощения, величина которого показывает, насколько чувствительна данная колориметрическая реакция);

-время достижения максимума интенсивности окраски раствора;

-степень устойчивости окраски во времени;

-зависимость интенсивности и устойчивости окраски от наличия посторонних ионов;

-зависимость интенсивности окраски от температуры;

-специфичность колориметрической реакции;

-характер спектрофотометрической кривой исследуемого раствора.

Визуальная колориметрия. В визуальной колориметрии используют различные методы исследований.

Метод стандартных серий. Готовят несколько растворов, содержащих исследуемое вещество в возрастающей концентрации. Помещают их в пробирки одинакового диаметра. Исследуемый раствор наливают в пробирку такого же диаметра и сравнивают его окраску с окраской серии стандартов. Исследуемая концентрация равна концентрации того стандартного раствора, окраска которого совпадает с окраской исследуемого.

Метод прост, обычно его применяют при полевых анализах, когда нет

возможности пользоваться более сложными приборами. Положительная сторона метода заключается в том, что он не требует строгого подчинения исследуемого раствора закону Бера. Интервал концентраций исследуемых растворов при методе стандартных серий ограничен способностью глаза различать разницу в интенсивности окраски растворов.

Если стандартные растворы склонны к изменению окраски с течением времени, применяют имитирующие растворы, составленные из веществ, не меняющих свою окраску. К таким соединениям относят: $FeC1_3$, подкисленный соляной кислотой; K_2CrO_4; $CoCl_2$; $CuSO_4$; $K_2Cr_2O_7$; пикриновую кислоту и др.

В агрохимической практике метод стандартных серий широко используется для экспресс-диагностики содержания в тканях растений питательных элементов. Например, наборы цветных стандартных шкал входят в комплект полевого портативного прибора ОП-2 («Церлинг»).

Метод колориметрического титрования. Интенсивность окраски отмеренного объема анализируемого раствора сравнивают с окраской того же объема воды, к которой из бюретки приливают эталонный окрашенный раствор до уравнивания окрасок в обоих сосудах. Чтобы во время анализа не нарушалось равенство объемов анализируемого и сравниваемого растворов, к анализируемому постоянно приливают столько же воды, сколько израсходовано эталонного раствора, приливаемого в сосуд с водой.

Таким образом можно устанавливать концентрацию в растворе веществ, ионы которых имеют собственную окраску. Если для образования окрашенного соединения необходимо ввести дополнительные реагенты, методика несколько изменяется: в бюретку помещают титрованный раствор анализируемого иона, а в сосуд с водой прибавляют реагент, с которым анализируемый ион дает окрашенное соединение. Таким способом можно, например, определить концентрацию Fe^{3+} по реакции его с NH_4CNS.

Метод колориметрического титрования не требует строгого соблюдения закона Бера, однако его применение возможно для изучения только таких колориметрических реакций, при которых изменение окраски происходит

мгновенно. Реакции, требующие для своего завершения дополнительного времени, не могут быть использованы для анализа этим методом.

Метод уравнивания. В колориметрический стаканчик наливают эталонный раствор определенной концентрации. В другой стаканчик наливают окрашенный раствор неизвестной концентрации. Оптические плотности обоих растворов будут удовлетворять равенствам (см. уравнение 7)

$$A_1 = \varepsilon \cdot C_1 \cdot x_1 \text{ и } A_2 = \varepsilon \cdot C_2 \cdot x_2 . \quad (8)$$

Изменяя толщину вертикального слоя растворов, отливая жидкость или погружая в нее стеклянные стержни, добиваются одинакового поглощения:

$$A_1 = A_2 \quad (9)$$

и соответственно

$$\varepsilon C_1 x_1 = \varepsilon C_2 x_2 . \quad (10)$$

Так как молярный коэффициент поглощения ε общий для обоих растворов, то

$$C_1 x_1 = C_2 x_2 , \quad (11)$$

откуда

$$x_1 / x_2 = C_2 / C_1 , \quad (12)$$

т. е. в случае одинаковой окраски растворов толщина наблюдаемых слоев обратно пропорциональна их концентрации.

Очевидно, соблюдение закона Бера обязательно для растворов, колорируемых по методу уравнивания. В противном случае молярные коэффициенты поглощения ε_1 и ε_2 не будут однозначными для обоих растворов различной концентрации, и равенство $A_1=A_2$ будет нарушено.

Для того чтобы метод уравнивания давал возможно более точные результаты, концентрацию эталонного раствора стараются подобрать с таким расчетом, чтобы она была близка концентрации исследуемого раствора, т. е. чтобы окраски их мало отличались по интенсивности. В этом случае и толщина

наблюдаемых слоев жидкостей будет мало различаться.

Следует отметить, что из всех методов визуальной колориметрии метод уравнивания наиболее точный, особенно при использовании прецизионных колориметров. Хорошим прибором для визуальных колориметрических измерений по методу уравнивания может служить колориметр КОЛ-1/М, принципиальная схема которого показана на рисунке 6, а. Опусканием или поднятием стеклянных погружателей уравнивают интенсивность окраски растворов, наблюдаемых через окуляр колориметра. Револьверный диск с набором светофильтров, устанавливаемых в поле зрения окуляра, позволяет работать в той области спектра, в которой различие в интенсивности окраски растворов наиболее заметно.

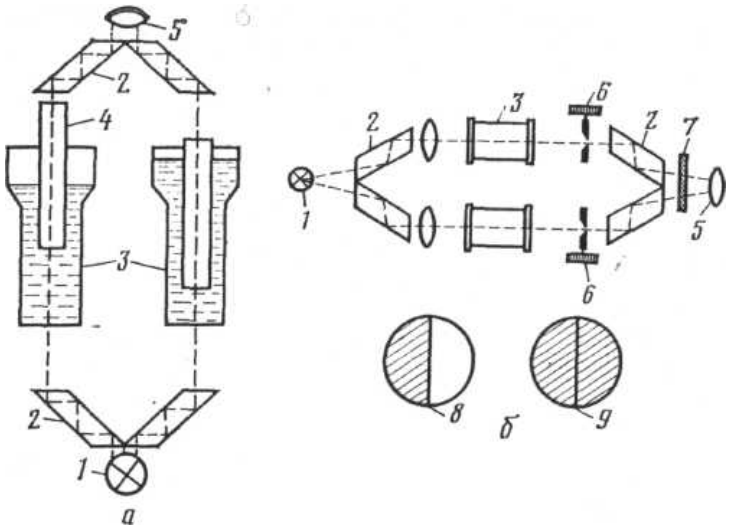


Рис. 6. Схемы визуальных колориметров КОЛ-1М (о) и ФМС *(б):*
1 — источник излучения; *2* — конденсор; *3* — стеклянные кюветы; *4* — подвижные стеклянные стержни; 5 — окуляр; 6 —диафрагмы; 7 — светофильтр; *8, 9* — поле зрения в окуляре (*8* —некомпенсированных растворов, *9* — компенсированных)

Уравнивать интенсивности световых потоков можно также при помощи уравнительных градуированных диафрагм. По такому принципу построен фотометр ФМС, схема которого показана на рисунке 6,б. Пучок света от осветителя разделяется призмами на два световых потока, которые проходят через линзы, затем через кюветы с растворителем и растворами, через уравнительные диафрагмы, вновь сводятся призмами и через

светофильтр попадают в окуляр. При помощи диафрагм уравнивают интенсивности световых потоков и по показаниям градуированных диафрагм определяют коэффициент пропускания света или же оптическую плотность анализируемого раствора.

Пределы измерений при помощи фотометра ФМС лежат в области пропускания (*T,* %) от 100 до 1, или в пересчете на поглощение (*A*, условные единицы) от 0 до 2. Средняя погрешность измерения в этом интервале составляет 3...5%. Оптимальный интервал поглощения, в области которого погрешность измерений не превышает 1%, находится в области от 0,1 до 0,6 единицы поглощения, т. е. примерно от 80 до 25% пропускания света. Именно в этом интервале и рекомендуется вести измерения, выбирая растворы не слишком концентрированные и не очень разбавленные. Если такой выбор затруднителен, стараются подобрать кюветы оптимальных размеров.

Фотоэлектрическая колориметрия. Основным приемником излучения в фотоэлектрических колориметрах служит *фотоэлемент.* Это прибор, преобразующий лучистую энергию в электрическую. Под влиянием освещения того или иного вещества, применяемого для устройства фотоэлемента, наблюдается явление, которое называют *фотоэффектом.* Оно представляет собой отрыв электронов от атомов этого вещества.

В 1888 г. А. Г. Столетов экспериментально установил основной закон фотоэффекта, который формулируется следующим образом: *величина тока, протекающего в цепи фотоэлемента, т. е. интенсивность фотоэффекта, пропорциональна интенсивности освещения.*

Типы фотоэлементов. Фотоэлементы могут обеспечить регистрацию излучения в пределах от ближней ультрафиолетовой области спектра и до ближней инфракрасной. Для приема широкой области инфракрасного излучения обычно применяют термоэлектрические приборы.

В фотометрии наиболее распространены два основных типа

фотоэлемента: фотоэлементы с внешним фотоэффектом (эмиссионные) и фотоэлементы с запирающим слоем (полупроводниковые или вентильные). Особую группу фотоэлементов составляют так называемые фотосопротивления, принцип действия которых заключается в изменении электрической проводимости полупроводников в зависимости от интенсивности их освещения.

1. Эмиссионный фотоэлемент показан на рисунке 7. Светочувствительная поверхность *К* представляет собой тонкий слой щелочного металла, нанесенный на подслой серебра или магния. Светочувствительный слой соединен с одним из штырьков цоколя фотоэлемента.

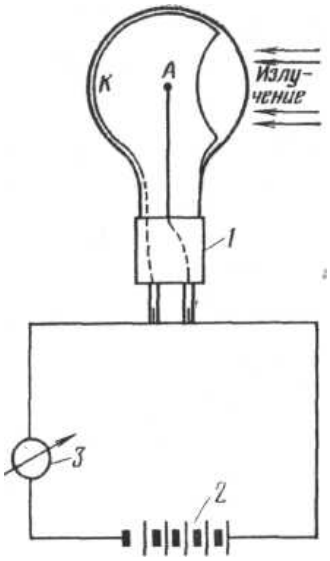


Рис. 7. Схема включения эмиссионного фотоэлемента:
1 — фотоэлемент; *2* — источник постоянного тока; *3* — гальванометр; *А* — анод; *К* — катод

Стеклянный баллон не весь покрыт изнутри светочувствительным слоем: на одной из боковых стенок оставлено окно для прохождения света. Если через это окно направить внутрь баллона пучок света, то под его действием с поверхности светочувствительного слоя начнут вылетать электроны, часть которых долетит до металлического стержня *А*. Если такой фотоэлемент осветить и присоединить к чувствительному гальванометру, можно обнаружить в цепи слабый фототок.

Для увеличения числа электронов, падающих на стержень *А,* и увеличения скорости их движения в цепь фотоэлемента включают батарею

постоянного тока с ЭДС 100...250 В. Положительный полюс батареи присоединяют к аноду (*А*), а отрицательный через гальванометр присоединяют к светочувствительному слою — катоду (*К,* см. рис. 7). Батарея создает положительный заряд на аноде фотоэлемента, в результате чего к аноду притягиваются разлетающиеся во все стороны электроны. Отрицательный заряд, создаваемый батареей на катоде элемента, способствует более легкому отрыву электронов от поверхности катода. В результате сила тока в цепи значительно увеличивается. Воздух из баллона фотоэлемента во избежание окисления светочувствительной поверхности откачивают.

Фотоэлементы описанного типа называют *вакуумными.* Газонаполненные фотоэлементы отличаются от вакуумных тем, что содержат внутри баллона какой-либо инертный газ под малым давлением.

Фотоэлементы эмиссионного типа обязательно требуют приложения внешнего напряжения. По мере увеличения этого напряжения фототок быстро возрастает и при некотором напряжении, называемом *напряжением пробоя,* внутри фотоэлемента возникает слабое свечение, обусловленное так называемым *тлеющим разрядом.* Для дальнейшей работы такой засвеченный фотоэлемент уже непригоден.

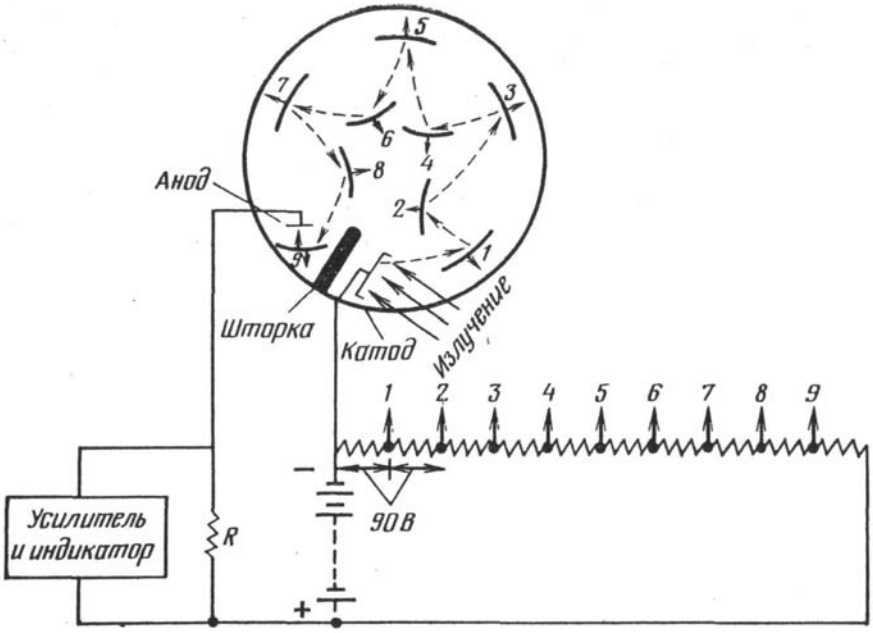


Рис. 8. Схема фотоумножителя ФЭУ: *1—9* - дополнительные электроды; *R* — резистор.

В спектрофотометрах для видимой и УФ-областей широко используют фотоэлементы с внешним фотоэффектом, или *фотоумножители* (ФЭУ). ФЭУ для работы в УФ-области должны иметь кварцевые или кремниевые оконца. Впервые многокаскадный электронный фотоумножитель был предложен Л. А. Кубецким (рис. 8). Поверхность катода в таком фотоумножителе по составу не отличается от поверхности катода фотоэлемента, испускающего электроны при облучении. Фотоумножитель содержит также дополнительные электроды, называемые *динодами.* Напряжение на диноде *1* на 90В более положительно, чем на катоде, поэтому электроны ускоряются в его направлении. Попадая на этот динод, каждый фотоэлектрон вызывает эмиссию нескольких дополнительных электронов; они, в свою очередь, устремляются к диноду *2,* напряжение которого на 90В выше, чем напряжение динода *1*. Снова на каждый электрон, падающий на поверхность, испускается несколько новых электронов. Когда этот процесс повторяется девять раз, в результате каждый фотон вызывает эмиссию $10^6...10^7$ электронов. Полученный каскад электронов устремляется к аноду. Усиленный за счет этого электрический ток проходит через резистор (R), после чего его можно дополнительно усилить и измерить.

Фотоумножители легко портятся от сильного излучения, поэтому их можно использовать только для измерения излучения низкой интенсивности. Во избежание необратимых изменений фотоумножители хранят в светонепроницаемых футлярах, избегая даже мгновенного облучения их сильным светом.

2. Вентильные фотоэлементы. Известно, что вероятность вырывания электронов из полупроводников больше, чем из металлов. Если осветить систему металл—полупроводник, из полупроводника в металл перейдет больше электронов, чем из металла в полупроводник. При наличии тонкого, плохо проводящего слоя на границе соприкосновения металла с

полупроводником последний, выбрасывая электроны, будет заряжаться положительно, а металл, принимающий электроны, — отрицательно. Тончайший слой между полупроводником и металлом обладает *вентильным свойством,* т. е. он свободно пропускает электроны в одном направлении — от полупроводника к металлу, и представляет собой громадное сопротивление на пути их обратно от металла к полупроводнику. В результате одностороннего движения электронов на границе полупроводника и металла возникает разность потенциалов, обусловливающая прохождение тока во внешней цепи.

На практике вентильные фотоэлементы строят по схеме, показанной на рисунке 9. На металлическую подложку *7* наносят тонкий слой полупроводника *6;* на полупроводник путем катодного распыления наносят тонкую полупрозрачную пленку золота или платины *4.* Для предохранения от механических повреждений, а также от воздействия химических агентов пленку покрывают прозрачным лаком. Всю систему заключают в эбонитовую оправу, несущую на себе две клеммы. К клеммам делают подводку от железной подложки и от покровной платиновой пленки.

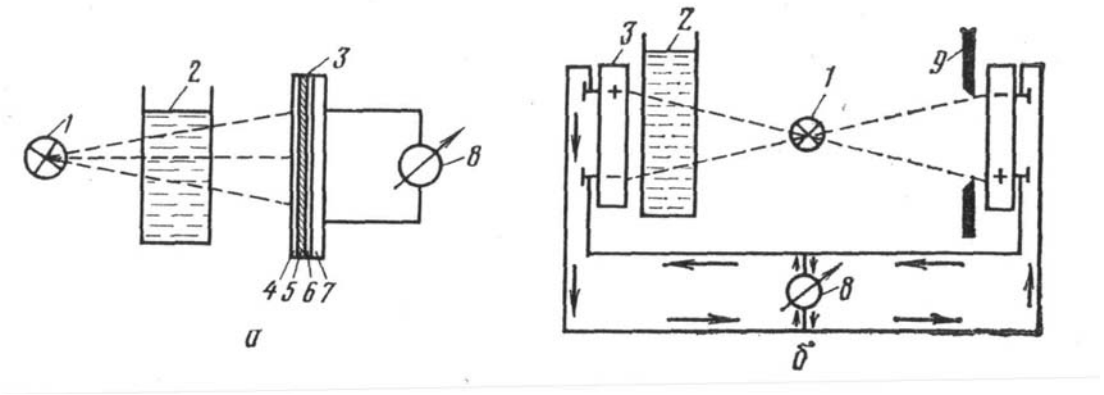


Рис. 9. Фотоэлектрические схемы прямого (а, с вентильным фотоэлементом) и дифференциального действия (б):

1—источник излучения; *2* — кювета с исследуемым раствором; *3* — вентильный фотоэлемент; *4* — пленка платины; *5* — вентильный слой; *6* —полупроводник; *7* — железная подложка; *8* — гальванометр; *9* — диафрагма

Вентильные фотоэлементы не требуют дополнительного напряжения, и их включают непосредственно в цепь гальванометра. В качестве

полупроводников в фотоэлементах вентильного типа чаще всего используют селен и Ag_2SO_3. Наиболее распространены в фотометрии селеновые вентильные фотоэлементы.

Характеристика фотоэлементов. Первое, наиболее существенное свойство фотоэлементов, характеризующее возможность их применения для измерительных целей, заключается в *пропорциональности фототока освещенности.* Свойство это вытекает из основного закона фотоэффекта. У технических фотоэлементов прямолинейная зависимость силы фототока от интенсивности освещения наблюдается в ограниченных пределах. Чем шире эти пределы, тем выше качество фотоэлементов.

Второе важное свойство фотоэлементов — так называемая *интегральная чувствительность,* характеризующая его способность давать во внешней цепи ток той или иной силы при определенном постоянном освещении. Интегральную чувствительность обычно выражают в микроамперах на люмен падающего света (мкА/лм).

Как правило, эмиссионные фотоэлементы по сравнению **с** вентильными обладают меньшей интегральной чувствительностью; газонаполненные эмиссионные фотоэлементы более чувствительны, чем вакуумные. В измерительной технике широко используют вакуумные сурьмяно-цезиевые фотоэлементы с чувствительностью порядка 100 мкА/лм. У селеновых вентильных фотоэлементов чувствительность составляет порядка 400...500 мкА/лм, у серно-серебряных — около 5000 мкА/лм.

Третье весьма важное свойство фотоэлементов носит название *спектральной характеристики,* или *спектральной чувствительности.* Понятие «спектральная чувствительность» вытекает из рассмотрения явления, называемого селективным эффектом и заключающегося в избирательной чувствительности фотоэлементов к лучам света с различной длиной волны. Как показывает опыт, фотоэлементы неодинаковых типов имеют максимумы чувствительности в разных областях спектра падающего на них света.

Например, сурьмяно-цезиевые фотоэлементы чувствительны преимущественно к сине-зеленым лучам света (рис. 10). Селеновые фотоэлементы имеют максимум чувствительности к желто-зеленой части спектра, и распределение их чувствительности к излучению в различных областях спектра очень близко распределению чувствительности человеческого глаза. Серно-серебряные фотоэлементы имеют максимум чувствительности в инфракрасной области спектра.

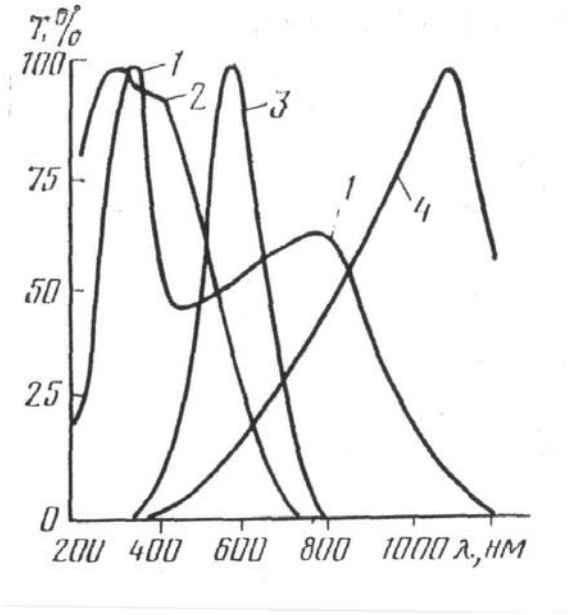


Рис.10.Спектральные характеристики различных фотоэлементов:
1 — кислородно-цезиевый; *2* — сурьмяно-цезиевый; *3* — селеновый; *4*— серно-серебряный; λ — длина волны; *T* — чувствительность

Четвертое важное свойство фотоэлементов — устойчивая работа во времени, характеризующаяся терминами *старение* и *утомляемость*. Для фотоэлементов характерно постепенное снижение чувствительности в течение времени, т. е. старение. Этот процесс происходит медленно, он необратим, но на работе фотоэлементов почти не отражается вследствие очень медленной потери чувствительности.

Значительно более неприятна потеря чувствительности в первые минуты работы фотоэлементов. Под действием света у фотоэлемента сначала резко снижается, чувствительность. Через несколько минут его чувствительность

восстанавливается. Поэтому перед началом работы с фотоэлектрическими фотометрами рекомендуется осветить фотоэлемент вхолостую и только примерно через 10 мин начать измерение. Утомляемость фотоэлементов — процесс обратимый: в период бездействия их чувствительность восстанавливается.

Пятое важное свойство фотоэлементов — зависимость величины фототока от температуры, так называемый *температурный коэффициент фотоэлемента*.

Наименьший температурный коэффициент, т. е. наименьшую зависимость от температуры, имеют сурьмяно-цезиевые фотоэлементы вакуумного типа. У селеновых фотоэлементов этот коэффициент довольно высок. Колебания температуры даже в пределах 2...3°С отражаются на устойчивости их показаний, поэтому при использовании данных фотоэлементов необходимо поддерживать постоянный температурный режим.

Среди эмиссионных фотоэлементов наибольшую ценность представляет сурьмяно-цезиевый вакуумный фотоэлемент, обладающий достаточной интегральной чувствительностью, устойчивостью в работе и малым температурным коэффициентом.

Среди вентильных фотоэлементов наиболее широко используется селеновый благодаря своей спектральной характеристике. Серно-серебряный фотоэлемент, хотя и имеет примерно в 10 раз большую, чем селеновый, интегральную чувствительность, в обычной практике используется мало, так как максимум его чувствительности приходится на инфракрасную область, редко применяемую в анализе.

Методы измерений при помощи фотоэлементов. Фотоэлектрическая фотометрия располагает четырьмя основными методами, при помощи которых осуществляют измерения.

1. Метод пропорциональных отклонений заключается в том, что интенсивность света определяют по соответствующим пропорциональным отклонениям стрелки гальванометра. Чувствительность метода и его точность

зависят от интегральной чувствительности и стабильности применяемого фотоэлемента, а также от чувствительности и точности измерительного прибора — гальванометра.

2. При *методе равных отклонений* величину отклонения стрелки гальванометра, характеризующую измеряемую интенсивность света, воспроизводят при помощи градуированного ослабителя света, например диафрагмы. Показания шкалы ослабителя численно выражают измеряемую интенсивность света.

На практике этот метод осуществляют следующим образом. Фотоэлемент, соединенный с гальванометром, освещают так, чтобы стрелка гальванометра отклонилась до предельного деления шкалы. На пути света помещают кювету с измеряемой средой и отмечают показания гальванометра. Сняв кювету, стрелку гальванометра доводят до того же деления шкалы, затемняя свет градуированной диафрагмой.

Метод по чувствительности ограничен теми же пределами, что и метод пропорциональных отклонений.

3. При *дифференциальном методе* шкала гальванометра служит для измерения не абсолютных значений интенсивности света, а разности между этими величинами. Метод обеспечивает повышенную чувствительность и применяется в тех случаях, когда измеряемые интенсивности света велики, а разность их незначительна, т. е. при измерении малых концентраций исследуемых веществ при повышенной (с целью увеличения чувствительности) интенсивности света. Фотоэлементы, которых для этого метода требуется два, выполняют функцию измерительных инструментов, и к ним предъявляют такие же высокие требования, как и при использовании метода пропорциональных отклонений.

4. Нулевой метод заключается в том, что фотоэффект, производимый светом измеряемой интенсивности, уравновешивается фотоэффектом, производимым светом известной интенсивности. В результате такой компенсации стрелка гальванометра регистрирует отсутствие тока. Показания

градуированного прибора, служащего компенсатором и в простейшем случае представляющего собой диафрагму, численно определяют измеряемую интенсивность света.

Нулевой прибор при укороченном диапазоне его абсолютных показаний может иметь большую чувствительность, определяющую собой чувствительность метода. Метод относят к числу наиболее точных. Точность его зависит от точности отсчетов по шкале компенсатора.

Вследствие того что фотоэлементы в этом методе выполняют роль индикаторов равновесного состояния системы, большинство требований, предъявляемых к ним при других методах анализа, отпадает. Сохраняется только основное требование — полная идентичность характеристик обоих входящих в схему фотоэлементов.

3.3. Фотоэлектрические фотометры

Для оценки интенсивности оптического излучения в агрохимической практике широко используются фотоэлектрические колориметры (ФЭК). По конструктивным характеристикам они бывают одно- и двулучевыми. В качестве приемника излучения в них используются фотоэлементы[8].

Из существующего большого разнообразия схем фотоэлектрических фотометров наиболее распространены две: прямого действия и дифференциальная с нулевым отсчетом.

Схема *прямого действия* с одним фотоэлементом показана на рисунке 8, а. Лучи света, посылаемые лампой, пройдя кювету с водой или раствором, падают на фотоэлемент вентильного типа, включенный непосредственно в цепь гальванометра, служащего измерительным прибором.

Измерения на приборах, построенных по схеме прямого действия, осуществляют по методу пропорциональных отклонений. Регулируя освещенность фотоэлемента при помощи установочной простой диафрагмы, стрелку гальванометра подводят к максимальному делению шкалы. Последовательно в кювете перед фотоэлементом помещают серию стандартных растворов исследуемого вещества. Для каждого стандартного раствора отмечают показания гальванометра. Результаты наносят на график, откладывая на оси абсцисс концентрацию вещества в растворе, а на оси ординат — показания гальванометра, и получают калибровочную кривую, которую используют для нахождения концентрации исследуемого раствора.

Измерения на приборах, построенных по *дифференциальной схеме,* осуществляют как по дифференциальному, так и по нулевому методу, но предпочитают нулевой как наиболее совершенный. Два вентильных фотоэлемента в дифференциальной схеме освещены одной общей лампой и соединены клеммами противоположной полярности (рис. 9,б). Гальванометр включен параллельно фотоэлементам. При равномерном их освещении

фототоки в цепи гальванометра равны по величине, но противоположны по направлению. Следовательно, при световом равновесии гальванометр будет регистрировать отсутствие тока и стрелка зафиксируется на нуле.

Если перед одним из фотоэлементов установить кювету с окрашенным раствором, фотоэлемент пошлет в цепь фототок уменьшенной силы, равновесие токов в Цепи гальванометра нарушится и стрелка покажет наличие тока, тем большего, чем сильнее был затемнен раствором фотоэлемент.

Затемняя при помощи диафрагмы-компенсатора второй элемент, можно вновь восстановить равновесие в цепи гальванометра, т. е. привести стрелку к нулевому положению. Если применить градуированную диафрагму, то показания ее шкалы будут мерой затемнения фотоэлементов, а следовательно, и мерой поглощения света исследуемым раствором.

Измерение концентраций исследуемых растворов по нулевому методу при помощи дифференциального фотометра выполняют следующим образом. Перед началом работ в системе устанавливают оптическое равновесие, регулируя освещенность обоих фотоэлементов. Перед одним из них последовательно помещают серию стандартных растворов, находя для каждого из них соответствующие показания шкалы диафрагмы-компенсатора, при которых стрелка гальванометра каждый раз возвращается в нулевое положение.

На основании полученных данных строят калибровочную кривую, откладывая по оси абсцисс концентрации растворов, а по оси ординат — соответствующие показания диафрагмы-компенсатора. Пользуясь калибровочной кривой, находят концентрацию исследуемого раствора, предварительно определив для него показания компенсатора.

В некоторых фотометрах дифференциального типа компенсация фототоков осуществляется электрическим путем. Для этого в цепь второго фотоэлемента вводят градуированный потенциометр, при помощи которого можно отбирать и посылать в цепь гальванометра фототоки разной

величины.

Дифференциальные фотоэлектрические фотометры имеют два основных преимущества. Первое из них заключается в значительном повышении чувствительности измерений из-за возможного увеличения освещенности фотоэлементов. Второе преимущество состоит в устойчивой работе даже при колеблющемся режиме питания осветителя. Изменения яркости лампочки в одинаковой мере отражаются и на том, и на другом фотоэлементе, и результирующий фототок от этого не изменяется.

Отсутствие зависимости показаний гальванометра от колебаний яркости, однако, наблюдается лишь в той мере, в какой приближаются друг к другу характеристики фотоэлементов. На практике подобрать два фотоэлемента с абсолютно одинаковыми характеристиками невозможно, и существующие модели фотометров дифференциального типа в большей или меньшей степени все же реагируют на неустойчивый режим освещения.

Для фотоэлектрических измерений наиболее пригодны *гальванометры магнитно-электрической системы.* В приборах этого типа измеряемый ток проходит по проводнику, свитому в виде рамки. Взаимодействие электромагнитного поля, создаваемого током, проходящим через рамку, и поля постоянного магнита вращает рамку вокруг ее оси с тем большим усилием, чем сильнее измеряемый ток. Чувствительность стрелочных гальванометров магнитоэлектрической системы лежит в пределах 10^{-6} А на 1° шкалы.

Шкала гальванометра может быть односторонней, когда нуль расположен в левом конце шкалы, и двусторонней, когда он расположен в середине. Гальванометры с двусторонней шкалой применяют для измерения по нулевому методу.

Важное значение для фотоэлектрических фотометров имеет внутреннее сопротивление гальванометра. Если фотометр снабжен фотоэлементами вентильного типа, то для наибольшей чувствительности измерений применяют гальванометры с малым внутренним сопротивлением. Для эмиссионных

фотоэлементов больше подходят гальванометры с большим внутренним сопротивлением.

В фотоэлектрических фотометрах в качестве *источника излучения* чаще всего применяют лампу накаливания. Распределение энергии по спектру у этой лампы далеко не идеально, так как значительная часть ее энергии приходится на долю инфракрасных лучей. За вычетом всех потерь на долю видимого излучения остается всего лишь около 10 % общей энергии. В процессе измерения важную роль играет постоянство режима питания лампы накаливания. Дело в том, что интенсивность излучения лампы находится не в прямой зависимости от напряжения питающего ее тока. Зависимость эта степенная, с показателем степени, равным ~4, т. е. при изменении напряжения в n раз интенсивность излучения лампы изменится в n^4 раз. Следовательно, даже малейшие колебания напряжения в сети, питающей лампу, резко скажутся на интенсивности освещения фотоэлемента. Поэтому, чтобы обеспечить устойчивую работу фотоэлектрического фотометра, особое внимание уделяют постоянству источника питания лампы.

Другая особенность лампы накаливания заключается в том, что при изменении температуры раскаленной нити происходит изменение не только количества излучения, испускаемого лампой, но и его качественного состава: чем выше температура нити, тем больше в составе света коротковолнового излучения. В этом случае очень удобен монохроматический свет, при котором колебания температуры раскаленной нити изменяют лишь силу света, но не его качественный состав.

Особую ценность представляют газосветные лампы. Световой поток, излучаемый ими, изменяется почти пропорционально напряжению, что ведет к значительно меньшей по сравнению с лампами накаливания зависимости интенсивности излучения от питающего лампу напряжения. Газосветные лампы мало нагреваются и благодаря этому не нарушают температурного режима фотоэлемента.

Наиболее ценное преимущество газосветных ламп заключается в том,

что спектр их излучения линейчатый. Применяя светофильтры, легко удается выделять узкие области спектра и получать таким путем монохроматический свет.

В качестве *источника электрического питания* ламп наиболее постоянный режим обеспечивают аккумуляторы. Чем больше электрическая емкость аккумулятора, тем постояннее сила тока. У свежезаряженного аккумулятора вначале быстро падает напряжение, затем его характеристика на графике принимает прямолинейный горизонтальный характер вплоть до предельно возможной разрядки аккумулятора, после чего кривая тока разрядки резко идет вниз. В практической работе допустимо использование лишь горизонтальной ветви кривой разряда.

Достаточно надежным приспособлением для устойчивого питания ламп может служить феррорезонансный стабилизатор напряжения. Колебания даже в значительных пределах питающего напряжения весьма мало изменяют выходное напряжение, что создает удовлетворительный режим питания осветителя. Для питания низковольтных ламп между стабилизатором и лампой включают понижающий трансформатор.

В фотоэлектрической фотометрии при исследовании окрашенных растворов существенное значение имеют *светофильтры*. Это объясняется тем, что при правильном соотношении спектральной чувствительности фотоэлементов и спектрального пропускания анализируемого раствора обеспечивается максимальная чувствительность фотометрических измерений. Так как эта чувствительность определяется разностью фототоков, возникающих при освещении фотоэлемента в одном случае прямым светом, а в другом — светом, прошедшим через исследуемый раствор, необходимо подобрать условия, когда раствор задерживал бы возможно полнее те лучи, к которым наиболее чувствителен фотоэлемент.

Наряду с правильным подбором типа фотоэлемента и окрашенного раствора существенное влияние на чувствительность измерений

оказывают светофильтры.

На рисунке 11, *а* представлена спектральная характеристика широкополосных светофильтров, использующихся в наиболее простых фотоколориметрах, например в двухлучевом фотоколориметре ФЭК-М. В более точных приборах применяют узкополосные светофильтры (рис. 11,б), спектральная характеристика которых позволяет определять концентрацию вещества с большей точностью, так как анализ идет в узком интервале длин волн.

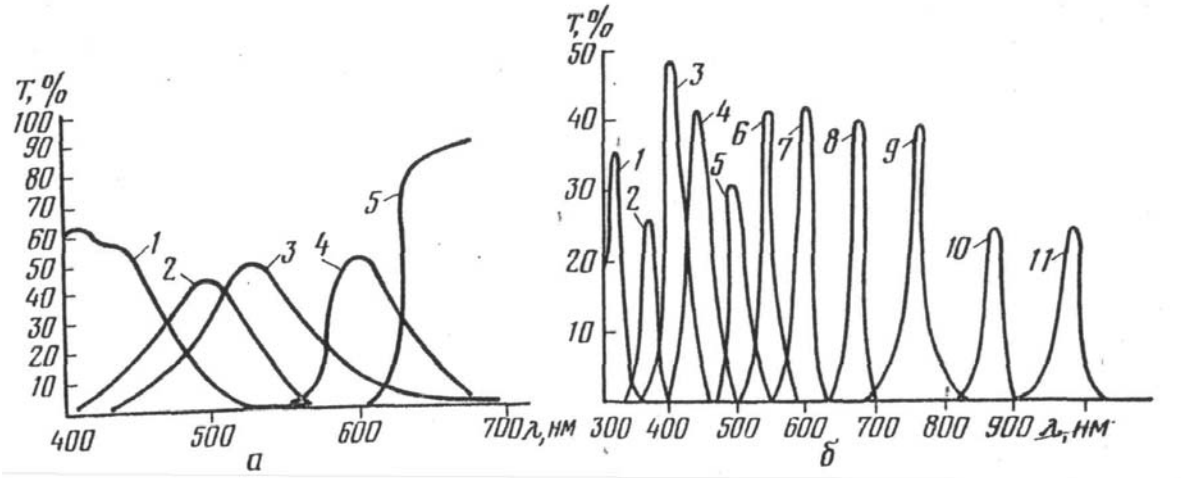


Рис. 11. Спектральные характеристики широкополосных светофильтров ФЭК-М (а) и узкополосных светофильтров ФЭК-56 (б):

1—11 — условные номера светофильтров; *λ* — длина волны; *T* — чувствительность

Большое значение имеет правильность подбора светофильтров. При всех видах анализа максимум поглощения света исследуемым объектом должен совпадать с максимумом пропускания светофильтра. Примеры правильного и неправильного подбора светофильтров показаны на рисунке 12. При неправильно подобранном светофильтре (длине волны) снижается чувствительность и точность фотометрического анализа. Назначение светофильтра — поглощать возможно полнее излучения, которые не задерживаются исследуемым раствором и, следовательно, попадают на фотоэлемент, снижая тем самым чувствительность измерений.

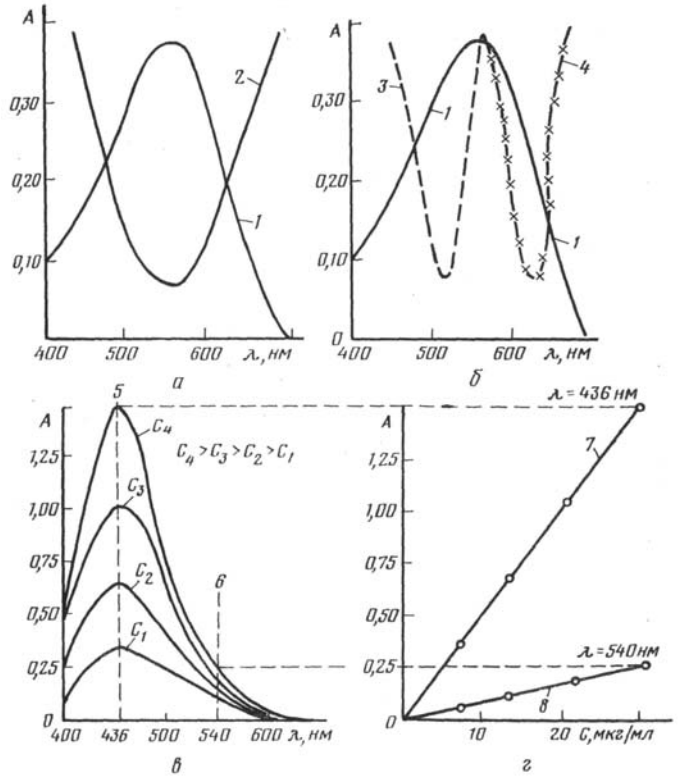


Рис. 12. Примеры правильно (*а*) и неправильно (*б*) подобранных светофильтров и изменение чувствительности и точности фотометрического анализа при правильно *(в)* и неправильно *(г)* подобранном светофильтре:

1—кривая поглощения исследуемого объекта; *2—4* — кривые пропускания светофильтров *(2* — широкополосного. *3, 4* — узкополосных); *5* — максимумы поглощения комплексного соединения меди; *6* — неправильно подобранная длина волны пропускания светофильтра для того же соединения; *7* — калибровочная кривая при правильно подобранном светофильтре; *8* — то же при неправильно подобранном светофильтре (снижена чувствительность и точность анализа); *λ* — длина волны.

Светофильтр подбирают следующим образом. Готовят два раствора исследуемого вещества с таким расчетом, чтобы концентрации их немного различались. Оба раствора поочередно помещают в кювету фотоэлектрического фотометра и отмечают показания измерительного прибора. Эксперимент повторяют с различными светофильтрами. Тот светофильтр, при котором разность в отсчетах поглощения будет наибольшая, выбирают для дальнейшей работы.

Кюветы — существенная составная часть фотоэлектрического фотометра. Требования, предъявляемые к ним, сводятся в основном к следующему. Собственное поглощение кювет должно быть, по возможности, минимальным. Другими словами, материал, из которого сделаны их поверхности, должен быть бесцветным, с малым коэффициентом поглощения. Смотровые поверхности кювет должны быть строго параллельны. Материал, из которого они изготовлены, должен быть стойким к тем жидкостям, с которыми придется работать: кислотам, щелочам, солям, органическим растворителям. Кюветы должны быть механически прочными. Конструкция их должна допускать быструю и надежную промывку. Приспособление для крепления кювет в фотометре должно обеспечивать неподвижность и точную воспроизводимость их установки.

Наилучший материал для кювет — бесцветное стекло, особенно если они литые. Однако и хорошо склеенные стеклянные кюветы отвечают всем предъявляемым к ним требованиям.

3.4. Источники погрешностей при фотоэлектрических измерениях

При агрохимических фотоэлектрометрических исследованиях основным источником погрешностей служит недостаточная воспроизводимость результатов измерений[19]. Причины ее могут быть следующие:

1. Утомляемость фотоэлементов, приводящая к изменению величины фототока в процессе работы.

Фотометр, оборудованный фотоэлементами низкого качества, можно улучшить длительным засвечиванием фотоэлементов. Для этого нужно разомкнуть цепь гальванометра, включить осветитель и оставить фотоэлементы под действием света на несколько суток. При эксплуатации выбирают один из приемов работы: либо очень кратковременно освещают фотоэлементы в момент измерения, либо непрерывно — в течение всей работы.

2. Нарушение теплового режима фотоэлементов.

В тех случаях, когда прибор целиком нагревается от осветителя, нарушается температурный режим фотоэлементов. Во избежание этого фотоэлементы размещают в теплоизолирующем кожухе, а от лучистой теплоты их защищают толстыми стеклами или, еще лучше, кюветами с водой.

3. Непостоянство режима освещения.

Для установления наиболее постоянного режима питания важно не только подобрать надежные его источники, но и обратить внимание на сами лампы. Лучше всего применять лампы накаливания с длительным гарантированным срокам службы и эксплуатировать их в режиме недокала, т. е. питая несколько пониженным напряжением.

4. Недостаточная спектральная чистота света.

Чем меньше спектральная чистота света, падающего на фотоэлемент, тем больше возможностей для возникновения ошибок при фотометрическом ана-

лизе. При работе с дифференциальными схемами, снабженными двумя фотоэлементами, освещаемыми белым светом, оптический режим их неодинаков. В то время как на один из фотоэлементов падает лучок света, профильтрованный окрашенным раствором, второй освещают непрофильтрованным светом. Поскольку последуют растворы разных концентраций, фотоэлемент в каждом отдельном случае ставят в иной режим, что, естественно, приводит к невоспроизводимым результатам даже при незначительных изменениях интенсивности излучения.

Кроме того, затемнение одного фотоэлемента осуществляется равномерно окрашенным раствором, тогда как затемнение второго производится диафрагмой, перекрывающей часть поверхности фотоэлемента. В этом случае картина усложняется еще и неравномерной утомляемостью диафрагмируемого фотоэлемента, что также ведет к ухудшению работы фотометра.

Мероприятия, направленные на повышение воспроизводимости результатов измерений, зависящей от степени монохроматизации света, сводятся к рациональному подбору светофильтров, обладающих узкой полосой пропускания.

5. Плохая воспроизводимость показаний гальванометра или неравномерность его шкалы.

Такой гальванометр подлежит ремонту и замене.

6. Неустойчивое крепление лампы накаливания в патроне.

Некоторые образцы фотометров оснащены лампами, крепление которых в патроне недостаточно устойчиво. В результате этого даже легкие сотрясения ведут к смещению лампы, что, в свою очередь, нарушает работу фотометра. В ряде случаев полезно лампу крепить в специальном кольце с винтовыми зажимами.

7. Ненадежность контактов в электронной цепи (цепь фотоэлементов и гальванометра) или в цепи осветителя.

Все контакты, где только возможно, делают «а пайке, особенно тщательно проверяют контакты включателей.

Даже три хорошей воспроизводимости анализов в агрохимии можно получить неправильные результаты из-за систематических погрешностей методики или использования некачественных реактивов. Для учета систематических погрешностей применяют анализ стандартных образцов почвы, растительных материалов, кормов и других объектов, состав которых известен.

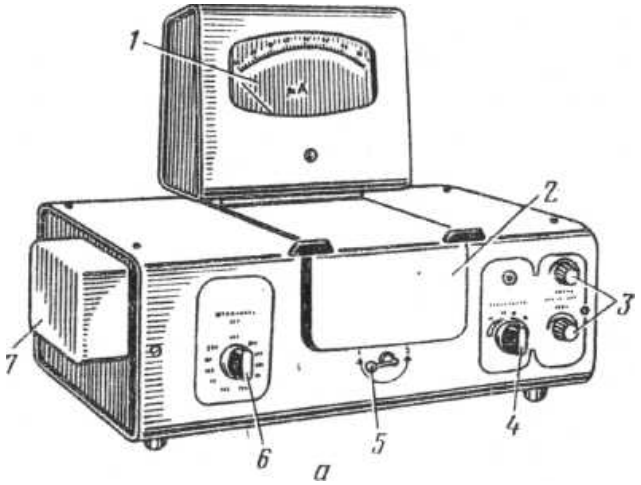
3.5. Фотоэлектрический колориметр КФК-2.

В наших исследованиях применялся колориметр однолучевой фотоэлектрический концентрационный (КФК-2). Он является наиболее надёжным, достаточно точным, и в то же время не дорогим прибором, прост в эксплуатации. КФК-2 очень распространён, его применяют в исследовательских работах и для массовых серийных анализов[13].

Схемы и принципы действия

Колориметр однолучевой фотоэлектрический концентрационный КФК-2 предназначен для измерения, пропускания и поглощения растворов и твердых тел, в отдельных участках диапазона длин волн 315..980 нм, выделяемых узкополосными светофильтрами, а также определения концентраций веществ в растворах методом построения градуировочных графиков (рис. 13). Позволяет также вести измерения коэффициентов пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

Спектральный диапазон работы колориметра 315...980 нм. Этот диапазон разбит на спектральные интервалы, выделяемые при помощи светофильтров, спектральные характеристики которых представлены в таблице.



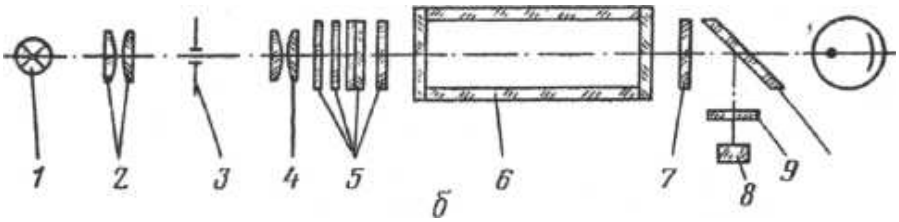


Рис. 13. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2:

а — общий вид: *1* — микроамперметр; *2* — крышка кюветного отделения; *3* — переключатели чувствительности (ручки «Установка “100” грубо и точно»); 4 — ручки установки усиления (ручка «Чувствительность»); *5* — переключатель кювет; *6* — переключатель светофильтров; 7 — осветитель;

б — принципиальная оптическая схема: 1 — источник света; 2 — конденсатор; 3 — щель; 4 — объектив; 5 — светофильтры; 6 — кювета; 7 — защитное стекло; 8 — фотодиод в области спектра 590...980 нм; 9 — зеркало; 10 — фотоэлемент в области спектра 315...540 нм.

Спектральные характеристики светофильтров:

Маркировка на диске	Маркировка светофильтра	Длинна волны, соответствующая максимуму пропускания, нм	Ширина полосы пропускания, нм
1	315	315±5	35±15
2	364	364±5	25±10
3	400	400±5	45±10
4	440	440±10	40±15
5	490	490±10	35±10
6	540	540±10	25±10
7	590	590±10	25±10
8	670	670±5	20±5
9	750	750±5	20±5
10	870	870±5	25±5
11	980	980+5	25±5

Пределы измерения на колориметре коэффициентов пропускания 100...5 % (поглощение 0...1,3). Основная абсолютная погрешность колориметра при измерении коэффициентов пропускания не более ±1 %. Источник излучения — лампа галогенная малогабаритная. Рабочая длина кювет, мм: 50, 30, 20, 10, 5.

Приемники излучения: фотоэлемент Ф-26 для работы в спектральном диапазоне 315...540 нм, фотодиод ФД-24К для работы в спектральном диапазоне 590...980 нм. Регистрирующий прибор — микроамперметр со

шкалой из 100 делений или микроамперметр со шкалой, оцифрованной в коэффициентах пропускания и поглощения.

Принцип измерения коэффициента пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляют поочередно световые потоки полный (прошедший через растворитель или контрольную среду) — P_0 и прошедший через исследуемую среду — P_4 , а затем определяют отношение вызываем ых ими фототоков, которое представляет собой величину пропускания исследуемого раствора:

$$T = P_4 / P_0 \ . \qquad (13)$$

На колориметре это отношение определяют следующим образом. В световой пучок помещают кювету с растворителем или контрольным раствором. Изменением чувствительности колориметра добиваются, чтобы отсчет по шкале пропускания колориметра был равен 100 делениям. Полный световой поток P_0 условно принимают за 100 %. Затем в световой пучок помещают кювету с исследуемым раствором. Полученный отсчет по шкале пропускания колориметра будет соответствовать P_4. Следовательно, пропускание исследуемого раствора в процентах будет равно второму отсчету. Поглощение (A) определяют по формуле:

$$A = -\lg P_4 / P_0 = -\lg T / 100 = 2 - \lg T \ . \qquad (14)$$

Эксплуатация и порядок работы

Если колориметр внесен в помещение с мороза, распаковывать и расконсервировать его можно только через 12 ч пребывания в помещении. После долгого хранения прибор целесообразно включить и провести его тренировку в течение 2...5 ч.

Измерения на колориметре выполняют при температуре окружающего воздуха 10...35°С.

Применяя светофильтры с маркировкой 315, 364, 400, 440, 490, 540 нм (указана на лицевой панели колориметра черным цветом), ручку *«Чувствительность»* устанавливают в одно из положений «1», «2», «3» (указаны там же черным цветом).

Используя светофильтры с маркировкой 590, 670, 750, 870, 980 нм (указана там же красным цветом), ручку «Чувствительность» устанавливают в одно из положений «1», «2», «3» (указаны там же красным цветом).

Рабочие поверхности кювет перед каждым измерением тщательно протирают спиртоэфирной смесью. При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете). Загрязнение или кашли раствора на рабочих поверхностях кюветы приводят к неверным результатам измерений.

Жидкость в кюветы наливают до метки на ее боковой стенке. Жидкость в ограниченном объеме кюветы иногда образует мениск: по капиллярам, особенно по углам кюветы, она поднимается на значительную высоту (4...6 мм). Если уровень жидкости превышает метку на боковой стенке, наблюдается переползание жидкости по углам, что создает впечатление протекания кюветы. Нельзя наклонять кювету с жидкостью при установке в кюветодержатель.

После смены светофильтра измерения начинают после пятиминутной засветки фотоприемника. При переключении светофильтров ручка *«Чувствительность»* должна находиться в положении *«1»*, а ручка *«Установка “100” грубо»* — в крайнем левом положении (минимальная чувствительность). Это предохранит от перегрузки и порчи регистрирующий прибор.

Измерение коэффициента пропускания.

1. В световой пучок помещают кювету с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому выполняют измерения. Закрывают крышку кюветного отделения.

2. Ручкой *«Чувствительность»* и переключателем светофильтра

(рис. 13, а) выбираем область спектра, в которой нужно произвести измерение.

3. Ручками *«Установка “100”, грубо и точно»* — устанавливают отсчет 100 по шкале колориметра.

4. Поворотом ручки 5 кювету с растворителем или контрольным раствором заменяют кюветой с исследуемым раствором.

5. Снимают отсчет, соответствующий коэффициенту пропускания исследуемого раствора: по шкале пропускания (T) —в процентах или по шкале поглощения (A) —в условных единицах.

Измерение повторяют три—пять раз, и окончательное значение определяют как среднее арифметическое полученных результатов.

Определение концентрации вещества в растворе. Чтобы установить концентрацию вещества в растворе, выполняют следующие операции:

- выбирают светофильтр;
- выбирают кювету;
- осуществляют построение градуировочной кривой для данного вещества;
- измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и наконец определяют концентрацию вещества в растворе.

Наборы светофильтров и кювет позволяют сочетать их так, чтобы погрешность при измерении была наименьшей. Светофильтры при этом подбирают следующим образом. Наливают раствор с концентрацией C_1 в кювету (выбор размера кювет см. ниже) и определяют поглощение для всех имеющихся светофильтров. Ту же операцию повторяют при концентрации раствора того же вещества C_2.

По полученным данным строят графики, откладывая по горизонтальной оси длину волны, соответствующую максимуму пропускания светофильтра (указаны в описании колориметра), а по вертикальной — соответствующие значения поглощения раствора. На графике или из расчетных данных выбирают тот светофильтр, где ΔA ($\Delta A = A_1 - A_2$) максимально.

Как указывалось выше, абсолютная погрешность измерения

коэффициента пропускания не превышает 1 %. Относительная погрешность определения концентрации раствора неодинакова при работе на разных участках шкалы колориметра и достигает минимума при значении поглощения 0,4. Поэтому при работе на колориметре путем соответствующего выбора кювет стараются работать вблизи указанного значения поглощения.

Предварительно кюветы подбирают визуально соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (темный), пользуются кюветами с малой рабочей длиной, если он окрашен слабо — кюветами с большой рабочей длиной. В предварительно подобранную кювету наливают раствор и измеряют его поглощение, вводя в ход лучей соответствующий для данного раствора светофильтр.

При работе с растворами разной концентрации кювету заполняют раствором средней концентрации. Если полученное значение поглощения составляет примерно 0,3...0,5, используют для анализа данную кювету. Если это условие не выполняется, пробуют другую кювету: при значении поглощения больше 0,5...0,6 — кювету меньшей рабочей длины, чем предыдущая, при значениях меньше 0,3...0,2 — большей.

Для построения градуировочной кривой для данного вещества готовят ряд растворов с известными концентрациями, охватывающими область возможных их изменений в исследуемом растворе. Затем измеряют поглощение всех растворов и строят градуировочную кривую, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации (C); а по вертикальной — соответствующие им значения поглощения (A).

По градуировочной кривой в дальнейшем определяют неизвестную концентрацию вещества в исследуемых растворах. Для этого раствор наливают в ту же кювету, для которой построена градуировочная кривая, и, включив тот же светофильтр, определяют поглощение раствора. Затем по градуировочной кривой находят концентрацию, соответствующую измеренному значению поглощения.

4. Оценка содержания асфальтенов в нефти до и после контакта с кварцевым песком в статических условиях

Суть опыта заключается в сравнении оптической плотности растворов нефти, побывавшей в контакте с песком, и чистой нефти. Измерения проводились многократно для проверки воспроизводимости результатов.

Нефть привезена с Ромашкинского месторождения Азнакаевской площади ОАО «Татнефть», отобрана непосредственно из скважины в 2004 г., хранилась при комнатной температуре в темном помещении в герметичной таре. Содержание асфальтенов в нефти составляет 8,5% масс. В качестве породы модели пласта использовался кварцевый песок.

Последовательность работы

4.1. Подготовка песка для опыта

В ходе работы песок промывался дистиллированной водой и высушивался в печке (120 градусов).

Далее с помощью вибросита отбиралась узкая фракция песка.

С помощью микроскопа измерялись размеры большого количества песчинок, и на основе этих результатов строилась *нормированная функция нормального распределения* (или *нормированная функция Гаусса*):

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-X)^2/2\sigma^2},$$

где X – центр распределения (истинное значение), σ – ширина распределения (стандартное отклонение).

Вероятность того, что результат измерения окажется в пределах одного стандартного отклонения от истинного результата, составляет 68%. В пределах 3-х стандартных отклонений – вероятность составляет 99,7%.

Нормальный закон распределения размеров частиц песка изображён на рис. 14:

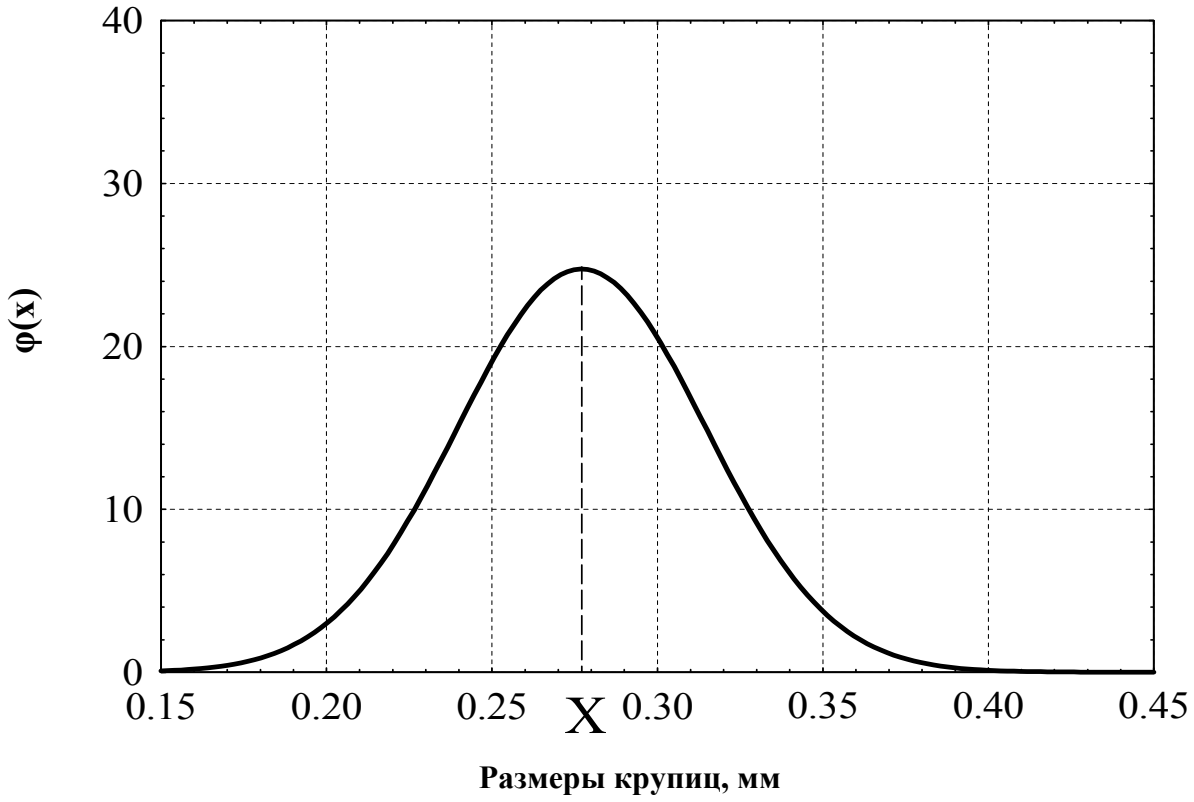


Рис. 14. Нормированная функция Гаусса.

Центр распределения:

$X = 0.277$ мм.

Стандартное отклонение:

$\sigma = 0.036$ мм.

4.2. Калибровка прибора

Все измерения проводились на колориметре однолучевом фотоэлектрическом концентрационном (КФК-2). Порядок работы на нём изложен выше.

Для построения калибровочной кривой нужно измерить светопропускание растворов при различных концентрациях нефти в растворителе (толуоле).

Прибор позволяет определять светопропускание. По этим данным

оптическая плотность определяется по формуле:

$$A = -\ln \frac{T(\%)}{100},$$

где T – светопропускание, %.

Калибровка по оптической плотности на длине волны 540 нм, показана на рис. 15:

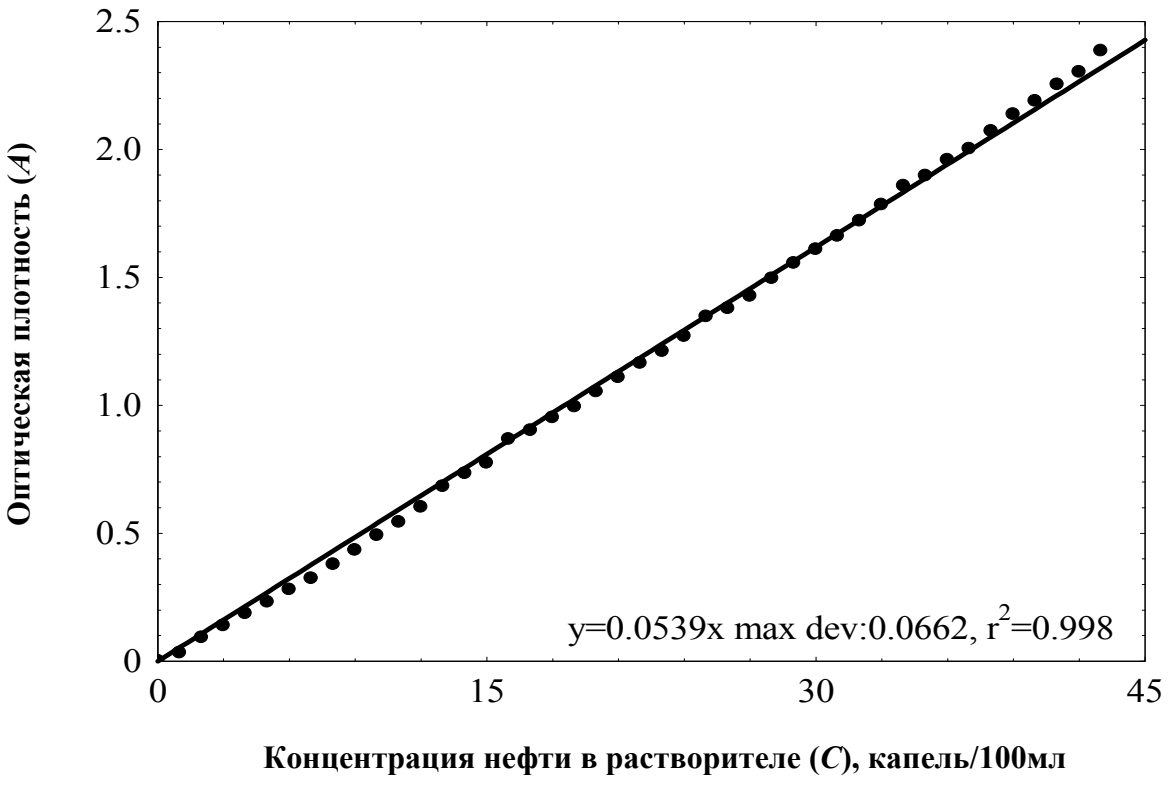


Рис. 15. Зависимость оптической плотности от концентрации нефти в растворе (точками обозначены экспериментальные данные).

Для удобства в качестве единицы концентрации раствора взята величина, равная 1-ой капли нефти, взятой микропипеткой, на 100 мл растворителя (толуола).

По экспериментальным данным видна прямолинейная зависимость между оптической плотностью (A) и концентрацией (C). Это служит доказательством справедливости применения закона Бугера—Ламберта—

Бера (БЛБ) к исследуемому раствору:

$$\ln P_0 / P = \varepsilon C x = A,$$

где ε – коэффициент поглощения (коэффициент экстинкции), C – концентрация раствора, x – толщина раствора, A – оптическая плотность.

Если оптическую плотность разделить на концентрацию, то получим величину, прямо пропорциональную коэффициенту экстинции:

$$\frac{A}{C} = \varepsilon \cdot x,$$

x – толщина раствора, т.е. толщина кювет, она постоянная.

По закону БЛБ коэффициент экстинкции должен оставаться постоянным. Но как видно из обработанных экспериментальных данных это не совсем так:

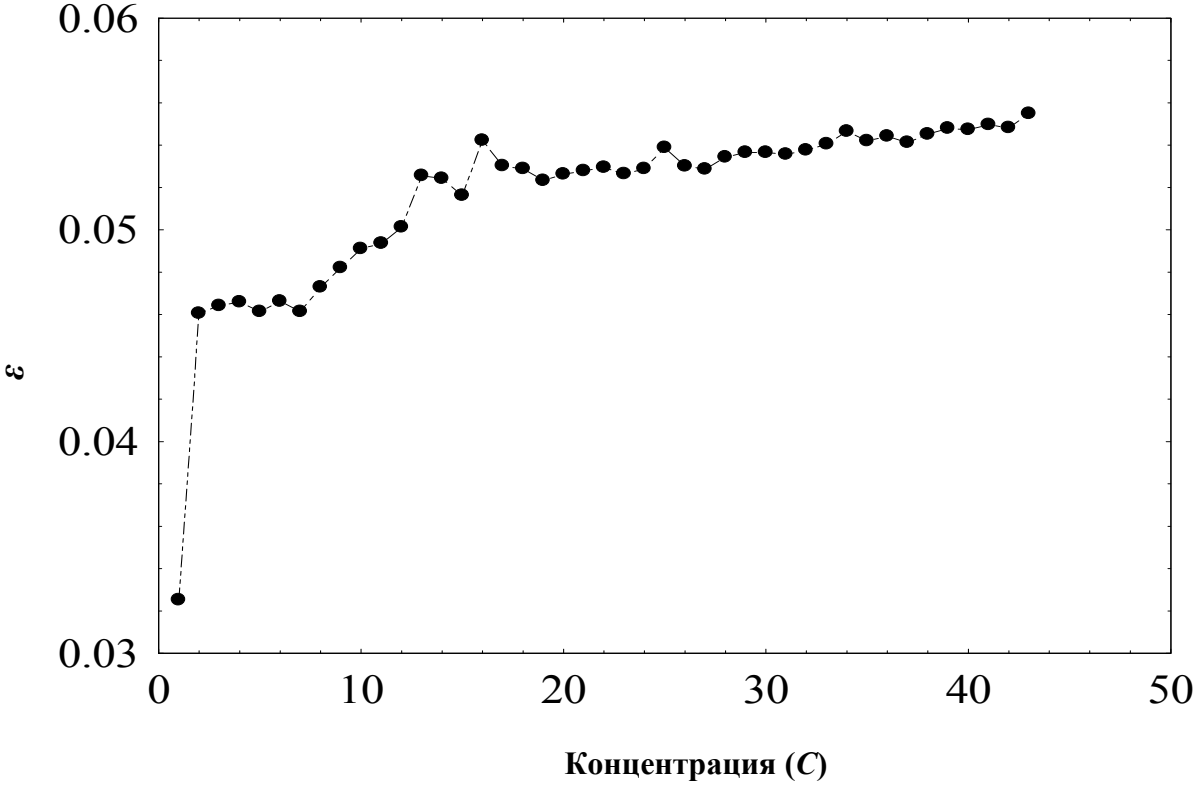


Рис. 16. Отклонение коэффициента экстинкции от постоянного значения.

Наблюдается небольшое отклонение от закона БЛБ. Это может

происходить вследствие зависимости величины коэффициента ε от значения коэффициента преломления раствора n (изменение концентрации раствора приводит к значительному изменению коэффициента его преломления) или вследствие не истинно монохроматического излучения.

4.3. Измерения оптической плотности растворов нефти

3 пробирки диаметром 15 мм (вместимость 30 мл) предварительно промыл в толуоле и просушил, обернул теплоизолирующей лентой (оболочкой) и закрепил на штативах в вытяжном шкафу. В 1-ю и 2-ю пробирки сначала залил нефть (25 мл), а затем в течении 4 минут медленно засыпал песок (50 г), вращением и наклонами пробирки смешал песок с нефтью. В 3-ю залил нефть без песка для сравнения.

Песок взвешивал на цифровых весах.

Количество нефти отмерял мерной колбой, по 25 мл в две пробирки.

Температура под вытяжкой составляла 27 градусов. Пробирки не вынималась из оболочки.

Измерения светопропускания производились для растворов нефти в толуоле (микропипеткой брал пять капель нефти и добавлял в 20 мл толуола). Для этого сначала приготовил 3 раствора нефтей (для каждой из пробирок), затем последовательно проводил измерения светопропускания. Измерения необходимо проводить не ранее, чем через 5-10 мин., для полного растворения тяжелых компонентов нефти в толуоле.

Определение светопропускания производилось на колориметре однолучевом фотоэлектрическом концентрационном (КФК-2) на длинах волн 315, 364, 400, 440, 490, 540, 590, 670, 750 нм. Последователь работы на нём изложена выше. Толщина кювет, используемых в опыте, составляла 10,07 мм.

После каждого измерения кювета ополаскивалась чистым толуолом и с внешней стороны протиралась салфеткой.

Результаты измерений, произведённых на длине волны 540 нм, показаны

на рис. 17:

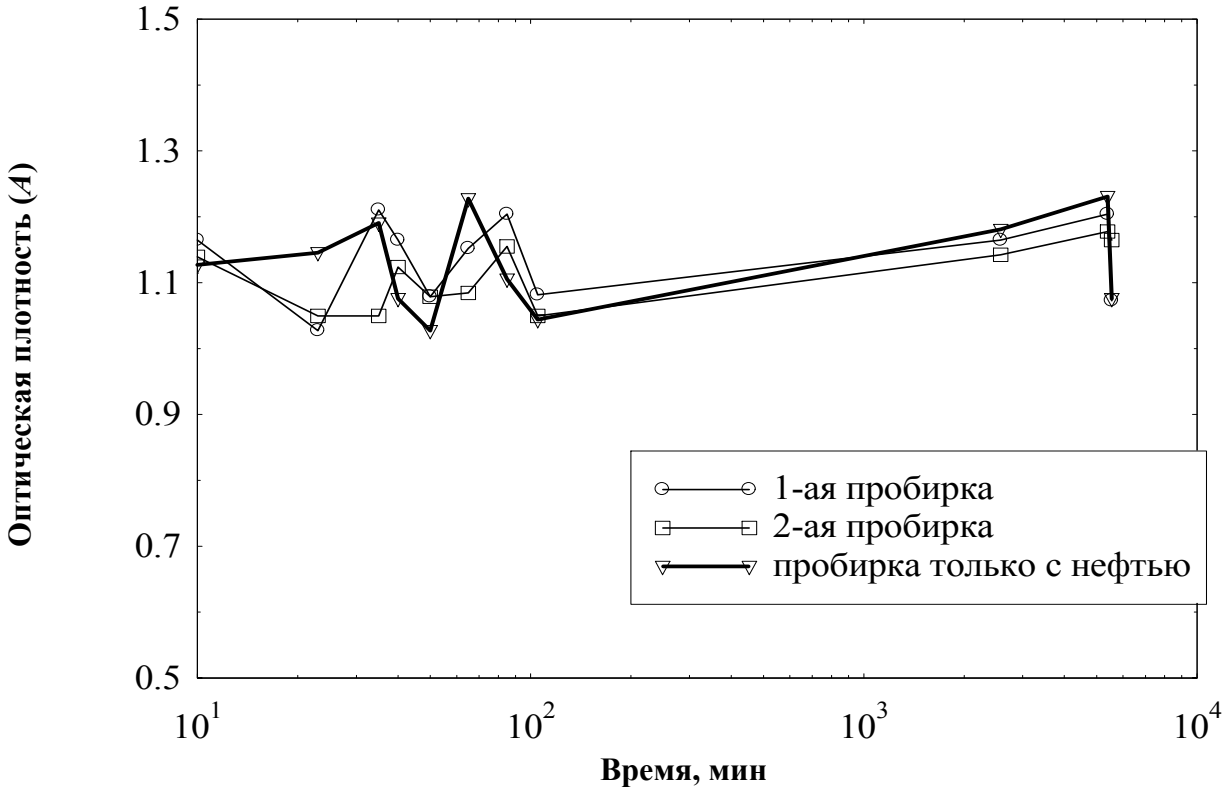


Рис. 17. Изменение оптических плотностей растворов нефти по времени.

Как видно из рисунка значительного отличия оптической плотности нефти, находившейся в контакте с песком, и обычной нефти добиться не удалось, все 3 кривые принципиально повторяют друг друга. По-видимому, не хватило времени на установление процессов адсорбции и деадсорбции, или опыты нужно проводить в динамических условиях.

Но всё же определённые выводы по этим данным сделать можно. Чётко просматривается различие 3-ей кривой от остальных. Качественно можно сказать о том, что оптическая плотность у растворов нефтей, взятых из пробирок с песком, ниже, чем у обычной нефти, очевидно, из-за молекулярно-поверхностных процессов, происходящих на границе раздела нефть-песок. В 3-х измерениях оптическая плотность у простой нефти ниже, скорее всего, это вызвано погрешностями при измерениях.

Я считаю, что колебания измерений обусловлены малыми колебаниями

температуры, вызванные ежедневными изменениями температуры в лаборатории, а так же были обнаружены механические примеси в нефтяных растворах, что говорит о недостаточной отчистке кварцевого песка.

В данном исследовании экспериментально была доказана справедливость закона Бугера-Ламберта-Бера для растворов нефти, а также качественно была дана оценка по изменению состава нефти при взаимодействии с породой. Окончательные результаты измерений изображены на рис. 16. Очевидно, из-за молекулярно-поверхностных процессов, происходящих на границе раздела нефть-песок, оптическая плотность нефтей, взятых из соответствующих пробирок, меньше, что доказывает отложение на породе асфальтосмолистых соединений, которые оказывают существенное влияние на светопропускание, а значит и на оптическую плотность нефти.

5. Оценка содержания асфальтенов в нефти до и после её фильтрации через набивную модель

Для устранения недостатков, которые были допущены в первом опыте, был проведен другой опыт максимально приближенный к процессу миграции нефти в пласте. Основное и главное отличие от первого опыта является фильтрация нефти через набивную модель, а не статический контакт с песком, а так же была проведена более тщательная отчистка кварцевого песка, что позволило избежать погрешностей связанных с загрязнением растворов нефти. Выполнение работы было следующее:

5.1. Подготовка кварцевого песка для модели пласта

В качестве исходного материала для набивки насыпных моделей использовался кварцевый песок широкой фракции (г. Воскресенск). Подготовка кварцевого песка производится по следующей методике.

Исходный кварцевый песок широкой фракции засыпается в эксикатор, заливается 30% раствором соляной кислоты и выдерживается в кислотном растворе в течение 72 часов. Для лучшего воздействия соляной кислоты на примеси (загрязнения), присутствующие в песке, раствор периодически перемешивали фарфоровой ложкой. Песок в эксикаторе после слива раствора соляной кислоты промывается дистиллированной водой. Степень отмыва песка проверяется лакмусовой бумажкой до полной нейтрализации раствора (pH=7). Промытый песок затем просушивается до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105°С. Песок предварительно вручную просеивается крупным ситом, для отделения фракции больше 1,2 мм.

Предварительно просеянный песок пускается в помол в шаровую мельницу с керамической поверхностью барабана. Степень загрузки барабана вместе с керамическими шарами не должен превышать 0,5 его объема.

Помол из барабана мельницы высыпается в эксикатор, заливается дистиллированной водой, перемешивается и через 5 минут вода со взвешенной в ней пылью сливалась. Эту операцию повторяют 3-4 раза. Промытый помол песка просушивается при температуре 105°С до постоянного веса.

Продолжительность помола определяется опытным путем и зависит от требуемого значения коэффициента проницаемости модели пласта. Заданные значения коэффициентов проницаемостей могут обеспечиваться либо путем подбора фракций кварцевого песка, для чего песок после просушки рассеивают по фракциям в течение одного часа, либо использованием не фракционированного песка. В этом случае проницаемость насыпной модели определяется временем помола песка.

Для проведения опытов выбран последний метод, как наиболее полно моделирующий естественное распределение частиц по размерам в реальной пористой среде.

5.2. Измерения светопропускания нефтяных растворов

Измерения светопропускания производились для растворов нефти в толуоле с концентрацией от 1 до 22 капель нефти в 100 мл. толуола. Для этого с помощью микропипетки добавлял по одной капли нефти в 100 мл. нефти с промежутком между замерами 10 минут для диффузионного смешивания. Измерения светопропускания производилось на колориметре однолучевом фотоэлектрическом концентрационном (КФК-2) на длинах волн 440, 490, 540, 590, 670, 750 нм. Последовательность работы на нём изложена выше. Толщина кювет, используемых в опыте, составляла 10,07 мм. После каждого измерения кювета ополаскивалась чистым толуолом и с внешней стороны протиралась салфеткой.

Результаты измерений произведённых для исходной нефти (до фильтрации) показаны в таблице №5:

Таблица №5

Количество капель	Длина волны					
	440	**490**	**540**	**590**	**670**	**750**
1	85,2	90,1	93,1	95,5	97,8	98
2	76	83,9	89,1	93,2	95,4	97,8
3	66	75,8	83,9	89,5	91,9	95
4	58	69,7	79,8	87	90,4	994,6
5	51	64	76	84,8	89	94
6	45,3	59	72,2	83,3	87,2	93,4
7	39,2	53,4	67,9	79,1	85	91,1
8	34,2	49,2	65	77,3	83,2	91
9	31	45	61,3	75	81,9	89,3
10	27,3	41	58	72,3	80,9	89
11	24,1	37,5	54,9	69,5	78	87
12	21,8	34,8	52	67,9	76,5	86
13	19,5	32	49,5	66	75,2	85,6
14	17,6	29,4	47	64	74,1	87,9
15	15,8	27	44,5	61,8	72,1	83,8
16	14,1	25	42,2	60	70,6	82,9
17	12,9	22,9	40	58	68,9	81,2
18	11,4	21,1	38	56,3	67,5	80,2
19	10,2	19,3	35,9	54,5	66	79,4
20	9,4	17,9	34,2	52,9	64,9	78,8
21	8	15,5	31	49,9	62	77

После фильтрации нефти через набивную модель были произведены замеры в той же последовательности, что и для исходной нефти, результаты измерений приведены в таблице №6:

Таблица №6

Количество капель	Длина волны					
	440	**490**	**540**	**590**	**670**	**750**
1	91,3	95	96,5	97,8	98,5	99,8
2	85	90,8	94,5	96,9	98	99,1
3	77,4	85,5	91,2	95	97,1	99
4	70,9	81,9	89	93,8	96,1	97,5
5	65,5	77,1	86,2	92	95,2	97,8
6	60,5	73,9	84	90,6	94,1	97,2
7	56,7	70,3	81,9	89,3	93,3	96,9
8	52,2	66,5	79,8	88,1	92,3	96,3
9	47,9	63,3	77,2	86,5	91,2	95,5
10	44,3	60,2	75,2	85,3	90,5	95,1
11	41	57,3	73	84	89,6	94,9
12	37,3	53,9	70	82	88	93,9
13	34	50,2	67,5	79,9	86,3	92
14	30,5	46,6	64,5	78	84,9	91,5
15	28	44	62,3	76,5	83,9	91

5.3. Обработка полученных данных

Для проверки БЛБ строим зависимость коэффициента экстинкции от концентрации.

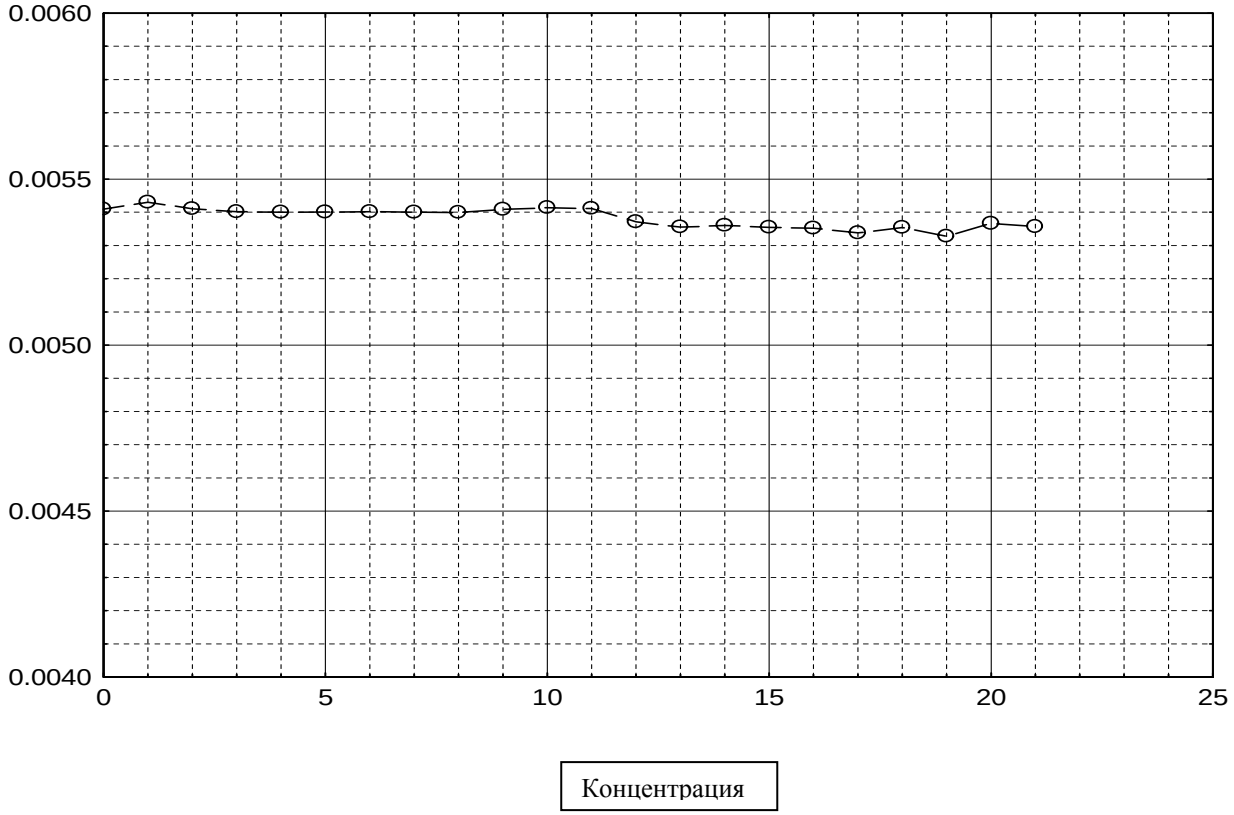


Рис. 18 *Зависимость коэффициента экстинции от концентрации.*

Как мы видим из зависимости коэффициент экстинции постоянный для этих концентрации, а это значит, подчиняется закону БЛБ.

Затем строим калибровочную кривую по оптической плотности на длине волны 540 нм для исходной нефти.

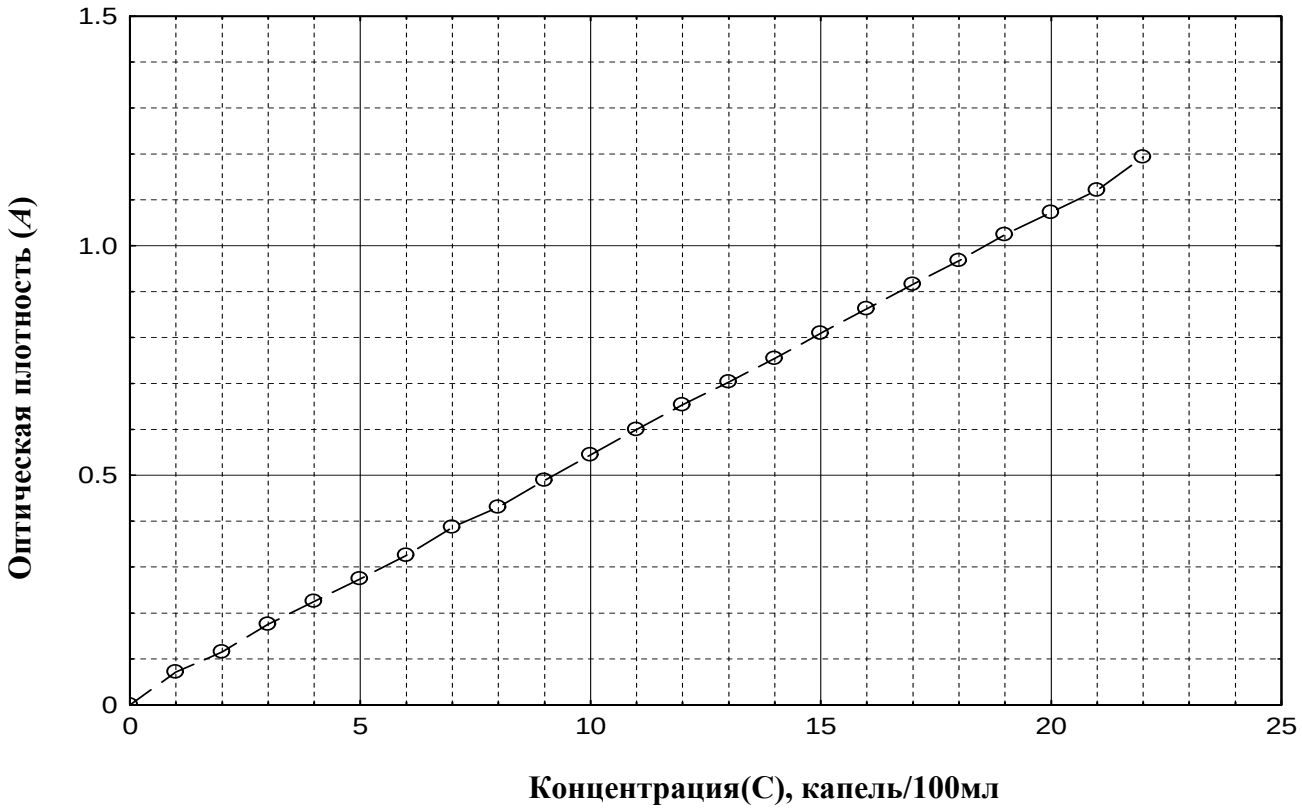


Рис. 19 *Калибровка по оптической плотности на длине волны 540 нм*

Затем, определим содержание асфальтенов в нефти после фильтрации, для этого необходимо сравнить оптическую плотности для этого берём значение оптической плотности раствора, например, для концентрации 15 капель/100мл и смотрим по калибровочной кривой значение концентрации раствора при этом значении оптической плотности.

A(540)=-ln(T/100), где

T – светопропускание, %

A(540)=-ln(62.3/100)=0,4732

Из калибровочной кривой получаем C=8,8 капель/100мл, значит концентрация уменьшилась на 100% - (8,8/15)*100%=0,4133*100%=41%

Содержание асфальтенов в нефти до фильтрации составляла 8,5% масс, т.к у нас фильтровалось 0.5 кг нефти, значит адсорбировалось в нашей набивной модели 8.5/2*41%=1,75 грамм асфальтенов.

Для оценки изменения содержания асфальтенов в нефти необходимо знать площадь адсорбирующей поверхности для этого был проведен анализ кварцевого песка, нормальный закон распределения размеров частиц изображен выше на рисунки 14, центр распределения равен 0,277 мм.

Методика оценки площади поверхности кварцевого песка в набивной модели пласта:

1. Рассчитаем объём цилиндра набивной модели: $V = \pi R^2 h$

$$V_ц = 3{,}14*0{,}05^2*0{,}5 = 0{,}003925 \text{ м}^3$$

2. Рассчитаем объём занятый кварцевым песком в набивной модели:

$$V_п = V_ц – V_н$$

$V_н$ – объём нефти поместившийся в набивную модель при насыщении модели

$V_н = 0{,}0009$ м^3

$$V_п = 0{,}003925 – 0{,}0009 = 0{,}003 \text{ м}^3$$

3. Оценим объём занимаемый одной кварцевой песчинки, при этом допустив, что форма песчинок сферическая.

$$V_{кп} = 4/3*\pi*R^3$$

$$V_{кп} = 4/3*\ 3{,}14*0{,}000277^3 = 0{,}321243*10^{-9} \text{ м}^3$$

4. Оценим число кварцевых песчинок в набивной модели

$$N = V_п/V_{кп}$$

$$N = 0{,}003/0{,}321243*10^9 = 9{,}339*10^6$$

5. Оценим площадь поверхности одной кварцевой песчинки приняв её за сферическую форму

$$S_{кп} = 4*\ \pi*R^2$$

$$S_{кп} = 4*3{,}14*\ 0{,}000277^2 = 9{,}637*10^{-7}$$

6. Оценим суммарную площадь поверхности кварцевого песка

$$S_п = S_{кп}*N$$

$$S_п = 9{,}637*10^{-7}*9{,}339*10^6 = 9 \text{ м}^2$$

Как было определено выше содержание асфальтенов в нефти после фильтрации через модель пласта уменьшилось примерно на 41% . Так как содержание асфальтенов в изначальной нефти составляет 8,5% масс, при этом чрез модель пласта протекло около 0,5 кг нефти, следовательно, адсорбировалось в нашей набивной модели примерно 8,5/2*41% = 1,75 грамм асфальтенов.

Если принять молекулярную массу асфальтенов равной 1000, то можно считать, что на поверхности песка адсорбировалось примерно 10^{21} молекул асфальтенов. Считая радиус молекулы асфальтенов равным примерно 10 нм, согласно сведениям, полученным по данным дифракции рентгеновских лучей в электронной микроскопии (см. раздел 2.1.), можно оценить площадь, занимаемую одной молекулой асфальтенов и далее рассчитать площадь, на которой адсорбировались бы молекулы асфальтенов в один слой. Не сложные расчеты показывают, что в случае адсорбции асфальтенов в один слой они заняли бы площадь примерно равную $3*10^5$ $м^2$. Это значение площади значительно превышает суммарную площадь поверхности кварцевого песка нашей набивной модели. Следовательно, можно утверждать, что происходит многослойная адсорбция молекул асфальтенов на поверхности пор. Если процессы такой адсорбции будут продолжаться, то это приведет к закупориванию пор, и как следствие, к ухудшению фильтрационных свойств.

В данном разделе было экспериментально показано подчинение нефтяных растворов закону Бугера-Ламберта-Бера, а также была проведена количественная оценка адсорбции асфальтенов на поверхности кварцевого песка.

Из [3] известно, что в процессе разработки нефтяных месторождений увеличивается содержание асфальтенов в продукции скважины, что несёт в себе определённые трудности, а именно, повышение вязкости продукции, ухудшение фильтрационных свойств коллектора, осложнение эксплуатации оборудования, ухудшение товарных свойств нефти.

На основании исследований адсорбции асфальтенов из нефти на кварцевом песке можно объяснить процесс повышения содержания асфальтенов в продукции, объясняется это таким образом, на начальном этапе добычи нефти идёт активная адсорбция асфальтенов из нефти на поверхности породы, таким образом, идёт постепенное насыщение асфальтенами поверхности породы до того момента, когда на адсорбирующая поверхности происходит полное насыщение асфальтенами. На следующем этапе в скважину поступает нефть не участвующая в процессе адсорбции, а значит с большим содержанием асфальтенов.

А также решив обратную задачу, зная содержание асфальтенов и процесс адсорбции в пласте, можно дать более точную оценку свойств нефти в пласте, что позволит разрабатывать месторождение более качественным и эффективным способом.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией моделирования пластовых процессов ИПХ при РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, к.т.н. с.н.с. В.Б. Губанову за содействие дипломной работе и предоставления оборудования.

Заключение

В связи с вводом месторождений с трудноизвлекаемыми запасами появляется острая необходимость введения новых технологий разработки месторождений, которые позволят добиться максимального коэффициента извлечения нефти.

В результате исследований:

1. экспериментально показано выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера в растворах нефти в толуоле.
2. качественно дана оценка изменения содержания асфальтенов после взаимодействия нефти с кварцевым песком в стационарных условиях.
3. сделана количественная оценка адсорбции асфальтенов из нефти на кварцевом песке в процессе фильтрации нефти через набивную модель, содержание асфальтенов в нефти после фильтрации через набивную модель уменьшилось на 41%, что очень существенно.
4. показана простота и оперативность применения колориметрии в исследовании свойств нефтей, что исключает определение содержания асфальтенов в нефти трудоёмкими традиционными методами.
5. предложена методика применения оптических методов в процессе исследований свойств нефти на месторождениях что, безусловно, становится важным со всё большим распространением месторождений с трудноизвлекаемыми запасами.

Список использованной литературы

1. Ахметов Б.Р., Евдокимов И.Н., Елисеев Д.Ю., Елисеев Н.Ю. 2001. «Влияние надмолекулярных структур асфальтенов ромашкинской нефти на надежность оптических методов контроля». Большая нефть: реалии, проблемы, перспективы. Труды всероссийской научно-технической конференции. Том II. Альметьевск: Изд. АНИ. с. 360-363.
2. Ахметов Б.Р., Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. 2002б. «Особенности оптических спектров поглощения нефтей и нефтяных асфальтенов». Наука и технология углеводородов №3: 25-30.
3. Бабалян Г.А, Физико-механические процессы в добыче нефти. М.: Недра, 1974. – 200 с.
4. Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. 1995. Химия нефти и газа. СПб: Химия. - 448с.
5. Борн М., Вольф Э. 1973. Основы оптики. М.: Наука. - 789с.
6. Булатов М.И., Калинкин И.П. 1986. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – 5-е изд. Л-д.: Химия. - 432с.
7. Гиматудинов Ш.К. Физика нефтяного пласта. М.: Гостоптехиздат, 1963. – 274 с.
8. Девликамов В.В., Мархасин И.Л., Бабалян Г.А. 1970. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. М.: Недра. - 160с.
9. Девликамов В.В. 1986. Физика пласта. Учебное пособие. Уфа: Изд. УНИ. -83 с
10. Дмитриев Н.М., Кадет В.В. Введение в подземную гидромеханику. –М.: «Интерконтакт Наука», 250 с.
11. Кусаков М.М. 1936. Методы определения физико-химических характеристик нефтяных продуктов. М.-Л.: ОНТИ КНТП СССР. - 744с.
12. Латышев А.А. 2003. Разработка и применение оптических методов исследования пластовых флюидов для повышения эффективности освоения глубокозалегающих нефтегазоконденсатных месторождений.

Дисс. канд. техн. наук. Ухта. -155с.
13. Мархасин И.Л. Физико-механическая механика нефтяного плата. – М.: Недра, 1977. – 214 с.
14. Мархасин И.Л., Абезгауз И.М., Гушанова Э.А. Фотоколориметрия нефтей (методика и аппаратура). – М., 1968. – 64 с.
15. Муслимов Р.Х. 2005. «Развитие систем разработки нефтяных месторождений на страницах журнала «Нефтяное хозяйство»». Нефтяное хозяйство №9: 57-63.
16. Мухина Е.А. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1995. – 416 с.
17. Наметкин С.С. 1932. Химия нефти. М.: Изд-во АН СССР. - 800с
18. Поконова Ю.В. 1980. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л-д.: Изд. ЛГУ. -172с.
19. Сергиенко С.Р., Таимова Б.Ф., Талалаев Е.И. 1979. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука. - 269 с.
20. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. – М.: Мир, 1985. – 272 с.