

УДК 543.544.45

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПИРТОВ КАК ТРАССЕРОВ ПРИ МОНИТОРИНГЕ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ФАЗЕ С АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОМ КОБАЛЬТА

Гавриленко Михаил Алексеевич,

канд. хим. наук, доцент каф. технологии органических веществ
и полимерных материалов Института природных ресурсов Национального
исследовательского Томского политехнического университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: dce@mail.ru

Гагиева Елизавета Александровна,

студент кафедры органической химии химического факультета
Национального исследовательского Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: bjuice93@mail.ru

Шумар Светлана Викторовна,

канд. хим. наук, доцент каф. аналитической химии Национального
исследовательского Томского государственного университета, Россия,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: shumar.svetlana@yandex.ru

Егошина Анастасия Викторовна,

студент кафедры ТОВПМ Института природных ресурсов Национального
исследовательского Томского политехнического университета, Россия,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: stasy93@sibmail.com

Кирсанова Инна Вячеславовна,

студент кафедры ТОВПМ Института природных ресурсов Национального
исследовательского Томского политехнического университета, Россия,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: bjuice93@mail.ru

Гавриленко Мария Михайловна,

студент медико-биологического факультета Сибирского государственного
медицинского университета, Россия, 634050, г. Томск, Московский тракт, 2.
E-mail: mmgavrilenko@gmail.com

Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения надежности и точности определения трассеров при мониторинге нефтяных месторождений. Трассерный анализ позволяет определить направления основных фильтрационных потоков при заводнении, что важно для принятия необходимых технологических решений при нефтедобыче. Однако при мониторинге нефтяных месторождений с использованием разделяющихся трассеров специалисты сталкиваются с проблемой определения низких концентраций спиртов в неоднородных эмульсионных матрицах. Разделяющие трассеры позволяют оценить неоднородности нефтяных пластов вследствие распределения компонентов, например, спиртов, между водной и нефтяной фракцией.

Цель работы: исследование закономерностей хроматографического разделения алифатических спиртов и компонентов нефти на бинарной комбинированной фазе полиметилсилоксан ПМС-100, модифицированной ацетилацетонатом кобальта $\text{Co}(\text{acac})_2$. Цель также включает оптимизацию состава неподвижной жидкой фазы для капиллярных колонок и выбор условий разделения, при которых нефтяные компоненты не мешают определению спиртов. Такой подход позволит достичь точного и воспроизводимого определения микроконцентраций спиртов $\text{C}_3\text{--C}_5$.

Методы исследования: капиллярная газовая хроматография.

Оборудование. Хроматографическое исследование проведено на газовом хроматографе «Agilent Technologies-6890 N» с пламенно-ионизационным детектором и приставкой парового ввода пробы. Капиллярная колонка DB-1 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,3 мкм использована для сравнения. Рабочие кварцевые капиллярные колонки $20 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$ с фазой толщиной 0,30 мкм приготовлены с содержанием $\text{Co}(\text{acac})_2$ 10...80 мас. % в неподвижной жидкой фазе ПМС-100. Эффективность колонок составила 3900–4200 т.т./м.

Результаты. Использование добавки ацетилацетоната кобальта в неполярную полиметилсилоксановую фазу позволяет добиться повышения селективности хроматографического разделения алифатических спиртов в буровой и нефтяной жидкостях. Показано, что в области 40 мас. % добавки модификатора наблюдаются экстремумы удерживания и величин энергии сорбции алифатических спиртов. Особенностью рекомендуемой неподвижной жидкой фазы для капиллярной газовой хроматографии является снижение матричного эффекта анализируемой пробы за счет разделения хроматографических пиков при разной скорости снижения времени элюирования компонентов.

Ключевые слова:

Алифатические спирты, трассер, буровая жидкость, нефть, газовая хроматография.

Введение

В настоящее время основным методом повышения нефтеотдачи является заводнение, то есть вытеснение нефти водой и водорастворимыми реагентами. На технологический процесс заводнения решающее влияние оказывает неоднородность пласта. Для исследования неоднородности пласта используют индикаторные методы, в которых водные растворы несорбирующихся веществ (индикаторов/трассеров) вводятся в нагнетательную скважину, и фиксируется их поступление в добывающие скважины. Это позволяет определить направления основных фильтрационных потоков при заводнении, что важно для принятия необходимых технологических решений при нефтедобыче. Для такого рода исследований используются нерастворяющиеся, то есть устойчивые и несорбирующиеся «водные», трассеры, которые движутся со скоростью водной фазы в пласте, не взаимодействуя с другими веществами и фазами при прохождении через коллектор. Проведение трассерных исследований предполагает использование любых трассеров, не нарушающих геохимического равновесия пластовых флюидов и не ухудшающих нефтевытесняющие свойства нагнетаемой воды [1]. Алифатические спирты относятся к трассерам, частично растворимым в нефти, и, несмотря на возможность биодegradации, широко используются в трассерных исследованиях [2–4]. Определение спиртов чаще всего проводится методом газовой хроматографии с предварительным отделением или концентрированием спиртов либо на селективных капиллярных колонках [5, 6]. Для придания селективности капиллярным колонкам используют модифицирование полимерами, комплексами металлов, специальной обработкой поверхности [7–9].

В настоящее время сорбционные материалы, модифицированные комплексами металлов, используют для решения специальных задач по повышению селективности разделения между гомологическими рядами органических веществ [10–12]. Сорбенты с поверхностными адсорбционными слоями и бинарные фазы, включающие в себя хелатные комплексы металлов, способны к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий между атомом металла и компонентами разделяемой смеси, что обеспечивает повышенную селективность разделения. Ранее показано, что в ряду хелатных комплексов переходных металлов оптимальная селективность разделения алифатических спиртов от неполярных органических соединений связана с ацетилацетонатом кобальта [13]. В настоящей работе исследованы закономерности хроматографического разделения алифатических спиртов на бинарной фазе полиметилсилоксан ПМС-100 с ацетилацетонатом кобальта $\text{Co}(\text{acac})_2$ в различных концентрациях.

Экспериментальная часть

Хроматографическое исследование проведено на газовом хроматографе «Agilent Technologies-6890 N» с пламенно-ионизационным детектором и приставкой парового ввода пробы. Образование равновесной паровой фазы проводили при 85 °С с термостатированием с течение 5 мин. В качестве эталона использована капиллярная колонка DB-1 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,3 мкм. Температура колонки на начальном этапе 40 °С, затем нагрев в течение 5 мин со скоростью 4 °С/мин до 175 °С, выдержка при 200 °С в течение 10 мин. В качестве газа-носителя использовали гелий со скоростью 4 см³/мин и входным давлением 16 psi.

Кварцевые капиллярные колонки 20 м × 0,25 мм подготовлены в одинаковых условиях. Для получения идентичной пленки фазы толщиной 0,30 мкм с различным соотношением в неподвижной жидкой фазе (НЖФ) $\text{Co}(\text{acac})_2$ и ПМС-100 готовили растворы указанных веществ в хлороформе таким образом, чтоб содержание хелата находилось в диапазоне 10...80 мас. % $\text{Co}(\text{acac})_2$ в ПМС-100. Затем раствором заполняли капиллярную колонку, создавая давление 0,3 атм на одном ее конце. Наполненный капилляр оставляли открытым до испарения растворителя, затем проводили кондиционирование колонки при 120 °С в течение 6 ч. Эффективность колонок определена в диапазоне от 70 до 170 °С по удерживанию *n*-алканов и составила 3900–4200 т.т./м.

Результаты и обсуждение

Повышение селективности разделения при использовании хелатных комплексов металлов является распространенным аналитическим приемом в газовой хроматографии [14]. Повышенная способность НЖФ с $\text{Co}(\text{acac})_2$ к специфическим донорно-акцепторным взаимодействиям подтверждается значениями коэффициентов селективности веществ на границе газ – бинарная фаза для тестовых соединений. Для оценивания оптимального соотношения модификатора и полисилоксанового полимера рассчитан коэффициент емкости колонки от состава НЖФ $k = V_N/V_0$ [15] при удерживании спиртов. Наибольшая селективность разделения компонентов смесей кислородсодержащих соединений подтверждена для фаз с 30...45 мас. % содержания $\text{Co}(\text{acac})_2$ с экстремумом, соответствующим 40 мас. % хелата. Изменение селективности в отношении алифатических спиртов связано со структурированием бинарной фазы в этом диапазоне концентраций. Для уточнения диапазона концентраций и характера структурообразования рассчитаны значения теплоты сорбции некоторых веществ (табл. 1)

С увеличением содержания хелата в неполярной НЖФ молярная энергия сорбции возрастает.

Причиной такого эффекта может быть способность хелатного комплекса дополнительно включать во внешнюю координационную сферу кислородсодержащие фрагменты полимера как лиганды с образованием устойчивых комплексов. Наблюдаемый экстремум энергии сорбции около 40 мас. % содержания хелата имеет в своей основе образование упорядоченной структуры с облегченным доступом сорбатов к внутренним слоям НЖФ. То есть при модификации неполярной ПМС-100, основой удерживания на которой является абсорбция в объеме неподвижной жидкой фазы, молекулы $\text{Co}(\text{acac})_2$ координируют вокруг себя полимерные цепи. Аналогичный эффект был зафиксирован в ряде работ по взаимодействиям комплексов металлов с полярными полимерами при образовании структурированных фаз на поверхности сорбентов [16–18]. Таким образом насыщается координационная сфера хелата, частично компенсируется его полярность и уменьшение ее способности к донорно-акцепторным взаимодействиям. Общий вклад хемосорбции в удерживание в этом случае снижается, так как возможность специфического межмолекулярного взаимодействия проявляется только на границе раздела «газ – неподвижная жидкая фаза».

Таблица 1. Молярная энергия сорбции (кДж/моль) кислородсодержащих органических веществ на бинарных фазах, содержащих $\text{Co}(\text{acac})_2$

Table 1. Molar sorption energy (kJ/mole) of oxygen-containing organic substances on binary phases, containing $\text{Co}(\text{acac})_2$

Фаза Phase	10	20	30	35	40	45	50	60	80
Вещество Substance									
Метанол Methanol	17,2	19,1	20,0	31,4	35,6	33,6	26,3	25,4	24,8
Этанол Ethanol	24,0	23,9	28,1	33,3	37,2	38,8	39,1	32,1	29,8
Пропанол-1 Propanol-1	24,3	24,7	28,6	34,5	42,9	32,4	23,1	26,8	19,7
Пропанол-2 Propanol-2	23,4	26,0	32,1	37,1	44,6	37,8	31,3	31,4	28,6
Бутанол-1 Butanol-1	25,9	26,2	34,1	42,9	46,5	40,0	39,5	33,0	29,2
Бутанол-2 Butanol-2	24,6	25,2	33,6	41,4	41,0	38,9	35,7	31,1	25,9
2-Метилпропанол-1 2-Methylpropanol-1	24,4	24,3	32,4	44,7	45,8	33,8	33,7	27,6	23,1
Пентанол-1 Pentanol-1	31,0	32,9	36,8	50,7	51,5	30,8	27,5	21,6	25,1
Пентанол-2 Pentanol-2	30,5	31,9	34,1	48,0	46,7	27,0	28,6	22,6	20,7
2-Метилбутанол-2 2-Methylbutanol-2	29,7	30,8	32,0	47,4	47,3	32,1	25,2	25,0	21,1

Повышение селективности разделения также обусловлено комплексобразованием гидроксильной группы спиртов с электронодефицитными ча-

стями комплексного соединения, в то время как для алифатических и ароматических соединений свойственны электростатические взаимодействия на неполярной поверхности раздела неподвижной жидкой фазы. Относительное изменение энтальпии сорбции характеризуют через разность энтальпии ΔH и энтропии ΔS сорбции на исходной и модифицированной НЖФ как

$$\ln \alpha = -\frac{\Delta(\Delta H)}{RT} + \frac{\Delta(\Delta S)}{R}.$$

Угол наклона зависимости $\ln \alpha$ от $1/T$ характеризует изменение теплоты сорбции спиртов на модифицированной фазе при повышении температуры для индивидуальных веществ (рис. 1). Наблюдается линейность графиков для спиртов и кривизна зависимости для алифатических соединений, что является подтверждением изменения структуры НЖФ.

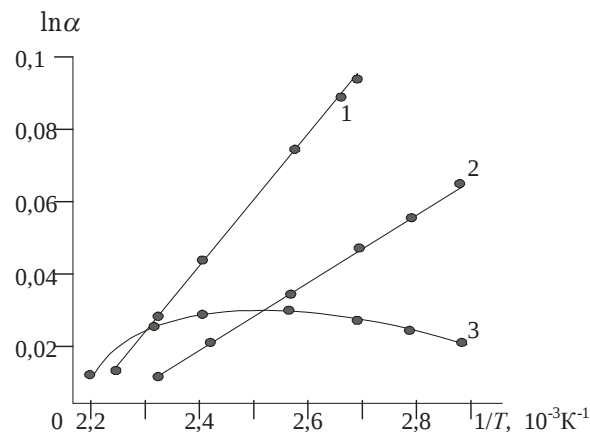


Рис. 1. Зависимость $\ln \alpha$ от $1/T$ для бутанола-1 (1), бутанола-2 (2) и n-додекана (3)

Fig. 1. Dependence of $\ln \alpha$ on $1/T$ for butanol-1 (1), butanol-2 (2) and n-dodecane (3)

Таким образом, при газохроматографическом разделении смеси спиртов в двухфазной системе «вода–углеводород» с использованием модифицированной $\text{Co}(\text{acac})_2$ ПМС-100 с увеличением углеводородной цепи как спиртов, так и алканов, время элюирования углеводородов будет снижаться медленнее времени элюирования спиртов. С ростом температуры константы распределения между углеводородной фазой и водой увеличиваются. При сравнении времени удерживания спиртов С4–С5 показано, что наличие изомерии углеродного скелета затрудняет элюирование при модифицировании фазы, а положение гидроксильной группы в спиртах линейного строения влияет незначительно. То есть основную роль в удерживании спиртов на хелатсодержащей НЖФ играет доступность гидроксильной группы, через которую осуществляется образование внешнесферного комплекса с хелатом. Температура элюирования оказывает существенное влияние на селективность разделения спиртов, но мало влияет на изменение энтальпии сорбции для алканов.

Проведено определение спиртов в буровой и нефтяной жидкостях с пробоподготовкой в парофазном анализаторе. Результаты определения на модифицированной $\text{Co}(\text{acac})_2$ фазе и исходной ПМС-100 представлены в табл. 2. Эффективность достигается повышением селективности НЖФ по отношению к спиртам и, соответственно, удалению перекрывания хроматографических пиков компонентов нефти и трассеров (рис. 2).

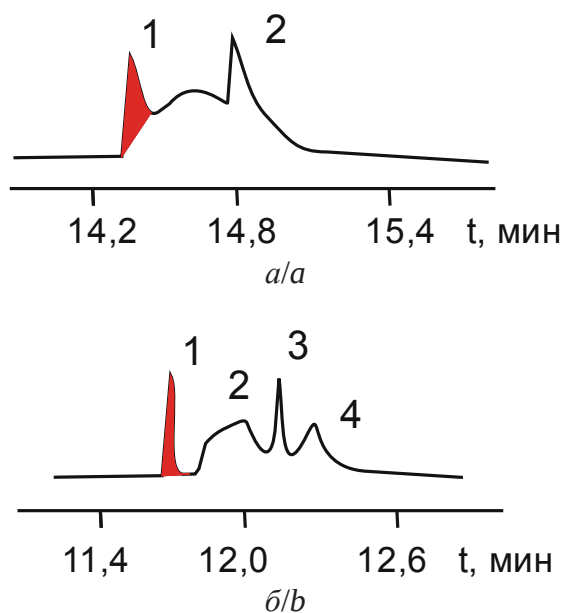


Рис. 2. Фрагмент хроматограммы буровой жидкости на исходной НЖФ ПМС-100 (а) и модифицированной 40 % мас. $\text{Co}(\text{acac})_2$ (б): 1 – бутанол; 2,3,4 – компоненты буровой жидкости

Fig. 2. Fragment of chromatogram of drilling fluid on the initial liquid stationary phase (LSPH) PMS-100 (a) and modified 40 wt. % $\text{Co}(\text{acac})_2$ (b): 1 – butanol; 2,3,4 – drilling liquid components

Проведенные исследования с модельными смесями показали, что увеличение воспроизводимости определения может быть связано с перераспределением спиртов в реальном объекте. Сравнение было осуществлено в системе «дистиллированная вода – н-додекан». Выбор н-додекана в качестве углеводородной фазы обусловлен тем, что результаты, полученные с его использованием, хорошо

коррелируют с результатами, полученными для нефти [19]. Спирты С1–С3 распределяются в основном в водную фазу, а для спиртов С4–С5 преобладает растворимость в органической фазе [20]. Полученные результаты свидетельствуют, что использование модифицированной $\text{Co}(\text{acac})_2$ НЖФ ПМС-100 позволяет избежать матричного эффекта и достигнуть воспроизводимости определения спиртов в буровой жидкости и в нефти.

Таблица 2. Определение содержания спиртов С3, С4 (мг/л) в буровой и нефтяной жидкостях с использованием исходной НЖФ ПМС-100 и модифицированной 40 мас. % $\text{Co}(\text{acac})_2$

Table 2. C3, C4 alcohols content (mg/l) in drilling and petroleum liquids using the initial LSPH PMS-100 and modified 40 wt. % $\text{Co}(\text{acac})_2$

Спирт Alcohol	Введено Entered	Найдено/Found					
		н-Додекан n-dodecane	Буровая жидкость Drilling liquid		Нефть Oil		
		40 мас. % $\text{Co}(\text{acac})_2$	ПМС-100 PMS-100	40 мас. % $\text{Co}(\text{acac})_2$	ПМС-100 PMS-100	40 мас. % $\text{Co}(\text{acac})_2$	
Пропанол-1 Propanol-1	50	50±5	50±4	50±3	48±12	51±5	
	100	100±11	100±10	100±4	94±18	98±7	
Бутанол-1 Butanol-1	50	50±7	50±4	50±4	51±15	50±5	
	100	100±12	100±11	100±4	103±22	97±6	

Закключение

Полярность хелатсодержащего ПМС-100 к спиртам в области концентрации 40 мас. % хелата в полимере повышена за счет образования стабильной структуры НЖФ и вклада в удерживание нестойких координационных связей, обусловленных присутствием $\text{Co}(\text{acac})_2$. Применение данной фазы в капиллярной газовой хроматографии позволяет улучшить воспроизводимость определения спиртов как трассеров в буровых и нефтяных жидкостях и снизить матричный эффект за счет разделения хроматографических пиков при разной скорости снижения времени элюирования компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Water tracers in oilfield applications: Guidelines / C. Serres-Piole, H. Preud'homme, N. Moradi-Tehrani, C. Allanic, H. Jullia, R. Lobinski // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2012. – V. 98–99. – P. 22–39.
2. Thermodynamic analysis and reaction routes of steam reforming of bio-oil aqueous fraction / K.A. Resende, C.N. Ávila-Neto, R.C. Rabelo-Neto, F.B. Noronha, C.E. Hori // Renewable Energy. – 2015. – V. 80. – P. 166–176.
3. Sung M., Chen B.H. Using aliphatic alcohols as gaseous tracers in determination of water contents and air–water interfacial areas in unsaturated sands // Journal of Contaminant Hydrology. – 2011. – V. 126. – № 3–4. – P. 226–234.

4. Lovelock B.G. Steam flow measurement using alcohol tracers // Geothermics. – 2001. – V. 30. – № 6. – P. 641–654.
5. Slizhov Y.G., Gavrilenco M.A. Chromatographic properties of sorbents based on acetylacetonate metal complexes under steam chromatography conditions // Mendelev Communications. – 2005. – № 6. – P. 261–262.
6. Ball G.F.M. Handbook of food analysis. – NY: Marcel Dekker, 1996. – 318 p.
7. Rykowska I., Wasiak W. Recent advances in gas chromatography for solid and liquid stationary phases containing metal ions // Journal of Chromatography A. – 2009. – V. 1216. – № 10. – P. 1713–1722.
8. Preparation of an iminodiacetic acid-modified capillary and its performance in capillary liquid chromatography and immobilized

- metal chelate affinity capillary electrophoresis / K. Tsukagoshi, Ya. Shimadzu, T. Yamane, R. Nakajima // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – V. 1040. – P. 151–154.
9. Nawrocki J., Dunlap C., Li J. Part II. Chromatography using ultra-stable metal oxide-based stationary phases for HPLC // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – V. 1028. – P. 31–62.
10. Growth of metal-organic framework HKUST-1 in capillary using liquid-phase epitaxy for open-tubular capillary electrochromatography and capillary liquid chromatography / T. Bao, J. Zhang, W. Zhang, Z. Chen // *Journal of Chromatography A*. – 2015. – V. 1381. – P. 239–246.
11. Gavrilenko M.A., Kasymova T.A., Gavrilenko N.A. Solid phase sorption of phenols on metals acetylacetonates // *Procedia Chemistry*. – 2014. – V. 10. – P. 103–107.
12. Wawrzyniak R., Wasiak W. Capillary complexation gas chromatography in analysis of cyclic and aromatic hydrocarbons // *Chromatographia*. – 2000. – V. 51. – P. 267–273.
13. Sol-gel synthesis of chelate containing materials for gas chromatography / M.A. Gavrilenko, Yu.G. Slizhov, Zh.V. Faustova, T.A. Kasymova, N.A. Gavrilenko // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 1040. – P. 448–452.
14. Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A. Complexation with metal chelates at the phase interface in gas chromatography // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2002. – V. 28. – № 10. – P. 736–752.
15. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. – М.: Мир, 1987. – 429 с.
16. Botelho S.J., Bazylak A. The impact of fibre surface morphology on the effective thermal conductivity of a polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layer // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 269. – P. 385–395.
17. Kowalska T., Hobo T., Watabe K. Gas chromatography on a self-associating component of a binary phase. Retention model by formal analogy with conductance of electrolytes in dilute solution // *Chromatographia*. – 1995. – V. 41. – № 3/4. – P. 221–226.
18. Boldog I., Rusanov E.B., Chernega A.N. One- and two-dimensional coordination polymers of 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolyl, a new perspective crystal engineering module // *Angew. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 34–35.
19. Исследование распределения алифатических одноатомных спиртов C1–C5 в системе «пластовая вода – н-додекан» / Ю.И. Арутюнов, А.О. Ефремов, Л.А. Онучак, В.С. Дудиков // *Вестник СамГУ*. – 2012. – V. 94. – № 3/1. – P. 123–131.
20. Mazaev V.V., Tomchuk N.N., Lavrenova N.A. Distribution coefficients in the water-dodecane system and the heats of adsorption of C1–C8 alcohols on silica // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – V. 81. – № 3. – P. 370–373.

Поступила 05.04.2015 г.

UDC 543.544.45

GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF ALCOHOLS AS TRACERS IN MONITORING OIL FIELDS WITH POLYMETHYLSILICONE PHASE MODIFIED BY COBALT ACETYLACETONATE

Mikhail A. Gavrilenko,

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: dce@mail.ru

Elizaveta A. Gazieva,

National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: bjuice93@mail.ru

Svetlana V. Shumar,

National Research Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: shumarsvetlana@yandex.ru

Inna V. Kirsanova,

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: bjuice93@mail.ru

Anastasiya V. Egoshina,

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: stasy93@sibmail.com

Maria M. Gavrilenko,

Siberian State Medical University, 2, Moskovskii trakt, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: mmgavrilenko@gmail.com

The relevance of the discussed issue is caused by the need to improve the reliability and accuracy of the tracers for monitoring oil fields. Tracer analysis allows us to determine the direction of the main filtration flows during flooding. This is important for taking necessary technological solutions for oil production. Separating tracers, such as alcohols, have the property of component distribution between water and oil fraction that allows estimating the heterogeneity of oil reservoirs.

The main aim of the research is to study the regularities of the chromatographic separation of aliphatic alcohols on the binary phase combined polymethylsiloxane PMS-100 modified with cobalt acetylacetonate $\text{Co}(\text{acac})_2$; to optimize the composition of liquid stationary phase for capillary columns and to select the conditions of separation when oil components do not interfere to accurate and reproducible determination of microconcentrations C3–C5 alcohols.

The methods used in the study: capillary gas chromatography.

Equipment. Chromatographic research was carried out using gas chromatograph «Agilent Technologies-6890 N» with a flame ionization detector and headspace sample introduction. Capillary column DB-1 of 30 m length, 0,25 mm internal diameter and 0,3 micrometers film thickness was used for comparison. Working silica capillary column 20 m $\times$ 0,25 mm were prepared under the same conditions to obtain an identical phase film thickness of 0,30 microns with a content $\text{Co}(\text{acac})_2$ in a liquid stationary phase PMS-100 10...80 % weight. The effectiveness of the speakers was 3900–4200 t.p./m.

The results. Use of cobalt acetylacetonate additives into polymethylsiloxane nonpolar phase allows increasing the selectivity of the chromatographic separation of aliphatic alcohols in drilling and petroleum drilling fluids. It is shown that in the region of 40 wt. % of modifier additives the extrema of retention and values of adsorption energy of aliphatic alcohols are observed. The advantage of the recommended liquid stationary phase for capillary gas chromatography is the decrease of the matrix effect of the sample by separating the chromatographic peaks at different speeds of reducing the elution time components.

Key words:

Aliphatic alcohols, tracer, drilling fluid, oil, gas chromatography.

REFERENCES

- Serres-Piole C., Preud'homme H., Moradi-Tehrani N., Allan C., Jullia H., Lobinski R. Water tracers in oilfield applications: Guidelines. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, vol. 98–99, pp. 22–39.
- Resende K.A., Ávila-Neto C.N., Rabelo-Neto R.C., Noronha F.B., Hori C.E. Thermodynamic analysis and reaction routes of steam reforming of bio-oil aqueous fraction. *Renewable Energy*, 2015, vol. 80, pp. 166–176.
- Sung M., Chen B.H. Using aliphatic alcohols as gaseous tracers in determination of water contents and air–water interfacial areas in unsaturated sands. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2011, vol. 126, no. 3–4, pp. 226–234.
- Lovelock B.G. Steam flow measurement using alcohol tracers. *Geothermics*, 2001, vol. 30, no. 6, pp. 641–654.
- Slizhov Y.G., Gavrilenco M.A. Chromatographic properties of sorbents based on acetylacetonate metal complexes under steam chromatography conditions. *Mendelev Communications*, 2005, no. 6, pp. 261–262.
- Ball G.F.M. *Handbook of food analysis*. NY, Marcel Dekker, 1996. 318 p.
- Rykowska I., Wasiak W. Recent advances in gas chromatography for solid and liquid stationary phases containing metal ions. *Journal of Chromatography A*, 2009, vol. 1216, no. 10, pp. 1713–1722.
- Tsukagoshi K., Shimadzu Ya., Yamane T., Nakajima R. Preparation of an iminodiacetic acid-modified capillary and its performance in capillary liquid chromatography and immobilized metal chelate affinity capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 2004, vol. 1040, pp. 151–154.
- Nawrocki J., Dunlap C., Li J. Part II. Chromatography using ultra-stable metal oxide-based stationary phases for HPLC. *Journal of Chromatography A*, 2004, vol. 1028, pp. 31–62.
- Bao T., Zhang J., Zhang W., Chen Z. Growth of metal–organic framework HKUST-1 in capillary using liquid-phase epitaxy for open-tubular capillary electrochromatography and capillary liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2015, vol. 1381, pp. 239–246.
- Gavrilenco M.A., Kasymova T.A., Gavrilenco N.A. Solid phase sorption of phenols on metals acetylacetonates. *Procedia Chemistry*, 2014, vol. 10, pp. 103–107.
- Wawrzyniak R., Wasiak W. Capillary complexation gas chromatography in analysis of cyclic and aromatic hydrocarbons. *Chromatographia*, 2000, vol. 51, pp. 267–273.
- Gavrilenco M.A., Slizhov Yu.G., Faustova Zh.V., Kasymova T.A., Gavrilenco N.A. Sol-gel synthesis of chelate containing materials for gas chromatography. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1040, pp. 448–452.
- Slizhov Yu.G., Gavrilenco M.A. Complexation with metal chelates at the phase interface in gas chromatography. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2002, vol. 28, no. 10, pp. 736–752.
- Petsev N., Kotsev N. *Spravochnik po gazovoi khromatografii* [Handbook on gas chromatography]. Moscow, Mir Publ., 1987. 429 pp.
- Botelho S.J., Bazylak A. The impact of fibre surface morphology on the effective thermal conductivity of a polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layer. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 269, pp. 385–395.
- Kowalska T., Hobo T., Watabe K. Gas chromatography on a self-associating component of a binary phase. Retention model by formal analogy with conductance of electrolytes in dilute solution. *Chromatographia*, 1995, vol. 41, no. 3/4, pp. 221–226.
- Boldog I., Rusanov E.B., Chernega A.N. One- and two-dimensional coordination polymers of 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolyl, a new perspective crystal engineering module. *Angew. Chem.*, 2001, vol. 40, pp. 34–35.
- Arutyunov Yu.I., Efremov A.O., Onuchak L.A., Dudikov V.S. Issledovanie raspredeleniya aliphaticeskikh odnoatomnykh spirtov C1–C5 v sisteme «plastovaya voda – n-dodekan» [Research of distribution of C1–C5 aliphatic monoatomic alcohols in the system «formation water–n-dodecane»]. *Vestnik SamGU*, 2012, vol. 94, no. 3/1, pp. 123–131.
- Mazaev V.V., Tomchuk N.N., Lavrenova N.A. Distribution coefficients in the water-dodecane system and the heats of adsorption of C1–C8 alcohols on silica. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2007, vol. 81, no. 3, pp. 370–373.

Received: 05 April 2015.