

УДК 621.892:622.276.72

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

© 2022 г. Ю. В. Лоскутова*, Е. В. Кухарева, Н. В. Юдина

*Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия,
E-mail: reoloil@ipc.tsc.ru*

Поступила в редакцию 22.10.2021 г.

После доработки 10.12.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Вольтамперометрическим методом электровосстановления кислорода в 12-ти нефтях различного состава и выделенных смолисто-асфальтеновых компонентах проведены исследования природных антиоксидантов и рассчитаны значения критерия антиоксидантной активности K . Показано, что с увеличением концентрации образца нефти в растворителе величина критерия K может или возрастать или понижаться. Схожий характер изменения антиоксидантных свойств выделенных асфальтенов с ростом их содержания в растворителе соответствует поведению исследуемой нефти. Установленная связь между радиусом асфальтеновых агрегатов и изменением кинетических параметров свидетельствует о структурных преобразованиях, протекающих за счет изменения размера и активности сложных структурных единиц нефтяной дисперсной системы в целом.

Ключевые слова: асфальтены; смолы; антиоксидантная активность

DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-137, EDN: VYCCTJ

Вязкоупругое поведение нефтяной коллоидно-дисперсной системы во многом определяется содержанием и составом дисперсной фазы [1–6]. Известно, что в нефтях и нефтепродуктах присутствуют природные антиоксиданты или ингибиторы радикально-цепных процессов окисления, основная их часть концентрируется в высокомолекулярных компонентах нефти — смолах и асфальтенах [7].

В современной научной литературе существуют исследования по самоорганизации асфальтенов в различных растворителях [8–14]. Однако изучение поведения асфальтенов непосредственно в нефтяной дисперсной системе (НДС) представляет гораздо больший интерес, поскольку закономерности, полученные в растворах, не отражают характера и полноты процессов, происходящих в реальных нефтяных системах. О глубине структурных превращений, протекающих в НДС при воздействии внешних факторов (температура, давление, ввод химических реагентов или растворителя, физическое воздействие, в том числе физическими полями) принято судить по изменению макро- и микропараметров [15–17].

Представление об определяющей роли межмолекулярных взаимодействий (ММВ), основанных на радикальных процессах и приводящих к обра-

зованию после энергетических воздействий новых ассоциативных структур, стало базовым при исследовании парамагнитных и антиоксидантных свойств НДС различного состава [18–23]. Наличие в смолах и асфальтенах свободных стабильных радикалов и комплексов четырехвалентного ванадия обуславливают парамагнитные свойства, а соединения с функциональной группой, имеющей подвижный атом водорода — антиоксидантные свойства НДС.

Антиоксиданты (АО), или ингибиторы окисления, применяются в составе многих нефтепродуктов, например бензиновых, моторных и дизельных топлив, дорожных битумов, смазочных масел, консистентных смазок, буровых растворов, как стабилизатор различного вида синтетических каучуков и полипропиленового волокна. Поскольку окисление развивается по цепному механизму через свободные радикалы, его можно приостановить, замедлив образование радикалов или их последующие превращения. В составе нефти и нефтепродуктов они могут обрывать реакционные цепи несколькими путями, но во всех случаях образующиеся из молекулы АО продукты должны быть менее активными, чем присутствующие в НДС стабильные радикалы [24].

По изменению кинетических характеристик нефтяных АО, антиоксидантная активность которых определяется активностью соединений с функциональными группами с подвижным атомом водорода, можно оценить влияние внешних воздействий на структуру НДС. Кроме того структурные преобразования связаны с основанными на ММВ процессами, приводящими к ассоциативным преобразованиям через высвобождение или связывание реакционных центров [8, 21–23]. В качестве реакционных центров в нефтяных смолах и асфальтенах обычно выступают функциональные группы, свободные радикалы и незамещенные пространственно доступные положения ареновых, циклоалкановых и гетероциклических фрагментов [24–26].

К параметрам, определяющим поведение НДС в окислительно-восстановительных реакциях, относится стандартный электродный потенциал. Абсолютные значения электродного потенциала зависят как от метода определения, так и от природы исследуемых объектов [27]. Любая методика определения антиоксидантной активности (АОА) основывается на использовании модельной системы, которая чаще всего включает в себя два компонента: систему генерации свободных радикалов и систему их детектирования. Введение в такую систему «перехватчика» вызывает уменьшение концентрации свободных радикалов, что отражается на параметрах детектирующей системы.

Ранее анализ АОА НДС, основанный на модельной реакции радикального инициированного окисления кумола, проводился нами газометрическим методом [7, 25] и методом микрокалориметрии [26]. Определялись следующие параметры: период индукции (τ), содержание антиоксидантов (C_{AO}) и константы скорости ингибирования ($k_{7(1)}$ и $k_{7(2)}$).

В данной работе исследования АОА проводились вольтамперометрическим методом, который отличается высокой чувствительностью к присутствию в жидкой среде кислорода и его активных радикалов. Это позволяет рассчитывать АОА сложных объектов, используя в качестве модельной системы процесс электровосстановления кислорода при наличии или в отсутствие АО различной природы [27, 28].

Механизмы действия АО имеют существенные отличия. Для характеристики всего спектра действия различных классов АО можно использовать понятие «суммарной антиоксидантной активности», характеризующей потенциальную возможность взаимодействия между собой всех компонентов сложной системы с учетом синергизма их совместного антиоксидантного действия и вклада неизвестных АО [29].

Таким образом, суммарная АОА является не просто суммой активности различных антиоксидантных

веществ, это динамический изменяющийся показатель, определяемый взаимодействием между каждой составляющей. Поэтому оценка суммарной АОА различных объектов является весьма актуальной задачей.

В работе представлены исследования вольтамперометрическим методом антиоксидантной активности нефтей различного состава, а также выделенных асфальтеновых и смолистых компонентов.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на образцах 12-ти нефтей месторождений Западной и Восточной Сибири, Урала и Казахстана. Нефти различаются по содержанию парафиновых углеводородов (ПУ), смол (С), асфальтенов (А), суммарному содержанию смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) и температуре застывания (T_3) (табл. 1). Определение массовой доли асфальтенов, содержащихся в нефти, проводили при помощи выделения асфальтенов «холодным» способом Гольде, смолистых веществ — с помощью хроматографического (адсорбционного) метода, а парафиновых углеводородов — по ГОСТ 11851–2018. При подготовке пробы нефти содержание объемной доли воды в образцах определяли по ГОСТ 2477–2014. В дальнейших исследованиях использовали образцы нефтей, в которых водная фаза полностью отсутствовала или содержалась в следовых количествах. Определение содержания хлористых солей в нефтяной фазе проводили по ГОСТ 21534 (метод А).

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых нефтей

Образец нефти	T_3 , °C	Содержание, мас. %		
		ПУ	С	А
CO0	23.0	12.7	1.3	0.14
CO1	21.4	20.0	25.9	2.1
CO2	10.0	9.5	1.4	0.01
CO3	8.0	12.3	9.1	1.8
CO4	6.6	6.6	13.1	1.6
CO5	-4.2	6.1	8.0	0.01
CO6	-6.1	5.9	15.5	6.8
CO7	-18.0	9.5	15.6	7.6
CO8	-19.4	4.0	16.1	7.1
CO9	-28.1	2.2	15.4	3.3
CO10	-32.0	3.6	19.7	2.3
CO11	-50.1	1.1	17.1	0.2

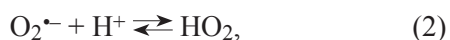
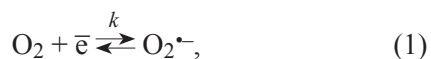
Окислительно-восстановительную активность нефти оценивали с помощью вольтамперометрического метода катодного восстановления кислорода с использованием анализатора «АОА-01» (ООО «НПП Полиант»), предназначенного для измерения антиоксидантной активности в различных объектах с использованием ртутного пленочного электрода [29]. Анализатор позволяет изучать без разрушения любые сложные объекты биологической природы и объекты, в значительных концентрациях содержащие органические компоненты.

Измерения АОА заключаются в регистрации зависимости тока, протекающего в цепи электрохимической ячейки, от приложенного к ее электродам напряжения. Аналитическим сигналом является максимальное значение тока электровосстановления кислорода (ЭВ О₂) в АО, содержащегося в исследуемом объекте. Концентрация АО автоматически рассчитывается по градуировочному графику.

Рабочий электрод электрохимической ячейки — индикаторный ртутно-пленочный электрод, представляющий собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой (d — 0.8 мм, l — 5–7 мм). Для подготовки электрода к работе рабочую поверхность (серебряную проволоку) обрабатывали концентрированной азотной кислотой, промывали дистиллированной водой и амальгамировали «механическим» способом, опуская электрод в металлическую ртуть на 2–3 с. При подготовке вспомогательного электрода сравнения (хлоридсеребряного) рабочую поверхность завитой в спираль серебряной проволоки также в течение 1–2 с обрабатывали концентрированной азотной кислотой и заливали в корпус электрода насыщенный раствор хлорида калия.

Рабочие условия применения анализатора и условия проведения эксперимента: температура окружающего воздуха — от 10 до 35°C; напряжение питающей среды — от 220 ± 22 В; частота питающей среды — 50 ± 1 Гц; объем фоновых раствора — 10 см³; температура в ячейке — 20 ± 5°C. Диапазон измерений массовой концентрации АО — от 10 до 100 мг/дм³; пределы допустимой погрешности измерений ±15%; время измерения — не более 25 мин; диапазон потенциалов — от 0 до –1.0 В; скорость развертки 50 мВ/с, потенциал предельного тока кислорода –0.3 В.

Генерация активных кислородных радикалов происходит на поверхности рабочего электрода по схеме (1–3):



Одним из основных факторов, определяющим механизм, физико-химические и кинетические закономерности любого электрохимического процесса, является природа растворителя, особенно такие его свойства как протоно-донорная способность, рабочий диапазон потенциалов, способность растворять исходные вещества и электролиты, вязкость, токсичность [30]. При выборе электролита в работе учитывали такие его свойства, как растворимость, электрохимическая и химическая инертность. Исходя из требований к хорошей растворимости НДС в фоновом электролите (ФЭ) и стабильности полученных результатов, опытным путем проводили подбор сложной системы растворителей. Предложено в качестве ФЭ для НДС использовать раствор 0.1 М NaClO₄ в смеси толуол: этанол (1:1). В работе использовали сухой перхлорат натрия высокой степени чистоты (99.9%) (CAS Number: 7601-89-0) и хлористый калий (ХЧ).

Измерительная ячейка анализатора представляет собой кронштейн с электродами, который погружается в стаканчик с 10 см³ фоновых раствора. После загрузки и настройки параметров программы начинается процесс регистрации тока электровосстановления кислорода с заданным количеством повторов. Прибор автоматически усредняет полученные вольтамперограммы, находит максимум тока и потенциал. По окончании процесса в стаканчик с ФЭ добавляли исследуемый раствор нефти заданной концентрации и повторяли процесс с увеличением содержания нефти в растворе. По окончании измерения автоматически строятся графики зависимости тока от времени протекания процесса и концентрации исследуемого вещества в растворе.

При добавлении образца НДС, содержащего АО, происходит ингибирование процесса восстановления кислорода. Система детектирования основана на определении степени ингибирования предельного тока кислорода по вольтамперограмме.

Об антиоксидантной активности образца судили по относительному изменению предельного тока ЭВ О₂ в присутствии НДС. Вольтамперограммы фиксировали каждый раз после выдерживания исследуемого раствора при потенциале предельного тока ЭВ О₂ ($E = -1.0$ В для неводных сред) в течение 3 мин. Концентрацию анализируемого вещества (нефти или нефтяных компонентов) в ФЭ варьировали от 0.1 до 0.35 ppm. По результатам определений строили график зависимости функции $(1 - I/I_0)$ от времени t протекания реакции восстановления кислорода в присутствии образца НДС в ФЭ (рис. 1).

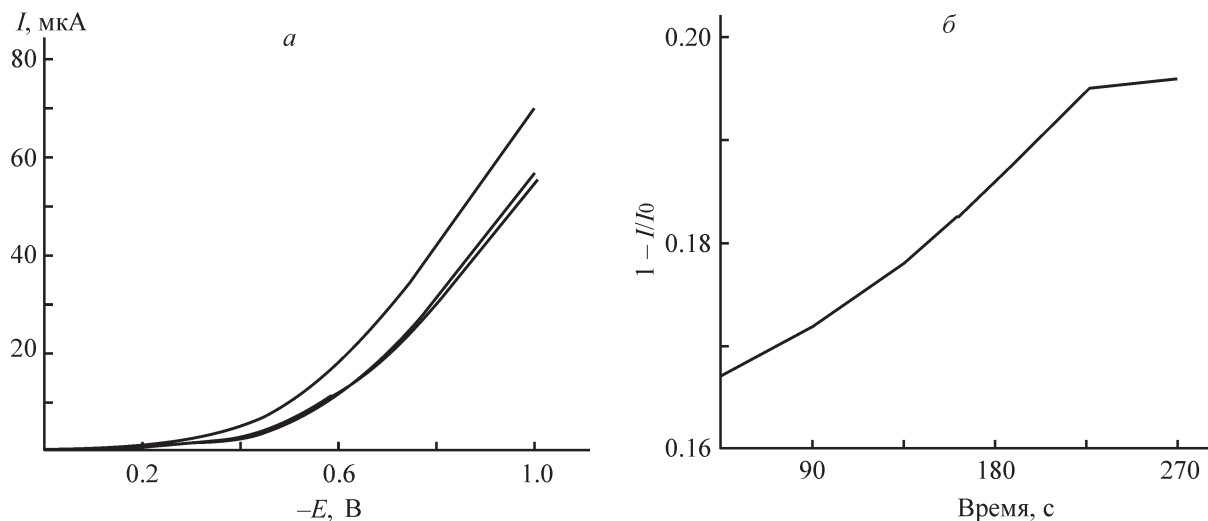


Рис. 1. Вольтамперограмма тока ЭВ O_2 (а) и график зависимости $(1 - I/I_0)$ от времени реакции t (б) фонового электролита с добавлением 0.2 г/л CO_5 .

После обработки графика методом наименьших квадратов рассчитывали тангенс угла наклона по линейной части кривой $d(1 - I/I_0)/dt$ и определяли кинетический критерий антиоксидантной активности K (мкмоль/(л·мин)) по формуле (4):

$$K = C_{O_2}^0 \cdot (1 - I/I_0)/t, \quad (4)$$

где I — ток ЭВ O_2 в присутствии антиоксиданта в растворе, мкА; I_0 — ток ЭВ O_2 в отсутствие антиоксиданта в растворе, мкА; $C_{O_2}^0$ — исходная концентрация кислорода в растворе, мкмоль/л (приравнивается к растворимости кислорода в исследуемом электролите при начальных условиях); t — время экспозиции рабочего электрода при постоянном потенциале предельного тока кислорода, характеризующее протекания реакции взаимодействия анти-

оксиданта с активными кислородными радикалами, мин. Погрешность измерений не превышала 10%.

Результаты и их обсуждение

По результатам изучения зависимости величины кинетического критерия антиоксидантной активности K от концентрации образца C в фоновом электролите исследуемые нефти предложено разбить на 2 группы (рис. 2). В группу I попали нефти CO_3 , CO_6 , CO_7 и CO_{10} (табл. 1). Для нефтей этой группы с ростом концентрации C в растворе от 0.25 до 0.35 ppm коэффициент K увеличивается до максимальной величины, а при дальнейшем росте C изменения K незначительны (рис. 2, а). Поведение нефтей группы II (CO_0 , CO_1 , CO_2 , CO_4 , CO_5 , CO_8 , CO_9 , CO_{11}) с ростом концентрации C в

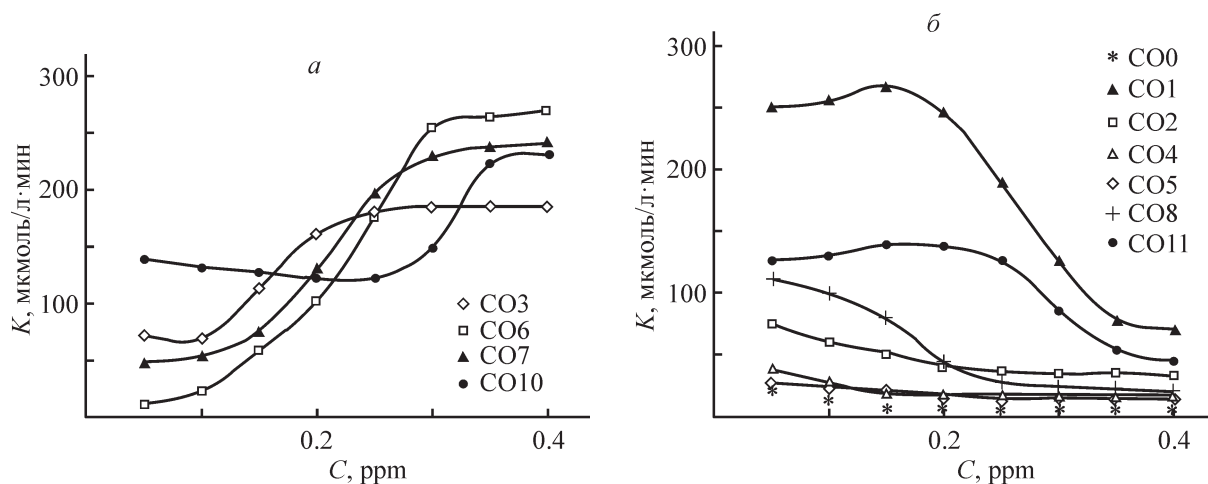


Рис. 2. Зависимость кинетического критерия антиоксидантной активности K от концентрации образца нефти C в фоновом электролите для нефтей группы I (а) и группы II (б).

растворе ФЭ сильно отличается от первой группы (рис. 2, б).

Так для большинства нефтей группы II с увеличением C значение K снижается в 2–3 раза. Только для нефтей CO1 и CO11 резкое снижение величины K в 3.8 и 3.1 раза соответственно наблюдается после незначительного роста коэффициента до максимума при содержании нефти в ФЭ 0.15 ppm.

Такие различия поведения нефтей гр. I и гр. II могут быть связаны характерными особенностями самоорганизации молекул смолисто-асфальтеновых компонентов в надмолекулярные агрегаты различных размеров. Из литературы известно, что НДС характеризуются многообразием структурных состояний. Фазовые превращения в таких системах происходят при определенных «критических» значениях параметров, зависящих от концентрации, температуры и давления [4, 8, 19, 31]. Авторами [3, 4, 8, 32–34] показано, что даже при очень низких концентрациях молекулы асфальтенов склонны к агрегированию с образованием наноагрегатов, состоящих из 4–6 молекул размером 0.5–4 нм. В более концентрированных растворах происходит формирование асфальтеновых нанокластеров величиной более 300 нм [32, 33]. Свойства таких НДС скачкообразно изменяются на концентрационных границах, соответствующих различным стадиям агрегирования асфальтенов [11, 12].

Исследование антиоксидантной активности асфальтенов А, выделенных из нефтей гр. I (образец CO3) и гр. II (образцы CO8 и CO9), выявило схожий характер зависимости величины коэффициента K от концентрации асфальтенов в ФЭ (рис. 3). С увеличением содержания асфальтенов нефти CO3 (гр. I) в растворе наблюдается постепенный рост антиоксидантной активности, а для асфальтенов нефтей CO8 и CO9 (гр. II), напротив, ее снижение.

Таким образом, одним из возможных факторов, влияющих на реакционную активность нефти в условиях изменения концентрации, является формирование на различных стадиях агрегирования асфальтеновых наноагрегатов, отличающихся не только размером, но и антирадикальной активностью в радикально-цепных процессах окисления.

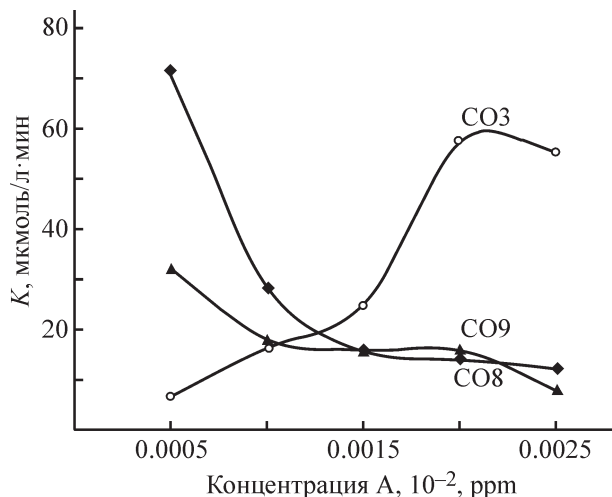


Рис. 3. Зависимость кинетического критерия K от концентрации в ФЭ асфальтенов А нефти группы I — CO3, нефтей группы II — CO8 и CO9.

Для нефти CO6 и CO9 методом лазерной фотонно-корреляционной спектроскопии изучили процесс агрегирования асфальтенов в нефтяной системе нефть:гексан (1:100) [25]. Минимальный R_{\min} и максимальный радиус R_{\max} агрегатов асфальтенов, формирующихся в системе через 50 и 600 с для нефтей I и II групп значительно отличается (табл. 2). Размер асфальтеновых агрегатов R_{\min} для нефти CO9 (гр. II) в 2–2.5 раза меньше, чем у асфальтенов нефти CO6 (гр. I). Показано, что R_{\min} исследуемых нефтей мало зависит от концентрации C . Размеры R_{\max} асфальтеновых агрегатов нефти CO6 незначительно изменяются с ростом C . Напротив, при увеличении содержания нефти CO9 в гексане с 10 до 20 ppm размеры частиц асфальтенов снижаются на 37%.

Таким образом, в течение определенного временного периода с увеличением содержания в растворе гексана у нефти гр. I агрегативная устойчивость асфальтенов остается неизменной ($R_{\max} \approx R_{\min}$), а количество реакционно-активных частиц равных размеров растет. Это сопровождается увеличением антиоксидантной активности нефти гр. I. Напротив, быстрое агрегирование и седиментация крупных асфальтеновых частиц нефтей гр. II в гексане при-

Таблица 2. Минимальный R_{\min} и максимальный R_{\max} размер асфальтеновых агрегатов, выделенных из нефтей I и II группы

C нефти в растворе гексана, ppm	CO6 (группа I)		CO9 (группа II)	
	R_{\min} , нм	R_{\max} , нм	R_{\min} , нм	R_{\max} , нм
10	246	276	114	395
20	264	266	108	250
40	268	261	100	246

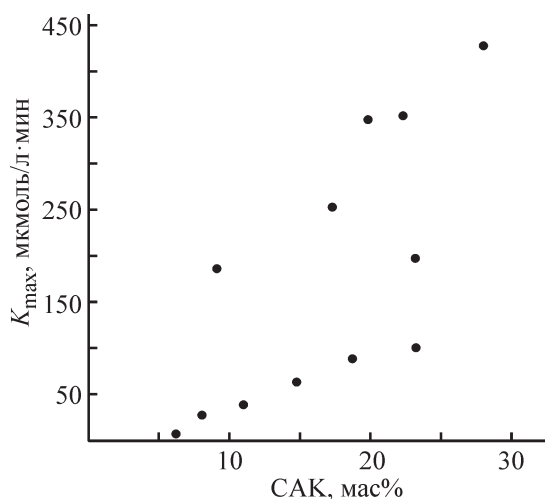


Рис. 4. Распределение максимального значения кинетического критерия K_{\max} нефтей CO0–CO11 в зависимости от содержания САК.

водит к снижению антиоксидантных свойств. Интересным является факт, что R_{\max} (гр. I) \approx R_{\max} (гр. II). Возможно, на различных стадиях агрегирования максимальную устойчивость проявляют именно наночастицы асфальтенов с радиусом порядка 240–270 нм.

На рис. 4 представлены максимальные значения кинетического критерия K_{\max} исследуемых нефтей CO0–CO11 в зависимости от суммарного содержания САК. Для нефтей CO3, CO6, CO7 и CO10 гр. I (с суммарным содержанием САК из табл. 1) точки на графике соответствуют значениям K_{\max} при концентрации C в растворе ФЭ 0.35 ppm (рис. 2, а). Для нефтей CO0, CO2, CO4, CO5 и CO8 группы II максимальные величины K_{\max} получены при C 0.05 ppm, а для нефтей CO1 и CO11 при содержании нефтей в ФЭ 0.15 ppm (рис. 2, б).

Несомненный рост антиоксидантной активности нефти с увеличением в ее составе реакционно-активных веществ, представленных смолами и асфальтенами, еще раз подтверждает выводы о существенном вкладе в процесс формирования надмолекулярных структур высокомолекулярных гетероатомных соединений радикальной природы.

Заключение

С помощью вольтамперометрического метода электровосстановления кислорода проведен анализ данных по антиоксидантной активности нефтей различного состава. Предложено исследуемые нефти разбить на две группы, отличающиеся по увеличению или снижению критерия антиоксидантной активности K с ростом содержания нефти в рас-

творе фонового электролита. Характер изменения антиоксидантных свойств асфальтенов, выделенных из нефтей гр. I и II, с увеличением концентрации аналогичен поведению нефти соответствующей группы.

Методом лазерной фотонно-корреляционной спектроскопии показано, что процесс формирования асфальтеновых агрегатов в растворе для нефтей I и II групп имеет существенные различия. В случае нефти гр. I минимальный радиус агрегатов в 2–2.5 раза превышает минимальный радиус частиц нефти гр. II. Асфальтеновые частицы нефти гр. I независимо от концентрации в растворе имеют близкие размеры R_{\max} и R_{\min} (246–276 нм), в отличие от частиц нефти гр. II, максимальный радиус R_{\max} которых (246–395 нм) в 2.5–3.0 раза больше минимального R_{\min} (100–114 нм).

Таким образом, изменение кинетических параметров нефтяных ингибиторов окисления свидетельствует о структурных преобразованиях, протекающих за счет изменения размера и активности сложных структурных единиц нефтяной дисперсной системы в целом.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН, финансируемого министерством науки и высшего образования РФ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Лоскутова Юлия Владимировна, ст.н.с., к.х.н., ИХН СО РАН, E-mail: loskyu@gmail.com
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7853-3024>

Кухарева Екатерина Валерьевна, аспирант ИХН СО РАН, E-mail: kukhareva3000@mail.ru

Юдина Наталья Васильевна, вед. научн., к.тех.н., зав. лаб. ИХН СО РАН, E-mail: natal@ipc.tsc.ru,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7380-6668>

Список литературы

1. Krasnogorskaya N. N., Unger F. G., Andreeva L. N., Gabdikeyeva A. R., Sokov Yu. F., Khlestkin R. N. Model of complex structural unit in condensed media // Chem. Technol. Fuels and Oils. 1987. V. 23. P. 5–6.

2. *Syunyaev R. Z., Safieva R. Z., Safin R. R.* The influence of the internal structure and dispersity to structural–mechanical properties of oil systems // *J. of Petroleum Science and Engineering*. 2000. V. 26. N 1–4. P. 31–39. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(00\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00018-8)
3. *Feilchenfeld H.* Bond Length and Bond Energy in Hydrocarbons // *J. Phys. Chem.* 1957. V. 61. N 9. P. 1133–1135. <https://doi.org/10.1021/j150555a001>
4. *Denisov E. T., Tumanov V. E.* Estimation of the bond dissociation energies from the kinetic characteristics of liquid-phase radical reactions // *Russ. Chem. Reviews*. 2005. V. 74. N 9. P. 825–858. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n09ABEH001177> [Денисов Е. Т., Туманов В. Е. Оценка энергий диссоциации связей по кинетическим характеристикам радикальных жидкофазных реакций // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. N 9. С. 905–938].
5. *Auflem I. H.* Influence of asphaltene aggregation and pressure on crude oil emulsion stability. // <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20501082>
6. *Chen Z., Zhang L., Zhao S., Shi Q., Xu C.* Molecular structure and association behavior of petroleum asphaltene // *Edit. Xu Ch., Shi Q. Part of «The Structure and Bonding»*, book series (Structure. V. 168). 2015. P. 1–38. https://doi.org/10.1007/430_2015_181.
7. *Loskutova Yu. V.* Effect of magnetic fields on the paramagnetic, antioxidant, and viscous properties of oils and resin-asphaltene components / In book «Asphaltenes: characterization, properties and applications. Series: Chemical engineering methods and technology». Ed. J.A. Duncan. USA: Nova Science Publishers, Inc., 2010. P. 121–144.
8. *Safieva R. Z.* Control of initial phase-forming stages in oil disperse systems // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2020. V. 56. N 2. P. 205–211. <https://www.x-mol.com/paperRedirect/1286787179422072832>
9. *Safieva J. O., Likhatsky V. V., Filatov V. M., Syunyaev R. Z.* Composition of asphaltene solvate shell at precipitation onset conditions and estimation of average aggregate sizes in model oils // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. N 4. P. 2266–2274. <https://doi.org/10.1021/ef900901w>
10. *Stachowiak C., Viguie J.-R., Grolier J.-P. E., Rogalski M.* Effect of n-alkanes on asphaltene structuring in petroleum oils // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 4824–4829. <https://doi.org/10.1021/la047126k>
11. *Wang S., Liu J., Zhang L., Masliyah J., Xu Z.* Interaction forces between asphaltene surfaces in organic solvents // *Langmuir*. 2010. V. 26. N. 1. P. 183–190. <https://doi.org/10.1021/la9020004>
12. *Goual L., Sedghi M., Wang X., Zhu Z.* Asphaltene Aggregation and Impact of Alkylphenols // *Langmuir*. 2014. V. 30. P. 5394–5403. <https://doi.org/10.1021/la500615k>
13. *Wang S., Liu J., Zhang L., Xu Z., Masliyah J.* Colloidal Interactions between asphaltene surfaces in toluene // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. N 2. P. 862–869. <https://doi.org/10.1021/ef800812k>
14. *Adams J. J.* Asphaltene adsorption, a literature review // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. N 5. P. 2831–2856. <https://doi.org/10.1021/ef500282p>
15. *Andersen S. I., Speight J. G.* Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum // *Petroleum Science and Technology*. 2001. V. 19. N 1–2. P. 1–34. <https://doi.org/10.1081/LFT-100001223>
16. *Speight J. G.* Petroleum asphaltenes. Part I. Asphaltenes, resins and the structure of petroleum // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. 2004. V. 59. N 5. P. 467–477. <http://dx.doi.org/10.2516/ogst:2004032>
17. *Zohuriaan-mehr M. J., Omidian H.* Petroleum resins: an overview // *J. of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 2000. V. 40. N 1. P. 23–49. <https://doi.org/10.1081/MC-100100577>
18. *Dolomatov M. Yu., Bakhtizin R. Z., Shutkova S. A., Latypov K. F., Ishniyazov Z. Z., Paymurzina N. H., Petrov A. M.* Structure and electrophysical properties of materials based on nanoparticles of oil asphaltenes // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*. 2017. V. 1. N 2. P. 74–80. <https://doi.org/10.29317/ejpfm.20170102080523>
19. *Dolomatov M. U., Rodionov A. A., Gafurov M. R., Petrov A. V., Biktagirov T. B., Bakhtizin R. Z., Makarchikov S. O., Khairudinov I. Z., Orlinskii S. B.* Concentration of paramagnetic centres at low-temperature thermal destruction of asphaltenes of heavy petroleum distillates // *Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal Magn. Reson. Solids*. 2016. V. 18. P. 16101. https://doi.org/mrsej.kpfu.ru/contents/2016/MRSej_16101.pdf
20. *Gafurov M. R., Volodin M. A., Rodionov A. A., Sorokina A. T., Dolomatov M. Yu., Petrov A. V., Vakhin A. V., Mamin G. V., Orlinskii S. B.* EPR study of spectra transformations of the intrinsic vanadyl-porphyrin complexes in heavy crude oils with temperature to probe the asphaltenes' aggregation // *J. of Petroleum Science and Engineering*. 2018. V. 166. P. 363–368. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.02.045>
21. *Mamin G. V., Gafurov M. R., Yusupov R. V., Gracheva I. N., Ganeeva Yu. M., Yusupova T. N., Orlinskii S. B.* Toward the asphaltene structure by electron paramagnetic resonance relaxation studies at high fields (3.4 T) // *Energy & Fuels*. 2016. V. 30. P. 6942–6946. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00983>
22. *Kamenchuk Ya. A., Pisareva S. I.* Change in concentrations of antioxidants and paramagnetic centers during aging of petroleum transformer oils // *Petrol. Chemistry*. 2006. V. 46. P. 367–370. <http://doi.org/10.1134/S0965544106050112> [Каменчук Я. А., Писарева С. И. Изменение содержания ингибиторов окисления и парамагнитных центров в процессах старения нефтяных трансформаторных масел // *Нефтехимия*. 2006. Т. 46. № 5. С. 396–399].
23. *Hernández M. S., Silva P. J.* Electron paramagnetic resonance study of the fractions and trapped compounds

- in asphaltenes of merey heavy crude oils and its vacuum residue // *Energy & Fuels*. 2020. V. 34 N 5. P. 5641–5651. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00254>
24. Emanuel N. M., Lyaskovskaya Yu. N. The Inhibition of fat oxidation processes [Print Replica] Kindle Edition. Pergamon, 2013. ASIN: B01DRXHLBC.
25. Loskutova Yu. V., Yudina N. V., Pisareva S. I. Effect of magnetic field on the paramagnetic, antioxidant, and viscosity characteristics of some crude oils // *Petrol. Chemistry*. 2008. V. 48. P. 51–55. <https://doi.org/10.1007/s11494-008-1010-z> [Лоскутова Ю. В., Юдина Н. В., Писарева С. И. Влияние магнитного поля на парамагнитные, антиоксидантные и вязкостные характеристики ряда нефтей // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48. № 1. С. 50–54].
26. Loskutova Yu. V., Sizova N. V., Yudina N. V., Petrenko T. V. Effect of magnetic treatment on the antioxidant and paramagnetic properties of resin-asphaltene components of petroleum // *Petrol. Chemistry*. 2005. V. 45. P. 146–150 [Лоскутова Ю. В., Сизова Н. В., Юдина Н. В., Петренко Т. В. Влияние магнитной обработки на антиоксидантные и парамагнитные свойства смолисто-асфальтеновых компонентов нефти // *Нефтехимия*. 2005. Т. 45. № 2. С. 146–150].
27. Korotkova E. I., Karbainov Yu. A., Shevchuk A. V. Study of antioxidant properties by voltammetry // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2002. V. 518. N 1. P. 56–60. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00664-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00664-7)
28. Loskutova Yu. V., Yudina N. V. Antioxidant activity and structural and mechanical properties of oils with polymer additives // *AIP Conference Proceedings*. 2018. 2051, 020172. <https://doi.org/10.1063/1.5083415>
29. Korotkova E. I., Karbainov Yu. A. Volt-ampere method determining summary activity of antioxidants. RU2224997C1. 27.02.2004.
30. Organic electrochemistry — an introduction and a guide, 2nd ed., edited by Manuel M. Baizer, and Henning Lund, Marcel Dekker, New York, 1983. 1166 p. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.130220809>
31. Mansoori G. Ali. A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids // *Int. J. Oil, Gas and Coal Technology*. 2009. V. 2. N 2. P. 141. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2009.024884>
32. Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu., Akhmetov B. R. Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation // *Fuel*. 2003. V. 82. N 4. P. 817. <https://doi.org/10.1016/S0016-2361%2802%2900336-8>
33. Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu., Akhmetov B. R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy: II. Concentration dependencies of absorptivities // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2003. V. 37. N 3 – 4. P. 145–152. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(02\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(02)00354-6)
34. Edelman I. S., Sokolov A. E., Zabluda V. N., Shubin A. A., Martyanov O. N. Magnetic Circular Dichroism Analysis of Crude Oil // *Journal of Structural Chemistry*. 2016. V. 57. N 2. P. 382–389. <https://doi.org/10.1134/S0022476616020207>