

УДК 543.544

ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

© 2024 г. Д. И. Панюкова^{а, *}, Е. Ю. Савонина^а, К. Осипов^б, Т. А. Марютина^а

^а Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Российской академии наук

ул. Косыгина, 19, Москва, 119991, Россия

^б ООО «Страта Солюшенс»

Институтский переулок, 9, Долгопрудный, Московская обл., 141700, Россия

* E-mail: daria.paniukova@gmail.com

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г.

Принята к публикации 04.08.2023 г.

Определение группового углеводородного состава (насыщенные и ароматические углеводороды, смолы, асфальтены) нефтяных дисперсных систем проводят преимущественно с использованием хроматографических методов анализа: жидкостной адсорбционной хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Специфика стандартных методик, разработанных для анализа нефтяного сырья и нефтепродуктов тем или иным методом, зачастую является причиной несопоставимости результатов как по номенклатуре выделяемых углеводородных групп, так и по определяемым значениям концентраций. В настоящем обзоре приведена сравнительная оценка хроматографических методов анализа группового углеводородного состава нефтяного сырья и нефтепродуктов, их особенности, преимущества и недостатки. Описаны основные варианты модификации стандартных методик, направленные на достижение корреляции между получаемыми разными методами анализа результатами.

Ключевые слова: групповой углеводородный состав, жидкостная адсорбционная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, тонкослойная хроматография с пламенно-ионизационным детектированием, стандартная методика, модификация.

DOI: 10.31857/S0044450224040022, EDN: vlhevy

Нефтяное сырье и нефтепродукты представляют собой сложную многокомпонентную нефтяную дисперсную систему (НДС). Первичное представление о НДС складывается на основе изучения ее физических свойств. Для выбора оптимального процесса переработки нефтяного сырья необходимо знать его состав, определение которого требует применения широкого набора физико-химических методов [1–3].

Традиционно при анализе НДС рассматривают ее элементный, фракционный и групповой углеводородный (УВ) составы. Различные типы НДС имеют схожий и ограниченный узким диапазоном содержаний макроэлементный состав [4]. Основную часть НДС составляют углерод (82.5–87.0 мас. %) и водород (11.5–14.5 мас. %). Остальная ее часть приходится на гетероатомы (сера, азот и кислород), их

суммарное содержание редко превышает 10 мас. %. Кроме названных выше элементов, в составе НДС в незначительных количествах присутствуют микроэлементы (металлы и неметаллы), состав которых отличается для различного нефтяного сырья [1, 3, 5].

Фракционный состав представляет собой распределение УВ-фракций по температурным пределам начала и конца кипения. При этом результаты определения фракционного состава не позволяют оценить химическую природу НДС с целью выявления возможного способа ее переработки.

В классическом варианте под групповым УВ-составом понимают разделение НДС на четыре группы соединений (так называемые SARA-группы): насыщенные УВ (англ. saturates), ароматические УВ (англ. aromatics), смолы (англ. resins) и асфальтены (англ. asphaltenes). Насыщенные УВ

представляют собой алифатические неполярные соединения, такие как разветвленные и нормальные алканы (н-алканы), циклоалканы. Ароматические УВ характеризуются низкой полярностью и включают соединения, содержащие одно и более ароматических/тиофеновых колец. Смолы и асфальтены состоят из полициклических ароматических фрагментов, окруженных алкильными заместителями [1, 3, 4, 6–11]. Из всех представленных групп самое сложное строение присуще асфальтенам, отличительной особенностью которых является нерастворимость в низкомолекулярных н-алканах и, напротив, растворимость в моноароматических УВ [11, 12]. Химическое поведение большинства типов НДС зависит от содержаний входящих в их состав УВ-групп. В связи с этим результаты определения группового УВ-состава имеют особую практическую значимость [7–10, 13, 14]. Они могут предоставить важную информацию о совместимости и устойчивости НДС при смешении, склонности к коксообразованию, о сохранении стабильности, а также корреляции с физическими свойствами и т.д. [4, 6, 11, 14, 15–17].

Как правило, групповой УВ-состав определяют с помощью абсолютных и относительных хроматографических методов анализа. К первой группе методов относят жидкостную адсорбционную хроматографию (метод ЖАХ) и сольвентную экстракцию, ко второй – высокоэффективную жидкостную хроматографию (метод ВЭЖХ), тонкослойную хроматографию с пламенно-ионизационным детектированием (метод ТСХ-ПИД) и сверхкритическую флюидную хроматографию [1, 3, 4, 6–10, 13–21]. При этом наиболее востребованными являются методики определения группового УВ-состава методами ЖАХ (методики ЖАХ), ВЭЖХ (методики ВЭЖХ), ТСХ-ПИД (методики ТСХ-ПИД).

На основе перечисленных выше методов анализа разработаны стандартные методики, каждая из которых имеет свою специфику, связанную: 1) с природой анализируемого образца (нефтяное сырье с различным содержанием летучих УВ/асфальтенов, нефтепродукты); 2) с особенностями применяемого метода анализа; 3) с условиями проведения анализа (используемые элюенты, сорбенты и пр.); 4) с конструктивными особенностями блока хроматографического разделения [22–38].

В зависимости от выбранного метода анализа НДС и применения соответствующей стандартной методики определяют различные УВ-группы, которые могут отличаться по составу как друг от друга, так и от SARA-групп. Это может быть причиной несопоставимости получаемых результатов,

что побуждает исследователей модифицировать стандартные методики [4, 6, 8–10, 13, 14, 18, 20, 21, 39–45].

Настоящий обзор посвящен рассмотрению основных хроматографических методов определения группового УВ-состава НДС (методы ЖАХ, ВЭЖХ, ТСХ-ПИД) и соответствующих им стандартных методик с целью выявления их особенностей, преимуществ и недостатков. Дополнительно описаны варианты предложенных модификаций стандартных методик, направленных на достижение корреляции между получаемыми разными методами анализа результатами.

ОСНОВНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Метод жидкостной адсорбционной хроматографии является препаративным методом определения группового УВ-состава. Метод разработан в 1970-х годах для анализа нефтяных битумов и тяжелых нефтяных дистиллятов [46, 47] и стал в то время поистине революционным. Суть метода ЖАХ заключается в предварительном разделении НДС на мальтены и асфальтены с последующим разделением мальтеновой части. Мальтены разделяют на УВ-группы и выделяют в зависимости от растворимости и полярности [1–4, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 18, 20].

Процедура проведения анализа данным методом весьма трудоемка. Выделение асфальтенов из НДС обычно осуществляют путем их осаждения избытком низкомолекулярных н-алканов (далее – деасфальтизация) – н-пентана, н-гексана или н-гептана – при многочасовом кипячении. Осаждение происходит из-за несоответствия размера и типа молекул асфальтенов и осадителя. После удаления осадителя мальтены разделяют на УВ-группы с помощью растворителей (элюентов) на хроматографической колонке в порядке увеличения полярности соединений: насыщенные УВ, ароматические УВ и полярные соединения. Границы разделения в хроматографической колонке, как правило, оценивают визуально с помощью рефрактометра или источника ультрафиолетового (УФ) излучения. Массовую долю выделенных групп УВ определяют гравиметрически. Таким образом, метод ЖАХ является абсолютным и не теряет актуальности до сих пор.

Метод характеризуется рядом достоинств и недостатков [4, 6, 7, 9, 10, 13, 15, 16, 19, 39]. К безусловным достоинствам метода можно отнести

недеструктивный характер, возможность приготовления градуировочных образцов для других хроматографических методов, простоту аппаратного оформления.

Основными недостатками являются: высокие затраты времени, большой расход образца, материалов и реактивов, необходимость подготовки образца к анализу (улавливание летучих соединений и/или деасфальтизация), трудности автоматизации процесса (например, подключение системы ввода элюентов и/или детектора), низкая воспроизводимость результатов.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. Недостатки метода ЖАХ подтолкнули исследователей к поиску новых методологических подходов к определению группового УВ-состава НДС. Первоочередной задачей был выбор инструментального метода, обладающего высокими показателями производительности, чувствительности и точности. Метод ВЭЖХ удовлетворял этим требованиям [48–50] и стал активно применяться для анализа НДС с широким диапазоном температур кипения. Дополнительно он позволил дифференцировать ароматические соединения по числу ароматических колец на моно-, би-, три- и полиароматические [3, 6–8, 15, 16, 18, 27–29, 31–33, 35–38, 41].

Процедура определения группового УВ-состава НДС методом ВЭЖХ аналогична описанной выше для метода ЖАХ, но менее трудоемка. На первой стадии проводят деасфальтизацию образца, которая осуществляется путем его кратковременного периодического встряхивания с осадителем без кипячения. В качестве осадителя асфальтенов, как правило, используют *n*-гексан. На второй стадии полученный раствор мальтенов вводят в хроматограф для определения трех групп УВ: насыщенные УВ, ароматические УВ и полярные соединения.

В классическом варианте нормально-фазовой хроматографии в качестве полярной неподвижной фазы применяют связанный с амино-, циано- или диольными группами силикагель [7, 8, 10, 18, 41, 50], а в качестве неполярной подвижной фазы – единственный растворитель, он же осадитель на стадии деасфальтизации. При этом в ходе анализа направление элюирования изменяется с прямого на обратное. Сигнал, получаемый от насыщенных УВ, регистрируют при прямом элюировании, а сигнал от ароматических УВ – при обратном. Полярные соединения в обоих режимах удерживаются в колонке. Их содержание в образце определяют расчетным путем [48]. Для удаления полярных

соединений с целью регенерации колонки ее промывают дихлорметаном.

Использование нескольких неподвижных фаз различной полярности обеспечивает возможность элюирования полярных соединений с получением регистрируемого сигнала [6, 8, 10, 41, 43, 50]. Детектирование насыщенных соединений осуществляется преимущественно с использованием рефрактометра. При относительной универсальности данного детектора его чувствительность ограничена [7]. Напротив, высокой чувствительностью, но только не по отношению к флуоресцирующим ароматическим УВ и полярным соединениям, обладает спектроскопический УФ-детектор. При этом УФ-детектор дает большую вариативность откликов, т.е. не обеспечивает однозначной корреляции между регистрируемым сигналом и содержанием определенной группы [7, 41]. Сочетание двух детекторов нивелирует недостатки каждого из них и способствует повышению качества определения групп УВ. Насыщенные УВ регистрируют с помощью рефрактометра, а ароматические и полярные соединения – УФ-детектора [3, 6, 8, 15, 16, 41]. Как любой относительный метод, метод ВЭЖХ требует установления градуировочной зависимости. С этой целью применяют градуировочные образцы, приготовленные из индивидуальных УВ или групп УВ, выделенных методом ЖАХ из образцов нефти известного состава [8, 15, 16, 48, 50].

Метод ВЭЖХ обладает неоспоримыми преимуществами по сравнению с методом ЖАХ. Он характеризуется низкими затратами времени, малым расходом образца, материалов и реактивов, возможностью анализа низкокипящих образцов, совместимостью с различными детекторами, возможностью определения подгрупп ароматических УВ (моно-, би-, три-, полиароматические), более высокой воспроизводимостью.

При этом метод не лишен недостатков [7, 8, 15, 16]. К ним следует отнести невозможность анализа асфальтенсодержащей НДС вследствие необратимой сорбции асфальтенов на неподвижной фазе колонки [6, 7, 8, 10, 15, 16, 27–33, 35–38, 48], необходимость установления градуировочной зависимости [18, 27–33, 35–38, 41, 48, 50], сложность аппаратного оформления (в том числе отсутствие универсального способа детектирования УВ-групп [1, 18, 41]).

Использование метода ВЭЖХ для определения группового УВ-состава стало научным прорывом. Метод неуклонно развивается в направлении модернизации блоков хроматографического

разделения, предусматривающих подбор новых неподвижных фаз и совершенствование систем ВЭЖХ-колонок. Согласно многочисленным исследованиям, он является потенциально лучшим аналитическим методом определения группового состава нефтепродуктов [41]. По данным авторов работы [20], метод ВЭЖХ превзошел метод ЖАХ по широте применения.

Метод тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. В ходе развития планарной хроматографии на рубеже 1960–1970-х годов была предложена схема разделения и определения компонентов сложных органических матриц на поверхности тонких цилиндрических стержней (кварцевых или стеклокерамических) с последующим пламенно-ионизационным детектированием [7, 13, 17, 21, 51, 52]. Цилиндрическая форма стержней позволяла избегать краевых эффектов, нарушающих движение фронта растворителя, а их небольшие размеры требовали меньших расходов образца, материалов и реактивов [51, 53, 54]. Пламенно-ионизационный детектор выгодно отличался универсальностью, высокой чувствительностью, широким линейным динамическим диапазоном. Это положило начало разработке известной и единственной коммерчески доступной на сегодняшний день полуавтоматизированной системы тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием – Iatroscan, которая включает блок хроматографического разделения (кварцевые стержни, держатель кварцевых стержней, емкости для растворителей), ультрафиолетовую лампу-панель для фиксирования высоты фронта растворителя, пламенно-ионизационный детектор, блок сбора данных, автоматический дозатор для нанесения образца (опционально). Данная система имеет колоссальный потенциал применения в различных областях науки, промышленности, медицины и, в том числе, заняла особое место среди основных методов определения группового УВ-состава НДС [4, 7, 8, 10, 13–17, 20, 21, 51–55].

Основой метода ТСХ-ПИД с использованием системы Iatroscan является хроматографическое разделение УВ на поверхности кварцевых стержней Chromarod на четыре группы. Стержни Chromarod покрыты по всей длине тонким однородным пористым слоем смеси легкоплавкого стекла и сорбента (силикагеля или оксида алюминия). Малый разброс частиц неподвижной фазы по размеру обеспечивает высокую разрешающую способность системы [17, 53]. Разделение групп УВ происходит поэтапно в восходящем потоке подвижной фазы

при смене растворителя в порядке увеличения его полярности [55]. На каждом этапе выдерживание кварцевых стержней с нанесенным на них образцом осуществляется до различной высоты продвижения фронта растворителя. Вследствие того, что хроматографическое разделение выполняется вручную, метод ТСХ-ПИД по простоте процедуры исполнения уступает методу ВЭЖХ.

Детектирование происходит за счет сжигания и ионизации разделенных в пространстве групп УВ при прохождении кварцевых стержней через поток водородного пламени горелки ПИД. Генерируемые при этом ионы разного заряда создают токи между горелкой и детектором. Регистрируемые ионные токи прямо пропорциональны содержанию групп УВ в образце [7, 14, 17, 51–53, 55].

По сравнению с методом ЖАХ метод ТСХ-ПИД обладает следующими преимуществами: низкими затратами времени; малым расходом образца, материалов и реактивов; возможностью многократного использования неподвижной фазы; наличием автоматической стадии детектирования, более высокой воспроизводимостью.

Метод ТСХ-ПИД превосходит метод ВЭЖХ более высокой производительностью [13, 17, 52, 54], возможностью анализа асфальтенсодержащей НДС [4, 7, 8, 10, 13–17, 21, 54–56], отсутствием процедуры установления градуировочной зависимости.

К недостаткам метода можно отнести невозможность анализа низкокипящих образцов, трудности в разделении смол и асфальтенов, деструктивный характер метода, сложность аппаратного оформления. Указанные выше как преимущества возможность анализа асфальтенсодержащей НДС и отсутствие процедуры установления градуировочной зависимости могут быть отнесены и к минусам данного метода.

Отсутствие предварительной стадии деасфальтизации нефтяного образца приводит к перераспределению наиболее полярных групп соединений (смол и асфальтенов) при его хроматографическом разделении, в результате чего метод ТСХ-ПИД не обеспечивает разделение соединений на классические SARA-группы.

Часто на практике для каждой группы УВ действительно используют единый градуировочный коэффициент, равный единице. Из-за этого получаемые результаты носят оценочный характер, что подтверждается исследованиями [7, 8, 10, 11, 13, 15–17, 20, 51, 53, 55]. Попытки установления градуировочной зависимости осложняются отсутствием коммерчески доступных универсальных

градуировочных образцов. На сегодняшний день каждый исследователь для анализа конкретной НДС самостоятельно готовит градуировочные образцы из индивидуальных соединений или выделенных с помощью метода ЖАХ УВ-групп.

Метод ТСХ-ПВД пользуется популярностью в нефтехимической отрасли для проведения рутинных исследований [51, 52].

Сравнение характеристик основных хроматографических методов представлено в табл. 1. Показано, что, несмотря на низкие эксплуатационные затраты, метод ЖАХ отличается высокими затратами времени, а также большим расходом образца, материалов и реактивов. Как правило, для определения группового УВ-состава НДС методом ЖАХ требуется несколько рабочих дней, десятки граммов образца, сотни граммов неподвижной фазы, несколько литров растворителей. Однако провести анализ НДС с применением инструментальных методов можно в течение нескольких часов с использованием менее одного грамма образца, десятков граммов неподвижной фазы и не более одного литра растворителей. Следует отметить, что для метода ТСХ-ПВД перечисленные затраты минимальны. Высокие эксплуатационные затраты инструментальных методов связаны с высокой стоимостью используемого оборудования.

Трудоемкость метода ЖАХ объясняется тем, что каждая стадия анализа (предварительное улавливание летучих соединений и/или деасфальтизация, разделение мальгенов на УВ-группы с помощью растворителей, гравиметрическое определение массовой доли выделенных групп) выполняется вручную. В данном методе автоматизации подлежат лишь дозирование образца и растворителей, а также детектирование. Определение группового УВ-состава методом ВЭЖХ подразумевает минимальное участие оператора. В методе ТСХ-ПВД не автоматизирована только стадия хроматографического разделения.

С помощью всех рассматриваемых методов можно анализировать асфальтеносодержащие НДС. При этом в методах ЖАХ и ВЭЖХ необходимо проводить предварительную деасфальтизацию образцов. Метод ВЭЖХ является единственным методом, позволяющим анализировать легколетучие образцы.

Учитывая, что вклад случайной погрешности в результат анализа зависит от количества манипуляций (стадий), проводимых оператором во время анализа, самая высокая воспроизводимость результатов должна быть характерна для

инструментального метода ВЭЖХ, а самая низкая — для препаративного метода ЖАХ.

СТАНДАРТНЫЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Стандартные методики жидкостной адсорбционной хроматографии. В рамках метода ЖАХ разработаны стандартные методики анализа ASTM D2007 [23] и ASTM D4124 (аналог — ГОСТ 32269-2013) [24, 26].

Методика ASTM D2007 предназначена для анализа НДС с температурой кипения (далее — $T_{\text{кип}}$) не менее 260 °С, содержащих не более 0.1 мас. % асфальтенов. Образцы с более высоким содержанием асфальтенов подлежат предварительной деасфальтизации. Асфальтены осаждают 10-кратным избытком *n*-пентана. В ходе анализа определяют содержание трех УВ-групп: насыщенных УВ, ароматических УВ и полярных соединений. Другими словами, в рамках данной стандартной методики определяемые группы УВ соответствуют классическому варианту SARA-групп.

Хроматографическое разделение проводят с использованием двухсекционной перколяционной колонки. В верхнюю секцию загружают глину требуемой адсорбционной активности, в нижнюю — смесь глины и силикагеля в соотношении 1: 4. В ходе первой стадии элюирования с помощью *n*-пентана выделяют насыщенные УВ, не сорбируемые ни на одной из используемых неподвижных фаз, и вытесняют ароматические УВ, сорбируемые на поверхности силикагеля, в нижнюю секцию колонки. На второй стадии элюирования из предварительно отсоединенной верхней секции колонки выделяют полярные соединения, сорбированные на глине, с использованием смеси толуол—ацетон (50:50). В некоторых случаях ароматические УВ десорбируют с поверхности силикагеля нижней секции колонки горячим толуолом.

Массовую долю выделенных насыщенных УВ и полярных соединений определяют гравиметрически после предварительной подготовки элюатов и отгонки из них растворителей. Содержание ароматических УВ определяют двумя способами. Первый способ (наиболее простой) — расчетный: путем вычитания из 100 мас. % массовых долей насыщенных УВ, полярных соединений и асфальтенов (при наличии). Второй способ (при проведении экстракции) — гравиметрический [7, 17, 23].

Таблица 1. Сравнительная характеристика основных хроматографических методов определения группового углеводородного состава нефтяных дисперсных систем

Метод	Затраты				Исполнение		Природа образцов		Воспроизво- димость
	времени	масса образца	расход материалов и реактивов	эксплуатаци- онные*	простота процедуры	возможность автоматизации	асфальтен- содержание	легколетучие	
ЖАХ	Высокие (2–5 дн.)	Большие (1–10 г)	Большие (сорбент – 50–200 г, растворители – 0.5–2 л)	Низкие (стеклянная колонка)	Сложное	±**	±***	–	Низкая
ВЭЖХ	Средние (2–5 ч)	Средние (0.5–1 г)	Средние (колонка****, растворители – 0.5–1 л)	Высокие (хроматограф)	Простое	+	±***	+	Высокая
ТСХ- ПВД	Низкие (1–3 ч)	Малые (0.05– 0.2 г)	Малые (кварцевые стержни****, растворители – 0.35–0.5 л)	Высокие (ТСХ- ПВД-система Iatroscan)	Средней сложности	+	+	–	Средняя

* Сложность и стоимость применяемого оборудования; ** автоматизация возможна за счет подключения насоса-дозатора для подачи элюентов и/или детектора; *** предусмотрена процедура предварительной деасфальтизации образца; **** предусмотрено многократное использование.

Вторая стандартная методика ASTM D4124 позволяет определять групповой УВ-состав нефтяных битумов, а также высококипящих нефтепродуктов с низким содержанием асфальтенов: вакуумных газойлей, смазочных масел и продуктов рециркуляции. Предварительное осаждение асфальтенов является обязательным этапом. Его проводят с использованием 100-кратного избытка изоктана, хотя ранее применяли н-гептан [25]. Согласно данной методике (в отличие от методики ASTM D2007), определяют содержание следующих УВ-групп: насыщенных УВ, нафтеновых ароматических УВ и полярных ароматических соединений.

Для хроматографического разделения применяют односекционную колонку, оснащенную водяной рубашкой, подключенную к насосу-дозатору для подачи раствора образца и элюентов и к УФ-источнику для фиксирования границ раздела элюатов УВ-групп. Колонку заполняют активированным оксидом алюминия. Трехстадийное элюирование групп УВ проводят в порядке увеличения полярности растворителей. Для выделения насыщенных УВ последовательно пропускают н-гептан и толуол, нафтеновых ароматических УВ — толуол и смесь толуол—метанол (1:1), полярных ароматических соединений — трихлорэтилен. Процесс разделения групп УВ контролируют визуально или с помощью УФ-источника. При визуальном контроле считают, что насыщенные УВ представляют собой бесцветный (светлый) элюат, нафтеновые ароматические УВ — желтый, полярные ароматические соединения — темный непрозрачный. Массовую долю выделенных групп УВ определяют гравиметрически после удаления растворителей из полученных элюатов.

Как видно, стандартные методики нацелены на анализ только высококипящих НДС. Это обусловлено возможностью потерь легколетучих компонентов в ходе продолжительного многостадийного разделения.

Стандартные методики высокоэффективной жидкостной хроматографии. Спектр возможностей метода ВЭЖХ способствовал созданию нескольких стандартных методик определения группового УВ-состава: ASTM D6379 (аналоги — IP 436, ГОСТ Р 54268-2010, ГОСТ 33912-2016) [28, 33, 36, 37], ASTM D6591 (аналог — IP 548) [29, 35], EN12916 (аналоги — IP 391, ГОСТ EN12916-2017) [27, 32, 38], ASTM D7419 (аналог — IP 368) [30, 31]. Ни одна из указанных методик не позволяет определять групповой УВ-состав НДС в классическом варианте, т.е. одновременно все четыре SARA-группы. Первые три методики ориентированы на определение

только ароматических УВ (их типов). В их основе лежит классический вариант метода ВЭЖХ: использование полярной неподвижной фазы (связанный с амино- или амино/цианогруппами силикагель) и неполярной подвижной фазы (н-гептана).

Методику ASTM D6379 применяют при анализе авиационных топлив, нефтяных дистиллятов с $T_{кип}$ в диапазоне 50—300 °С для определения содержания ароматических УВ, а именно: моно- и бициклических производных. Методики ASTM D6591 и EN12916 предусматривают возможность определения ароматических УВ, включающих помимо моно- и би- также три- и полициклические производные. Объектами анализа в данном случае являются дизельные топлива и нефтяные дистилляты с $T_{кип} = 150\text{—}400$ °С.

Ограничения данных стандартных методик обусловлены природой и физическими характеристиками анализируемых НДС: методики непригодны для анализа высококипящих нефтепродуктов ($T_{кип} > 400$ °С), обогащенных высокополярными поликонденсированными соединениями.

Методика ASTM D7419 — единственная стандартная методика в рамках метода ВЭЖХ, разработанная для определения группового УВ-состава освобожденных от присадок базовых масел, т.е. высококипящих нефтяных фракций, близких по температурам кипения к тяжелым нефтяным дистиллятам. При этом данная методика предназначена для определения насыщенных и ароматических УВ (вместе с полярными соединениями при их содержании до 1 мас. %). Хроматографическое разделение в этом случае осуществляют с использованием двух колонок, заполненных неподвижными фазами разной полярности: связанным с цианогруппами силикагелем (более полярная) и силикагелем (менее полярная). Подготовленный образец после ввода взаимодействует сначала с более полярной неподвижной фазой. В качестве подвижной фазы применяют н-гептан. Насыщенные УВ элюируются с н-гептаном в прямом направлении, не взаимодействуя ни с одной из неподвижных фаз. В то же время ароматические УВ и полярные соединения сорбируются на неподвижной фазе. Их элюирование проводят в обратном направлении. Для обнаружения и количественного определения групп УВ используют рефрактометрический детектор. В некоторых случаях допустимо дополнительное применение УФ-детектора для контроля перекрывания регистрируемых сигналов групп насыщенных УВ и общих ароматических соединений, включающих помимо ароматических УВ полярные соединения.

Содержание групп УВ определяют автоматически с учетом градуировочных коэффициентов. Градуировочную зависимость получают с использованием индивидуальных соединений определенной чистоты (содержание основного вещества не менее 97 мас. %): гексадекана для определения насыщенных УВ и октадецилбензола для определения ароматических УВ.

Стандартная методика тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Для определения группового УВ-состава нефтяного сырья и нефтепродуктов методом ТСХ-ПИД разработана единственная стандартная методика IP 469 [34]. Данная методика используется для анализа нефтяного сырья и нефтепродуктов с температурой кипения не менее 300 °С: вакуумных газойлей, отработанных смазочных масел, ароматических экстрактов (технологических масел), остаточных топлив, сырья и компонентов атмосферной и вакуумной перегонки, а также битумов. Стадия предварительной деасфальтизации отсутствует.

Согласно методике, определяют содержание четырех групп соединений: насыщенных УВ, ароматических УВ, полярных I и II соединений. К насыщенным УВ относят неароматические ациклические и циклические углеводороды (парафины и нафтенy). Под ароматическими подразумевают УВ, содержащие одно или несколько ароматических колец, включая некоторые серосодержащие УВ тиофенового или сульфидного типа, некоторые азот- (например, бензокарбазолы) и кислородсодержащие (например, бензофураны) соединения. Полярные I представляют собой низкомолекулярные полярные, содержащие атомы N, S и O соединения (например, бензохинолины, карбоксильные кислоты, фенолы, металлопорфирины). Полярными II являются высокомолекулярные полифункциональные полярные соединения, аналогичные, но не идентичные асфальтенам, нерастворимым в гептане и выделяемым по стандартной методике IP 143 [57]. Определяемые группы соединений неэквивалентны классическому варианту SARA-групп.

Анализ начинают с активации кварцевых стержней, удерживаемых в специальной рамке, путем прожига в водородном пламени горелки ПИД. Трехстадийное хроматографическое разделение осуществляют после нанесения на стержни аликвот раствора образца в дихлорметане. На первой стадии выдерживают кварцевые стержни с нанесенным на них образцом в н-гептане до продвижения фронта растворителя на высоту 100±5 мм от стартовой линии, на второй стадии — в смеси н-гептан-толуол (1:4) до продвижения фронта растворителя

на высоту 50±5 мм от стартовой линии, на третьей стадии — в смеси дихлорметан-метанол (19:1) до продвижения фронта растворителя на высоту 20±5 мм от стартовой линии. Таким образом, пространственное разделение групп соединений происходит в порядке увеличения их полярности.

Массовую долю групп соединений определяют после регистрации и обработки хроматограммы, полученной с помощью ПИД. Градуировочную зависимость не устанавливают, принимают градуировочный коэффициент единым и равным единице. Массовые доли каждой группы соединений приводят с нормализацией на 100 мас. %.

Сравнительная характеристика стандартных методик определения группового УВ-состава НДС представлена в табл. 2. Как видно, объектами анализа в стандартных методиках ЖАХ и ТСХ-ПИД являются нефтяное сырье и высококипящие нефтепродукты, обогащенные высокополярными поликонденсированными структурами. Стандартные методики ВЭЖХ разработаны в основном для анализа топлив или нефтяных дистиллятов со следовым содержанием смол и асфальтенов.

Наиболее трудоемкая и времязатратная процедура подготовки образцов к анализу (деасфальтизация) характерна для стандартных методик ЖАХ. В остальных случаях требуется минимальное участие оператора, чаще всего заключающееся в приготовлении раствора образца в подходящем растворителе.

С помощью всех стандартных методик ЖАХ и ТСХ-ПИД можно определить содержание четырех групп соединений. При этом только в случае одной стандартной методики ЖАХ (ASTM D2007) определяют именно SARA-группы. В стандартных методиках ВЭЖХ число определяемых групп УВ ограничено: с их помощью устанавливают массовую долю только ароматических УВ или насыщенных УВ и ароматических соединений.

В соответствии со стандартными методиками ЖАХ и ТСХ-ПИД УВ-группы разделяют на неполярной неподвижной фазе с использованием нескольких растворителей различной полярности. В стандартных методиках ВЭЖХ применяют иной подход. Неподвижной фазой является полярный сорбент, а подвижной — единственный неполярный растворитель.

Содержание групп соединений в стандартных методиках ЖАХ определяют гравиметрически после их разделения и выделения. Процедура установления градуировочной зависимости является обязательной стадией стандартных методик ВЭЖХ. В то же время в стандартной методике ТСХ-ПИД этой

Таблица 2. Сравнительная характеристика стандартных методик определения группового углеводородного состава нефтяных дисперсных систем

Метод	Методика	Объекты анализа	Подготовка образца к анализу	Определяемые группы соединений	Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Способ определения
ЖАХ	ASTM D2007	НДС ($T_{кип} > 260\text{ }^{\circ}\text{C}$)	1. Деасфальтизация н-пентаном. 2. Загрузка мальтенов в колонку	Насыщенные УВ, ароматические УВ, полярные УВ, асфальтены	I – Глина; II – Глина – силикагель (1:4)	н-Пентан, толуол–ацетон (1:1), толуол (экстрагент)	Гравиметрия
	ASTM D4124	Нефтяные битумы, вакуумные газойли, смазочные масла, продукты рециркуляции	1. Деасфальтизация изооктаном. 2. Загрузка мальтенов в колонку	Насыщенные УВ, нафтеновые ароматические УВ, полярные ароматические УВ, асфальтены	Оксид алюминия	н-Гептан, толуол, толуол–метанол (1:1), трилорэтилен	Гравиметрия
ВЭЖХ	ASTM D6379	Авиационные керосины, нефтяные дистилляты ($T_{кип} = 50\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$)	1. Растворение в н-гептане. 2. Фильтрование нерастворимых веществ (при их наличии)	Ароматические УВ (моно- и би-)	Силикагель со связанными амино- или амино/цианогруппами	н-Гептан	Градуировка
	ASTM D6591	Дизельные топлива, нефтяные дистилляты ($T_{кип} = 150\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$)	1. Растворение в н-гептане. 2. Фильтрование нерастворимых веществ (при их наличии)	Ароматические УВ (моно-, би-, три+-)	Силикагель со связанными амино- или амино/цианогруппами	н-Гептан	Градуировка
	EN12916	Дизельное топливо (МЭЖК до 30 об. %), парафинистое дизельное топливо (МЭЖК до 7 об. %), нефтяные дистилляты ($T_{кип} = 150\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$)	1. Растворение в н-гептане. 2. Фильтрование нерастворимых веществ (при их наличии)	Ароматические УВ (моно-, би-, три+-)	Силикагель со связанными амино- или амино/цианогруппами	н-Гептан	Градуировка

Таблица 2. Окончание

Метод	Методика	Объекты анализа	Подготовка образца к анализу	Определяемые группы соединений	Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Способ определения
	ASTM D7419	Базовые масла, освобожденные от присадок	1. Растворение в н-гептане	Насыщенные УВ, ароматические УВ (вместе с полярными)	I – Силикагель, связанный с циано-группами; II – Силикагель	н-Гептан	Градуировка
ТСХ-ПВД	IP 469	НДС (Tкип > 300 °C), вакуумные газойли, отработанные смазочные масла, ароматические экстракты (технологические масла), остаточные топлива, сырье и компоненты атмосферной и вакуумной перегонки, битумы	1. Растворение в дихлорметане	Насыщенные УВ, ароматические УВ, полярные I, полярные II	Силикагель, нанесенный на кварцевые стержни (Chromarods)	н-Гептан, н-гептан–толуол (1:4), дихлорметан–метанол (19:1)	Отсутствие градуировки (коэффициент, равный 1)

Примечание: МЭЖК – метиловые эфиры жирных кислот.

процедурой пренебрегают и устанавливают единый, равный единице градуировочный коэффициент.

МОДИФИКАЦИЯ СТАНДАРТНЫХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Как уже указывалось выше, многие исследователи отмечают несопоставимость результатов определения группового УВ-состава, полученных разными методами анализа [4, 6, 8–11 1415–18, 20, 21, 39, 45]. Для достижения корреляции между результатами анализа и получения возможности их корректной сравнительной оценки предложены варианты модификации имеющихся стандартных методик.

Модификация стандартных методик жидкостной адсорбционной хроматографии. Стандартные методики ЖАХ являются наиболее гибкими по отношению к изменениям [4, 6, 7, 9, 10, 14–16, 18, 19, 39, 40, 42, 56] из-за особенностей метода (табл. 1). К ключевым направлениям их модификации относят изменения процедуры деасфальтизации, условий хроматографического разделения НДС и аппаратного оформления.

Довольно часто предварительное осаждение асфальтенов проводят альтернативным способом – в соответствии со стандартными методиками ASTM D6560 (аналог – IP 143) [57, 58] или ASTM D3279 [59]. При этом хроматографическое разделение мальтенов осуществляют согласно стандартным методикам ЖАХ [4, 6, 9 10, 14, 18, 19].

Суть наиболее важных изменений условий хроматографического разделения НДС заключается в варьировании используемых неподвижных и подвижных фаз – сорбентов и растворителей. Особое внимание при выборе сорбента уделяют его физическим свойствам, влияющим на разделение мальтеновой части образца [9]. Размер пор, размер частиц, рН поверхности могут отличаться даже для одного вида неподвижной фазы. Использование сорбентов с разными характеристиками может критически сказаться не только на воспроизводимости получаемых результатов, но и на самой возможности проведения хроматографического разделения.

Варьирование состава подвижной фазы заключается преимущественно в замене растворителей, используемых в стандартных методиках для деасфальтизации и/или выделения насыщенных УВ, на один н-алкан: н-гексан или н-гептан вместо н-пентана (по стандартной методике ASTM D2007) и изооктана, н-гептана, толуола (по стандартной

методике ASTM D4124) [11, 14–16, 39, 56]. Реже применяют альтернативные растворители для выделения ароматических УВ и полярных соединений [9, 14, 18, 39, 42, 56]. Целью замены подвижной фазы является улучшение качества разделения групп, создание сопоставимых условий хроматографического разделения (по сравнению с другими методами), сокращение продолжительности процедуры удаления растворителя из элюатов.

Изменение аппаратного оформления направлено на уменьшение затрат времени, расхода образца, материалов и реактивов, а также внедрение инструментального детектирования и определения содержания групп УВ. Для сокращения перечисленных выше затрат предложено использовать миниатюрную хроматографическую колонку [9] или картридж для твердофазной экстракции [14], насос для подачи образца и подвижной фазы, системы дистилляции растворителей (для их регенерации) и клапанов для управления направлением потоков [18].

Детекторы могут быть использованы не только для фиксирования границ раздела элюатов групп УВ (как в стандартной методике ASTM D4124), но и для определения их содержания. Так, в работе [9] вместо гравиметрического предложен оптический способ установления массовой доли групп УВ: насыщенных УВ с помощью рефрактометрического детектора, а ароматических УВ и полярных соединений – с помощью УФ-детектора.

Модификация стандартных методик высокоэффективной жидкостной хроматографии. Из-за ограничений стандартных методик ВЭЖХ (по природе объектов анализа и количеству определяемых групп УВ) приоритетными становятся их модификации, направленные на введение обязательной стадии деасфальтизации (ручной или автоматической) и обеспечение возможности определения полярных соединений.

Определение четырех групп соединений методом ВЭЖХ может быть достигнуто за счет изменения блока хроматографического разделения, состоящего из нескольких колонок с различными неподвижными фазами, и использования более чем одного растворителя [6, 10, 15, 16, 41, 43, 48–50]. При этом, как правило, расход образца, схема элюирования, используемые детекторы, процедура установления градуировочной зависимости и др. сопоставимы с рекомендациями стандартных методик.

В работах [15, 16] предложены методики анализа средневязких нефтей для определения четырех групп соединений с использованием системы из двух хроматографических колонок (силикагель

со связанными аминогруппами) и нескольких подвижных фаз. Подготовка образца к анализу заключается в его предварительной деасфальтизации избыточным количеством н-гексана вручную. Насыщенные и ароматические УВ элюируют в прямом направлении н-гексаном. Для определения их содержания применяют рефрактометрический и УФ-детекторы соответственно. Полярные соединения выделяют в обратном направлении смесью н-гексан–дихлорметан. Их содержание определяют гравиметрически.

Помимо н-гексана для элюирования насыщенных и ароматических УВ рекомендовано применение н-гептана или циклогексана, а для выделения полярных соединений – дихлорметана, хлороформа или ацетона [7, 10, 15, 16, 41, 60].

В работах [6, 10, 43] описаны методики анализа НДС, основанные на комбинации адсорбционной и распределительной хроматографии. Особенно сильно методик является автоматизация определения SARA-групп методом ВЭЖХ.

Работа [10] посвящена определению содержания групп соединений в сырой нефти. Хроматографическое разделение проводят с использованием системы из двух колонок, заполненных силикагелем со связанными цианогруппами и силикагелем. Насыщенные УВ элюируются н-гексаном без адсорбции на какой-либо неподвижной фазе. Удержанные в соответствующих колонках оставшиеся группы соединений элюируются последовательно. Полярные соединения элюируются смесью н-гексан–хлороформ (47:3), асфальтены – смесью метанол–ацетон–хлороформ (3:3:14), ароматические УВ – хлороформом. Содержание групп УВ можно определить гравиметрически после удаления растворителей либо при помощи детектора испарительного светорассеяния.

Авторы работы [6] анализируют битум и тяжелую нефть с использованием блока хроматографического разделения, состоящего из четырех колонок: защитной колонки, колонки из политетрафторэтилена (для удерживания асфальтенов), колонки с силикагелем со связанными цианогруппами (для удерживания полярных соединений), колонки с силикагелем (для удерживания ароматических УВ). Насыщенные УВ элюируются н-пентаном без адсорбции на какой-либо неподвижной фазе. Удержанные в соответствующих колонках оставшиеся группы соединений последовательно элюируются толуолом. Для определения их содержания используют УФ-детектор.

В работе [43] для разделения битума и тяжелой нефти на SARA-группы (с дополнительным фракционированием асфальтенов по степени конденсирования) применяли систему из четырех колонок: колонки из политетрафторэтилена (для удерживания асфальтенов), колонки на стеклянных бусах (для удерживания полярных соединений), колонки с силикагелем со связанными аминопропильными группами (для удерживания полярных соединений), колонки с силикагелем (для удерживания ароматических УВ). Насыщенные УВ элюируются н-гептаном без адсорбции на какой-либо неподвижной фазе. Удержанные в соответствующих колонках оставшиеся группы соединений элюируются последовательно. Асфальтены разной степени конденсирования элюируются циклогексаном, толуолом и смесью дихлорметан–метанол (49:1). Ароматические УВ элюируются толуолом, а полярные соединения – смесью дихлорметан–метанол (49:1). Содержание SARA-групп определяют с помощью УФ-детектора или детектора испарительного светорассеяния.

Модификация стандартной методики тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Основными направлениями модификации стандартной методики ТСХ-ПИД являются изменения процедуры подготовки образца к анализу, условий хроматографического разделения НДС, процедуры установления градуировочной зависимости.

Изменение процедуры подготовки образца к анализу заключается в уменьшении массы его навески, взятой для приготовления раствора, наносимого на поверхность сорбционного слоя. Согласно стандартной методике IP 469, концентрация НДС в таком растворе составляет 20 мг/мл. При этом рекомендуется диапазон концентраций 10–20 мг/мл [4, 8, 13–17, 21, 45, 52, 54, 55]. В работе [44] предложено снижение концентрации анализируемого раствора до 5 мг/мл (для битума) и 2 мг/мл (для выделенных из него асфальтенов). Такой подход позволяет предотвратить потенциально возможную локальную перегрузку сорбента при анализе НДС с повышенным содержанием асфальтенов [17, 44, 54]. Предполагается, что высокополярные молекулы (асфальтены и др.) способны блокировать существующие в сорбционном слое каналы за счет осаждения и агрегации в них и препятствуют полной адсорбции образца. Предотвращение такой перегрузки способствует регистрации репрезентативных хроматограмм с близкой к гауссовой формой пиков, лучшим разрешением и пониженным

дрейфом базовой линии. Это, безусловно, влияет на точность получаемых результатов.

В основе изменения условий хроматографического разделения НДС лежит варьирование растворителей, используемых в качестве подвижной фазы, замена схемы элюирования и модификация поверхности сорбционного слоя. В качестве подвижных фаз, отличных от применяемых в стандартной методике IP 469, используют следующие растворители или их смеси [4, 8, 13–17, 21, 44, 45, 54–56]: н-гексан (для выделения насыщенных УВ), толуол, его смеси с н-алканами или смесь н-гексана с дихлорметаном (для выделения ароматических УВ), смесь дихлорметана с метанолом в другом соотношении (для выделения полярных соединений).

Варьирование растворителей обычно направлено на создание близких условий элюирования, способствующих получению разными методами сопоставимых результатов. Предложено подбирать элюенты, исходя из принципа эквивалентности параметров растворимости элюентов и выделяемых с их помощью групп УВ или применяемых смесей растворителей [14, 18, 19]. В работе [17] подчеркивается, что использование индивидуальных растворителей вместо их смесей обеспечивает получение результатов с более высокой воспроизводимостью.

Замена схемы элюирования с прямой на обратную заключается в изменении последовательности растворителей, в которых выдерживаются кварцевые стержни с нанесенным образцом. В соответствии со стандартной методикой IP 469 последовательность растворителей соответствует порядку увеличения их полярности. В случае применения обратной схемы элюирования порядок инвертируется на обратный. Целью замены схемы элюирования является улучшение качества хроматографического разделения и повышение точности результатов.

В работах [17, 44] сравниваются прямая и обратная схемы элюирования на примере анализа высококипящих нейтральных базовых масел, ароматических экстрактов и вакуумных остатков, продуктов их окисления. Авторами работы [17] отмечено частичное перекрытие регистрируемых пиков насыщенных и ароматических УВ (с завышением результата для данной группы) и дрейф базовой линии в области ароматических и полярных УВ при использовании прямой схемы элюирования. Установленный дрейф базовой линии указывает на неполноту разделения соответствующих групп.

Замена схемы элюирования на обратную позволяет устранить указанные недостатки.

В работе [44] приведены факты искажения формы хроматографических пиков, низкого качества их разделения и низкой воспроизводимости результатов в случае применения прямой схемы элюирования. Искажение формы пиков связывают с механической транспортировкой по сорбционному слою микрокристаллов асфальтенов, которые осаждаются в сорбционном слое на первой стадии разделения при использовании неполярного растворителя. Низкое качество разделения пиков и низкую воспроизводимость результатов объясняют способностью осажденных асфальтенов и других полярных соединений окклюзировать насыщенные и ароматические УВ. Окклюзия препятствует миграции данных групп УВ по сорбционному слою. Инверсия схемы элюирования нивелирует указанные эффекты.

Поверхность сорбционного слоя обычно модифицируют химической обработкой кварцевых стержней парами йода или растворами кислот (азотной, борной, щавелевой) или солей (сульфата меди, нитрата серебра) [45, 51–53]. Несмотря на сокращение срока службы сорбционного слоя в результате таких манипуляций, достигается повышенная чувствительность и селективность метода ТСХ-ПВД.

Выше отмечено, что стандартная методика IP 469 не предусматривает процедуру установления градуировочной зависимости. Единый для всех групп соединений градуировочный коэффициент принимают равным единице. При этом очевидно, что чувствительность ПВД для различных групп УВ и даже для отдельных компонентов внутри одной и той же группы неодинакова. В связи с этим осуществляются попытки установления градуировочной зависимости с использованием индивидуальных соединений определенной чистоты [51–54] или групп УВ НДС, выделенных с помощью метода ЖАХ [4, 13, 52–54, 56]. Универсальные градуировочные образцы для метода ТСХ-ПВД пока не разработаны.

* * *

Изучение группового УВ-состава (определение содержания насыщенных УВ, ароматических УВ, смол и асфальтенов — так называемых SARA-групп) имеет практическую значимость, так как знание соотношения различных групп соединений в НДС является основой для оценки ее качества, стабильности и выбора способа переработки.

Традиционно групповой УВ-состав определяют с помощью хроматографических методов: абсолютного метода ЖАХ и относительных методов ВЭЖХ и ТСХ-ПИД. При относительно простом аппаратном оформлении метод ЖАХ отличается высокими затратами времени, большим расходом образца, материалов и реактивов, трудоемкостью, сложностями при автоматизации и низкой воспроизводимостью. Инструментальные методы ВЭЖХ и ТСХ-ПИД, требующие высоких эксплуатационных затрат, имеют противоположные по значению соответствующие характеристики.

Для каждого из перечисленных методов разработаны стандартные методики анализа. Несмотря на их разнообразие, только с помощью одной стандартной методики ЖАХ (ASTM D2007) определяют именно SARA-группы. Специфика стандартных методик ВЭЖХ и ТСХ-ПИД непосредственно влияет на состав определяемых групп соединений. В результате возникает проблема несопоставимости результатов определения группового УВ-состава НДС.

С целью достижения корреляции между результатами, полученными разными методами анализа, и их корректной сравнительной оценки исследователи применяют модификацию стандартных методик. Основными направлениями модификации для всех трех методов являются изменение процедур подготовки НДС к анализу и варьирование условий ее хроматографического разделения. Кроме того, в рамках метода ЖАХ делаются попытки автоматизировать некоторые стадии анализа, а в методе ТСХ-ПИД особое внимание уделяют внедрению и отработке процедуры установления градуировочной зависимости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена за счет средств бюджета ФГБУН "Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук". Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Speight J.G.* Handbook of Petroleum Product Analysis. Hoboken, New Jersey USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015. 368 p. DOI: 10.1002/9781118986370

2. *Philp R.P.* Composition and properties of petroleum / Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate. Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology / Ed. Wilkes H. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2020. Ch. 13. P. 269. DOI: 10.1007/978-3-319-90569-3_13
3. *Speight J.G.* The Chemistry and Technology of Petroleum (Chemical Industries). 5th Ed. USA: CRC Press, 2014. 953 p. DOI: 10.1201/b16559
4. *Bisht H., Reddy M., Malvanker M., Patil R.C., Gupta A., Hazarika B., Das A.K.* Efficient and quick method for saturates, aromatics, resins, and asphaltene analysis of whole crude oil by thin-layer chromatography–flame ionization detector // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. № 6. P. 3006. DOI: 10.1021/ef4002204
5. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
6. *Karevan A., Zirrahi M., Hassanzadeh H.* Standardized high-performance liquid chromatography to replace conventional methods for determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltene (SARA) fractions // *ACS Omega*. 2022. V. 7. № 22. P. 18897. DOI: 10.1021/acsomega.2c01880
7. *Barman B.N., Cebolla V.L., Membrado L.* Chromatographic techniques for petroleum and related products // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2000. V. 30. № 2. 3. P. 75. DOI: 10.1080/10408340091164199
8. *Ali M.A., Hassan A.* Hydrocarbon type analysis of petroleum products: A comparative evaluation of HPLC and TLC analytical performance // *Pet. Sci. Technol.* 2002. V. 20. № 7. 8. P. 751. DOI: 10.1081/LFT-120003709
9. *Sieben V.J., Stickel A.J., Obiosa-Maife C., Rowbotham J., Memon A., Hamed N., Ratulowski J., Mostowfi F.* Optical measurement of saturates, aromatics, resins, and asphaltene in crude oil // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 4. P. 3684. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b03274
10. *Bissada K.K. (Adry), Tan J., Szymczyk E., Darnell M., Mei M.* Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltene (SARA) // *Org. Geochem.* 2016. V. 95. P. 21. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.02.007
11. *Pereira V.J., Setaro L.L.O., Costa G.M.N., Vieira de Melo S.A.B.* Evaluation and improvement of screening methods applied to asphaltene precipitation // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 4. P. 3380. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02348
12. *Панюкова Д.И., Магомедов Р.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А.* Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов на свойства тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и двух образцов гудронов // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 3. С. 328. (*Panyukova D.I., Magomedov R.N., Savonina E. Yu.,*

- Maryutina T.A.* Effects of the composition and molecular structure of asphaltenes on the properties of heavy petroleum feedstock represented by heavy oil from the Ashalchinskoye field and two vacuum residue samples // *J. Pet. Chem.* 2021. V. 61. № 4. P. 438.) DOI: 10.31857/S0028242121030047
13. *Vela J., Cebolla V.L., Membrado L., Andrés J.M.* Quantitative hydrocarbon group type analysis of petroleum hydroconversion products using an improved TLC-FID system // *J. Chromatogr. Sci.* 1995. V. 33. № 8. P. 417. DOI: 10.1093/chromsci/33.8.417
14. *Sakib N., Bhasin A.* Measuring polarity-based distributions (SARA) of bitumen using simplified chromatographic techniques // *Int. J. Pavement. Eng.* 2018. V. 20. № 12. P. 1. DOI: 10.1080/10298436.2018.1428972
15. *Fan T., Wang J., Buckley J.S.* Evaluating crude oils by SARA analysis / SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, USA. 13–17 April 2002. USA: Society of Petroleum Engineers Inc., 2002. P. 1. DOI: 10.2118/75228-MS
16. *Fan T., Buckley J.S.* Rapid and accurate SARA analysis of medium gravity crude oils // *Energy Fuels.* 2002. V. 16. № 6. P. 1571. DOI: 10.1021/EF0201228
17. *Barman B.N.* Hydrocarbon-type analysis of base oils and other heavy distillates by thin-layer chromatography with flame-ionization detection and by the clay-gel method // *J. Chromatogr. Sci.* 1996. V. 34. № 5. P. 219. DOI: 10.1093/chromsci/34.5.219
18. *Rezaee S., Doherty R., Tavakkoli M., Vargas F.M.* Improved chromatographic technique for crude oil maltenes fractionation // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. № 2. P. 708. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b03328
19. *Rezaee S., Tavakkoli M., Doherty R., Vargas F.M.* A new experimental method for a fast and reliable quantification of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes in crude oils // *Pet. Sci. Technol.* 2020. V. 38. № 21. P. 955. DOI: 10.1080/10916466.2020.1790598
20. *Shishkova I., Stratiev D., Venkov Kolev I., Nenov S., Nedanovski D., Atanasov K., Ivanov V., Ribagin S.* Challenges in petroleum characterization – A Review // *Energies.* 2022. V. 15. № 20. P. 7765. DOI: 10.3390/en15207765
21. *Keshmirizadeh E., Shobeir S., Memariani M.* Determination of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA) fractions in Iran crude oil sample with chromatography methods: Study of the geochemical parameters // *J. Appl. Chem. Res.* 2013. V. 7. № 4. P. 15.
22. CONCAWE Guidance to registrants on methods for the characterisation of petroleum UVCB substances for REACH registration purposes. Belgium, 2020. 29 p.
23. ASTM D2007-16. Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method. ASTM International, 2016. 8 p.
24. ASTM D4124-09. Standard test method for separation of asphalt into four fractions. ASTM International, 2009. 8 p.
25. ASTM D4124-01. Standard test method for separation of asphalt into four fractions. ASTM International, 2001. 7 p.
26. ГОСТ 32269-2013. Битумы нефтяные. Метод разделения на четыре фракции. М.: Стандартинформ, 2014. 20 с.
27. EN12916:2019. Petroleum products – Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – high performance liquid chromatography method with refractive index detection. CEN, 2019. 20 p.
28. ASTM D6379-11. Standard test method for determination of aromatic hydrocarbon types in aviation fuels and petroleum distillates – high performance liquid chromatography method with refractive index detection. ASTM International, 2011. 6 p.
29. ASTM D6591-11. Standard test method for determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – high performance liquid chromatography method with refractive index detection. ASTM International, 2011. 9 p.
30. ASTM D7419-13. Standard test method for determination of total aromatics and total saturates in lube basestocks by high performance liquid chromatography (HPLC) with refractive index detection. ASTM International, 2013. 10 p.
31. IP 368. Determination of hydrocarbon types in lubricating oil basestocks – Preparative high performance liquid chromatography method. Energy Institute (Institute of Petroleum), 2001. 10 p.
32. IP 391. Petroleum products. Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection. Energy Institute (Institute of Petroleum), 2006. 10 p.
33. IP 436. Determination of aromatic hydrocarbon types in aviation fuels and petroleum distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection. Energy Institute (Institute of Petroleum), 2011. 6 p.
34. IP 469. Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection. Energy Institute (Institute of Petroleum), 2006. 6 p.
35. IP 548. Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection. Energy Institute (Institute of Petroleum), 2007. 9 p.
36. ГОСТ Р 54268-2010. Топлива авиационные и нефтяные дистилляты. Определение типов ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции. М.: Стандартинформ, 2012. 14 с.

37. ГОСТ 33912-2016. Топливо авиационное и нефтяные дистилляты. Определение типов ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с рефрактометрическим детектором. М.: Стандартинформ, 2017. 16 с.
38. ГОСТ EN12916-2017. Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с обнаружением по показателю преломления. М.: Стандартинформ, 2018. 20 с.
39. *Kharrrat A.M., Zacharia J., Cherian V.J., Anyatonwu A.* Issues with comparing SARA methodologies // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. № 6. P. 3618. DOI: 10.1021/ef700393a
40. *Wu W., Saidian M., Gaur S., Prasad M.* Errors and repeatability in VSARA analysis of heavy oils / SPE Heavy Oil Conference Canada. Calgary, Alberta, Canada. 12–14 June 2012. Canada: Society of Petroleum Engineers Inc., 2012. P. 1. DOI: 10.2118/146107-MS
41. *Kamínski M., Kartanowicz R., Gilgenast E., Namieśnik J.* High-performance liquid chromatography in group-type separation and technical or process analytics of petroleum products // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2005. V. 35. № 3. P. 193. DOI: 10.1080/10408340500304024
42. *Santos J.M., Vetere A., Wisniewski A., Eberlin M.N., and Schrader W.* Modified SARA method to unravel the complexity of resin fraction(s) in crude oil // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. № 12. P. 16006. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c02833
43. *Youtcheff J.* Automated high-performance liquid chromatography saturate, aromatic, resin, and asphaltene separation. U.S. Department of Transportation Federal Highway Administration, 2016. P. 1.
44. *Wojewódka D., Dyguła P., Przyjazny A., Kamiński M.* Improved conditions for analysis of the group composition of asphaltenes and asphaltenes-containing materials by TLC as a pilot separation technique and TLC-FID as a quantitative analysis method with stepwise development of the chromatogram // *SSRN Electronic J.* 2022. P. 1. DOI: 10.2139/ssrn.4169533
45. *Jiang C., Larter S.R., Noke K.J., Snowdon L.R.* TLC-FID (Iatroscan) analysis of heavy oil and tar sand samples // *Org. Geochem.* 2008. V. 39. № 8. P. 1210. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2008.01.013
46. *Corbett L.W.* Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization // *Anal. Chem.* 1969. V. 41. № 4. P. 576. DOI: 10.1021/ac60273a004
47. *Jewell D.M., Weber J.H., Bunger J.W., Plancher H., Latham D.R.* Ion-exchange, coordination, and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates // *Anal. Chem.* 1972. V. 44. № 8. P. 1391. DOI: 10.1021/ac60316a003
48. *Suatoni J.C., Swab R.E.* Rapid hydrocarbon group-type analysis by high performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. Sci.* 1975. V. 13. № 8. P. 361. DOI: 10.1093/chromsci/13.8.361
49. *Pei P., Britton J., Hsu S.* Hydrocarbon type separation of lubricating base oil in multigram quantity by preparative HPLC // *J. Liq. Chromatogr.* 1983. V. 6. № 4. P. 627. DOI: 10.1080/01483918308076073
50. *Pearson C.D., Gharfeh S.G.* Automated high-performance liquid chromatography determination of hydrocarbon types in crude oil residues using a flame ionization detector // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. № 2. P. 307. DOI: 10.1021/AC00293A010
51. *Березкин В.Г., Гавричев В.С.* Применение методов термосканирования с использованием газовых детекторов для количественной оценки результатов разделения в тонкослойной хроматографии // *Успехи химии*. 1989. Т. 58. № 2. С. 334. (*Berezkin V.G., Gavrichev V.S.* Application of thermoscanning methods using gas detectors in the quantitative assessment of the results of separation in thin layer chromatography // *Russ. Chem. Rev.* 1989. V. 58. № 2. P. 200.) DOI: 10.1070/RC1989v058n02ABEH003435
52. *Anyakudo F., Adams E., Schepdael A.V.* Thin-Layer chromatography-flame ionization detection // *Chromatographia*. 2020. V. 83. № 2. P. 149. DOI: 10.1007/s10337-019-03849-z
53. *Shantha N.C.* Thin-layer chromatography-flame ionization detection Iatroscan system // *J. Chromatogr. A.* 1992. V. 624. № 1-2. P. 21. DOI: 10.1016/0021-9673(92)85672-G
54. *Bharati S., Postum G.A., Loberg R.* Calibration and standardization of Iatroscan (TLC-FID) using standards derived from crude oils // *Org. Geochem.* 1994. V. 22. № 3–5. P. 835. DOI: 10.1016/0146-6380(94)90143-0
55. *Stephens F.L.* Thin layer chromatography – Flame ionization detection analysis of in-situ petroleum biodegradation. Master of Science. Thesis, Texas: Texas A&M University, 2004. 118 p.
56. *Khan S.A., Sarfraz S., Price D.* TLC-FID calibration and accurate weight determination of SARA fractions in heavy crude oil // *Pet. Sci. Technol.* 2012. V. 30. № 23. P. 2401. DOI: 10.1080/10916466.2010.518188
57. IP 143. Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products. Energy Institute (Institute of Petroleum), 2004. 13 p.
58. ASTM D6560-12. Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products. ASTM International, 2012. 6 p.
59. ASTM D3279-12. Standard test method for n-heptane insolubles. ASTM International, 2012. 4 p.
60. *Yusoff M.H.B.* Characterization of waxy and asphaltenic crude oil using SARA analysis. Bachelor of Engineering. Thesis, Perak: Universiti Teknologi PETRONAS, 2013. 69 p.

FOREIGN EXPERIENCE IN DETERMINING THE GROUP HYDROCARBON COMPOSITION OF PETROLEUM FEEDSTOCK AND PETROLEUM PRODUCTS

D. I. Panyukova^{a, *}, E. Yu. Savonina^a, K. Ossipov^b, T. A. Maryutina^a

^a Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Science, 119991 Moscow, Russia

^b OOO Strata Solutions, 141700 Dolgoprudny, Russia

*e-mail: daria.paniukova@gmail.com

Abstract. Determination of the group hydrocarbon composition (saturated and aromatic hydrocarbons, resins, asphaltenes) of petroleum dispersed systems is predominantly carried out using chromatographic analysis methods: liquid adsorption chromatography, high-performance liquid chromatography, thin-layer chromatography with flame ionization detection. The specificity of standard methods developed for the analysis of petroleum feedstock and petroleum products using a particular method often results in the incompatibility of results both in terms of the nomenclature of the identified hydrocarbon groups and the determined concentration values. This review provides a comparative assessment of chromatographic methods for analyzing the group hydrocarbon composition of petroleum feedstock and petroleum products, their features, advantages, and disadvantages. The main options for modifying standard methods aimed at achieving correlation between the results obtained by different analysis methods are described.

Keywords: group hydrocarbon composition, liquid adsorption chromatography, high-performance liquid chromatography, thin-layer chromatography with flame ionization detection, standard methods, modification.