

М.М.Елемесова, М.М.Сергазина, М.Б.Алимжанова

*Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы  
(E-mail: makpal\_e\_94@mail.ru)*

## **Мұнайдың компоненттік құрамын хроматографиялық әдістермен анықтау: шолу**

Мұнайды талдауда қолданылатын стандартты және заманауи әдістемелер жетерлік, алайда бұл әдістемелер компоненттік құрамды анықтауға толық мүмкіндік бермейді. Мақалада мұнайдың компоненттік құрамын газды хроматография, газды хромато-масс-спектрометрия, екі өлшемді газды хроматография, жоғары тиімді сұйық хроматография әдістемелері бойынша анықтау қарастырылды. Хроматографиялық әдістемелердің артықшылықтары мен кемшіліктері келтірілді. Сонымен қатар мұнай құрамындағы полициклді ароматты қосылыстарды және биомаркерлерді екі өлшемді газды хроматография әдісі бойынша анықтаудың әдістемесі көрсетілді. Екі өлшемді газды хроматография, басқа әдістерге қарағанда, 50 есе сезімтал, табиғаты әр түрлі заттарды сапалы және жылдам анықтауға қабілетті, сондай-ақ мұнайдың компоненттік құрамын толық зерттеуге мүмкіндік беретін әдіс ретінде таңдалды.

*Кілт сөздер:* газды хромато-масс-спектрометрия, екі өлшемді газды хроматография, жоғары тиімді сұйық хроматография.

### *Кіріспе*

Мұнай және мұнай өнімдері құрамында көп мөлшерде алкандар (сызықтық немесе тармақталған парафиндер), циклоалкандар (нафтендер), ароматты көмірсутектер немесе одан да көп асфальтендер сияқты күрделі қосылыстар болады. Осындай көп компонентті жүйенің құрамын анықтаудың ең жетілген әдістемелерінің бірі — хроматографиялық әдістеме ыдыраусыз булануға қабілетті, төмен молекулалық қоспаларды зерттеу үшін әмбебап, ерекше қондырғы болып табылады.

Мұнай және мұнай өнімдерін зерттеудің бірнеше стандартты әдістемелері бар. Мұнайдың және мұнай өнімдерінің фракциялық құрамын анықтаудың стандартталған әдістері қарапайым айдауға немесе мұнай өнімін атмосфералық қысымда және вакуумда мерзімдік ректификациялауға негізделген. МемСТ 11011–85 негізделген кеңінен қолданылатын әдістеме кейбір фракциялардың құрамын шың қайнау температуралары негізінде болжамдық түрде анықтауға мүмкіндік береді. Ал 13379–82 МемСТ негізделген әдістеме мұнайдың компоненттік құрамын газды хроматография бойынша зерттеуге мүмкіндік береді. Бірақ анықтауды осындай зертханалық жағдайларда өткізу еңбекті уақыты (АРН-2 құрылғысында 36 сағ) және талданылатын өнімнің көп мөлшерін (100 мл-ден 5 л-ге дейін) қажет етеді [1–4]. Сол себепті мұнайдың компоненттік құрамын жоғары тиімді сұйық хроматография (ЖЭСХ), газды хроматография (ГХ) және заманауи газды хромато-масс-спектрометрия (ГХ/МС), екі өлшемді газды хроматография (ГХ×ГХ) секілді әдістермен зерттеу маңызды болып табылады.

### *Жоғары тиімді сұйық хроматография*

Сұйық хроматография (СХ) негізіндегі үрдістер мұнай индустриясында мониторинг жүргізу, қоршаған ортаның қауіпсіздігін сақтау, өнім сапасын бағалау, уытты қосылыстарды анықтауда және ғылыми-зерттеу мәселелерді шешуде және талқылауда қолданылады.

Сұйық хроматографияны мұнай өнімдерінде қолдану, бөлу, анықтау және жеке компоненттерді сандық анықтауда сондай-ақ молекула өлшемдерінің салмағын анықтау сияқты үрдістерді қамтиды. ЖЭСХ әдістемесі, СХ әдісіне қарағанда, әлдеқайда мол мүмкіншіліктер береді. ЖЭСХ әдістемелерінің негізгі артықшылықтары:

- талдау уақытын қысқарту;
- талдау уақытының жылдамдығы;
- жоғары сезімталдық;
- зерттелетін үлгінің аз мөлшерде енгізілуі және т.б.

Зерттеушілер ЖЭСХ әдісінің ГХ әдісінен айырмашылығын бөлу үрдісінің жылжитын фаза ретінде қолданылатын ерітіндінің қайнау температурасынан төмен температурада өтуімен

карастырды [5–7]. Алайда сұйық хроматографияда қиын үрдіс ретінде әдетте әр фракцияны жоғары сезімталды детектрленуі саналады. Бұл мәселені шешу мақсатында ультракүлгін сәулелердің жұтылуын тіркеуші [8], калориметрлер [9], электрохимиялық детекторлер [10], рефрактометрлер [11, 12], спектрофотометрлер [13] және флуоресцентті детекторлер [14] сияқты құрылғылармен жабдықталған бірнеше детектрлеу жүйелері ұсынылды. Сондай-ақ мұнай және мұнай өнімдерінің құрамындағы бейорганикалық қосылыстарды анықтау үшін атомды-абсорбционды спектрометрия [13, 14] және қозған органикалық молекулалардың хемилюминесценциясын өлшеу (озонды хемилюминесценттік детектор) сияқты арнайы химия-аналитикалық әдістемелер қолданылады.

Қазіргі заманғы ЖЭСХ шикі мұнай құрамынан көмірсутектер түрлерін ауқымды бөлудің препараттық және аналитикалық түрлерін қамтамасыз етеді. Препараттық бөлу жиналған фракциядан еріткіштер жойылғаннан кейін, көмірсутек түрлерін гравиметриялық анықтау үшін қолданылады. ЖЭСХ әр түрлі қоспаларды полярлығына, ұқсастығына сәйкес еріткіштер мен адсорбенттерді қолданып бөлуге мүмкіндік береді. Сондай-ақ ЖЭСХ жүйесі автоматтандырылған болуы мүмкін.

Шикі мұнай — әр түрлі өлшемді және молекулалық құрылысты жүздеген жеке компоненттерден тұратын кешенді материал. ЖЭСХ арқылы шикі мұнайды қосылыстар түрлеріне бастапқы бөлу кезіндегі мүмкіндік дәрежесі көбінесе шекті болып келеді. Сондықтан жеке компоненттерді немесе функционалдарды анықтаған кезде, бастапқы бөлудегі фракциялар қатысып, бөлу жоғары мүмкіндікті хроматографиялық және спектроскопиялық әдістемелер бойынша автономды және онлайн-режимде жүреді [15, 16].

Мұнай және мұнай фракцияларының құрамындағы негізгі топтардың ЖЭСХ әдісімен бөлінуін зерттеген жұмыстар көп. Қаныққан және ароматты көмірсутектерді анықтау диэлектрлік өтімді детектор және алюминий оксиді колонкасын қолданып зерттелді [17]. Ал [17–21] жұмыстарда тура айдалған бензин құрамындағы моно- және бициклді ароматты көмірсутектер сияқты күрделі қосылыстарды анықтау келтірілген. Мұнайдың ауыр фракцияларынан полиароматты қосылыстарды бөлу [22] жұмыста келтірілді. Мұнай құрамындағы циклді гетероатомды қосылыстарды қышқылды, негіздік және нейтралды формада алюминий оксидімен толтырылған, ұзындығы 30 см-дан 90 см-ге дейінгі колонкада бөлу [23] жұмыста қарастырылды. Элюент ретінде диэтил эфирінің 10 % ерітіндісі немесе хлороформның пентандағы ерітіндісі қолданылды.

Көмірсутек түрлерін ЖЭСХ арқылы бөлудің препараттық және аналитикалық түрлері кремний, аминопропилсилоксан негізіндегі кремний, 2,4-динитроанилинпропилсилоксан негізіндегі кремний типті колонкаларды құрады. Мұнай және басқа отындарды бөлуде көбінесе амина- және пропилсилоксан типті колонкалар кеңінен қолданылды. Қозғалғыш фаза ретінде метилен хлорид, хлороформ, тетрагидрофуран, метанол секілді органикалық қосылыстар ароматты және полярлы қосылыстарды бөлуде қолданылады [24].

#### *Газды хроматография*

Мұнай химиялық өндірісте және энергетикада газды хроматографиялық талдау әдістемесінің қолданылу аясы өте кең. Олар [25]:

- табиғи, жол-жөнекей және сұйытылған газдардың компоненттік құрамын олардың физика-химиялық қасиеттерін есепке ала отырып талдау;
- мұнай және мұнай өнімдерінің соның ішінде автомобильді отындардың бірнеше физикалық қасиеттерін есепке ала отырып, фракциялық және компоненттік құрамын талдау;
- мұнай және табиғи газдардағы күкіртсутектің және меркаптандардың мөлшерін анықтау;
- мұнай құрамындағы хлорорганикалық қоспалардың мөлшерін анықтау;
- мұнай өнімдерін олардың шығу тегін анықтау мақсатында талдау т.б.

Газды хроматография — қозғалмалы фазасы газ болатын, әр түрлі қоспалардан ұшқыш компоненттерді бөлуге арналған хроматографиялық әдіс. Бұл әдісті ұшқыш, термотұрақты, инерттілік сияқты қасиеттерге ие, молекулалық массасы 400-ден кем емес газ тәрізді, сұйық және қатты заттарды талдау үшін қолданады.

Газды хроматографияның дамуы мұнай компоненттерін табысты анықтауға мүмкіндік беретін маңызды фактор болып табылады. Сонымен қатар бұл әдістемені мұнайды жоғары температурада қайнайтын компоненттеріне қолдануға болмайды, себебі ондай заттар аз ұшқыш келеді. Мұнайдың жоғары молекулалы асфальтенді компоненттердің салыстырмалы аз ұшқыштығы компоненттерді анықтаудың басқа әдістемесінің, яғни, көмірсутек атомдар типтерін зерттеудің дамуына алып келді.

Газды хроматография өзінің жоғары мүмкіндігі нәтижесінде жеңіл және орташа дистилляттарды анықтау үшін қолайлы әдістеме болып табылады. Қалыпты шынайы қайнау температурасын айыру ұзақ уақытты талап етеді және қымбатқа түседі. ГХ әдісі мұнай құрамындағы көмірсутек атомдары сандарын бөліп анықтау бойынша дистилляцияны модельдеу (SimDist) үшін тез және оңтайлы әдістеме ретінде кең қолданылады [26]. Жоғары температуралы ГХ SimDist әдістемесі үшін әдетте жұқа қабатты полидиметилсилоксан стационарлық фазасы мен қысқа капиллярлы колонканы пайдаланады [27].

1956 ж. капиллярлы колонканың ашылуы газды хроматографияның аналитикалық мүмкіндіктерін кеңейтіп, ауыр қоспаларды талдауға мүмкіндік берді [28, 29]. Мұнай және мұнай өнімдерін талдаудағы қатаң талап, капиллярлы хроматографияның жоғары тиімді түрін жетілдіруге ықпал етті. Нәтижесінде ХХ ғ. 60 жж. жоғары тиімді капиллярлы хроматография және масс-спектрометрияның жиынтығы, қуатты аналитикалық әдіс ойлап табылды және хромато-масс-спектрометрия деп аталды. Қазіргі таңда мұнай және мұнай өнімдерін осы әдіспен талдау әр компонентке тіркелген хроматограмма және масс-спектрометрлерді электронды-есептеу техникасымен толықтырылды [30–33].

### *Газды хромато-масс-спектрометрия*

Газды хромато-масс спектрометрия — қоспаларды сандық және сапалық зерттеудің кең көлемді әдістемесі. ГХ/МС — екі қуатты аналитикалық құрылғылардың жиынтығы: газды фазада күрделі қоспа компоненттерін жоғары тиімді бөлінуін қамтамасыз ететін газды хроматография және белгілі және белгісіз қоспа компоненттерін анықтауға мүмкіндік беретін масс-спектрометрия.

ХХ ғ. 60 жж. Робинсон жұмыстары [34, 35] мұнай құрамында қаныққан және ароматты көмірсутектерді төмен мүмкіндікті масс-спектрометрия әдісімен анықтауға негізделді. Сол кезде алынған көпөлшемді мәліметтерді өңдеуге арналған статистикалық әдістерді шығарудың бірінші әрекеттері жасалынды.

ГХ/МС интерфейстерінің бірнеше типтері ежелден белгілі, алайда жоғары өндірістік вакуумды техниканың дамуы нәтижесінде және газды хроматографияны толық түрде колонкалармен (жоғары газ тасымалдағыш ағынмен) ауыстыру қазіргі таңда сынаманы тікелей енгізуге әкелді, яғни, колонкадан шыққан қоспа масс-спектрометрия ионизациялау аймағына тура бағытталады.

ГХ/МС заттарды газохроматографиялық ұстау индексі және масс-спектрі бойынша жоғары спецификалық тұрғыда сипаттайды. Хроматографиялық шыңдары бар заттарды олардың масс-спектрі бойынша анықтайды. Екінші жағынан, ұқсас масс-спектрлері бар изомерлерді ұстау индекстері бойынша. Осылайша, қоспаларды анализдеу кезінде, ГХ және МС бірін-бірі толықтырады [36].

ГХ/МС әдістемесінің негізгі артықшылықтары:

- бөлудің жоғары тиімділігі және идентификациясы;
- жоғары селективтілік (әр ионға) бөлудің тиімділігін арттырады;
- табиғаты әр түрлі үлгілерді бір уақытта анықтауға қабілеттілігі;
- қосылыстарды (бензин, органикалық еріткіштер т.б) сапалы және жылдам анықтауға қабілеттілігі.

### *Екі өлшемді газды хроматография*

1990 ж. Liu және Phillips есімді ғалымдар екі өлшемді газды хроматографияны толық сипаттағаннан кейін [37], екі өлшемді ГХ технологиясы дамып, биология, қоршаған орта, тамақ, фармацевтика, мұнай өндірісі салаларында қолданыла бастады [38].

ГХ×ГХ әдістемесінің артықшылықтары:

– *құрылымдық хроматограммалар*: қосылыстар екі өлшемді ГХ жоспарында топ түрлері бойынша таралады және әрбір жекелеген топта белгілі бір өзіндік үлгі бар. Реттелген хроматограмма, реттелмеген хроматограммаға қарағанда, әлдеқайда түсінікті және мол мәліметтер беруге қабілетті артықшылығы бар. Шыңдардың орналасу үлгісі ақпаратты болады және жоғары сенімділікпен қоспаның барлық немесе бірнеше компоненттерін анықтауға жағдай туғызады [39];

– *бөлгіштігі*: екі өлшемді ГХ негізгі өлшем бойымен, сондай-ақ екінші өлшем бойымен компоненттерді ажыратады;

– *қуаттылығы*: екі өлшемді ГХ шыңдары бір жолақшаға қарағанда бүкіл жазықтықта жақсы таралады. Екі өлшемді ГХ шыңдарында  $n_1 \times n_2$  өлшемдер қуаттылығы болады. Яғни,  $n_1$  — бірінші

өлшем қуаттылығы;  $n_2$  — екінші өлшем қуаттылығы. Сонымен қатар екі өлшемді ГХ қуаттылығы, қарапайым ГХ қуаттылығына қарағанда, әлдеқайда жоғары;

– жоғары сезімталдығы: қарапайым бір өлшемді ГХ-мен салыстырғанда, екі өлшемді ГХ сезімталдығы 1,5–50 есе аралығында өсті. Екі өлшемді ГХ үшін сынамаларды анықтау шегі 2 Пг [40].

Екі өлшемді ГХ-да көбінесе бірінші бағанда полярлы емес бағаналар қолданылса, екінші бағанада орташа полярлы немесе полярлы бағаналар қолданылады [41, 42]. Сонымен қатар бірінші орташа полярлы немесе полярлы бағаналарды, ал екінші полярлы емес бағаналарды қолданылып жасалған зерттеулер де бар. Кері фазалы қондырғы ароматты емес топтарды жақсы бөлуге қабілетті келеді [43–45]. Ал қалыпты фазалы бағаналар ароматты қосылыстарды бөлуде пайдаланады.

Бірінші және екінші өлшемді бөлу комбинациясы бір өлшемдіге қарағанда, компоненттерді сандық және сапалық анықтауда бірыңғай мол мүмкіндік береді. Мұнай және мұнай өнімдерін талдауда көміртек атомдарын бөлу үшін қайнау нүктесі бар стандарттар анықтамасы пайдаланылады.

Топтар арасындағы шекара көп немесе аз диффузиялық болуы мүмкін [46]. Шекарадағы қосылыстардың көптігі нақты анықтауда көп уақыт алатындықтан, топтарды анықтау стандарттар немесе топтар шекарасын бағалау бойынша жүзеге асады. Мұнайды ГХ×ГХ әдістемесімен талдау кезінде полярлы топтар бірнеше стандарттармен анықталады [47]. Сезімталдық коэффициенті өкілді компоненттер мен әр топтар бойынша шығарылады [48]. Мұнайдың компоненттік құрамын хроматографиялық әдістермен зерттеу әдістемелері төмендегі кестеде келтірілген.

К е с т е

## Мұнай құрамын хроматографиялық әдістермен зерттеу

№	Анықталатын қосылыстар	Сынама дайындау	Әдістеме	Әдістеме шарттары	Сілтеме
1	2	3	4	5	6
1	C <sub>8</sub> –C <sub>14</sub>	Шикі мұнай үлгісін пентанда сұйылту (1:200)	ГХ-ЖИД	НР-5 (60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) фенил/метилполисилоксан; t <sub>пеш.</sub> : 20 °C (τ <sub>уст.</sub> = 10 мин) – 320 °C (τ <sub>уст.</sub> = 30 мин); v = 3 °C/мин; t <sub>енг.</sub> : 320 °C	[49]
2	Қалыпты алкандар	Үлгіні пентанның артық мөлшерімен деасфальтендіру және фильтрлеу. Көмірсутекті үлгідегі алифатты көмірсутектері бар парафиндерді элюирлеу үшін гексан қолдану	ГХ-ЖИД	30 м × 0,25 мм кремний капиллярлы колонка	[50]
3	C <sub>3</sub> –C <sub>20</sub>	Шикі мұнай үлгісін CS <sub>2</sub> еріту (50:50)	ГХ-ЖИД	НР-5 (60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) фенил/метилполисилоксан; t <sub>пеш.</sub> : 20 °C (τ <sub>уст.</sub> = 10 мин) – 320 °C (τ <sub>уст.</sub> = 30 мин); v = 3 °C/мин; t <sub>енг.</sub> : 320 °C	[51]
4	C <sub>8</sub> –C <sub>34</sub>	7 мұнай үлгілері алдын ала триоксинитрат (V) жуу, сумен тазалау, кептіру	ГХ-ЖИД	30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм метил силиконмен қапталған кремний капиллярлы колонка; t <sub>пеш.</sub> : 60 °C (τ <sub>уст.</sub> = 1 мин) – 280 °C (τ <sub>уст.</sub> = 15 мин); v = 4 °C/мин; t <sub>енг.</sub> : 280 °C	[52]
5	C <sub>8</sub> –C <sub>40</sub>	50 мг шикі мұнай 3 г силикагельмен алифатты, ароматты көмірсутектер бөлу. Ароматты және алифатты көмірсутектерді ГХ да талдау	ГХ-ЖИД	ДВ-5 (30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 50 °C (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 300 °C (τ <sub>уст.</sub> = 16 мин); v = 6 °C/мин; t <sub>енг.</sub> : 290 °C	[53]

1	2	3	4	5	6
6	Алифатты көмірсутектер	Деасфальтендірілген мұнай үлгісі 15 мл петролейн эфири + 15 мл дихлорметанмен элюирленіп, роторлы буландырғышта буландырылады	ГХ-ЖИД	НР-5 (30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 40 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 300 °С (τ <sub>уст.</sub> = 20 мин); v = 4 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 300 °С	[54]
7	C <sub>10</sub> –C <sub>90</sub>	CS <sub>2</sub> сұйылту	ГХ-ЖИД	МХТ-500 (6 м × 0,53 мм × 0,15 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 40 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 300 °С (τ <sub>уст.</sub> = 20 мин); v = 4 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 300 °С	[55]
8	C <sub>20</sub> –C <sub>38</sub>	Мұнай үлгілері Ява аралынан жиналды	ГХ-ЖИД	НР-5 (30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 35 °С – 300 °С; v = 10 °С/мин	[56]
9	C <sub>7</sub> –C <sub>35</sub>	Шикі мұнай үлгілері «Addax petroleum Exploration» Нигерия аймағынан жиналды	ГХ-ЖИД	PONA (50 м × 0,25 мм × 0,5 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 35 °С (τ <sub>уст.</sub> = 5 мин) – 320 °С (τ <sub>уст.</sub> = 20 мин); v = 3 °С/мин	[57]
10	Парафин, нафтен, ароматты көмірсутектер	ВР-180 °С газойль фракциясы сұрыпталып, жеке көмірсутектерге бөлінді	ГХ-ЖИД	100 м кварц капиллярлы колонка; t <sub>пеш.</sub> : 25 °С – 250 °С; v = 3 °С/мин	[58]
11	C <sub>9</sub> –C <sub>13</sub> алкандар	Үлгілерді іріктеп, жинағыш қораптарда қыздыру, араластыру	ГХ-ЖИД	НР-PONA (50 м × 0,2 мм); t <sub>пеш.</sub> : 30 °С (τ <sub>уст.</sub> = 15 мин) – 320 °С (τ <sub>уст.</sub> = 15 мин); v = 4 °С/мин	[59]
12	Парафиндер	2 % CS <sub>2</sub> еріту	ГХ/МС	ДВ-1 НТ J&W (15 м × 0,25 мм × 0,1 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 0 °С – 380 °С (τ <sub>уст.</sub> = 11 мин); v = 25 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 400 °С	[60]
13	Парафинді және ароматты көмірсутектер	Мұнай үлгілері силикагель бағанымен парафин және ароматты көмірсутектерге ыдырайды	ГХ/МС	PONA (50 м × 0,2 мм × 0,5 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 30 °С – 305 °С (τ <sub>уст.</sub> = 20 мин); v = 1 °С/мин; t <sub>ион көзі</sub> : 250 °С	[61]
14	Ароматты көмірсутектер	10 мл шикі мұнай үлгісі + 15 мл қ-гексан, 5 % бензол + 95 % гексан: моноароматты; 15 % бензол + 85 % гексан: диароматты; полиароматты көмірсутектер үшін: 60 % метанол + 20 % диэтилэфир + 20 % бензолмен элюрлеу	ГХ/МС	30 м × 0,32 мм × 1,0 мкм кремний капиллярлы колонка; t <sub>пеш.</sub> : 40 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 350 °С (τ <sub>уст.</sub> = 16 мин); v = 4 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 250 °С	[62]
15	C <sub>14</sub> –C <sub>25</sub>	Шикі мұнай үлгісін 0,1 М тетрагидрофуранмен талдау	ГХ/МС	ZB-5 MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 60 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 250 °С (τ <sub>уст.</sub> = 20 мин); v = 10 °С/мин	[63]
16	Парафиндер	Деасфальтендірілген мұнай үлгісі 15 мл петролейн эфири + 15 мл дихлорметанмен элюирленіп, роторлы буландырғышта буландырылады	ГХ/МС	НР-5 (30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 50 °С (τ <sub>уст.</sub> = 5 мин) – 310 °С (τ <sub>уст.</sub> = 10 мин); v = 5 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 280 °С	[64]
17	C <sub>19</sub> –C <sub>35</sub>	Жиналған мұнай үлгілері парафинді, ароматты, нафтенді фракцияларға бөлінді	ГХ/МС	НР-5 MS (60 м × 0,35 мм × 0,25 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 40 °С (τ <sub>уст.</sub> = 3 мин) – 250 °С; v = 5 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 280 °С; t <sub>ион көзі</sub> : 250 °С	[65]

## Кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
18	Полициклді ароматты қосылыстар, биомаркерлер	20–50 мг мұнай үлгісі + 5 мл дихлорметан	ГХ/МС	НР-5 MS (60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 40 °С (τ <sub>уст.</sub> = 1 мин) – 300 °С (τ <sub>уст.</sub> = 30 мин); ν = 6 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 300 °С; t <sub>ион көзі</sub> : 230 °С	[66]
19	C <sub>25</sub> –C <sub>35</sub>	Шикі мұнай үлгісін қ-гексанмен деасфальттендіру. CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> ОН элюент ретінде қолданып, гексанмен бөлу	ГХ/МС	НР-5 (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 80 °С (τ <sub>уст.</sub> = 1 мин) – 280 °С (τ <sub>уст.</sub> = 30 мин); ν = 3 °С/мин; t <sub>ион көзі</sub> : 230 °С	[67]
20	C <sub>20</sub> –C <sub>35</sub>	1,6 мг үлгі + 320 мл гексанмен сұйылту	ГХ/МС/МС	TR-1MS (60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 50 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 150 °С; ν = 20 °С/мин; 150 °С – 310 °С (1 τ <sub>уст.</sub> = 7 мин); ν = 1,5 °С/мин; t <sub>енг.</sub> : 260 °С	[68]
21	Гопан, стеран	25 мг әр шикі мұнай үлгілерін 40 мл таза құтыларға құйылды. Әр үлгіге 10 мл гексан құйылды. 5 мг гидроматрикс қосып, 5 мин араластырылды, 4 сағ бөлме температурасында суытылды. Супернатант 0,45 мкм ПТФЭ фильтрленді. 4 мл экстракт 0,5 г тазалаушы қоспамен қосылды және 2 мин араластырылды. Кейін 0,2 мкм ПТФЭ фильтрмен фильтрленді	ГХ/МС/МС	<u>Гопан талдауы</u> Колонка: DB-EURAN 20 м × 180 мм × 0,14 мкм; Пеш: 1) t <sub>пеш.</sub> : 50 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 310 °С (τ <sub>уст.</sub> = 1 мин); ν = 6 °С/мин; 2) бірінші пештен 10 °С жоғары <u>Стеран талдауы</u> Колонка; НР-5MS 60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм; Пеш: 1) t <sub>пеш.</sub> : 50 °С (τ <sub>уст.</sub> = 1 мин) – 150 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин); ν = 70 °С/мин; 150 °С – 310 °С; τ <sub>уст.</sub> = 15 мин	[69]
22	Парафинді көмірсутектер	7 мұнай қалдық үлгілері	ГХ-ЖИД, ГХ/МС	DB-5 (30 м × 0,25 мм); t <sub>пеш.</sub> : 35 °С (τ <sub>уст.</sub> = 6 мин) – 425 °С (τ <sub>уст.</sub> = 10 мин)	[70]
23	Парафинді және ароматты көмірсутектер	Гексан, гексан-бензол (2:1), бензол–метанолмен (1:1) элюирлеп талдау	ГХ-ЖИД  ГХ/МС	СВР-1 (25 м × 0,25 мм × 0,22 мкм); t <sub>пеш.</sub> : 80 °С (τ <sub>уст.</sub> = 2 мин) – 300 °С (τ <sub>уст.</sub> = 60 мин); ν = 4 °С/мин; НР — MS-6890 (50 м × 0,25 мм)	[71]
24	Қаныққан көмірсутектер	Шикі мұнай үлгісі СХ арқылы ароматты, қаныққан және полярлы қосылыстарға бөлінді	ГХ-ЖИД  ГХ/МС	SPB-1 (60 м × 0,53 мм); t <sub>пеш.</sub> : 100 °С – 320 °С (τ <sub>уст.</sub> = 20 мин); ν = 3 °С/мин; SE-54 (50 м × 0,25 мм); t <sub>пеш.</sub> : 100 °С – 310 °С; ν = 4 °С/мин	[72]
25	C <sub>15</sub> және қаныққан көмірсутектер	Асфальтендер қ-гександа ерітілді. СХ-да ароматты қаныққан көмірсутектерге бөлінді; алифатты көмірсутектер қ-гександа; ароматты толуолда сұйылту	ГХ-ЖИД  ГХ/МС	НР-PONA (50 м × 0,2 мм); t <sub>пеш.</sub> : 280 °С (τ <sub>уст.</sub> = 5 мин); НР-5MS (30 м × 0,25 мм); t <sub>пеш.</sub> : 260 °С – 280 °С; ν = 4 °С/мин	[73]
26	Қалыпты алкан, изопропан, теран, терпан	Асфальтенді мұнайды термоллиздеу 330°С, 6 сағ	ГХ-ЖИД ГХ/МС	НР-1 (1,0 м × 0,25 мм); t <sub>пеш.</sub> : 80 °С – 320 °С; ν = 4 °С/мин	[74]

1	2	3	4	5	6
27	Парафинді және ароматты көмірсутектер	Шикі мұнай үлгісі 213–347 °С газойл фракциясына дейін сұйылту	ГХ × ГХ — ЖИД	Қалыпты фазалы: колонка: 1) PONA (10 м × 0,2 мм × 0,5 мкм); 2) ВРХ50 (10 м × 0,25 мм × 0,25 мкм); Қайтымды фазалы: колонка: 1) ВРХ50 (0,8 м × 0,1 мм × 0,1 мкм); 2) DB1 (0,8 м × 0,1 мм × 0,1 мкм); $t_{\text{пеш.}}: 50\text{ }^{\circ}\text{C} - 280\text{ }^{\circ}\text{C}; v = 2\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$	[75]
28	Парафинді және ароматты көмірсутектер	Шикі мұнай үлгісі дизель фракциясына бөлініп, талданды	ГХ × ГХ — ЖИД	1 колонка: PONA (10 м × 0,2 мм × 0,5 мкм); 2 колонка ВРХ50 (0,8 м × 0,1 мм × 0,1 мкм); $t_{\text{пеш.}}: 50\text{ }^{\circ}\text{C} - 280\text{ }^{\circ}\text{C}; v = 2\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$	[76]
29	Қаныққан көмірсутектер	1/3 (% v/v) CS <sub>2</sub> сұйылту	ГХ × ГХ — ЖИД	Колонка: 1) DB1-НТ (10 м × 0,32 мм × 0,1 мкм); 2) ВРХ-50 (0,8 м × 0,1 мм × 0,1 мкм); $t_{\text{пеш.}}: 100\text{ }^{\circ}\text{C} - 370\text{ }^{\circ}\text{C}; v = 2\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$	[77]
30	C <sub>19</sub> –C <sub>24</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> сұйылту	ГХ-МС ГХ × ГХ — ҰУ-МС	DB-5 (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) 5 % — фенил, 95 % — метилсилоксан; $t_{\text{пеш.}}: 70\text{ }^{\circ}\text{C} - 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20 °C/мин); 170 °C – 310 °C (v = 2 °C/мин); $t_{\text{снг.}}: 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Колонка: 1) HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) 5 % — фенил, 95 % – метилсилоксан; 2) ВРХ-50 (1,5 м × 0,1 мм × 0,1 мкм) 50 % — фенил, 50 % — метилсилоксан; 1) $t_{\text{пеш.}}: 70\text{ }^{\circ}\text{C} - 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (v = 20 °C/мин); 170 °C – 325 °C (v = 2 °C/мин); 2) $t_{\text{пеш.}}: 10\text{ }^{\circ}\text{C} - 300\text{ }^{\circ}\text{C}; t_{\text{ион козі}}: 230\text{ }^{\circ}\text{C}$	[78]
31	Ароматты көмірсутектер	Дизель және ашық мұнай талданды	ГХ × ГХ — ҰУ-МС	Колонка: 1) ВРХ-1 (60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм); 2) ВРХ-50 (3 м × 0,1 мм × 0,1 мкм); $t_{\text{пеш.}}: 1) 370\text{ }^{\circ}\text{C}; 2) 10\text{ }^{\circ}\text{C} - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$	[79]
32	Полициклді ароматты көмірсутектер	Мұнай үлгісі 10 мг/мл метилен хлоридте сұйытылды, тоңазытқышта суытылды, фильтрленді, 1 мл метилен хлоридте ерітілді	ГХ × ГХ — ҰУ-МС	1 колонка: Rxi®-17Si1 MS (60 м × 0,25 мм × 0,10 мкм); 2 колонка: Rxi®-1НТ (1,0 м × 0,25 мм × 0,10 мкм); Пеш: 1) $t_{\text{пеш.}}: 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $\tau_{\text{уст}} = 1\text{ мин}$ ) – 320 °C ( $\tau_{\text{уст}} = 7\text{ мин}$ ); v = 2,5 °C/мин); 2) $t_{\text{пеш.}}: 1\text{ пеш} + 5\text{ }^{\circ}\text{C}; t_{\text{ион козі}}: 250\text{ }^{\circ}\text{C}$	[80]

Кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
33	Парафиндер және изопреноид, три-, тетра- және пентацикликтерпандер, C <sub>10</sub> диметилденген три-, тетра- және пентацикликтерпандер	Стационарлық фаза ретінде алдын ала белсендендірілген кремнийді, элюент ретінде гександы қолданып, ЖХ-да окшаулау. Үлгілерді дихлорметанда еріту және ГХ-да енгізу	ГХ × ГХ — ҰУ-МС	Колонка: 1) HP-5ms 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм; 2) DB-17 1,5 м × 0,1 мм × 0,1 мкм; Пеш: 1) t <sub>пеш.</sub> : 70 °С – 170 °С τ <sub>уст.</sub> = 1 мин; v = 20 °С/мин; 170 °С – 300 °С; τ <sub>уст.</sub> = 10 мин; 2) t <sub>пеш.</sub> : 80 °С – 180 °С; τ <sub>уст.</sub> = 1 мин; v = 20 °С/мин; 180 °С – 300 °С; τ <sub>уст.</sub> = 15 мин; v = 2 °С/мин; m/z: 50–600	[81]
34	Терпандер және стеариндер, парафиндер	Әрбір үлгілер вакуумдық қалдықтың (ASTM D 5236) молекулалық дистиллятын (10 <sup>-3</sup> мм) пайдалана отырып, алынды. Әрбір үлгілер белсендендірілген силикагель қолданып ЖХ-да қаныққан және ароматты көмірсутектерге және полярлы қосылыстарға фракционирленді	ГХ × ГХ — ҰУ-МС	Колонка: 1) HP-5ms 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм; 2) ВРХ-50 1,5 м × 0,1 мм × 0,1 мкм; Пеш: 1) t <sub>пеш.</sub> : 70 °С – 170 °С τ <sub>уст.</sub> = 1 мин; v = 20 °С/мин; 170 °С – 325 °С; v = 2 °С/мин; m/z: 50–600	[82]
35	Полициклды ароматты көмірсутектер гопан, стеран	Жеңіл мұнай үлгілері өлшенді және 10 мг/мл метилен хлоридте сұйытылды. 100 мг жуық тарбол 1 мл метилен хлоридте сұйытылды және суытылу үшін тоңазытқышқа қойылды. Үлгілер араластырылып, 0,45 мкм ПТФЭ фильтрімен филтрленді. 1 мл метилен хлоридтің соңғы көлеміне дейін сұйытылды	ГХ × ГХ — ҰУ-МС	Колонка: 1) Rxi®-17Sil-MS 60 м × 0,25 мм × 0,1 мкм; 2) Rxi®-1HT 1 м × 0,25 мм × 0,1 мкм; Пеш: 1) t <sub>пеш.</sub> : 40 °С (τ <sub>уст.</sub> = 1 мин) – 320 °С (τ <sub>уст.</sub> = 7 мин); v = 2,5 °С/мин; 2) бірінші пештен 10 °С жоғары	[83]
36	Биомаркерлер	4 ұңғыма үлгілері ұшқыш компоненттерді жою үшін шашылды. Әр үлгідегі асфальтендер гептанмен ГХ талдауына дейін тұндырылды. Малтен фракциялары 40 мл гептанмен вакуум фильтрінде жиналды. Кейін гептан роторлы буландырғыш көмегімен, үздіксіз N <sub>2</sub> ағыспен жойылды	ГХ × ГХ — ҰУ-МС	Колонка: 1) Restek Rtx-1 20 м × 0,25 мм × 0,25 мкм; 2) SGE ВРХ50 2 м × 0,25 мм × 0,25 мкм; Пеш: 1) t <sub>пеш.</sub> : 40 °С – 370 °С (τ <sub>уст.</sub> = 10 мин); v = 3 °С/мин; 2) t <sub>пеш.</sub> : 70 °С (τ <sub>уст.</sub> = 12 мин); – 325 °С; v = 1,5 °С/мин	[84]

Бұл мақаладағы мәліметтердің көпшілігі «ScienceDirect» ғылыми-техникалық мәліметтердің анықтамалық базасынан алынды. Қалыпты алкандарды ГХ-ЖИД әдісімен анықтау мәліметтерінің көпшілігі сынама дайындауда пентанмен ерітуді қолданып, 30–50 м HP-5, HP-PONA (Agilent) капиллярлы колонкаларын қолданып жүргізілді. Сондай-ақ ароматты және парафиндерді анықтау ГХ/МС әдістемесімен нәтижелі зерттелді. Осы әдістердің көпшілігінде HP-5 (Agilent) ұзындығы 30–60 м аралығындағы капиллярлы колонкалар қолданылды. Сонымен қатар ГХ/МС басқа әдістемелерге қарағанда, қоспаларды жоғары тиімді бөлуді қамтамасыз етеді және белгісіз заттарды масс-спектрлері бойынша анықтауға мүмкіндік береді. Терпан, стеран, полициклды ароматты қосылыстарды және биомаркерлерді анықтауға екі өлшемді газды хроматография ұшқыш уақытты масс-спектрометрия әдісі қабілетті. Ал екі өлшемді газды хроматографияда ароматты және парафинді, қаныққан көмірсутектердің анықталуы жалынды ионизационды детекторды қолданып жүргізілді.

Қорытынды

Бұл жұмыста мұнайдың компоненттік құрамын анықтаудың хроматографиялық әдістемелері келтірілді және әдістемелердің бірнеше пайдалы тұстары көрсетіліп, салыстырылды. Сонымен қатар мақалада қолданылған материалдар мұнай химия саласында, Қазақстан мұнай компоненттерін сапалы анықтауда және бағалауда қолданылуы мүмкін.

Әдебиеттер тізімі

- 1 ГОСТ 13379–82. Нефть. Определение углеводородов С1–С6 методом ГХ. — Введ. 1983–07–01. — М.: Стандарт, 1983. — С. 8.
- 2 ГОСТ 31872–2012. Нефтепродукты жидкие. Определение группового углеводородного состава методом флуоресцентной индикаторной адсорбции. — Введ. 2014–07–01. — М.: Стандартинформ, 2013. — С. 10.
- 3 ГОСТ 54039. Качество почв. Экспресс-метод ИК-спектроскопии для определения количества и идентификации загрязнителей почв нефтепродуктами. — Введ. 2012–01–01. — М.: Стандартинформ, 2011. — С. 9.
- 4 ГОСТ 11851–85. Нефть. Метод определения парафина. — Введ. 1986–01–01. — М.: Стандартинформ, 1986. — С. 13.
- 5 Eds Z.D., Macek K., Janak J. Liquid column chromatography. — Amsterdam; New York, 1975.
- 6 Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. — Рига, 1988.
- 7 Chromatography in petroleum analysis. — New York, 1954.
- 8 Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. — М., 1986.
- 9 Бражников В.В. Детекторы для хроматографии. — М., 1992.
- 10 Scott R.P.W. Liquid chromatography detectors. — Amsterdam, 1977.
- 11 Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.Б. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. — М., 1986.
- 12 Андерсон А.А. Жидкостная хроматография аминсоединений. — Рига, 1984.
- 13 Sawicki E., Meeker J.E., Morgan M.J. // J. Chromatogr. — 1965. — Vol. 17(2). — P. 252.
- 14 Ланин С.Н., Никитин Ю.С. // ЖАХ. — 1987. — Вып. 42(9). — С. 1611.
- 15 Ali M.A., Nofal W.A. Application of high performance liquid chromatography for hydrocarbon group type analysis of crude oils // Fuel Science and Technology International. — 1994. — P. 33.
- 16 Altgelt K.H., Gouw T.H. Chromatography in Petroleum Analysis // Chromatographic Science. — 1979. — Vol. 11.
- 17 Чумаков Ю.И., Алябьева М.С. Химическая промышленность Украины, 1970. — С. 53.
- 18 Чумаков Ю.И., Алябьева М.С. Химическая промышленность Украины, 1970. — С. 49.
- 19 Чумаков Ю.И., Дегтярев Ю.И., Алябьева М.С. Тезисы Украинской республ. конф. по орг. химии. — Киев, 1969. — С. 10.
- 20 Чумаков Ю.И., Лопатенко С.К. Химия и технология топлив и масел. — 1974. — С. 53.
- 21 Chumakov Yu., Lopatenko S. // Chromatographia. — 1975. — P. 240.
- 22 Jewell D.M., Ruberto R.G., Davis B.E. // Analyt. Chem. — 1972. — Vol. 44. — P. 2318.
- 23 Dolansky M. // J. Chromatogr. — 1978. — Vol. 148. — P. 175.
- 24 Barman B.N. Crude oil: Liquid Chromatography // Equilon Enterprises, LLC, Houston, TX, USA. — 2000. — P. 2526–2532.
- 25 Астахов А. Анализ нефтепродуктов с помощью хроматографических методов // Аналитика. — 2013. — Вып. 3. — С. 47.
- 26 Kaal E., Janssen H.G. Extending the molecular application range of gas chromatography // Journal of Chromatography. — 2008. — P. 43–60.
- 27 Boczkaj G., Przyjazny A., Kamiński M. A new procedure for the determination of distillation temperature distribution of high-boiling petroleum products and fractions // Analytical and Bioanalytical Chemistry. — 2011. — Vol. 9. — P. 3253–3260.
- 28 Golay M.J.E. // Gas Chromatography. — New York, 1957. — P. 36.
- 29 Golay M.J.E. // Nature. — 1957. — Vol. 180. — P. 435.
- 30 Altgelt K.H., Gouw T.H. Chromatography in petroleum analysis. — New York, 1979.
- 31 Кюлик Э.А., Козьм М.Н., Кальюранд М.Р. Применение ЭВМ в газовой хроматографии // 4 Всесоюз. конф. по аналит. химии органических соединений. — М., 1980.
- 32 Силс Я.Я., Кофман А.М., Розенблит А.Б. Первичная обработка хроматограмм и спектров на ЭВМ. — Рига, 1980.
- 33 Hippe Z., Bierovska A., Pietriga // Analyt. Chim. Acta. — 1980. — Vol. 122(3). — P. 279.
- 34 Robinson C.J., Glenn L.C. Low-Resolution Mass Spectrometric Determination of Aromatic Fractions from Petroleum // Analytical Chemistry. — 1969. — P. 1548–1554.
- 35 Robinson C.J. Low-Resolution Mass Spectrometric Determination of Aromatics and Saturates in Petroleum Fractions // Analytical Chemistry. — 1971. — Vol. 43 (11). — P. 1425–1434.
- 36 Гладилович В.Д., Подольская Е.П. Возможности применения метода ГХ/МС // Научное приборостроение. — 2010. — Т. 20(4). — С. 36–49.
- 37 Liu Z., Phillips J.B. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface // Journal of Chromatographic Science. — 1991. — Vol. 6. — P. 227–231.

- 38 Wang Y.W., Chen O., Norwood D.L., Caffrey J.Mc. Recent development in the application of comprehensive two-dimensional gas chromatograph // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. — 2011. — Vol. 12. — P. 1082–1115.
- 39 Adahchour M., Beens J., Brinkman U.A. Recent developments in the application of comprehensive two-dimensional gas chromatograph // *Journal of Chromatography*. — 2008. — Vol. 2. — P. 67–108.
- 40 Zrostliková J., Hajslová J., Cajka T. Evaluation of two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for the determination of multiple pesticide residues in fruit // *Journal of Chromatography A*. — 2003. — Vol. 1. — P. 173–186.
- 41 Dallüge J., Beens J., Brinkman U.A.Th. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool // *Journal of Chromatography A*. — 2003. — Vol. 2. — P. 69–108.
- 42 Murphy R.E., Schure M.R., Foley J.P. Effect of Sampling Rate on Resolution in Comprehensive Two-Dimensional Liquid Chromatography // *Analytical Chemistry*. — 1998. — Vol. 8. — P. 1585–1594.
- 43 Reddy C.M., Eglinton T.I., Hounshell A., White H.K. The West Falmouth Oil Spill after Thirty Years: The Persistence of Petroleum Hydrocarbons in Marsh Sediments // *Environmental Science & Technology*. — 2002. — Vol. 22. — P. 4754–4760.
- 44 Tran T.C., Logan G.A., Grosjean E., Harynyuk J., Ryan D., Marriott P.J. Comparison of column phase configurations for comprehensive two dimensional gas chromatographic analysis of crude oil and bitumen // *Organic Geochemistry*. — 2006. — Vol. 37. — P. 1190–1194.
- 45 Gaines R.B., Frysinger G.S., Hendrick-Smith M.S., Stuart J.D. Oil Spill Source Identification by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography // *Environmental Science & Technology*. — 1999. — Vol. 12. — P. 2106–2112.
- 46 Vendeuvre C., Ruiz-Guerrero R., Bertoncini F., Duval L., Thiébaud D. Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography for Detailed Characterisation of Petroleum Products // *Oil & Gas Science and Technology*. — 2007. — Vol. 1. — P. 43–55.
- 47 Giddings C.J. Sample dimensionality: a predictor of order-disorder in component peak distribution in multidimensional separation // *Journal of Chromatography A*. — 1995. — P. 3–15.
- 48 Shellie R.A., Xie L., Marriott P.J. Retention time reproducibility in comprehensive two dimensional gas chromatography using cryogenic modulation: An intra laboratory study // *Journal of Chromatography A*. — 2002. — Vol. 1. — P. 161–170.
- 49 Darouich T.Al., Béhar F., Largeau C., Budzinski H. Separation and Characterisation of the C15- Aromatic Fraction of Safaniya Crude Oil // *Oil & Gas Science and Technology*. — 2005. — Vol. 60. — P. 681–695.
- 50 Onyema M.O., Osuji L.C., Ofodile S.E. Geochemical fingerprinting of an oil-impacted site, Niger Delta: Source and weathering profile of aliphatic hydrocarbons // *Researcher*. — 2013. — Vol. 5. — P. 10–12.
- 51 Darouich T.Al., Béhar F., Largeau C., Budzinski H. Separation and Characterisation of the C15- Aromatic Fraction of Safaniya Crude Oil // *Oil & Gas Science and Technology*. — 2005. — Vol. 60. — P. 682–695.
- 52 Oforka N.C., Osuji L.C., Onojake M.C. Petroleum hydrocarbon fingerprinting of crude oils from umutu/bomu oil fields in Niger Delta, Nigeria // *Archives of Applied Science Research*. — 2012. — P. 246–25.
- 53 Zhendi W., Fingas M., Ken Li. Fractionation of a Light Crude Oil and Identification and Quantitation of Aliphatic, Aromatic, and Biomarker Compounds by GC-FID and GC-MS, Part I. // *Journal of Chromatographic Science*. — 1994. — Vol. 32. — P. 32–36.
- 54 Nasir S., Mansir N., Augie N.M. Geochemical Study of Crude Oil Samples to Evaluate Extent and Effect of Secondary Alteration Process (i.e. Biodegradation) // *International Journal of Scientific and Research Publications*. — 2014. — Vol. 4. — P. 14–18.
- 55 Dhole V., Narkesari M. High Temperature Simulated Distillation According to ASTM D6352 using a Dedicated GC Analyzer // *Thermo Fisher Scientific*. — Nasik, India, 2008.
- 56 Kurniawan M., Adiwari, Mulia K., Anwar C. Wax precipitation in crude oil by Coutinho model based on conventional Gas Chromatography // *Scientific contribution Oil&Gas*. — 2013. — Vol. 36. — P. 75–82.
- 57 Anyadiegwu C.I.C., Egelle E., Ikpeka P. Suitability of Gas Chromatography Flame Ionization Detector (GC-FID) for fingerprinting reservoir fluids in Mature and Marginal fields of Nigeria Delta // *International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (IJSEAS)*. — 2015. — Vol. 1. — P. 96–99.
- 58 Sainbayar A., Vosmerikov A.V., Nordov E., Golovko A.K. Study on Individual Hydrocarbon's Composition of gasoline fraction of Tamsagbulag Oil, Mongolia // *J. Korean Ind. Eng. Chem.* — 2005. — Vol. 16. — P. 21–27.
- 59 Gasson J.R., Bart T., Genov G. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. — 2013. — P. 66–72.
- 60 Roussis S.G., Fitzgerald W.P. Gas Chromatographic Simulated Distillation — Mass-Spectrometry for the determination of the boiling point distributions of crude oils // *Analytical Chemistry*. — 2000. — Vol. 72. — P. 1400–1409.
- 61 Akinulya A., Ajayi T.R., Adeleke B.B. Organic and inorganic geochemistry of northwestern Niger Delta oils // *Geochemical Journal*. — 2007. — Vol. 41. — P. 271–281.
- 62 Odebunmi E.O., Ismael R.O. GC-MS characterization of the aromatic fractions of Gulf heavy crude oil sample // *IJCBS*. — 2013. — P. 42–46.
- 63 D'Auria M., Racioppi M., Velluzz V.A. Comparison of Results Obtained Using Liquid Injection and Headspace Solid-Phase Microextraction for Crude Oil Analysis by GC with Mass Spectrometer Detection // *Journal of Chromatographic Science*. — 2008. — Vol. 46. — P. 18–21.
- 64 Nasir S., Mansir N., M.Augie N. Geochemical Study of Crude Oil Samples to Evaluate Extent and Effect of Secondary Alteration Process (i.e. Biodegradation) // *International Journal of Scientific and Research Publications*. — 2014. — Vol. 4. — P. 125–127.
- 65 Enkhtsetseg E., Byambagar B., Monkhoobor D., Avid B., Tuvshinjargal A. Determination of Sterane and Triterpane in the Tamsagbulag Oilfield // *Advances in Chemical Engineering and Science*. — 2011. — P. 163–168.
- 66 Fernández-Varela R., Andrade J.M., Muniategui S., Prada D. Selecting a reduced suite of diagnostic ratios calculated between petroleum biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons to characterize a set of crude oils // *Journal of Chromatography A*. — 2010. — P. 8279–8289.

- 67 Wu Y., Xia Y., Wang Y., Lei T., Chang J., Wang Y. Distribution and properties of biomarkers in severely biodegraded crude oil of Gudao reservoir, China // Journal of Petroleum Science and Engineering. — 2013. — P. 97–105.
- 68 Theobald F., Huebschmann H.J. Analysis of Molecular Fossils: Crude Oil Steroid Biomarker Characterization Using Triple Quadrupole GC-MS/MS. — 2010. — P. 1256–1258.
- 69 Mulabagal V., Yin F., John G.F., Hayworth J.S., Clement T.P. Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill samples collected from Alabama shoreline // Marine Pollution Bull. — 2013. — P. 147–154.
- 70 Glover C.J., Bullin J.A. Identification of Heavy Residual Oils by GC and GCMS // Journal of Environmental Science and Health. — 1989. — P. 57–75.
- 71 Savinykha Y.V., Haib V.V., Serebrennikova O.V., Stakhina L.D. Compositional Features of Hydrocarbons in Crude Oils from South Vietnam and West Siberia // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. — 2012. — P. 41–51.
- 72 Roushdy M.I., El-Nady M.M., Mostafa Y.M., El-Gendy N.Sh., Ali H.R. Biomarkers Characteristics of Crude Oils from some Oilfields in the Gulf of Suez, Egypt // Journal of American Science. — 2010. — P. 11–16.
- 73 Escobar M., Márquez G., Azuaje V., Da Silva A., Tocco R. Use of biomarkers, porphyrins, and trace elements to assess the origin maturity, biodegradation, and migration of Alturitas oils in Venezuela // Fuel. — 2012. — P. 186–196.
- 74 Гордадзе Г.Н., Гуруц М.В., Кошелев В.Н., Юсупова Т.Н. Особенности распределения УВ-биомаркеров в продуктах термолитиза асфальтенов разного фракционного состава // Нефтехимия. — 2015. — Т. 55 (1). — С. 25–34.
- 75 Vendeuvre C., Ruiz-Guerrero R., Bertoncini F., Duval L., Thiebaut D. Characterisation of middle-distillates by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC): A powerful alternative for performing various standard analysis of middle-distillates // Journal of Chromatography A. — 2005. — P. 21–28.
- 76 Vendeuvre C., Ruiz-Geurrero R., Bertoncini R., Duval L., Thiebaut D. Comprehensive two dimensional gas chromatography for detailed characterization of petroleum products // Oil & Gas science and Technology. — 2007. — P. 43–55.
- 77 Dutriez T., Thiébaud D., Courtiade M., Dulot H., Bertoncini F., Hennion M. Application to SFC-GC GC to heavy petroleum fractions analysis // Fuel. — 2013. — P. 583–592.
- 78 Oliveira C.R., Ferreira A. A., Oliveira C.J.F., Azevedo D.A., Santos Neto E.V., Aquino Neto F.R. Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies // Organic Chemistry. — 2012. — P. 154–164.
- 79 Jennerwein M.K., Eschner M., Gröger T., Wilharm T., Zimmermann R. Complete Group-Type Quantification of Petroleum Middle Distillates Based on Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry (GC×GC-TOFMS) and Visual Basic Scripting // Energy & Fuels. — 2014. — P. 145–147.
- 80 Misselwitz M., Cochran J., English C., Burger B. Fingerprinting Crude Oils and Tarballs Using Biomarkers and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography // Environmental Applications. — 2013. — P. 65–68.
- 81 Aguiar A., Júnior A.S., Azevedo D.A., Aquino Neto F.R. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry to biomarker characterization in Brazilian oils // Fuel. — 2010. — P. 2760–2768.
- 82 Barbara M.F., Aguiar A., Alexandre O.G., Debora A.A. Characterization of extra heavy gas oil biomarkers using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry // Organic Geochemistry. — 2010. — P. 863–866.
- 83 Misselwitz M., Cochran J., English C., Burger B. Fingerprinting Crude Oils and Tarballs Using Biomarkers and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography // Environmental Applications. — 2013.
- 84 Mathur N. Tertiary oils from Upper Assam Basin, India: A geochemical study using terrigenous biomarkers // Organic Geochemistry. — 2014. — P. 9–25.

М.М.Елемесова, М.М.Сергазина, М.Б.Алимжанова

## Определение компонентного состава нефти хроматографическими методами: обзор

В настоящее время существует достаточное количество стандартных и современных методик по анализу нефти, однако они не позволяют определить детальный компонентный состав нефти. В статье проведен обзор по определению компонентного состава нефти такими методами анализа, как газовая хромато-масс-спектрометрия, двумерная газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография. Приведены преимущества и сильные стороны хроматографических методов анализа. Кроме того, показана методика определения полициклических ароматических соединений и биомаркеров в составе нефти методом двумерной газовой хроматографии. Двумерная газовая хроматография была выбрана как самый экспрессный и эффективный метод для анализа веществ различного происхождения, чувствительность которого в 50 раз выше, чем у других методов анализа, позволяющий определить полный компонентный состав нефти.

M.M.Yelemessova, M.M.Sergazina, M.B.Alimzhanova

## Determination of component composition of petroleum by chromatographic methods of analysis: review

Standard and modern methods for analysis of petroleum are plenty, but these methods do not allow to determine component compositions completely. The article focuses on the methods of determining component compositions of petroleum by gas chromatography-mass-spectrometry, two dimensional gas chromatography, high performance liquid chromatography methods. Advantages of chromatographic methods had shown. In addition, methods of determining of polycyclic aromatic compounds and biomarkers in petroleum had shown. Two dimensional gas-chromatographic method is 50 times sensitive than other methods and allows to determine of various substances quality and fast, had chosen as powerful tool to determine of component compositions of petroleum completely.

### References

- 1 GOST 13379–82. *Petroleum. Determination of C1-C6 hydrocarbons by GC method*, 1983–07–01, p. 8. (in Russian)
- 2 GOST 31872–2012. *Oil products liquid. Determination of group hydrocarbon composition by fluorescent indicator adsorption*, 2014–07–01, p. 10 (in Russian).
- 3 GOST 54039. *The quality of the soil. Rapid method of infrared spectroscopy to determine the number and identification of soil contamination by oil products*, 2012–01–01, p. 9 (in Russian).
- 4 GOST 11851–85. *Oil. Method for determination of paraffin*, 1986–01–01, p. 13 (in Russian).
- 5 Eds Z.D., Macek K., Janak J. *Liquid column chromatography*, Amsterdam; New York, 1975.
- 6 Shatc V.D., Sahartova O.V. *High performance liquid chromatography*, Riga, 1988.
- 7 *Chromatography in petroleum analysis*, New York, 1954.
- 8 Lisichkin G.V. *Modified silicas in adsorption, catalysis and chromatography*, Moscow, 1986.
- 9 Brazhnikov V.V. *Chromatography Detectors*, Moscow, 1992.
- 10 Scott R.P.W. *Liquid chromatography detectors*, Amsterdam, 1977.
- 11 Styskin E.L., Itsikson L.B., Braude E.B. *Practical High Performance Liquid Chromatography*, Moscow, 1986.
- 12 Anderson A.A. *Liquid chromatography of amino compounds*, Riga, 1984.
- 13 Sawicki E., Meeker J.E., Morgan M.J. *J. Chromatogr.*, 1965, 17(2), p. 252.
- 14 Lanin S.N., Nikitin Yu.S. *ZHAH*, 1987, 42(9), p. 1611.
- 15 Ali M.A., Nofal W.A. *Fuel Science and Technology International*, 1994, p. 33.
- 16 Altgelt K.H., Gouw T.H. *Chromatographic Science*, 1979, 11.
- 17 Chumakov Yu.I., Alyabeva M.S. *Chemical industry of Ukraine*, 1970, p. 53.
- 18 Chumakov Yu.I., Alyabeva M.S. *Chemical industry of Ukraine*, 1970, p. 49.
- 19 Chumakov Yu.I., Degtiarev Yu.I., Alyabeva M.S. *Abstracts of Ukrainian National Conference on Organic Chemistry*, Kiev, 1969, p. 10.
- 20 Chumakov Yu.I., Lopatenko S.K. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1974, p. 53.
- 21 Chumakov Yu., Lopatenko S. *Chromatographia*, 1975, p. 240.
- 22 Jewell D.M., Ruberto R.G., Davis B.E. *Analyt. Chem.*, 1972, 44, p. 2318.
- 23 Dolansky M. *J. Chromatogr.*, 1978, 148, p. 175.
- 24 Barman B.N. *Equilon Enterprises, LLC*, Houston, TX, USA, 2000, p. 2526–2532.
- 25 Ashatov A. *Analytica*, 2013, p. 47.
- 26 Kaal E., Janssen H.G. *Journal of Chromatography*, 2008, p. 43–60.
- 27 Boczkaj G., Przyjazny A., Kamiński M. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 9, p. 3253–3260.
- 28 Golay M.J.E. *Gas Chromatography*, New York, 1957, p. 36.
- 29 Golay M.J.E. *Nature*, 1957, 180, p. 435.
- 30 Altgelt K.H., Gouw T.H. *Chromatography in petroleum analysis*, New York, 1979.
- 31 Kyullik E.A., Koel M.N., Kalyurand M.R. *4th All-Union Conf. on Analytical chemistry of organic compounds*, Moscow, 1980.
- 32 Silis Ya.Ya., Cofman A.M., Rozenblit A.B. *Primary processing of chromatograms and spectra on computer*, Riga, 1980.
- 33 Hippe Z., Bierovska A., Pietriga. *Analyt. Chem. Acta*, 1980, 122(3), p. 279.
- 34 Robinson C.J., Glenn L.C. *Analytical Chemistry*, 1969, p. 1548–1554.
- 35 Robinson C.J. *Analytical Chemistry*, 1971, 43(11), p. 1425–1434.
- 36 Gladilovich V.D., Podolskaya E.P. *Scientific instrumentation*, 2010, p. 36–49.
- 37 Liu Z., Phillips J.B. *Journal of Chromatographic Science*, 1991, 6, p. 227–231.

- 38 Wang Y.W., Chen O., Norwood D.L., Caffrey J.Mc. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2011, 12, p. 1082–1115.
- 39 Adahchour M., Beens J., Brinkman U.A. *Journal of Chromatography*, 2008, 2, p. 67–108.
- 40 Zrostlíková J., Hajslová J., Cajka T. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1, p. 173–186.
- 41 Dallüge J., Beens J., Brinkman U.A.Th. *Journal of Chromatography A*, 2003, 2, p. 69–108.
- 42 Murphy R.E., Schure M.R., Foley J.P. *Analytical Chemistry*, 1998, 8, p. 1585–1594.
- 43 Reddy C.M., Eglinton T.I., Hounshell A., White H.K. *Environmental Science & Technology*, 2002, 22, p. 4754–4760.
- 44 Tran T.C., Logan G.A., Grosjean E., Harynuk J., Ryan D., Marriott P.J. *Organic Geochemistry*, 2006, 37, p.1190–1194.
- 45 Gaines R.B., Frysinger G.S., Hendrick-Smith M.S., Stuart J.D. *Environmental Science & Technology*, 1999, 12, p. 2106–2112.
- 46 Vendeuvre C., Ruiz-Guerrero R., Bertoncini F., Duval L., Thiébaud D. *Oil & Gas Science and Technology*, 2007, 1, p. 43–55.
- 47 Giddings C.J. *Journal of Chromatography A*, 1995, p. 3–15.
- 48 Shellie R.A., Xie L., Marriott P.J. *Journal of Chromatography A*, 2002, 1, p. 161–170.
- 49 Darouich T.AL., Béhar F., Largeau C., Budzinski H. *Oil & Gas Science and Technology*, 2005, 60, p. 681–695.
- 50 Onyema M.O., Osuji L.C., Ofodile S.E. *Researcher*, 2013, 5, p. 10–12.
- 51 Darouich T.AL., Béhar F., Largeau C., Budzinski H. *Oil & Gas Science and Technology*, 2005, 60, p. 682–695.
- 52 Oforika N.C., Osuji L.C., Onojake M.C. *Archives of Applied Science Research*, 2012, p. 246–25.
- 53 Zhendi W., Fingas M., Ken Li. *Journal of Chromatographic Science*, 1994, 32, p. 32–36.
- 54 Nasir S., Mansir N., Augie N.M. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2014, 4, p. 14–18.
- 55 Dhole V., Narkesari M. *Thermo Fisher Scientific*, Nasik, India, 2008.
- 56 Kurniawan M., Adiwari, Mulia K., Anwar C. *Scientific contribution Oil&Gas*, 2013, 36, p. 75–82.
- 57 Anyadiegwu C.I.C., Egelle E., Ikpeka P. *International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (IJSEAS)*, 2015, 1, p. 96–99.
- 58 Sainbayar A., Vosmerikov A.V., Nordov E., Golovko A.K. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 2005, 16, p. 21–27.
- 59 Gasson J.R., Bart T., Genov G. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, p. 66–72.
- 60 Roussis S.G., Fitzgerald W.P. *Analytical Chemistry*, 2000, 72, p. 1400–1409.
- 61 Akinulya A., Ajayi T.R., Adeleke B.B. *Geochemical Journal*, 2007, 41, p. 271–281.
- 62 Odebunmi E.O., Ismael R.O. *IJCBS*, 2013, p. 42–46.
- 63 D’Auria M., Racioppi M., Velluzz V.A. *Journal of Chromatographic Science*, 2008, 46, p. 18–21.
- 64 Nasir S., Mansir N., M.Augie N. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2014, 4, p. 125–127.
- 65 Enkhtsetseg E., Byambagar B., Monkhoobor D., Avid B., Tuvshinjargal A. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2011, p. 163–168.
- 66 Fernández-Varela R., Andrade J.M., Muniategui S., Prada D. *Journal of Chromatography A*, 2010, p. 8279–8289.
- 67 Wu Y., Xia Y., Wang Y., Lei T., Chang J., Wang Y. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, p. 97–105.
- 68 Theobald F., Huebschmann H.J. *Analysis of Molecular Fossils: Crude Oil Steroid Biomarker Characterization Using Triple Quadrupole GC-MS/MS*, 2010, p. 1256–1258.
- 69 Mulabagal V., Yin F., John G.F., Hayworth J.S., Clement T.P. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, p. 147–154.
- 70 Glover C.J., Bullin J.A. *Journal of Environmental Science and Health*, 1989, p. 57–75.
- 71 Savinykha Y.V., Haib V.V., Serebrennikova O.V., Stakhina L.D. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2012, p. 41–51.
- 72 Roushdy M.I., El-Nady M.M., Mostafa Y.M., El-Gendy N.Sh., Ali H.R. *Journal of American Science*, 2010, p. 11–16.
- 73 Escobar M., Márquez G., Azuaje V., Da Silva A., Tocco R. *Fuel*, 2012, p. 186–196.
- 74 Gordaze G.N., Giruc M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N. *Neftekhimiya*, 2015, 55(1), p. 25–34.
- 75 Vendeuvre C., Ruiz-Guerrero R., Bertoncini F., Duval L., Thiebaut D. *Journal of Chromatography A*, 2005, p. 21–28.
- 76 Vendeuvre C., Ruiz-Geurrero R., Bertoncini R., Duval L., Thiebaut D. *Oil & Gas science and Technology*, 2007, p. 43–55.
- 77 Dutriez T., Thiébaud D., Courtiade M., Dulot H., Bertoncini F., Hennion M. *Fuel*, 2013, p. 583–592.
- 78 Oliveira C.R., Ferreira A. A., Oliveira C.J.F., Azevedo D.A., Santos Neto E.V., Aquino Neto F.R. *Organic Chemistry*, 2012, P. 154–164.
- 79 Jennerwein M.K., Eschner M., Gröger T., Wilharm T., Zimmermann R. *Energy & Fuels*, 2014, p. 145–147.
- 80 Misselwitz M., Cochran J., English C., Burger B. *Environmental Applications*, 2013, p. 65–68.
- 81 Aguiar A., Júnior A.S., Azevedo D.A., Aquino Neto F.R. *Fuel*, 2010, p. 2760–2768.
- 82 Barbara M.F., Aguiar A., Alexandre O.G., Debora A.A. *Organic Geochemistry*, 2010, p. 863–866.
- 83 Misselwitz M., Cochran J., English C., Burger B. *Environmental Applications*, 2013.
- 84 Mathur N. *Organic Geochemistry*, 2014, p. 9–25.

---

# ХИМИЯНЫ ОҚЫТУ ӘДІСТЕМЕСІ МЕТОДИКА ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ METHODS OF TEACHING CHEMISTRY

UDC 004:372:854

G.T.Kokibasova, K.K.Serikova, M.M.Abisheva

*Ye.A.Buketov Karaganda State University  
(E-mail: kokibasova@mail.ru)*

## **Formation of students' critical thinking in the process of teaching chemistry**

Acquired in the process of Chemistry learning knowledge, skills, achieved development of critical thinking should help students to adapt to the realities of modern life. The main condition for the development of critical thinking is not a presentation of a specific and limited amount of information, but motivation of interest in the Chemistry study, the critical assessment of the proposed theoretical and empirical material by students and then synthesizing them in their activities. The article contains the analysis of pedagogical experiment, where it was established a level of formation of students' critical thinking, as well as a description of some of the techniques and strategies that can be applied in the chemistry lessons.

*Key words:* critical thinking, techniques and strategies, insert, reflection.

The principal changes that underwent the economy and society, affected the educational system of Kazakhstan, which demanded reforms. These reforms are aimed at the modernization of education, which resulted in all elements of the education system will meet the requirements of modern society. New reforms involve the full development of personality, which is a high school graduate is not only owned a set of subject knowledge, but could apply their knowledge in real life, as well as a graduate should have the skills of self-education, a set of the most important competencies and motivation directed to constant continuing education.

For the implementation of these reforms it is necessary to change the position of a student. For the modernization of education it is necessary to implement a learner transition from a passive entity performing at training a reproductive function in the active object of the educational process that can think critically and creatively.

To implement all the requirements that were presented to graduates, used approaches based on constructivism theory, the essence of which lies in the fact that successful assimilation of knowledge contributes only the knowledge that constructed by the subject of study. Such approaches include technology of development of critical thinking, which aims at self-evaluative thinking, developing by applying the acquired knowledge to their own life experience.

The priority objective of education is its learner-focused orientation, so we need to develop critical thinking, which allows not only to have information, but also to analyze, evaluate, apply it. When studying the new information, students should be able to make their own conclusions about the accuracy and value of the information.

Creation of conditions and the use of various learning tools that can generate students' critical thinking is one of the main tasks of the successful implementation of the modernization of education, so now many educators and psychologists conducted theoretical and empirical search for the creation of these conditions.

Students themselves should set goals and choose ways to achieve them, to use the knowledge acquired at school in real life, beyond the educational process.

The pedagogical experiment was carried out in order to improve student's critical thinking. The experiment involved 10 students of the 10th class of ordinary high school for 3 months. Teaching experiment con-