

## Особенности определения характеристических отношений изопреноидных алканов $C_{15}$ - $C_{20}$ в нефтях Казахстана

<sup>1</sup>Жаманбаева А.Б., <sup>2</sup>Куртова О.Ю., <sup>1</sup>Алимжанова М.Б., <sup>\*2</sup>Зенкевич И.Г.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени Аль-Фараби,  
Казахстан, 050040 Алматы, просп. Аль-Фараби, 71;

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Российская Федерация, 198504, С-Петербург, Университетский просп., 26

\*Адрес для переписки: Зенкевич Игорь Георгиевич, E-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 06 мая 2019 г.

Для образцов нефтей семи месторождений Казахстана определены отношения количеств наиболее характеристичных изопреноидных алканов (биомаркеров), а именно «пристан / фитан» ( $R_1$ ), «фитан /  $n$ -октадекан» ( $R_2$ ), «пристан /  $n$ -гептадекан» ( $R_3$ ), а также реже рассматриваемые отношения «пристан / 2,6,10-триметилпентадекан (норпристан)» ( $R_4$ ), «пристан / 2,6,10-триметилтетрадекан» ( $R_5$ ) и «пристан / 2,6,10-триметилтридекан» ( $R_6$ ). Показано, что информативность таких  $R$ -критериев для сравнения характеризуемых образцов в пределах некоторых серий тем выше, чем больше их коэффициенты вариации (относительные стандартные отклонения,  $\delta_N$ , %), составляющие для критериев  $R_1 - R_3$  36-62 %, но в 2-3 раза меньшие для критериев  $R_4 - R_6$  (13-34 %). Охарактеризована воспроизводимость  $R$ -критериев как в фиксированных условиях анализа, так и при вариациях параметров газохроматографического разделения в некоторых пределах. Показано, что в обоих случаях относительные стандартные отклонения ( $\delta_i$ , %) значений  $R_1 - R_3$  составляют ~3 %, а критериев  $R_4 - R_6$  – ~10 %. Объединение обоих параметров  $\delta_N$  и  $\delta_i$  позволяет ввести комбинированный хемометрический критерий информативности отношений  $R$  для дифференциации образцов нефти:  $K = \delta_N / \delta_i$ . Значения  $K$  для критериев  $R_1 - R_3$  варьируют в диапазоне 8 – 41, тогда как для критериев  $R_4 - R_6$  – всего в пределах 1.2 – 2.4, то есть в 10-20 раз меньше. Отсюда следует, что расширение перечней характеризуемых изопреноидных алканов с включением в них таких минорных компонентов как норпристан, 2,6,10-триметилтетрадекан и 2,6,10-триметилтридекан нерационально из-за невысокой информативности.

**Ключевые слова:** Нефть, месторождения Казахстана, газовая хроматография, изопреноидные алканы  $C_{15}$ - $C_{20}$  (фитан, пристан, норпристан, 2,6,10-триметилтетрадекан, 2,6,10-триметилтридекан, фарнезан), характеристические отношения, воспроизводимость в разных условиях анализа

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 2, pp. 237-246

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.2.011

## Determination of $C_{15}$ - $C_{20}$ isoprenoid alkanes characteristic ratios in the oils from Kazakhstan fields

<sup>1</sup>Aiken B. Zhamanbayeva, <sup>2</sup>Olga Yu. Kurtova, <sup>1</sup>Mereke B. Alimzhanova,  
<sup>\*2</sup>Igor G. Zenkevich

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, prosp. Al-Farabi, 71, Almaty, 050040, Kazakhstan

<sup>2</sup>St. Petersburg State University, Institute for Chemistry,  
Universitetskii prosp., 26, St. Petersburg, 198504, Russian Federation

\*Corresponding author: Igor G. Zenkevich, E-mail: izenkevich@yandex.ru

Submitted 06 May, 2019

Seven samples of crude oil from Kazakhstan fields are characterized with the ratios of isoprenoid alkanes (biomarkers), namely “pristane / phytane” ( $R_1$ ), “phytane /  $n$ -octadecane” ( $R_2$ ), and “pristane /  $n$ -heptadecane” ( $R_3$ ). Additionally, the following ratios rarely taken into account were also considered: “pristane / 2,6,10-trimethylpentadecane (norpristane)” ( $R_4$ ), “pristane / 2,6,10-trimethyltetradecane” ( $R_5$ ), and “pristane

/ 2,6,10-trimethyltridecane" (R6). It was concluded that the higher were the relative standard deviations of *R*-criteria (variation coefficients,  $\delta_N$ , %) within series of any sample, the higher were their informativeness for distinguishing these samples. For instance,  $\delta_N$ -values for criteria *R1* – *R3* were 36-62%, while for *R4* – *R6* they were 2-3 times less (13-34%). The reproducibility of *R*-criteria both at fixed conditions of analysis and at any variations of gas chromatographic separation parameters was characterized. In both cases the relative standard deviations ( $\delta_r$ , %) for criteria *R1* – *R3* were approx. 3%, while for criteria *R4* – *R6* – about 10%. Combining both parameters  $\delta_N$  and  $\delta_r$  allowed introducing the integral criterion for distinguishing the petroleum samples,  $K = \delta_N / \delta_r$ . *K*-Values for criteria *R1* – *R3* varied within the range of 8-41, while those for criteria *R4* – *R6* varied within the range of 1.2-2.4, i.e., 10-20 times less. It means that expanding the lists of isoprenoid alkanes as biomarkers by considering such minor constituents as norpristane, 2,6,10-trimethyltetradecane, and 2,6,10-trimethyltridecane seems to be irrational due to the low information content.

**Keywords:** Crude oil, Kazakhstan fields, gas chromatography, isoprenoid alkanes  $C_{15}$ - $C_{20}$  (phytane, pristane, 2,6,10-trimethylpentadecane, 2,6,10-trimethyltetradecane, 2,6,10-trimethyltridecane, farnesane), characteristic ratios, reproducibility at different conditions of analysis

## ВВЕДЕНИЕ

Изопреноидные алканы относятся к наиболее характерным и чаще всего определяемым биогенным компонентам нефтей и нефтепродуктов [1]. Эта группа включает в себя несколько десятков углеводородов, характерной особенностью структуры которых является расположение метильных групп в линейном углеродном скелете в положениях  $k = 2$ ,  $k + 4$ ,  $k + 8$ ,  $k + 12$ , и т.д. в соответствии со структурой изопренового «синтона». Наибольший интерес из этой группы представляют несколько соединений, содержащих 15-20 атомов углерода в молекуле и перечисленных в табл. 1. Поскольку основным методом их определения в составе нефтей является газохроматографический анализ, то для каждого из них указаны средние значения газохроматографических индексов удерживания (**RI**) на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах (по данным базы [2]) и их стандартные отклонения ( $s_{RI}$ ). Масс-спектры ионизации электронами (**ИЭ**) таких углеводородов представлены как в базе [2], так и в руководстве [3]. Характеристические свойства изопреноидных алканов упомянуты в общем руководстве по аналитической химии [4, С. 326].

Однако представленные в табл. 1 справочные данные не ограничиваются значениями  $\langle RI \rangle \pm s_{RI}$  и содержат полезную дополнительную информацию о частотах упоминания тех или иных соединений в литературе, а именно о числе усредняемых справочных значений (*N*). Из данных табл. 1 следует, что чаще всего определяемыми ( $N \geq 9$ ) изопреноидными алканами в различных (не только в нефтяных) образцах оказываются три углеводорода: фитан ( $N = 13$ ), пристан ( $N = 12$ ) и норпристан ( $N = 9$ ) [5-9], тогда как для всех остальных ( $N < 9$ )<sup>1</sup>. Важно, что эти углеводороды обладают характеристическими значениями *RI*, не перекрывающимися с индексами удерживания других углеводородов, типичных для нефтей, а именно *k*-метилалканов (преимущественно,

но,  $k = 2 - 4$ ). Например, «ближайшими» к пику норпристана  $C_{18}H_{38}$  [ $RI = 1652 \pm 2$  (9)] оказываются не перекрывающиеся с ним пики 2-метилгептадекана [ $1766 \pm 1$  (4)], 3-метилгептадекана [ $1774 \pm 1$  (7)] и 4-метилгептадекана [ $1760 \pm 1$  (3)], тогда как потенциально перекрывающиеся минорные *k*-метилгептадеканы с  $5 \leq k \leq 9$  не мешают определению норпристана. Такое сочетание признаков делает не только возможным, но даже предпочтительным газо-

**Таблица 1**

Наиболее распространенные в составе нефтей изопреноидные алканы и справочные значения их газохроматографических индексов удерживания (*RI*) на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах [2]

**Table 1**

Most common isoprenoid alkanes in crude oils and reference values of their gas chromatographic retention indices (*RI*) on the standard non-polar polydimethylsiloxane stationary phases [2]

Соединение (тривиальное название)	Молекулярная формула	$RI \pm s_{RI}$ ( <i>N</i> )
2,6,10-Триметилдодекан* (фарнезан, 2/2**)	$C_{15}H_{32}$	$1379 \pm 2$ (7)
2,6,10-Триметилтридекан (2/2)	$C_{16}H_{34}$	$1463 \pm 1$ (5)
2,6,10-Триметилтетрадекан (2/2)	$C_{17}H_{36}$	$1555 \pm 1$ (6)
2,6,10-Триметилпентадекан (норпристан, 2/2)	$C_{18}H_{38}$	$1652 \pm 2$ (9)
2,6,10-Триметилгексадекан (пристан, норфитан, 2/2)	$C_{19}H_{40}$	$1709 \pm 1$ (12)
2,6,10,14-Тетраметилгексадекан (фитан, 3/4)	$C_{20}H_{42}$	$1813 \pm 1$ (13)
2,6,11,15-Тетраметилгексадекан (кроцетан, 2/2)	$C_{20}H_{42}$	$1813$ (1)***

Примечания: \* – в данной работе не обсуждается и указан для сравнения; \*\* – здесь и далее: через косую черту указано число хиральных центров в молекуле и число диастереомеров; \*\*\* – единичное справочное значение [2] указано без стандартного отклонения.

1 Указанные значения *N* относятся только к базе данных NIST-2017 [2]. Данные, представленные на сайте <http://webbook.nist.gov> [2], соответствует другим значениям *N* и, следовательно, их усреднение дает оценки  $\langle RI \rangle \pm s_{RI}$ , несколько отличающиеся от приведенных в табл. 2.

хроматографическое определение изопреноидных алканов, поскольку их масс-спектры ИЭ недостаточно характеристичны [2, 3].

Рассмотрение справочных газохроматографических данных позволяет отметить еще три важные особенности изопреноидных алканов. Прежде всего, известен существующий в природе изомер 2,6,10,14-тетраметилгексадекана (фитана)  $C_{20}H_{42}$  с иным расположением метильных групп в углеродной цепи, а именно 2,6,11,15-тетраметилгексадексан (кроцетан). Индекс удерживания этого изомера (1813 [2]) такой же, как у фитана ( $1813 \pm 1$ ), а масс-спектры различаются только минорными сигналами [2, 3]. По этой причине кроцетан упомянут лишь в единичных работах [10], по-видимому, только при его высоких содержаниях в пробах. Кроме того, из-за сходства масс-спектров нельзя исключать ошибок идентификации (I-го и II-рода) как фитана, так и кроцетана (см. обсуждение проблемы в работе [11]). В нашем случае для упрощения представления результатов для пика с RI 1813 мы будем во всех случаях указывать «фитан», но его совместное присутствие с кроцетаном не исключается.

Во-вторых, все перечисленные в табл. 1 изопреноидные алканы  $C_{15}$ - $C_{20}$  содержат в молекулах по два хиральных центра (фитан – три), что объясняет существование для них двух (для фитана – четырех) диастереомеров, параметры удерживания которых в общем случае могут отличаться. Следовательно, если такие анализы представлены в нефтях не единичными диастереомерами, то возможно частичное разделение их пиков (в зависимости от эффективности используемой хроматографической колонки).

В-третьих, перечень контролируемых в составе нефтепродуктов изопреноидных алканов может быть расширен в область гомологов с числом атомов углерода в молекуле более 20, в том числе, например, 2,6,10,14-тетраметилоктадекана [RI  $1994 \pm 1$  ( $N = 5$ )], 2,6,10,14,18-пентаметилэйкозана [ $2242 \pm 1$  ( $N = 3$ )] и других. Однако их содержание в нефтепродуктах существе меньше, чем соединений, перечисленных в табл. 2, вследствие чего их обычно не относят к объектам первоочередного контроля.

**Таблица 2**

Экспериментальные значения газохроматографических индексов удерживания характеризующих изопреноидных алканов

**Table 2**

Experimental values of gas chromatographic retention indices for isoprenoid alkanes under characterization

Изопреноидный алкан	Среднее значение
2,6,10-Триметилтридекан	$1461 \pm 2$
2,6,10-Триметилтетрадекан	$1559 \pm 2$
Норпристан	$1648 \pm 2$
Пристан	$1708 \pm 1$
Фитан	$1811 \pm 2$

Стандартной формой представления данных по составу многокомпонентных смесей, а том числе нефтей, считают способ внутренней нормализации: содержание каждого компонента оценивают по отношению площади его пика к сумме площадей всех пиков на хроматограмме. Однако испарение летучих компонентов образцов может искажать (завышать) результаты для менее летучих веществ. По этой причине при характеристике нефтей широко используют не этот метод, а отношения площадей пиков близких по летучести компонентов. Из-за небольших отличий чувствительности ПИД к углеводородам такие отношения практически равны отношениям количеств выбранных компонентов. Чаще всего рассматривают «ключевое» для нефтепродуктов отношение «пристан/фитан» [12-18] (далее для него используем обозначение  $R1$ ). Дополнительно привлекают отношения количеств других компонентов (биомаркеров) [19-22], в том числе «фитан / *n*-октадекан» [17, 18] ( $R2$ ), «пристан / *n*-гептадекан» [17-19] ( $R3$ ), обратную величину «*n*-гептадекан / пристан» [21], более сложные (составные) отношения, например, «(пристан + *n*-гептадекан) / (фитан + *n*-октадекан)» [17] и, реже, углеводородов, содержащих менее 19 атомов углерода в молекулах и элюируемых до пристана [14]. Такие отношения позволяют дифференцировать образцы нефти из разных месторождений, проследить их генезис, степень «старения», химические превращения, эффекты миграции в породах, а также соотносить составы полученных перегонкой нефтепродуктов с составами исходных нефтей, т.е. информативны для судебно-химических исследований.

Однако в большинстве публикаций до настоящего времени значения подобных отношений количеств характеристических компонентов принято указывать без оценок погрешностей их определения (стандартных отклонений) [16-18]. В отдельных случаях для характеристики не столько надежности определений, сколько вариаций этих параметров в пределах однотипных образцов нефти приводят диапазоны их вариаций [12, 13]. Более сложную математическую обработку данных, например вычисление параметров уравнений линейной регрессии, характеризующей зависимость отношений «*n*-гептадекан / пристан» от срока хранения образцов привлекают при решении специальных задач, в частности, судебно-химических [21]. Отсутствие границ допустимого разброса осложняет сравнение различных данных. Кроме того, анализ одних и тех же образцов в различных лабораториях (и, следовательно, в близких, но не идентичных условиях) типичен для задач нефтехимии. Следовательно, определение отношений желательнее не в каких-либо фиксированных условиях, а при вариациях параметров хроматографического разделения в некоторых пределах.

В настоящей работе такой подход применен к нескольким образцам нефтей из месторождений Казахстана, которые кроме «традиционно»

определяемых отношений «пристан / фитан» ( $R1$ ), «фитан /  $n$ -октадекан» ( $R2$ ), «пристан /  $n$ -гептадекан» ( $R3$ ) охарактеризованы реже используемыми отношениями других изопреноидных алканов, в том числе «пристан / норпристан» ( $R4$ ), «пристан / 2,6,10-триметилтетрадекан» ( $R5$ ) и «пристан / 2,6,10-триметилтридекан» ( $R6$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Объекты и подготовка проб.** В качестве объектов использовали семь образцов нефти месторождений Казахстана. Условные названия месторождений: Кумкол новый (образец № 1), Бузачи (№ 2), Байчунас (№ 3), Кумкол старый (№ 4), Косшагыл (№ 5), Опорный (№ 6) и Балгимбаев (№ 7). Для снижения вязкости проб к 1 мл образца нефти добавляли 1 мл гексана (ХЧ) и перемешивали.

**Газохроматографический анализ** проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и WCOT-капиллярной колонкой OPTIMA 1 (I) длиной 25 м, внутренним диаметром 0.32 мм и толщиной пленки стандартной неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазы 0.35 мкм. Условия газохроматографического разделения (базовый режим): программирование температуры от 100 до 280 °С со скоростью 5 град/мин, температура испарителя 280 °С, температура детектора 300 °С, скорость газа-носителя (азот) 2.0 мл/мин (линейная скорость 38.3 см/с), деление потока при вводе проб 1 : 10. Дозируемые количества проб (использовали микрошприц МШ-10) 1 мкл.

На хроматограммах трех образцов регистрируются «горбы» неразделенных углеводородов в областях более 10 минут (образец № 3), более 3 минут (№ 5) и более 5 минут (№ 7), что снижает точность измерения площадей пиков элюируемых на их фоне других компонентов. Для оценки воспроизводимости определения характеристических отношений в фиксированных условиях анализа образец № 1 дозировали шесть раз. Для характеристики воспроизводимости при варьировании условий разделения образец № 1 анализировали при изменениях режима программирования температуры, температуры испарителя, деления потока и объема проб:

№	Вариации базового режима (остальные параметры фиксированы)
1	Программирование температуры от 80 °С (5 град/мин) до 280 °С
2	Программирование температуры от 120 °С (5 град/мин) до 280 °С
3	Температура испарителя 260 °С
4	Температура испарителя 300 °С
5	Деление потока при вводе проб 1 : 8
6	Деление потока при вводе проб 1 : 12
7	Объем проб 1.5 мкл
8	Объем проб 0.5 мкл

Кроме того, для характеристики ограничений по эффективности разделения образец № 1 был дополнительно проанализирован на WCOT колонке (II, типа *Megabore*) длиной 10 м, внутренним диаметром 0.53 мм и толщиной пленки стандартной неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазы ВРХ-1 2.65 мкм. Условия разделения: программирование температуры от 100 до 300 °С со скоростью 5 град/мин, температура испарителя 280 °С, температура детектора 300 °С, скорость газа-носителя (азот) 5.0 мл/мин, деление потока при вводе проб 1 : 5. Объем пробы 1 мкл.

**Обработка результатов.** Для регистрации и хранения хроматографической информации использовали ПО «Хроматэк Аналитик 2.6». Интегрирование площадей проводили по касательным к основаниям пиков. Для вычисления линейных индексов удерживания использовали ПО Excel (Windows 2010), для вычисления линейно-логарифмических индексов удерживания – программу QBasic.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одна из главных особенностей газохроматографического анализа многих нефтей и нефтепродуктов – наличие в их составе наборов  $n$ -алканов с последовательно увеличивающимся числом атомов углерода в молекуле. Эти же углеводороды являются реперными компонентами при определении индексов удерживания. Сочетание этих двух посылок предопределяет целесообразность характеристики компонентов нефтей индексами удерживания ( $RI$ ) и эффективность их использования.

В табл. 1 приведены справочные значения  $\langle RI \rangle \pm s_{RI}$  семи изопреноидных алканов по данным базы [2]. Усреднение данных сайта <http://webbook.nist.gov> дает незначительно отличающиеся значения. Простейший из указанных углеводородов – 2,6,10-триметилдодекан (фарнезан) не относится к числу определяемых в настоящей работе аналитов и упомянут для сравнения. Табл. 2 включает экспериментальные значения  $RI$  характеризуемых изоалканов, вычисленные усреднением результатов всех их определений на стандартной неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазе. Среднее значение разностей справочных и экспериментальных значений составляет 2.6 ед. индекса, что сопоставимо с шириной хроматографических пиков для капиллярных колонок.

Хорошая воспроизводимость газохроматографических индексов удерживания означает, что во многих случаях пики определяемых компонентов легко (даже визуально) могут быть опознаны на хроматограммах. На рисунке (а) приведена обзорная хроматограмма образца нефти № 1 (месторождение Кумкол новый); последний из зарегистрированных пиков соответствует  $n$ -нонакозану  $C_{29}H_{60}$ . Центральный фрагмент этой хроматограммы, соответствующий диапазону  $RI$  от 1300 до 1850, показан в большем масштабе на рис. (б). Стрелками на нем отмечены пики 2,6,10-триме-



Таблица 3

Значения отношений  $R1 - R6$  для характеризуемых образцов нефтей

Table 3

 $R1 - R6$  ratios for the oil samples under characterization

№ образца	Отношения					
	$R1$	$R2$	$R3$	$R4$	$R5$	$R6$
1*	1.51	0.18	0.24	1.16	2.4	0.81
2	0.92	0.82	0.67	0.95	3.9	0.87
3	0.74	Не могут быть определены				
4	1.76	0.20	0.32	1.28	2.1	0.88
5	1.31	Не могут быть определены				
6	1.04	0.58	0.52	0.96	4.3	0.65
7	0.66	Не могут быть определены				
Коэффициент вариации, $\delta_N$ , %	36	62	44	15	34	13

Примечание: \* – для образца № 1 приведены средние значения отношений  $R1 - R6$  (см. табл. 4).

тилдодекана (фарнезана), 2,6,10-триметилтридекана, 2,6,10-триметилтетрадекана, 2,6,10-триметилпентадекана (норпристана), 2,6,10-триметилгексадекана (пристана) и 2,6,10,14-тетраметилгексадекана (фитана). На рисунке (в) в еще более увеличенном масштабе выделена область  $RI$  от 1630 до 1900, содержащая пики трех последних изопреноидных алканов, чаще всего рассматриваемых при характеристике нефтей.

Отношения площадей пиков характеристических компонентов, равные отношениям их концентраций, помимо решения различных специальных задач, используют, в основном, для выявления степени подобия или различий состава образцов. В табл. 3 приведены значения отношений  $R1 - R6$  для семи образцов нефти месторождений Казахстана. Для трех из этих образцов (№№ 3, 5 и 7) на хроматограммах регистрируются не отдельные пики, а протяженные «горбы», образованные большим количеством неразделенных сигналов углеводородов. В таких случаях отношения  $R2 - R6$  нельзя определить; только отношения  $R1$  можно оценить лишь приблизительно.

Таким образом, информативность отношений  $R$  для дифференциации образцов нефтей и нефтепродуктов тем выше, чем больше их коэффициенты вариации (относительные стандартные отклонения,  $\delta_N = s_{R,N}/\langle R \rangle$ , %) в пределах совокупностей таких образцов. В табл. 3 приведены значения  $\delta_N$  отношений  $R1 - R6$  для всех семи образцов. Небезынтересно заметить, что для первых трех величин  $R1 - R3$ , вычисляемых по площадям преобладающих в составе нефтей изопреноидных алканов, коэффициенты вариации соответствуют диапазону 36 – 62 %, тогда как для следующих трех – диапазону 13 – 34 %, т.е. в 2-3 раза меньше. Следовательно, такие оценки можно считать простейшим хемометрическим тестом проверки характеристических отношений на их информативность.

Как было отмечено во Введении, в большинстве современных работ принято оценивать характеристические отношения (преимущественно  $R1 - R3$ ) на основании единичных хроматограмм. Диапазоны их вариаций (так наз. размах) если и

приводят [12, 13], то чаще всего для характеристики воспроизводимости этих параметров в пределах серий образцов близкого генезиса. По умолчанию принимается, что воспроизводимость отношений  $R$  для одних и тех же образцов достаточно высока и не требует специальной проверки.

Однако такое утверждение можно считать справедливым только для образцов, анализируемых в одной и той же лаборатории, на одном и том же приборе и в одинаковых условиях (так называемая, внутрилабораторная воспроизводимость). Между тем, именно для нефтехимических образцов, как ни для каких других, типично повторение и воспроизведение их анализов в разных лабораториях и, следовательно, не всегда в идентичных условиях, что более соответствует понятию «межлабораторная воспроизводимость». Основными причинами меньшей межлабораторной воспроизводимости количественных данных по сравнению с внутрилабораторной можно полагать три взаимосвязанных фактора:

- использование капиллярных колонок различной эффективности. Для образцов, содержащих большое число компонентов, этот фактор влияет на степень их разделения и, следовательно, определяет второй фактор:
- перекрывание пиков целевых аналитов с неразделенными пиками других компонентов. Следствием этого оказывается такой источник погрешностей как:
- неодинаковые условия интегрирования площадей пиков.

Два других потенциальных источника снижения межлабораторной воспроизводимости менее существенны. Первый из них – возможное изменение состава проб за счет испарения наиболее летучих компонентов в процессе хранения. Однако определяемые биомаркеры имеют достаточно высокие температуры кипения, следовательно, испарение даже значительной части более летучих компонентов не влияет на их соотношение<sup>2</sup>. Второй фактор,

2 Например, фитан с  $RI$  1813 имеет  $T_{кип}$  не меньше, чем  $T_{кип}$  н-октадекана (316-317°C), а пристан ( $RI$  1709) – не меньше, чем  $T_{кип}$  н-гептадекана (301-302°C).

Таблица 4

Воспроизводимость отношений  $R_1 - R_6$  для образца № 1 (месторождение Кумкол новый) при фиксированных условиях газохроматографического разделения

Table 4

Reproducibility of  $R_1 - R_6$  ratios for oil sample №1 (Kumkol new oil field) at the fixed condition of gas chromatographic separation

Отношение	Номер пробы				Среднее значение $\pm$ стандартное отклонение	Анализ пробы 1 с использованием колонки (II) меньшей эффективности
	1	2	3	4		
$R_1$	1.65	1.42	1.46	1.51	$1.51 \pm 0.10$	1.93*
$R_2$	0.17	0.18	0.18	0.18	$0.18 \pm 0.01$	0.15
$R_3$	0.25	0.23	0.23	0.23	$0.24 \pm 0.01$	0.24
$R_4$	1.19	1.17	1.19	1.07	$1.16 \pm 0.06$	-
$R_5$	2.5	2.7	2.3	1.9	$2.4 \pm 0.3$	-
$R_6$	0.92	0.89	0.72	0.72	$0.81 \pm 0.11$	-

Примечание: \* – отличие значения 1.93 от средней величины 1.51 превышает три стандартных отклонения (критерий  $3\sigma$ ).

искажающий соотношение площадей пиков разных компонентов, – возможная дискриминация проб при их дозировании в капиллярные колонки с делением потока [23]. Однако показано, что эффекты дискриминации не влияют на относительные площади пиков разных компонентов одних и тех же образцов [24], следовательно, при определении отношений  $R$  их влиянием можно пренебречь.

Результаты оценки воспроизводимости отношений  $R_1 - R_6$  на примере образца № 1 в фиксированных условиях газохроматографического разделения (базовый режим) приведены в табл. 4; относительные стандартные отклонения этих величин ( $\delta_R$ ) составляют от 1.5 до 14 %. При этом обращает на себя внимание тот факт, что чаще всего определяемые отношения  $R_1 - R_3$  хорошо воспроизводимы: значения  $\delta_R$  варьируют в диапазоне 1.5 – 4.3 % (в среднем около 3 %), тогда как для отношений  $R_4 - R_6$  этот диапазон значительно больше (6.7 – 14.2, в среднем около 10 %). В соответствии с отмеченным выше, главной причиной этого оказываются искажения площадей пиков составляющих отношений  $R_4 - R_6$  за счет перекрытия с пиками других углеводородов (в основном,  $k$ -монометилалканов).

Для подтверждения влияния именно разделения хроматографических пиков на величины  $R$  анализ образца № 1 повторен на колонке (II) типа *Mega-bore* меньшей эффективности. На хроматограмме, представленной на рисунке (г), можно выявить только пики пристана и фитана, тогда как сигналы минорных изопреноидных алканов нельзя отделить от соседних пиков. При этом отношение  $R_1$  статистически достоверно не соответствует величине, определенной в условиях полного разделения пиков и, следовательно, не может быть принято к рассмотрению.

Однако оценки воспроизводимости результатов определения характеристических отношений  $R$  в фиксированных условиях хроматографического разделения представляют лишь относительную

ценность. В реальной аналитической практике анализ образцов нефти могут проводить в сходных, но не эквивалентных условиях. По этой причине более информативной представляется оценка воспроизводимости отношений  $R$  при некоторых вариациях условий разделения. В нашем случае отклонения от базового режима (см. экспериментальную часть) включали вариации начальной температуры режима ее программирования в пределах  $100 \pm 20^\circ\text{C}$ , температуры испарителя в пределах  $280 \pm 20^\circ\text{C}$ , деления потока газа-носителя (1 : 10) от 1 : 8 до 1 : 12 и объема дозируемых проб в пределах  $1.0 \pm 0.5$  мкл. Результаты оценки воспроизводимости отношений  $R_1 - R_6$ , приведенные в табл. 5, подтверждают закономерность, выявленную на примере данных табл. 4. Чаще всего определяемые отношения  $R_1 - R_3$  воспроизводимы гораздо лучше ( $0 < \delta_R < 2.4$  %) по сравнению с отношениями  $R_4 - R_6$  ( $6.7 < \delta_R < 9.5$  %).

Результаты объединения всех данных, использованных для оценки воспроизводимости определения отношений  $R_1 - R_6$ , представленные в табл. 6, подтверждают намного лучшую воспроизводимость величин  $R_1 - R_3$  по сравнению с  $R_4 - R_6$  (2-4 % против 6-14 %, соответственно). Если же принять во внимание меньшие значения коэффициентов вариации  $\delta_N$  для серий сравниваемых образцов (см. табл. 3), то можно ввести комбинированный хемометрический критерий ( $K$ ), являющийся интегральным индикатором информативности тех или иных отношений  $R$  для дифференциации нефтей и нефтепродуктов:

$$K = \delta_N / \delta_i \quad (1)$$

Большие значения этого параметра (табл. 6) соответствуют как большим диапазонам вариаций отношений  $R$ , так и лучшей воспроизводимости их газохроматографического определения, и, следовательно, большей информативности. Если диапазон вариаций величин  $K$  для отношений  $R_1 -$

**Таблица 5**

Воспроизводимость отношений  $R1 - R6$  для образца № 1 (месторождение Кумкол новый) при вариациях условий газохроматографического разделения

**Table 5**

Reproducibility of  $R1 - R6$  ratios for oil sample №1 (Kumkol new oil field) at the varying conditions of gas chromatographic separation

Отношение	Вариация базового режима (см. эксп. часть)								Среднее значение $\pm$ стандартное отклонение
	1	2	3	4	5	6	7	8	
$R1$	1.47	1.50	1.44	1.53	1.45	1.42	1.46	1.46	$1.47 \pm 0.03$
$R2$	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	$0.18 \pm 0.00$
$R3$	0.23	0.24	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.24	$0.23 \pm 0.01$
$R4$	1.05	0.99	1.04	1.08	1.04	1.18	1.07	1.20	$1.08 \pm 0.07$
$R5$	2.2	2.1	1.9	1.8	1.9	1.8	1.8	2.0	$2.0 \pm 0.2$
$R6$	0.95	0.90	0.89	0.90	0.92	0.73	0.88	0.74	$0.86 \pm 0.08$

**Таблица 6**

Объединенные характеристики воспроизводимости отношений  $R1 - R6$ , вычисленные по результатам всех анализов образца № 1

**Table 6**

Joint reproducibility parameters for ratios  $R1 - R6$ , calculated from all results for sample №1

Характеристическое отношение	Символ	Среднее значение $\pm$ стандартное отклонение	Относительное стандартное отклонение, $\delta_i$ , %	Критерий информативности, $\delta_N/\delta_i$
Пристан / фитан	$R1$	$1.48 \pm 0.06$	4.3	8.4
Фитан / $C_{18}$	$R2$	$0.18 \pm 0.00$	1.5	41.3
Пристан / $C_{17}$	$R3$	$0.23 \pm 0.01$	2.8	15.7
Среднее значение			$\sim 3$	Диапазон 8 - 41
Пристан / норпристан	$R4$	$1.11 \pm 0.07$	6.7	2.2
Пристан / $Me_3C_{14}$	$R5$	$2.1 \pm 0.3$	14.2	2.4
Пристан / $Me_3C_{13}$	$R6$	$0.85 \pm 0.09$	10.6	1.2
Среднее значение			$\sim 10$	Диапазон 1.2 - 2.4

$R3$  составляет 8 – 41, то для отношений  $R4 - R6$  он всего 1.2 – 2.4, т.е. в 10-20 раз меньше. Тем самым подтвержден приоритетный характер определения соотношений «фитан / пристан», «фитан /  $C_{18}$ » и «пристан /  $C_{17}$ », тогда как расширение числа отношений с включением в них таких минорных компонентов как норпристан, 2,6,10-триметилтетрадекан и 2,6,10-триметилтридекан нерационально из-за их невысокой информативности.

Использование характеристических отношений в качестве диагностических признаков генезиса нефтей без использования статистических оценок их межлабораторной воспроизводимости не может быть рекомендовано. В качестве примера выявления связанных с этим ошибок можно указать результаты проверки информативности масс-спектральных диагностических отношений для нефтей [25].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для нескольких образцов нефтей месторождений Казахстана определены отношения количеств наиболее характеристичных биомаркеров, в том числе «пристан / фитан» ( $R1$ ),

«фитан /  $n$ -октадекан» ( $R2$ ), «пристан /  $n$ -гептадекан» ( $R3$ ). Дополнительно охарактеризованы режее принимаемые во внимание отношения «пристан / 2,6,10-триметилпентадекан (норпристан)» ( $R4$ ), «пристан / 2,6,10-триметилтетрадекан» ( $R5$ ) и «пристан / 2,6,10-триметилтридекан» ( $R6$ ). Показано, что диапазоны вариаций ( $\delta_N$ , %) отношений  $R1 - R3$  в 2-3 раза больше, чем  $R4 - R6$ , вследствие чего их информативность выше.

Кроме того, охарактеризована воспроизводимость определения  $R$ -критериев как в фиксированных условиях газохроматографического разделения, так и при вариации его условий в некоторых пределах (для моделирования межлабораторной погрешности). Определены их относительные стандартные отклонения ( $\delta_i$ , %), составляющие  $\sim 3$  % для  $R1 - R3$  и  $\sim 10$  % для  $R4 - R6$ . Объединение двух относительных стандартных отклонений в форме отношения  $K = \delta_N / \delta_i$  приводит к комбинированному хемометрическому критерию информативности параметров  $R$  для дифференциации образцов нефти. Значения  $K$  для критериев  $R1 - R3$  варьируют в диапазоне 8 – 41, тогда как для критериев  $R4 - R6$  – всего в пределах 1.2 – 2.4, то есть в 10-20 раз меньше.



Отсюда следует, что расширение перечней характеризующих изопреноидных алканов с включением в них таких минорных компонентов как норпристан, 2,6,10-триметилтетрадекан и 2,6,10-триметилтридекан нерационально из-за невысокой информативности.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Публикация подготовлена в соответствии с договором о сотрудничестве № 08/2-04-P-06-003 Санкт-Петербургского государственного университета с Казахским национальным университетом имени Аль-Фараби (Алматы).

Хроматографический анализ образцов нефти выполнен с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра по направлению «Химия» Института химии Санкт-Петербургского государственного университета.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Current manuscript is submitted in accordance with the cooperation agreement №08/2-04-P-06-003 between St. Petersburg State University (St. Petersburg, Russia) and Kazakh National University named after Al-Farabi (Almaty, Kazakhstan).

Gas chromatographic analysis of crude oil samples was carried out using the equipment of the "Chemistry" Resource Educational Centre at the Institute for Chemistry of St. Petersburg State University.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шляхов А.Ф. Газовая хроматография в геохимии. М.: Недра, 1984. 221 с.
2. The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: май 2019 г.).
3. Петров А.А., Головкина Л.С., Русинова Г.В. Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник. М.: Недра, 1986. 312 с.
4. Аналитическая химия. Т. 3. / Под ред. Л.Н. Москвина // М.: Академия, 2010. 366 с.
5. Khorasheh F., Gray M.R., Selucky M.L. Correlation of Kovats retention indices of C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub> monomethyl and polymethyl alkanes and alkenes // *J. Chromatogr.* 1981. V. 481. P. 1-16.
6. Significance of the nonvolatile minor compounds of the neutral lipid fraction as markers of the origin of dairy products / M. Povolo [et al.] // *J. Agric. Food. Chem.* 2009. V. 57, № 16. P. 7387-7394.
7. Nadaf M., Halimi M., Mortazavi M. Identification of nonpolar chemical composition *Spartium junceum* flower growing in Iran by GC-MS // *Middle-East J. Sci. Res.* 2012. V. 11, № 2. P. 221-224.
8. Structure and distribution of branched aliphatic alkanes with quaternary carbon atoms in Cenomanian and Turonian blade shales of Pasquia Hills (Saskatchewan, Canada) / F. Kenig [et al.] // *Org. Geochem.* 2005. V. 36. P. 117-138.
9. Ghasvand A.R., Setkova L., Pawliszyn J. Determination of flavor profile on Iranian fragrant rice samples using cold fibre SPME-GC-TOF-MS // *Flavor. Fragr. J.* 2007. V. 22. P. 377-391.

10. Archaea mediating anaerobic methane oxidation in deep-sea sediments at cold seeps of the eastern Aleutian subduction zone / M. Elvert [et al.] // *Org. Geochem.* 2000. V. 31. P. 1175-1187.
11. Menchikov L.G., Nefedov O.M., Zenkevich I.G. Ambiguity of GC-MS identification of spiro[2.4]hepta-4,6-diene in natural objects // *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.* 2017. V. 66, № 3. P. 491-496.
12. Powell T.G., McKirdy D.M. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia // *Nat. Phys. Sci.* 1973. V. 243, № 5. P. 37-39.
13. Rashid M.A. Pristane-phytane ratios in relation to source and diagenesis of ancient sediments from the Labrador shelf // *Chem. Geol.* 1979. V. 25. P. 109-122.
14. Harold A.I. Pristane, phytane, and lower molecular weight isoprenoid distributions in oils // *AAPG Bulletin.* 1983. V. 67, № 3. P. 385-393.
15. Bylinkin G.P. The informativeness of the pristane / phytane ratio as a genetic index // *Int. Geol. Rev.* 1987. V. 29. № 9. P. 1117-1120.
16. Large D.J., Gize A.P. Pristane / phytane ratios in the mineralized Kupferschiefer of the Fore-Sudetic monocline, south-west Poland // *Ore Geol. Rev.* 1996. V. 11. P. 89-103.
17. Geochemical investigation of crude oils from different oil fields of the Potwar basin / T. Fazeekat [et al.] // *J. Chem. Soc. Pakistan.* 2009. V. 31, № 6. P. 863-870.
18. El Nady M.M., Mohamed N.S., Sharaf L.M. Geochemical and biomarker characteristics of crude oils and source rock hydrocarbon extracts: an implication to their correlation, depositional environment and maturation in the Northern Western Desert, Egypt // *Egypt J. Petrol.* 2016. V. 25. P. 263-268.
19. Leythaeuser D., Schwarzkopf Th. The pristane / n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects // *Adv. Org. Geochem.* 1986. V. 10. P. 191-197.
20. Mita H., Shimoyama A. Characterization of n-alkanes, pristane and phytane in the Cretaceous Tertiary boundary sediments at Kawaruppu, Hokkaido, Japan // *Geochem. J.* 1999. V. 33. P. 285-294.
21. Hurst R.W., Schmidt G.W. Age significance of nC<sub>17</sub>/Pr ratios on forensic investigations of refined product and crude oil release // *Environ. Geosci.* 2005. V. 12, № 3. P. 177-192.
22. Nwadinigwe C.A., Alumona T.N. Assessment of n-alkanes and acyclic isoprenoids (geochemical markers) in crudes: a case study of Iraq and Niger delta, Nigeria // *Egypt. J. Petrol.* 2018. V. 27. P. 111-116.
23. Grob K., Neukom H.P. Dependence of the splitting ratio on column temperature in split injection capillary gas chromatography // *J. Chromatogr.* 1982. V. 236. P. 297-306.
24. Зенкевич И.Г., Олисов Д.А. Дискриминация состава проб на капиллярных колонках с делением потока. Неожиданные проявления известного эффекта // *Лаборатория и производство.* 2018. № 2. С. 92-97.
25. Смирнов М.Б., Фадеева Н.П. К вопросу об информативности масс-спектральных диагностических соотношений и критериев на их основе для проверки геохимических гипотез // *Масс-спектрометрия.* 2019. Т. 16, № 1. С. 73-78.

## REFERENCES

1. Shlyakhov A.F. *Gazovaia khromatografiia v neftekhimii [Gas chromatography in petroleum chemistry]*. Moscow: Nedra Press, 1984. 221 p. (In Russian).
2. *The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017.* National Institute of Standards

and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (Accessed: May 2019 ).

3. Petrov A.I., Golovkina L.S., Rusinova G.V. *Mass-spektry neftiannykh uglevodorodov, Spravochnik [Mass spectra of petroleum hydrocarbons. Reference book]*. Moscow: Nedra Publ., 1986. 312 p. (In Russian).

4. *Analiticheskaia khimiia [Analytical Chemistry]*. Ed. L.N. Moskvina. Moscow: Academia Press, 2010. Vol. 3. 366 p. (In Russian).

5. Khorasheh F., Gray M.R., Selucky M.L. Correlation for Kovats retention indices of C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub> monomethyl and polymethyl alkanes and alkenes. *J. Chromatogr.* 1981, vol. 481, pp. 1-16. doi: 10.1016/S0021-9673(01)96747-0.

6. Povolo M., Pelizzola V., Ravera D., Contarini G. Significance of the nonvolatile minor compounds of the neutral lipid fraction as markers of the origin of dairy products. *J. Agric. Food. Chem.* 2009, vol. 57, no. 16, pp. 7387-7394. doi: 10.1021/jf8040353.

7. Nadaf M., Halimi M., Mortazavi M. Identification of nonpolar chemical composition *Spartium junceum* flower growing in Iran by GC-MS. *Middle-East J. Sci. Res.* 2012, vol. 11, no. 2, pp. 221-224.

8. Kenig F., Simous D.-J.H., Crich D., Cowen J.P., Ventura G.T., Rehbein-Khalily T. Structure and distribution of branched aliphatic alkanes with quaternary carbon atoms in Cenomanian and Turonian blade shales of Pasquia Hills (Saskatchewan, Canada). *Org. Geochem.* 2005, vol. 36, pp. 117-138. doi: 10.1016/j.orggeochem.2004.06.014.

9. Ghiasvand A.R., Setkova L., Pawliszyn J. Determination of flavor profile on Iranian fragrant rice samples using cold fibre SPME-GC-TOF-MS. *Flavor. Fragr. J.* 2007, vol. 22, pp. 377-391. doi: 10.1002/ffj.1809.

10. Elvert M., Suess E., Greinert J., Whiticar M.J. Archaea mediating anaerobic methane oxidation in deep-sea sediments at cold seeps of the eastern Aleutian subduction zone. *Org. Geochem.* 2000, vol. 31, pp. 1175-1187. doi: 10.1016/S0146-6380(00)00111-X.

11. Menchikov L.G., Nefedov O.M., Zenkevich I.G. Ambiguity of GC-MS identification of spiro[2.4]hepta-4,6-diene in natural objects. *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.* 2017, vol. 66, no. 3, pp. 491-496. doi: 10.666-5285/17/6603-0491.

12. Powell T.G., McKirdy D.M. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nat. Phys. Sci.* 1973, vol. 243, no. 5, pp. 37-39.

13. Rashid M.A. Pristane-phytane ratios in relation to source and diagenesis of ancient sediments from the Labrador shelf. *Chem. Geol.* 1979, vol. 25, pp. 109-122.

14. Harold A.I. Pristane, phytane, and lower molecular weight isoprenoid distributions in oils. *AAPG Bulletin.* 1983, vol. 67, no. 3, pp. 385-393.

15. Bylinkin G.P. The informativeness of the pristane / phytane ratio as a genetic index. *Int. Geol. Rev.* 1987, vol. 29, no. 9, pp. 1117-1120. doi: 10.1080/00206818709466206.

16. Large D.J., Gize A.P. Pristane / phytane ratios in the mineralized Kupferschiefer of the Fore-Sudetic monocline, southwest Poland. *Ore Geol. Rev.* 1996, vol. 11, pp. 89-103.

17. Fazeekat T., Asif M., Saleem A., Nazir A., Zulfiqar M.A., Naseer S., Nadeem S. Geochemical investigation of crude oils from different oil fields of the Potwar basin. *J. Chem. Soc. Pakistan.* 2009, vol. 31, no. 6, P. 863-870.

18. El Nady M.M., Mohamed N.S., Sharaf L.M. Geochemical and biomarker characteristics of crude oils and source rock hydrocarbon extracts: an implication to their correlation, depositional environment and maturation in the Northern Western Desert, Egypt. *Egypt J. Petrol.* 2016, vol. 25, pp. 263-268. doi: 10.1016/j.ejpe.2015.06.009.

19. Leythaeuser D., Schwarzkopf Th. The pristane / n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects. *Org. Geochem.* 1986, vol. 10, no. 1-3, pp. 191-197. doi: 10.1016/0146-6380(86)90022-7.

20. Mita H., Shimoyama A. Characterization of n-alkanes, pristane and phytane in the Cretaceous Tertiary boundary sediments at Kwaruppu, Hokkaido, Japan. *Geochem. J.* 1999, vol. 33, no. 5, pp. 285-294. doi: 10.2343/geochemj.33.285.

21. Hurst R.W., Schmidt G.W. Age significance of nC17/Pr ratios on forensic investigations of refined product and crude oil release. *Environ. Geosci.* 2005, vol. 12, no. 3, pp. 177-192. doi: 10.1306/eg.04260404004.

22. Nwadinigwe C.A., Alumona T.N. Assessment of n-alkanes and acyclic isoprenoids (geochemical markers) in crudes: a case study of Iraq and Niger delta, Nigeria. *Egypt. J. Petrol.* 2018, vol. 27, pp. 111-116. doi: 10.1016/j.ejpe.2017.01.005.

23. Grob K., Neukom H.P. Dependence of the splitting ratio on column temperature in split injection capillary gas chromatography. *J. Chromatogr.* 1982, vol. 236, no. 2, pp. 297-306. doi: 10.1016/S0021-9673(00)84878-5.

24. Zenkevich I.G., Olisov D.A. [Discrimination of sample composition on capillary columns with split injection. Unexpected manifestations of known effect]. *Laboratoriia i proizvodstvo [Laboratory and Production]*. 2018, no. 2, pp. 92-97. (In Russian).

25. Smirnov M.B., Fadeeva N.P. [On the informativeness of mass spectral diagnostic ratios and based on them criteria for testing geochemical hypotheses]. *Mass spectrometriia [Mass Spectrometry]*. 2019, vol. 16, no. 1, pp. 73-78. doi: 10.25703/MS.2019.16.15.