

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.429.23+665.7

doi: 10.26907/2542-064X.2023.2.322-339

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЛАХ МЕТОДОМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ

*М.Г. Фазльяхматов^{1,2}, И.Н. Шаманов¹, Б.В. Сахаров^{1,3}, Н.М. Хасанова¹,
М.А. Варфоломеев¹, Г.Г. Самосоров⁴, М.О. Пастухов⁴*

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

²Казанский национальный исследовательский технический университет имени
А.Н. Туполева – КАИ, г. Казань, 420111, Россия

³Федеральное бюджетное учреждение науки «Государственный научный центр
прикладной микробиологии и биотехнологии», п. Оболенск,
г.о. Серпухов, Московская обл., 142279, Россия

⁴Центральное экспертно-криминалистическое таможенное управление,
г. Москва, 125130, Россия

Аннотация

Анализ особенностей молекулярно-группового состава минеральных масел позволяет предсказывать эксплуатационные качества будущего смазочного материала и оценивать совместимость масла-пластификатора с каучуками. Методом импульсной низкочастотной ЯМР-релаксации установлен молекулярно-групповой состав 11 образцов минеральных масел и рассчитаны соотношения ароматических и неароматических углеводородов в них. ЯМР-измерения проводились на ЯМР-анализаторе «Хроматэк-Протон 20М» с частотой ¹H резонанса 20 МГц. Сущность предложенного метода заключается в регистрации амплитудно-временных зависимостей сигналов спада свободной индукции, определении общей амплитуды сигнала и относительной амплитуды сигнала, отнесенной на единицу массы образца, и вычислении доли ароматических углеводородов в образце. Проведен сравнительный анализ полученных результатов исследований с данными стандартного хроматографического метода. Показана высокая степень корреляции ($R^2 = 0.99$) результатов.

Ключевые слова: ЯМР-релаксация, ССИ, минеральные масла, относительный водородный индекс, относительная протонная плотность, *RHI*

Введение

Нефтяные масла (или минеральные масла) – это жидкие смеси высококипящих углеводородов с температурой кипения от 300 до 600°C [1, с. 237], получаемые в процессе переработки нефти. По химическому составу нефтяные масла представляют собой в большей части смесь алкилнафтеновых, алкилароматических и изопарафиновых углеводородов с молекулярной массой от 300 до 750 Да, содержащих в составе молекул от 20 до 60 атомов углерода, а также гетероорганических соединений, содержащих кислород, серу и азот [2, 3]. Нефтяные масла получают в результате вакуумной перегонки мазута: легкой

масляной фракции (от 350 до 420°C) и тяжелой масляной фракции (от 420 до 500°C), а также удалением нежелательных компонентов (деасфальтизации) гудрона [4, с. 146]. В результате вакуумной перегонки мазута получают несколько фракций – масляных дистиллятов разной вязкости [5, с. 102]. Очищенный деасфальтизат является базовым остаточным маслом [4, с. 147]. Побочные продукты очистки масел находят самостоятельное применение в качестве масел-пластификаторов в производстве резинотехнических изделий.

Углеводородные базовые жидкости, обычно применяемые в рецептурах моторных масел, промышленных смазочных материалов, пластичных смазок и других продуктов, включают в себя широкий спектр углеводородных молекул, в том числе парафиновых, циклопарафиновых (нафтеновых) и ароматических. В составе базовых масел преобладают насыщенные соединения [6, с. 389–392].

Нефтяные масла и продукты на их основе широко используются в качестве пластификаторов и мягчителей резиновых смесей при производстве шин и маслonaполненных бутадиен-стирольных каучуков. Традиционной технологией производства технологических масел для резиновой промышленности и шин являлось их получение на основе дистиллятных (DAE – distillate aromatic extract) и остаточных (RAE – residual aromatic extract) экстрактов селективной очистки масел [7]. Вследствие значительного содержания полициклических ароматических углеводородов в настоящее время в ЕС и США DAE и RAE заменены на масла TDAE (treatment distillate aromatic extract – очищенные DAE), TRAE (treatment residual aromatic extract – очищенные RAE), MES (mild extract solvate – сольваты слабой очистки), а также тяжелые нафтеновые масла (NAP – naphthenic oil).

Состав как базовых, так и технологических масел играет важную роль. Для базовых масел знание молекулярно-группового состава позволяет предсказывать эксплуатационные качества будущего смазочного материала. По молекулярно-групповому распределению масел-пластификаторов можно определить их ароматичность. Содержание ароматических углеводородов определяет совместимость масла-пластификатора с каучуками многих типов.

Традиционными методами анализа молекулярно-группового состава базовых и технологических масел являются методы, основанные на хроматографическом разделении. ASTM D2549-02(2017) [8] является стандартным методом для выделения насыщенных (парафиновых и нафтеновых) и ароматических групп базового масла. Для технологических масел и наполнителей каучука используется ASTM D2007-11(2016) [9], который дает сведения такого же характера для ароматических и насыщенных углеводородов, что и D2549-02(2017), а также позволяет определять полярные ароматические и гетероциклические группы. В практике таможенного контроля стран ЕАЭС для определения содержания ароматических составных частей в нефтепродуктах с конечной температурой перегонки выше 315°C используется методика, представленная в Приложении А к 27 группе ТН ВЭД ЕАЭС [10]. Следует отметить, что методика, используемая в Приложении А не является техническим стандартом и не внесена в реестр методик измерения. Общими недостатками всех традиционных методов являются использование существенного количества химических реактивов и длительное время выполнения анализа. Кроме того, последова-

тельная элюация компонентов образца различными растворителями из хроматографической колонки требует постоянного визуального контроля лаборантом и может приводить к значительной субъективной погрешности.

В исследовательских работах все чаще применяют инструментальные методы, такие как масс-спектрометрия высокого разрешения [11–13], спектрометрия ЯМР [14–16], высокоэффективная жидкостная хроматография [17–18] и инфракрасная спектроскопия [19].

Методики исследования нефтепродуктов на основе ЯМР-релаксометрии в настоящее время активно разрабатываются, например, метод определения содержания водорода стандартизирован в качестве ASTM D7171-20 [20–21]. Подход, основанный на оценке интенсивности твердофазной компоненты при температуре -28°C в образцах нефтепродуктов, был использован в методике «Определение содержания парафина в нефтепродуктах методом ЯМР» [22].

Целью данной работы является исследование молекулярно-группового состава образцов минеральных масел и определения соотношения ароматических и неароматических составных частей в них методом импульсной низкочастотной ЯМР-релаксации.

В соответствии с определением в Приложении А к 27 группе ТН ВЭД ЕАЭС под ароматическими составными частями понимаются целые молекулы с ароматической частью независимо от числа и длины их боковых цепей, т. е. под этим термином следует понимать сумму ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. Так как в работе исследуются образцы масел, не содержащих асфальтены, и термин «ароматические составные части» не имеет широкого употребления, в статье используется термин «ароматические углеводороды», куда включаются и полярные смолы.

1. Материалы и методы

1.1. Материалы. В работе исследованы следующие образцы: масло приборное МВП (ГОСТ 1805-76), масла-пластификаторы «НОРМАН-132» и «НОРМАН-346» (АО «Управляющая компания БХХ “Оргхим”»). «НОРМАН-132» (тип MES) – сольват мягкой очистки, применяется для производства шин сельскохозяйственной и специальной техники, а также зимних шин для грузовых автомобилей. «НОРМАН-346» (тип TDAE) – очищенный дистиллятный ароматический экстракт, используется в производстве протекторной резины шин легковых автомобилей. Основные физико-химические характеристики образцов представлены в табл. 1. В соответствии с Методикой, предусмотренной Приложением А к пояснениям группы 27 ТН ВЭД ЕАЭС, содержание ароматических углеводородов (включая полярные ароматические соединения или смолы) в масле «НОРМАН-132» составляет 60%, а в масле «НОРМАН-346» – 78%. Образцы с содержанием ароматических углеводородов в диапазоне от 0% до 78% были получены путем смешивания предварительно рассчитанного количества масла «НОРМАН» с маслом приборным МВП, не содержащим ароматических углеводородов.

Табл. 1

Физико-химические характеристики образцов масел

Показатель	Метод испытания	НОРМАН-132	НОРМАН-346	Масло МВП
Содержание ароматических углеводов, %	Методика, предусмотренная приложением А	60	78	0
Содержание неароматических углеводов, %	к пояснениям группы 27 ТН ВЭД ЕАЭС	40	22	100
Плотность при 15°C, г/см ³	ASTM D1298	0.9161	0.9517	0.9032
Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с	ISO 3104 (для МВП – ГОСТ 33)	99.11	194.2	7.2
Температура начала кипения, °C	ASTM D1160	365	365	–
Температура конца кипения, °C		выше 510	выше 560	–
Температура застывания, не выше °C	ГОСТ 20287	–20*	–6*	–60
Содержание серы, масс. %	ASTM D4294	1.18	2.03	–
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	ASTM D93 (для МВП – ГОСТ 6356)	238	236	125

* – для марок с добавкой депрессорной присадки

1.2. Методы исследований. ЯМР-исследования проводились на ЯМР-анализаторе «Хроматэк-Протон 20М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с частотой ¹H резонанса 20 МГц. Емкости с образцами масла предварительно выдерживали в сушильном шкафу при температуре (40±0.2) °C в течение 30 мин. Образцы измерялись в стеклянных пробирках диаметром 10 мм и высотой 180 мм. Масса образцов в пробирке составляла от 450 до 550 мг, высота заполнения не превышала 15 мм, что соответствует области однородности радиочастотного импульса ЯМР-анализатора. Масса образцов определялась с помощью весов Vibra HTR-220CE (Shinko Denshi Co., LTD, Япония) с пределами допускаемой погрешности ±1.0 мг. Пробирки с образцами перед началом измерения предварительно были термостабилизированы внутри датчика при 40°C в течение не менее 10 мин. Параметры измерений сигнала спада свободной индукции (ССИ): время парализации приемника («мертвое время») – 10 мкс, время регистрации – 6000 мкс, частота дискретизации – 1 МГц, количество накоплений – 16, период запуска – 6 с. Параметры измерений огибающей сигнала эхо в серии импульсной последовательности Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ): количество сигналов эхо – 10000, τ – от 50 до 150 мкс, количество накоплений – 16, период запуска – 10 с. Длительность 90° импульса составляла 2.4 мкс, 180° импульса – 4.8 мкс, полоса пропускания приемника – 100 кГц. Период запуска не менее 5·T₁.

Динамическая вязкость образцов определялась на вискозиметре Brookfield DV-II+Pro (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., США) при 40°C (рабочая температура для ЯМР-анализатора) в соответствии с ASTM D7042-16 [23].

1.3. Методология. Сущность метода исследований заключается в регистрации амплитудно-временных зависимостей сигналов ССИ, определении

общей амплитуды сигнала, получении относительной амплитуды сигнала, отнесенной на единицу массы образца, и вычислении доли ароматических углеводородов в образце.

Сигнал ССИ из-за влияния неоднородности поля не используется для определения времен релаксации жидких образцов, однако с его помощью можно определить общую или полную амплитуду сигнала в начальный момент времени и относительную протонную плотность, зная массу образца.

Относительная протонная плотность (или относительный водородный индекс, *англ. Relative Hydrogen Index, RHI*) – относительное количество атомов водорода в единице массы образца. *RHI* равен отношению массовой атомной концентрации водорода в образце к его концентрации в воде:

$$RHI = \frac{A_0/m_0}{A_w/m_w}, \quad (1)$$

где A_0 – амплитуда сигнала ССИ образца, m_0 – масса образца, A_w – амплитуда сигнала ССИ эталонного образца воды, m_w – масса эталонного образца воды [24].

Для определения *RHI* необходимо сначала произвести измерение образца с известной массой, а затем провести измерение образца дистиллированной воды с известной массой и рассчитать значение по формуле (1). Для того чтобы постоянно не производить измерения калибровочного или эталонного образца дистиллированной воды, в работе был использован другой подход, который заключается в том, что предварительно настраивается коэффициент усиления ЯМР-релаксометра таким образом, чтобы единица получаемого сигнала была пропорциональна единице массы сигнала дистиллированной воды. Это позволяет непосредственно при помощи одного измерения исследуемого образца получить сразу искомое значение *RHI*.

RHI для различных химических веществ имеет разное значение. Обычно для насыщенных углеводородов *RHI* ~ 1.2, для ароматических углеводородов значение варьируется в диапазоне от 0.85 до 1, для смол – от 0.7 до 0.9.

Определение общей амплитуды возможно путем вычисления средней амплитуды по первым нескольким значениям спада ССИ, например, по 20 значениям [25] или по первым 100 мкс сигнала [26]. Альтернативным подходом является измерение сигнала ССИ с последующим поиском сглаживающей функции, экстраполяции найденной функции в область «мертвого времени» и определением значения общей амплитуды в нулевой момент времени [27–29]. Второй подход является наиболее перспективным, так как сигнал ССИ имеет определенный уровень шума, и в некоторых случаях усреднение по начальному участку сигнала может приводить к значительному отклонению от среднего значения, в то время как аппроксимация с помощью сглаживающей функции приводит к более стабильному и близкому к истинному значению результату.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Измерение ССИ. Методом низкочастотной импульсной ЯМР-релаксации были проведены исследования 11 образцов масел с известным массовым содержанием ароматических углеводородов. Для каждого образца проводилось не менее 10 измерений. Масла были пронумерованы в порядке воз-

растания массового содержания ароматических соединений от А.1 до А.11. Сигналы ССИ образцов представлены на рис. 1 (полный спад до 6000 мкс и начальный участок от 0 до 500 мкс на дополнительной вставке), где относительная амплитуда (A) – исходная амплитуда, нормированная на массу образца (A_0/m). С учетом предварительной калибровки коэффициента усиления в нулевой момент времени A представляет собой RHI .

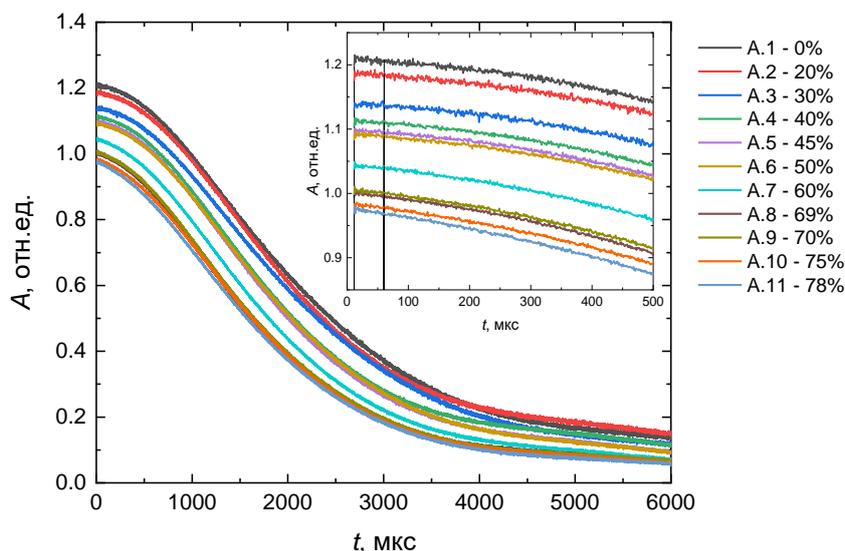


Рис. 1. Сигналы ССИ образцов масел А.1–А.11 с известным содержанием ароматических углеводов

Из анализа релаксационных кривых ССИ видно, что уменьшение RHI согласуется с увеличением содержания ароматических соединений в образце. Твердофазный сигнал на начальном участке отсутствует для всех образцов исследованных масел. Отсутствие твердофазного сигнала представляет возможность оценки общей амплитуды сигнала ССИ по среднему значению начального участка сигнала. В работе было использовано усреднение по первым 50 значениям сигнала (участок выделен на рис. 1 вертикальными линиями).

Общая амплитуда A_0 образцов была определена также при помощи процедуры аппроксимации экспериментальных кривых модельной функцией $A_{ССИ}(t)$ (определяется как экстраполированное значение на $t=0$ сигнала ССИ $A_{ССИ}(t)$). Так как твердофазный сигнал в образцах отсутствует, аппроксимация сигнала ССИ выполнялась функцией Войта:

$$A_{ССИ}(t) = A_{i0} \exp\left(-\frac{t}{T_{2l}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t^2}{T_{2r}^2}\right) + L, \quad (2)$$

где $A_{ССИ}(t)$ – сигнал ССИ, t – время, A_{i0} – начальная амплитуда жидкофазной компоненты образца, T_{2l} – время спин-спиновой ЯМР-релаксации жидкофазной компоненты, T_{2r} – параметр (время релаксации компоненты), описывающий неоднородность поля, L – нулевая, или базовая, линия.

Общая амплитуда при $t=0$ была определена как $A_0 = A_{t0}$. RHI был рассчитан по формуле:

$$RHI = \frac{A_0}{m}, \quad (3)$$

где m – масса образца.

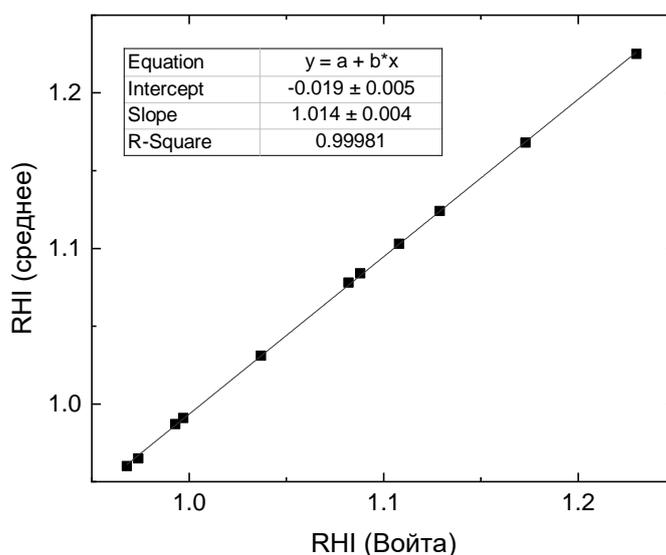
Результаты расчетов RHI по средним значениям (RHI (среднее)) и по сглаживанию функцией Войта (RHI (Войта)), соответствующие образцам с определенным массовым содержанием ароматических углеводов в соответствии с Приложением А, приведены в табл. 2. На рис. 2 представлена корреляционная зависимость значений общей амплитуды по двум моделям.

Табл. 2

Результаты определения RHI по двум моделям

Образец	Состав	$Ar_{\text{Прил.А}}^*$, % масс	RHI (среднее)	RHI (Войта)
A.1	Масло МВП	0	1.225	1.230
A.2	Норман-132 + масло МВП	20	1.168	1.173
A.3	Норман-132 + масло МВП	30	1.124	1.129
A.4	Норман-346 + масло МВП	40	1.103	1.108
A.5	Норман-346 + масло МВП	45	1.084	1.088
A.6	Норман-132 + масло МВП	50	1.078	1.080
A.7	Норман-132	60	1.031	1.037
A.8	Норман-132 + Норман-346	69	0.987	0.993
A.9	Норман-346 + масло МВП	70	0.991	0.997
A.10	Норман-346 + масло МВП	75	0.965	0.974
A.11	Норман-346	78	0.960	0.968

* – содержание ароматических углеводов в соответствии с Приложением А.

Рис. 2. Корреляционная зависимость значений RHI по двум моделям

Обе модели были апробированы и дали близкие результаты в подтверждение правильности значения A_0 , что показывает рис. 2.

Следующим шагом необходимо было определить функциональную зависимость количества ароматических соединений ($Ar_{ЯМР}$) в образцах от величины RHI . Для этого были проанализированы результаты исследований отдельных групп углеводородов, выделенных из образцов товарной нефти в процессе химического SARA-анализа по ASTM D4124-09(2018) [30]. Образцы нефти были представлены от особо легкой до битуминозной (плотность от 796 до 914.6 кг/м³) с различным групповым составом (массовая доля асфальтенов – от 0.3% до 4%, смол – от 3% до 18%).

Результаты оценки RHI образцов и среднее значение RHI (\overline{RHI}) для насыщенных групп представлены в табл. 3, для ароматических углеводородов – в табл. 4, для смол – в табл. 5.

Табл. 3

Результаты определения RHI для насыщенных групп

Образец	RHI	\overline{RHI}	T_{2M} , мс
1	1.23	1.25	219.10
2	1.24		331.81
3	1.29		291.76
4	1.25		328.03
5	1.22		417.01
6	1.31		253.70
7	1.24		324.10

Табл. 4

Результаты определения RHI для ароматических групп

Образец	RHI	\overline{RHI}	T_{2M} , мс
1	0.96	0.98	14.37
2	0.97		9.54
3	0.99		12.98
4	0.96		4.89
5	1.02		6.82

Табл. 5

Результаты определения RHI для смол

Образец	RHI	\overline{RHI}	T_{2M} , мс
1	0.80	0.79	0.44
2	0.82		0.26
3	0.88		0.23
4	0.87		0.21
5	0.76		0.21
6	0.70		0.23
7	0.73		0.20

Сигналы КПМГ для всех групп являются многоэкспоненциальными, поэтому для каждого образца было определено среднее взвешенное значение времени поперечной релаксации (T_{2M}) как:

$$T_{2M} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i \cdot T_{2i}}{\sum_{i=1}^n A_i}, \quad (4)$$

где A_i – амплитуда i -ой компоненты, T_{2i} – время i -ой компоненты.

Из полученных результатов видно, что \overline{RHI} для насыщенных групп составляет 1.25, для ароматических групп – 0.98, для смол – 0.79. Соответственно \overline{RHI} для ароматических соединений, включая смолы – 0.88.

На основе полученных результатов получена формула для расчета суммарной доли ароматических углеводородов ($Ar_{ЯМР}$) в образцах:

$$Ar_{ЯМР} = \frac{RHI - C_{нас}}{C_{аром} - C_{нас}} \cdot 100, \quad (5)$$

где $C_{нас}$ – средняя протонная плотность водорода в насыщенных группах, равная 1.25; $C_{аром}$ – средняя протонная плотность водорода в ароматических группах (включая полярные смолы), равная 0.88.

В табл. 6 представлены результаты определения содержания ароматических углеводородов, полученные методом ЯМР-релаксации, и их сравнение с результатами, полученными по Приложению А.

Табл. 6

Результаты определения содержания ароматических углеводородов

Образец	$Ar_{Прил.А}$, % масс	$Ar_{ЯМР}$, %	Δ , %
А.1	0	5.2	-5.2
А.2	20	20.8	-0.8
А.3	30	32.9	-2.9
А.4	40	38.6	1.4
А.5	45	44.1	0.9
А.6	50	46.3	3.7
А.7	60	58.1	1.9
А.8	69	70.1	-1.1
А.9	70	69.0	1.0
А.10	75	75.3	-0.3
А.11	78	77.0	1.0

Надежная корреляция ($R^2 = 0.99$) между двумя методами по формуле $Ar_{Прил.А} = 1.01 \cdot Ar_{ЯМР}$ показана на рис. 3. Видно, что при уменьшении содержания ароматических соединений отклонение между результатами увеличивается. Образец А.1 имеет максимальное отклонение $\Delta = 5.2\%$. Приборное масло МВП является продуктом глубокой степени очистки и депарафинизации, что приводит к уменьшению RHI по сравнению с RHI насыщенных соединений в

масле «НОРМАН». Доля МВП в смесевых образцах растет с уменьшением содержания ароматических соединений, что и приводит к увеличению отклонения.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что метод работает достоверно в диапазоне содержания ароматических углеводородов от 20% до 80% масс. Фактором, ограничивающим возможность более правильной оценки точности, является отсутствие стандартных образцов и более точного опорного метода.

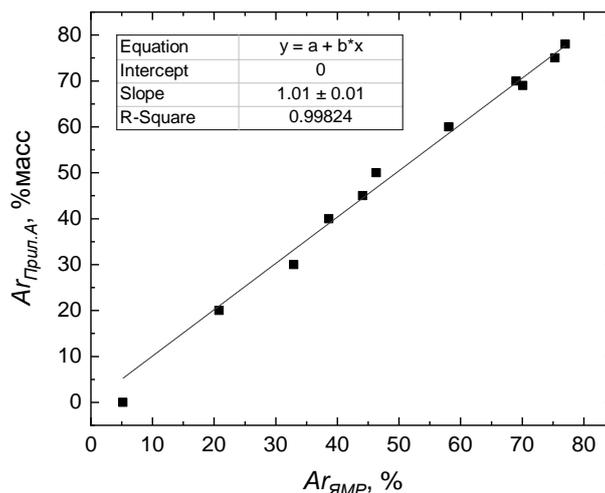


Рис. 3. Корреляционная зависимость содержания ароматических углеводородов по данным ЯМР-релаксации и метода, описанного в Приложении А

2.2. Измерение КПМГ. Были проведены измерения спин-спиновой ЯМР-релаксации этих же образцов масла (табл. 2) с помощью импульсной последовательности КПМГ. Полученные релаксационные спады огибающей эхосигналов в импульсной последовательности КПМГ представлены на рис. 4. По данным спадов релаксации КПМГ можно сделать вывод об их удлинении с уменьшением содержания ароматических компонент в масле, что также соответствует увеличению *RNI* образца.

Релаксационные спады КПМГ описывают подвижность атомов в жидком состоянии. Для описания релаксационных спадов огибающих эхосигналов КПМГ для всех образцов масел был использован стандартный метод разложения на сумму четырех экспонент:

$$A_{\text{КПМГ}}(t) = \sum_{i=1}^4 A_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right), \quad (6)$$

где $A_{\text{КПМГ}}$ – общая амплитуда всех жидкофазных компонент образца, A_i – амплитуды компонент, которые позволяют оценить содержание жидких компонент с временами релаксации T_{2i} в интервале от 0.1 мс до нескольких секунд.

Так как в релаксационных спадах образцов масел отсутствуют компоненты в твердофазном состоянии, времена релаксации T_2 представлены жидкофазными молекулами в составе смол, ароматических и насыщенных групп.

По формуле (4) были вычислены взвешенные средние значения времени релаксации (T_{2M}), значение которого уменьшается по мере увеличения содержания ароматических углеводородов. Очевидно, что имеется связь подвижности с вязкостью проб образцов масел. Было проведено измерение динамической вязкости восьми образцов масла (А.4–А.11) при 40°C, соответствующей резонансным условиям ЯМР-релаксометра, и различной скорости сдвига от 0.1 до 3.4 с⁻¹. Обнаружено, что для всех образцов динамическая вязкость нелинейно уменьшается с увеличением скорости сдвига.

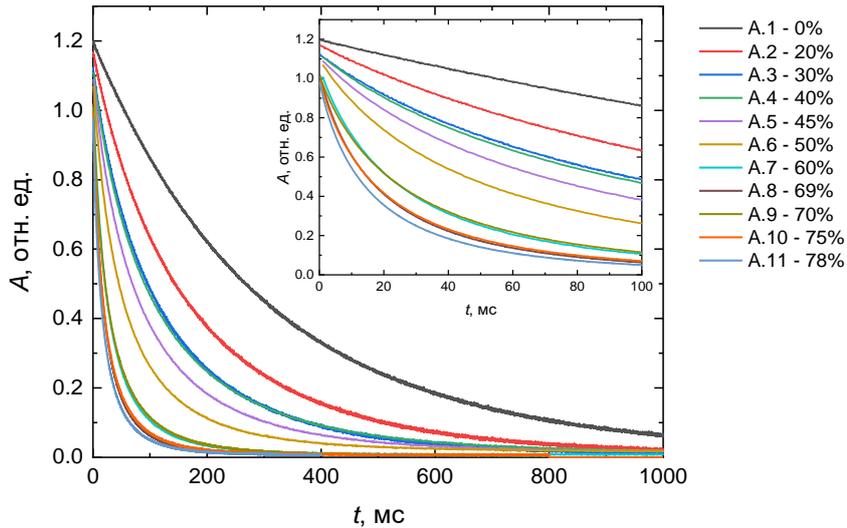


Рис. 4. Сигналы ЯМР-релаксации в серии импульсной последовательности КПМГ образцов масел А.1–А.11 с известным содержанием ароматических углеводородов

Результаты определения динамической вязкости (μ) при скорости сдвига 1.7 с⁻¹ и сопоставление с T_{2M} представлены в табл. 7, корреляция представлена на рис. 5.

Табл. 7

Динамическая вязкость и средневзвешенное время релаксации образцов масла

Образец	μ , мПа·с	T_{2M} , мс
А.4	45.8	144.6
А.5	72.7	128.3
А.6	129.3	91.4
А.7	313.4	40.3
А.8	350.0	37.4
А.9	356.7	35.8
А.10	372.5	33.5
А.11	537.2	24.8

Динамическая вязкость образцов при скорости сдвига 1.7 с⁻¹ составила от 45.8 до 537.2 мПа·с, средневзвешенное время релаксации – от 144.6 до 24.8 мс. Исследования показали линейную зависимость вязкости от скорости релакса-

ции образцов. При этом увеличение содержания ароматических углеводородов приводит к увеличению вязкости образцов и уменьшению времени релаксации.

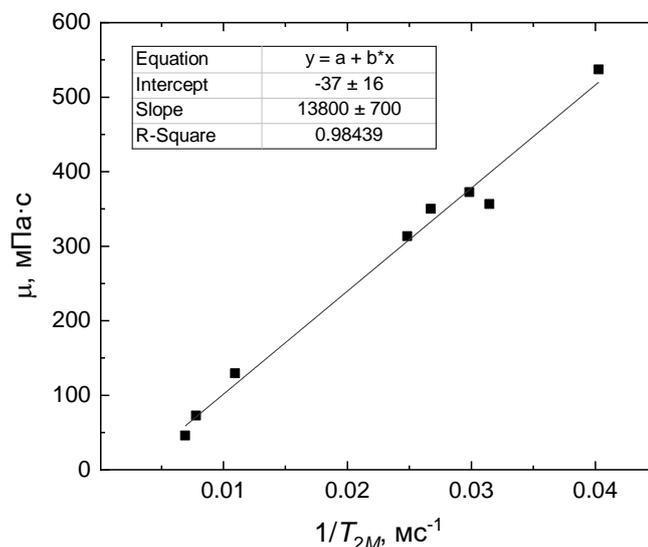


Рис. 5. Корреляционная зависимость динамической вязкости от скорости спиновой ЯМР-релаксации образцов масла А.4–А.11

Заключение

В работе представлены результаты исследований при помощи низкочастотной импульсной ЯМР-релаксометрии минеральных масел, относящихся к категории нефтепродуктов с конечной температурой кипения выше 315°C, не содержащих асфальтены. Полученные результаты показывают, что процедура аппроксимации сигнала ССИ с помощью сглаживающей функции позволяет с высокой точностью оценить общую амплитуду ЯМР-сигнала образца в нулевой момент времени. Проведено сопоставление результатов с методом оценки общей амплитуды по вычислению среднего значения по начальному участку спада ($R^2 = 0.99$). Однако при увеличении наклона кривой ССИ, например, при не самом удачном подборе резонансных условий, может происходить занижение значения общей амплитуды при оценке по среднему значению. Оценка с помощью аппроксимации кривой не приводит к подобному искажению результата.

На основе результатов исследований отдельных групп углеводородов, выделенных из образцов товарной нефти при SARA-анализе по ASTM D4124-09, получена формула для расчета суммарной доли ароматических углеводородов в образцах.

Из сигнала КМПГ была оценена скорость спин-спиновой релаксации образцов и показана связь с динамической вязкостью ($R^2 = 0.98$), что также подтверждает правильность предложенного подхода.

Предложенный метод оценки содержания ароматических углеводородов в минеральных маслах методом ЯМР-релаксации имеет высокую скорость прове-

дения измерений и может быть использован в качестве методики оценки содержания ароматических углеводородов в экспертном контроле нефтепродуктов.

Литература

1. *Тупикин Е.И.* Общая нефтехимия. СПб.: Лань, 2021. 320 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/179621/> (дата обращения: 27.04.2023).
2. *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. 172 с.
3. Химия нефти / под ред. З.И. Сюняева. Л.: Химия, 1984. 360 с.
4. *Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Кривцова Н.И., Белинская Н.С.* Технология переработки нефти и газа. Томск: ТПУ, 2021. 172 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/246131/> (дата обращения: 27.04.2023).
5. *Уханов А.П., Уханов Д.А., Глуценко А.А., Хохлов А.Л.* Эксплуатационные материалы. СПб.: Лань, 2022. 528 с. URL: <https://e.lanbook.com/book/264500/> (дата обращения: 27.04.2023).
6. *Ранд С.Дж.* Анализ нефтепродуктов. Методы, их назначение и применение / пер. с англ. под ред. Е.А. Новикова, Л.Г. Нехамкиной. СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. 664 с. URL: <https://znanium.com/catalog/product/1859930/> (дата обращения: 28.04.2023).
7. *Заглядова С.В., Антонов С.А., Маслов И.А., КUTOва М.В., Рудяк К.Б., Лейметер Т.Д.* Технологии производства экологически безопасных масел-пластификаторов // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 6. С. 726–736.
8. ASTM D2549-02(2017). Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography. West Conshohocken, 2023. 6 p. doi: 10.1520/D2549-02R17.
9. ASTM D2007-11(2016). Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method. West Conshohocken, 2020. 8 p. doi: 10.1520/D2007-11R16.
10. Единая товарная номенклатура ВЭД ЕАЭС и единый таможенный тариф ВЭД ЕАЭС. 2023. URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_397176/ (дата обращения: 28.04.2023).
11. *Manheim J., Zhang Y., Viidanoja J., Kenttämä H.I.* An automated method for chemical composition analysis of lubricant base oils by using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2019. V. 30, No 10. P. 2014–2021. doi: 10.1007/s13361-019-02284-6.
12. *Hourani N., Muller H., Adam F.M., Panda S.K., Witt M., Al-Hajji A.A., Sarathy S.M.* Structural level characterization of base oils using advanced analytical techniques // Energy Fuels. 2015. V. 29, No 5. P. 2962–2970. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00038.
13. *Lee S., Palacio Lozano D.C., Jones H.E., Shin K., Barrow M.P.* Characterization of mineral and synthetic base oils by gas chromatography-mass spectrometry and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // Energy Fuels. 2022. V. 36, No 22. P. 13518–13525. doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c02437.
14. *Mäkelä V., Karhunen P., Siren S., Heikkinen S., Kilpeläinen I.* Automating the NMR analysis of base oils: Finding naphthene signals // Fuel. 2013. V. 111. P. 543–554. doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.020.

15. *Sharma B.K., Adhvaryu A., Perez J.M., Erhan S.Z.* Effects of hydroprocessing on structure and properties of base oils using NMR // *Fuel Process. Technol.* 2008. V. 89, No 10. P. 984–991. doi: 10.1016/j.fuproc.2008.04.001.
16. *Sarpal A.S., Kapur G.S., Mukherjee S., Jain S.K.* Characterization by ¹³C n.m.r. spectroscopy of base oils produced by different processes // *Fuel.* 1997. V. 76, No 10. P. 931–937. doi: 10.1016/S0016-2361(97)00085-9.
17. *Wu Y.-W., Li B.-N., Liu L.-L., Ouyang J.* Research progress of analysis of mineral oil hydrocarbons using on-line high performance liquid chromatography coupled with gas chromatography // *Chin. J. Anal. Chem.* 2021. V. 49, No 3. P. 341–349. doi: 10.1016/S1872-2040(21)60084-1.
18. *Palmentier J.-P.F., Britten A.J., Charbonneau G.M., Karasek F.W.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in lubricating oil base stocks using high-performance liquid chromatography and gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 1989. V. 469. P. 241–251. doi: 10.1016/S0021-9673(01)96459-3.
19. *Khanmohammadi M., Garmarudi A.B., de la Guardia M.* Characterization of petroleum-based products by infrared spectroscopy and chemometrics // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2012. V. 35. P. 135–149. doi: 10.1016/j.trac.2011.12.006.
20. ASTM D7171-20. Standard Test Method for Hydrogen Content of Middle Distillate Petroleum Products by Low-Resolution Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. West Conshohocken, 2020. 6 p. doi: 10.1520/D7171-20.
21. Standard Method for Hydrogen Content in Fuels. 2023. URL: <https://nmr.oxinst.com/assets/uploads/Standard-Method-for-Hydrogen-Content-in-Fuels-ASTM-D7171-05-Updated-23-11-20.pdf/> (дата обращения: 18.05.2023).
22. Определение содержания парафина в нефтепродуктах. 2023. URL: <https://www.avroratest.ru/upload/medialibrary/627/6274e0eee05e640fb9358904fab1e97.pdf/> (дата обращения: 18.05.2023).
23. ASTM D7042-16e3. Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity). West Conshohocken, 2020. 13 p. doi: 10.1520/D7042-16E03.
24. *Bryan J., Kantzas A., Belleumeur C.* Oil-viscosity predictions from low-field NMR measurements // *SPE Reservoir Eval. Eng.* 2005. V. 8, No 1. P. 44–52. doi: 10.2118/89070-PA.
25. *Morgan V.G., Barbosa L.L., Lacerda V., Jr., de Castro E.V.R.* Evaluation of the physicochemical properties of the postsalt crude oil for low-field NMR // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53, No 21. P. 8881–8889. doi: 10.1021/ie500761v.
26. *Barbosa L.L., Montes L.F., Kock F.V.C., Morgan V.G., Souza A., Song Y.-Q., Castro E.R.V.* Relative hydrogen index as a fast method for the simultaneous determination of physicochemical properties of petroleum fractions // *Fuel.* 2017. V. 210. P. 41–48. doi: 10.1016/j.fuel.2017.08.057.
27. *Volkov V.Y., Sakharov B.V., Khasanova N.M., Nurgaliev D.K.* Analysis of the composition and properties of heavy oils in situ by low field NMR relaxation method // *Georesources.* 2018. V. 20, No 4. P. 308–323. doi: 10.18599/grs.2018.4.308-323.
28. *Volkov V.Y., Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Khasanova N.M., Sakharov B.V., Suwaid M.A., Djimasbe R., Galeev R.I., Nurgaliev D.K.* Low-field NMR-relaxometry as fast and simple technique for in-situ determination of SARA composition of crude oils // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 196. art. 107990. doi: 10.1016/j.petrol.2020.107990.
29. *Galeev R.I., Sakharov B.V., Khasanova N.M., Volkov V.Y., Fazlyyyakhmatov M.G., Shamanov I.N., Emelianov D.A., Kozlova E.V., Petrashov O.V., Varfolomeev M.A., Nurgaliev D.K.* Novel low-field NMR method for characterization content and SARA

- composition of bitumen in rocks // J. Pet. Sci. Eng. 2022. V. 214. art. 110486. doi: 10.1016/j.petrol.2022.110486.
30. ASTM D4124-09(2018). Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. West Conshohocken, 2018. 8 p. doi: 10.1520/D4124-09.

Поступила в редакцию 19.06.2023

Принята к публикации 24.07.2023

Фазлыяхматов Марсель Галимзянович – кандидат технических наук, научный сотрудник НИЛ методов увеличения нефтеотдачи НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты» Института геологии и нефтегазовых технологий; доцент кафедры электронных и квантовых систем передачи информации

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева – КАИ

ул. Карла Маркса, д. 10, г. Казань, 420111, Россия
E-mail: mfazlyjy@kpfu.ru

Шаманов Инсаф Накипович – лаборант НИЛ методов увеличения нефтеотдачи НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты» Института геологии и нефтегазовых технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: insafsh77@gmail.com

Сахаров Борис Васильевич – старший научный сотрудник НИЛ методов увеличения нефтеотдачи НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты» Института геологии и нефтегазовых технологий; научный сотрудник отдела биологических технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

Федеральное бюджетное учреждение науки «Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии»

Территория «Квартал А», д. 24, п. Оболенск, г.о. Серпухов, Московская обл., 142279, Россия

E-mail: saharoff2010@yandex.ru

Хасанова Наиля Мидхатовна – кандидат физико-математических наук, доцент, инженер НИЛ методов увеличения нефтеотдачи НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты» Института геологии и нефтегазовых технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: nkhasano@yandex.ru

Варфоломеев Михаил Алексеевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов Института геологии и нефтегазовых технологий

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: vma.ksu@gmail.com, mikhail.varfolomeev@kpfu.ru

Самосоров Георгий Германович – кандидат геолого-минералогических наук, начальник Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления

Центральное экспертно-криминалистическое таможенное управление
ул. Клары Цеткин, д. 29А, Москва, 125130, Россия

E-mail: cektu@ca.customs.gov.ru

Пастухов Максим Олегович – кандидат химических наук, заместитель начальника Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления

Центральное экспертно-криминалистическое таможенное управление
ул. Клары Цеткин, д. 29А, Москва, 125130, Россия
E-mail: cektu@ca.customs.gov.ru, pastukhovmo@ca.customs.gov.ru

ISSN 2542-064X (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2023, vol. 165, no. 2, pp. 322–339

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.2.322-339

Determination of the Aromatics Content in Mineral Oils by LF NMR

M.G. Fazlyyyakhmatov^{a,b*}, *I.N. Shamanov*^{a**}, *B.V. Sakharov*^{a,c***}, *N.M. Khasanova*^{a****},
M.A. Varfolomeev^{a*****}, *G.G. Samosorov*^{d*****}, *M.O. Pastukhov*^{d*****}

^aKazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

^bKazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI, Kazan, 420111 Russia

^cState Research Center for Applied Microbiology and Biotechnology, Obolensk village, Serpukhov district, Moscow region, 142279 Russia

^dCentral Forensic Customs Administration, Moscow, 125130 Russia

E-mail: *mfazlyjy@kpfu.ru, **insafsh77@gmail.com, ***saharoff2010@yandex.ru,
****nkhasano@yandex.ru, *****mikhail.varfolomeev@kpfu.ru, *****cektu@ca.customs.gov.ru,
*****pastukhovMO@ca.customs.gov.ru

Received June 19, 2023; Accepted July 24, 2023

Abstract

Molecular group composition analysis of mineral oils is helpful to predict the performance of a future lubricant and to assess the compatibility of plasticizer oil with rubbers. The method of pulsed low-frequency NMR relaxation was used to determine the molecular group composition of 11 mineral oil samples, and the ratio of aromatic and non-aromatic hydrocarbons in them was calculated. NMR measurements were performed on a Chromatec-Proton 20M NMR analyzer with a ¹H resonance frequency of 20 MHz. The method used consists in recording free induction decay signals, reconstructing the total signal amplitude, estimating the relative signal amplitude per unit mass of the sample, and calculating the proportion of aromatic hydrocarbons in the sample. The results were compared with those obtained by the standard chromatographic method. A high degree of correlation ($R^2 = 0.99$) was observed between the results.

Keywords: NMR relaxation, FID, mineral oils, relative hydrogen index, relative proton density, *RHI*

Figure Captions

Fig. 1. FID signals of oil samples A.1–A.11 with known aromatics content.

Fig. 2. Correlation dependence of *RHI* values in two models.

Fig. 3. Correlation dependence of aromatics content based on NMR relaxation data and the method described in Appendix A.

Fig. 4. NMR relaxation signals in a series of CPMG pulse sequence of oil samples A.1–A.11 with known aromatics content.

Fig. 5. Correlation dependence of dynamic viscosity on spin-spin NMR relaxation rate of oil samples A.4–A.11.

References

1. Tupikin E.I. *Obshchaya neftekhimiya* [General Petrochemistry]. St. Petersburg, Lan', 2021. 320 p. Available at: <https://e.lanbook.com/book/179621/>. (In Russian)
2. Pokonova Yu.V. *Khimiya vysokomolekulyarnykh soedinenii nefti* [Chemistry of Macromolecular Oil Compounds]. Leningrad, Izd. Leningr. Univ., 1980. 172 p. (In Russian)
3. Syunyaev Z.I. (Ed.) *Khimiya nefti* [Petroleum Chemistry]. Leningrad, Khimiya, 1984. 360 p. (In Russian)
4. Ivashkina E.N., Yur'ev E.M., Krivtsova N.I., Belinskaya N.S. *Tekhnologiya pererabotki nefiti i gaza* [Oil and Gas Processing Technology]. Tomsk, TPU, 2021. 172 p. Available at: <https://e.lanbook.com/book/246131/>. (In Russian)
5. Ukhanov A.P., Ukhanov D.A., Glushchenko A.A., Khokhlov A.L. *Ekspluatatsionnye materialy* [Operating Materials]. St. Petersburg, Lan', 2022. 528 p. Available at: <https://e.lanbook.com/book/264500/>. (In Russian)
6. Rand S.J. *Analiz nefteproduktov. Metody, ikh naznachenie i primeneniye* [Significance of Tests for Petroleum Products]. Novikov E.A., Nekhamkina L.G. (Eds.). St. Petersburg, TsOP "Professiya", 2012. 664 p. Available at: <https://znanium.com/catalog/product/1859930/>. (In Russian)
7. Zaglyadova S.V., Antonov S.A., Maslov I.A., Kitova M.V., Rudyak K.B., Leimeter T.D. Technologies for producing of environmentally safe process oils. *Pet. Chem.*, 2017, vol. 57, no. 12. pp. 1105–1114. doi: 10.1134/S0965544117120167.
8. ASTM D2549-02(2017). Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography. West Conshohocken, 2023. 6 p. doi: 10.1520/D2549-02R17.
9. ASTM D2007-11(2016). Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method. West Conshohocken, 2020. 8 p. doi: 10.1520/D2007-11R16.
10. Unified commodity nomenclature for foreign economic activity of the EAEU and the uniform customs tariff for foreign economic activity of the EAEU. Available at: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_397176/. (In Russian)
11. Manheim J., Zhang Y., Viidanoja J., Kenttämä H.I. An automated method for chemical composition analysis of lubricant base oils by using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2019, vol. 30, no. 10, pp. 2014–2021. doi: 10.1007/s13361-019-02284-6.
12. Hourani N., Muller H., Adam F.M., Panda S.K., Witt M., Al-Hajji A.A., Sarathy S.M. Structural level characterization of base oils using advanced analytical techniques. *Energy Fuels*, 2015, vol. 29, no. 5, pp. 2962–2970. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00038.
13. Lee S., Palacio Lozano D.C., Jones H.E., Shin K., Barrow M.P. Characterization of mineral and synthetic base oils by gas chromatography–mass spectrometry and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels*, 2022, vol. 36, no. 22, pp. 13518–13525. doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c02437.
14. Mäkelä V., Karhunen P., Siren S., Heikkinen S., Kilpeläinen I. Automating the NMR analysis of base oils: Finding naphthene signals. *Fuel*, 2013, vol. 111, pp. 543–554. doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.020.
15. Sharma B.K., Adhvaryu A., Perez J.M., Erhan S.Z. Effects of hydroprocessing on structure and properties of base oils using NMR. *Fuel Process. Technol.*, 2008, vol. 89, no. 10, pp. 984–991. doi: 10.1016/j.fuproc.2008.04.001.
16. Sarpal A.S., Kapur G.S., Mukherjee S., Jain S.K. Characterization by ¹³C n.m.r. spectroscopy of base oils produced by different processes. *Fuel*, 1997, vol. 76, no. 10, pp. 931–937. doi: 10.1016/S0016-2361(97)00085-9.
17. Wu Y.-W., Li B.-N., Liu L.-L., Ouyang J. Research progress of analysis of mineral oil hydrocarbons using on-line high performance liquid chromatography coupled with gas chromatography. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2021, vol. 49, no. 3, pp. 341–349. doi: 10.1016/S1872-2040(21)60084-1.

18. Palmentier J.-P.F., Britten A.J., Charbonneau G.M., Karasek F.W. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in lubricating oil base stocks using high-performance liquid chromatography and gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1989, vol. 469, pp. 241–251. doi: 10.1016/S0021-9673(01)96459-3.
19. Khanmohammadi M., Garmarudi A.B., de la Guardia M. Characterization of petroleum-based products by infrared spectroscopy and chemometrics. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2012, vol. 35, pp. 135–149. doi: 10.1016/j.trac.2011.12.006.
20. ASTM D7171-20. Standard Test Method for Hydrogen Content of Middle Distillate Petroleum Products by Low-Resolution Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. West Conshohocken, 2020. 6 p. doi: 10.1520/D7171-20.
21. Standard method for hydrogen content in fuels. Available at: <https://nmr.oxinst.com/assets/uploads/Standard-Method-for-Hydrogen-Content-in-Fuels-ASTM-D7171-05-Updated-23-11-20.pdf>.
22. Determination of paraffin content in petroleum products. Available at: <https://www.avroratest.ru/upload/medialibrary/627/6274e0eee05e640fb9358904fabbb1e97.pdf>. (In Russian)
23. ASTM D7042-16e3. Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity). West Conshohocken, 2020. 13 p. doi: 10.1520/D7042-16E03.
24. Bryan J., Kantzas A., Bellehumeur C. Oil-viscosity predictions from low-field NMR measurements. *SPE Reservoir Eval. Eng.*, 2005, vol. 8, no. 1, pp. 44–52. doi: 10.2118/89070-PA.
25. Morgan V.G., Barbosa L.L., Lacerda V., Jr., de Castro E.V.R. Evaluation of the physicochemical properties of the postsalt crude oil for low-field NMR. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, vol. 53, no. 21, pp. 8881–8889. doi: 10.1021/ie500761v.
26. Barbosa L.L., Montes L.F., Kock F.V.C., Morgan V.G., Souza A., Song Y.-Q., Castro E.R.V. Relative hydrogen index as a fast method for the simultaneous determination of physicochemical properties of petroleum fractions. *Fuel*, 2017, vol. 210, pp. 41–48. doi: 10.1016/j.fuel.2017.08.057.
27. Volkov V.Y., Sakharov B.V., Khasanova N.M., Nurgaliev D.K. Analysis of the composition and properties of heavy oils in situ by low field NMR relaxation method. *Georesources*, 2018, vol. 20, no. 4, pp. 308–323. doi: 10.18599/grs.2018.4.308-323.
28. Volkov V.Y., Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Khasanova N.M., Sakharov B.V., Suwaid M.A., Djimasbe R., Galeev R.I., Nurgaliev D.K. Low-field NMR-relaxometry as fast and simple technique for in-situ determination of SARA-composition of crude oils. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2021, vol. 196, art. 107990. doi: 10.1016/j.petrol.2020.107990.
29. Galeev R.I., Sakharov B.V., Khasanova N.M., Volkov V.Y., Fazlyyyakhmatov M.G., Shamanov I.N., Emelianov D.A., Kozlova E.V., Petrashov O.V., Varfolomeev M.A., Nurgaliev D.K. Novel low-field NMR method for characterization content and SARA composition of bitumen in rocks. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2022, vol. 214, art. 110486. doi: 10.1016/j.petrol.2022.110486.
30. ASTM D4124-09(2018). Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. West Conshohocken, 2018. 8 p. doi: 10.1520/D4124-09.

Для цитирования: Фазлыяхматов М.Г., Шаманов И.Н., Сахаров Б.В., Хасанова Н.М., Варфоломеев М.А., Самосоров Г.Г., Пастухов М.О. Определение содержания ароматических углеводородов в минеральных маслах методом ЯМР-релаксации // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023. Т. 165, кн. 2. С. 322–339. doi: 10.26907/2542-064X.2023.2.322-339.

For citation: Fazlyyyakhmatov M.G., Shamanov I.N., Sakharov B.V., Khasanova N.M., Varfolomeev M.A., Samosorov G.G., Pastukhov M.O. Determination of the aromatics content in mineral oils by LF NMR. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 2, pp. 322–339. doi: 10.26907/2542-064X.2023.2.322-339. (In Russian)