

УДК 543.51

## ПРИМЕНЕНИЕ МАЛОЛИНЕЙЧАТОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Д.А. Поздеев<sup>1</sup>, И.С. Розинкин<sup>2</sup>, Д.Е. Захарченко<sup>3</sup>, В.В. Еропов<sup>4</sup>, О.И. Дошлов<sup>5</sup>

Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

Впервые разработана методика малолинейчатой масс-спектрометрии, для анализа сложных нефтяных углеводородных смесей. Этим методом можно определять с высокой точностью содержание ароматических углеводородов в нефтяных фракциях путем полного измерения ионных токов при низких энергиях ионизирующих электронов. Различие в потенциалах ионизации насыщенных углеводородов и углеводородов с кратными связями позволяет найти такую величину энергии ионизирующих электронов, при которой будет происходить ионизация только олефиновых и ароматических углеводородов. Наличие заметной разницы между потенциалами ионизации молекулы и потенциалами появления наиболее распространенных осколочных ионов также является одним из условий уменьшения числа линий в масс-спектре. Была создана оптимальная электронная схема для измерения полного ионного тока, что позволило перейти к ее аналитическому применению.

*Ключевые слова:* масс-спектр; ароматические углеводороды; алканы; масс-спектрометрия; потенциал ионизирующий; электронный удар; полный ионный ток.

## APPLICATION OF LOW-LINE MASS SPECTROMETRY FOR ANALYSIS OF COMPLEX MIXTURES OF PETROLEUM HYDROCARBONS

D. Pozdeyev, I. Rozinkin, D. Zakharchenko, V. Eroprov, O. Doshlov

Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074 corresponding member

The article presents low-line mass spectrometry for the analysis of complex mixtures of petroleum hydrocarbon compounds. This method can be used to determine the content of aromatic hydrocarbons in petroleum fractions to a high precision by complete measuring the ionic currents at low energies of ionizing electrons. The difference in the ionizing potential of saturated hydrocarbons and hydrocarbons with multiple bonds enables to find the value of energy of ionizing electrons with which only ionization of olefin and aromatic hydrocarbons will occur. The significant difference between potentials of molecule ionization and potentials of appearance of the most common fragment ions is also one of the conditions for reduction of the number of lines in the mass spectrum. The authors have created an optimal electronic circuit to measure the total ion current that makes possible its analytical application.

*Keywords:* mass spectrum; aromatic hydrocarbons; alkanes; mass spectrometry; ionisation potential; electron impact; total ion current

<sup>1</sup> Поздеев Данил Алексеевич студент 2 курса института Metallургии и химической технологии им. С.Б. Леонова, учебная группа ХТб-14-1, e-mail: pda96@list.ru

Pozdeyev Danil, a second-year student of Metallurgy and Chemical Technology Institute after S.B. Leonov, e-mail: pda96@list.ru

<sup>2</sup> Розинкин Игорь Сергеевич студент 3 курса института энергетике, учебная группа ЭСб-13-2, e-mail: rozinkin95@live.ru

Rozinkin Igor, a third-year student of Energy Institute, e-mail: rozinkin95@live.ru

<sup>3</sup> Захарченко Дмитрий Евгеньевич студент 1 курса института Metallургии и химической технологии им. С.Б. Леонова, учебная группа ХТбп-15-1, e-mail: doshlov125@mail.ru

Zaharchenko Dmitry, a first-year student of Metallurgy and Chemical Technology Institute after S.B. Leonov, e-mail: doshlov125@mail.ru

<sup>4</sup> Еропов Вячеслав Витальевич студент 1 курса института Metallургии и химической технологии им. С.Б. Леонова, учебная группа ХТбп-15-1, e-mail: doshlov125@mail.ru

Eroprov Vyacheslav, a first-year student of Metallurgy and Chemical Technology Institute after S.B. Leonov, e-mail: doshlov125@mail.ru

<sup>5</sup> Дошлов Олег Иванович академик МАНЭБ, член-корр РАН, профессор кафедры химической технологии, e-mail: doshlov125@mail.ru

Doshlov Oleg, Academician of IAEES, corresponding member of

Russian Academy of Natural Sciences, Professor of Chemical Engineering Department, e-mail: doshlov125@mail.ru

Масс-спектрометрический количественный анализ сложных смесей органических соединений, в частности углеводородов, связан с достаточно сложной и трудоемкой расшифровкой многолинейчатых масс-спектров, а также громоздкими расчетами: эти трудности возрастают по мере увеличения молекулярного веса органических соединений. Поэтому в развитии масс-спектрометрии наметилась тенденция упрощения масс-спектров сложных смесей. Малолинейчатые масс-спектры можно получить многими способами: электронным ударом, когда энергия ионизирующих электронов превышает пороговое значение на 0,6-2 эв, фотонами, перезарядкой и ионизацией полем [1].

Перечисленные пути получения малолинейчатых масс-спектров, кроме первого, связаны с существенной реконструкцией приборов и использованием новых принципов. Метод ионизации электронами с энергией, достаточной только для ионизации молекул без их заметной диссоциации, является наиболее приемлемыми для аналитических целей.

Накопление данных по потенциалам ионизации органических молекул позволило подойти к созданию нового аналитического метода с использованием электронов низких энергий для анализа сложных смесей углеводородов, например, нефтяных фракций [1].

В табл. 1 приведены данные по потенциалам ионизации молекул углеводородов различных типов. Из их рассмотрения следует, что для парафиновых и моноолефиновых углеводородов зависимость потенциалов ионизации от молекулярного веса незначительна [2]: для н.гексена потенциал ионизации равен 10,43, а для н.декана-10,19 эв. Аналогично для гептен - 1 децена -1 эти величины составляют 9,55 и 9,51 эв соответственно.

Вместе с тем наблюдается влияние структуры углеводорода на величину потенциала ионизации: потенциалы ионизации ароматических и олефиновых углеводородов, по меньшей мере, на 1эв ниже, чем потенциалы ионизации парафиновых углеводородов с тем же числом атомов углеводорода в молекуле. Введение алкильных заместителей в ядро и увеличение числа конденсированных ароматических колец снижают потенциал ионизации. Аналогично влияет и разветвление цепи у олефиновых углеводородов.

**Таблица 1**

**Потенциалы ионизации (в эв) углеводородов различных типов\***

Число атомов углерода в молекуле (N <sub>C</sub> )	Углеводороды					
	Парафиновые	Нафтеновые	Моноолефиновые	Ароматические		
				1 кольцо	2 кольцо	3 кольцо
6	10,43	10,30	9,55	9,24	–	–
7	10,35	10,19	9,54	8,82	–	–
8	10,24	10,10	9,52	8,53	–	–
9	10,21	-	–	8,30	–	–
10	10,10	9,90	9,51	8,10	8,26	–
11	–	–	–	–	7,90	–
12	–	–	–	–	7,80	7,60
13	–	–	–	–	7,30	–
14	–	–	–	–	–	7,50

\* Определенно методом электронного удара.

Различие в потенциалах ионизации насыщенных углеводородов и углеводородов с кратными связями позволяет найти такую величину энергии ионизирующих электронов, при которой будет происходить ионизация только олефиновых и ароматических углеводородов.

Наличие заметной разницы между потенциалами ионизации молекулы и потенциалами появления наиболее распространенных осколочных ионов также является одним из условий уменьшения числа линий в масс-спектре. Для парафиновых и олефиновых углеводородов эта разница составляет в среднем 1–2 эв.

Для ароматических углеводородов эта величина становится еще более заметной. В табл. 2 приведены значения потенциалов ионизации и появления осколочных ионов у ароматических углеводородов, содержащих различное число циклов в молекуле. Разность в значениях потенциалов ионизации и появления есть функция степени ненасыщенности: она составляет для нафталина 7,14, а для антрацена 8,1 эв: в среднем разность равна 7,0 эв.

Из сказанного следует, что спектр сложной многокомпонентной смеси может быть значительно упрощен путем применения электронов низких энергий: компоненты смеси – такие, как парафиновые и нафтеновые углеводороды – оказываются в этих условиях как бы (прозрачными) к электронному

пучку, и ионизации подвергаются только молекулы углеводородов, содержащих кратные связи. Метод является весьма перспективным, в частности, еще и потому, что при этом исключается необходимость получения коэффициентов наложения и соответственно решения системы линейных уравнений.

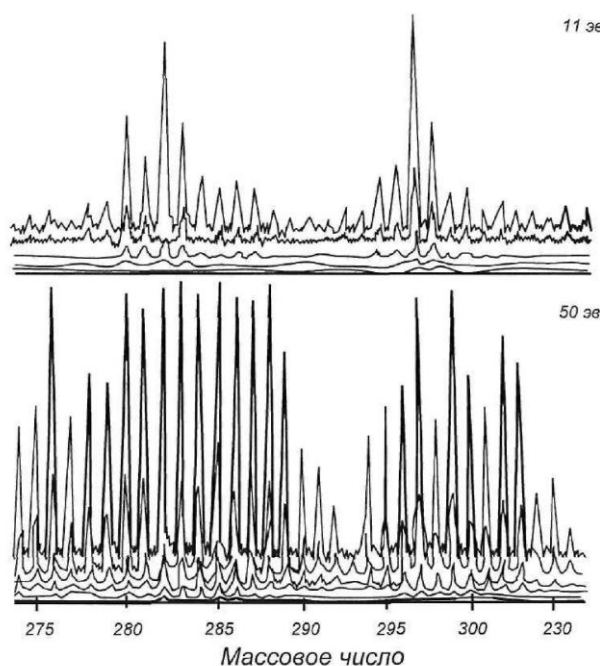
На рис. 1 приведена часть масс-спектра в диапазоне массовых чисел 270–300 сложной смеси углеводородов с различным количеством циклов в молекуле.

**Таблица 2**

**Потенциалы ионизации и потенциалы появления некоторых осколочных ионов в масс-спектрах ароматических углеводородов (в эВ) \***

Углеводород	Потенциал ионизации	Потенциал появления осколочных ионов	Разность потенциалов
Бензол	9,24	14,44	5,6
Дифенил	8,96	14,36	5,4
Дифенилацетилен	8,35	15,13	6,08
Нафталин	8,26	15,40	7,14
Азулен	7,27	14,80	7,08
Фенантрен	8,09	16,25	8,26
Антрацен	7,50	15,60	8,10

\* Определенно методом электронного удара.



**Рис. 1. Часть масс-спектра смеси высокомолекулярных нафталинов и дифенилов**

Однако при осуществлении ионизации молекул электронами низких энергий мы сталкиваемся с различными экспериментальными трудностями:

первая из них – малая интенсивность ионных токов;

вторая связана с тем, что в условиях ионизации электронами низких энергий работа производится на том участке кривой вероятности ионизации, где изменение интенсивности ионного тока в зависимости от энергии ионизирующих электронов происходит очень резко;

третья проблема – необходимость экспериментальной проверки селективности ионизации олефиновых и ароматических углеводородов без их заметной диссоциации.

Возможные пути решения этих проблем, описанные в нескольких работах [3–5], выполненных на ряде зарубежных приборов, не являются общими и не могут быть непосредственно использованы при работе на отечественных приборах типа МХ-1305. Отечественные масс-спектрометры вообще не снабжены устройством для измерения полного ионного тока. Поэтому наше исследование мы начали

с разработки эффективных инструментальных приемов, которые должны были обеспечить получение малолинейчатых масс-спектров на масс-спектрометрах типа МХ-1305.

### Разработка оптимальной схемы измерения полного ионного тока

Для измерения полного ионного тока нами был предложен оригинальный метод с использование апертурной диафрагмы изолированной от земли. Этот способ защищен авторским свидетельством [6]. Схема измерения полного ионного тока приведена на рис. 2. Схема включает следующие элементы: выходная щель 1, апертурная диафрагма 2, ионизационная камера 3, выталкивающий электрод 4, катод 5, корректирующий электрод 6, керамическая втулка 7, изолирующая прокладка 8.

Корректирующий электрод, имеющий потенциал +900 в, направляет ионный луч апертурную диафрагму, с которой ток стекает через высокоомное сопротивление ( $R=100$  мом). Создаваемая разность потенциалов усиливается двухкаскадным балансным усилением постоянного тока, собранным на двойных триодах 6Н2П и 6Н1П. Питание схемы осуществляется от двухполупериодного стабилизированного выпрямителя. На выходе усилителя постоянного тока установлен микроамперметр М-24.

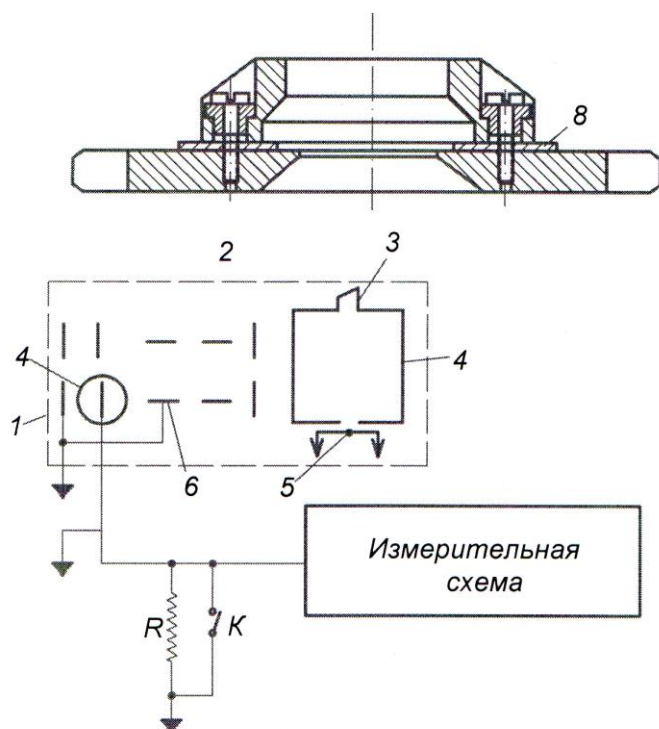


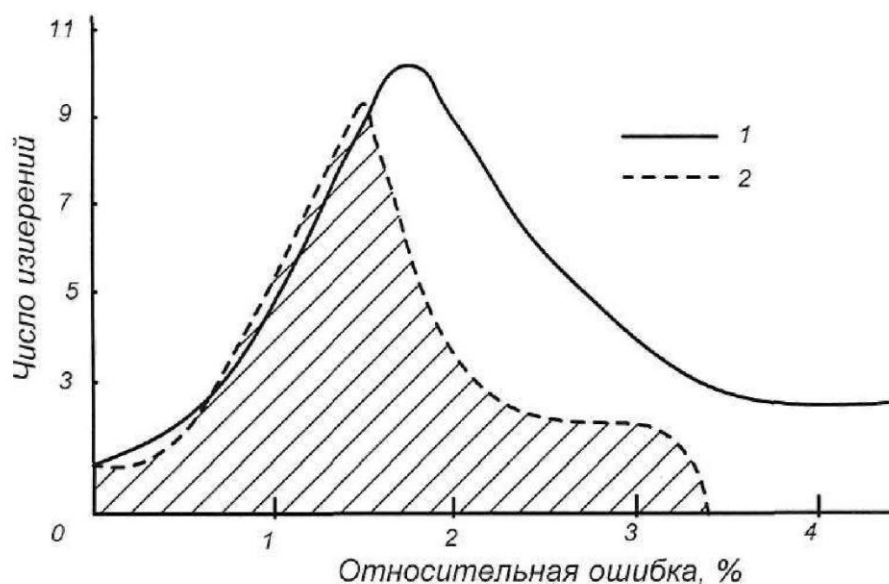
Рис. 2. Схема измерения полного ионного тока

Испытания модифицированного источника ионов показали, что во всех диапазонах энергий электронов схема работает линейно, и воспроизводимость измерений полного ионного тока при энергиях электронов 11 и 1 эв в течение дня составила 2–3 %, в течение 15 дней 4–8 отн. %.

Для получения характеристики воспроизводимости измерений были определены в разное время значения полного ионного тока различных образцов; относительные ошибки проведенных измерений представлены в виде гистограммы (рис. 3), из рассмотрения которой следует, что наибольшее число измерений характеризуется ошибками 1,5 и 1,8 %.

Средняя ошибка определений, проведенных с интервалом в 1 месяц, составляет 1,6 и 1,9 % соответственно: разница 16 %. Изменения, внесенные в источник, не нарушили геометрию источника и не ухудшили фокусировку образующегося пучка.

Создание оптимальной схемы для измерения полного ионного тока позволило перейти к ее аналитическому применению.



**Рис. 3. Гистограмма ошибок измерения ПИТ в различных образцах при эффективных значениях энергии ионизирующих электронов (18.04.2014 г.; 23.04.2014 г.)**

### **Определение общего содержания ароматических углеводородов во фракциях путем измерения полного ионного тока при энергиях ионизирующих электронов**

Применение низких энергий ионизирующих электронов обеспечивает возможность определения различных ненасыщенных соединений без предварительного разделения их сложных смесей.

Исследование смесей и н.гептана показало, что отношение потенциала ионизирующего тока (ПИТ) при энергии 11<sub>эВ</sub> к ПИТ при энергии 50<sub>эВ</sub> является линейной функцией концентрации толуола в смеси. Были измерены также отношения ПИТ при разных энергиях в более сложных смесях, составленных из ароматических и ненасыщенных углеводородов, выделенных из нефтяных фракций, выкипающих в пределах температур 250–400 °С, а также для смесей, выкипающих при более высоких температурах. Для выбора оптимального значения низкой энергии снимался спектр фракций, выкипающих при 300–350 °С, используемой в качестве стандарта, ионизирующее напряжение при котором  $(\text{ПИТ})_i / (\text{ПИТ})_{50} = 1,64\text{--}2,5$  принималось в качестве рабочего.

Таким образом, помощью искусственных смесей были построены калибровочные графики для определения суммарного содержания ненасыщенных углеводородов в анализируемых образцах. Концентрация ароматических углеводородов в смесях изменялась от 1,5 до 86<sub>всё</sub> %. Минимально определяемое количество ненасыщенных углеводородов во фракции составляет 1,0–1,5 %. Средняя относительная ошибка  $\pm 3,4$  %.

Таким образом, с помощью малолинейчатой масс-спектрометрии можно определять качественно и количественно ароматические, парафиновые и нафтеновые углеводороды, входящие в сложные нефтяные многокомпонентные смеси.

### **Библиографический список**

1. Полякова А.А. Масс спектрометрия в органической химии. – М. : Химия, 1972. – 368 с.
2. Полякова А.А., Хмельницкий Р. А. Введение в масс-спектрометрию органических соединений. – М. : Химия, 1966, 290 с.
3. Никитин Е.Е. Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе. – М. : Наука, 1964. – 310 с.
4. J. H. Beynon, R. A. Saunders, A. E. Williams, The Mass Spectra of Organic Molecules, Amsterdam, Elsevier, 1968.
5. Дошлов О.И. Доклады Академии наук СССР, 1969.
6. Матвеев Е.И., Полякова А.А., Дошлов О.И., Хмельницкий Р.А.: а. с. №2415972, 1998 г.