

УДК 543.061

ДЕТАЛЬНЫЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ АНАЛИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2021 г. Д. А. Минаков^{а, *}, Л. А. Карцова^б, А. М. Захарова^а, И. Л. Гринштейн^а, О. В. Минакова^с

^аООО «Аналит Продактс»

В.О., 26-я линия, 15, корпус 2, литера А, офис 9.08, Санкт-Петербург, 199106 Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Университетский просп., Петергоф, Санкт-Петербург, 198504 Россия

^сРоссийский научный центр «Прикладная химия»

ул. Крыленко, 26А, Санкт-Петербург, 193252 Россия

*e-mail: dm@analit-spb.ru

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

После доработки 18.02.2021 г.

Принята к публикации 23.02.2021 г.

Хроматографический анализ нефтепродуктов с целью определения качественного и количественного состава по сложности сопоставим с анализом биологических объектов. Производство бензинов и промежуточных жидких нефтепродуктов с подобным составом является крайне важным с экономической точки зрения. Для улучшения контроля качества вырабатываемых продуктов в нашей стране широко используется метод детального углеводородного анализа. В данной статье рассмотрен алгоритм проведения качественного хромато-масс-спектрометрического анализа, позволяющего снизить ошибки идентификации компонентов в анализируемых пробах нефтепродуктов.

Ключевые слова: детальный углеводородный анализ, газовая хроматография, газовая хромато-масс-спектрометрия, бензин, прямогонный бензин, индексы удерживания.

DOI: 10.31857/S0044450221070112

Газохроматографический анализ является неотъемлемой частью контроля процесса получения бензинов и характеризуется простотой аппаратурного оформления, низкой стоимостью, экспрессностью и высокой воспроизводимостью получаемых результатов. Анализ, способный дать наиболее полную информацию о составе проб нефтепродуктов, а именно углеводородов до C_{13} (прямогонный бензин, нефтя, алкилат, риформат и т.д.), называется детальным углеводородным анализом (ДУА). Он регламентируется различными нормативными документами [1–7]. Основой для разработки ДУА послужили работы в области анализа нефти и нефтепродуктов [8–11]. Однако современные тенденции таковы, что необходимо как можно точнее определять полный состав нефтепродуктов, исключая ошибки при идентификации всех компонентов пробы. Очевидно, что рекомендуемые в нормативных документах газовые хроматографы, оснащенные пламенно-ионизационными детекторами (ГХ-ПИД), не способны обеспечить необходимый контроль правильности идентификации компонентов пробы. Для решения подобных задач требуется использование газового хроматографа, оснащенного масс-селективным детектором (ГХ–МС). Большинство работ в данной области посвящено

определению либо группового состава углеводородов, либо конкретных углеводородов [12–21]. К сожалению, применение предлагаемых алгоритмов [1–7, 12, 13, 17, 19, 20] не позволяет упростить проведение ДУА и повысить достоверность получаемой информации, несмотря на применение в ряде случаев дорогостоящего и сложного оборудования. Таким образом, необходимость разработки комплексного подхода к проведению детального углеводородного анализа с использованием метода ГХ–МС, обеспечивающего идентификацию всех компонентов пробы, очевидна.

Детальный углеводородный анализ с использованием ГХ-ПИД основывается на идентификации компонентов пробы с использованием имеющейся базы индексов удерживания [22, 23]. Индексы удерживания позволяют корректировать времена удерживания компонентов при работе на различных газовых хроматографах и тем самым упростить идентификацию аналитов [24, 25]. Значения индексов удерживания изменяются в зависимости от температурной программы термоста и геометрии колонок, а также неподвижной фазы, свойства которой могут варьироваться в зависимости от конкретной партии и производителя [26, 27].

Для уточнения значения индекса удерживания [28] необходимо использовать образцы с известным составом, который обычно ограничен 150 индивидуальными соединениями, тогда как в реальной пробе бензина количество компонентов варьируется от 180 до 250 (существуют пробы и с более сложным составом, полученные в результате компаундирования¹ [29]). Количественное определение компонентов пробы происходит в соответствии со спецификой работы ПИД: углеводороды с одинаковой брутто-формулой, но различным строением углеродной цепи дают практически одинаковый отклик. Данная особенность позволяет рассчитать теоретический отклик углеводородных аналитов [30].

Таким образом, при использовании баз индексов удерживания для конкретной капиллярной колонки и температурной программы можно получать воспроизводимые и правильные результаты. При анализе сложных проб или при отсутствии информации по индексам удерживания для каких-либо компонентов подтверждение полученных результатов вызывает сомнения. В таком случае следует использовать метод ГХ–МС. В работах Зенкевича и соавт. [31–34] рекомендуется использование баз масс-спектров для предварительной идентификации веществ; индексов удерживания для подтверждения идентификации и набора статистических данных для снижения количества неподтвержденных данных. При этом полная идентификация компонентов пробы не требуется.

Основываясь на изложенной выше информации, мы предлагаем следующую концепцию идентификации компонента в нефтепродуктах:

1. С учетом выявленных характеристичных ионов следует установить, к какому классу относится идентифицируемое соединение: алкан (линейный или разветвленный), циклоалкан, кислородсодержащее соединения, алкен или арен. Классификация соединений, используемая при групповом или детальном определении углеводородного состава нефтепродуктов, аналогична предложенной Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом (ГрозНИИ) [35]. Парафины (алканы) подразделяют на самостоятельные классы: нормальные (линейные алканы) и изопарафины (разветвленные алканы). К нафтеновым соединениям (нафтенам) относят циклические насыщенные углеводороды, содержащие в составе молекул преимущественно пяти- и шестичленные циклы. Ароматические углеводороды в основном включают бензол и его гомологи; при этом возможно обнаружение и конденсированных аренов, в первую очередь нафталина и его производных. Олефиновые углеводороды (алкены) присутствуют в пробах нефтепродуктов в

том случае, если исходное сырье подвергалось вторичной переработке (различные процессы крекинга [36]). Диены, алкины, ениновые углеводороды и терпены в пробах нефтепродуктов отсутствуют либо представлены в крайне малых концентрациях [37]. Кислородсодержащие соединения называют оксигенатами. Они используются в качестве добавок к топливу [38]. Наиболее часто в роли оксигенатов выступают простые эфиры или спирты.

2. Следующий этап — определение количества атомов углерода в молекуле идентифицируемого соединения. Здесь может помочь порядок выхода углеводородных компонентов на колонках с неполярной фазой. Среди всех классов углеводородов соединения с линейной структурой углеродной цепочки имеют наибольшую температуру кипения и соответственно более высокие значения параметров удерживания по сравнению с изомерными аналогами. Для алканов нехарактерно присутствие в масс-спектре молекулярного иона. Работает правило: чем больше разветвлений в углеводородной цепи, тем меньше время удерживания. Для нафтенов наличие молекулярного иона в масс-спектре конкретного циклоалкана зависит от количества заместителей. Порядок выхода этих углеводородов зависит от изомеризации алкильного радикала: нафтены с линейными алкильными радикалами удерживаются сильнее, а с ростом количества алкильных заместителей удерживание снижается. Для олефинов характерна следующая картина. Времена удерживания этиленовых углеводородов близки к параметрам удерживания соответствующих алканов линейного строения, т.е. с таким же количеством атомов углерода в молекуле. Ароматические углеводороды с алкильными заместителями линейного строения удерживаются сильнее, однако, в отличие от нафтенов, с ростом количества алкильных радикалов параметры удерживания возрастают. Таким образом, при определении количества атомов углерода существенным обстоятельством является наличие в масс-спектре молекулярного иона. Образование молекулярного иона характерно для ароматических углеводородов, в меньшей степени — для олефинов и нафтенов и нехарактерно для изомерных форм алканов.

3. На следующем этапе необходимо определить молярную массу идентифицируемого углеводорода на основании информации о классе соединения и количестве атомов углерода в его молекуле. В существующих подходах рекомендовано использовать либо базы данных индексов удерживания аналитов без дополнительной проверки их достоверности для конкретного аналитического прибора, либо игнорировать неидентифицированные соединения [1–3, 5–7]. Иными словами, существующий алгоритм проведения газохроматографического анализа не позволяет минимизировать ошибки при идентификации углеводород-

¹ Компаундирование — смешение прямогонных фракций с компонентами вторичных процессов и присадок.

Таблица 1. Условия хромато-масс-спектрометрического анализа

Параметр	Значение
Температура инжектора, °C	250
Газ-носитель	Гелий
Давление газа-носителя на инжекторе, кПа	292.3
Сброс	Со сбросом
Деление потока газа-носителя на инжекторе	1 : 200
Поток обдува септы, мл/мин	3.0
Начальная температура термостата колонок, °C	0
Время удерживания температуры термостата колонок при 0°C, мин	15
Скорость подъема температуры термостата колонок, °C/мин	1.0
Промежуточная температура термостата колонок, °C	50
Время удерживания температуры термостата колонок при 50°C, мин	0
Скорость подъема температуры термостата колонок, °C/мин	2.0
Промежуточная температура термостата колонок, °C	130
Время удерживания температуры термостата колонок при 130°C, мин	0
Скорость подъема температуры термостата колонок, °C/мин	4
Конечная температура термостата колонок, °C	270
Время удерживания температуры термостата колонок при 270°C, мин	0
Метод ионизации	Электронная
Энергия ионизации, эВ	70
Диапазон регистрируемых масс, m/z	35–500
Температура интерфейса масс-детектора, °C	250
Температура источника ионизации, °C	200
Объем вводимой пробы, мкл	1
Время регистрации хроматограммы, мин	140

ных соединений и не предлагает путей решения данной проблемы.

Цель данного исследования — разработать модифицированный алгоритм проведения детального углеводородного анализа с использованием ГХ–МС с возможностью последующего переноса результатов на ГХ–ПИД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2020 с электронной ионизацией. Для разделения компонентов пробы использовали капиллярную колонку Petrocol DH (100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм) производства фирмы “Supelco” (США). В качестве объекта исследования выбрали бензин. Для лучшего разделения оксигенатных компонентов использовали режим термостата колонок хроматографа от 0 до 270°C; данная температурная программа позволяет разделять компоненты пробы бензина и достаточно для элюирования углеводородов до *n*-тридекана. Для работы при температурах ниже температуры окружающей среды использовали устройство охлаждения термостата хроматографа компании “Аналит” (Россия), позволяющее с высокой точностью поддерживать требуемую температуру.

Данное устройство работает без применения хладагентов типа жидкого азота или диоксида углерода, что делает его безопасным в использовании. Условия проведения анализа приведены в табл. 1.

Для определения времен удерживания, индексов удерживания и идентификации соединений, присутствующих в пробах бензинов, использовали стандартную смесь DHA PiONA Standard (133 компонента) (кат. № 30730). Очевидно, что для определения времен удерживания всех компонентов пробы прямогонного бензина этого стандарта недостаточно.

План эксперимента включал анализ проб прямогонного бензина, сопоставление соединений со стандартным образцом DHA PiONA Standard и последовательную идентификацию остальных соединений. Для идентификации компонентов пробы бензина использовали базы масс-спектров NIST 14 и NIST 17.

Для соединений, информация по которым отсутствовала в базах масс-спектров, использовали следующий подход. Каждый класс соединений обладает схожими физико-химическими свойствами и при ионизации образуют определенные наборы ионов, характерные для данного класса

углеводородов. Такие ионы являются характеристичными ионами. При масс-спектрометрическом анализе алканов преобладают ионы с m/z 29, 43, 57, 71. Они образуются из соответствующего молекулярного иона при разрыве углерод-углеродных связей. Максимальными в спектрах практически всегда являются пики ионов со значениями m/z 43 ($C_3H_7^+$), 57 ($C_4H_9^+$), 71 ($C_5H_{11}^+$) [39]. При этом обычно молекулярный ион в спектре сильно разветвленного алкана отсутствует. Это обусловлено тем, что разрыв углерод-углеродной связи происходит в месте ветвления цепи, что затрудняет идентификацию изомерной формы алкана. В этом случае мы руководствовались следующим принципом. Температуры кипения разветвленных изомерных форм алканов всегда ниже температур кипения линейных аналогов. Таким образом, при использовании неполярной колонки (Petrocol DH, CP-Sil PONA CB, HP-1, BD-1 и т.д.) изомерные формы алкана C_n будут находиться между двумя последующими линейными формами с числом атомов углерода $(n-1)$ и (n) . Линейные алканы имеют в спектре молекулярный ион, что облегчает их идентификацию. Пример спектров n -декана и 5-метилнонана приведен на рис. 1а и 1б.

В масс-спектре n -декана (рис. 1а) присутствует молекулярный ион $[M^+]$ со значением m/z 142 и характеристичные ионы с m/z 43, 57, 71. Обнаружено экспоненциальное падение интенсивности образовавшихся ионов с ростом их массы. В масс-спектре 5-метилнонана (рис. 1б), напротив, подобная экспоненциальная зависимость отсутствует: интенсивность иона со значением m/z 85 выше, чем в случае ионов со значениями m/z 57 и 71, т.е. разрыв углеродной цепи происходит между пятым и шестым атомами углерода с образованием иона $[C_6H_{13}]^+$. При этом молекулярный ион $[M^+]$ со значением m/z 142 обладает слабой интенсивностью и регистрируется на уровне шумов масс-селективного детектора.

Для алкенов интенсивность молекулярного иона существенно выше, чем для алканов, а характеристическими являются ионы со значениями m/z 27, 41, 55, 69 ($C_nH_{2n-1}^+$) [40]. Пример соответствующих спектров алкенов приведен на рис. 1в, 1г. К сожалению, при достаточно высокой информативности масс-спектров алкенов метод масс-спектрометрии не дает ответа на вопрос относительно стереоизомерного состава углеводородов. Если необходимо определить *цис-транс*-формы, следует опираться на справочные данные по индексам удерживания. В случае *транс*- (рис. 1в) и *цис*-форм (рис. 1г) гептена-3 в спектрах обоих стереоизомеров присутствуют характеристичные ионы, а молекулярный ион (m/z 98) обладает достаточной интенсивностью.

К нафтеновым углеводородам относят насыщенные моноциклические углеводороды с характеристическими ионами m/z 41, 55, 69 ($C_nH_{2n-1}^+$) и бициклические углеводороды со значениями m/z характеристических ионов 39, 53, 67 ($C_nH_{2n-3}^+$).

При этом наличие большого количества бициклических углеводородов для проб бензина нехарактерно. Полициклические углеводороды также не обнаружены в анализируемых образцах бензинов. Согласно данным [36] в пробах бензинов чаще всего преобладают моноциклические углеводороды. Для монозамещенных алкилциклопентанов характерно наличие ионов с m/z 68, 69, 70, а для монозамещенных алкилциклогексанов — с m/z 84, 83, 82. Если же заместителей в цикле больше, то в спектре присутствуют оба набора характеристических ионов. Пример спектров моноциклических нафтенов приведен на рис. 1 [38]. Масс-спектры пропилциклопентана и этилциклогексана приведены на рис. 1д, 1е соответственно.

Помимо характеристичных ионов, в спектрах циклоалканов хорошо виден молекулярный ион $[M^+]$. Однако с появлением алкильного радикала в молекуле циклического углеводорода интенсивность молекулярного иона падает, и чем больше алкильных радикалов в составе цикла, тем интенсивность ниже. Это обусловлено тем, что первичный процесс разрыва связи C—C в молекуле циклопарафина происходит там, где к циклу присоединяются алкильные заместители (схема 1а) [39, 40].

Для ароматических углеводородов всегда характерно наличие в масс-спектрах молекулярного иона M^+ , что объясняется делокализацией π -электронов, способствующих стабилизации бензольного кольца (схема 1б) [40]. Для бензола и полиароматических углеводородов молекулярный ион является самым интенсивным в спектре (рис. 1ж, масс-спектр бензола, рис. 1з — масс-спектр нафталина). Отметим, что из полиароматических углеводородов в пробах бензинов присутствуют в основном нафталин и его гомологи; другие полиароматические углеводороды не обнаружены.

Масс-спектр монозамещенного алкилбензола также содержит молекулярный ион, но наибольшая интенсивность характерна для иона со значением m/z 91 (рис. 1и). Это связано с тем, что при распаде монозамещенного алкилбензола в первую очередь образуется тропилий катион (m/z 91) (схема 1в) [39]. При этом увеличение длины алкильной цепи и степени ее разветвленности приводит к образованию в масс-спектрах ионов со значениями m/z $91 + 14n$. В этом случае общие характеристичные ионы для алкилбензолов можно описать как ряд со значениями m/z 91, 105, 119 ... ($C_nH_{2n-7}^+$) [$(C_nH_{2n-6})^+$]. (рис. 1к) [40].

При ионизации алкилбензолов, имеющих несколько заместителей, происходит бензильный разрыв связи (схема 1г). В большинстве случаев образующийся ион имеет тропилиевую структуру. Таким образом, в зависимости от длины алкильного заместителя будут образовываться ионы со значением m/z $(91 + 14n)$, и интенсивность этих ионов выше, чем иона с m/z 91.

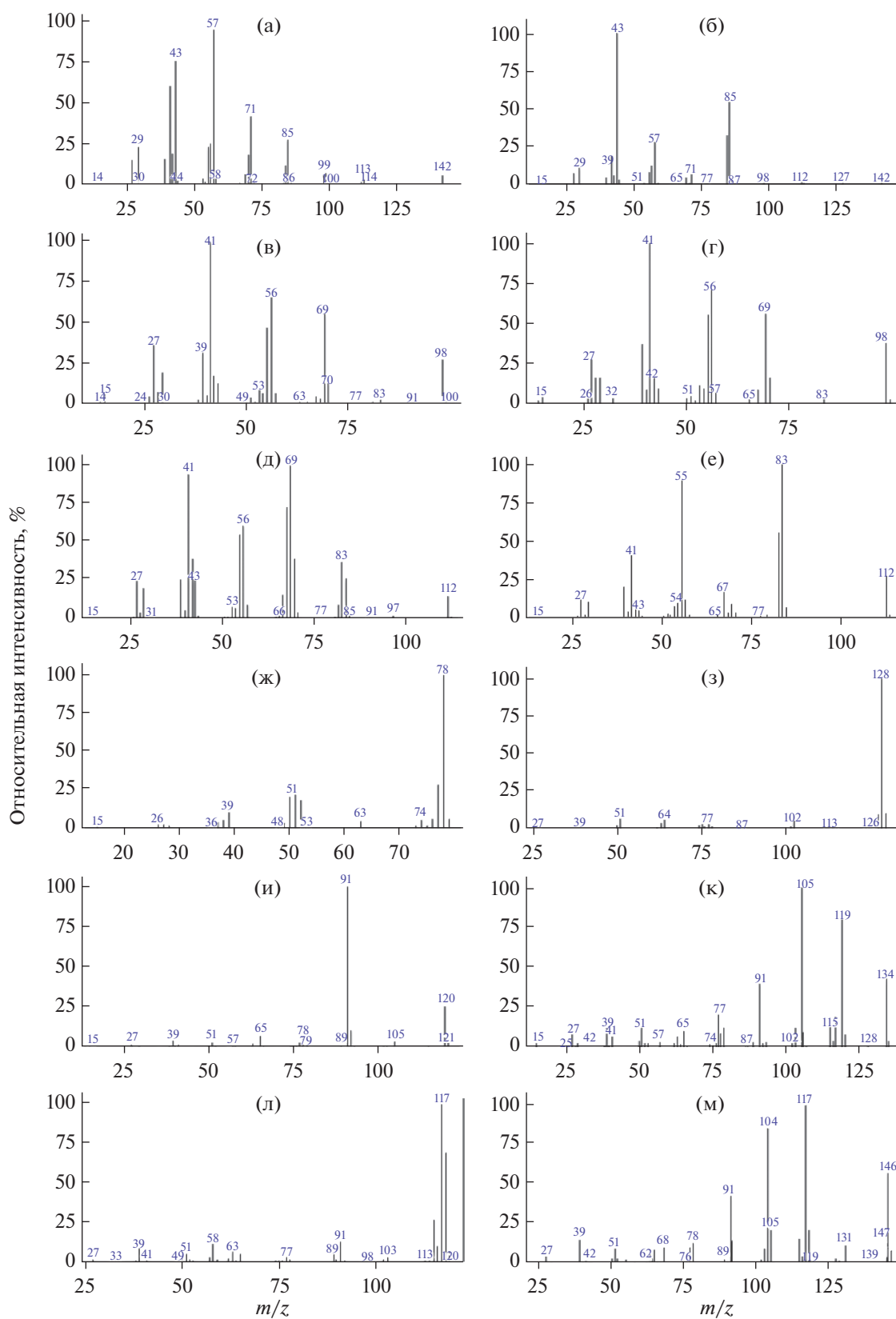


Рис. 1. Масс-спектры *n*-декана (а), 5-метилнонан (б), *транс*-гептена-3 (в), *цис*-гептена-3 (г), пропилциклопентана (д), этилциклогексана (е), бензола (ж), нафталина (з), пропилбензола (и), 1,4-диэтилбензола (к), индана (л), циклопентилбензола (м).

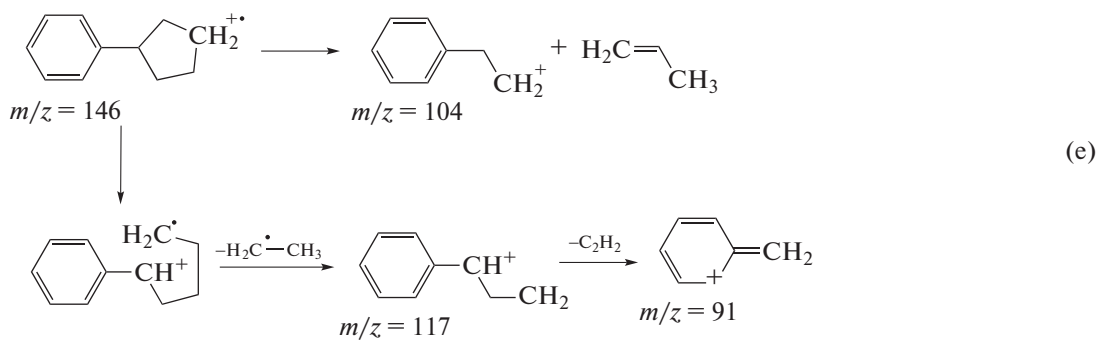
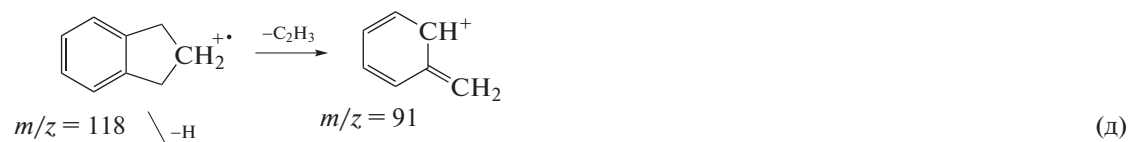
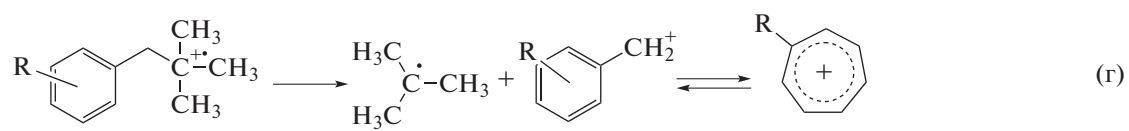
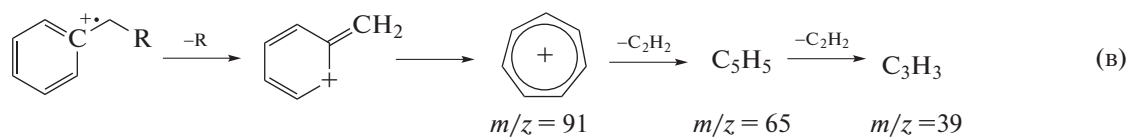
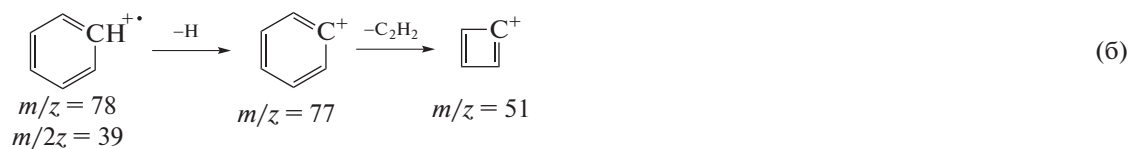
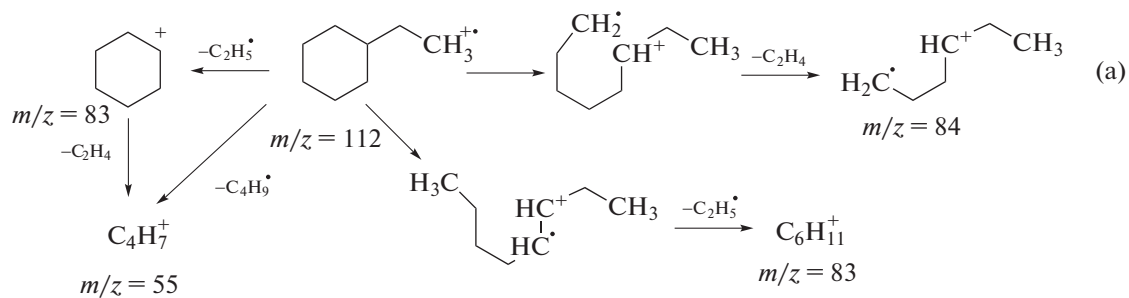


Схема 1. Схемы фрагментации этилциклогексана (а), бензола (б), алкилбензола (в), диалкилбензола (г), индана (д), цикlopентилбензола (е).

Характер масс-спектров нафтеноароматических углеводородов схож с соответствующими спектрами алкенилбензолов (рис. 1л, 1м), однако молекулярный ион в случае нафтеноароматических соединений имеет большую интенсивность. Разрыв связи фенил–нафтен энергетически не выгоден [40].

При получении масс-спектра индана (рис. 1л) происходит разрыв связи С–Н (схема 1д). Самым интенсивным будет ион $[M-1]^+$. При дальнейшей фрагментации происходит также депротонирование, так как разрыв связи С–С не является энергетически выгодным для данной структуры. Однако наличие слабого отклика иона с m/z 91 обусловлено отрывом радикала C_2H_3 [40].

Фрагментация циклопентилбензола (масс-спектр приведен на рис. 1м) идет по другому пути: вначале происходит разрыв двух связей С–С в цепи циклопентана, что приводит к образованию иона со значением m/z 104. Ион с m/z 117 образуется в ходе перегруппировочного процесса при разрыве одной связи С–С (схема 1е). Аналогичным образом происходит разрыв связи С–С с образованием стабильного бензильного катиона (m/z 91) [40].

Оксигенатные соединения в прямогонных нефтепродуктах должны отсутствовать. Проявляться в пробах они могут только в качестве контролируемых добавок либо примесей при перекрестном загрязнении. Перекрестное загрязнение нефтепродуктов происходит при неправильной подготовке к транспортировке и хранению. Например, использование емкостей под хранение товарных бензинов (содержащих оксигенатные соединения) для хранения других нефтепродуктов. Перечень возможных оксигенатных соединений включает в себя: метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2, 2-метилпропанол-1, 2-метилпропанол-2, 2-метилбутанол-2, 2-этил-2-метоксипропан, 2-метил-2-метоксибутан, 2-этил-2-метоксибутан, 2-изопропоксипропан, пропанон. Спектры этих соединений, сильно отличаются от спектров углеводородных соединений и внесены во все базы масс-спектров, поэтому проблемы с их идентификацией не возникали.

Важно отметить, что масс-спектрометрия обеспечивает получение достаточно точной информации о брутто-формуле соединения и принадлежности к конкретному классу (парафиновые, изопарафиновые, олефиновые, нафтенновые или ароматические углеводороды), но не позволяет достоверно определять конкретные изомерные структуры. В связи с этим в случае обнаружения олефиновых углеводородов различить *цис*- и *транс*-формы возможно лишь с использованием справочной информации о порядке элюирования этих компонентов на соответствующей хромато-

графической колонке. Мы использовали справочные данные по индексам удерживания для неполярных колонок, приведенные в базах масс-спектров NIST.

Используя информацию о характеристичных ионах, мы идентифицировали те соединения, для которых не найдено масс-спектров в библиотеках NIST. При проведении идентификации неизвестному соединению присваивали название на основании полученных данных о молярной массе, классе данного соединения и количестве атомов углерода в молекуле. Например, соединение с молярной массой 140 г/моль, относящееся к классу нафтеновых углеводородов и с количеством атомов углерода в молекуле 10, обозначили как “Нафтен С 10”. Важно отметить, что при расшифровке углеводородов ряда C_1 – C_9 практически не встречалось ситуаций с неоднозначным результатом. Исключениями являлись олефины, что связано со сложностью идентификации *цис*- и *транс*-форм. Затруднения с идентификацией возникают и в случае углеводородов C_9 и выше. В данной ситуации мы действовали следующим образом: определяли, к какому классу относится неизвестное соединение, основываясь на характеристичных ионах; определяли количество атомов углерода в молекуле, исходя из времени удерживания относительно идентифицированных компонентов и масс-спектра; рассчитывали молярную массу соединения для проведения конечной идентификации для ДУА.

В ходе работы проанализировали различные образцы прямогонных бензинов от различных нефтеперерабатывающих заводов (ТАНЕКО, Кинеш, Башнефть-Новоил, Башнефть-УНПЗ). Следует отметить, что подобный подход можно использовать для анализа и других светлых нефтепродуктов. При идентификации компонентов рассчитывали линейные индексы удерживания. Это упрощало использование полученной расшифровки для ГХ-ПИД при условии применения такой же капиллярной колонки и условий хроматографического анализа. В дальнейшем применение полученной информации по идентификации компонентов и соответствующим индексам удерживания позволило ускорить полную расшифровку состава пробы.

Таким образом, алгоритм идентификации углеводородов при ДУА основывается, во-первых, на идентификации каждого соединения по характеристичным ионам, определении количества атомов углерода в молекуле и расчете молярной массы идентифицируемого вещества; во-вторых, на определении индекса удерживания и накоплению статистических данных. Данный алгоритм может быть использован в любой аналитической лаборатории.

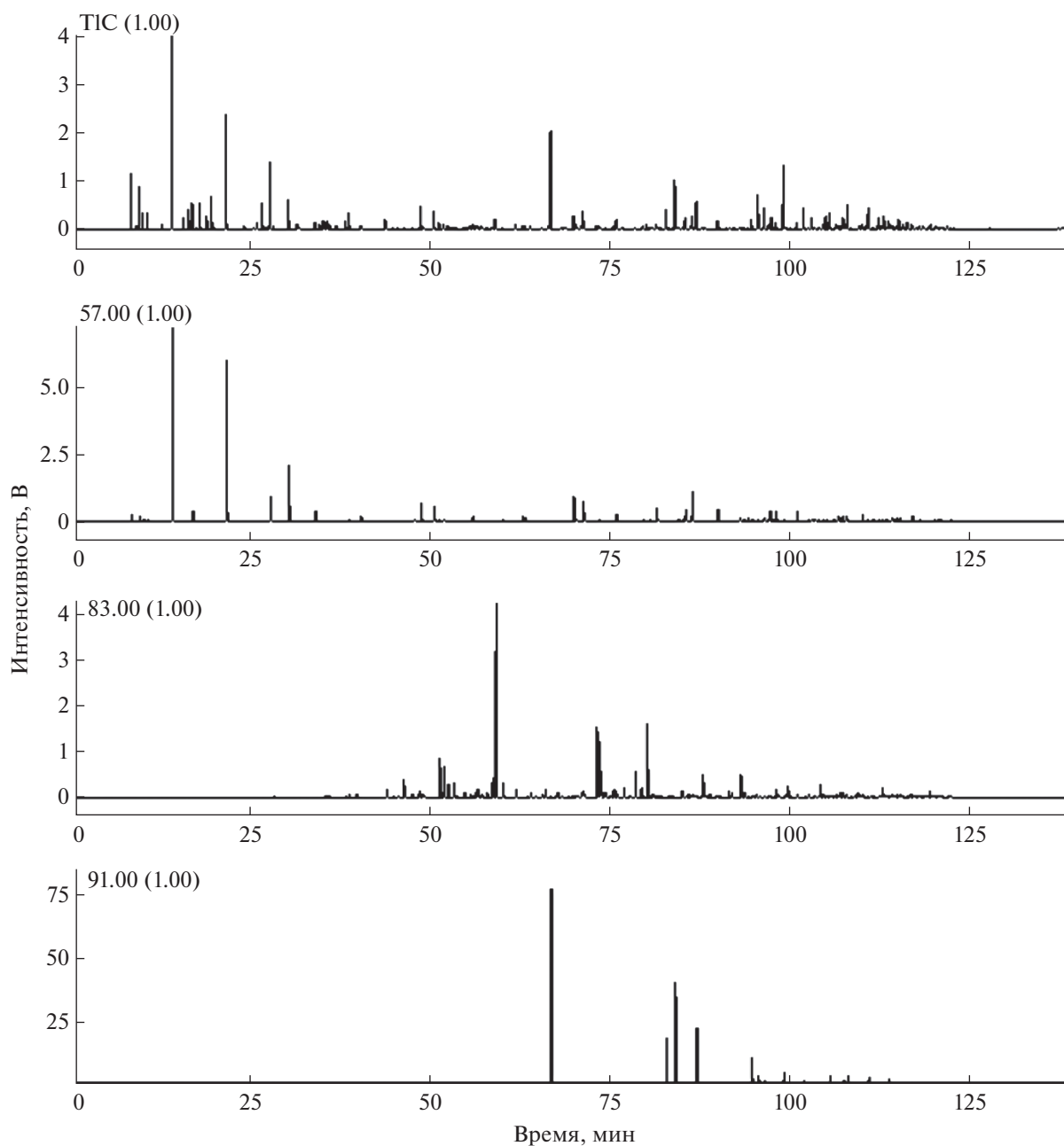


Рис. 2. Хроматограммы прямогонного бензина. (а) — Полный ионный ток (TIC); m/z : (б) — 57, (в) — 83, (г) — 91.

На рис. 2 приведены хроматограммы прямогонного бензина, полученные методом ГХ–МС. В качестве примера в табл. 2 приведены данные по индексам удерживания для обнаруженных алканов от *n*-нонана до *n*-декана. Сравнение расчетных индексов удерживания со справочными показало, что расхождение этих значений минимально. Отклонение связано с тем, что справочные коэффициенты определяли с использованием других колонок и других температурных режимов. Стоит отметить, что более плавный подъем температуры позволяет более точно определить

индекс удерживания, так как достигаемое разделение компонентов очень эффективно.

Рис. 2 иллюстрирует пример использования мониторинга выделенных ионов (в данном режиме отображается хроматограмма только по выбранному иону) для экспрессной оценки наличия различных соединений в пробе. Предлагаемый вариант не является абсолютно точным, поскольку различные ионы, характерные для одних классов соединений, могут присутствовать и в других. В таком случае необходимо сравнивать интенсив-

Таблица 2. Идентифицированные соединения от *n*-нонана до *n*-декана и рассчитанные индексы удерживания

Индекс расч.	Название соединения	Индекс справ.	Индекс расч.	Название соединения	Индекс справ.
900	Нонан	900	947	Изопарафин C10	—
902	1-Метил- <i>цис</i> -4-этилциклогексан	907(904)	951	1-Метил-3-этилбензол	952(947)
905	<i>транс</i> -Нонен-2	904(903)	953	1-Метил-4-этилбензол	954(949)
905	1-Метил-4-этилбензол	907(904)	959	1,3,5-Триметилбензол	956(962)
906	Олефин C9	—	960	2,3-Диметилотан	957(954)
911	1-Метилэтилбензол	914(907)	961	4-Этилотан	954(961)
914	Олефин C9	—	965	5-Метилонан	962(958)
914	Нафтен C10	—	967	Изопарафин C10	—
916	Изопарафин C11	—	968	1-Этил-2-метилбензол	970(988)
917	4,4-Диметилотан	920(917)	969	2-Метилнонан	964(965)
920	Олефин C10	—	972	3-Этилотан	968(971)
922	Изопарафин C10	—	975	3-Метилнонан	973(969)
927	1-Метил- <i>цис</i> -2-этилциклогексан	925(921)	981	1,2,4-Триметилбензол	978
929	3,5-Диметилотан	928(927)	983	<i>цис</i> -Гексагидроиндан	979(998)
929	2-Пропенилциклогексан	926	983	1-Метил-2-пропилциклогексан	989(983)
930	2,5-Диметилотан	927(933)	985	1-Метил-3-пропилциклогексан	—
934	Бутилциклопентан	931(930)	986	Нафтен C10	—
935	2,7-Диметилотан	931(929)	988	(2-Метилпропил)циклогексан	987(1009)
936	2,6-Диметилотан	927(936)	990	Нафтен C10	—
940	3-Этил-5-метилгептан	938(949)	995	2-Метилпропилбензол	1001(997)
943	Пропилбензол	944(934)	997	1-Метилпропилбензол	992(994)
945	3,6-Диметилотан	942(948)	1000	Декан	1000
946	Изопарафин C10	—	—		

Примечание: точность расчета индексов удерживания составляет ± 3 ед. инд.

ности различных характеристических ионов, что позволяет минимизировать возможные ошибки.

Таким образом, предложенный подход позволит минимизировать ошибки идентификации компонентов. Для этого необходимо накапливать результаты идентификации при анализе различных нефтепродуктов из разных регионов. Состав проб напрямую зависит от сырья и способа переработки.

* * *

Модифицированный алгоритм проведения детального углеводородного анализа обеспечил экспрессное получение информации о неидентифицированных углеводородах в различных образцах нефтепродуктов. Его главная особенность заключается в возможности использования стан-

дартного хроматографического и хромато-масс-спектрометрического оборудования, минимальном использовании стандартных образцов углеводородных соединений и накоплении информации о различных пробах, что позволит в дальнейшем дополнять базы индексов удерживания углеводородных соединений. При проведении ГХ–МС-анализа есть возможность корректировки получаемых результатов детального углеводородного анализа, а также перенос результатов идентификации на ГХ-ПИД с применением индексов удерживания. Даже при изменении свойств хроматографической системы, что чаще всего приводит к смещению времен удерживания аналитов, возможно оперативно оценить правильность идентификации с помощью ГХ–МС и применить полученную информацию для детального углеводородного анализа методом ГХ-ПИД

за минимальное время. Комплекс подобных мероприятий позволяет улучшить качество получаемых результатов, минимизировать ошибки при идентификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ Р 52714-2018. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2018. 7 с.
- ГОСТ 32507-2013. Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2014. 26 с.
- ГОСТ Р 54275-2010. Топлива автомобильные. Газохроматографический метод определения индивидуальных компонентов с использованием высокоэффективной 100-метровой капиллярной колонки. М.: Стандартинформ, 2012. 72 с.
- ASTM D5134 - 13(2017). Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography. <https://www.astm.org/Standards/D5134.htm> (25.12.2020).
- ASTM D6729 – 20. Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography. <https://www.astm.org/Standards/D6729.htm> (25.12.2020).
- ASTM D6730 – 19. Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography. <https://www.astm.org/Standards/D6730.htm> (25.12.2020).
- ASTM D6733 – 01(2016). Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 50-Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography. <https://www.astm.org/Standards/D6733.htm> (25.12.2020).
- Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.Н., Солодова Н.Л. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: Учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1990. 240 с.
- Колесникова Л.П. Газовая хроматография в исследованиях природных газов, нефтей и конденсатов. М.: Недра, 1972. 135 с.
- Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В., Спиркин В.Г., Чертков Я.Б., Фахрутдинов Р.З., Сафиева Р.З., Тахистов В.В. Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 360 с.
- Видергауз М.С., Помазанов В.В. Исследование условий хроматографического анализа бензиновых фракций нефти / Газовая хроматография / Под ред. Сакодынского К.И. М.: Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований, 1970. С. 70.
- ASTM D2425 – 19. Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/D2425.htm> (25.12.2020).
- ASTM D2789 – 95(2016). Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Low Olefinic Gasoline by Mass Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/D2789.htm> (25.12.2020).
- Егзарьянц С.В. Хроматографические методы анализов нефтепродуктов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. Т. 50. № 2. С. 75.
- Teng S.T., Williams A.D., Urdal K. Detailed hydrocarbon analysis of gasoline by GC-MS (SI-PIONA) // J. High Resolut. Chromatog. 1994. V. 17. P. 469.
- Käfer U., Gröger T., Rohbogner C.J., Struckmeier D., Saraji-Bozorgzad M.R., Wilharm T., Zimmermann R. Detailed chemical characterization of bunker fuels by high-resolution time-of-flight mass spectrometry hyphenated to GC×GC and thermal analysis // Energy Fuels. 2019. V. 33. № 11. P. 10745.
- Cheng-Yu Wang F. GC × VUV study of diesel: A two-dimensional separation approach // Energy Fuels. 2020. V. 34. № 2. P. 1432.
- Manheim J., Wehde K., Zhang W.T.J., Vozka P., Romanczyk M., Kilaz G., Kenttämä H.I. Identification and quantitation of linear alkanes in lubricant base oils by using GC × GC/EI TOF mass spectrometry // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2019. V. 30. № 12. P. 2670.
- Alam M.S., Stark C., Harrison R.M. Using variable ionization energy time-of-flight mass spectrometry with comprehensive GC × GC to identify isomeric species // Anal. Chem. 2016. V. 88. № 8. P. 4211.
- Cui C., Zhang L., Ma Y., Billa T., Hou Z., Shi Q., Zhao S., Xu C., Klein M.T. Computer-aided gasoline compositional model development based on GC-FID analysis // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 8. P. 8366.
- Giri A., Coutriade M., Racaud A., Okuda K., Dane A.J., Cody R.B., Focant J.F. Molecular characterization of volatiles and petrochemical base oils by photo-ionization GC×GC-TOF-MS // Anal. Chem. 2017. V. 89. № 10. P. 5395.
- <http://www.chemspider.com/> (25.03.2020).
- <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (25.03.2020).
- Зенкевич И.Г. Гомологические инкременты газохроматографических индексов удерживания как характеристика полярности органических соединений // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 3. С. 331.
- Зенкевич И.Г., Уколова Е.С. Модификация алгоритма определения хроматографических индексов удерживания для компенсации их зависимости от соотношения характеризующихся и реперных компонентов // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 3. С. 282.
- Павловский А.А., Зенкевич И.Г. Аномалии температурной зависимости газохроматографических индексов удерживания (обзор литературы) // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4(62). № 3. С. 278.
- Павловский А.А. Проявление влияния динамической модификации неполярной фазы анализатами на их газохроматографические параметры удерживания. Дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет, 2016. 149 с.
- Van Den Dool H., Kratz P.D. A generalization of the retention index system including linear temperature pro-

- grammed gas–liquid partition chromatography // J. Chromatogr. 1963. V. 11. P. 463.
29. Бойко Е.В. Химия нефти и топлив: Учебное пособие. Ульяновск: УлГТУ, 2007. 60 с.
30. Краци Т., Роцше Х., Хофман М., Экинг В., Хабиш Д., Дёринг К.-Э., Энперт Г., Штрuppe Х.Г., Вальтер В. Руководство по газовой хроматографии: В 2-х ч. Ч. 2. Пер. с нем. / Под ред. Лейбница Э., Штрuppe Х.Г. М.: Мир, 1988. 510 с.
31. Зенкевич И.Г. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация соединений с разветвленным углеродным скелетом. Критерии выявления трет-бутильных групп в структуре молекул // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. № 5. С. 931.
32. Зенкевич И.Г., Ещенко А.Ю. Одновременная хроматографическая идентификация нескольких компонентов в смесях на основании корреляции их абсолютных или относительных времен удерживания в разных режимах // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 5. С. 504.
33. Зенкевич И.Г. Сравнительная характеристика условий однозначной хроматографической идентификации органических веществ // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 56. № 9. С. 915.
34. Babushok V.I., Linstrom P.J., Reed J.J., Zenkevich I.G., Brown R.L., Mallard W.G., Stein S.E. Development of a database of gas chromatographic retention properties of organic compounds // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1157. P. 414.
35. Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В., Драбкин А.Е., Неручев С.Г., Проскуряков В.А., Розенталь Д.А., Рудии М.Г., Сыроежко А.М. Химия нефти и газа: Учеб. Пособие для вузов. 3-е изд., доп. и испр. / Под ред. Проскурякова В.А., Драбкина А.Е. СПб: Химия, 1995. 448 с.
36. Левинтер М.Е., Ахметов С.А. Глубокая переработка нефти: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1992. 224 с.
37. Саханен А.Н. Переработка нефти. Термические и каталитические процессы производства моторных топлив / Пер. под ред. Г.М. Цигуро. Москва–Ленинград: Гостоптехиздат, 1947. 428 с.
38. Егоров В.Н., Василевкин Е.В., Апельинский А.В. Применение оксигенатов в моторных топливах для ДВС с искровыми зажиганием // Известия МГТУ “МАМИ”. Научный рецензируемый журнал. Серия 1. Наземные транспортные средства, энергетические установки и двигатели. М.: МГТУ “МАМИ”. № 1(15). 2013. Т. 1. С. 78.
39. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
40. Фульфонсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.