

УДК 543.544.45:543.8

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ И ОТНОШЕНИЙ СИГНАЛОВ ФОТОИОНИЗАЦИОННОГО И ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРОВ

Ю.С. Яшин, О.В. Напалкова, И.А. Ревельский, Б.И. Зирко, П.П. Вульх, И.Н. Глазков

*(кафедра аналитической химии)*

Статья посвящена изучению возможности увеличения достоверности идентификации компонентов сложных смесей углеводородов при использовании индексов удерживания и отношений сигналов фотоионизационного и пламенно-ионизационного детекторов. Создана база данных по отношениям сигналов этих детекторов для 140 углеводородов. Показана возможность увеличения достоверности идентификации компонентов сложных смесей углеводородов на примере модельных смесей и образцов бензинов при совместном использовании индексов удерживания и отношений сигналов двух детекторов.

От надежности идентификации компонентов сложных смесей при проведении газо-хроматографического анализа зависит достоверность получаемой количественной информации.

Для идентификации компонентов бензиновых фракций нефти используют индексы удерживания (ИУ), определяемые с помощью метода капиллярной газовой хроматографии (ГХ) [1 – 4]. В ряде случаев идентификацию проводят, используя либо хромато-масс-спектрометрию, либо сочетание капиллярной ГХ и ИК-спектрометрии с Фурье-преобразованием. Однако эти методы по причине их дороговизны и сложности интерпретации данных для неизвестных компонентов используют реже, чем капиллярную ГХ.

В последнее время для анализа бензиновых фракций нефти используют рекомендуемый ASTM метод PIONA [5]. В соответствии с этим методом проводят калибровку системы по известной смеси и корректировку базы данных по ИУ. Далее образец анализируют и проводят идентификацию его компонентов путем сравнения экспериментально полученных ИУ с ИУ из базы данных. Недостатком данного метода является то, что некоторое количество компонентов (до 10%) не идентифицируется либо по причине отсутствия данного соединения в базе данных, либо из-за несовпадения экспериментально определяемого ИУ<sub>э</sub> с ИУ<sub>бд</sub>. В результате снижается точность количественного определения индивидуального и группового составов смеси.

Обзор литературы показал, что отношения сигналов селективного фотоионизационного (ФИД) и универсального пламенно-ионизационного (ПИД) детекто-

ров могут быть использованы в качестве критерия для идентификации сложных смесей углеводородов [6 – 10]. Их использование наряду с ИУ для идентификации компонентов может повысить надежность определения индивидуального и группового углеводородного составов бензиновых фракций нефти. Однако отношения сигналов ФИД/ПИД определены для сравнительно небольшого круга углеводородов, содержащихся в нефтепродуктах, кроме того, нет единой базы данных по отношениям сигналов при использовании ФИД с лампами различной энергии.

Целью настоящей работы явилось изучение возможности увеличения достоверности идентификации компонентов сложных смесей углеводородов при использовании ИУ и отношений сигналов двух детекторов (ФИД с лампами различной энергии и ПИД), создание базы данных по отношениям сигналов двух детекторов для большого числа углеводородов различных классов (парафинов, изопарафинов, олефинов, нафтенов и аренов).

### Экспериментальная часть

Работу проводили на капиллярном газовом хроматографе "Mega-2" (Fisons Ins.) с пламенно-ионизационным детектором "FID-80" (Fisons Ins.) и двумя фотоионизационными детекторами: "PID-80" (Carlo Erba, Italy) (УФ-лампа с энергией излучения 10.6 эВ) и ФИД, разработанным и изготовленным в нашей лаборатории (УФ-лампы с энергией излучения 10.2 и 11.7 эВ). Использовали кварцевую капиллярную колонку 100 м × 0.25 мм с фазой SE-30, 0.2 мкм

(*Chrompack, USA*). Скорость потока газа-носителя (гелия) через колонку составляла 1 мл/мин.

В качестве стандартных смесей для получения отношений сигналов ФИД/ПИД использовали набор смесей парафинов (11)\*, изопарафинов (32)\*, олефинов (25)\*, нафтенов (27)\* и аренов (36)\*, а также смесь углеводородов, содержащую 144 соединения различных классов (*Alphagaz, USA*). Для определения основных характеристик детекторов готовили растворы декана в гексане и бензола в гептане путем последовательного разбавления исходного раствора с концентрацией  $2 \cdot 10^{-5}$  г/мл. Исходные растворы готовили растворением навески анализируемого вещества в соответствующем растворителе.

Ввод проб проводили в режиме деления потока газа-носителя на входе в колонку в соотношении 1:200, объем пробы составлял 0.2 – 1 мкл. Температура ПИД и ФИД собственной конструкции составляла 200°, инжектора и фотоионизационного детектора "PID-80" – 250°.

Определение характеристик удерживания анализируемых соединений и оптимизацию работы ФИД проводили в режиме программирования температуры. Разделение смесей углеводородов проводили с использованием температурной программы: изотерма 35° (в течение 14 мин), нагрев со скоростью 1.1 град/мин до 60°, изотерма 60° (в течение 19 мин), нагрев со скоростью 2.0 град/мин до 250°, изотерма 250° (в течение 10 мин).

Регистрацию хроматограмм проводили одновременно для двух детекторов. ПИД и фотоионизационный детектор "PID-80" были установлены последовательно. ПИД и ФИД собственной конструкции были установлены параллельно. Хроматограммы смесей углеводородов регистрировали в оптимальных режимах работы детекторов с использованием системы сбора и обработки хроматографических данных *ChromCard*. Идентификацию компонентов анализируемого образца смеси углеводородов, расчет ИУ и содержания компонентов проводили с использованием программного пакета PIONA. База данных PIONA содержит данные (ИУ, молекулярные массы, температуры кипения, коэффициенты чувствительности ПИД) для 550 углеводородов различных классов.

### Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы провели оптимизацию работы ФИД собственной конструкции. Чувствительность детектора изучали в зависимости от скорости потока вспомогательного газа (гелия) и интенсивности излучения лампы. Оптимизацию параметров ФИД проводили, используя растворы декана в гексане (так как ФИД имеет наименьшую чувствительность к пара-

финам) и бензола в гептане (так как характеристики ФИД принято определять по бензолу) при концентрациях  $2 \cdot 10^{-9}$  –  $2 \cdot 10^{-5}$  г/мл. Выбирали оптимальные условия детектирования для ФИД: скорость потока вспомогательного газа, обеспечивающую минимальное размывание хроматографического пика (30 мл/мин), и оптимальную интенсивность излучения лампы ФИД. Расчет отношений сигналов проводили для следующих комбинаций детекторов: 1) с использованием фотоионизационного детектора собственной конструкции (ФИД-10.2/ПИД, ФИД-11.7/ПИД, ФИД-10.2/ФИД-11.7), 2) с использованием фотоионизационного детектора "PID-80" (ФИД-10.6/ПИД). Для расчета отношений сигналов использовали площади и высоты пиков компонентов. Полученные отношения сигналов нормировали к бензолу путем деления отношения сигналов для данного компонента на отношение сигналов для бензола. Значения отношений сигналов двух детекторов, рассчитанные по высотам пиков и нормированные к бензолу, ИУ и потенциалы ионизации для углеводородов пяти классов использовали для создания базы данных по отношениям сигналов.

Воспроизводимость отношений сигналов, рассчитанных по высотам пиков, лучше (относительное стандартное отклонение составило около 0.04), чем отношений сигналов, рассчитанных по площадям пиков (относительное стандартное отклонение составило около 0.08). Это объясняется частичным перекрытием пиков некоторых компонентов, в результате чего оценка сигнала по площади происходит с большей погрешностью, чем по высоте. Поэтому в дальнейших расчетах использовали только отношения сигналов двух детекторов, рассчитанные по высотам пиков.

Разброс значений отношений сигналов двух детекторов внутри одного класса объясняется тем, что к одному классу отнесены соединения, сильно различающиеся по своей структуре. Из литературных данных известно, что чувствительность ФИД, а следовательно и отношения сигналов ФИД/ПИД (чувствительность ПИД мало зависит от структуры углеводородов и пропорциональна числу атомов углерода), зависят от многих параметров. К этим параметрам относятся структура молекулы, потенциал и сечение ионизации молекулы, подвижность образующегося в результате ионизации иона молекулы анализируемого соединения. Эти зависимости носят довольно сложный характер. Отношения сигналов ФИД-10.2/ПИД, ФИД-10.6/ПИД и ФИД-11.7/ПИД для *n*- и изопарафинов, а также нафтенов растут с увеличением числа атомов углерода молекулы в пределах гомологических рядов. Это связано с уменьшением потенциала ионизации молекулы с ростом углеродной цепи. В то же время для олефинов и аренов отношения сигналов ФИД-10.2/ПИД и

\*В скобках указано количество соединений.

Таблица 1

Зависимость значений отношений сигналов двух детекторов от индексов удерживания для углеводородов различных классов

Комбинация детекторов	Класс углеводородов	Интервал индексов удерживания			
		400 – 600	600 – 800	800 – 1000	1000 – 1200
		отношение сигналов двух детекторов			
ФИД-10.2/ПИД	парафины	0.02–0.03	0.03–0.11	0.11–0.22	0.22–0.32
	изопарафины	0.06–0.08	0.06–0.34	0.17–0.50	–
	олефины	0.56–1.02	0.66–0.85	0.67–0.83	–
	нафтены	–	0.03–0.59	0.19–0.82	–
	арены	–	1.00–1.04	0.91–1.72	0.71–1.46
ФИД-10.6/ПИД	парафины	0.06–0.11	0.16–0.21	0.25–0.30	0.34–0.38
	изопарафины	0.16–0.19	0.18–0.32	0.29–0.56	–
	олефины	0.47–0.97	0.50–0.66	0.54–0.62	–
	нафтены	–	0.12–0.61	0.29–0.71	–
	арены	–	0.96–1.00	0.74–1.27	0.75–1.03
ФИД-11.7/ПИД	парафины	0.14–0.19	0.25–0.37	0.40–0.45	0.48–0.52
	изопарафины	0.16–0.25	0.29–0.70	0.48–0.86	–
	олефины	0.30–1.17	0.70–1.17	0.54–1.04	–
	нафтены	–	0.30–0.78	0.44–0.93	–
	арены	–	1.00–1.11	0.93–1.80	0.90–2.14

ФИД-10.6/ПИД практически не зависят от длины углеводородной цепи. При увеличении энергии фотонов наблюдается некоторое увеличение отношений сигналов ФИД-11.7/ПИД для олефинов и аренов с ростом числа атомов углерода в молекуле соединения.

Если разбить весь диапазон ИУ анализируемых соединений (400 – 1200 единиц ИУ) на интервалы по 200 единиц ИУ, то в этих интервалах значения отношений сигналов ФИД-10.2/ПИД и ФИД-10.6/ПИД для таких углеводородов как парафины и арены практически не перекрываются (табл. 1). Аналогичное заключение справедливо для изопарафинов, олефинов и нафтенов в диапазонах ИУ 400–600 и 600–800. Отношения сигналов ФИД-10.2/ПИД и ФИД-10.6/ПИД, полученные с использованием разных детекторов (отношения сигналов ФИД-10.2/ПИД получены с использованием ФИД собственной конструкции, а отношения сигналов ФИД-10.6/ПИД – с использованием “PID-80”), хорошо согласуются между собой. Селективность ФИД-10.2 и ФИД-10.6 к углеводородам различных классов обеспечивается за счет относительно низкой энергии УФ-излучения ламп детекторов. Отношения сигналов ФИД-11.7/ПИД менее отличны

для углеводородов различных классов, чем отношения сигналов ФИД-10.2/ПИД и ФИД-10.6/ПИД. Примерно одинаковая чувствительность ФИД-11.7 ко всем углеводородам объясняется высокой энергией УФ-излучения лампы, при использовании такой лампы вероятность ионизации мало зависит от потенциала ионизации и структуры молекулы ионизируемого соединения. Примерно одинаковая чувствительность ФИД-11.7 к углеводородам различных классов дает возможность использования ФИД-11.7 как универсального детектора вместо ПИД.

С целью демонстрации увеличения достоверности идентификации компонентов сложных смесей углеводородов при совместном использовании полученных нами отношений сигналов детекторов ФИД/ПИД по сравнению с идентификацией, проводимой при использовании только ИУ (PIONA), провели анализ смеси известного состава, содержащей 144 углеводорода, принадлежащих к различным классам, как неизвестной смеси (*Alphagaz, USA*). Для компонентов калибровочной смеси рассчитали отношения сигналов ФИД/ПИД. При использовании в качестве критериев идентификации ИУ и отношений сигналов двух детекторов для

изученной смеси обеспечена 100%-я достоверность идентификации, в то время как при использовании общепринятой методологии, основанной только на определении ИУ, не было идентифицировано (или было идентифицировано неправильно) 9 соединений, т.е. около 7% всех компонентов смеси.

Анализ этой же 144-компонентной калибровочной смеси показал, что для соединений различных классов с близкими значениями ИУ (разница 0.5 – 2 единицы ИУ) отношения сигналов ФИД-10.2/ПИД различаются значимо. Отношения сигналов ФИД-11.7/ПИД отличаются в меньшей степени, что связано с низкой селективностью лампы с энергией УФ-излучения 11.7 эВ. Примеры таких соединений приведены в табл. 2. Таким образом, полученные нами данные по отношениям сигналов ФИД с лампами различной энергии и ПИД можно использовать для увеличения достоверности идентификации компонентов сложных смесей углеводородов в случае, когда идентификация по методу PIONA не дает результатов.

С целью дополнительного сопоставления общепринятого подхода идентификации, основанного на ИУ, и развитого нами, провели ГХ анализ образца бензина каталитического крекинга (г. Нижнекамск). Для компонентов образца бензина рассчитали отношения сигналов

Таблица 2  
Отношения сигналов ФИД-10.2/ПИД и ФИД-11.7/ПИД для углеводородов с близкими индексами удерживания

Углеводород	Индекс удерживания	Отношение сигналов двух детекторов	
		ФИД-10.2/ПИД	ФИД-11.7/ПИД
<i>t</i> -Гептен-3	698.4	0.74	0.95
Гептан	700.0	0.06	0.37
Октен-1	789.3	0.56	0.70
1,1-Метилэтилциклопентан	791.4	0.28	0.78
1,1,4-Триметилциклогексан	840.8	0.49	0.75
2,5-Диметилгептан	841.3	0.34	0.71
Этилбензол	852.3	0.99	1.12
1,2,4-Триметилциклогексан	855.1	0.63	0.98
1-Метил-2-этилбензол	970.5	0.97	1.00
2-Метилнонан	971.7	0.32	0.58
<i>втор.</i> -Бутилбензол	998.1	1.08	1.21
Декан	1000.0	0.22	0.50

двух детекторов. По методу PIONA идентифицировано около 100 компонентов, не идентифицировано 13 пиков с общим содержанием несколько весовых процентов.

В бензине каталитического крекинга в большой концентрации (порядка 30 мас.%) обычно содержится толуол. Однако PIONA идентифицировала пик толуола как 2, 3, 3-триметилпентан (ИУ = 757.2). Так как толуол содержался в бензине в большой концентрации, то при хроматографическом анализе образца бензина имела место перегрузка капиллярной колонки, в результате чего центр симметрии пика сместился в сторону больших времен удерживания. В этом случае вычисленный ИУ компонента отличался от истинного на 1 – 2 единицы, поэтому его идентификация была ошибочной. Использование отношений сигналов двух детекторов, полученных для этого пика этого компонента, позволило отнести его к ароматическим углеводородам и идентифицировать как толуол (ИУ = 756.3).

Полученные отношения сигналов ФИД/ПИД для компонентов образца бензина дали возможность отнести не идентифицированные с помощью PIONA соединения к определенному классу углеводородов и провести достоверную идентификацию, используя в качестве критериев идентификации ИУ и отношения сигналов двух детекторов.

Таким образом, в результате проведенного исследования была проведена оптимизация работы ФИД собственной конструкции и изучена зависимость его чувствительности от параметров эксперимента, создана база данных по отношениям сигналов ФИД/ПИД для 140 углеводородов пяти классов, таких как парафины, изопарафины, олефины, нафтены, арены, и показана возможность увеличения достоверности идентификации компонентов сложных смесей углеводородов, таких как модельные смеси и образцы бензинов, при совместном использовании ИУ и отношений сигналов двух детекторов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.М., Солодова Н.Л. Химия нефти. Л., 1990. С. 120.
2. Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. Химия нефти и газа. Л., 1989. С. 67.
3. Колесникова Л.П. Газовая хроматография в исследованиях природных газов, нефтей и конденсатов. М., 1972. С. 73.
4. Вигдергауз М.С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М., 1973.
5. PIONA. Instruction Manual.
6. Будович В.Л., Шляхов А.Ф. // Усп. Хим. 1989. 58. №8. С. 1354.
7. Шляхов А.Ф. // Заб. Лаборат. 1989. 55. №2. С. 1.
8. Driscoll J.N., Ford J., Jaramillo L.F. // J. Chromatogr. 1978. 158. P. 171.
9. Полотнюк В.О., Ревельский И.А., Леонтьева С.А. // ЖАХ. 1984. 39. №3. С.529.
10. Полотнюк В.О., Ревельский И.А., Гринберг А.А. // ЖАХ. 1985. 40. №3. С. 511.