

54
A 88

с.к.о.и

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

О. И. ДОШЛОВ

"РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ МАЛОЛИНЕЙНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ"

0.82. Химия нефти и нефтехимический синтез.

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1968 г.

44

С. СК

Работа выполнена в лаборатории физических методов исследования Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке нефти (ВНИИ НП).

Научный руководитель: кандидат химических наук
А.А.Полякова.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
О.С.Чиков, доктор физико-математических наук, профессор
Л.Л.Декабрун.


Ведущее научно-исследовательское учреждение -
Институт нефтехимического синтеза АН СССР.

Автореферат разослан " 4 " апреля 1968 г.

Защита диссертации состоится " " в мае 1968г.
на заседании Ученого Совета по адресу: г.Москва, В-386,
Ленинский проспект, 47, Институт органической химии
АН СССР им.Н.Д.Зелинского.

После публикации объявления в газете с диссертацией
можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии
АН СССР им.Н.Д.Зелинского.

Ученый секретарь: кандидат
химических наук

 /Леви Г.И./

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Казахской ССР

54
А 88

Определение состава и строения ароматических углеводородов в сложных многокомпонентных смесях является достаточно сложной проблемой. Ее решение осуществляется комплексным использованием химических, физико-химических и физических методов, среди которых одно из основных мест принадлежит масс-спектрометрии.

Для анализа ароматических углеводородов с успехом может быть применен масс-спектрометрический метод ионизации молекул углеводородов электронами низких энергий. При этом, масс-спектр сложной многокомпонентной смеси значительно упрощается: такие компоненты смеси как парадиновые и нафтадиновые углеводороды оказываются в этих условиях как бы "прозрачными" к электронному пучку, и ионизации без диссоциации подвергаются только молекулы углеводородов, содержащих крайние связи; анализ спектра осуществляется по пикам ионов $C_nH_{2n+2}^+$ и обеспечивает установление распределения углеводородов по молекулярным весам согласно "M" и определение групп углеводородов согласно "Z". Необходимость учета взаимных наложений масс-спектров компонентов смеси и, следовательно, решения систем линейных уравнений, присущая обычным методам масс-спектрометрии, исключается.

Однако при ионизации молекул электронами низких энергий возникает ряд экспериментальных трудностей: одна из них - малая интенсивность ионных токов. Вторая - связана с работой в той области, где изменение интенсивности ионного тока в зависимости от энергии ионизирующих электронов происходит очень резко, и небольшие колебания в работе ионного источника вызывают относительно большие изменения величины ионного тока.

ИЗДАНИЕ

1968

1968

Третья проблема - выбор условий, обеспечивающих селективность ионизации алифатических и ароматических углеводородов без их заметной диссоциации. Четвертая - связана с получением калибровочных коэффициентов, необходимых для определения концентрации углеводородных групп и содержания гомологов каждого типа.

Возможные пути решения этих проблем, описанные в нескольких работах, не являются общими и не могут быть использованы при работе на статических приборах типа МХ-13СВ; к недостаткам упомянутых ранее методов следует также отнести необходимость измерения микроколичества анализируемого образца для определения концентрации в нем ненасыщенных углеводородов. Это условие вносит дополнительные ошибки в процедуру анализа.

В связи с этим, разработке методов анализа предшествовала, с одной стороны, модификация прибора и создание схемы измерения полного ионного тока, с другой, - рассмотрение масс-спектров индивидуальных ароматических углеводородов, положенное в основу метода определения ароматических углеводородов в смеси с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами.

Материал диссертации изложен в 4 главах.

В главе I представлен обзор методов анализа нефтяных фракций с использованием малолинейчатой масс-спектрометрии.

Во II главе изложена разработанная нами схема для измерения полного ионного тока при разных энергиях ионизирующих электронов, обеспечивающая получение достаточно воспроизводимых и стабильных результатов.

Глава 3 посвящена исследованию масс-спектров ароматических углеводородов: нафталинов, дифенилов, фенантронов, пиренов, хризенов и их гомологов, необходимых для разработки методов анализа.

В главе IV изложены: 1) метод определения суммарного содержания ароматических углеводородов в нефтяных фракциях с температурой кипения до 500°C без их предварительного разделения на насыщенную и ароматическую часть; 2) метод установления распределения ароматических углеводородов по молекулярным весам; 3) метод определения типов ароматических углеводородов с эмпирическими формулами от $C_{11}H_{2n-6}$ до $C_{14}H_{2n-24}$.

Разработка инструментальных приемов для получения стабильных и воспроизводимых измерений в области низких энергий ионизирующих электронов

При разработке новых аналитических методов одной из основных проблем является стабильность и воспроизводимость измерений. Эта проблема становится особенно существенной в масс-спектрометрии, использующей низкие энергии ионизирующих электронов. Проведенные нами исследования показали, что проблема стабильности и воспроизводимости измерений может быть успешно решена, если интенсивность пиков в масс-спектре отнести к полному ионному току. Вместе с тем, возможность измерения полного ионного тока при разных энергиях открывает дополнительные аналитические возможности.

На большинстве аналитических масс-спектрометров, выпускаемых зарубежными фирмами, полный ионный ток обычно измеряется при постоянной энергии электронов с помощью выталки-

вашего электрода, на который в момент измерения подается отрицательный потенциал по отношению к ионизационной камере. На отечественных масс-спектрометрах вообще отсутствует устройство для измерения полного ионного тока.

Разработанная нами оригинальная схема предусматривает измерение полного ионного тока в широком диапазоне энергий ионизирующих электронов на апертурной линзе, изолированной от "земли" (рис.1).

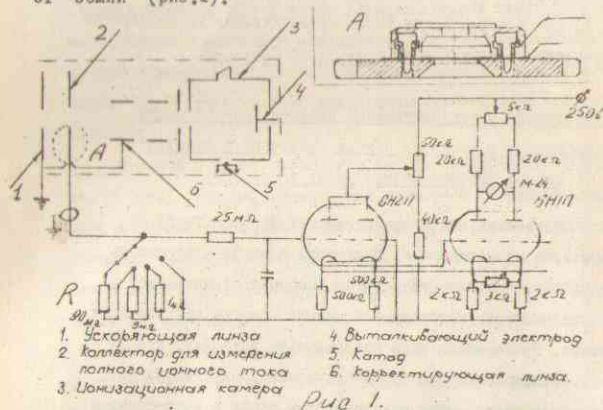


рис. 1.

В момент измерения полного ионного тока корректирующий электрод, имеющий потенциал +900 в, отклоняет ионный луч на апертурную диафрагму, с которой ток стекает через высокоомное сопротивление (100 мом). Создаваемая разность потенциалов усиливается двухкаскадным балансным усилителем постоянного тока, собранным на двойных триодах 6Н2П и 6Н1П. Питание схемы осуществляется от двухполупериодного стабилизированного выпрямителя (напряжение +250 в, ток 20 ма). На выходе усилителя

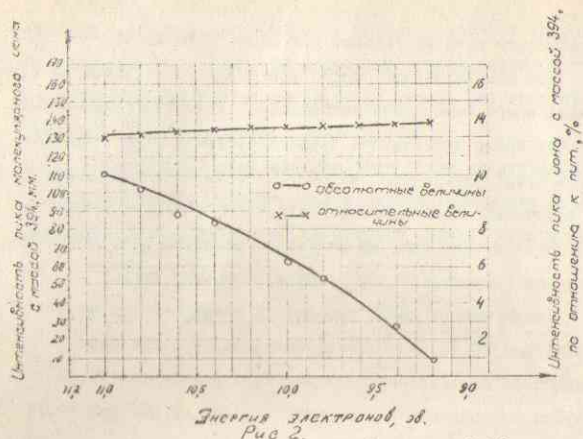
постоянного тока установлен микроамперметр М-24.

При использовании апертурной диафрагмы в качестве приемника ионов измеряется максимальная величина ионного тока, так как после прохождения через апертурную линзу интенсивность пучка уменьшается на 60-70%. Испытания модифицированного источника ионов показали, что конструктивные изменения, внесенные в источник, не нарушили геометрии источника и не ухудшили фокусировку образующегося ионного пучка.

Схема обеспечивала линейность измерений при энергиях электронов 10-50 эв в широком диапазоне давлений. Отклонения от линейной зависимости при введении $25 \cdot 10^{-8}$ мл толуола составляли 3,5% и увеличивались до 20% при $40 \cdot 10^{-8}$ мл. Воспроизводимость измерений полного ионного тока при энергиях электронов 11-12 эв. в течение 1 дня составила, в среднем, 2,3%, а в течение 15 дней 4-8% отн.

Применение схемы измерения полного ионного тока в значительной степени позволило решить проблему стабильности и воспроизводимости масс-спектров. Графики, приведенные на рис.2, иллюстрируют влияние энергии ионизирующих электронов на абсолютное и относительное изменение интенсивности пика молекулярного иона с массой 394 в масс-спектре алкилнафталинов.

При изменении энергии электронов от 11,6 до 9,2 эв., т.е. на 18%, абсолютное значение интенсивности уменьшается в 11 раз. Изменение энергии на 0,2 эв (от 9,4 до 9,2 эв) вызывает изменение высоты пика на 65%. Если высоту пика выразить в процентах от полного ионного тока, т.е. изменение в



всем диапазоне рассмотренных энергий составит 8,1%, а при уменьшении от 9,4 до 9,2 эв — всего 2,1% отн.

Исследование масс-спектров индивидуальных соединений

Исследование масс-спектров 48 индивидуальных ароматических углеводородов, в том числе 12 впервые полученных масс-спектров, позволило восполнить пробел в отношении данных о полициклических ароматических углеводородах и установить общие закономерности процессов взаимодействия с ионизирующими электронами молекул ароматических углеводородов с эмпирическими формулами от $C_{11}H_{2n-6}$ до $C_{17}H_{2n-24}$.

Влияние количества ароматических ядер на распределение интенсивности в масс-спектре особенно четко проявляется для первых членов гомологического ряда. Молекулы бензола, азулена, нафталина, фенантрена, антрацена, пирена, хризена легко ионизуются и об-

ладают сравнительно низкими потенциалами ионизации. Нагревание в молекуле ароматических циклов приводит к некоторому снижению его значения: от 9,24 эв у бензола до 8,0 у хризена.

При увеличении энергии ионизирующих электронов до 50–70 эв проявляются процессы распада молекулярных ионов ароматических соединений, однако, их пики, как правило, остаются максимальными: в спектре их интенсивность составляет 80–48% от полного ионного тока. Стабильность полициклических углеводородов к электронному удару связана с количеством циклов в молекуле, и имеет тенденцию к росту с увеличением количества колец: от 33% у бензола до 48% у хризена.

Введение в ядро алкильных заместителей делает молекулу менее устойчивой: так, например, для монозамещенных алкилнфталинов по мере увеличения молекулярного веса стабильность к электронному удару снижается от 29,5% у 1- и 2-метилнафталинов до 18% у ундецилнфталина; для дизамещенных алкилнфталинов она составляет 11–18%.

Для гомологов фенантрена при 50 эв стабильность к электронному удару снижается от 42,6% у фенантрена до 6,1% у нонил нантрена. При снижении энергии электронов до 15 эв доля молекулярных ионов в полном ионном токе возрастает в случае фенантрена до 96%, этилфенантрена — до 71,1%, бутилфенантрена — только до 29,1%.

Исследование нами ароматические углеводороды с неконденсированными ядрами типа дифенила также характеризуются значительной устойчивостью к электронному удару: количество молекулярных ионов составляет 36,1% от полного ионного тока.

При увеличении длины алкильной цепочки между фенильными ядрами наблюдается закономерное снижение устойчивости к электронному удару - до 7,1% у дифенилпропана. Для ненасыщенных аналогов дифенилэтана-дифенилэтилена и дифенилацетилена характерно резкое возрастание устойчивости молекул к электронному удару при увеличении степени ненасыщенности.

Общим для всех полициклических ароматических углеводородов является распад C-C-связи, расположенной в β -положении к ароматическому ядру. Для фенантрена и его гомологов типично также отщепление водорода, либо двух групп СН, вероятно, в виде ацетиленя.

Дифенил и его гомологи при диссоциативной ионизации отщепляют водород и фенильный радикал, обуславливающие появление наиболее интенсивных пиков в масс-спектре, отвечающих ионам $(C_{13}H_{11})^+$, $(C_{13}H_9)^+$ и $(C_7H_7)^+$.

Распад молекулярных ионов ненасыщенных аналогов дифенила приводит преимущественно к ионам $(C_{12}H_x)^+$, по-видимому, процесс их образования описывается следующим уравнением:



Особенностью диссоциативной ионизации молекул ароматических углеводородов является наличие заметной разницы между потенциалами ионизации молекул и потенциалом появления наиболее распространенных осколочных ионов. Для парафиновых и олефиновых углеводородов эта разница составляет в среднем 1-2 эв, для ароматических углеводородов эта величина становится еще более значительной и достигает 8 эв для полициклических ароматических углеводородов.

Другой общей особенностью масс-спектров ароматических углеводородов является присутствие в них "псевдомолекулярных ионов", образование которых связано с миграцией водорода.

В масс-спектрах алкилнафталинов количество перегруппировочных ионов с массой 142 для монозамещенных составляет 7-8% от полного ионного тока и с массой 128, 156, 198 для дизамещенных - с интенсивностью 5-6% от полного ионного тока. В масс-спектрах алкилфенантронов количество "перегруппировочных" ионов достигает, например, у 9-нонилфенантрена 13% от полного ионного тока. Накопление ароматических циклов в молекуле и увеличение длины алкильных цепей стимулирует вероятность протекания перегруппировочных процессов. Нами было исследовано влияние энергии ионизирующих электронов на вероятность образования "псевдомолекулярных ионов" в масс-спектрах алкилнафталинов и дифенилов, позволившее определить эффективные значения ионизирующего напряжения, при котором влияние пиков этих ионов становится минимальным.

Разработка методов исследования ароматических углеводородов с применением электронов низких энергий

Исследование масс-спектров индивидуальных ароматических углеводородов, позволившее выявить основные закономерности в их масс-спектрах, а также описанные выше усовершенствования масс-спектрометра были положены в основу разработки методов анализа сложных смесей ароматических углеводородов.

Работа проводилась на масс-спектрометре МХ-1303 с модифицированной системой записи масс-спектров, устройством для измерения полного ионного тока при следующих условиях: ускоряющем напряжении 2 кВ, токе эмиссии катода 0,9-1,5 ионизирующих напряжениях 50 эв. и 10-12 эв. Путем многократных съемок масс-спектров был установлен оптимальный температурный режим ионного источника и системы напуска - 275°C, который обеспечивал воспроизводимость измерений в среднем 1,5% отн.

1) Определение суммарного содержания ароматических углеводородов в нефтяных фракциях путем измерения полного ионного тока при разных энергиях электронов.

До настоящего времени определение содержания ароматических углеводородов в высококипящих нефтяных фракциях осуществлялось методом адсорбционного разделения; ни один из существующих методов оптической и масс-спектроскопии не обеспечивал возможности определения концентрации ароматических углеводородов в смеси с другими типами углеводородов.

Эта задача была решена на основе впервые использованного отношения полных ионных токов (ПИТ) при 11 и 50 эв. как функции концентрации ароматических углеводородов в смеси. Было установлено, что в широком диапазоне концентраций и для индивидуальных алкилбензолов зависимость носит линейный характер.

Исследование влияния энергии ионизирующих электронов на величину полного ионного тока, образуемого образцами, состоящими из ароматических и насыщенных углеводородов, выделенных из нефтяных фракций, выкипающих от 250 до 400°C,

показало, что и в этом случае отношение ПИТ, измеренных при энергиях 10-11 эв и 50 эв при концентрациях ароматических углеводородов 0,5-99% также является линейной функцией концентрации ароматических углеводородов.

Для получения воспроизводимых результатов перед началом аналитической работы определялось отношение полных ионных токов для эталонного образца и устанавливалось эффективное значение энергии ионизирующих электронов, обеспечивающее постоянное значение этой величины.

Были проанализированы искусственные смеси, составленные из углеводородов различных типов, выделенных из нефтяных фракций, выкипающих в пределах температур 250-400°C. Концентрация ароматических углеводородов в смеси варьировалась от 1,0 до 86% вес. Результаты анализа, приведенные в таблице I, свидетельствуют о хорошем совпадении заданных и экспериментально полученных величин: средняя ошибка определения составляла 3,4% отн.

Таблица I

Результаты анализа искусственных смесей фр. 250-275, 300-350 и 350-400°C анастасьевской нефти

Содержание ароматических углеводородов в смеси, % вес.		Ошибка определения, %	
задано	определено	относит.	абсолютн.
1,5	1,5	-	-
3,7	3,85	4,8	0,15
11,0	10,9	0,1	0,1
17,9	17,8	1,3	0,1
21,1	28,1	2,5	0,7
25,0	27,0	7,3	2,0
40,0	39,6	1,0	0,4
50,5	51,0	1,1	0,5
70,0	70,8	1,1	0,8
86,0	84,0	2,6	2,0

2) Установление распределения по молекулярным весам ароматических углеводородов с эмпирическими формулами от $C_{11}H_{2n-6}$ до $C_{11}H_{2n-24}$

Для оценки содержания в смеси гомологов каждого типа углеводородов используются пики соответствующих молекулярных ионов; высота пика связана с концентрацией коэффициентом чувствительности.

Исследование масс-спектров индивидуальных углеводородов показало, что зависимость коэффициентов чувствительности от количества атомов углерода в молекуле носит экспоненциальный характер как при высоких (50 - 70 эв), так и при низких (10 - 12 эв) значениях энергии электронов.

В таблице 2 приведены средние значения коэффициентов чувствительности пиков молекулярных ионов в диапазоне молекулярных весов 300-400.

Таблица 2

Относительные величины коэффициентов чувствительности пиков молекулярных ионов различных типов ароматических углеводородов при близпороговых значениях энергий ионизирующих электронов

Z	В формуле $C_{11}H_{2n+Z}$	Типы соединений, алкильные производные	Среднее значение коэффициентов (произвольные единицы)	Максимальное отклонение от среднего значения, % отн.
-	6	бензола	14	$\pm 1,3$
-	12	нафталина	24,4	$\pm 1,1$
-	18	антрацена	35	$\pm 2,8$
-	22	пирена	47,4	$\pm 2,7$
-	24	хризена	61	$\pm 2,1$

Из данных таблицы следует, что максимальное отклонение от среднего значения не превышает $\pm 2,8\%$ отн. Поэтому в области сравнительно высоких молекулярных весов различиями в этих величинах можно пренебречь и оценку относительного содержания гомологов каждого типа проводить нормированием высот пиков соответствующих молекулярных ионов.

Убедительным доказательством правомерности сделанного допущения является сопоставление кривых распределения по молекулярным весам дифенилов и алкилнафталинов, построенных на основании масс-спектров при энергии электронов 11 эв, и данных хроматографического анализа, показывающее, что совпадение результатов является вполне удовлетворительным; расхождение не превышает 8% отн.

3) Определение типов ароматических углеводородов

Мерой концентрации углеводородов каждого типа является сумма высот пиков, отвечающих молекулярным ионам данного гомологического ряда. Таким способом могут быть идентифицированы и определены количественно в нефтяных фракциях все типы ароматических углеводородов от соединений с эмпирической формулой $C_{11}H_{2n-6}$ до соединений с эмпирической формулой $C_{11}H_{2n-24}$.

Рассмотрение данных таблицы 2 свидетельствует о том, что группы соединений различной степени водородной ненасыщенности обладают существенно различными коэффициентами чувствительности, являющимися функцией водородной ненасыщенности.

сти "Z", которая с хорошим приближением описывается пентерполюционной формулой. Нами было получено уравнение: $y = 0,00972Z^2 - 0,10824Z + 1,2974$. Применение этого уравнения обеспечивает возможность повышения точности анализа путем калибровки прибора по трем типам соединений и вычислению недостающих экспериментальных данных.

Для оценки чувствительности и точности метода малолинейчатой масс-спектрометрии в отношении определения типов ароматических углеводородов были исследованы образцы нефтяных фракций и продуктов их адсорбционного разделения.

В таблице 3 приведены результаты анализа исходной фракции (1) и ароматического концентрата (2) методом малолинейчатой масс-спектрометрии. Первые два образца представляли собой фракции, выкипающие в пределах 400-450°C, вторые - 450-490°C.

Из рассмотрения данных таблицы следует, что концентрации отдельных типов ароматических углеводородов, определяемых в исходном образце и ароматическом концентрате, характеризуются достаточно близкими величинами, независимо от температуры кипения образца; при этом чувствительность определения отдельных типов в смеси с парафиновыми и нефтяными углеводородами остается такой же, как при анализе концентратов. Среднее расхождение в определении типов углеводородов составляло 8-9% отн.

В таблице 4 приведены результаты анализа искусственных ароматических углеводородов, выделенных из фракций 250-300°C анастасьевской нефти с парафиновыми и нефтяными углеводородами.

Таблица 3

Результаты определения типов ароматических углеводородов в масляных фракциях.

Типы углеводородов	Образец 1		Образец 2		Образец 3		Образец 4	
	I	2	I	2	I	2	I	2
Алкилбензолы $C_{10}H_{20}$ -6	24,8	24,2	21,7	22,2	19,8	20,5	18,6	21,7
Инданы (тетралины $C_{12}H_{20}$ -8	12,2	13,2	15,8	17,1	15,5	14,7	15,3	17,5
Динафтенбензолы $C_{12}H_{20}$ -10	8,9	9,6	10,2	11,2	10,9	9,7	12,4	12,3
Алкилнафталины $C_{14}H_{20}$ -12	14,3	14,8	14,1	15,3	14,5	15,5	14,5	14,4
Дифенилы + аценафтены $C_{14}H_{20}$ -14	14,2	12,9	15,7	13,6	14,3	14,4	12,2	13,5
Флуорены + аценафтилены $C_{16}H_{20}$ -16	12,6	10,6	11,5	9,9	12,7	13,4	10,2	10,3
Фенилтрены + антрацены $C_{18}H_{20}$ -18	10,9	11,6	10,0	8,6	12,4	11,8	10,2	10,0
Пирены, $C_{20}H_{20}$ -22	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2

рода. Содержание ароматических углеводородов варьировалось от 21,1% до 80,2%; концентрат (100% ароматических углеводородов) исследовался также методом осколочных ионов при энергии ионизирующих электронов 50 эв.

Таблица 4

Результаты определения типов ароматических углеводородов во фракциях 250-3000С анастасьевской нефти (% вес.) при II эв.

Типы углеводородов	Эмпирическая формула	Образец	Образец	Образец	Образец	Метод осколочных ионов, 50 эв.
		I	2	3	4	
		Концентрация ароматических углеводородов, % вес.				
		2I, I	47, 4	80, 2	100, 0	
Алкилбензолы	$C_{11}H_{2n-6}$	4,6	4,3	4,0	4,9	5,5
Алкилциканы + тетралины	$C_{11}H_{2n-8}$	7,5	6,7	6,9	7,1	6,6
Динадтенбензолы	$C_{11}H_{2n-10}$	10,0	11,1	10,5	10,2	9,8
Алкилнафталины	$C_{11}H_{2n-12}$	57,5	52,1	56,1	53,2	49,8
Аценафтены + дифенилы	$C_{11}H_{2n-14}$	14,7	15,1	14,1	14,9	13,3
Флуорены + аценафтилены	$C_{11}H_{2n-16}$	4,2	5,4	5,0	6,3	7,2
Фенантрены + антрацены	$C_{11}H_{2n-18}$	1,9	2,6	2,0	1,8	2,8
Пирены	$C_{11}H_{2n-22}$	1,4	1,8	1,1	1,2	2,2
Хризены	$C_{11}H_{2n-24}$	0,7	0,9	0,4	0,3	2,4

Из сопоставления результатов следует, что определение типов ароматических углеводородов в смеси с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами не уступает по точности их определению в концентратах. В среднем расхождение составляет 7%.

Аналогичная картина наблюдалась и при исследовании смесей, составленных на базе фракции анастасьевской нефти, выкипающей в пределах 400-450°C. Среднее расхождение в определении составляло 5%.

Надежность результатов, получаемых методом малолинейчатой масс-спектрометрии, проверялась также путем сопоставления с данными ультрафиолетовой спектроскопии (табл.5).

Таблица 5

Результаты анализа фракций 400-450°C и 450-490°C нефти Усть-Балык: I. малолинейчатая масс-спектрометрия, 2. ультрафиолетовая спектроскопия.

Эмпирическая формула	Образец	Образец	Образец	Образец	Образец
	1	2	3	4	5
	I 2 400-450°C	I 2 400-450°C	I 2 450-490°C	I 2 450-490°C	I 2 450-490°C
$C_{11}H_{2n-6}$	22,0	28,3	23,6	22,3	22,4
$C_{11}H_{2n-8}$	16,5	13,6	17,6	15,4	16,8
	63,2	67,0	73,3	65,5	67,2
$C_{11}H_{2n-10}$	8,5	10,4	12,3	10,9	13,7
$C_{11}H_{2n-16}$	14,8	15,9	16,6	17,4	13,6
$C_{11}H_{2n-12}$	12,6	8,9	9,8	9,1	9,2
	21,8	20,4	19,1	19,0	20,8
$C_{11}H_{2n-14}$	9,8	9,5	10,7	11,9	11,2
$C_{11}H_{2n-18}$	15,8 15,0	13,4 12,6	9,3 8,6	13,0 15,0	13,1 11,7

Расхождение в определении производных бензола (в эту группу включены алкилбензолы и углеводороды, содержащие конденсированные бензольные и нафтачные циклы) составляет в среднем 7% отн. Для нафталина, фенантрена и их производных эта величина соответственно равна 6,5% и 8% отн.

Данные маломолекулярной масс-спектрометрии сопоставлялись также с результатами анализа газовой хроматографии по определению алкилнафталинов (табл.6).

Таблица 6

Результаты анализа концентратов нафталиновых углеводородов, выделенных из продуктов различного происхождения: 1. метод маломолекулярной масс-спектрометрии, 2. хроматография в сочетании с ультрафиолетовой спектроскопией

Типы углеводородов	Эмпирическая формула	Образец 1		Образец 2		Образец 3		Образец 4	
		I 2		I 2		I 2		I 2	
		I	2	I	2	I	2	I	2
Алкилбензолы	$C_{11}H_{2n-6}$	22,2		2,4		1,7		24,2	
Алкилинданы тетралины	$C_{11}H_{2n-8}$	8,9		6,8		5,7		13,4	
Динафтенбензолы	$C_{11}H_{2n-10}$	12,1		0,8		5,2		4,4	
Алкилнафталины	$C_{11}H_{2n-12}$	42,5	42,0	73,4	72,6	78,2	80,5	44,7	45,1
Дифенилы, аценафтены	$C_{11}H_{2n-14}$	8,1		8,2		5,1		11,9	
Аценафтены	$C_{11}H_{2n-16}$	6,6		11,8		2,4		2,0	
Фенантрены, антрацены	$C_{11}H_{2n-18}$	2,2		3,1		2,2		1,2	

В среднем расхождение между масс-спектрометрическими и хроматографическими данными не превышает 8%.

Таблица 7

Результаты полного исследования нейтральной фракции 450-490°C.

Суммарное содержание ароматических углеводородов	Типы углеводородов	Эмпирическая формула	Число углеводородных атомов в молекуле																	
			% отн.																	
			18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31				
20,1	$C_{11}H_{2n-6}$	-	-	0,26	0,54	0,58	0,70	0,95	1,62	1,80	1,85	3,90	3,80	2,75	1,67					
17,1	$C_{11}H_{2n-8}$	0,31	0,32	0,32	0,40	0,46	0,50	0,52	0,95	1,65	2,20	2,32	2,90	2,54	2,00					
10,5	$C_{11}H_{2n-10}$	0,20	0,23	0,30	0,32	0,39	0,41	0,58	0,70	0,83	0,96	1,44	1,20	1,10	1,00					
13,7	$C_{11}H_{2n-12}$	0,50	0,50	0,52	0,42	0,60	1,20	1,58	2,00	2,10	1,47	1,21	0,70	0,60	0,80					
15,7	$C_{11}H_{2n-14}$	0,30	0,30	0,35	0,58	0,70	0,85	1,06	1,25	1,60	1,80	1,85	1,70	1,60	1,21					
13,7	$C_{11}H_{2n-16}$	-	-	0,50	0,50	0,58	0,66	0,65	0,80	0,90	0,94	2,00	3,00	2,00	1,50					
7,4	$C_{11}H_{2n-18}$	-	-	0,75	0,85	0,40	0,40	0,45	0,5	0,59	0,70	0,70	1,34	0,70	0,60	0,8				
2,2	$C_{11}H_{2n-22}$	-	-	-	-	-	-	0,10	0,13	0,15	0,16	0,17	0,18	0,20	0,60	0,40				

В В О Д Н

1. Исследованы масс-спектры 48 индивидуальных полициклических ароматических углеводородов. Предложены механизмы диссоциативной ионизации их молекул. Выявлены коррелиции между строением их молекул и распределением интенсивностей в масс-спектрах при разных энергиях ионизирующих электронов, которые положены в основу методов определения ароматических углеводородов в смеси.

2. Разработана и смонтирована оригинальная схема измерения полного ионного тока при разных ионизирующих напряжениях, обеспечиваемая воспроизводимость измерений в среднем 4% отн., точность 1,0%, чувствительность 0,5% отн.

3. Разработан метод определения суммарного содержания ароматических углеводородов в высококипящих нефтяных фракциях путем измерения полного ионного тока при разных энергиях ионизирующих электронов. Точность - 5% отн., чувствительность - 0,8-1,0%, воспроизводимость - 3,4%. Продолжительность анализа 5-10 мин. Количество расходуемого образца 10-20 мг.

4. Разработан метод определения типов ароматических углеводородов с эмпирическими формулами от $C_{10}H_{12}$ до $C_{24}H_{24}$ в высококипящих нефтяных фракциях без их предварительного разделения.

Средняя ошибка при определении концентрации различных типов ароматических углеводородов составляет 6-8% отн.

Чувствительность метода 0,5-1%. Продолжительность анализа 2-2,5 часа. Количество расходуемого образца 15-30 мг.

5. Разработан метод установления распределения ароматических углеводородов каждого типа по молекулярным весам.

6. С помощью предложенных методов исследовано большое число технологических образцов.

Содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А., Довлов О.И., Скварченко В.Р., Левина Р.Я. Журнал органической химии, 1967, т.3, стр.608.
2. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А., Грандберг И.И., Довлов О.И., Хролова О.Р. Журнал органической химии, 1967, том 3, стр.836.
3. Матвеев Е.А., Полякова А.А., Довлов О.И., Хмельницкий Р.А. Авторское свидетельство № 204013 с приоритетом от 5 августа 1966г.. Бюллетень "Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки". № 21, стр.113, 1967 год.
4. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А., Довлов О.И., Лукищенко У.И. Тезисы докладов на II Всесоюзной конференции по исследованию строения и реакционной способности физическими методами, Фрунзе, 1966, стр.155.
5. Довлов О.И., Матвеев Е.А., Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Применение масс-спектрометрии в органической химии", Новосибирск, 1967, стр.182.
6. Довлов О.И., Полякова А.А., Хмельницкий Р.А., Золотарев Б.М. Тезисы докладов Всесоюзного съезда по физическим и физико-химическим методам анализа органических соединений,

Москва, 1967, стр.55.

Подп. в печать 27/III-68 г. № Т05200

ОКМР ЦМСС ИСУ РСФСР зак. 932, тир. 200