

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 30 – 35

INVESTIGATION OF COMPONENT COMPOSITION OF PETROLEUM BY GC-MS IN COMBINATION WITH PCA

V. E. Bernyan, M. M. Yelemesova, M. M. Sergazina, M. B. Alimzhanova

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: vladislav.bernyan@gmail.com

Keywords: petrol, gas chromatography, mass-spectrometry, principal component analysis.

Abstract. Every year consumption of motor gasoline increases. Using of large amount of petrol leads to negative influence on ecological environmental condition, which is connected with emissions formed with burning. Along with it, cases of gasoline adulterations were intensified, which means presence of toxic compounds. For identification of component composition of petrol and detection of toxic compounds it is necessary to apply modern instrumental methods of analysis.

In this research work we presented one of the most efficient and rapid methods of analysis such as gas chromatography with mass spectrometric detection. GC-MS in combination with method of principal component analysis (PCA) will allow to determine component composition of petroleum fast and accurately, and also to systemize and present obtained data in vivid form. This advantage will simplify analysis of obtained information.

УДК 543.631

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА БЕНЗИНА ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ (РСА)

В. Э. Бернян, М. М. Елемесова, М. М. Сергазина, М. Б. Алимжанова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: бензин, газовая хроматография, масс-спектрометрия, метод главных компонент.

Аннотация. С каждым годом наблюдается рост потребления автомобильного бензина. Использование большого количества бензина ведёт к отрицательному влиянию на экологическое состояние окружающей среды, что связано с выхлопными газами, образующимися при сгорании. Наряду с этим участились случаи фальсификации топлива, что подразумевает под собой наличие в бензине токсических компонентов. Для выявления компонентного состава бензина и обнаружения токсических веществ необходимо прибегать к современным инструментальным методам анализа.

В данной работе освещён один из эффективных и экспрессных методов анализа, как газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием. ГХ/МС в сочетании с методом главных компонент (МГК) позволяет быстро и точно определить компонентный состав бензина, а также систематизировать и представить в наглядной форме полученные данные, что упрощает анализ полученной информации.

Введение. В настоящее время автомобильные бензины являются основным видом топлива для двигателей внутреннего сгорания. Суммарное мировое потребление бензина исчисляется миллионами тонн. Использование такого большого количества бензина ведёт за собой образование широкого спектра токсичных загрязнителей, являющихся продуктами работы двигателей. Однако наряду с этим выхлопные газы могут содержать компоненты бензина, не подвергнувшиеся сгоранию.

Бензин является многокомпонентной системой, которая меняет свой состав в широком интервале соединений в зависимости от типа и сортности, потому его исследование представляет большой интерес. К тому же в последние годы участились случаи фальсификации бензина химическими веществами, попадание которых отрицательно влияет на экологическое состояние окружающей среды. Фальсификация топлив достигается различными путями, из которых популярными являются добавки толуола, бензола и присадок различного типа. Для их выявления прибегают к стандартным методикам определения состава бензина, которые проводятся с использованием методов рентгено-флуоресцентной спектроскопии [1], хроматографии [2-12], атомно-абсорбционной спектроскопии [13].

Основной проблемой в анализе бензинов является отсутствие методики, позволяющей определить компонентный состав бензина одним методом. Газовая хроматография – метод количественного и качественного анализа огромного спектра соединений [14-17]. Современные достижения в области создания гибридных методов на основе газовой хроматографии и масс-спектрометрии позволили значительно повысить информативность метода. Это даёт возможность использования данного метода анализа в контроле качества бензина с целью выявления фальсификата в условиях ужесточения требований к обеспечению качества. Ограничения применения метода ГХ/МС, как наиболее перспективного метода исследования бензина, обусловлены сложностью хроматограмм, получаемых в ходе анализа многокомпонентной системы характеризующихся огромным количеством пиков, так как метод позволяет разделять и идентифицировать все летучие и полуметучие компоненты бензина. Для анализа большого количества информации, полученной в ходе анализа бензина с помощью ГХ/МС, необходимо использование эффективных методов статистической обработки. В настоящее время среди методов статистической обработки наибольшей популярностью пользуется метод главных компонент [18-20]. Метод позволяет уменьшить размерность данных и представить их в наглядной форме, что даёт возможность использования его в систематизации большого объёма получаемых многомерных данных.

Таким образом, целью данного исследования является изучение компонентного состава бензина газовой хромато-масс-спектрометрией с применением метода главных компонент.

Методы исследования

Объектами исследования являлись образцы бензина, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Образцы бензина

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Торговая марка	КазМунайГаз			Sinooil		RKoil		Лукойл	
Сорт	АИ – 92	АИ – 95	АИ – 98	АИ – 93	АИ – 97	АИ – 92	АИ – 95	АИ – 92	АИ – 95

Образцы объёмом 1,0 мл были отобраны в вials объёмом 2,0 мл и отправлены на анализ с использованием метода газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией.

Исследования были проведены при помощи газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектированием Agilent 7890/5975С (Agilent, США). Хроматографическое разделение осуществлялось на колонке с неполярной фазой типа HP-5ms (Agilent, США) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной плёнки 0,25 мкм. Образец объёмом 0,2 мкл при помощи автосамплера вводили в устройство ввода проб (инжектор), температура которого составляла 150 °С в режиме с делением потока 500:1. Газ-носитель (гелий марки «А») подавался в режиме постоянной скорости потока 1,0 мл/мин (средняя линейная скорость потока 36 см/с). Температуру термостата колонки программировали от 40 °С (выдержка 10 мин) до 180 °С (выдержка 10 мин) со скоростью нагрева 2 °С/мин. Температуру квадруполя и источника ионов масс-спектрометрического детектора составляла 150 и 230 °С соответственно. Задержка растворителя составляла 4 мин. Время анализа 1 пробы составило 90 мин.

Результаты и обсуждения исследования

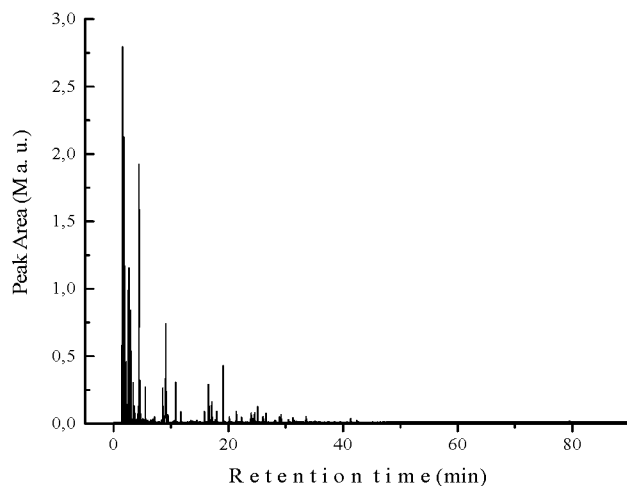


Рисунок 1 – Хроматограмма бензина марки «КазМунайГаз» АИ-92

В ходе эксперимента были получены хроматограммы (рисунок 1), которые в дальнейшем были обработаны по индивидуальным компонентам с использованием программного обеспечения MSDChemStation. Результаты расшифровки одной хроматограммы бензина, соответствующие образцу 1, представлены в таблице 2. Количество соединений, соответствующих каждому образцу, и сумма их площадей представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Данные обработки хроматограммы бензина АИ-92 «КазМунайГаз»

№	Соединение	$S_{\text{пика}} \cdot 10^{-6}$	№	Соединение	$S_{\text{пика}} \cdot 10^{-6}$
1	Propane	0,25	35	Pentane, 2,3,4-trimethyl-	0,55
2	Isobutane	2,03	36	Pentane, 2,3,3-trimethyl-	0,36
3	Butane	5,69	37	Hexane, 2,3-dimethyl-	1,21
4	2-Butene	5,69	38	Toluene	47,34
5	1-Butene, 3-methyl-	0,28	39	Heptane, 3-methyl-	5,99
6	Butane, 2-methyl-	29,63	40	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis-	0,74
7	Pentane	12,14	41	Octane	3,07
8	2-Pentene, (E)-	2,05	42	Heptane, 2,5-dimethyl-	1,23
9	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, cis-	5,18	43	Ethylbenzene	9,83
10	Butane, 2,2-dimethyl-	16,69	44	p-Xylene	35,04
11	Cyclopentene	0,42	45	o-Xylene	13,15
12	Pentane, 2-methyl-	23,92	46	Nonane	1,15
13	Pentane, 3-methyl-	8,27	47	Benzene, propyl-	3,60
14	1-Hexene	0,88	48	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	18,59
15	Hexane	4,70	49	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	6,71
16	1-Butene, 2,3-dimethyl-	1,55	50	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	3,94
17	2-Pentene, 3-methyl-, (Z)-	0,33	51	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	20,23
18	2-Hexene, (E)-	0,30	52	Benzene, 1,3,4-trimethyl-	3,78
19	Heptane, 3,4,5-trimethyl-	1,58	53	Benzene, cyclopropyl-	1,72
20	Cyclopentane, methyl-	4,80	54	Benzene, 1,3-diethyl-	0,50
21	1,3-Pentadiene, 3-methyl-, (E)	1,64	55	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	2,49
22	Hexane, 2-methyl-	10,16	56	Benzene, 1-methyl-4-propyl-	0,56
23	Pentane, 2,3-dimethyl-	1,30	57	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	2,90
24	Hexane, 3-methyl-	10,03	58	Benzene, 1-methyl-4-propyl-	0,96
25	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-, cis-	0,50	59	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	0,91
26	Butane, 2,2,3,3-tetramethyl-	1,61	60	Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	3,64
27	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-, cis-	0,47	61	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	1,70
28	Heptane	6,93	62	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	2,46
29	2-Hexene, 3-methyl-, (Z)-	0,73	63	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	0,92
30	Cyclohexane, methyl-	2,31	64	2,4-Dimethylstyrene	2,18
31	Hexane, 2,5-dimethyl-	0,63	65	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	0,55
32	Hexane, 2,4-dimethyl-	0,90	66	Naphthalene	2,50
33	Cyclopentane, ethyl-	0,30	67	Naphthalene, 2-methyl-	1,40
34	Cyclopentane, 1,2,4-trimethyl-	0,86	68	Naphthalene, 1-methyl-	1,59

Таблица 3 – Количество и площади пиков образцов бензина

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Площадь пика, у.е. $\times 10^{-6}$	361,7	407,5	397,8	356,7	388,6	393,8	408,4	361,5	395,9
Количество соединений	68	57	59	90	79	74	74	89	87

Как видно из вышеприведенных таблиц, образцы бензина имеют в своем составе большое количество соединений. Для уменьшения размерности данных, представленных в таблицах 1, 2, была использована программа «PetrolStatisticalAnalysis 7», разработанная сотрудниками нашей лаборатории, которая подходит для идентификации и распознавания образцов. Работа данной программы основана на методе главных компонент и иерархическом кластерном анализе. Программа позволяет уменьшить размерность данных и представить их в наглядном виде. После обработки данных была получена диаграмма распределения (рисунок 2).

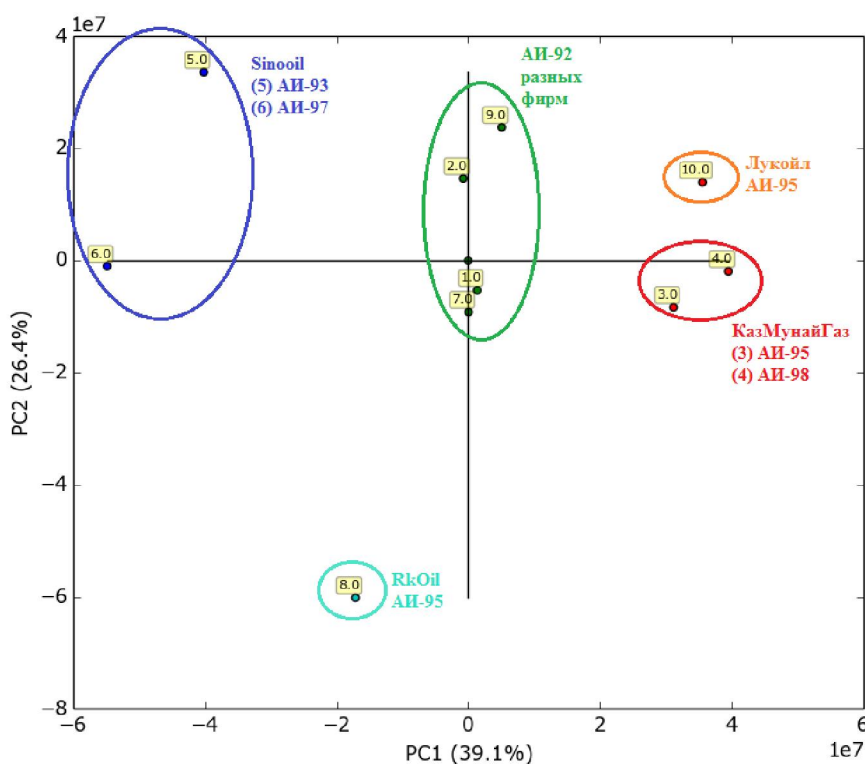


Рисунок 2 – Диаграмма распределения образцов бензина

После систематизации информации таблиц 1, 2 данные приняли вид точек на рисунке 2.

Как показано на рисунке 2, расположение образцов на диаграмме различно, что говорит о разном компонентном составе бензина. Бензины марки AI – 92 имеют схожий состав, так как расположение точек на диаграмме приближенно друг к другу. В свою очередь образцы бензина марок с более высоким октановым числом (образцы № 3, 4, 5, 6, 8, 10) на диаграмме расположились отдаленно друг от друга. Это предположительно может объясняться различием в технологиях получения бензина разными компаниями, либо использованием разных химических соединений для повышения октанового числа бензина.

Выводы. Исследования показали, что применение газовой хромато-масс-спектрометрии в сочетании с методом главных компонент является наиболее перспективным комплексным методом анализа бензина. Это связано с возможностью полной идентификации компонентного состава образца, систематизации полученных данных и представление их в удобной наглядной форме.

Применение такого подхода в анализе в дальнейшем может помочь выявлять фальсифицированные образцы автомобильного топлива при наличии большого количества образцов.

Источник финансирования исследований. Данная работа проведена в рамках научного проекта 3877/ГФ4 на тему «Разработка методик экспрессного определения фракционного и компонентного состава нефти и нефтепродуктов методами газовой хромато-масс-спектрометрии и двумерной газовой хроматографии» при грантовом финансировании МОН РК. Исследования по данной теме проводились в ДГП «Центр физико-химических методов исследования и анализа», Лаборатория «Экология биосферы».

Благодарность. Выражаем благодарность инженеру-программисту Ермекову А.Г. за разработку автоматизированной программы для статистической обработки данных «PetrolStatistical Analysis 7» под руководством к.х.н. ассоциированного профессора Кенесова Б.Н.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ASTM D 4294-90. Определение содержания серы в нефтепродуктах дисперсионным рентгено-флуоресцентным методом.
- [2] ГОСТ Р 52714-2007. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии.
- [3] ГОСТ Р EN 12177-2008. Жидкие нефтепродукты. Бензин. Определение содержания бензола газохроматографическим методом.
- [4] ГОСТ Р EN 13132-2008. Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием переключающихся колонок.
- [5] ГОСТ Р 54323-2011. Бензины автомобильные. Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии.
- [6] ГОСТ Р 52531-2006. Дистилляты нефтяные. Хроматографический метод определения метилтретбутилового эфира.
- [7] ГОСТ 29040-91. Бензины. Метод определения бензола и суммарного содержания ароматических углеводородов.
- [8] ASTM D 5134-03. Стандартный метод детального анализа бензинолигроиновой фракции, включая n-нонан, с помощью капиллярной газовой хроматографии.
- [9] ASTM D 6729-01. Стандартный метод определения индивидуальных компонентов в топливах для двигателей с искровым воспламенением газовой хроматографией высокого разрешения на 100-метровой капиллярной колонке.
- [10] ASTM D 4420-94. Бензины. Метод определения бензола и суммарного содержания ароматических углеводородов.
- [11] ASTM D2887-08a. Стандартный метод определения диапазона кипения бензиновых фракций газовой хроматографией
- [12] ASTM D 4815-94. Стандартный метод по определению МГБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИ-ПЭ, трепентанола и спиртов от С1 до С4 в бензине методом газовой хроматографии. Методика измерения массовой доли воды в сырье и продуктах риформинга.
- [13] ASTM D 3237-90. Определение свинца в бензине методом атомно-абсорбционной спектрометрии
- [14] Яшин Я.И. Газовая хроматография / Я.И. Яшин, Е.Я. Яшин, А.Я. Яшин. – М.: ТрансЛит, 2009. – 528 с.
- [15] Martin M., Loheac J., Guiochon G. Chromatographia. – 1972. – 5. – P. 33.
- [16] Chumakov Yu., Lopatenko S. Chromatographia. – 1975. – 8. – P. 240.
- [17] Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М., 1962.
- [18] Ferreira L., Hitchcock D.B. A Comparison of hierarchical methods for clustering functional data. – 2009.
- [19] Adams M. J. Chemometrics in Analytical Spectroscopy. 2nd edition. – 2004. –114 p.
- [20] Varmuza K., Filzmoser P. Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics. – 2009.

REFERENCES

- [1] ASTM D 4294-90. Determination of sulfur content in petroleum dispersive X-ray fluorescence method.
- [2] GOST R 52714-2007. Gasoline for automobiles. Determination of individual and group hydrocarbon composition by capillary gas chromatography.
- [3] GOST R EN 12177-2008. Liquid petroleum products. Petrol. Determination of benzene content by gas chromatography.
- [4] GOST R EN 13132-2008. Liquid petroleum products. Gasoline unleaded. Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography using a column switching.
- [5] GOST R 54323-2011. Gasoline for automobiles. Determination of N-methylaniline by capillary gas chromatography.

- [6] GOST R 52531-2006. Distillates oil. Chromatographic method for determination of methyl tertiary butyl ether.
- [7] GOST 29040-91. Petrol. Method of determining total content of benzene and aromatics.
- [8] ASTM D 5134-03. The standard method detailed analysis of naphtha, including n-nonane, using capillary gas chromatography.
- [9] ASTM D 6729-01. Standard Test Method for the individual components in fuels for spark ignition gas chromatography high-resolution 100-m capillary column.
- [10] ASTM D 4420-94. Petrol. Method of determining total content of benzene and aromatics.
- [11] ASTM D2887-08a. Standard Test Method for gasoline boiling range fractions by gas chromatography.
- [12] ASTM D 4815-94. The standard method for determination of MTBE, ETBE, TAME, CI-PE trespentanola alcohols and C1 to C4 in Gasoline by Gas Chromatography. Methods of measuring the mass fraction of water in the raw materials and products reforming.
- [13] ASTM D 3237-90. Determination of lead in gasoline by atomic absorption spectrometry.
- [14] Yashin Y.I. Gas chromatography / И Яшин, ЕY Яшин, АJ Яшин. М.: TransLit, 2009. 528 p.
- [15] Martin M., Loheac J., Guiochon G. Chromatographia. 1972. 5. P. 33.
- [16] Chumakov Yu., Lopatenko S. Chromatographia, 1975. 8. P. 240.
- [17] Fisherman B.M. Analysis of oil and oil products. Moscow, 1962.
- [18] Ferreira L., Hitchcock D.B. A Comparison of hierarchical methods for clustering functional data. 2009.
- [19] Adams M.J. Chemometrics in Analytical Spectroscopy. 2nd edition. 2004. 114 p.
- [20] Varmuza K., Filzmoser P. Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics. 2009.

БАСТЫ КОМПОНЕНТ (РСА) ӘДІСІН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ БЕНЗИННІҢ КОМПОНЕНТТІК ҚҰРАМЫН ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

В. Э. Бернян, М. М. Елемесова, М. М. Сергазина, М. Б. Алимжанова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: бензин, РСА, газды хроматография, масс-спектрометрия.

Аннотация. Жыл сайын автокөлік бензинінің тұтынылуы өсіп келеді. Бензиннің көп мөлшерін қолдану қоршаған ортаның экологиялық жағдайына кері әсерін тигізуіне әкеледі, ол жану нәтижесінде түзілетін пайдаланылған газбен байланысты. Сонымен қатар, бензиндегі улы компоненттердің болуын көрсететін отынды бұрмалау жағдайлары көбейіп кетті. Бензиннің компоненттік құрамын және құрамындағы улы заттарды анықтау үшін заманауи зерттеу әдістеріне жүгіну міндетті.

Берілген мақала зерттеу әдістерінің ішіндегі тиімді және экспрессивті әдістерінің бірі масс-спектрометриялық детектрлі газды хроматографияға арналған. ГХ/МС-тің басты компонент (РСА) әдісімен үйлесімділігі бензиннің компоненттік құрамын тез және дәл анықтауға, сонымен қатар, алынған нәтижелерді айқын түрде көрсетуге және жүйелеуге мүмкіндік береді, бұл алынған мәліметтерді талдауды жеңілдетеді.

Поступила 29.01.2016г.