27. V. 198

ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS OBJEVU K DIPLOMU ČÍS. 14

Přihlášeno 11. 04. 1974 /PO 21-74/

Právo přednosti od 11. 04. 1974

Zveřejněno Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. 16, 1975:257-267; Anal. Chem. 48, 1976, 1:196-198

Uděleno 19. 12. 1979

Vydáno: 29. 02. 1980

DT 535.33
535.322
543.42

Autoři objevu: Mostecký Jiří prof. ing. DrSc,
člen korespondent ČSAV, Praha
Ryska Miroslav RNDr CSc, Praha
Kuraš Mečislav ing. CSc, Praha

Název objevu: "Vliv aromatických uhlovodíků na hodnoty koeficientů citlivosti alkanů a cykloalkanů při hmotové spektrometrii ionizací polem"

Předmět objevu: Jev, spočívající ve zjištění, že přídavek aromatických uhlovodíků ve vhodné koncentraci ke směsem alkanů a cykloalkanů vyrovnává rozdíly v koeficientech citlivosti všech složek v těchto uhlovodíkových skupinách při hmotově-spektrometrické analýze ionizací polem natolik, že se jejich hodnoty uvnitř každé skupiny nezávisle na struktuře a molekulové hmotnosti neliší o víc, než je experimentální chyba metody.

Objev se týká nového způsobu získávání citlivostních koeficientů při kvantitativní analýze složitých směsí nasycených uhlovodíků různých typů hmotově spektrometrickou metodou ionizací polem.

Hmotová spektrometrie je v současné době nejefektivnější metodou pro analýzu ropných frakcí a produktů a podobných složitých uhlovodíkových směsí. Umožňuje rychlou a spolehlivou analýzu i takových směsí, které jinými metodami lze analyzovat jen velmi obtížně, nebo v mnoha případech vůbec analyzovat nelze. Analytické metody hmotovou spektrometrií elektronovým nárazem se již řadu let k těmto účelům používají a některé z nich jsou zavedeny jako normy.

Tyto metody vycházejí ze stabilních iontů, vzniklých při vysoké energii ionizujících elektronů a jsou založeny na tom, že každá uhlovodíková skupina ve spektru je charakterizována určitými dominantními ionty, které se již v jiných skupinách nevyskytují nebo jsou málo četné. Každá z těchto skupin je pak považována za jednotnou složku směsi a její obsah v dané směsi se vypočítá řešením systémů lineárních rovnic.

Snížením ionizační energie lze dosáhnout zjednodušení spekter, kdy při vhodné zvolené energii ionizujících elektronů vznikají pouze nebo převážně molekulové ionty. Praktické využití této metody je však omezeno pro analýzu látek, obsahujících vazby s π - elektrony /aromáty, olefiny/.

V posledních letech začíná se při analýzách složitých uhlovodíkových směsí uplatňovat hmotově spektrometrická metoda ionizací polem /Beckey H.D., Wagner G., Z. Anal. Chem. 197, 58, 1963 ; Mead W.L., Anal. Chem. 40, 743, 1968/. Hlavní výhoda ionizace polem spočívá v tom, že při jejím použití vznikají četné molekulové ionty i z alkanů, cykloalkanů, z nichž z mnohých při elektronovém nárazu molekulové ionty prakticky nevznikají nebo jsou málo četné. Vzhledem k tomu, že při ionizaci polem je fragmentace velmi potlačena, směsné spektrum nasycených uhlovodíků obsahuje prakticky pouze molekulové ionty jednotlivých složek přítomných ve směsi. Současně se i zjednodušuje způsob výpočtu složení, ke kterému není

třeba používat systému lineárních rovnic, jako v případě elektronového nárazu.

Pro kvantitativní analýzu je však nezbytné získat kalibračním měřením na čistých látkách koeficienty úměrnosti mezi tlakem par /koncentrací/ jednotlivých složek a četností jejich molekulových iontů ve spektru, tzv. koeficienty citlivosti molekulových iontů. Vzhledem k tomu, že i nejjednodušší ropné frakce, jakými jsou benziny, mohou obsahovat 100 i více uhlovodíků různých typů, je proměření těchto koeficientů citlivosti velmi obtížné a je značně omezeno dostupností vhodných čistých standardů. Kromě toho u různých směsí může být rozdílný poměr jednotlivých izomerních uhlovodíků. Pro kvantitativní analýzu, zvláště směsí nízkomolekulárních uhlovodíků, jsou tato kalibrační měření zcela nezbytná, neboť koeficienty citlivosti jednotlivých složek se často značně liší. Například Hippe a Beckey /Hippe K.G., Beckey H.D., Erdöl und Kohle 24, 621, 1971/ změřili u jednotlivých izomerů heptanu tyto hodnoty relativních koeficientů citlivosti /vztaženo na n-heptan/ :

n-heptan	1,00	2,3-dimethylpentan	0,23
3-methylhexan	0,35	2,4-dimethylpentan	0,32
3-ethylpentan	0,22	2,2-dimethylpentan	0,05

Podobně autoři zjistili rovněž značné rozdíly v relativních koeficientech citlivosti u n-parafinů s různou molekulovou hmotností /vztaženo na n-dekan/ :

n-hexan	0,340	n-dekan	1,000
n-heptan	0,508	n-undekan	1,136
n-oktan	0,582	n-dodekan	1,098
n-nonan	0,797		

Hippe a Beckey dále zjistili, že koeficienty citlivosti alkanických uhlovodíků jsou výrazně ovlivňovány přítomností látek jiných typů. K tomuto zjištění dospěli při přidávání směsného rozpouštědla, obsahujícího parafinické i aromatické uhlovodíky, přičemž nesledovali, zda pozorovaný efekt způsobují všechny komponenty nebo pouze některé z nich. Rovněž tak nesledovali závislost relativních citlivostních koeficientů na koncentraci přidávaného

rozpouštědla. Z faktorů, které určují absolutní koeficient citlivosti

$$E_i = \gamma . \beta . \alpha$$

/γ - pravděpodobnost ionizace, β = rychlost přivádění látky k emitoru, α = poměr molekulárního iontu k celkové iontové intenzitě/ považovali za určující transportní faktor β .

Autory objevu však bylo zjištěno, že záměna aromátu /ethylbenzen/ za cykloalkan /dekalin/ prakticky vůbec neovlivňuje původně stanovené hodnoty relativních koeficientů citlivosti získaných pouze ve směsi n-alkanů. Nutno tedy pozorovaný jev považovat za specifický aromatickým uhlovodíkům. Určujícím je zde ovlivnění pravděpodobnosti ionizace γ v důsledku přítomnosti ethylbenzenu v adsorpční vrstvě na povrchu emitoru ; o mechanismu těchto jevů není dosud nic známo. Pokusy se stejně velkými nástřiky vzorků obsahujících ethylbenzen a bez ethylbenzenu dokazují, že ethylbenzen ve směsi způsobuje při zachování konstantních podmínek měření zvýšení absolutních koeficientů E_i všech komponent ve směsi. Zvýšení absolutních koeficientů citlivosti se i při přepočtu na koeficienty E_m, vztažené na molární koncentrace jednotlivých komponent, kde /$E_m = \frac{I}{\text{mol \%}}$/, nejvýrazněji projevuje u n-hexanu, kde se absolutní koeficient citlivosti zvyšuje ethylbenzenem 7,6 krát, nejméně u n-undekanu, kde nastává pouze dvojnásobné zvýšení koeficientu E_m.

Toto vzájemné sbližování koeficientů citlivosti, jev, který byl dosud neznámý, autoři zjistili i u izoalkanů a cykloalkanů různých struktur, a vzrůstá s rostoucím obsahem aromátů, až při jejich určité koncentraci /cca 30 % hmotových/ se koeficienty citlivosti složek v jednotlivých uhlovodíkových skupinách liší jen nepatrně a jsou prakticky v mezích experimentální chyby použité metody /$\pm$ 10 % relativních/ - jak je uvedeno v tabulce I.

Tabulka I

Porovnání relativních koeficientů citlivosti nasycených uhlovodíků bez ethylbenzenu a s přídavkem ethylbenzenu

Uhlovodík	Koeficienty citlivosti /relativní/ bez ethylbenzenu	s ethylbenzenem /30 % hm./
n-dekan	1,000	1,000
n-hexan	0,340	0,935
n-heptan	0,508	1,006
n-oktan	0,582	0,925
n-nonan	0,797	0,961
n-undekan	1,136	0,935
n-dodekan	1,098	0,925
2-methylheptan	0,478	0,723
2-methyloktan	0,611	0,669
2-methylundekan	1,204	0,806
3-methylpentan	0,196	0,796
2,3-dimethylpentan	0,334	0,752
2,3,5-trimethylhexan	0,619	0,747
3-methylheptan	0,513	0,755
4-ethylheptan	0,651	0,766
izobutylcyklohexan	1,184	0,858
n-propylcyklohexan	0,879	0,886
1,3-dimethylcyklohexan	0,610	0,839
n-propylcyklopentan	0,534	0,868
1,3,5-trimethylcyklohexan	0,756	0,799
2-methylbicyklo/2,2,2/oktan	0,883	0,763
dicyklohexyl	1,555	0,721
dekalin	1,213	0,812
adamantan	1,066	0,512
1,3-dimethyladamantan	1,407	0,576
ethyladamantan	1,014	0,701
1,3,5-trimethyladamantan	1,620	0,584

Reprodukovatelnost měření ukazují výsledky, které autoři získali pro uhlovodíky /alkany a cykloalkany/ s různou strukturou a různou molekulovou hmotností s odstupem více než 1 roku ; tyto výsledky jsou doloženy v tabulce II. V převážné většině případů nebyly rozdíly vyšší než 5 až 10 % relativních.

Tabulka II

Reprodukovatelnost měření koeficientů citlivosti u různých typů uhlovodíků

Uhlovodík	Koeficienty citlivosti měřené	
	10.11.1972	21.12.1973
	průměr ze 4 měření	
n-dekan	1,000	1,000
n-undekan	1,196	1,180
n-nonan	0,782	0,737
n-oktan	0,590	0,561
3-methylheptan	0,522	0,513
4-ethylheptan	0,694	0,651
1,3,5-trimethylcyklohexan	0,806	0,756
2,3-dimethylpentan	0,316	0,334
2,3,4-trimethylpentan	0,336	0,337
adamantan	1,053	1,056
dekalin	1,212	1,213
1,3-dimethylcyklohexan	0,673	0,610
izobutylcyklohexan	1,135	1,184
n-propylcyklohexan	0,921	0,879
dicyklohexyl	1,545	1,555
1,3-dimethyladamantan	1,397	1,407

Čistota měřených uhlovodíků byla kontrolována plynovou chromatografií a v převážné většině případů byla vyšší než 99 %. Spektra se měřila na hmotovém spektrometru AEI MS 902, opatřeném kombinovaným iontovým zdrojem elektronový náraz - ionizace polem. Teplota iontového zdroje během měření byla 120° C. Vzorky byly do přístroje zaváděny pomocí vyhřívaného celoskleněného vstupního systému, jehož teplota byla udržována na 270° C. Celkové množství vzorku, vstřikovaného do rezervoáru, bylo 5 až 30 mikrolitrů. Tím byl v iontovém zdroji vytvořen pracovní tlak až 4×10^{-2} Pa. Jako emitor byla použita žiletka firmy Wilkinson bez povrchového pokrytí. Žiletka byla trénována v parách acetonu pod tlakem 4×10^{-2} Pa během 4 hodin za postupného zvyšování napětí na emitoru na konečnou hodnotu + 8 kV a na ionizační komůrce na hodnotu - 2,8 kV. Pro všechna měření byl použit jeden emitor, některá měření byla s tímže emitorem přibližně po roce opakována.

Autory zjištěná skutečnost o sbližování koeficientů citlivosti nasycených uhlovodíků různých typů přídavkem aromatického uhlovodíku má značný praktický význam v oblasti analytiky složitých uhlovodíkových směsí jako jsou ropné frakce a produkty a petrochemické suroviny, protože umožňuje podstatné zrychlení a zpřesnění analýz. Místo pracného zjišťování koeficientů citlivosti všech látek přítomných ve směsi, nebo zdlouhavého iteračního postupu, postupnou přípravou umělých směsí, které se svým charakterem blíží analyzované směsi /Hippe K.G., Beckey H.D., Erdöl und Kohle 24, 621, 1971/, stačí přidat k analyzované směsi aromatický uhlovodík ve vhodné koncentraci. Dochází tím k vyrovnání hodnot koeficientů citlivosti molekulových iontů všech složek v jednotlivých uhlovodíkových skupinách, bez ohledu na jejich strukturu, a potom pro kvantitativní analýzu stačí, s vyhovující přesností, změřit výšky molekulových píků, které odpovídají příslušným složkám ve směsi a po jejich vynásobení koeficientem citlivosti, konstantním pro každou uhlovodíkovou skupinu /tab. III/ a po normalizaci výsledků na 100 % získat přímo jejich koncentraci.

Tabulka III

Koeficienty citlivosti pro jednotlivé uhlovodíkové skupiny a rozpětí výsledků

Uhlovodíková skupina	bez ethylbenzenu		s ethylbenzenem /30 % hm./	
	E	R	E	R
n-alkany	0,727	0,796	0,955	0,081
izoalkany	0,512	1,008	0,735	0,137
monocykloalkany	0,845	0,650	0,817	0,143
dicykloalkany	1,217	0,672	0,765	0,091
tricykloalkany	1,277	0,606	0,593	0,189

E = relativní koeficient citlivostí /n-dekan = 1,000/

R = rozpětí koeficientů citlivosti v jednotlivých skupinách

Příklad analytického využití uvedené metody je v tabulce IV, kde jsou srovnány výsledky analýzy frakcí vroucích do 200° C z petroleje romaškinské ropy změřené elektronovým nárazem /electron impact - EI/ a ionizací polem /field ionization - FI/. Shoda výsledků získaných nově navrženou metodou a metodou standardní je velmi dobrá

Tabulka IV
Srovnání výsledků analýzy ropných frakcí elektronovým nárazem /EI/ a ionizací polem /FI/

Frakce	Složení v %					
	Alkany		Monocykloalkany		Dicykloalkany	
	EI	FI	EI	FI	EI	FI
Frakce 1	55,5	52,1	40,3	41,5	3,9	6,4
Frakce 2	83,7	82,9	16,7	18,1	0,4	0

Hlavní předností hmotově spektrometrické metody ionizací polem však je - kromě rychlého stanovení uhlovodíkových skupin - , možnost určení distribuce molekulových hmotností v těchto skupinách, kterou elektronovým nárazem u nasycených uhlovodíků lze určit jen velmi obtížně a přibližně, neboť molekulové ionty nasycených uhlovodíků jsou velmi málo četné a navíc mohou být ovlivněny fragmenty vzniklými ze složek o vyšší molekulové hmotnosti.