

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2783483

**СПОСОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Ефимов Игнатий Ильич (RU), Поваров Владимир Глебович (RU), Рудко Вячеслав Алексеевич (RU)*

Заявка № 2022103284

Приоритет изобретения 10 февраля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 14 ноября 2022 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 10 февраля 2042 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 30/06 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022103284, 10.02.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.02.2022

Дата регистрации:
14.11.2022

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 10.02.2022

(45) Опубликовано: 14.11.2022 Бюл. № 32

Адрес для переписки:
190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):
Ефимов Игнатий Ильич (RU),
Поваров Владимир Глебович (RU),
Рудко Вячеслав Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: ISIDOROV V.A. et al. "PARTITION
COEFFICIENTS OF ALKYL AROMATIC
HYDROCARBONS AND ESTERS IN A
HEXANE-ACETONITRILE SYSTEM",
JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, A VOL.
923, N 1-2, PP. 127-136, 2001. VOZKA P. et al.
"MIDDLE DISTILLATES HYDROGEN
CONTENT VIA GC' GC-FID", TALANTA, T.
186. - С. 140-146, 2018. RU 2630854 C1, 13.09.2017.
SU 1536305 A1, 15.01.1990.

(54) СПОСОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЕПРОДУКТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии, в частности к способу идентификации полярных соединений нефти и нефтепродуктов. Способ идентификации полярных соединений нефтепродуктов включает распределение компонентов между двумя несмешивающимися растворителями гексан – ацетонитрил, взятых в эквивалентном объеме, с последующим хроматографическим анализом равновесных фаз на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. К анализируемому нефтепродукту в количестве от 0,25 до 0,5 мл добавляют сухой ацетонитрил в количестве от 0,25 до 0,5 мл, помещают на вибростол и встряхивают в течение от 20 до 30 секунд, затем оставляют в покое в течение от 3

до 4 минут, происходит расслаивание системы на две фазы, затем проводят отбор ацетонитрильной фазы и добавляют к ней эквивалентный объем гексана, и помещают на вибростол и встряхивают в течение от 20 до 30 секунд, после чего оставляют в покое в течение от 3 до 4 минут, происходит расслоение системы на две фазы, далее проводят нормировку коэффициентов распределения по следующим полярным соединениям нефтепродуктов: нафталин, флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин, а нормировку удерживания производят при помощи смеси n-алканов C₁₂H₂₆-C₂₂H₄₆, при этом идентификацию полярных соединений нефтепродуктов осуществляют сопоставлением полученных значений индексов удерживания и коэффициентов распределения. Техническим

результатом является повышение степени идентификации полярных соединений нефти и

нефтепродуктов. 3 табл.

R U 2 7 8 3 4 8 3 C 1

R U 2 7 8 3 4 8 3 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 783 483**⁽¹³⁾ **C1**(51) Int. Cl.
G01N 30/06 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(52) CPC
G01N 30/06 (2022.08)(21)(22) Application: **2022103284, 10.02.2022**(24) Effective date for property rights:
10.02.2022Registration date:
14.11.2022

Priority:

(22) Date of filing: **10.02.2022**(45) Date of publication: **14.11.2022 Bull. № 32**

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet",
Patentno-litsenziionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Efimov Ignatii Ilich (RU),
Povarov Vladimir Glebovich (RU),
Rudko Viacheslav Alekseevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet» (RU)**(54) **METHOD OF IDENTIFYING POLAR COMPOUNDS OF PETROLEUM PRODUCTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of analytical chemistry, in particular, to a method for identifying polar compounds of petroleum and petroleum products. Method for identifying polar compounds of petroleum products includes the stage of distributing the components between two immiscible solvents hexane-acetonitrile, taken in equivalent volumes, followed by performing chromatographic analysis of the equilibrium phases on a chromatograph equipped with a mass spectrometric detector with a capillary column. Dry acetonitrile in an amount of 0.25 to 0.5 ml is added to the tested petroleum product in an amount of 0.25 to 0.5 ml, the mixture is put on a vibrating table and shaken for 20 to 30 seconds, then left to rest for 3 to 4 minutes; the system is separated

into two phases, then the acetonitrile phase is collected, an equivalent volume of hexane is added thereto, and the mixture is put on a vibrating table and shaken for 20 to 30 seconds, then left to rest for 3 to 4 minutes; the system is separated into two phases, then the distribution coefficients are normalised according to the following polar compounds of petroleum products: naphthalene, fluorene, anthracene, 1-methylnaphthalene, 2-methylnaphthalene, and retention normalisation is performed using a mixture of n-alkanes $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, wherein polar compounds of petroleum products are identified by comparing the resulting values of retention indices and distribution coefficients.

EFFECT: higher degree of identification of polar compounds of petroleum and petroleum products.

1 cl, 3 tbl

RU 2 783 483 C1

RU 2 783 483 C1

Изобретение относится к области аналитической химии, а именно к хроматографическим способам идентификации химических соединений. В данном способе идентификация полярных полициклических ароматических и гетероциклических соединений нефти и нефтепродуктов достигается за счет совместного использования индексов удерживания и коэффициентов распределения в системе несмешивающихся растворителей гексан-ацетонитрил. Определения коэффициентов распределения происходит методом капиллярной газовой хроматографии с использованием множественного внутреннего стандарта.

Известен способ идентификации пестицидов в их смесях и сельскохозяйственной продукции (в статье Заяц М.Ф., Лещев С.М. Хромато-распределительный метод идентификации пестицидов в их смесях и сельскохозяйственной продукции // Журнал аналитической химии. - 2018. - Т. 73. - №. 5. - С. 377-388) хроматографически в системе несмешивающихся жидкостей гексан-вода. В данном способе анализируемую смесь распределяли в одной емкости между двумя фазами, которые находились в различном объемном соотношении гексан:вода от 1:1 до 1:500, а затем анализировали хроматографически. Данный способ позволяет идентифицировать 166 пестицидов различных классов.

Недостатками данного способа являются: использование для анализа полярных соединений нефтепродуктов системы растворителей гексан-вода, имеющей значения коэффициентов распределения более 1000; низкая степень идентификации полярных соединений нефтепродуктов в данной системе обусловленная низкой концентрацией определяемого вещества в одной из фаз.

Известен способ идентификации компонентов сложной эфирной смеси (в статье Isidorov V. A. et al. Gas chromatographic analysis of essential oil from buds of different birch species with preliminary partition of components // Biochemical systematics and ecology. - 2004. - Т. 32. - №. 1. - С. 1-13.) на примере эфирного масла, получаемого из березовых почек. В данном способе распределение компонентов исследуемой смеси проводили между двумя несмешивающимися жидкостями в системе гексан - ацетонитрил в эквивалентном объеме 0,5 мл гексана и 0,5 мл ацетонитрила с последующим независимым хроматографическим анализом. В результате использования коэффициентов распределения удалось идентифицировать 61 компонент.

Недостатком данного способа является сложность идентификации полярных соединений, вызванная наложением хроматографических пиков алканов в анализируемых веществах.

Известен способ идентификации индивидуальных ароматических углеводородов в реактивных топливах (в статье Егазьянц С.В., Караханова Н.К. Определение ароматических углеводородов в реактивных топливах методами капиллярной газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. - 2009. - Т. 50. - №.1.), включающий предварительное отделение ароматических от алифатических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на высокоселективном катионированном силикагеле. Использование метода ВЭЖХ перед газовой хроматографией позволяет количественно выделить ароматическую часть топлива, что исключает перекрытие пиков ароматических соединений алифатическими. Данным способом удалось идентифицировать 85 индивидуальных ароматических соединений.

Недостатком данного способа является необходимость высокоэффективного жидкостного хроматографа с высокоселективным катионированным силикагелем, что увеличивает время анализа и идентификации для одного образца.

Известен способ анализа полярных соединений нефтепродуктов (в статье Vozka P. et al. Middle distillates hydrogen content via GC× GC-FID //Talanta. - 2018. - Т. 186. - С. 140-146.), включающий использование двух хроматографических колонок DB-17MS и DB-1MS с различной полярностью, на которых осуществляется идентификация индивидуальных ароматических и гетероциклических соединений нефтепродуктов. Идентификация осуществляется установлением распределения точек нефтепродуктов в координатах время удерживания на колонке 1 - время удерживания на колонке 2. Работоспособность метода продемонстрирована на различных нефтепродуктах: реактивное топливо, дизельное топливо, различные смеси дизельного топлива с биодизельным топливом.

Недостатками данного способа является необходимость использования двумерного газового хроматографа или специального модулятора для подключения второй колонки к газовому хроматографу, а также необходимость использования специализированного математического программного обеспечения для определения площади полученных пиков в двумерной системе координат.

Известен способ идентификации моноциклических ароматических соединений (в статье Isidorov V. A. et al. Partition coefficients of alkyl aromatic hydrocarbons and esters in a hexane-acetonitrile system //Journal of Chromatography A. - 2001. - Т. 923. - №. 1-2. - С. 127-136.), взятый за прототип, включающий идентификацию ароматических соединений при введении 10 мкл анализируемой смеси в систему гексан - ацетонитрил, взятых в одинаковом объеме от 0,25 до 0,5 мл, с использованием оборудованного масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой хроматографа, и определением коэффициентов распределения. Расчет коэффициентов распределения происходил при введении внутреннего стандарта, в качестве которого выступал толуол с коэффициентом распределения 1,13. Данным методом удалось идентифицировать 34 алкил-производных бензола.

Недостатками данного способа являются высокие погрешности в идентификации в случае работы с многокомпонентными смесями, что вызвано наложением хроматографических пиков, а также недостаточной очисткой анализируемой смеси от неполярных соединений нефтепродуктов, таких как алканы и циклоалканы.

Техническим результатом является повышение степени идентификации полярных соединений нефти и нефтепродуктов.

Технический результат достигается тем, что к анализируемому нефтепродукту в количестве от 0,25 до 0,5 мл добавляют сухой ацетонитрил в количестве от 0,25 до 0,5 мл, помещают на вибростол и встряхивают в течение от 20 до 30 секунд, затем оставляют в покое в течение от 3 до 4 минут, происходит расслаивание системы на две фазы, затем проводят отбор ацетонитрильной фазы и добавляют к ней эквивалентный объем гексана, и помещают на вибростол и встряхивают в течение от 20 до 30 секунд, после чего оставляют в покое в течение от 3 до 4 минут, происходит расслоение системы на две фазы, далее проводят нормировку коэффициентов распределения производят по следующим полярным соединениям нефтепродуктов нафталин, флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин, а нормировку удерживания производят при помощи смеси n-алканов C₁₂H₂₆-C₂₂H₄₆, при этом идентификацию полярных соединений нефтепродуктов осуществляют сопоставлением полученных значений индексов удерживания и коэффициентов распределения.

Способ осуществляется следующим образом. Проводят экстракцию полярных соединений нефтепродукта в ацетонитрил, для этого анализируемый нефтепродукт в количестве от 0,25 до 0,5 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют сухой

ацетонитрил объемом от 0,25 до 0,5 мл. Виалу герметично закрывают и встряхивают на вибростоле в течение от 20 до 30 секунд. Затем в течение от 3 до 4 минут виалу оставляют в покое, и происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу пипеткой в другую виалу и добавляют туда эквивалентный
 5 объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают на вибростоле в течение от 20 до 30 секунд, после чего виалу оставляют в покое и происходит расслоение системы на две фазы гексановую и ацетонитрильную в течение от 3 до 4 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз в равных объемах и поочередно
 10 закалывают в колонку, подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Определяют площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку индексов удерживания (ИУ) производят при помощи внешнего стандарта
 15 - смеси n-алканов C₁₂H₂₆-C₂₂H₄₆, а нормировку коэффициентов распределения производят методом множественного внутреннего стандарта по следующим полярным соединениям нефтепродуктов: нафталин, флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин по формуле:

$$20 \quad K_p = \frac{S_h}{S_a} \cdot \frac{S_a^{st}}{S_h^{st}} \cdot K_p^{st} = \frac{S_h}{S_a} \cdot \alpha, \quad \alpha = \frac{S_a^{st}}{S_h^{st}} \cdot K_p^{st}$$

где K_p - коэффициент распределения,

S_h - площадь пика соединений нефтепродуктов в гексановой фазе,

25 S_a - площадь пика соединений нефтепродуктов в ацетонитрильной фазе,

S_a^{st} - площадь пика стандарта в ацетонитрильной фазе,

S_h^{st} - площадь пика стандарта в гексановой фазе,

30 K_p^{st} - коэффициент распределения стандарта, приведенные в таблице 1,

α - корректировочный коэффициент, определяемый как среднее значение используемых внутренних стандартов.

Таблица 1 - Коэффициенты распределения стандартов

Соединение	K_p
Нафталин	0,77
Флуорен	0,76
Антрацен	0,64
1-метилнафталин	0,94
2-метилнафталин	0,92

Идентификацию полярных соединений нефтепродуктов осуществляют сопоставлением полученных значений ИУ и коэффициентов распределения в системе гексан-ацетонитрил со значениями, приведенными в таблице 2.

Таблица 2 - Диапазоны значений коэффициентов распределения полярных соединений нефтепродуктов и индексов удержания

Соединение	Формула	Диапазон значений K_p	Диапазон значений ИУ
1с-нафталин	C ₁₁ H ₁₀	0,90-0,98	1306-1324

	2с-нафталин	C ₁₂ H ₁₂	1,09-1,17	1407-1474
	3с-нафталин	C ₁₃ H ₁₄	1,29-1,43	1513-1604
	4с-нафталин	C ₁₄ H ₁₆	1,49-1,64	1650-1673
5	1с-антрацен	C ₁₅ H ₁₂	0,71-0,80	1943-1950
	2с-антрацен	C ₁₆ H ₁₄	0,84-0,92	2044-2117
	3с-антрацен	C ₁₇ H ₁₆	1,08-1,17	2156-2248
	1с-пирен	C ₁₇ H ₁₂	0,79-0,81	2323-2355
	2с-пирен	C ₁₈ H ₁₄	0,98-1,04	2477-2490
10	1с-бифенил	C ₁₃ H ₁₂	1,51-1,59	1622-1627
	2с-бифенил	C ₁₄ H ₁₄	1,89-2,01	1746-1778
	3с-бифенил	C ₁₅ H ₁₆	2,26-2,45	1882-1943
	1с-флуорен	C ₁₄ H ₁₂	0,92-1,08	1728-1739
	2с-флуорен	C ₁₅ H ₁₄	1,12-1,31	1854-1870
15	1с-тетрагидронафталин	C ₁₁ H ₁₄	2,92-3,17	1207-1287
	2с-тетрагидронафталин	C ₁₂ H ₁₆	3,43-3,55	1316-1389
	3с-тетрагидронафталин	C ₁₃ H ₁₈	4,10-4,28	1445-1494
	1с-дибензотиофен	C ₁₃ H ₁₀ S	0,83-0,93	1871-1912
	2с-дибензотиофен	C ₁₄ H ₁₂ S	0,96-1,16	1966-2023
20	1с-дibenзофуран	C ₁₃ H ₁₀ O	1,18-1,22	1630-1646
	1с-карбазол	C ₁₃ H ₁₁ N	0,04-0,06	2000-2008
	2с-карбазол	C ₁₄ H ₁₃ N	0,06-0,11	2070-2087
	3с-карбазол	C ₁₅ H ₁₅ N	0,09-0,14	2130-2163

*с - это количество атомов углерода, находящихся в алкильных заместителях

25 Качество идентификации полярных соединений нефтепродуктов определяют количеством идентифицированных соединений, устанавливают углеводородный состав нефтепродуктов, позволяющий судить об их показателях качества.

Способ поясняется следующими примерами.

30 Пример 1. Прямогонную дизельную фракцию в количестве 0,20 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 20 секунд. Затем в течение 6 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 25 секунд, после чего происходит расслоение системы на две фазы в течение 6 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно 35 подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи 40 внешнего стандарта - смеси n-алканов C₁₂H₂₆-C₂₂H₄₆, нормировку коэффициентов распределения методом множественного внутреннего стандарта выполнить не удалось.

45 Пример 2. Прямогонную дизельную фракцию в количестве 0,25 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 25 секунд. Затем в течение 4 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 30 секунд, после чего происходит расслоение

системы на две фазы в течение 4 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси n-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, а нормировку коэффициентов распределения производят методом множественного внутреннего стандарта по следующим полярным соединениям нефтепродуктов: нафталин, флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин.

Результаты идентификации полярных соединений нефтепродуктов, полученные сопоставлением значений ИУ и коэффициентов распределения со значениями из таблицы 2, приведены в таблице 3. По результатам хромато-распределительного анализа из 62 пиков гидроочищенной дизельной фракции, обнаруженных в ацетонитрильной фазе, удалось идентифицировать 45 соединений, то есть степень идентификации полярных органических соединений составила 72,5%.

Пример 3. Прямогонную дизельную фракцию в количестве 0,35 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 30 секунд. Затем в течение 3 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 20 секунд, после чего происходит расслоение системы на две фазы в течение 3,5 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси n-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, а нормировку коэффициентов распределения производят методом множественного внутреннего стандарта по следующим полярным соединениям нефтепродуктов: нафталин, флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин.

Результаты идентификации полярных соединений нефтепродуктов, полученные сопоставлением значений ИУ и коэффициентов распределения со значениями из таблицы 2, приведены в таблице 3. По результатам хромато-распределительного анализа из 62 пиков гидроочищенной дизельной фракции, обнаруженных в ацетонитрильной фазе, удалось идентифицировать 45 соединений, то есть степень идентификации полярных органических соединений составила 72,5%.

Пример 4. Прямогонную дизельную фракцию в количестве 0,50мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 20 секунд. Затем в течение 2 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 27 секунд, после чего происходит расслоение системы на две фазы в течение 2 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают

хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси n-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, а нормировку коэффициентов распределения производят методом множественного внутреннего стандарта по следующим полярным соединениям нефтепродуктов: флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин.

Результаты идентификации полярных соединений нефтепродуктов, полученные сопоставлением значений ИУ и коэффициентов распределения со значениями из таблицы 2, приведены в таблице 3. По результатам хромато-распределительного анализа из 62 пиков прямогонной дизельной фракции, обнаруженных в ацетонитрильной фазе, удалось идентифицировать 35 соединений, то есть степень идентификации полярных органических соединений составила 56,5%.

Пример 5. Прямогонную дизельную фракцию в количестве 0,55 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 27 секунд. Затем в течение 2 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 22 секунд, после чего происходит расслоение системы на две фазы в течение 2 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси n-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, нормировку коэффициентов распределения методом множественного внутреннего стандарта выполнить не удалось.

Пример 6. Гидроочищенную дизельную фракцию в количестве 0,2 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 27 секунд. Затем в течение 6,5 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 20 секунд, после чего происходит расслоение системы на две фазы в течение 6 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси n-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, нормировку коэффициентов распределения методом множественного внутреннего стандарта выполнить не удалось.

Пример 7. Прямогонную дизельную фракцию в количестве 0,25 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу

герметично закрывают и встряхивают в течение 20 секунд. Затем в течение 4 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 20 секунд, после чего происходит расслоение системы на две фазы в течение 4 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси n-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, а нормировку коэффициентов распределения производят методом множественного внутреннего стандарта по следующим полярным соединениям нефтепродуктов: нафталин, флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин.

Результаты идентификации полярных соединений нефтепродуктов, полученные сопоставлением значений ИУ и коэффициентов распределения со значениями из таблицы 2, приведены в таблице 3. По результатам хромато-распределительного анализа из 33 пиков прямогонной дизельной фракции, обнаруженных в ацетонитрильной фазе, удалось идентифицировать 23 соединений, то есть степень идентификации полярных органических соединений составила 69,7%.

Пример 8. Прямогонную дизельную фракцию в количестве 0,35 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 25 секунд. Затем в течение 3 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 30 секунд, после чего происходит расслоение системы на две фазы в течение 3 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси n-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, а нормировку коэффициентов распределения производят методом множественного внутреннего стандарта по следующим полярным соединениям нефтепродуктов: нафталин, флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин.

Результаты идентификации полярных соединений нефтепродуктов, полученные сопоставлением значений ИУ и коэффициентов распределения со значениями из таблицы 2, приведены в таблице 3. По результатам хромато-распределительного анализа из 33 пиков прямогонной дизельной фракции, обнаруженных в ацетонитрильной фазе, удалось идентифицировать 20 соединений, то есть степень идентификации полярных органических соединений составила 61,6%.

Пример 9. Прямогонную дизельную фракцию в количестве 0,50 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 30 секунд. Затем в течение 2 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в

другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 22 секунд, после чего происходит расслоение системы на две фазы в течение 2 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси n-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, а нормировку коэффициентов распределения производят методом множественного внутреннего стандарта по следующим полярным соединениям нефтепродуктов: нафталин, флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин.

Результаты идентификации полярных соединений нефтепродуктов, полученные сопоставлением значений ИУ и коэффициентов распределения со значениями из таблицы 2, приведены в таблице 3. По результатам хромато-распределительного анализа из 33 пиков прямогонной дизельной фракции, обнаруженных в ацетонитрильной фазе, удалось идентифицировать 17 соединений, то есть степень идентификации полярных органических соединений составила 51,5 %.

Пример 10. Гидроочищенную дизельную фракцию в количестве 0,55 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 22 секунд. Затем в течение 2 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 27 секунд, после чего происходит расслоение системы на две фазы в течение 2 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси n-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, нормировку коэффициентов распределения методом множественного внутреннего стандарта выполнить не удалось.

Пример 11. Широкую дистиллятную фракцию замедленного коксования в количестве 0,20 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 25 секунд. Затем в течение 6 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 27 секунд, после чего происходит расслоение системы на две фазы в течение 6,5 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку

ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси н-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, нормировку коэффициентов распределения методом множественного внутреннего стандарта выполнить не удалось.

5 Пример 12. Широкую дистиллятную фракцию замедленного коксования в количестве 0,25 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 30 секунд. Затем в течение 4 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 20 секунд, после чего происходит
10 расслоение системы на две фазы в течение 4 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз (гексановую и ацетонитрильную) в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих
15 их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси н-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, а нормировку коэффициентов распределения производят методом множественного
20 внутреннего стандарта по следующим полярным соединениям нефтепродуктов: нафталин, флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин.

Результаты идентификации полярных соединений нефтепродуктов, полученные сопоставлением значений ИУ и коэффициентов распределения со значениями из таблицы 2, приведены в таблице 3. По результатам хромато-распределительного анализа из 91
25 пиков широкой дистиллятной фракции замедленного коксования, обнаруженных в ацетонитрильной фазе, удалось идентифицировать 71 соединение, то есть степень идентификации полярных органических соединений составила 78%.

30 Пример 13. Широкую дистиллятную фракцию замедленного коксования в количестве 0,35 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 20 секунд. Затем в течение 3,5 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 25 секунд, после чего происходит
35 расслоение системы на две фазы в течение 3 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих
40 их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси н-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, а нормировку коэффициентов распределения производят методом множественного
внутреннего стандарта по следующим полярным соединениям нефтепродуктов: нафталин, флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин.

45 Результаты идентификации полярных соединений нефтепродуктов, полученные сопоставлением значений ИУ и коэффициентов распределения со значениями из таблицы 2, приведены в таблице 3. По результатам хромато-распределительного анализа из 91 пиков широкой дистиллятной фракции замедленного коксования, обнаруженных в

ацетонитрильной фазе, удалось идентифицировать 71 соединение, то есть степень идентификации полярных органических соединений составила 78%.

Пример 14. Широкую дистиллятную фракцию замедленного коксования в количестве 0,50 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 27 секунд. Затем в течение 2 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 30 секунд, после чего происходит расслоение системы на две фазы в течение 2 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси n-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, а нормировку коэффициентов распределения производят методом множественного внутреннего стандарта по следующим полярным соединениям нефтепродуктов: нафталин, флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин.

Результаты идентификации полярных соединений нефтепродуктов, полученные сопоставлением значений ИУ и коэффициентов распределения со значениями из таблицы 2, приведены в таблице 3. По результатам хромато-распределительного анализа из 91 пиков широкой дистиллятной фракции замедленного коксования, обнаруженных в ацетонитрильной фазе, удалось идентифицировать 64 соединений, то есть степень идентификации полярных органических соединений составила 70,3%.

Пример 15. Широкую дистиллятную фракцию замедленного коксования в количестве 0,55 мл помещают в виалу, после этого туда добавляют равный объем сухого ацетонитрила. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 22 секунд. Затем в течение 2 минут происходит расслаивание системы на две фазы. Отбирают ацетонитрильную фазу в другую виалу и добавляют туда эквивалентный объем гексана. Виалу герметично закрывают и встряхивают в течение 22 секунд, после чего происходит расслоение системы на две фазы в течение 2 минут. Микрошприцом отбирают каждую из двух образовавшихся фаз гексановую и ацетонитрильную в равных объемах и поочередно подвергают хроматографическому анализу на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим детектором с капиллярной колонкой. Площадь полученных пиков полярных соединений нефтепродуктов, характеризующих их концентрацию в каждой из двух фаз, рассчитывают интегрально при помощи встроенного в хроматографическое программное обеспечение алгоритма. Нормировку ИУ производят при помощи внешнего стандарта - смеси n-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, нормировку коэффициентов распределения методом множественного внутреннего стандарта выполнить не удалось.

Предлагаемый способ идентификация позволяет за счет использования двух хроматографических параметров: индекс удерживания и коэффициент распределения в системе гексан-ацетонитрил производить идентификацию основных представителей полярных соединений нефтепродуктов: полициклических ароматических соединений и гетероциклических соединений. Основным преимуществом данного метода является отсутствие необходимости использования дорогостоящего оборудования, а также возможность повышать качество анализа за счет уменьшения перекрытия пиков

анализируемых соединений алканами различного строения.

Таблица 3 - Входные параметры и результаты идентификации полярных соединений нефтепродуктов																
Примеры		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
5	Тип нефтепродукта	Прямоугольная дизельная фракция					Гидроочищенная дизельная фракция					Широкая дистиллятная фракция замедленного коксования				
	Количество пиков в ацетонитрильной фазе	62					33					91				
	Объем нефтепродукта, мл	0,20	0,25	0,35	0,50	0,55	0,20	0,25	0,35	0,50	0,55	0,20	0,25	0,35	0,50	0,55
	Время встряхивания (с ацетонитрилом), с	20	25	30	20	27	27	20	25	30	22	25	30	20	27	22
10	Время расслаивания системы (в ацетонитриле), мин	6	4	3	2	2	6,5	4	3	2	2	6	4	3,5	2	2
	Время встряхивания (с гексаном), с	25	30	20	27	22	20	20	30	22	27	27	20	25	30	22
	Время расслаивания системы (в гексане), мин	6	4	3,5	2	2	6	4	3	2	2	6,5	4	3	2	2
Корректировочный коэффициент α																
15	Нафталин	2,527	0,984	1,045	1,984	0,348	0,301	0,934	0,987	1,146	9,916	3,498	1,040	1,036	1,035	3,664
	Флуорен	0,968	0,974	1,031	0,954	0,939	0,785	0,925	0,985	1,141	3,438	5,117	1,034	1,041	1,040	1,102
	Антрацен	0,484	0,965	1,041	0,948	0,523	2,922	0,931	0,993	1,139	8,357	7,045	1,038	1,033	1,032	5,606
	1-металнафталин	0,932	0,995	1,036	0,957	0,995	0,921	0,938	0,979	1,151	7,548	7,083	1,034	1,034	1,038	6,562
	2-металнафталин	3,946	1,002	1,032	0,955	5,274	0,495	0,998	1,006	1,145	6,708	8,948	1,041	1,033	1,038	9,932
Количество идентифицированных соединений нефтепродуктов																
20	1с-нафталин	-	2	2	2	-	-	2	2	2	-	-	2	2	2	-
	2с-нафталин	-	5	5	5	-	-	2	2	1	-	-	7	7	5	-
	3с-нафталин	-	3	3	3	-	-	1	1	0	-	-	9	9	9	-
	4с-нафталин	-	1	1	1	-	-	0	0	0	-	-	2	2	2	-
	1с-антрацен	-	2	2	2	-	-	2	2	2	-	-	2	2	2	-
25	2с-антрацен	-	2	2	2	-	-	2	2	2	-	-	7	7	7	-
	3с-антрацен	-	1	1	1	-	-	1	0	0	-	-	5	5	5	-
	1с-пирен	-	0	0	0	-	-	0	0	0	-	-	3	3	3	-
	2с-пирен	-	0	0	0	-	-	0	0	0	-	-	5	5	4	-
	1с-бифенил	-	2	2	2	-	-	1	1	0	-	-	2	2	2	-
	2с-бифенил	-	4	4	4	-	-	0	0	0	-	-	4	4	4	-
30	3с-бифенил	-	3	3	1	-	-	0	0	0	-	-	3	3	3	-
	1с-флуорен	-	2	2	2	-	-	2	2	2	-	-	2	2	2	-
	2с-флуорен	-	2	2	1	-	-	1	0	0	-	-	3	3	3	-
	1с-тетрагидронафталин	-	0	0	0	-	-	3	3	3	-	-	0	0	0	-
	2с-тетрагидронафталин	-	0	0	0	-	-	4	3	3	-	-	0	0	0	-
	3с-тетрагидронафталин	-	0	0	0	-	-	2	2	2	-	-	0	0	0	-
35	1с-дибензотиофен	-	3	3	3	-	-	0	0	0	-	-	3	3	3	-
	2с-дибензотиофен	-	4	4	2	-	-	0	0	0	-	-	4	4	4	-
	1с-дибензофуран	-	2	2	2	-	-	0	0	0	-	-	2	2	2	-
	1с-карбазол	-	2	2	1	-	-	0	0	0	-	-	2	2	1	-
	2с-карбазол	-	4	4	1	-	-	0	0	0	-	-	3	3	3	-
	3с-карбазол	-	1	1	0	-	-	0	0	0	-	-	1	1	0	-
40	Итого идентифицированных полярных соединений:	нет	45	45	35	нет	нет	23	20	17	нет	нет	71	71	64	нет
	Степень идентификации полярных соединений, %	нет	72,5	72,5	56,5	нет	нет	69,7	61,6	51,5	нет	нет	78	78	70,3	нет

(57) Формула изобретения

Способ идентификации полярных соединений нефтепродуктов, включающий распределение компонентов между двумя несмешивающимися растворителями гексан – ацетонитрил, взятых в эквивалентном объеме, с последующим хроматографическим анализом равновесных фаз на хроматографе, оборудованном масс-спектрометрическим

детектором с капиллярной колонкой, отличающийся тем, что к анализируемому нефтепродукту в количестве от 0,25 до 0,5 мл добавляют сухой ацетонитрил в количестве от 0,25 до 0,5 мл, помещают на вибростол и встряхивают в течение от 20 до 30 секунд, затем оставляют в покое в течение от 3 до 4 минут, происходит расслаивание системы на две фазы, затем проводят отбор ацетонитрильной фазы и добавляют к ней эквивалентный объем гексана, и помещают на вибростол и встряхивают в течение от 20 до 30 секунд, после чего оставляют в покое в течение от 3 до 4 минут, происходит расслоение системы на две фазы, далее проводят нормировку коэффициентов распределения по следующим полярным соединениям нефтепродуктов: нафталин, флуорен, антрацен, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин, а нормировку удерживания производят при помощи смеси n-алканов $C_{12}H_{26}$ - $C_{22}H_{46}$, при этом идентификацию полярных соединений нефтепродуктов осуществляют сопоставлением полученных значений индексов удерживания и коэффициентов распределения.

15

20

25

30

35

40

45