

Zyklenanalyse petrochemischer Systeme mittels rechnergemittelter akkumulierender Feldionisation-Massenspektrometrie (FI-CAI)

Kosta Koci^a und Alexej Nikiforov^{b, *}

^a Lehrstuhl für Organische Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Tirana, Tirana, Albanien.

^b Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 30. Juni 1982. Angenommen 12. Juli 1982)

Cycle Number Analysis of Crude Oil Fractions by Computer Averaged Integrating Field Ionisation Mass Spectrometry (FI-CAI)

Using total evaporation of crude oil fractions in the direct inlet the molecular weight distribution and the overall range of cycle numbers presented ("Zyklenanalyse") via computer averaged integrating field ionisation mass spectrometry (FI-CAI) have been investigated. The correlation of the results with the data obtained from the standard EI-MS inverted matrix method revealed the maximal single deviation of 3.3%. The crude oil probes (0.1 mg) contained saturated hydrocarbons in the range of 17 to 36 C-atoms. Limits, usability and the specific information of this method are discussed.

(*Keywords: Computer averaged spectra; Crude oil; Field desorption; Molecular weight distribution*)

Einleitung

Bei der Analyse und Beurteilung petrochemischer Rohstoffe ist die verlässliche Information über die Molekulargewichtsverteilung und die Zyklenzahl der Komponenten solcher Systeme von besonderer Bedeutung¹⁻³. Als analytische Verfahren werden hierbei neben den verschiedenen, hauptsächlich massenspektrometrischen Methoden wie EI-MS, GC-MS, PI-MS⁴ und FI-MS⁵ für gezielte Information noch GC und ¹H- bzw. ¹³C-NMR^{6, 7} verwendet. Bei der als Standardmethode verwendeten Auswertung der Elektronenstoßmassenspektren können entweder über die Auswertung von charakteristischen Schlüsselionen mit Hilfe von invertierten Matrizen Gruppen von homologen Verbindungen erfaßt werden oder über die Intensität der Molekülionen

(parent peak method) sowohl die Verteilung der Molekulargewichte als auch die Zahlen der Zyklen ermittelt werden^{8,9}. Zu den wichtigsten Nachteilen der „parent peak method“ gehört die niedrige Intensität der Molekülionen verzweigter alizyklischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe, die wiederum die Verwendung komplizierter Matrixauswertungen mit Korrekturen erfordert. Über die rein mathematische Behandlung der MS-Daten für die Analyse von solchen Gemischen hat u. a. *Ruth* berichtet¹⁰.

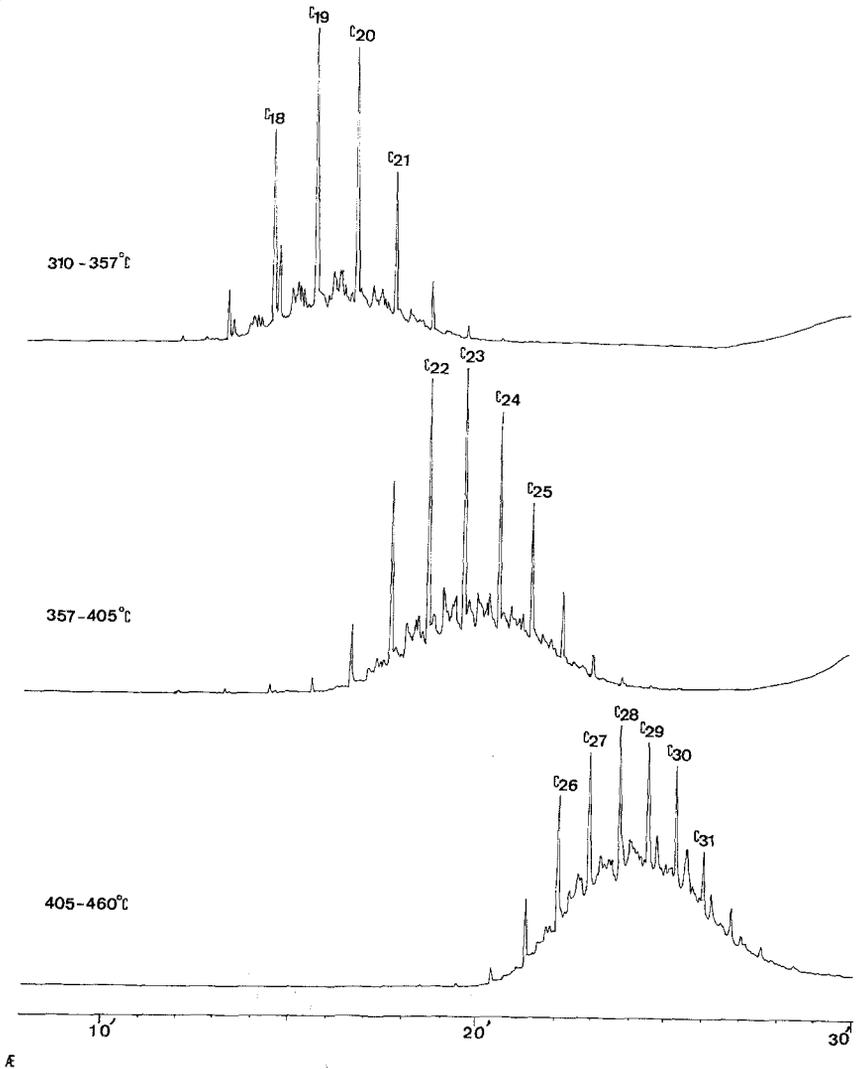
Soll die analytische Aussage nur auf die Verteilung der Molekulargewichte beschränkt werden, ist ein weiterer Nachteil der EI-Spektren das Auftreten von Bruchstücken, das auch mit der Verwendung von niedrigen Ionisierungsenergien nicht vollständig unterdrückt werden kann. Aus diesem Grund wird bei der Lösung dieser Probleme bevorzugt die Feldionisation verwendet⁵. Von mehreren Autoren konnte gezeigt werden, daß FI-Spektren zur Untersuchung von Kohlenwasserstoffgemischen verschiedener Molekulargewichte in einem breiten C-Bereich (ca. C₅—C₄₀) sehr gut geeignet sind^{5,11,12} und mit den FI-Spektren auch dann nur M⁺-Ionen geliefert werden, wenn in den 20- und 15-eV-EI-Spektren noch intensive Bruchstücke auftreten. Die Verwendung von Korrekturfaktoren für verschiedene Substanzklassen ist auch hier unumgänglich, die Unterschiede solcher Faktoren untereinander sind jedoch in der Regel wesentlich geringer als bei den EI-Spektren.

Zwei experimentelle Umstände erweisen sich bei der Analyse sehr komplexer Gemische mit FI-MS als nachteilig: zum einen ist es die niedrige und oft schwankende Intensität der registrierten Signale, die insbesondere bei der Erfassung mit Datensystem zu Problemen führt, zum anderen mögliche Pyrolyseeffekte, die bei höhermolekularen Fraktionen in dem auf 300—350 °C geheizten Vorbehälter auftreten können.

Im folgenden berichten wir über Versuche, die Zyklusanalyse von höhersiedenden Erdölfraktionen mit Hilfe von Feldionisation-Massenspektrometrie unter Totalverdampfung der Proben im Direkteinlaßsystem des Massenspektrometers in Verbindung mit der Methode der rechnergemittelten akkumulierten Spektren¹³ (FI-CAI) durchzuführen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Verdampfung der Probe im Direkteinlaßsystem des Massenspektrometers bedeutet primär die Senkung der Verdampfungstemperatur der Probe gegenüber der Verwendung vom Vorbehälter um 100—150 °C. Bei einem solchen Vorgang kommt es bei Gemischen zu einer Fraktionierung der Komponenten, so daß die einzeln registrierten Massenspektren immer eine Diskriminierung der Komponenten im Sinne der Flüchtigkeit aufweisen¹³. Zur Kompensation dieser Diskriminierung wurden daher alle während der Totalverdampfung der Probe zyklisch registrierten Massenspektren mit Hilfe des Rechners zu einem

Abb. 1. OCI-GC² der gesättigten Erdölfraktionen

einziges Spektrum akkumuliert und gemittelt. Dieser Vorgang beinhaltet den zusätzlichen Vorteil, daß schwache Signale, die in dem Bereich der Ionenstatistik liegen, von dem Datensystem wesentlich verlässlicher erfaßt werden.

Abb. 1 zeigt die Gaschromatogramme von drei destillativ getrennten und in der Folge mit FI-CAI untersuchten Fraktionen eines von

Tabelle 1. Vergleich der Ergebnisse von EI- und FI-Messungen

Frakt. Nr.	Siedebereich	Mittlere Molmasse	Cyklen	EI (Gew.%)	FI (Gew.%)
4	310—357 °C	275	0	46,3	45,3
			1	17,7	21,0
			2	12,3	13,6
			3	10,5	9,8
			4	9,8	6,8
			5	3,3	3,4
			6	—	—
5	357—405 °C	320	MA	—	—
			0	35,8	34,6
			1	16,9	19,2
			2	14,0	14,3
			3	11,2	12,2
			4	14,1	13,5
			5	6,9	5,6
6	405—460 °C	390	6	—	—
			MA	1,0	—
			0	27,4	25,7
			1	17,6	16,8
			2	17,5	14,3
			3	14,1	13,9
			4	13,7	16,3
5	5,6	8,2			
6	—	4,8			
MA	4,0				

L

Benzinanteilen befreiten Erdöls. In diesen Fraktionen wurde der aromatische und olefinische Anteil durch mehrmalige Säulenchromatographie unter Kontrolle mit ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie abgetrennt.

Die entsprechenden FI-CAI-Spektren sind in der Abb. 2 gezeigt. Bei diesen Aufnahmen wurden durchschnittlich 40—50 Einzelaufnahmen mit Hilfe eines BASIC-Mittelungsprogramms nach Lit.¹³ akkumuliert und gemittelt. Neben der Gesamtverteilung der Molekulargewichte ergibt sich aus diesen Massenspektren unter Anwendung der von Mead⁵ ermittelten Korrekturkoeffizienten für verschiedene Verbindungsklassen für die drei untersuchten Fraktionen die in der Tabelle 1 enthaltene, über die jeweilige gesamte Probe gemittelte Verteilung der Zyklenzahlen. Die Verteilung der Zyklenzahlen von Alizyklen gleicher C-Zahl kann direkt aus dem entsprechenden Massenbereich von 14 ME dem

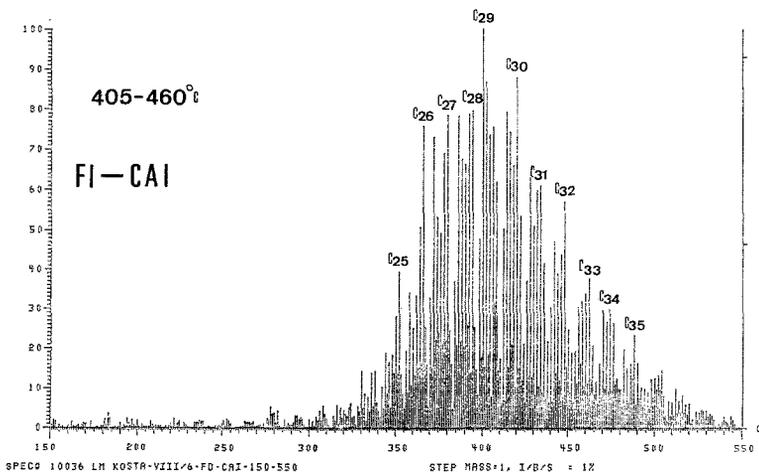
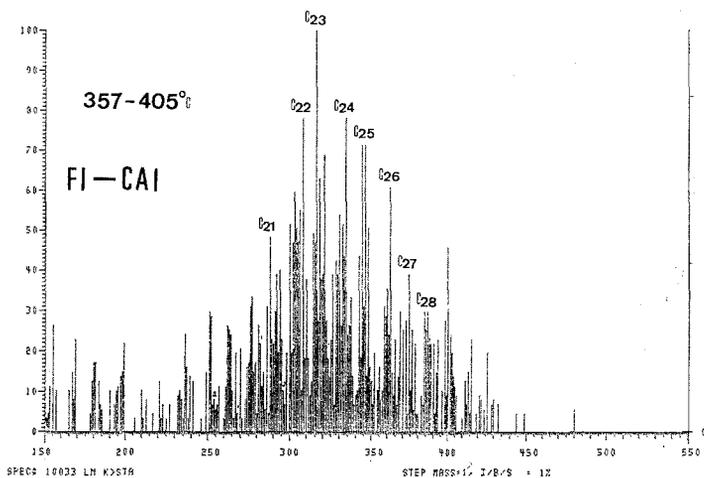
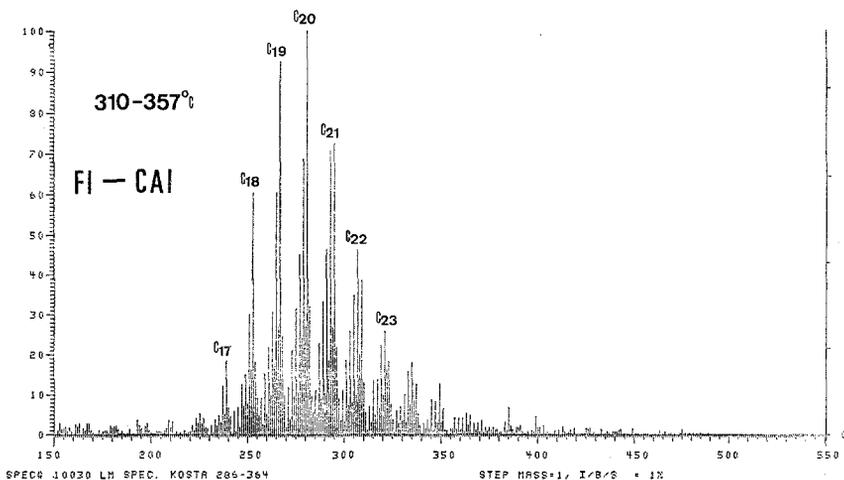


Abb. 2. FD-CAI-Spektren aus der Totalverdampfung der gesättigten Erdölfraktionen

Spektrum entnommen werden. Die Korrektur des Isotopenbeitrags von ^{13}C wurde nur innerhalb von zwei Masseneinheiten durchgeführt.

Diese Werte haben wir mit den Ergebnissen der Matrixauswertung von entsprechenden EI-Aufnahmen nach der Standardmethode von Hood und O'Neal^{8,9} verglichen.

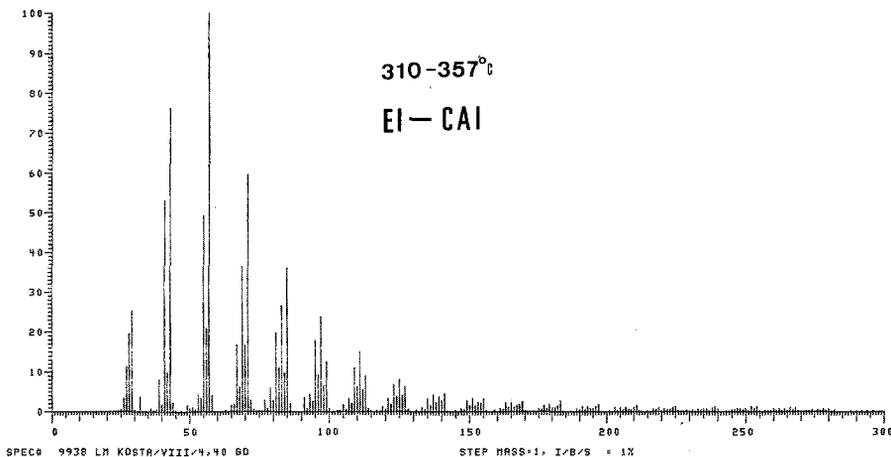


Abb. 3. Gemittelttes EI-Spektrum (EI-CAI) der Fraktion mit Kp. 310—357 °C

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, ist die erzielte Übereinstimmung mit der größten Einzelabweichung von 3,3% (absol.) recht gut. Das dieser Matrixauswertung zugrunde liegende Massenspektrum ist in der Abb. 3 wiedergegeben.

Bei der Verdampfung der Probe aus dem Tiegel des Direkteinlaßsystems werden leichtflüchtige Komponenten mit weniger als 15 Kohlenstoffatomen mit diesem Verfahren nur unvollständig bzw. nicht erfaßt. Die Ursache hierfür ist die vorzeitige Verdampfung von flüchtigen Komponenten bereits während des Einschleusens der Probe vor der Aufnahme der Spektren. Die von uns untersuchten Fraktionen enthielten signifikante Beiträge erst ab C-17-Kohlenwasserstoffen und sowohl die gaschromatographische Korrelation als auch die dampfdruckosmetrisch ermittelte mittlere Molmasse bestätigten, daß die C-17-Komponenten anteilmäßig richtig erfaßt wurden. Auch bei den Aufnahmen von nichtfraktionierten gesättigten Anteilen mit Siedepunkten über 200 °C erhielten wir als maximale Abweichungen zwischen der dampfdruckosmetrischen Molmasse und der rechnerisch aus

dem FI-CAI-Spektrum ermittelten mittleren Molmasse Werte von 5—8%. Als Beispiel einer solchen Aufnahme ist in der Abb. 4 das FI-CAI-Spektrum einer benzinfreien, gesättigten Gesamtfraction von Erdöl wiedergegeben. Die intensivste Komponente mit $M = 398$ gibt den Schwerpunkt des Beitrags pentazyklischer Triterpane wieder, deren hoher Gehalt für diese Probe charakteristisch ist.

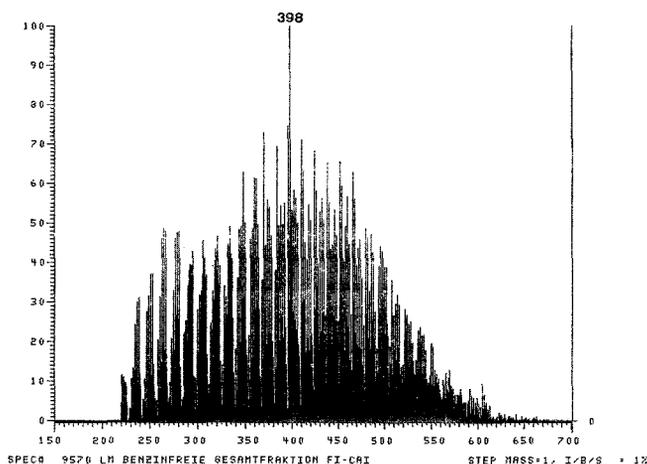


Abb. 4. FI-CAI-Spektrum der Totalverdampfung einer gesättigten Gesamtfraction mit Kp. über 200 °C/760 mm

Zu den Nachteilen der Methode zählt, daß eine getrennte Erfassung verschiedener Substanzklassen und Isomeren mit den FI-Spektren prinzipiell nicht möglich ist, und die maximale Unterscheidungsmöglichkeit nur zwischen Verbindungen mit null bis sechs Zyklen bzw. ungesättigten Stellen besteht.

Für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist das Temperaturprogramm der Verdampfung und die Scangeschwindigkeit der zyklischen Spektrenaufnahme sehr wichtig. Als Vorteile sehen wir den relativ einfachen methodischen Zugriff zu einer sehr selektiven Zyklensanalyse und Verteilung der Molekulargewichte bei solchen komplexen Stoffgemischen, wie sie in Erdöl vorkommen; sie liefert mit der Rechnerauswertung und der Möglichkeit der automatischen Probeneinfuhr die Grundvoraussetzungen für den vollautomatischen Ablauf einer Analyse und somit ergänzende Information zu den etablierten Methoden.

Dank

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekte Nr. P 4470 und 4009). Für die Aufnahmen der Kernresonanzspektren danken wir Herrn Dr. *W. Robien*, Herrn Mag. *E. Lorbeer* für die gaschromatographischen Bestimmungen.

K. Koci dankt dem Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung für die Gewährung eines Stipendiums.

Experimenteller Teil

Die Gaschromatogramme wurden mit einem Fractovap 4160 der Fa. Carlo Erba auf einer 20 m langen Glaskapillarsäule (0,15 μm SE-30, ID 0,32 mm) mit 2 ml H_2 /min als Trägergas bei einem Temperaturprogramm 120–320 °C (8 °C/min) registriert. Die Injektion der Proben erfolgte mit der „on column“-Technik nach *Grob*.

Die Aufnahmen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgten mit einem 250-MHz-Gerät WM-250 der Fa. Bruker, die IR-Spektren wurden mit dem 377-IR-Gerät der Fa. Perkin-Elmer gemessen.

Die Massenspektren wurden mit dem 311 A-Massenspektrometer der Fa. Varian MAT in Verbindung mit dem Datensystem 166 (Fa. Varian MAT) mit der kombinierten EI/FI/FD-Ionenquelle unter folgenden Bedingungen registriert:

EI: Elektronenenergie 70 eV, Emission 1000 μA , Auflösung 1000 (10% Tal).

FI: Feldspannung 12 kV, Auflösung 750 (10% Tal), registrierter Massenbereich 100–700 ME mit einer Zykluszeit von 25 s, Abtastrate des Datensystems 1 kHz bei 10-V-Bereich.

Temperaturprogramm der Totalverdampfung in dem Direkteinlaßsystem 20–300 °C in 1000 s linear.

Die Akkumulation und Mittelung der Einzelaufnahmen erfolgte mit Hilfe des BASIC-Mittelungsprogramms ebenfalls mit dem Datensystem 166 der Fa. Varian MAT¹³.

Für die Untersuchungen mit der Totalverdampfung wurden jeweils 0,1 mg-Proben genommen.

Die Gewinnung von aromatenfreien Erdölfractionen

Das rohe Erdöl (1800 g) wurde nach dem destillativen Abtrennen von Benzinanteilen (Kp. bis 200 °C/760 Torr) über eine 1 m-*Vigreux*-Kolonne durch Vakuumdestillation bei 1 Torr in 6 Fraktionen von insgesamt 1040 g im Siedebereich 200–500 °C (auf 760 Torr umgerechnet) aufgetrennt.

0,5 g dieser Fraktionen wurden über eine, zuerst mit 20 cm-Schicht Al_2O_3 und dann mit 50 cm-Schicht-Kieselgel gefüllte Säule (ID = 6 mm), mit je 40 ml *n*-Heptan bei einem N_2 -Überdruck von 0,5 bar chromatographiert (Al_2O_3 : Merck, neutral, Aktivitätsstufe I nach *Brockmann*, 100–200 Mesh; Kieselgel: Merck, 100–200 Mesh). Die Adsorbentien wurden vorher 4 h bei 180 °C aktiviert. Die Chromatographie wurde unter IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Kontrolle mehrmals bis zum Erreichen aromatenfreier Produkte wiederholt.

Ein Teil der untersuchten Proben wurde vor der chromatographischen Trennung *nicht* im Vak. fraktioniert (z. B. die Probe der Abb. 4).

Die vom Lösungsmittel befreiten Eluate wurden anschließend mit GC, EI-MS und FI-CAI untersucht. Die mittlere Molmasse der isolierten Fraktionen wurde zusätzlich kryoskopisch und dampfdruckosmometrisch überprüft.

Literatur

- ¹ *Hinds G. P.*, Proc. API, Div. Refining **49**, 147 (1969).
- ² *Hinds G. P.*, Proc. API, Div. Refining **50**, 279 (1970).
- ³ *Hinds G. P.*, Proc. API, Div. Refining **52**, 691 (1972).
- ⁴ *Severin D.*, *Benninghoff U.*, Forschungsbericht DGMK-197, kurze Zusammenf. s. EKEP Synopse 8048 Erdöl und Gas (1981).
- ⁵ *Mead W. L.*, Anal. Chem. **40**, 743 (1968).
- ⁶ *Hirsch D. E.*, *Dooley J. E.*, *Coleman H. J.*, *Thompson C. J.*, U.S. Bureau of Mines, Report 7893.
- ⁷ *Delpuech J. J.*, Plenary Lectures, GERM VI, Pont a Mousson, March 10-12, 1982.
- ⁸ *Hood A.*, *O'Neal M. J.*, Advances in Mass Spectrometry AMSPA, Waldron, 175 (1959).
- ⁹ ANSI/ASTM D 2786-71 (Reapproved 1976) Standard Method for Hydrocarbon Types Analysis of Gas-Oil Saturates Fractions by High Ionising Voltage Mass Spectrometry.
- ¹⁰ *Ruth J. M.*, Anal. Chem. **40**, 747 (1968).
- ¹¹ *Kuras M.*, *Ryska M.*, *Mostecky J.*, Anal. Chem. **48**, 196 (1976).
- ¹² *Scheppele S. E.*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **28**, 35 (1978).
- ¹³ *Nikiforov A.*, Comp. enh. Spectroscopy, in Vorbereitung.