



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ
Заведующий кафедрой
(канд. тех. наук, доцент)
 Г.Н. Шигабаева
 2018 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)

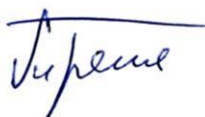
КАПИЛЛЯРНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АТТЕСТАЦИИ
БЕНЗИНОВ
Магистерская программа «04.04.01 Химия: Химия нефти и экологическая
безопасность»

Выполнил работу
Студент 2 курса
очной формы обучения



Адаховский
Денис
Сергеевич

Научный руководитель
канд. хим. наук, доцент



Третьяков
Николай
Юрьевич

Рецензент
канд. хим. наук, доцент кафедры
общей и специальной химии
строительный институт ФГБОУ
ВО «ТИУ»



Турнаева
Елена
Анатольевна

г. Тюмень, 2018

Реферат

с. 76, рис. 42, табл. 8, библиография, 2 приложения.

Целью работы является оценка товарных бензинов разных марок методом двумерной газовой хроматографии на соответствие топлив техническим условиям по октаноповышающим добавкам (оксигенатам).

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Определить временной интервал использования аппаратнопрограммного комплекса с системой ДГХ для корректировки интервалов переключения клапанов для полноценного переноса аналитов в рабочую колонку;

2. Провести анализ различных марок моторных топлив на соответствие техническим условиям по содержанию оксигенатов;

3. Предложить вариант оценки октаноповышающих присадок в случае расхождения результатов количественного химического анализа по методу ДГХ и октановым числам, определенных моторным методом.

Автомобильные бензины являются одним из основных видов топлива для двигателей внутреннего сгорания. Базовой эксплуатационной характеристикой и одновременно основным ценообразующим параметром автомобильного бензина является его детонационная стойкость, выраженная октановым числом. Высокий спрос на бензин, изменение правил, касающихся снижения загрязняющего воздействия на окружающую среду, и новых технологий переработки, привели к острой потребности уточнения его состава.

Для количественного определения оксигенатов в бензине улучшенного состава была применена всесторонняя двумерная газовая хроматография (GCXGC).

Ключевые слова: двумерная газовая хроматография, бензин, оксигенаты, октаноповышающие присадки, хроматомасс-спектрометрия.

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 7 |
| 1.1 Бензин и используемые оксигенатные соединения..... | 7 |
| 1.2 Применение многомерной газовой хроматографии для анализа и количественного определения веществ в составе проб со сложной химической матрицей..... | 16 |
| 1.3 Требования современного ГОСТа..... | 35 |
| ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 39 |
| 2.1 Аппаратура капиллярной газовой хроматографии..... | 39 |
| 2.2 Аппаратура двумерной газовой хроматографии | 43 |
| 2.3 Идентификация веществ | 45 |
| ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ | 46 |
| ВЫВОДЫ | 64 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ | 47 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- 2-D GC – двумерная газовая хроматография;
- ASTM (American Society for Testing and Materials) – американская международная организация по стандартизации;
- BTEX – смесь бензола, толуола и ксилолов;
- EPA – агентство по охране окружающей среды США;
- FAME – метиловые эфиры жирных кислот из нефтяных углеводородов;
- GEO (Gasoline ether oxygenate) – оксигенаты моторных топлив;
- GCXGC – всесторонняя двумерная газовая хроматография;
- LMCS – продольно модулированный криогенный пробоотборник;
- MDGC (M.D.g.c.) – многомерная газовая хроматография;
- MS – масс-спектрометрия;
- NCD – хемилюминесцентный детектор на азот;
- PONA – смесь парафинов, олефинов, нафтенов и ароматических соединений;
- qMS – квадрупольная система масс-спектрометрии; SFC – сверхкритическая флюидная хроматография;
- TOFMS – времяпролетная масс-спектрометрия;
- ГХ – газовая хроматография; ДИПЭ
– диизопропиловый спирт;
- МТБЭ – метил-трет-бутиловый эфир;
- ПАУ – полиароматические углеводороды;
- ПВД – пламенно-ионизационный детектор;
- Спектроскопия FT-NIR – спектроскопия ближней инфракрасной области;
- ТАМЭ – третичный амиловый метиловый эфир;
- ТБС – третичный бутиловый спирт;
- ТБЭ – трет-бутиловые эфиры;
- ТГМЭ – трет-гексил метиловый эфир;

ЭТБЭ – этил-трет-бутиловый эфир;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Автомобильные бензины являются одним из основных видов топлива для двигателей внутреннего сгорания. Вследствие большого разнообразия видов автомобильных двигателей, их режимов работы, а также климатических условий эксплуатации автомашин существует несколько основных марок автомобильных бензинов, каждая из этих марок бензинов характеризуется несколькими основными параметрами, закрепленными в соответствующих стандартах.

Базовой эксплуатационной характеристикой и одновременно основным ценообразующим параметром автомобильного бензина является его детонационная стойкость, выраженная октановым числом.

Высокий спрос на бензин, изменение правил, касающихся снижения загрязняющего воздействия на окружающую среду, и новых технологий переработки, привели к острой потребности уточнения его состава. В настоящее время бензин представляет собой сложную смесь различных фракций, происходящих от процессов риформинга, крекинга, изомеризации и алкилирования с добавлением как оксигенированных соединений, так и бутанов. Существуют правила, регулирующие смешивание различных фракций, и необходимо проанализировать состав этих фракций, чтобы гарантировать, что конечная композиция коммерческого бензина удовлетворяет требуемым параметрам. Кроме того, анализ состава каждой фракции позволяет соответствующим образом модифицировать технологический процесс исследуемой фракции.

На данный момент существует множество принципиально разных методов анализа, которые предназначены для точного определения состава и свойств анализируемых смесей, в том числе и таких сложных, как и бензин. В зависимости от поставленной задачи возможно определение какого-либо

индивидуального компонента пробы, либо совокупность веществ, либо детального, покомпонентного состава объекта анализа.

Газовая хроматография является одним из наиболее широко используемых методов в аналитической области благодаря следующим характеристикам: универсальность, быстрота, мощность разрешения, чрезвычайно маленькие образцы, автоматизация, использование капиллярных колонок и все более эффективные и современные приборы. Кроме того, этот метод имеет низкую относительную погрешность и дает очень согласованные и реплицируемые анализы. При анализе нефтепродуктов газовая хроматография в сочетании с различными системами детектирования широко используется для различных определений. Существуют различные аналитические методы, которые могут обеспечить качественную и количественную информацию о соединениях, присутствующих в различных фракциях компонентов или в готовом бензине. Однако информация, полученная с использованием этих методов, является лишь частичной и, следовательно, не позволяет определять все различные классы углеводородов в одном анализе.

Для количественного определения оксигенатов в бензине улучшенного состава была применена всесторонняя двумерная газовая хроматография (GCXGC).

Преимущества метода GCXGC включали: полное разрешение всех ароматических компонентов из матрицы бензина, группировку связанных ароматических компонентов для быстрой идентификации и интеграции, пиковое сжатие теплового модулятора для улучшения сигнала с шумом и компонентами и надежное количественное определение с использованием внутренних стандартов, и пламенно-ионизационный детектор. Еще одно преимущество – универсальность инструментария GCXGC. Малая модификация хроматографических условий позволяет расширить анализ GCXGC до дополнительных компонентов в бензине.

Целью работы является оценка товарных бензинов разных марок методом двумерной газовой хроматографии на соответствие топлив техническим условиям по октаноповышающим добавкам (оксигенатам).

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие *задачи*:

1. Определить временной интервал использования аппаратнопрограммного комплекса с системой ДГХ для корректировки интервалов переключения клапанов для полноценного переноса аналитов в рабочую колонку;
2. Провести анализ различных марок моторных топлив на соответствие техническим условиям по содержанию оксигенатов;
3. Предложить вариант оценки октаноповышающих присадок в случае расхождения результатов количественного химического анализа по методу ДГХ и октановым числам, определенных моторным методом.

Работа выполнена в сотрудничестве с испытательной лабораторией ООО «Газпромнефть-Лаборатория» и ФГАОУ ВО «Тюменский Государственный Университет» Центр Коллективного Пользования «Химический анализ и идентификация веществ».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Бензин и используемые оксигенатные соединения

Бензин — это сложная смесь веществ, которая содержит легкие углеводороды C₄-C₁₂, низкокипящие ароматические соединения и полярные присадки (эфирь или спирты) используемые для повышения эксплуатационных характеристик топлива (уменьшение рабочей температуры, более полное сгорание и т.д.) и уменьшения выбросов углекислого газа в атмосферу [1].

Количественное определение этих присадок методом газовой хроматографии невозможно, вследствие сложной углеводородной матрицы.

В течение 1970-х годов последствия для здоровья, связанные с выбросами свинца от транспортных средств, стали предметом всеобщей озабоченности. Несколько исследований показали, что выбросы, полученные в результате использования этилированного бензина, привели к значительному воздействию на окружающую среду и особенно на здоровье человека (воздействие на центральную нервную систему, синтез гемоглобина, репродуктивную систему и психологические и нейроповеденческие функции). В результате этих проблем соединения свинца были заменены в 1980-х годах и были удалены с большинства европейских бензинов к 1990-м года [2].

При использовании оксигенатов в бензинах или GEO (Gasoline ether oxygenate) для повышения октанового числа, удалось убрать вредное воздействие свинца в течение одного десятилетия. Это привело к значительному улучшению общественного здравоохранения. Недавнее исследование Вие и соавт. дает статистическую оценку влияния «программы по поэтапному отказу от бензинового свинца» на Тайване на здоровье человека. Основным результатом является резкое снижение среднего уровня свинца в крови, приблизительно 20 мкг/дл в фазе с этилированным бензином до 3 мкг/дл или ниже в неэтилированной бензиновой фазе. Другим важным эффектом является снижение стандартизованного коэффициента смертности при нескольких заболеваниях. Таким образом, GEO были ключевым фактором для значительного улучшения здоровья человека из-за замещения алкильных соединений свинца в бензине [3].

Оксигенаты производятся из различных исходных материалов. Метанол, получаемый в основном из природного газа, представляет собой сырье, используемое для производства МТБЭ. Этанол образуется путем ферментации сельскохозяйственной биомассы и используется непосредственно в качестве добавки или в качестве исходного сырья для производства ЭТБЭ. Изобутилен

является сырьем, используемым как в производстве МТБЭ, так и в ЭТБЭ, синтезируется из природного газа или в качестве побочного продукта нефтепереработки. Большинство производственных мощностей могут без особых трудностей переходить с производства ЭТБЭ на МТБЭ и обратно [4].

Таблица 1

Оксигенаты моторных топлив

| Метилловые эфиры | Этиловые эфиры |
|-------------------------|------------------------------------|
| МТБЭ | ЭТБЭ |
| ТАМЭ | Трет-амил этиловый эфир |
| ТГМЭ | Трет-гексил этиловый эфир |
| | |
| Пропиловые эфиры | Спирты |
| ДИПЭ | ТБС |
| | Метанол, этанол, пропанол, бутанол |

Этанол – самый используемый в мире бензиновый октановый улучшитель. В последние годы использование этанола значительно выросло в США и Бразилии, а в меньшей степени и в других странах. Этанол является единственным октановым оксигенатом, используемых во всех странах/регионах мира (кроме Мексики). Рост мирового потенциала и потребления этанола на биотопливе был в значительной степени результатом правительственных мандатов. Прогнозы роста в настоящее время составляют менее 3% в год, но потребление потенциально может удвоиться, если все страны, которые установили стандарты уровня топливного этанола, фактически достигнут своих целей. Одним из основных препятствий на пути достижения этой цели является то, что многие развитые страны, согласно прогнозам, в 2021 году сократят потребление бензина из-за улучшения в моторных транспортных средствах, внедрения электрических и гибридноэлектрических транспортных средств, и других новых технологий. В 2021 году в большинстве регионов мира уровень замещения составит 5-10%, но может достигать 15-20% [1].

В основных регионах, потребляющих топливный этанол, в последние годы в промышленности наблюдались потрясения, вызванные повышением цен на исходное сырье, избыточными мощностями, падением цен на этанол и политической неопределенностью, а также новыми опасениями и давлением в связи с использованием земли и сельскохозяйственных культур для топливных целей в отличие от поставок продовольствия.

МТБЭ быстро стал одним из самых распространенных синтетических химикаты в бензиновой промышленности, из-за их способности уменьшать выбросы выхлопных газов от автотранспортных средств путем наклонения топливовоздушной смеси. В 1979 году МТБЭ введен как замена триэтилсвинца, в первую очередь в средне- и высокосортном бензине при концентрациях до 8% (по объему). В России максимальное содержание МТБЭ в бензинах не должно превышать 15 об.% для зимних видов топлива [5], чтобы сократить уровни содержания озона и угарного газа в загрязненных районах страны. Первоначально использовались следующие оксигенаты: эфиры (метил-трет-бутиловый эфир [МТБЭ], этил-третбутиловый эфир [ЭТБЭ], третичный амиловый метиловый эфир [ТАМЭ]) и спирты (метанол, этанол и третичный бутиловый спирт [ТБС]) [6].

Были введены другие оксигенаты, простые эфиры, такие как ЭТБЭ или ТАМЭ (трет-амил метиловый эфир) как бензиновые добавки в начале 1990-х годов. ТАМЭ был впервые выпущенный компанией Exxon Company (Bayton, TX) в 1987 году, а затем другими компаниями (например, Chevron в 1995 году). Эти добавки использовались в сочетании (в различных пропорции) с МТБЭ (обычно при меньшей концентрации чем МТБЭ) [7].

ЭТБЭ широко не использовался, известно, что применялась смесь с МТБЭ и этанолом в следующих пропорциях: 17,14% ЭТБЭ + 57,71% МТБЭ + 24% этанола.

Максимально допустимая концентрация эфиров оксигенатов в бензине, используемом в ЕС, выраженная в Директиве 98/70/ЕС [2] как «эфиры,

содержащие 5 или более атомов углерода на молекулу», составляет 15 об.%. Директива ЕС по биотопливу устанавливает требования к биотопливу в бензине. В 2005 году требуемая концентрация биотоплива в бензине составляла 2%, увеличившись до 5,75% в 2010 году и даже к 2020 году может возрасти до 8%. Это, вероятно, еще больше увеличит долю рынка ЭТБЭ относительно МТБЭ.

МТБЭ и этанол являются наиболее распространенными кислородсодержащими добавками, которые в настоящее время используются в бензине, однако не все так однозначно.

Хотя замена соединений свинца на GEO (оксигенаты) обеспечивала очевидное улучшение качества воздуха и неоспоримые преимущества для общественного здравоохранения [3], оно также вызывало опасения относительно рисков для водной среды, поскольку GEO обычно более растворимы и менее подвержены биологическому разложению, чем нефтяные углеводороды. GEO также имеет низкий порог вкуса и запаха, который может сделать воду непривлекательной при концентрациях на порядок ниже соответствующих критериев здоровья.

Благодаря широкомасштабному использованию МТБЭ появилось много информации об обнаружении в подземных и поверхностных водах и, соответственно, стали актуальны новые методики по восстановлению окружающей среды. Существующие методы обнаружения МТБЭ основаны на капиллярной газовой хроматографии с применением пламенноионизационного детектора (ПВД) или масс-спектрометрии (MS). В других исследованиях используется спектроскопия FT-NIR и Фурье-преобразования в качестве неразрушающих методов для количественной оценки МТБЭ в бензине [2,8].

Из-за физических и химических свойств GEO эти вещества легко переходят из бензина в фазу воды и пара, что приводит к возможности широкого распространения в окружающей среде. Путь к воде играет

ключевую роль из-за более медленной биодegradации и ограниченных процессов замедления и общей высокой подвижности GEO в воде по сравнению с воздушным путем.

В настоящее время во всем мире проявляются тенденции к сокращению использованию оксигенатов в переработанном бензине, кислородсодержащем топливе и премиальных сортах неэтилированного бензина. Критерий качества воды для оксигенатов топлива для защиты водной жизни не установлен. Имеющиеся данные указывают на наличие МТБЭ в питьевой воде.

Атмосфера загрязняется GEO главным образом из промышленных выбросов, неорганизованных выбросов от розничных заправочных станций и выхлопных газов от транспортных средств с бензиновым двигателем из-за неполного сгорания или снижения эффективности каталитического нейтрализатора в период холодного пробега транспортных средств.

GEO разлагаются под действием фотоиндуцированных гидроксильных радикалов, с относительно коротким периодом полураспада в атмосфере. Роселл и другие [9,10] и Ачтен и другие [11,12] сообщили, что период полураспада для МТБЭ составляет от 3 до 7 дней в воздухе, главным образом связанный с концентрацией гидроксильных радикалов. Фотолиз или присутствие других радикалов менее важны для деградации GEO в воздухе.

Что касается присутствия GEO в воздухе, эти вещества также присутствуют в дожде и снегу. Исследования Ачтен и других [12] и Колба и Паттмана [13] свидетельствуют о прочной взаимосвязи между распределением GEO и землепользованием. Кроме того, следует учитывать сезонные эффекты (например, увеличение доли оксигенатов в топливе в зимний период в городских районах). Что касается GEO -нагрузки в сточных водах, особенно в городских районах, это происходит главным образом из прямого поглощения выбросов транспортных средств во время осадков (около 80%). Механизмы атмосферного транспорта вносят лишь незначительную часть (примерно 20%) в сток-нагрузку в городских районах [10,12].

Осадки и дорожный сток приводят к выбросам ГЕО в реки и озера. Дополнительным источником ГЕО является выброс установок очистки сточных вод, которые также связаны с осушенными осадками и частично сточными водами с участков с использованием ГЕО. Подобно эффектам распределения, наблюдаемым для осаждения, более высокие нагрузки ГЕО обнаруживаются в городских, а не сельских районах [12].

Более высокие концентрации ГЕО в реках и озерах обычно происходят из-за разливов, промышленных сбросов или незаконного захоронения танковых промывок с танкерных судов. Дополнительным источником ГЕО, особенно в озерах и зонах отдыха, является судно, которое может генерировать значительный сезонный вклад. Этот источник особенно связан с выпуском не сжигаемого ГЕО из двухтактных двигателей [10].

Основным механизмом ликвидации ГЕО из поверхностных вод является испарение по границе раздела воздух-вода, которая сильно зависит от площади поверхности воды, глубины воды, температуры и скорости ветра. Панков и др. [14] вычислили потенциал ГЕО для испарения поверхностных вод для различных алкиловых эфиров и ТБЭ. Они пришли к выводу, что испарение для эфиров сопоставимо с улетучиванием ВТЕХ (отчасти немного медленнее для мелководных, быстрее протекающих вод, но все же достаточно быстро, чтобы действовать как эффективный механизм массового сокращения ГЕО). Для ТБЭ наблюдалась значительно меньшая потеря поверхностных вод.

Результаты Панкова были поддержаны Арп и другими [15]. Они сообщают ДИПЭ как самый простой компонент среди ГЕО для испарения из открытой воды в условиях окружающей среды, за которой следуют ЕВТЕ и МТБЭ. Они сообщили о меньшей кинетике транспорта для ТБС.

Роселл и другие оценили период полураспада МТБЭ в реках от 30 минут до 52 дней, а для озер - от 10 до 193 дней [10].

Основной механизм загрязнения ГЕО подземных вод обусловлено точечными источниками. К ним относятся утечка из резервуаров для хранения,

случайные утечки при производстве, хранении, транспортировке и использовании бензиновых продуктов на розничных заправочных станциях, складах и нефтеперерабатывающих заводах [10]. Когда GEO достигает ненасыщенной зоны и водоносного горизонта, обычно происходит отделение от других соединений бензина, что в большинстве случаев приводит к преимущественной миграции GEO по сравнению с ароматическими бензиновыми соединениями. В зависимости от местных условий GEO-шлейф может даже оторваться от шлейфа бензиновых соединений [16].

Инфильтрация осаждения и испарения GEO из городской атмосферы может выступать в роли диффузного (неточечного) источника для GEO, что приводит к низким, но измеримым фоновым концентрациям на больших площадях. Особенностью в этом отношении может быть инфильтрация дорожного стока и скоростного стока, который частично сливается в системы инфильтрации, такие как валы, инфильтрационные траншеи и просачивающиеся резервуары. Как правило, существует сильная связь между присутствием GEO в подземных водах и землепользованием, плотностью населения и количеством GEO, используемым в бензине [11]. Из-за более низкого использования ТАМЭ и ДИПЭ по сравнению с МТБЭ и ЭТБЭ их обнаружение в грунтовых водах значительно ниже.

Третье место в мире занимает метанол. Потребление в основном происходит в Китае, в Западной Европе, на Ближнем Востоке и в Африке. Кроме того, метанол используется при производстве МТБЭ и ТАМЭ. Строятся новые китайские заводы для производства метанола из угля, который в достаточном количестве добывается в стране. Из-за низких цен на добычу и переработку угля, по сравнению с ценами на бензины и дизельные топлива, китайские топливные смеси ориентированы на использование большего количества метанола. Ожидается, что новые стандарты метанольного топлива, внедренные в Китае, увеличат использование метанола в топливе, но метанол, как ожидается, не заменит бензин в какойлибо значительной степени [1].

Риск воздействия оксигенатов на здоровье, как и всех химических веществ, зависит главным образом от токсичности загрязняющего вещества и степени воздействия. На риск для здоровья могут также влиять индивидуальные особенности человека, такие как возраст, пол, общее состояние здоровья и генетический состав.

Воздействие высокого уровня этанола или МТБЭ в воздухе на человека может вызвать раздражение глаз и дыхательных путей и воздействие на центральную нервную систему. Эффекты центральной нервной системы могут включать головные боли, легкомысленность, оцепенение, головокружение, тошноту и чувства дезориентации или путаницы. Краткосрочные последствия для здоровья от воздействия высокого уровня в воздухе другим кислородсодержащим веществам, вероятно, схожи.

Исследования в лабораторных животных оценивали воздействие на здоровье более длительного устного и ингаляционного воздействия (т. е. от 1 месяца до нескольких лет) на высокие уровни оксигенатов. Эти исследования показывают, что длительное, высокоуровневое воздействие оксигенатов вызывает неблагоприятное воздействие на печень, почки и центральную нервную систему лабораторных животных. Два оксигената, МТБЭ и ТАМЭ, вызывают рак у лабораторных животных, подвергающихся высокому уровню в течение большей или всей их жизни. Не известно, вызывают ли эти или другие оксигенаты рак у людей [17].

Относительно недавнее введение большинства оксигенатов в качестве бензиновых добавок, а также изменение типов или комбинации используемых оксигенатов и различных хронологических изменений общего количества добавленных оксигенатов после законодательных изменений (для удовлетворения определенного количества общего кислорода, необходимого для сжигания бензина), являются основой для судебно-медицинской экспертизы использования кислородсодержащих соединений для определения возраста и источника разлива бензина. Эта статья указывает на некоторые

существенные изменения в общем количестве и составе оксигенатов за последние несколько десятилетий, которые могут быть использованы в качестве отправной точки относительно недавних (после 2000-х годов) выбросов бензина в окружающую среду. Наряду с такой общей информацией, для точного установления возраста в возрасте следует учитывать скорость (био)деградации различных оксигенатов, а также особые условия окружающей среды, которые определяют время, необходимое для высвобождения оксигенатов из исходной жидкой неводной фазы и, таким образом, отправной точкой большинства процессов деградации [18,19].

1.2 Применение многомерной газовой хроматографии для анализа и количественного определения веществ в составе проб со сложной химической матрицей

Существует растущий спрос на анализ углеводородного типа образцов бензинового диапазона. Аналитические результаты, как правило, используется для определения качества продукции, удовлетворение нормативных требований, управления технологических процессов, оценки катализатора и смешивание потоков нефтепереработки до конечных продуктов. Композиционные данные также могут быть использованы для прогнозирования октанового числа, температуры вспышки и давления паров Рида [20].

Газовая хроматография является одним из наиболее широко используемых методов в аналитической области благодаря следующим характеристикам: универсальность, быстрота, мощность разрешения, чрезвычайно маленькие образцы, автоматизация, использование капиллярных колонок и все более эффективные и современные приборы. Кроме того, этот метод имеет низкую относительную погрешность и дает очень согласованные и реплицируемые анализы [21]. При анализе нефтепродуктов газовая хроматография в сочетании с различными системами детектирования широко используется для различных определений [22, 23]. Существуют различные

аналитические методы, которые могут обеспечить качественную и количественную информацию о соединениях, присутствующих в различных фракциях компонентов или в готовом бензине [24, 25, 26]. Однако информация, полученная с использованием этих методов, является лишь частичной и, следовательно, не позволяет определять все различные классы углеводородов в одном анализе [27, 28, 29, 30].

Высокий спрос на бензин, изменение правил, касающихся снижения загрязняющего воздействия на окружающую среду, и новых технологий переработки, привели к острой потребности уточнения его состава. В настоящее время бензин представляет собой сложную смесь различных фракций, происходящих от процессов риформинга, крекинга, изомеризации и алкилирования с добавлением как окисгенированных соединений, так и бутанов. Существуют правила, регулирующие смешивание различных фракций, и необходимо проанализировать состав этих фракций, чтобы гарантировать, что конечная композиция коммерческого бензина удовлетворяет требуемым параметрам. Кроме того, анализ состава каждой фракции позволяет соответствующим образом модифицировать технологический процесс исследуемой фракции. В этой работе некоторые реформированные бензины были проанализированы многомерной газовой хроматографией. Этот метод позволяет хорошо разделять типы углеводородов в одном анализе и дает распределение количества атомов углерода в каждом углеводородном типе [18].

Для количественного определения оксигенатов в бензине улучшенного состава была применена всесторонняя двумерная газовая хроматография (GCXGC). Целевыми кислородсодержащими веществами были C₁-C₄-спирты, трет-пентанол, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) и трет-амилметиловый эфир (ТАМЭ). Они были отделены от матрицы бензина с использованием селективности на основе летучести в первом хроматографическом измерении

с последующей селективностью полярности смешанной фазы во втором измерении. Высокая разрешающая способность этой комбинации стационарных фаз полностью отделяла все оксигенаты, за исключением ДИПЭ, ЭТБЭ и ТАМЭ, которые проявлялись совместно с другими неполярными компонентами бензина. Количественное определение кислородов осуществлялось с использованием внутреннего стандарта, детектора ПИД и калибровочных кривых. Результаты количественного анализа хорошо согласуются со стандартными методами ASTM и EPA. В сочетании с нашим предыдущим методом для ВТЕХ и ароматических соединений один метод GCXGC теперь может количественно определять МТБЭ, спирты, ВТЕХ и ароматические соединения в одночасовом анализе [31].

Преимущества метода GCXGC включали: полное разрешение всех ароматических компонентов из матрицы бензина, группировку связанных ароматических компонентов для быстрой идентификации и интеграции, пиковое сжатие теплового модулятора для улучшения сигнала с шумом и компонентами и надежное количественное определение с использованием внутренних стандартов, и пламенно-ионизационный детектор. Еще одно преимущество – универсальность инструментария GCXGC. Малая модификация хроматографических условий позволяет расширить анализ GCXGC до дополнительных компонентов в бензине. В настоящее время продолжают вести исследования для расширения метода ВТЕХ и ароматического анализа бензина для включения оксигенатных компонентов [18].

Многомерная газовая хроматография (MDGC) является методом выделения и идентификации летучих и полунлетучих органических соединений, присутствующих в сложных смесях. Разделение MDGC использует два или более газохроматографических разделения последовательно. Разделение, создаваемое каждой ступенью, поддерживается,

по меньшей мере частично, так, что разрешающая способность составного разделения превышает разрешение отдельных ступеней. Хотя MDGC существует уже более 50 лет, каждый год приносит улучшения и идеи, которые позволяют анализировать более широкий круг проб с более информативными, более высокими разрешениями. Подавляющее большинство разделов MDGC используют две колонки, и поэтому они классифицируются как двумерная газовая хроматография (2-D GC). Эти разделения часто относятся к одной из двух категорий: разделение элюата на два потока 2-DGC или комплексная двумерная газовая хроматография (GCXGC). Хотя эти два метода используют аналогичное оборудование, они реализуются совершенно по-разному [18].

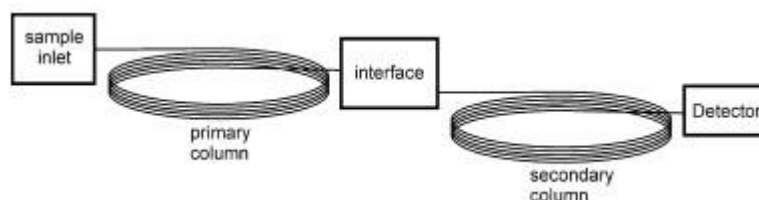


Рис.1. Схема основного двухмерного газового хроматографа.

Интерфейс управляет передачей компонентов образца из первичной во вторичные колонки. Интерфейс разделения элюата на два потока 2-D GC используется только для того, чтобы позволить нескольким небольшим сегментам потока исходных колонок войти во вторичную колонку, где они подвергаются дальнейшему разделению. Интерфейс GCXGC переводит поток через регулярные интервалы во время анализа. Вторичные разделения происходят в течение нескольких секунд в GCXGC.

Разделение элюата на два потока двумерной газовой хроматографией 2D GC, впервые описанный 55 лет назад, подвергает небольшую часть компонентов образца на два этапа разделения. Образец изначально вводится в первичную колонку через стандартный вход GC. Интерфейсное устройство между колонками обычно находится в состоянии, которое не позволяет компонентам, элюирующимся из первичного столбца, вводиться во

вторичную колонку. Интерфейс переключается непосредственно перед элюированием аналита, чтобы аналит мог войти во вторичную колонку. Как только аналит загружается во вторичную колонку, интерфейс переключается обратно в исходное состояние, тем самым завершая процесс разделения потока элюата. В большинстве случаев первичные и вторичные колонки имеют одинаковые размеры, но они имеют стационарные фазы с существенно отличной друг от друга селективностью. Аналит, который элюируется на первичной колонке, подвергаются вторичному разделению, которое происходит в масштабе времени, приблизительно равном масштабу первичного разделения. На практике обнаружено, что разделение элюата на два потока 2-D GC наилучшим образом подходит для применения максимальной разрешающей способности к небольшому количеству аналитов [32,33].

Всесторонняя двухмерная газовая хроматография GCXGC была введена 21 лет назад Лиу и Филлипсом. GCXGC подвергает каждый компонент образец двум этапам разделения. Интерфейс, известный как модулятор, непрерывно отбирает первичный эфлюент и переносит первичный поток в головку вторичной колонки в виде импульса. Интервал между передачами называется периодом модуляции. Период модуляции обычно аналогичен ширине пиков, выходящих из первичного столбца. Это позволяет сохранить основную часть разрешения, созданного основной колонкой, но также означает, что диапазон времен хранения во вторичном столбце должен быть меньше периода модуляции, чтобы избежать соединения компонентов, разделенных основным столбцом. Эти модуляторы уникальны, и они остаются предметом интенсивного развития. GCXGC применяет разрешающую способность обоих измерений ко всем компонентам образца, но вторичные разделения проводятся по шкале времени, которая на 3 порядка меньше, чем у первичного разделения. В большинстве случаев первичное разделение аналогично одномоментному ГХ разделению, тогда как вторичное разделение

представляет собой серию быстрых изотермических анализов, проводимых с повышением температуры

[34].

В то время как большинство разделов MDGC можно классифицировать как двухрежимные 2-D GC или GCXGC, в работе изучается эффективность уникальных комбинаций капиллярных колонок, областей криогенного захвата и устройств переключения потока. Результирующие аппараты являются примерами MDGC, но они не поддаются простой классификации в виде двухрежимных 2-D GC или GCXGC-систем и лучше всего классифицируются как гибридные MDGC. Изучалась эффективность системы, которая объединяет GCXGC с 2-D GC для генерации формы трехмерной газовой хроматографии. Схема их устройства показана на рисунке. Образцы разделялись на GC-GC-системе, оборудованной колоночным комплектом SolGel-Wax × VF-5 и тепловым модулятором. Использовались большие периоды модуляции (от 12 до 30 с). В конце вторичной колонки VF-5 был установлен переключатель клапанов. Этот переключатель устанавливается в состояние, которое направило поток стоков вторичной колонны на пламенно-ионизационный детектор (ПИД). Если оставить это состояние, система генерирует стандартную хроматограмму GCXGC. Этот переключатель был синхронизирован с модуляцией, чтобы подвергнуть конкретные прямоугольные области внутри двухмерной хроматограммы дальнейшему разделению на колонке Rxi-17Sil MS. Этот подход был использован для выборочного удаления и дальнейшего разделения окисгенированных соединений, обнаруженных в образцах биотоплива и отдельных пиках из образцов ароматизаторов кофе (Рис. 2)

[33]³².

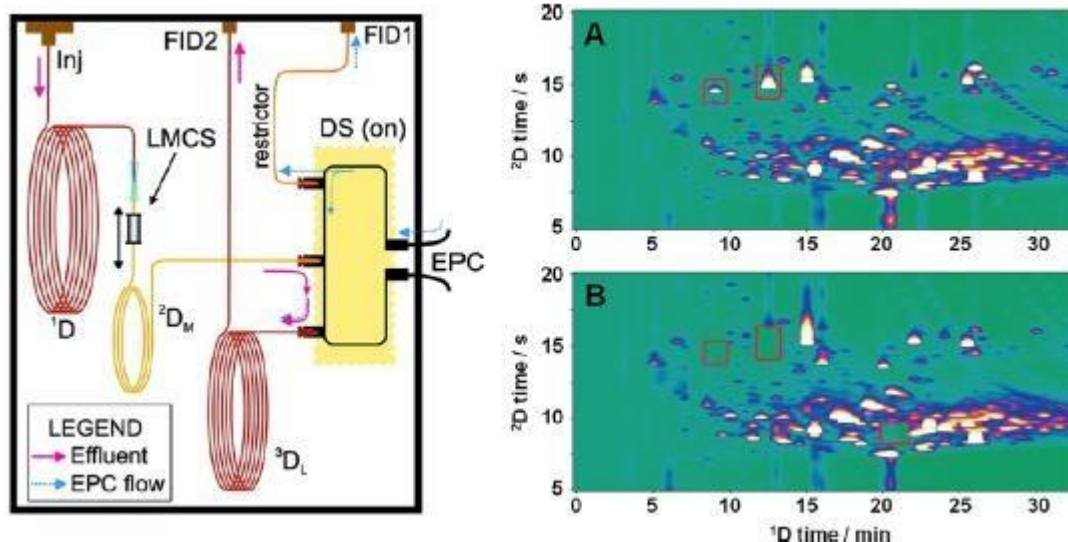


Рис.2. Гибридный прибор MDGC Митревского и Марриотта.

Образцы вводят в первичный столбец (1D), а продольно модулированный криогенный пробоотборник (LMCS) используется для отправки пробы во вторичную колонку (2D). Выход из вторичного столбца подключается к переключателю (DS), который направляет поток в ПИД или в третичный GC-колонку (3D). Хроматограмма А показывает двумерное разделение летучих веществ, образующихся в результате направления всего выходящего потока вторичной колонны в ПИД. Хроматограмма В показывает двухмерное разделение, с вычетом трех пиков из первой хроматограммы, которые отправлены в третичную колонну для дальнейшего разделения.

Хроматографические методы преобладают для анализа оксигенатов в бензине. Эти методы были недавно рассмотрены Паулсом [35]. Хотя были предложены некоторые одномерные хроматографические методы, многомерные разделения лучше подходят для сложной смеси, такой как бензин. Одним методом колоночной хроматографии является ASTM D4815, который использует полярную колонку ТСЕР для сохранения оксигенатов и тяжелых углеводородов. Затем оставшиеся компоненты отформовывают в неполярную колонку для разделения спирта и эфирного компонента [36].

Недостатки этого метода включают в себя комплексное переключение клапанов и возможную интерференцию олефинов, которые также могут удерживаться колонкой TSEP. Альтернативно, в методах ASTM D5599 [37] и EPA OFID [38] используют кислород-селективный пламенно-ионизационный детектор для количественного определения оксигенатов.

Определение углеводородов по группам и разделение компонентов в каждой группе на число атомов углерода достигается многомерной газовой хроматографией (MD-g.c.). Один конкретный способ такого анализа, обеспечивающий количество и распределение углеродных чисел парафинов, олефинов, нафтенов и ароматических соединений, известен как PONA. Более старый метод, впервые введенный в начале 1950-х годов и используемый для аналогичных целей, основан на открытой колоночной жидкостной хроматографии в сочетании с флуоресцентной индикаторной адсорбцией для определения общих ароматических соединений, олефинов и насыщенных веществ. Количество насыщенных методом FIA должно быть равно сумме парафинов и нафтенов, полученных MD-gc. Олефины также определяются электрометрическим титрованием. Помимо вышеупомянутых трех методов, анализ углеводородного типа проводили с помощью капиллярной колонки g.c., масс-спектрометрии, капиллярной колонки g.c. в сочетании с MD-g.c. и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [20].

В этой работе были проанализированы с использованием многомерной газовой хроматографии некоторые продукты процессов риформинга, используемые для изготовления бензинов для розничной продажи. Этот метод позволяет определять нафтены, парафины, олефины и ароматические соединения одновременно [39]. Эта информация также позволяет оценить эффективность установки в зависимости от типа продукта, используемого в процессе реформинга.

В данной работе использовалась многомерная газохроматографическая система AC Reformulyzer с переключением колонок, управляемая целевым программным обеспечением (Analytical Controls, Rotterdam, The Netherlands). Газохроматографическая система может использовать до девяти отдельных нагретых и охлажденных колонок в соответствии с анализируемой матрицей.

Газохроматографическая система должна регулироваться рабочую температуру колонок и устанавливать время работы клапанов для обеспечения полноты и точности определения присутствующих компонентов. Время работы отдельных клапанов и температуры отдельных столбцов позволяют разделять различные фракции образца. Образец вводится через автосамплер, испаряется, а затем постепенно разделяется на различные классы углеводородов и на отдельные компоненты различных классов, которые обнаруживаются ПИД.

Марриотт и его коллеги изучили эффективность проведения GCXGC разделений с необычно длинными периодами модуляции. В этом подходе такие разделения не считаются комплексной двумерной хроматографией, поскольку период модуляции существенно больше ширины пиков, выходящих из первичной колонки; однако потеря пиковой мощности вдоль основного измерения частично компенсируется усилением пиковой мощности вдоль вторичного измерения. Они использовали периоды модуляции в диапазоне от 60 до 90 с. Пики были примерно 0,4 с ширины, когда они выходили из вторичной колонки, создавая вторичные пиковые мощности, превышающие 100. Разрешающая способность этого подхода была протестирована на анализе лавандового масла. Применение данного метода позволило использовать стандартный квадрупольный массспектрометр, из-за более широких вторичных пиков [33].

Интерфейсы Smart MDGC. Лиу и сотрудники исследовали адаптивную двухмерную концепцию GC, где неразрушающий детектор размещается непосредственно перед интерфейсом колонки [40]. Компоненты,

элюирующиеся из первичной колонки, фиксируются и передаются в микроконтроллер, который затем направляет компонент в один из нескольких параллельных вторичных столбцов, каждый из которых оснащен термомодулятором. Предположительно данный подход приведет к более высоким разрешениям. Эта концепция была протестирована с двумя параллельными вторичными колонками. Было установлено, что адаптивный двухмерный подход ГХ может разделять смесь из 19 легко летучих органических соединений, в будущем планируется совершенствовать данную схему с помощью разрабатываемой новой микросистемы.

Уилсон и др. исследовали возможность уширения пиков ГХ вне колонки [41]. Они обнаружили, что изменение разделенного впуска с помощью короткой нагретой транспортной линии и диафрагменного клапана может уменьшить пиковую ширину до 500 мс. Этот модифицированный инжектор использовался в качестве входного отверстия для образца в серии высокоскоростных GCXGC-анализов. Система GCXGC с модуляцией потока могла генерировать 500-800 полностью разрешенных пиков в минуту. Эта пиковая мощность в пять раз выше, чем в стандартных системах GCXGC.

Мейх и др. разработали систему GCXGC, способную выделять высококипящие углеводороды [42]. Они использовали пару стационарных фаз, способных выдерживать температуру в печи до 370°C и колонки с высокими фазовыми соотношениями. Они использовали жидкий CO₂ вместо жидкого N₂ для криогенной модуляции, чтобы уменьшить различия высококипящих соединений. Их система способна разделять соединения с температурой кипения до 641°C, включая n-алканы размером углеводородной цепи до C₆₈ и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

Дутриез и др. разработали аппарат, который объединяет сверхкритическую флюидную хроматографию (SFC) с GCXGC [43]. Их система сначала использует SFC для отделения сложных смесей до шести фракций, хранящихся в отдельных петлевых дозаторах. Содержимое петлевых

дозаторов переносятся в систему GCXGC-ПВД для дальнейшего разделения. с помощью, полученной трехмерной SFC × GCXGC техники, разделили стандартные смеси, содержащие нормальные алканы, ароматические соединения, ПАУ, азотсодержащие и серосодержащие органические соединения.

Обязательное требование для всех GCXGC разделений это эффективный модулятор. Первые GCXGC-модуляторы, введенные Лиу и Филлипсом, задерживали компоненты в толстостенном капилляре и разделяли компоненты в двух стадиях нагрева. За последние 20 лет модуляторы постоянно совершенствовались.

В настоящее время подавляющее большинство промышленных систем GCXGC используют модуляторы, которые улавливают исходный поток колонки в криогенно охлажденной области и разделяют компоненты с импульсом горячего воздуха. Эти модуляторы надежны и обеспечивают разделение с высоким разрешением, но они также потребляют большое количество криогена и сжатых газов. Паник и др. описали новый термомодулятор, который не требует жидкого криогена или любого другого расходного материала [44]. Во многом их модулятор похож на оригинальный GCXGC-модулятор Лиу и Филлипса. Например, в нем используется капилляр для отбора проб, который нагревается двухступенчатым способом путем пропускания электрического тока непосредственно через капилляр. Тем не менее, их система также включает в себя множество инновационных функций, включая размещение модулятора вне печи ГХ, утолщение капилляра для уменьшения внутреннего объема, удаление стационарной фазы в каплеуловителе вблизи потенциальных холодных областей и добавление системы вихревого охлаждения. Они продемонстрировали, что устройство может эффективно модулировать соединения с летучестью в диапазоне от C₅ до C₄₀ n-алканов. Сточные импульсы были перенесены во вторичную колонку с шириной в половины

максимума до 60 мс. Эта производительность сопоставима с характеристиками тепловых модуляторов с использованием жидкого азота. Недавно они представили одноступенчатую версию этого модулятора для анализа атмосферных аэрозольных соединений с летучестью в диапазоне от C₁₄ до C₄₀.

Определение оптимальных условий эксперимента для разделения GCXGC является сложным процессом, до настоящего времени ученые пытаются снизить влияния внешних факторов, особенностей хроматографических систем на качество хроматограмм. Мостафа и др. рассмотрели ключевые экспериментальные факторы, влияющие на качество хроматограммы GCXGC [45]. Было опубликовано несколько новых исследований, в которых изучалось влияние условий эксперимента на качество полученной хроматограммы.

Харви и Шелли изучили влияние условий модуляции на пиковую форму модуляторов дифференциального потока [46]. Их исследование продемонстрировало, как использование отношения низкой модуляции (отношение первичного потока к вторичному потоку) может привести к чрезмерному перекосу пика. Они выяснили, что перекося пика может быть сведен к минимуму за счет работы с высоким коэффициентом расхода и высоким коэффициентом модуляции.

Купририк и др. исследовали влияние скорости потока носителей как в тепловой модуляции GCXGC, так и в модуляции потока GCXGC [47]. Они показали, что увеличение скорости потока в тепловой модуляции GCXGC уменьшает время удерживания в обоих измерениях, но не оказывает существенного влияния на качество разделения по второстепенному каналу. Напротив, они обнаружили, что увеличение вторичного потока от 20 мл/мин до 26 мл/мин в потоке модуляции GCXGC фактически снижает качество вторичного разделения, несмотря на уменьшение начальной ширины пиков.

Моммерс и др. разработали процедуру блокировки времени удерживания для GCXGC-разделения [48]. Блокировка времени удерживания

- это общий подход, используемый в ГХ с одной колонкой для установления времени удерживания между двумя разными колонками или приборами в целом. Метод GCXGC сначала устанавливает время первичного удерживания, регулируя давление в головке первой колонки, а затем измеряет второе время удерживания, изменяя точку, с которой модулятор соединяется со второй колонкой. Они обнаружили, что время удерживания может быть определено в обоих измерениях с точностью до половины ширины базовой линии пиков.

Пики, которые поступают в детектор вовремя GCXGC разделения, часто имеют ширину порядка 100 мс; то есть менее 10% от ширины пиков, встречающихся при обычных односекундных ГХ разделениях. В результате GC-GC-детекторы должны обладать более быстрым ответом. GCXGC-MS чаще всего выполняется с времяпролетной масс-спектрометрией (TOFMS), поскольку спектрометры способны производить полное сканирование масс со скоростью более 100 Гц. К сожалению, системы TOFMS намного дороже, чем квадрупольные системы (qMS). Сильва и др. исследовали эффективность нового высокоскоростного детектора qMS, способного сканировать со скоростью 10000 а.е.м/с [49]. Они могли сканировать от 50 до 450 m/z со скоростью 20 сканов/с. При работе с периодом модуляции в 4 с этот подход генерирует 80 масс-спектров на вторичную хроматограмму. Они не наблюдали никакого спектрального искажения, связанного с недостаточной скоростью сканирования. Их исследования смеси пестицидов дали отличную количественную точность и воспроизводимость.

Были также предприняты усилия по расширению преимуществ массспектрометрии высокого разрешения для GCXGC анализа. В настоящее время считается, что одноклоночной ГХ в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения с магнитным сектором является наиболее чувствительным и специфическим методом обнаружения полихлорированных токсикантов в биологических образцах. Паттерсон и др. исследовали использование магнитного сектора MS в качестве GCXGC-детектора [50].

Скорость сканирования MS была увеличена до 20 Гц от ее нормальной скорости около 1 Гц. Фокусирующий эффект тепловой модуляции сузил обнаруженные пики и увеличивал их высоты более чем на порядок. Несмотря на то, что они не использовали другую вторичную стационарную фазу, они наблюдали разделение вдоль вторичной оси, при построении данных в двумерном формате. Они получили гораздо большую чувствительность к диоксинам в сыворотке крови человека, чем без модуляции. Фактически, они смогли обнаружить 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пдиоксина на уровне фемтограмма (10^{-15} г). Это почти на 2 порядка ниже, чем пределы обнаружения, полученные без тепловой модуляции.

Коммерческое введение капиллярных колонн, содержащих неподвижные фазы ионной жидкости, побудило несколько исследовательских групп проверить их применимость в двумерных разделениях. Использование ионных жидкостей в методах ГХ многомерного разделения было рассмотрено Рагонесом и др [51]. Одним из основных преимуществ стационарных фаз ионной жидкости является то, что они сочетают высокую полярность с пределом высокой температуры. Это важно в MDGC, поскольку полярные полимерные стационарные фазы часто налагают верхний температурный предел на метод MDGC. Ионные жидкие стационарные фазы также обладают уникальной селективностью, которая иногда может обеспечить разделение более высокого разрешения для исследуемых аналитов.

Успешное ГХ двумерное разделение часто зависит от нахождения стационарных фаз, которые могут использовать различия в размерах и полярности между аналитами и компонентами матрицы образца. В течение многих лет обычно предполагалось, что наилучшие ГХ двумерные разделения были получены путем максимизации разности полярности между первичной и вторичной неподвижными фазами. Несколько исследований показали, что менее традиционные комбинации стационарных фаз могут быть особенно эффективными. Омаис и др. опубликовали серию работ, где они

экспериментировали со многими различными комбинациями стационарных фаз GCXGC в попытке отделить фенолы от сложной смеси углеводородов [52]. Наилучшие результаты были получены с помощью пары полярных стационарных фаз, в частности, полиэтиленгликоля с полиметилтрифторпропилсилоксаном. Сиелле и др. искали пару стационарных фаз GCXGC, способных полностью разрешать метиловые эфиры жирных кислот (FAME) из нефтяных углеводородов. Они использовали модель параметров сольватации для имитации вторичного удержания FAME и нефтяных углеводородов на 1225 различных стационарных фазовых парах. Наиболее перспективными стационарными фазовыми парами были комбинации полиметилтрифторпропилсилоксана и полидиметилдифенилсилоксана. Они продемонстрировали, что такой набор колонок (в данном случае DB-210 × HP-50 +) может полностью разрешать FAME из нефтяных углеводородов. Эти исследования показывают, что разделение с наивысшим разрешением часто получается путем сопоставления селективности стационарных фаз с конкретными компонентами аналитов/матрицы образца, а не просто максимизацией «ортогональности».

Во время процесса GCXGC модуляции отдельные компоненты обычно вводят во вторую колонку тремя или более импульсами. Точное количественное определение требует правильной группировки множественных пиков, наблюдаемых для каждого компонента. Два разных подхода, двухшаговый анализ и алгоритм сегментации водораздела были использованы для автоматического назначения областей двухмерной хроматограммы отдельным компонентам. Двухступенчатый анализ сначала определяет отдельные границы/области пика в массиве одномерных сигналов с помощью обычного алгоритма 1-D GC. На втором этапе 1-D пики помещаются в группы, которые, как предполагается, исходят из общего образца. Напротив, алгоритм сегментации водораздела анализирует хроматограмму GCXGC как трехмерную поверхность. Границы компонентов

берутся как минимумы между пиками. Было проведено несколько исследований, которые пытались улучшить эти процессы.

Ван Стии и др. разработали двухэтапный алгоритм, который включает термодинамическую модель для учета вторичных сдвигов времени удерживания [53]. Их метод определяет термодинамически вероятную область для каждого компонента и использует масс-спектральные данные для правильной группировки пиков. Они подтвердили эффективность своего алгоритма путем правильной группировки 350 соединений сложной смеси, содержащей 362 компонента.

Латха и др. представили улучшенный алгоритм сегментации водораздела [54]. Предыдущие исследования показали, что вторичные сдвиги удерживания могут привести к отказу в алгоритме водораздела. Их исследование показало, что применение коррекции удерживающего сдвига к двумерным данным позволило алгоритму водораздела правильно определить границы пиков.

Применение передовых методов многомерного анализа было общей исследовательской темой на протяжении всей истории GCXGC. Пирс и др. рассмотрели хемометрические методы, которые были применены к комплексной многомерной хроматографии. Зенг и др. также опубликовали обзор хемометрики и других стратегий анализа данных, используемых при комплексных двумерных разделениях [55].

Ломмен и др. представили новое программное обеспечение metAlignID для обработки данных Leco GCXGC TOFMS. Их программное обеспечение оснащено множеством инструментов, предназначенных для повышения скорости и автоматизации рассмотрения многочисленных файлов данных. Это свободно загружаемое программное обеспечение автоматически идентифицирует пики на основе совпадений с пользовательскими и/или коммерческими библиотеками MS и временем удерживания. Авторы

утверждают, что это будет особенно полезно для приложений с высокой пропускной способностью.

Кастилло и др. представили новое программное обеспечение для обработки больших наборов данных GCXGC-TOFM. Их программа с открытым исходным кодом под названием «Guinea» импортировала предварительно обработанные списки пиков из программного обеспечения GCXGC-TOFMS. Затем Guinea сопоставляет пики по отдельным

хроматограммам и удаляет пики, которые не соответствуют заданным пользователем критериям. Затем определяет молекулярную идентичность выбранных пиков на основе первичного индекса удержания и масс-спектра. Программное обеспечение также может использоваться для выполнения статистических анализов в наборе данных.

Анализ сложных смесей, связанных с производством топлива и других коммерческих продуктов, всегда был основным применением многомерной газовой хроматографии. Основываясь на количестве опубликованных исследований, эта тенденция не изменилась за последние несколько лет. Хотя для анализа нефтехимических и промышленных смесей часто используются как двухрежимные двухканальные GC, так и GCXGC, в опубликованных исследованиях преобладают анализы GCXGC. Низио и др. рассмотрели GCXGC анализ нефти.

Дутриез и др. использовали систему GCXGC с хемилюминесцентным детектором на азот (NCD) для изучения азотсодержащих соединений в вакуумных газойлях. Сначала использовали жидкостную хроматографию для отделения N-содержащих соединений от углеводородов, а затем использовали GCXGC-NCD для выделения азотированных соединений [56]. Они протестировали разрешающую способность нескольких наборов колонок и обнаружили, что наилучший результат дала неполярная первичная колонка, за которым следовала полуполярная вторичная колонка (ВРХ-50). Была

протестирована неподвижная ионная жидкая фаза, но было обнаружено, что при высоких температурах теряется селективность. Их метод GCXGC-NCD обеспечил первое количественное распределение Nсодержащих соединений в образцах с высоким содержанием кипящего топлива. Дутриез и др. также провели сравнительное исследование фракции смолы вакуумных газойлей с использованием масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (FT-ICRMS) и GCXGC. Фракция смолы представляла собой полярную смесь с низкой летучестью, которая особенно трудно анализировать с помощью методов с высоким разрешением. Они использовали как GCXGC-ПИД, так и GCXGC-TOFMS.

Было обнаружено, что фракция смолы содержит многочисленные полярные соединения, включая азот, серу и кислородсодержащие ПАУ. Было установлено, что GCXGC лучше подходит для количественного определения, чем FT-ICRMS. В дополнительном исследовании Дутриез и др. анализировали тяжелые нефтяные фракции с SFC-GCXGC. SFC использовали для разделения вакуумного газойля на насыщенные, ненасыщенные и полярные фракции. Полярная фракция включала азотированную и серосодержащую органику.

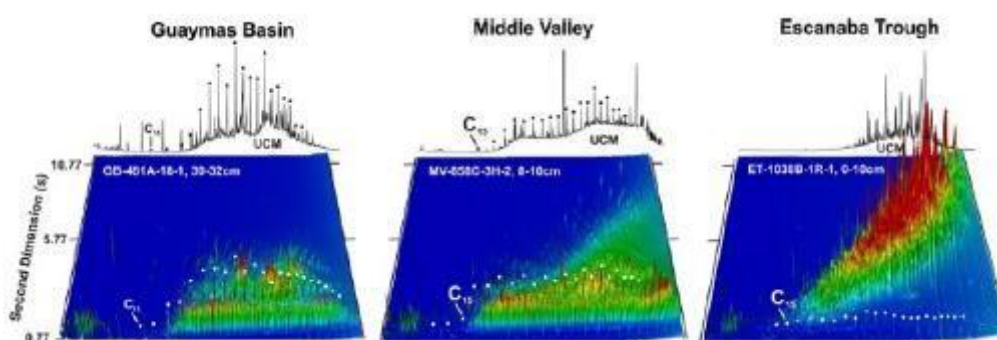


Рис. 3. GCXGC-ПИД хроматограмм фракций мальтенов гидротермальной нефти, полученных из образцов керна, взятых в трех разных местах.

Очевидны различия в структуре хроматограмм. Исследователи коррелировали хроматографическую структуру неразрешенной комплексной

смеси с различными стадиями образования и трансформации гидротермальной нефти.

Для поиска эффективных способов производства новых жидких топлив были применены крупные исследовательские работы. Смеси, образующиеся в этих процессах, требуют методов разделения с более высоким разрешением, так как они имеют гораздо более широкий диапазон функциональных групп, чем в ископаемом топливе.

Сфетсас и др. использовали GCXGC-TOFMS для анализа состава сырых биомасел, образующихся при пиролизе биомассы [57]. Они наблюдали более 300 соединений, включая многочисленные окисгенированные соединения, такие как кислоты, сложные эфиры, фенолы и сахара. Девять отдельных областей хроматограммы относились к отдельным составным классам. Авторы пришли к выводу, что GCXGC-ПВД также будет эффективен для классификации биомасел.

Митревский и др. использовали уникальный аппарат для изучения характеристик продуктов окислительной деградации реактивного топлива, полученных из водорослей [58]. Их система была оснащена двумя вторичными колоннами различной длины. Один из них - колонна длиной 2 м, соединенная с ПВД, а другая - колонна длиной 20 м, соединенная с квадрупольной МС. Переключатель потоков использовался для направления первичного потока в одну из вторичных колонок. Аппарат работал в двух разных режимах. В режиме GCXGC-ПВД отходящий поток направляли в более короткую колонку, а криогенную модуляцию использовали для получения GCXGC хроматограммы образца. В режиме разделения потока на две части первичный сток был отправлен на головку длинной вторичной колонны в течение 0,2 мин, где он был подвергнут заморозке. Затем сфокусированные аналиты десорбировали в течение 2 мин. Этот процесс повторяли каждые 2 мин. Весь прогон повторяли 10 раз, а разделение потоков сдвигались на 0,2 мин. Таким образом, для всего образца может быть скомпилирован двухмерный анализ с

высоким разрешением. Этот метод обеспечил отличное разделение окисленных соединений в топливе, но для этого потребовалось 10 отдельных прогонов.

Де Гобой и др. использовали GCXGC-ПВД для разделения образцов бензина [59]. Хроматограммы анализировали с использованием собственного хемометрического программного обеспечения для прогнозирования дистилляционной кривой и плотности топлива. Результаты анализа были использованы для обнаружения образцов фальсифицированных бензинов.

Также сообщалось о применении GCXGC-TOFMS для обнаружения следовых уровней алкилфосфатов в образцах нефти. Было обнаружено, что GCXGC сводит к минимуму, но не устраняет коэлюции фосфатов с нефтяными углеводородами. Однако фосфаты имели несколько интенсивных и уникальных ионов в их масс-спектрах, которые обеспечивали селективное обнаружение. Авторы пришли к выводу, что метод GCXGC обеспечивает определенные концентрации и лучшую чувствительность, чем анализ ИСР.

Луонг и др. использовали комплексную двумерную газовую хроматографию 2-D GC для отделения смеси окисгенированных органических веществ, которые включали спирты, альдегиды и циклические эфиры [60]. Эти соединения были выбраны, поскольку они обычно наблюдаются в процессе промышленного производства. Луонг и др. использовали плоский микрожидкостный переключатель потоков, который минимизировал мертвый объем и использовал внутренние каналы для снижения риска утечки. Компоненты, которые были совместно элюированы на первичной колонке VB-1701, были разделены на вторичной колонке CPLowox.

1.3 Требования современного ГОСТа

До сравнительно недавнего время в Российской Федерации имели силу ГОСТ 51105 и ТУ № 38.401-58-171 1996 года, устанавливающие требования к автомобильным бензинам. В 2002 г. был принят новый ГОСТ 51866,

устанавливающий более жесткие требования к качеству бензинов. Автомобильные топлива в РФ стали соответствовать по международным нормам ЕВРО – 3. К 2008 году были приняты поправки №1,2 к действующему ГОСТу, результатом чего стало соответствие требований к бензинам европейскому стандарту ЕВРО – 4 [61].

В 2015 был введен новый ГОСТ 32513 – 2013, он распространяется на автомобильные неэтилированные бензины, используемые в качестве моторного топлива [62].

Не допускается применение в бензине присадок содержащих марганец, свинец и железо.

Таблица 2

Основные критерии оценки качества бензина

| Наименование показателя | Значение для марки | | | | Метод испытания |
|--|--------------------|------|------|------|--|
| | И-80 | И-92 | И-95 | И-98 | |
| 1. Октановое число не менее | | | | | |
| по исследовательскому методу | 80,0 | 92,0 | 95,0 | 98,0 | По ГОСТ 32339, ГОСТ 8226 |
| по моторному методу | 76,0 | 83,0 | 85,0 | 88,0 | По ГОСТ 32340, ГОСТ 511 |
| 2. Концентрация свинца, мг/дм ³ , не более | 5 | | | | По ГОСТ EN 237, ГОСТ 32350, ГОСТ 28828 |
| 3. Концентрация смол, промытых растворителем, мг/дм ³ (мг/100 см ³) бензина, не более | 50 (5) | | | | По ГОСТ 1567, ГОСТ 32404 |

| | | |
|---|-----|--|
| 4. Массовая доля серы, мг/кг не более, для экологического класса: | | По ГОСТ 51947 или ГОСТ 19121. По ГОСТ 52660 или ГОСТ ISO 20846, или ГОСТ 51859, или ГОСТ 19121. По ГОСТ 52660 или ГОСТ ISO 20846, или ГОСТ 51859. ГОСТ ISO 14596. По ГОСТ 52660 или ГОСТ ISO 20846, или ГОСТ 51859 |
| К2 | 500 | |
| К3 | 150 | |
| К4 | 50 | |
| К5 | 10 | |
| 5. Объемная доля | | По ГОСТ 52714, ГОСТ |

| | | |
|---|--------------------------------------|--|
| бензола, %, не более | | 29040, или ГОСТ 12177 |
| К2 | 5 | |
| К3, К4, К5 | 1 | |
| 6. Объемная доля углеводородов, %, не более, для экологических классов К3, К4, К5 | | По ГОСТ 52714, ГОСТ 52063 |
| олефиновых | 18,0 | |
| ароматических | 35,0 (42,0 - экологический класс К3) | |
| 7. Массовая доля кислорода, %, не более, для экологических классов К3, К4, К5 | 2,7 | По ГОСТ EN 13132, ГОСТ 52256, ГОСТ EN 1601 |

| | | |
|---|--------------------|--|
| 8. Объемная доля оксигенатов, %, не более | | По ГОСТ EN 13132, ГОСТ EN 1601, ГОСТ 52256 |
| метанола | Отсутствие | |
| этанолола | 5,0 | |
| изопропилового спирта | 10,0 | |
| изобутилового спирта | 10,0 | |
| третбутилового спирта | 7,0 | |
| эфиров (C ₅ и выше) | 15,0 | |
| других оксигенатов | 10,0 | |
| 9. Внешний вид | Чистый, прозрачный | |
| 10. Плотность при 15 °С ²), кг/м ³ | 725,0-780,0 | По ГОСТ 51069, ГОСТ ISO 3675 |
| 11. Концентрация | Отсутствие | По ГОСТ 52530 |
| железа, г/дм ³ , не более | | |

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Аппаратура капиллярной газовой хроматографии

Газовый хроматограф, обеспечивающий программирование температуры термостата колонки от 5°C до 200°C со скоростью нагревания 1°C/мин, состоящий из:

1. обогреваемого инжектора, обеспечивающего ввод пробы с возможностью разделения потока;
2. захлаживающего блока, позволяющего начинать анализ при температуре 5°C или ниже;
3. электронного блока управления расходом газа, необходимого для поддержания точного и воспроизводимого расхода газа в колонке и деления потока;
4. водородного пламенно-ионизационного детектора, сконструированного таким образом, чтобы обеспечивать максимальный отклик при работе с капиллярной колонкой (с электроникой и необходимыми регулируемыми устройствами по газу), и соответствующего или превосходящего следующие условия:

Таблица 3

Параметры детектора ПИД

| Параметр | Характеристика параметра |
|--|--------------------------|
| Рабочая температура, °C | 100—300 |
| Чувствительность, углерод/г | > 0,015 |
| Минимальная способность детектирования, г углерода/с | 5*10 ⁻¹² |
| Линейность | >10 ⁷ |

Для проведения нашего исследования был использован газовый хроматограф Кристалл 5000.2, удовлетворяющий всем вышеперечисленным требованиям.

Система ввода образца

Применяют ручной или автоматический ввод образца шприцем в инжектор. Пригодны устройства, обеспечивающие ввод от 0,2 до 1,0 мкл образца. Следует учесть, что неподходящая конструкция испарителя или плохая методика ввода образца, или то и другое вместе может привести к частичной потере фракций в образце.

В данном случае применялся автоматический дозатор ДАЖ 2М.

Таблица 4

Технические характеристики дозатора ДАЖ 2М

| Параметр | Величина |
|--------------------------------------|--------------------|
| Потребляемая мощность | 40 Вт |
| Объем вводимых проб | от 0,1 до 10,0 мкл |
| Дискретность задания объема пробы | 0,1 мкл |
| Объем контейнеров для проб | 2,0 мл |
| Количество контейнеров | 14 |
| Время ввода-вывода иглы в испаритель | 400 мс |

Электронная система накопления данных

Любой прибор для сбора и накопления результатов анализов должен соответствовать или превосходить следующие минимальные требования:

- емкость — не менее 250 пиков/анализ;
- расчет нормализованной площади пика по фактору отклика;
- идентификация индивидуальных компонентов по времени удерживания
- способность устранения шума и всплеска (ложные пики);
- способность регистрировать быстрые (< 1 с) пики;
- положительная и отрицательная корректировки наклонной базовой (нулевой) линии;
- изменения чувствительности регистрации узких и широких пиков;

- перпендикулярное понижение и тангенсное снятие верхнего слоя, при необходимости.

Капиллярная колонка

В настоящем методе испытания была использована капиллярная колонка типа НР-1 (DB-1) 100м x 0,25мм x 0,5мкм из кварцевого стекла с привитой метилсиликоновой фазой, толщина пленки которой составляет 0,5 мкм. Возможно применение других колонок с указанными номинальными размерами. Но все колонки должны удовлетворять критериям по эффективности, разрешающей способности и полярности. *Реактивы и материалы*

- Гелий, газ-носитель, газообразный (сжатый) очищенный марки А, ТУ 0271-135-31323949-2005
- Водород электролитический, горючий газ, чистотой 99.99 %
- Воздух, для поддержки горения пламени, чистотой 99.99%
- Газ азот, газообразный ОСЧ 1 сорт ГОСТ9293-74
- Калибровочная смесь для оценки разделительной способности колонки, содержащая н-гексан, бензол, н-гептан, толуол, н-октан, этилбензол, м-ксилол, п-ксилол, о-ксилол, н-нонан, н-декан.

Режим работы аппаратно-программного комплекса

Таблица 5

Выбранный режим работы хроматографа

| Параметр | Величина |
|--|----------|
| Температура детектора ПИД, °С | 250 |
| Температура испарителя, °С | 250 |
| Начальная температура термостата колонок, °С | 5,00 |
| Время первой изотермы, мин | 10 |
| Скорость программирования термостата колонок, °С/мин | 5,00 |
| Температура второй изотермы, °С | 50,00 |
| Время второй изотермы, мин | 50 |

| | |
|--|----------|
| Скорость программирования термостата колонок, °С/мин | 1,50 |
| Температура третьей изотермы, °С | 200 |
| Время третьей изотермы, мин | 139 |
| Скорость программирования термостата колонок, °С/мин | 2,00 |
| Температура конечной изотермы, °С | 200 |
| Время конечной изотермы, мин | 20 |
| Давление в испарителе, кПа | 310 * |
| Деление пробы в испарителе | 1:200 ** |
| Расход воздуха на детектор ПИД, мл/мин | 200 |
| Расход водорода на детектор ПИД, мл/мин | 20 |
| Расход газа-носителя на поддув детектора ПИД, мл/мин | 20 |
| Общее время анализа, мин | 199 |

* давление в испарителе подбирается так, чтобы время выхода неударживаемого компонента (метана) равнялось 6,5-6,8мин (удобнее ориентироваться на время выхода н-пентана, оно должно быть 10,17±0,06мин).

** большой начальный сброс поддерживается в течении 10 сек после начала анализа, далее величина сброса уменьшается до 30 мл/мин.

Во избежание погрешностей при вводе пробы использован автоматический дозатор «Хроматек ДАЖ 2М», а также автоматические регуляторы расхода и давления газов.

После записи хроматограммы бензина проводится её обработка программой «Хроматэк Аналитик». При этом производится разметка, интегрирование обнаруженных на хроматограмме пиков. Для более надёжной идентификации пиков программой «Хроматэк ДНА» список компонентов хроматограммы содержит данные по опорным пикам, при этом «Хроматэк Аналитик» проводит их идентификацию. Далее запускается программа внешнего расчёта «Хроматэк ДНА».

Колонка выполняет требуемое разделение компонентов бензина, если она удовлетворяет критериям эффективности, разрешающей способности и полярности

2.2 Аппаратура двумерной газовой хроматографии

Газовый хроматограф с переключающимися колонками и контроллером для программирования температуры термостата или контроллерами в случае использования газового хроматографа с двойным термостатом и пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

Колонки должны иметь покрытие соответствующей фазой для того, чтобы требуемое разрешение между компонентами, а также между компонентами и матрицей анализируемого бензина составляло минимум 1 после элюирования из второй колонки.

Материалы и реактивы

Используют только реактивы, степень чистоты которых соответствует требованиям, предъявляемым при аналитическом контроле.

- Газ-носитель (Водород, гелий или азот, не содержащие углеводородов).
□ Калибровочная смесь для оценки разделительной способности колонки, содержащая МТБЭ, ЭТБЭ, метанол, трет-бутанол, 2пропанол, этанол, 2-бутанон, 1-пропанол, 2-бутанол, и-бутанол, 2пентанол, бутанол.
- Проба бензинов: Премиум Евро-95, Регуляр-92, Нормаль-80, Экстра-98;
- Пробы октаноповышающих присадок: ТМГ-10, ТММ-10, ТМБ-10, ТМДс-10;

Внутренние стандарты

Используют один из реактивов, перечисленных в 2.2.2 Если в испытуемом образце присутствуют все соединения по 2.2.2, то для

приготовления внутреннего стандарта используют другое органическое кислородсодержащее соединение идентичной чистоты и подобной летучести.

Бензин, не содержащий кислородсодержащих соединений, и н-гептан.

Бензин, который был проверен на отсутствие органических кислородсодержащих соединений, детектируемых по настоящему методу, и н-гептан.

Разрешение R между пиками A и B вычисляют по формуле 1:

$$R = 1,18 \frac{t'_B - t'_A}{W_A + W_B}, \quad (1)$$

где 1,18 - коэффициент, полученный из уравнения разрешения пика;

t'_B - время удерживания компонента B , с;

t'_A - время удерживания компонента A , с;

W_A - ширина пика на половине высоты компонента A , с; W_B

- ширина пика на половине высоты компонента B , с.

Устройство для регулирования потока газа-носителя.

Устройство ввода пробы. Автоматический дозатор ДАЖ-2М (на 14 образцов)

Контейнер для образца обычно вместимостью от 10 до 100 см³, снабженный самоуплотняющейся резиновой прокладкой с тефлоновым покрытием (PTFE).

Отбор проб

Пробы должны отбираться в соответствии с EN ISO 3170, EN ISO 3171, ГОСТ 2517-2012 и (или) в соответствии с требованиями национальных стандартов или правил по отбору проб бензина, если иные требования не установлены в технических требованиях на продукт.

Проведение испытания

Подготавливают оборудование и устанавливают условия испытания в соответствии с инструкциями изготовителя.

Регулируют давление и скорость потока газа-носителя до уровней, которые обеспечивают значения разрешения в соответствии с уравнением 1.

Подготавливают калибровочные образцы, смешивая определенную массу органических кислородсодержащих соединений с внутренним стандартом, и разбавляют их до необходимой массы бензином или нгептаном.

Вводят соответствующее количество подготовленного калибровочного образца в газовый хроматограф, не допуская перегрузки колонок и не нарушая линейность сигнала детектора.

Определяют и регистрируют значения времени удерживания t_i для каждого i -го оцениваемого компонента. Вычисляют калибровочный коэффициент f_i для всех оцениваемых компонентов по формуле (2):

$$f_i = \frac{m_i A_{st}}{A_i m_{st}}, \quad (2)$$

где m_i - масса i -го компонента в калибровочном образце, г;
 A_{st} - площадь пика внутреннего стандарта, мкВ/с или мм²; A_i - площадь пика i -го компонента, мкВ/с или мм²; m_{st} - масса внутреннего стандарта в калибровочном образце, г. Записывают калибровочный коэффициент для каждого компонента.

Вводят соответствующее количество подготовленного образца для испытаний в газовый хроматограф. Обеспечивают ввод такого объема образца, чтобы не допустить перегрузки колонок и не нарушить линейность сигнала детектора.

2.3 Идентификация веществ

Хроматомасс-спектрометрические исследования проводилось на хроматографе «TraceGCUltra» с масс-селективным детектором DSQII на кварцевой капиллярной колонке ThermoTR-5MS, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм.

Режим для анализа октаноповышающих присадок. Режим ввода Splitless: сброс газа-носителя 20 мл/мин (1 мин), скорость газа-носителя (гелия) – 1,2 мл/мин, температура испарителя – 210°C, температура переходной камеры –

220°C, режим ионизации – электронный удар (70 эВ); температура источника ионов – 210°C. Температура термостата колонки изменялась по программе: 40°C – 2 мин, затем до 70°C, далее нагрев со скоростью 10 °C/мин до 210 °C (20 мин. изотерма). Общее время анализа – 52 мин. Объем вводимой пробы – 1 мкл.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава изъята автором.

ВЫВОДЫ

1. Проведены масштабные исследования определения концентрации оксигенатов всех марок товарных бензинах методом двумерной газовой хроматографии. Технология ДГХ однозначно позволяет устанавливать соответствие топлив техническим условиям (по индивидуальным оксигенатам и их суммам);
2. Необходимым условием анализа топлив методом ДГХ является контроль градуировочных характеристик, вследствие изменения свойств хроматографических колонок (загрязнения нелетучими компонентами, уменьшение толщины неподвижной фазы). Количественная оценка градуировочных зависимостей позволяет своевременно скорректировать время переключения клапанов для переноса аналита во вторую аналитическую колонку;
3. Внедрение ГОСТ EN 13132-2008 на нефтеперерабатывающих заводах и лабораториях контроля качества товарных бензинов предполагает входной контроль оксигенатов или их композиций от производителей. В случае расхождения октановых чисел (моторный метод) и содержание оксигенатов по методу ДГХ необходимы дополнительные исследования современными физико-химическими методами, например, хромато-масс спектрометрией.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newman J.E. Gasoline Octane Improvers/Oxygenates. <https://ihsmarkit.com/products/gasoline-octane-improvers-chemicaleconomics-handbook.html>.
2. EPA. Alternative Fuels Research Strategy. EPA 600/AP-92/002. December 1992.

3. Wei N, Finneran KT: Microbial Community Analyses Of Three Distinct, Liquid Cultures That Degrade Methyl Tert-Butyl Ether Using Anaerobic Metabolism. *Biodegradation* 2009, 20:695-707.
4. Levine Fricke, Eric M. Nichols, Steven C. Beadle. Strategies For Characterizing Subsurface Releases Of Gasoline Containing MTBE. American Petroleum Institute, 2000.
5. ТР ТС 013/2011. ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту
6. Peter Zeeb, Todd H. Technical Protocol for Evaluating the Natural Attenuation of MtBE. Regulatory and Scientific Affairs Department, 2017.
7. Ioana G. Petrisor. Use of Oxygenates to Date a Gasoline Release. *Environmental Forensics*, 2007.
8. D. Stupp, M. Gass, H. Leiteritz, C. Pijls, S. Thornton, J. Smith, M. Dunk, T. Grosjean, K. den Haan. Gasoline ether oxygenate occurrence in Europe, and a review of their fate and transport characteristics in the environment. CONCAWE, 2012.
9. Rosell, M. et al. Occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the last decade. *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 5, Part R. Fuel Oxygenates*, Editor Damia Barcelo, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg, 2007, 31-55
10. Rosell, M. et al. Compound-specific isotope analysis (CSIA) to characterize degradation pathways and to quantify in-situ degradation of fuel oxygenates and other fuel-derived contaminants. *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 5, Part R. Fuel Oxygenates*, Editor Damia Barcelo, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg, 2007, 99-119

11. Achten, C. et al Compartment modeling of MTBE in the generic environment and estimations of the aquatic MTBE input in Germany using the EQC model. *J Environ Monit* 4, 2002, 747-753
12. Achten, C. et al Methyl tert-butyl ether (MTBE) in river and wastewater in Germany. 1. *Environ Sci Technol* 36, 17, 2002, 3652–3661
13. Kolb, A. and Püttmann, W. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in snow samples in Germany. *Atmos Environ* 40, 2006, 76-86
14. Pankow, J.F. et al. Calculated volatilization rates of fuel oxygenate compounds and other gasoline-related compounds from rivers and streams. *Chemosphere* 33, 5, 2010, 921-937
15. Arp, H.P.H. and Schmidt, T.C. Air - water transfer of MTBE, its degradation products, and alternative fuel oxygenates: the role of temperature. *Environ Sci Technol*, 38, 2014, 5405-5412
16. Stupp, H.D. et al. Grundwasserverunreinigungen durch Oxygenate - Verhalten von MTBE, ETBE, Ethanol, TAME und TAEE im Grundwasser. *Altlastenspektrum*, 3, 5, 2008, 115-122
17. Ceinwen A. Schreiner, Gary M. Hoffman, Ramadevi Gudi, Charles R. Clark. Health Assessment of Gasoline and Fuel Oxygenate Vapors: Micronucleus and Sister Chromatid Exchange Evaluations. Elsevier. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2014.
18. Seeley J., Seeley S. Multidimensional Gas Chromatography: Fundamental Advances and New Applications. *Anal. Chem.* 2013, 85, 557–578
19. Hyman M. Biodegradation of gasoline ether oxygenates Elsevier. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2013, 24:443–450
20. Bhajendra N. Barman. Determination of Hydrocarbon Types in Gasoline Range Samples by Multidimensional Gas Chromatography, Fluorescent Indicator Adsorption and Bromine Number Methods. *Fuel* Vol 74 № 3, 2008, pp. 401-406
21. Mascherpa, A., *Riv. Combust.* 1997, 41, 85 – 87.

22. Pauls, R. E., A Review of Chromatographic Characterization Techniques for Biodiesel and Biodiesel Blends. *J. Chromatogr. Sci.* 2011, 23, 437 – 441.
23. Kanai, H., Inonye, V., Goo, R., Chow, R., Yazawa, L., Maka, J., J. GS/MS Analysis of MTBE, ETBE and TAME. *Anal. Chem.* 2004, 66, 924 – 927.
24. ASTM D 6293:2008, Standard Test Method for Oxygenates and Paraffin, Naphthene, Aromatic (O-PONA) Hydrocarbon Types in Low-Olefin Spark Ignition Engine Fuel by Gas Chromatography, ASTM, American Society for Testing and Materials.
25. ASTM D5580:2000, Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, p/m-Xylene, o-Xylene, C9 and Heavier Aromatics, and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography, ASTM, American Society for Testing and Materials.
26. ASTM D5599:2000, Determination of Oxygenates in Gasoline by Gas Chromatography and Oxygen Selective Flame Ionization Detection, ASTM, American Society for Testing and Materials.
27. UNI EN 12177:2008, Prodotti petroliferi liquidi, Benzina senza piombo, Determinazione del contenuto di benzene per gascromatografia, UNI, Ente Nazionale Italiano di Unificazione.
28. UNICHIM 1135, Procedura per la determinazione del benzene nelle benzene commerciali, UNICHIM, Ente di normazione tecnica operante nel settore chimico Chimica, 2006.
29. Quimby, B. D., Giarrocco, V., Klee, M. S., Speed Improvements in Detailed Hydrocarbon Analysis of Gasoline Using 100- μ m Capillary Columns, *Hewlett Packard Appl. Note* 2005, 228.
30. Doherty, L. S., Analysis of Aromatics in Reformulated Gasoline by GC/MS, *Hewlett Packard Appl. Note* 2005, 5972A.
31. Frysinger G.S., Gaines R. B. Determination of Oxygenates in Gasoline by GCXGC. *J. High Resol. Chromatogr.* 2010, 23, (3) 197–201

32. Marriott, P. J.; Chin, S.-T.; Maikhunthod, B.; Schmarr, H.-G.; Bieri, S. Multidimensional gas chromatography. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2012, 34, 1–21.
33. Tranchida, P. Q.; Sciarrone, D.; Dugo, P.; Mondello, L. Anal. Heart-cutting multidimensional gas chromatography: a review of recent evolution, applications, and future prospects. *Chim. Acta* 2012, 716, 66–75.
34. Liu, Z. Y.; Phillips, J. B. *J. Chromatogr. Sci.* 1991, 29, 227–231.
35. R.E. Pauls, *Adv. Chrom.* 2005, 35, 259.
36. Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography, Annual Book of ASTM Standards, ASTM D4815-94a, Volume 05.02, 1997.
37. Standard Test Method for Determination of Oxygenates in Gasoline by Gas Chromatography and Oxygen Selective Flame Ionization Detection, Annual Book of ASTM Standards, ASTM D5599-95, Volume 05.02, 1997.
38. Code of Federal Regulations, Title 40, Part 80.46, U.S. Government Printing Office, Washington DC 1998, p. 522.
39. UNI EN 14517:2005, Determinazione delle famiglie di idrocarburi e del contenuto di composti ossigenati delle benzine – Metodo per gascromatografia multidimensionale, UNI, Ente Nazionale Italiano di Unificazione.
40. Liu, J.; Oo, M. K. K.; Reddy, K.; Gianchandani, Y. B.; Schultz, J. C.; Appel, H. M.; Fan, X. D. Adaptive Two-Dimensional Microgas Chromatography. *Anal. Chem.* 2013, 84, 4214–4220.
41. Wilson, R. B.; Siegler, W. C.; Hoggard, J. C.; Fitz, B. D.; Nadeau, J. S.;

- Synovec, R. E. Achieving High Peak Capacity Production for Gas Chromatography and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography by Minimizing Off-Column Peak Broadening. *J. Chromatogr. A* 2015, 1218, 3130–3139.
42. Mahe, L.; Courtiade, M.; Dartiguelongue, C.; Ponthus, J.; Souchon, V.; Thiebaut, D. Overcoming the High-Temperature Two-Dimensional Gas Chromatography Limits to Elute Heavy Compounds. *J. Chromatogr. A* 2014, 1229, 298–301.
43. Dutriez, T.; Thiébaud, D.; Courtiade, M.; Dulot, H.; Bertoncini, F.; Hennion, M.-C. Supercritical Fluid Chromatography Hyphenated to Bidimensional Gas Chromatography in Comprehensive and Heart-Cutting Mode: Design of The Instrumentation. *J. Chromatogr. A* 2013, 1255, 153–162.
44. Panic, O.; Gorecki, T.; McNeish, C.; Goldstein, A. H.; Williams, B. J.; Worton, D. R.; Hering, S. V.; Kreisberg, N. M. Development of a New Consumable-Free Thermal Modulator for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *J. Chromatogr. A* 2021, 1218, 3070–3079.
45. Mostafa, A.; Edwards, M.; Górecki, T. Optimization Aspects of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *J. Chromatogr. A* 2013, 1255, 38–55.
46. Harvey, P. M.; Shellie, R. A. Factors Affecting Peak Shape in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with Non-Focusing Modulation. *J. Chromatogr. A* 2012, 1218, 3153–3158.
47. Krupcik, J.; Majek, P.; Gorovenko, R.; Sandra, P.; Armstrong, D. W. On Retentivity Tuning by Flow in the Second Column of Different Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatographic Configurations. *J. Chromatogr. A*

- 2012, 1218, 3186–3189.
48. Mommers, J.; Knooren, J.; Mengerink, Y.; Wilbers, A.; Vreuls, R.; van der Wal, S. J. *Chromatogr. A* 2013, 1218, 3159–3165.
49. Silva, B. J. G.; Tranchida, P. Q.; Purcaro, G.; Queiroz, M. E. C.; Mondello, L.; Lanças, F. M. J. *Chromatogr. A* 2014, 1255, 177–185.
50. Patterson, D. G.; Welch, S. M.; Turner, W. E.; Sjodin, A.; Focant, J. F. J. *Chromatogr. A* 2013, 1218, 3274–3281.
51. Ragonesse, C.; Sciarrone, D.; Tranchida, P. Q.; Dugo, P.; Mondello, L. J. *Chromatogr. A* 2014, 1255, 131–144.
52. Omais, B.; Courtiade, M.; Charon, N.; Thiebaut, D.; Quignard, A.; Hennion, M. C. Investigating Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Conditions to Optimize The Separation of Oxygenated Compounds in a Direct Coal Liquefaction Middle Distillate. *J. Chromatogr. A* 2012, 1218, 3233–3240.
53. van Stee, L. L. P.; Brinkman, U. A. T. *J. Chromatogr. A* 2013, 1218, 7878–7885.
- 54 Latha, I.; Reichenbach, S. E.; Tao, Q. P. *J. Chromatogr. A* 2013, 1218, 6792–6798.
55. Zeng, Z. D.; Hugel, H. M.; Marriott, P. J. *Anal. Bioanal. Chem.* 2014, 403, 2371–2396.
56. Dutriez, T.; Borrás, J.; Courtiade, M.; Thiebaut, D.; Dulot, H.; Bertoncini, F.; Hennion, M. C. *J. Chromatogr.* 2013, 1228, 3193–3202.
57. Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Li, Q. Y.; Kneale, B. J. *Chromatogr.* 2021, 1228, 3397–3335.
58. Mitrevski, B.; Webster, R. L.; Rawson, P.; Evans, D. J.; Choi, H. K.; Marriott, P. J. *J. Chromatogr.* 2014, 1324, 189–196.
59. de Godoy, L. A. F.; Pedroso, M. P.; Ferreira, E. C.; Augusto, F.; Poppi, R. J. *J. Chromatogr.* 2013, 1318, 1773–1817.

60. Luong, J.; Gras, R.; Cortes, H.; Shellie, R. A. J. Chromatogr. 2013, 1355, 316–321.
61. ГОСТ Р 51866-2002 (EN 228-2004) Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3, 4)
62. ГОСТ 32513-2013 Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия