

алканы, моно-, би- и трицикланы, алкилбензолы, инданы и тетралины, алкилнафталины, аценафтены и дифенилы, аценафтилены и флуорены, фенантрены и антрацены, бензотиофены. С помощью масс-спектрометрии можно оценивать такие структурные характеристики молекул, как степень конденсации колец, средняя длина заместителя, средняя степень замещения.

Алкены и циклоалканы образуют одинаковые характеристические пики, поэтому для их отдельного определения снимают масс-спектры двух образцов — исходного и после удаления алкенов обработкой серной кислотой.

Метод хромато-масс-спектрометрии — комбинирование газовой или жидкостной хроматографии, позволяющих разделять анализируемую фракцию на компоненты, с масс-спектрометрической идентификацией. Создание приборов типа хром-масс позволяет определять структуру индивидуальных компонентов нефти и их содержание.

### 6.5. Ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия

Ультрафиолетовую и инфракрасную спектроскопию широко используют при анализе нефтей.

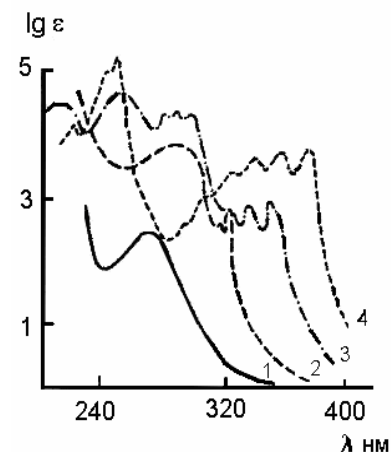
Поглощение энергии в ультрафиолетовой области обусловлено изменениями энергетического состояния внешних электронов. В органических соединениях такое поглощение связано с переходом валентных  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов со связывающих орбиталей на соответствующие разрыхляющие, а также с переходами электронов неподеленных пар гетероатомов ( $n$ -электронов) типа  $n \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$ .

Последовательность энергетических уровней электронов следующая:

разрыхляющая  $\sigma^*$ -орбиталь > разрыхляющая  $\pi^*$ -орбиталь >  
> несвязывающая  $n$ -орбиталь > связывающая  $\pi$ -орбиталь >  
> связывающая  $\sigma$ -орбиталь.

Полосы поглощения в электронном спектре характе-

ризуются длиной волны ( $\lambda$ ) и интенсивностью поглощения. Интенсивность полос поглощения (рис.6.5) определяется вероятностью электронного перехода, измеряется она обычно величиной молярного коэффициента поглощения в максимуме полосы ( $\epsilon_{\text{макс}}$  или  $\lg \epsilon_{\text{макс}}$ ).



**Рис. 6.5.** Кривые поглощения основных типов аренов в УФ-области: 1 - моноциклические; 2 - бициклические; 3 - полициклические нелинейноконденсированные; 4 - полициклические линейно конденсированные

В молекулах насыщенных углеводородов возможны только переходы  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , требующие наибольшей энергии. Полосы, соответствующие этим переходам, лежат в дальней ультрафиолетовой области, поэтому для анализа содержания насыщенных углеводородов требуется сложная аппаратура. Алкены и алкины с изолированными двойными связями имеют полосу поглощения также в области до 190 нм, обусловленную переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Для идентификации же компонентов нефтяных фракций используют спектры поглощения в средней ультрафиолетовой области ( $\lambda = 190-400$  нм).

Сопряжение двойных связей вызывает смещение полос поглощения в длинноволновую сторону с одновремен-