

Экспресс анализ моторного топлива (авиационных и автомобильных) методом ЯМР высокого разрешения

Бензин и керосин представляют собой смесь углеводородов различного строения, главными из которых являются парафиновые, нафтеновые и ароматические соединения. Бензин содержит более легкокипящие фракции, преимущественно $C_4 - C_{12}$, $t_{кип}^0 = 35 - 195^{\circ}C$, плотностью $0,70 - 0,78 \text{ г/см}^3$, керосин - преимущественно $C_9 - C_{16}$, $t_{кип}^0 = 200 - 300^{\circ}C$, плотностью $0,79 - 0,85 \text{ г/см}^3$.

Записаны спектры 1H ЯМР растворов автомобильных бензинов (76, 92, 95) и авиационного керосина в $CDCl_3$, рис.1, рис.2, рис.3, рис.4.

Анализ спектров показывает, что для всех четырех образцов, они качественно похожи и содержат четыре группы линий, принадлежащим различным ядрам водорода. Так, сигналы в области 0,6-1,0 м.д. принадлежат протонам метильных групп парафинов, 1,0-1,7 м.д. – метиленовым и метиновым протонам парафинов и нафтенов, 2,0-2,7 м.д. – метильным, метиновым и метиленовым протонам ароматических углеводородов и 6,6-7,2 м.д. – ароматическим протонам. Пиковые и интегральные интенсивности перечисленных групп заметно отличаются в рассмотренной серии образцов. Причем количественно сильно отличаются сигналы керосина от бензинов, среди которых эти различия менее заметны.

На основании проведенного анализа спектров ЯМР 1H автомобильных бензинов и авиационного керосина можно сделать следующие выводы:

Количественные различия в отношении интегральных или пиковых значениях интенсивностей ароматических протонов к интегральным или пиковым значениям интенсивности остальных протонов можно использовать для изготовления экспресс-анализатора топлива, основанного на методе ядерного магнитного резонанса. Приводим значения отношения интегральных интенсивностей линий, принадлежащих ароматическим протонам, к интегральным интенсивностям метиновых, метиленовых и метильных протонов:

Керосин – 0,03

Бензин 76 – 0,14

Бензин 92 – 0,19

Бензин 95 – 0,21

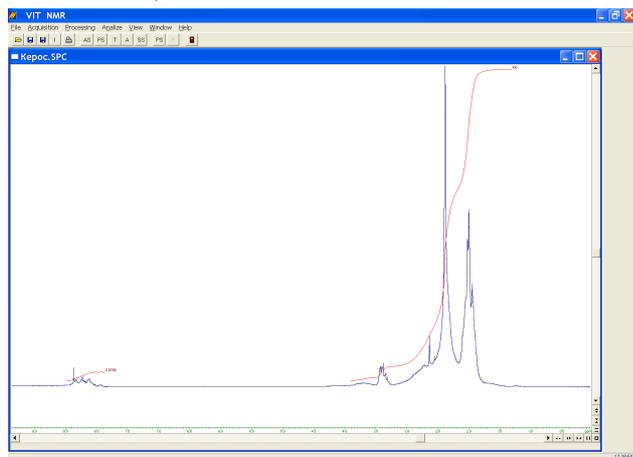


Рис. 1. Спектр ЯМР авиационного керосина.

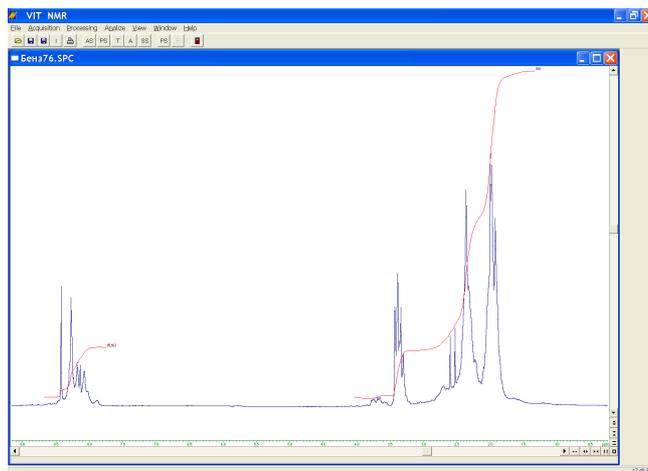


Рис. 2. Спектр ЯМР бензина А76

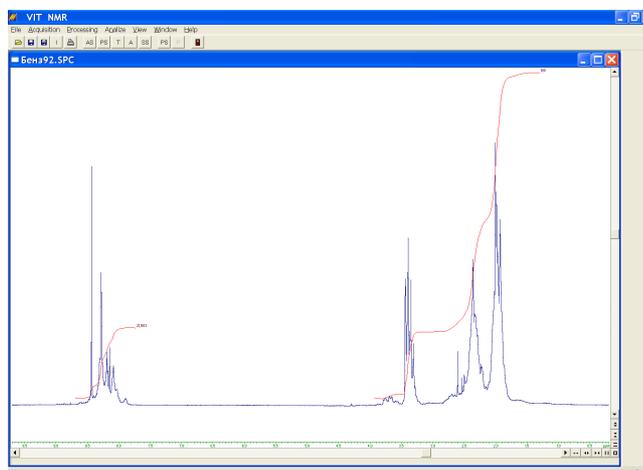


Рис. 3. Спектр ЯМР бензина А92

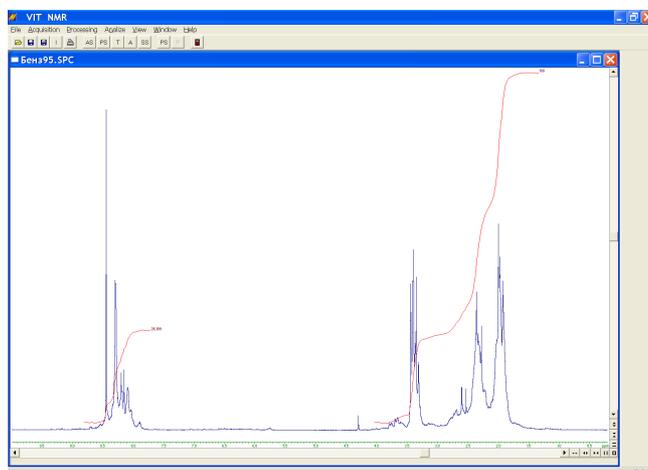


Рис. 4. Спектр ЯМР бензина А95

Большая разница в химических сдвигах сигналов ароматических и остальных протонов позволит создать экспресс-анализатор на значительно меньших частотах ~20МГц, что значительно уменьшит вес и цену анализатора.

На первых четырех спектрах разрешение составляет около 0,5 Гц или $6 \cdot 10^{-9}$.

Этот параметр является явно избыточным, так как все указанные топлива легко можно различить, измеряя относительные амплитуды сигналов ароматических и алифатических протонов при рабочей частоте прибора около 20 МГц и при разрешающей способности прибора на уровне $2,5 \cdot 10^{-6}$, (ширина линий при этом может составлять 50 Гц) то есть примерно на три порядка хуже. Указанный факт демонстрируется приведенными ниже спектрами, рис.5, рис.6, рис.7, рис.8.

В таблице ниже приведены измеренные значения амплитуд линий и их отношение. Видно, что экспериментально рассчитанное отношение отличается для топлива разных марок.

Марка топлива	Ароматика	Алифатика	Отношение алифатики к ароматике
Авиационный керосин	820	18300	22,32
A76	4276	17750	4,15
A92	4010	12140	3,03
A95	6970	16250	2,33

На один анализ будет затрачиваться время от нескольких секунд до минуты.

Возможность использования постоянных магнитов с индукцией магнитного поля примерно 0,5 Тл.

Постоянные магниты на рабочую частоту 20 МГц очень компактны и имеют вес не более 20 кг и могут быть использованы для создания бортовых (авиационных) ЯМР анализаторов топлива. Анализ можно производить в режиме реального времени непосредственно в процессе заправки.

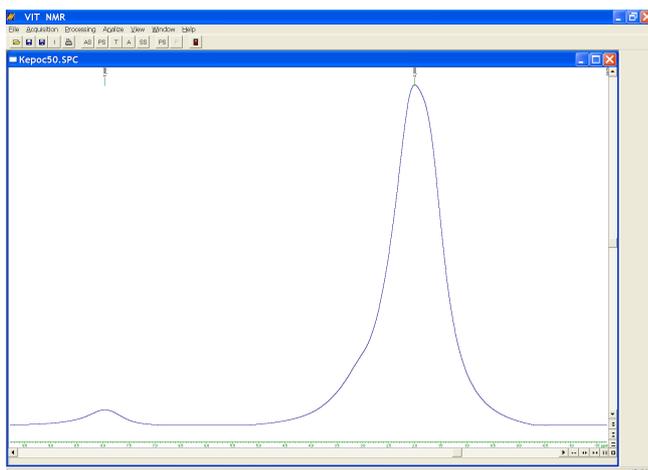


Рис. 1. Спектр ЯМР авиационного керосина при ширине линий 50 Гц.

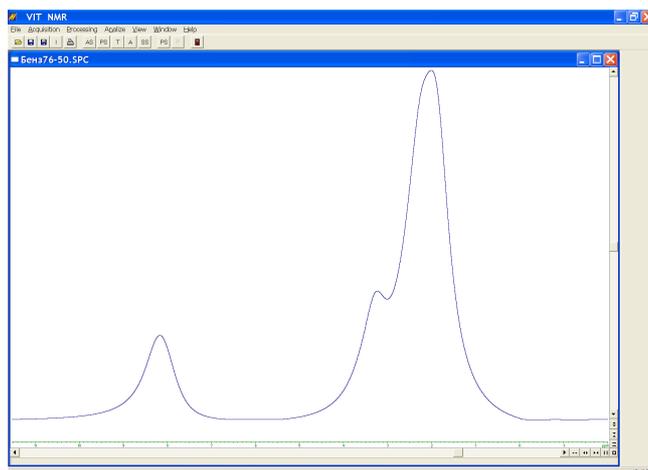


Рис. 2. Спектр ЯМР бензина A76 при ширине линии 50 Гц.

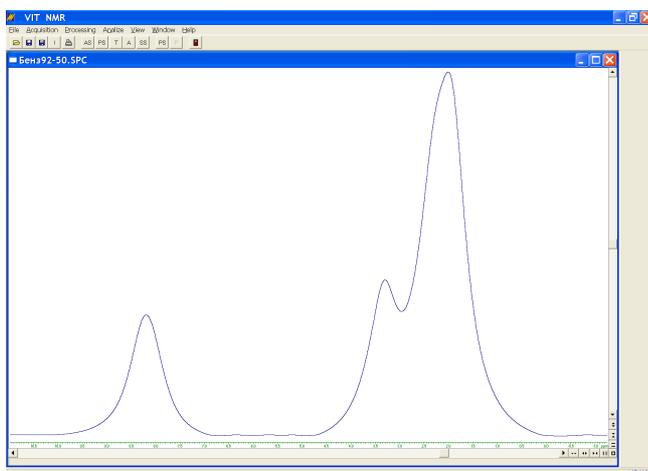


Рис. 3. Спектр ЯМР бензина A92 при ширине линии 50 Гц.

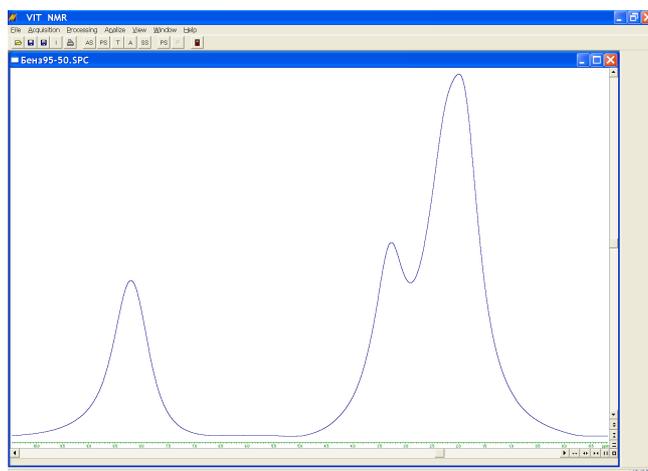


Рис. 4. Спектр ЯМР бензина A95 при ширине линий 50 Гц.