

рес представляет применение метода ЯМР для исследования высококипящих нефтяных фракций.

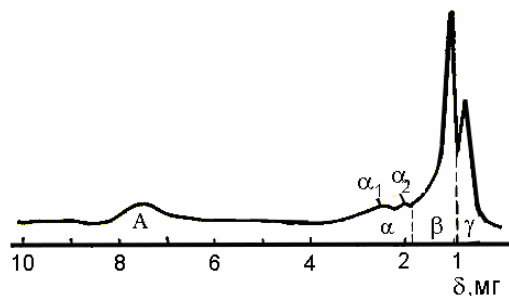


Рис.6.6. Типичный спектр ^1H ЯМР нефтяной фракции

Типичный спектр ^1H ЯМР нефтяной фракции (рис.6.6) может быть разделен на четыре области. Область А (6,5-8,5 м.д.) соответствует сигналам ароматических протонов; область α (1,8-4,0 м. д.) — протонов CH -, CH_2 -, CH_3 -групп, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам; область β (1,0-1,8 м. д.) — метиленовых и метановых протонов, удалённых от ароматических ядер, а также групп CH_3 в β -положении к ароматическим ядрам; область γ (0,7-1,0 м. д.) — протонов метильных групп, более удаленных от ароматических ядер. Площади областей пропорциональны количеству протонов, дающих эти сигналы.

Если известна средняя эмпирическая формула, рассчитываемая по элементному составу и средней молекулярной массе фракции, то можно распределить атомы водорода по структурным группам. Спектроскопия ^1H ЯМР позволяет получать большое количество структурно-групповых характеристик «средней молекулы». Недостаток метода состоит в том, что особенности строения углеродных скелетов приходится рассчитывать по распределению водорода, вводя ряд допущений и приближений.

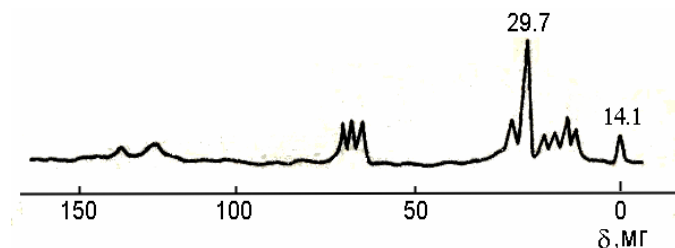


Рис. 6.7. Типичный спектр ^{13}C ЯМР нефтяной фракции

Единственный метод, позволяющий непосредственно измерить долю ароматического углерода — ^{13}C ЯМР-спектроскопия. Типичный спектр ^{13}C ЯМР нефтяной фракции (рис. 6.7) содержит широкие полосы поглощения атомов углерода в насыщенных (0-70 м.д.) и ароматических (100-170 м.д.) структурах. Проинтегрировав спектр, рассчитывают фактор ароматичности:

$$f_a = I_a / (I_a + I_{\text{нас}}),$$

где I_a , $I_{\text{нас}}$ — интегральные интенсивности пиков, относящихся к ароматическим и насыщенным структурам, соответственно.

По отношению интегральных интенсивностей пиков частот 29,7 и 14,1 м.д. можно рассчитать длину цепи алкильного заместителя:

$$n = I_{29,7} / I_{14,1} + 7.$$

Аналитические возможности метода ЯМР постоянно увеличиваются благодаря совершенствованию спектрометров и разработке новых методов получения спектров ЯМР.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) открыт в 1944 г. русским физиком Е. К. Завойским. Парамагнетизмом обладают системы, на электронных оболочках которых имеются неспаренные электроны. К таким системам относятся свободные радикалы, парамагнитные ионы, внедренные в кристаллическую решётку или в молекулы комплексных соединений, и т. д. Как оказалось, парамагнетизмом обладают и нефти, благодаря входящим в них смолисто-асфальтеновым компонентам. ЭПР-спектр снимают, воздействуя на образец, помещенный в сильное магнитное