

تعیین میزان جزء آروماتیک کروسین به وسیله طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن

فرشید ضیایی

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۳/۹/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۱۳

چکیده

یکی از مشخصه‌های مهم یک هیدروکربن آلی، میزان پروتون‌ها و کربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک آن است. مقدار آروماتیک بودن یک هیدروکربن آلی می‌تواند تاثیر زیادی بر روی خواص آن مانند محدوده جوشش، گرانشی، پایداری، مقاومت حرارتی و سازگاری با سایر مواد داشته باشد. طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته، بهترین و موثرترین روش برای تعیین میزان سهم پروتون‌ها و کربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک هیدروکربن‌های آلی به شمار می‌رود. وجود اتم هیدروژن و کربن در مواد هیدروکربنی مانند کروسین باعث می‌شود که مطالعات طیف سنجی بر روی آزمون‌های این دو هسته انجام پذیرد. کروسین یکی از مواد شناخته شده در صنایع نفت است که طیف وسیعی از هیدروکربن‌های آلی را شامل می‌شود. بسته به منبع تهیه این ماده، سهم مواد آروماتیک و آلیفاتیک آن متغیر می‌باشد. نتایج طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته نشان می‌دهد که کروسین مورد آزمون (ساخت شرکت آلدریچ) دارای ۳/۵۸۹٪ هیدروژن و ۹/۴۶۲٪ کربن آروماتیکی است.

کلمات کلیدی: طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته، روغن‌های هیدروکربنی، جزء آروماتیک، هویت‌شناسی و کروسین

مقدمه

در پالایشگاه‌ها می‌باشد. بیشتر گزارشات در خصوص تعیین میزان جزء آروماتیک مواد هیدروکربنی در انواع روغن [۱] می‌باشد، ولی در سایر موارد مانند سوخت موتورها [۲ و ۳]، مواد پلیمری [۴-۶]، روان کننده‌ها [۷]، مواد دارویی [۸ و ۹]، مواد بهداشتی [۱۰] و [۱۱] و آلودگی‌های محیطی [۱۲] نیز تحقیقاتی صورت گرفته است. میزان آروماتیک بودن مواد آلی بر روی خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی تاثیرگذار است و کیفیت و ارزش محصولات متاثر از این پارامتر می‌باشد.

از موارد و مشخصه‌های مهم در ساختار هیدروکربن‌های آلی، میزان هیدروژن و کربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک آن است. بیشتر هیدروکربن‌های آلی به صورت صنعتی تولید و مصرف می‌شود و ساختار آنها شامل طیف وسیعی از مواد مختلف آلی هیدروکربنی است. برش‌های نفتی منبع اصلی تولید صنعتی این دسته از مواد

آروماتیک کروسین توسط NMR از نوآوری های این تحقیق به شمار می رود که در گزارشات کمتر به آن اشاره شده است. در نهایت تنظیم پارامترهای مهم دستگاه NMR به عنوان مشخصه های اساسی در نتایج محاسبات نهایی، مورد ارزیابی قرار می گیرد.

تجربی

مواد

کروسین ساخت شرکت Aldrich (۳۲۹۴۶۰) ماده ای بی رنگ، شفاف و تقریباً بی بو است. حالت فیزیکی کروسین به صورت مایع گرانبه با چگالی 0.8 gr/cm^3 در دمای محیط بوده و نقطه جوش آن در محدوده دمایی $175-325^\circ\text{C}$ است. کروسین بدون خالص سازی جهت انجام آزمایشات تعیین میزان درصد آروماتیک بودن به روش NMR مورد استفاده قرار گرفت. کلروفورم دوتره ساخت شرکت Armar (۰۱۳۵۰۰) با درجه خلوص دوتریم ۱۰۰٪ نیز به کار رفت.

دستگاه

طیف های NMR به صورت مایع توسط دستگاه طیف سنج با قدرت مغناطیسی 400 MHz، مدل AVANCE ساخت شرکت Bruker انجام شد. نمونه های $^1\text{HNMR}$ و $^{13}\text{CNMR}$ از کروسین با غلظت (v/v) ۵٪ و (v/v) ۳۰٪ در حلال کلروفورم دوتره در تیوب های ۵ mm و در دمای محیط طیف گیری شد. مشخصات آنالیز برای طیف $^1\text{HNMR}$ با زاویه فلیپ 30° درجه، زمان تاخیر 11 sec ، زمان اکتساب $1/97 \text{ sec}$ و تعداد ۴ پویش 13 انجام شده است.

در آزمایشگاه های مراکز صنعتی و تحقیقاتی، روش های متعددی برای آنالیز و اندازه گیری کمی میزان آروماتیک یا آلیفاتیک بودن مواد هیدروکربنی آلی وجود دارد. این روش ها شامل اندازه گیری ضریب شکست [۱۳]، چگالی [۱۳]، تعیین وزن مولکولی [۱۳]، طیف سنجی مادون قرمز [۱۴]، پیرولیز [۱۵ و ۱۶]، کروماتوگرافی [۱۵-۱۷] و طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ^{13}C [۱۶، ۱۸-۲۲] می باشد که در مراجع به آن اشاره شده است.

مطالعه هسته های هیدروژن و کربن از طریق طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته در حالت مایع^۲، روش مهمی برای تعیین ریزساختار^۳ مولکول ها و مواد آلی به شمار می رود. دستگاه های جدید NMR همراه با روش تبدیل فوریه^۴ به دست آوردن طیف هایی با قابلیت بالا را امکان پذیر می نماید.

یکی از مواردی که می توان از طیف سنج NMR به صورت کیفی و کمی استفاده کرد، مطالعه و تعیین میزان جزء آلیفاتیک و آروماتیک در مواد سوختی، روغن ها و اصولاً هیدروکربن های آلی است. در طیف سنجی NMR به روش های پروتون ($^1\text{HNMR}$) و کربن ($^{13}\text{CNMR}$)، نواحی آلیفاتیک و آروماتیک هر دو هسته در جابه جایی های شیمیایی^۵ متفاوتی پیک داشته و بر روی یکدیگر همپوشانی^۶ ندارند. به گونه ای که پروتون ها و کربن های آلیفاتیک هیدروکربن های آلی در نواحی مغناطیسی میدان بالا^۷ و همچنین بخش آروماتیک این هسته ها در نواحی مغناطیسی میدان پایین^۸، قابل مشاهده و اندازه گیری هستند.

در این مقاله قابلیت دستگاه NMR به عنوان مهم ترین ابزار جهت مطالعه و تعیین میزان هیدروژن ها و کربن های نواحی آلیفاتیک و آروماتیک، معرفی شده است. برای انجام آزمون های تجربی از یک نوع هیدروکربن آلی به نام کروسین^۹ استفاده شده که مخلوطی از انواع هیدروکربن های آلی است و به عنوان سوخت موتور شناخته می شود. تعیین میزان جزء هیدروژن و کربن های آلیفاتیک و

1. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
2. Liquid State
3. Microstructure
4. Fourier Transform
5. Chemical Shift
6. Overlap
7. Up Field
8. Down Field
9. Kerosene
10. Flip Angle
11. Delay Time
12. Acquisition Time
13. Scan

و آلیفاتیک روغن‌ها و هیدروکربن‌های آلی را به‌دست آورد.

همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، پیک‌های پروتون‌های آلیفاتیکی کروسین در محدوده جابه‌جایی شیمیایی ۵-۰ ppm و پیک‌های پروتون‌های آروماتیکی در محدوده جابه‌جایی شیمیایی ۱۰-۵ ppm قابل مشاهده است. انتخاب حلال کلروفرم دوتره با خلوص دوتریم ۱۰۰٪ باعث گردیده پیکی در ناحیه جابه‌جایی شیمیایی ۷/۲۶ ppm قابل مشاهده نباشد [۵]. بنابراین سطح زیر منحنی جدیدی به واسطه حلال در ناحیه آروماتیک پدید نیامده و محاسبات دقیق‌تر انجام می‌شود.

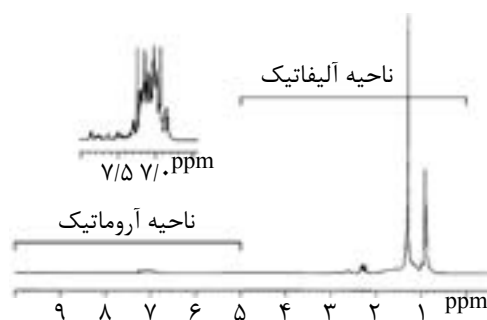
طیف مطلوب زمانی به‌دست می‌آید که برخی نکات و پارامترهای قابل تنظیم^۲ در دستور طیف سنجی قرار گیرد. یکی از مهم‌ترین پارامترهای تاثیرگذار در نتایج طیف سنجی، زمان تاخیر است. در صورتی که زمان بین دو پالس ارسالی کوتاه باشد، این امکان وجود دارد قبل از آسایش هسته‌های برانگیخته شده، پالس بعدی ارسال گردد. این امر موجب می‌شود سطوح زیر منحنی پیک‌ها که بیان‌گر جمعیت واقعی هسته‌های مورد نظر است، مقادیر واقعی نبوده و خطا در محاسبات به وجود آید. در یک هیدروکربن آلی، اتم‌های هیدروژن متفاوت با زمان آسایش^۳ مختلف دیده می‌شود.

همچنین مشخصات آنالیز برای طیف ^{13}C NMR با زاویه فلیپ ۹۰ درجه، زمان تاخیر ۶۵ sec، زمان اکتساب ۱/۳۶ sec، تعداد ۵۰۰ پویش و برنامه پالس واجفت شدن دروازه‌ای معکوس^۱ می‌باشد.

نتایج و بحث

در این قسمت، نتایج مربوط به تعیین میزان آروماتیک بودن ماده کروسین با استفاده از طیف سنجی به روش رزونانس مغناطیسی هسته‌های پروتون و کربن بررسی می‌گردد. انتخاب حلال کلروفرم دوتره با درجه خلوص دوتریم بالا سبب می‌شود محاسبات سطوح زیر منحنی در طیف سنجی ^1H NMR با دقت بالاتری انجام گیرد. بنابراین در این تحقیق از حلال کلروفرم دوتره با درجه خلوص دوتریم ۱۰۰٪ استفاده شده است. قبل از انجام آزمون طیف سنجی باید نسبت به تمیز بودن و خشک بودن لوله NMR اطمینان حاصل گردد.

شکل ۱ طیف ^1H NMR نمونه کروسین است که در حلال کلروفرم دوتره و تحت شرایط محیطی به همراه گمارش پروتون‌های موجود به‌دست آمده است. اصولاً به دلیل کوتاه بودن محدوده جابه‌جایی شیمیایی ^1H NMR، وضوح طیف‌ها و آنالیز ریزساختار مواد به خوبی ^{13}C NMR نخواهد بود ولی با ^1H NMR می‌توان از لحاظ کمی میزان پروتون‌های آروماتیک



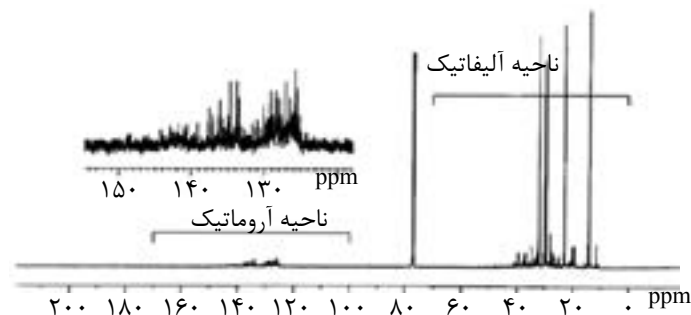
شکل ۱- تفکیک نواحی آروماتیک و آلیفاتیک طیف ^1H NMR کروسین ساخت شرکت Aldrich (۳۲۹۴۶۰) در حلال کلروفرم دوتره و در دمای محیط

1. Inverse gate
2. Adjustable Parameters
3. Relaxation Time

هیدروکربن آلی می‌توان تعداد پویش ۴ را مبنا قرار داده و با تغییر تعداد پویش مختلف و انجام محاسبات، تعداد پویش مناسب را تعیین نمود.

حلالیت کروسین در حلال کلروفرم دوتره بسیار خوب است و محلول شفاف به دست می‌آید. این موضوع برای اکثر هیدروکربن‌های آلی صادق است و کلروفرم دوتره حلال مناسبی می‌باشد. در صورتی که برخی هیدروکربن‌های آلی به صورت واکسی باشند، می‌توان دمای محفظه طیف سنجی NMR را تا ۶۰ °C افزایش داد تا محلول یکنواخت و شفافی به دست آید [۲۱]. در غیر این صورت باید از رزونانس مغناطیسی هسته به روش جامد استفاده نمود [۱۸]. طیف سنجی به روش ^{13}C NMR نیازمند صرف زمان و دقت بیشتری نسبت به طیف‌های ^1H NMR است. در این صورت، نتایج محاسبات به دست آمده قابل اعتماد خواهد بود. در این آزمون، میزان کربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک مشخص خواهد شد. شکل ۲ طیف ^{13}C NMR نمونه کروسین است که در حلال کلروفرم دوتره و تحت شرایط محیطی به همراه گمارش کربن‌های موجود به دست آمده است. با توجه به تفکیک کامل نواحی آروماتیک و آلیفاتیک ماده کروسین، می‌توان درصد هر یک از اجزاء را تعیین نمود. اصولاً مشاهده رزونانس‌های هسته‌های ^{13}C دشوارتر از پروتون‌ها است.

بنابراین لازم است زمان تاخیر متناسب با هسته‌هایی که دیرتر آسایش می‌یابند، تنظیم شود. بنابراین، نکته قابل توجه در استفاده کمی طیف‌های ^1H NMR آسایش یافتن تمامی هسته‌های مورد آزمون، خصوصاً در مواد آروماتیک می‌باشد. در ضمن، هرچه در ساختار هیدروکربن آلی، مولکول‌های کوچک‌تری وجود داشته باشد، آسایش هسته‌های آن دیرتر اتفاق می‌افتد این مسأله برای درشت مولکول‌ها و مواد پلیمری برعکس است. این نکته حائز اهمیت است که زمان تاخیر را موقعی می‌توان کاهش داد که پهنای پالس^۱ یا به عبارتی زاویه فلیپ را نیز کم نمود. در صورتی که زاویه فلیپ یا همان پهنای پالس کم شود، هسته‌ها سریع‌تر آسایش می‌یابند. بنابراین نیازی به طولانی بودن زمان اجرای طیف‌گیری نخواهد بود. در این صورت برای کلیه هیدروکربن‌های آلی می‌توان زمان تاخیر بالاتر از ۱۰ sec و زاویه فلیپ ۳۰ درجه را انتخاب نمود [۲۱]. نکته دیگر در رسیدن به نتایج مطلوب، تعداد پویش است. طبیعتاً هرچه تعداد پویش افزایش یابد، نسبت طول سیگنال به نویز^۲ افزایش یافته و سطوح زیر منحنی نویزها اثر کمتری در نتایج محاسبات خواهد داشت. برای کروسین و اکثر روغن‌های هیدروکربنی با توجه به پارامترهای اشاره شده، ۴ پویش کافی است. این بدان معنی است که نتایج محاسبات برای ۴ پویش و بیشتر از آن تقریباً یکسان است. بنابراین برای هر



شکل ۲- تفکیک نواحی آروماتیک و آلیفاتیک طیف ^{13}C NMR کروسین ساخت شرکت Aldrich (۳۲۹۴۶۰) در حلال کلروفرم دوتره و در دمای محیط

1. Pulse Width
2. Signal to Noise Ratio

یکی از مهم‌ترین پارامترهای تاثیر گذار در نتایج طیف‌سنجی ^{13}C NMR، زمان تاخیر است. اصولاً هسته‌های ^{13}C در مقایسه با هسته‌های پروتون، نیازمند زمان زیادتری هستند تا آسایش بیابند. بنابراین در صورتی که زمان بین دو پالس ارسالی کوتاه باشد، این امکان وجود دارد تا مقادیر واقعی سطوح زیر منحنی به دست نیاید. در یک روغن هیدروکربنی، اتم‌های کربن متفاوتی دیده می‌شوند که زمان آسایش متفاوتی دارند. بنابراین انتخاب زمان تاخیر، متناسب با هسته‌هایی که دیرتر آسایش می‌یابند، صورت می‌گیرد. همانند طیف‌سنجی پروتون، هرچه در ساختار روغن مولکول‌های کوچک‌تری وجود داشته باشد، آسایش هسته‌های کربن دیرتر اتفاق می‌افتد و برای درشت مولکول‌ها و مواد پلیمری این موضوع برعکس است. برای هیدروکربن‌های آلی، زمان تاخیری بیشتر از ۶۰ sec نیاز است. در اینجا برای کم کردن زمان آسایش می‌توان از مواد خاصی به نام عامل آسایش^۱ استفاده نمود. به عنوان مثال استفاده از ۲، ۴-پنتان دیونات کروم(III)^۲ عامل بسیار مفیدی در کاهش زمان آسایش هسته‌های کربن هیدروکربن‌های آلی است و زمان آسایش را در حدود ۳ sec کاهش می‌دهد [۲۱]. از طرفی انتخاب شیوه پالس‌دهی به روش واجفت شدن دروازه‌ای معکوس باعث می‌شود نتایج محاسبات با دقت بیشتری انجام گیرد [۵] و [۲۳]. نکته دیگر در رسیدن به نتایج مطلوب، تعداد پویس است که در طیف‌سنجی هسته کربن از اهمیت بیشتری برخوردار است. در اینجا نیز هرچه تعداد پویس افزایش یابد، نسبت طول سیگنال به نویز افزایش یافته و سطوح زیر منحنی نویزها، اثر کمتری در نتایج محاسبات خواهند داشت. برای کروسین و اکثر روغن‌های هیدروکربنی با توجه به پارامترهای اشاره شده، ۵۰۰ پویس کافی است.

رزونانس هسته‌های ^{13}C به دو دلیل عمده، ۶۰۰۰ بار ضعیف‌تر از رزونانس هسته‌های پروتون است. این دلایل عبارتند از: الف. فراوانی طبیعی ^{13}C بسیار پایین بوده و فقط ۱/۰۸٪ از کلیه اتم‌های کربن در طبیعت اتم‌های ^{13}C هستند و ب. چون نسبت گردش مغناطیسی هسته ^{13}C کوچک‌تر از نسبت گردش مغناطیسی هسته هیدروژن است، رزونانس هسته‌های ^{13}C همواره در فرکانس پایین‌تر از پروتون‌ها قرار دارند [۲۳]. بنابراین برای جبران درصد فراوانی طبیعی اندک، تعداد پویس بیشتری از طیف کربن در مقایسه با یک طیف پروتون باید گردآوری شود. در یک میدان مغناطیسی معین، فرکانس‌های رزونانس یک هسته ^{13}C حدود ۲۵٪ فرکانس لازم برای مشاهده رزونانس هسته پروتون است. در عوض محدوده تغییرات جابه‌جایی شیمیایی برای کربن بیشتر از پروتون می‌باشد. محدوده تغییر جابه‌جایی شیمیایی برای کربن ۲۲۰ ppm و برای پروتون ۱۲ ppm است. به دلیل محدوده بسیار وسیع مقادیر جابه‌جایی شیمیایی، پیک‌های هر اتم کربن، به‌ندرت همچون پروتون همپوشانی دارد. به‌عبارتی استفاده از طیف‌های ^{13}C حدود ۲۵ بار محدوده بزرگ‌تری را نسبت به طیف‌های پروتون در برمی‌گیرد. بنابراین در ریزساختار مولکول‌های پیچیده، عموماً از طیف‌های ^{13}C استفاده می‌شود. مطابق شکل ۲، پیک‌های کربن آلیفاتیکی کروسین در محدوده جابه‌جایی شیمیایی ۷۰-۰ ppm و پیک‌های کربن آروماتیکی در محدوده جابه‌جایی شیمیایی ۱۷۰-۱۰۰ ppm قابل مشاهده است. پیک کربن حلال کلروفرم دوتره نیز در ناحیه ۷۷/۱۶ ppm قرار دارد که با نواحی کربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک همپوشانی ندارد. نواحی اشاره شده برای تمامی هیدروکربن‌های آلی خصوصاً روغن‌ها، قابل تعمیم بوده و می‌توان از آن استفاده نمود [۲۱]. در اینجا نیز طیف مطلوب زمانی حاصل خواهد شد که برخی نکات و پارامترهای قابل تنظیم در دستور طیف‌سنجی قرار گیرد.

1. Relaxation Agent

2. Chromium (III) 2,4- Pentanedionate

اختلاف بیشینه و کمینه پروتون‌های آروماتیک، محدوده باریک‌تری نسبت به کربن‌های آروماتیک دارد، ولی میانگین اعداد به‌دست آمده اختلاف چندانی با نقاط بیشینه و کمینه آنها نداشته و قابل قبول است. مبحث بعدی مقایسه انحراف معیار دو روش است که نشان می‌دهد انحراف معیار در تعیین درصد پروتون آروماتیک، کمتر از انحراف معیار در تعیین کربن است. مقادیر انحراف معیار در میزان پروتون و کربن آروماتیک به‌ترتیب 0.0661 و 0.5713 می‌باشد. به‌طور کلی داده‌های جدول ۳ نشان می‌دهد که در تعداد آزمون‌های یکسان، نتایج طیف سنجی پروتون بهتر از نتایج طیف‌سنجی کربن است. در حقیقت، با توجه به کم اثر بودن سطح نویز و بالا بودن مقادیر سیگنال به نویز در طیف‌های پروتون، محدوده اطمینان نسبت به طیف‌های کربن بیشتر است. در صورتی که ماده کروسین از منابع دیگری تهیه شود و مورد اندازه‌گیری قرار گیرد، می‌تواند مقایسات ارزشمندی بین میزان پروتون و کربن‌های آروماتیک آن انجام شود. بدین معنی که افزایش میزان کربن آروماتیک در مقایسه با پروتون‌های کروسین می‌تواند به‌طور مثال مربوط به استخلافات احتمالی بر روی حلقه‌های آروماتیکی باشد که طبیعتاً خواص نهایی آن را تحت تاثیر قرار خواهد داد. بنابراین این‌گونه مقایسات می‌تواند سودمند باشد و داده‌های هر دو روش در تحلیل نتایج مفید است.

این بدان معنی است که نتایج محاسبات برای 500 پویس و بیشتر از آن تقریباً یکسان به‌دست می‌آید. بنابراین برای سایر هیدروکربن‌های آلی می‌توان تعداد پویس 500 را مبنا قرار داده و با تغییر تعداد پویس و انجام محاسبات، تعداد پویس مناسب را استخراج نمود. به‌طور خلاصه، شرایط تنظیمات دستگاه NMR برای ماده کروسین در جدول (۱) ارائه شده است. نهایتاً با توجه به شکل‌های (۱) و (۲)، می‌توان میزان درصد یا جزء پروتون‌ها و کربن‌های آروماتیک یک هیدروکربن آلی را از رابطه (۱) به‌دست آورد:

(۱) جزء پروتون‌ها یا کربن‌های آروماتیک
(ناحیه آلیفاتیک+ناحیه آروماتیک)/ناحیه آروماتیک=
با توجه به رابطه (۱)، میزان یا درصد پروتون‌ها و کربن‌های آروماتیک کروسین قابل محاسبه است. برای بهبود نتایج به‌دست آمده بهتر است تعداد دفعات آزمون، افزایش یافته و نتایج به‌صورت آماری عنوان شود. به همین منظور آزمون ۱۰ بار تکرار گردیده [۲۱] و میانگین آن گزارش شده است که نتایج آن در جدول (۲) وجود دارد. با استفاده از روابط آماری می‌توان اطلاعات موجود در جدول (۲) را آنالیز نمود که نتیجه آن به‌طور خلاصه برای کروسین در جدول (۳) ارائه شده است. همان‌طور که در جدول (۳) دیده می‌شود، میانگین داده‌ها برای درصد پروتون و کربن آروماتیک کروسین به‌ترتیب $3/589$ ٪ و $9/462$ ٪ به‌دست آمده است.

جدول ۱ شرایط بهینه دستگاه در طیف سنجی $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ برای کروسین.

پارامتر	طیف $^1\text{H-NMR}$	طیف $^{13}\text{C-NMR}$
حلال	کلروفرم دوتره (D) (۱۰۰٪)	کلروفرم دوتره (D) (۱۰۰٪)
دما	دمای آزمایشگاه	دمای آزمایشگاه
غلظت نمونه	۵٪ (v/v)	۳۰٪ (v/v)
زاویه فلیپ	۳۰ درجه	۹۰ درجه
زمان تاخیر	۱۲ ثانیه	۶۵ ثانیه
تعداد پالس	۴	۵۰۰
ناحیه آلیفاتیک	۰ -۵ ppm	۵-۱۰ ppm
ناحیه آروماتیک	۰ -۷۰ ppm	۱۰۰-۱۷۰ ppm

جدول ۲ جزء پروتون و کربن آروماتیک در اجزاهای مختلف برای کروسین.

آزمون	جزء پروتون آروماتیک	جزء کربن آروماتیک
۱	۰/۰۳۵۹	۰/۰۸۹۴
۲	۰/۰۳۵۶	۰/۰۹۱۳
۳	۰/۰۳۴۹	۰/۰۹۱۲
۴	۰/۰۳۶۰	۰/۰۹۴۵
۵	۰/۰۳۵۸	۰/۱۰۱۰
۶	۰/۰۳۷۴	۰/۰۸۷۰
۷	۰/۰۳۶۱	۰/۰۹۵۴
۸	۰/۰۳۶۱	۰/۰۹۴۳
۹	۰/۰۳۵۹	۰/۰۹۵۵
۱۰	۰/۰۳۵۲	۰/۱۰۶۶

جدول ۳ نتایج آماری به دست آمده از میزان پروتون و کربن‌های آروماتیک کروسین برای ۱۰ آزمون مختلف.

پارامتر	پروتون آروماتیک	کربن آروماتیک
محدوده بیشینه و کمینه آروماتیک(%)	۳/۴۹- ۳/۷۴	۸/۷۰- ۱۰/۶۶
میانگین درصد آروماتیک(%)	۳/۵۸۹	۹/۴۶۲
انحراف معیار داده‌ها(%)	۰/۰۶۶۱	۰/۵۷۱۳

محاسباتی بخش آروماتیک را به دست آورد. با توجه به مشخص بودن ساختار اتیل بنزن، جزء پروتون و کربن‌های آروماتیک آن به ترتیب ۰/۵ و ۰/۷۵ است. پس با مقایسه مقادیر به دست آمده توسط سیستم NMR و اعداد واقعی، می‌توان خطای سیستماتیک دستگاه را تعیین نمود. مشخصات تیوب‌های استاندارد NMR که به صورت پلمب شده است، به همراه شرایط طیف‌گیری در جدول (۴) ارائه شده است. برای به دست آوردن نتایج بهتر و دقیق‌تر، لازم است تعداد دفعات طیف‌گیری بیشتر باشد تا با بررسی آماری، خطای سیستم دقیق‌تر مشخص شود. در همین ارتباط آزمون ۱۰ بار تکرار شد که نتایج آن در جدول (۵) قابل مشاهده است. نتایج جدول (۵) نشان می‌دهد داده‌های دستگاه مورد آزمون قابل قبول بوده و میزان خطای استاندارد آن برای روش‌های طیف‌گیری پروتون و کربن به ترتیب $0/0012 \pm 0/4974$ و $0/0015 \pm 0/7429$ می‌باشد.

لازم به ذکر است، قبل از انجام آزمون‌های کمی ارائه شده برای ماده کروسین که ماهیت مجهولی دارد، لازم است خطای سیستماتیک دستگاه NMR مورد بازبینی قرار گیرد. بخشی از خطای کمی به دست آمده مربوط به روش کار و بخش دیگر مربوط به خطای دستگاه مورد آزمون است. بنابراین برای اعتماد به داده‌ها، لازم است دستگاه کالیبره شده و خطای آن مشخص گردد.

برای تعیین خطای سیستم مورد آزمون می‌توان از موادی مشابه کروسین با ساختار شناخته شده، استفاده نمود. در این پژوهش به دلیل موجود بودن تیوب‌های استاندارد شرکت بروکر از محلول اتیل بنزن در کلروفورم دوتره استفاده شده است. اتیل بنزن همانند کروسین دارای ساختار آلیفاتیک-آروماتیک بوده و تعداد پروتون‌ها و کربن‌های آن مشخص است. بنابراین، با اندازه‌گیری سطوح زیر منحنی نواحی مذکور، می‌توان جزء یا درصد

جدول ۴ مشخصات طیف سنجی $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ برای تیوب‌های استاندارد اتیل بنزن ساخت شرکت بروکر.

پارامتر	طیف $^1\text{H-NMR}$	طیف $^{13}\text{C-NMR}$
تیوب استاندارد (کد تیوب)	اتیل بنزن در کلروفرم دوتره (Z10120)	اتیل بنزن در کلروفرم دوتره (Z10153)
دما	دمای آزمایشگاه	دمای آزمایشگاه
غلظت نمونه	۰/۱٪ (v/v)	۱۰٪ (v/v)
زاویه فلیپ	۳۰ درجه	۳۰ درجه
زمان تاخیر	۳۰ ثانیه	۱۲۰ ثانیه
تعداد پالس	۴	۱۰۰
ناحیه آلیفاتیک	۰-۵ ppm	۰-۷۰ ppm
ناحیه آروماتیک	۵-۱۰ ppm	۱۰۰-۱۷۰ ppm

جدول ۵ نتایج آماری به دست آمده از میزان پروتون و کربن‌های آروماتیک تیوب‌های استاندارد اتیل بنزن در کلروفرم دوتره برای ۱۰ آزمون مختلف.

پارامتر	پروتون آروماتیک (Z10120)	کربن آروماتیک (Z10153)
محدوده بیشینه و کمینه آروماتیک (%)	۴۸/۹۳ - ۵۰/۱۰	۷۳/۹۶ - ۷۴/۹۷
میانگین درصد آروماتیک (%)	۴۹/۷۴	۷۴/۲۹
انحراف معیار داده‌ها (%)	۰/۰۰۳۸۴۹	۰/۰۰۴۷۷۸

این نکته حائز اهمیت است که خطای سیستماتیک تنها مربوط به دستگاه اشاره شده در بخش تجربی بوده که قبل از انجام آزمون ماده کروسیل، به دست آمده است. بنابراین پژوهشگرانی که با طیف سنج‌های متفاوت آزمون‌های کمی انجام می‌دهند، لازم است از کاتالوگ‌ها و بروشورهای دستگاه مورد نظر، طیف سنج را کالیبره نمایند تا داده‌های به دست آمده از تحقیق معتبر باشد.

نتیجه‌گیری

روش طیف سنجی NMR یک ابزار مناسب کمی و کیفی جهت آنالیز هیدروکربن‌های آلی به‌شمار می‌رود. هیدروکربن‌های آلی صنعتی بیشتر از برش‌های نفتی به دست می‌آیند و خواص و کاربرد آن متاثر از میزان مواد آروماتیک و آلیفاتیک می‌باشد. طیف سنجی‌های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ به ترتیب دو

روش دقیق و سریع برای تعیین میزان پروتون‌ها و کربن‌های آروماتیک محصولات هیدروکربن‌های آلی به‌شمار می‌رود. با توجه به حضور اتم کربن و هیدروژن در مواد هیدروکربنی مانند کروسیل می‌توان مطالعات لازم را بر روی آن انجام داد. کروسیل قابلیت انحلال کامل در حلال کلروفرم دوتره داشته و جزء هیدروکربن‌های مخلوط به‌شمار می‌رود که مقداری ترکیبات آروماتیک در ساختار آن وجود دارد. با تنظیم دقیق پارامترهای شناخته شده در دستگاه NMR، درصد پروتون و کربن‌های موجود در کروسیل قابل محاسبه است. تحلیل‌های آماری نشان می‌دهد اطمینان به داده‌های طیف‌سنجی پروتون بیشتر از داده‌های طیف‌سنجی کربن است. در نهایت، این روش قابلیت اجرا بر روی کلیه هیدروکربن‌های آلی در طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی به روش مایع را دارا می‌باشد.

مراجع

- [1]. Speight J. G., "The Chemistry and Technology of Petroleum," 5th ed., CRC Press, 2014.
- [2]. Altun S., "Effect of the degree of unsaturation of biodiesel fuels on the exhaust emissions of a diesel power generator," Fuel, Vol. 117, pp. 450–457, 2014.
- [3]. Cheng J., Li T., Huang R., Zhou J., and Cen K., "Optimizing catalysis conditions to decrease aromatic hydrocarbons and increase alkanes for improving jet biofuel quality," Bioresource Technol., Vol. 158, pp. 378–382, 2014.
- [4]. Lohse D. J., Hadjichristidis N., Tsou A. H., Wright P. J., Ho S. C. H. and Schuenzel P. E., "Process for making a saturated dendritic hydrocarbon polymer," US Patent, 8623980 B2, 2014.
- [۵]. ضیایی ف.، "کاربرد رزونانس مغناطیسی هسته در پلیمرها"، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ۱۳۹۲.
- [6]. Ziaee F. and Nekoomanesh M., "Kinetic investigation and characterization of styrenebutyl crylate solution copolymerization," Iran. Polym. J., Vol. 8, pp. 83-90, 1999.
- [7]. Leta D. P., Sirota E. B., Corcoran E. W., Kovvali A. S., Brown S. H. and Cundy S. M., "Enhancement of saturates content in heavy hydrocarbons utilizing ultrafiltration," US Patent, 8177965 B2, 2012.
- [8]. Juran S. A., Johanson G., Ernstgård L., Iregren A. and Van Thriel C., "Neurobehavioral performance in volunteers after inhalation of white spirits with high and low aromatic content," Arch. Toxicol., Vol. 88, pp. 1127-1140, 2014.
- [9]. Elsherbiny M. E. and Brocks D. R., "The ability of polycyclic aromatic hydrocarbons to alter physiological factors underlying drug disposition," Drug. Metab. Rev., Vol. 43, pp. 457- 475, 2011.
- [10]. Lorenzi D., Entwistle J. A., Cave M., and Dean J. R., "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust: implications for human health," Chemosphere, No. 83, pp. 970–977, 2011.
- [11]. Rojo Camargo M. C., Antonioli P. R. and Vicente E., "Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons content in different stages of soybean Oils processing," Food Chem., No. 135, pp. 937–942, 2012.
- [12]. Farrington J. W. and Takada H., "Persistent organic pollutants (POPs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and plastics: examples of the status, trend, and cycling of organic chemicals of environmental concern in the ocean," Oceanography, No. 27, pp. 196–213, 2014.
- [13]. ASTM D3238-95, "Standard Test Method for Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-M Method," 2010.
- [14]. Gawel B., Eftekhardakhah M. and Øye G., "Elemental composition and fourier transform infrared spectroscopy analysis of crude oils and their fractions," Energ. Fuel., No. 28, pp. 997–1003, 2014.
- [15]. Solum M. S., Mayne C. L., Orendt A. M., Pugmire R. J., Adams J. and Fletcher T. H., "Characterization of Macromolecular Structure Elements from a Green River Oil Shale," I. Extracts, Energ. Fuel., No. 28, pp. 453–465, 2014.
- [16]. Fletcher T. H., Gillis R., Adams J., Hall T., Mayne C. L., Solum M. S. and Pugmire R. J., "Characterization of macromolecular structure elements from a green river oil shale," II. Characterization of Pyrolysis Products by ¹³C NMR, GC/MS, and FTIR, Energ. Fuel., 28(1), pp. 453-465, Dec. 2014.

- [17]. Dost K. and Ideli C., "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and barbecued food by HPLC/UV-Vis detection," Food Chem., No. 133, pp. 193–199, 2012.
- [18]. Cao X., Yang J. and Mao J., "Characterization of kerogen using solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy: a review," Int. J. Coal Geol., No. 108, pp. 83-90, 2013.
- [19]. Molina D., Angulo R., Dueñez F. Z. and Guzmán A., "Partial Least Squares (PLS) and Multiple Linear Correlations between Heithaus Stability Parameters (Po) and the Colloidal Instability Indices (CII) with the ^1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils," Energ. Fuel., No. 28, pp. 1802–1810, 2014.
- [20]. Mullen C. A., Strahan G. D. and Boateng A. A., "Characterization of various fast-pyrolysis bio-oils by NMR spectroscopy," Energ. Fuel., no. 23, pp. 2707–2718, 2009.
- [21]. ASTM D5292–99, "Standard test method for aromatic carbon contents of hydrocarbon oils by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy," 2009.
- [22]. Lee S. W. and Glavincevski B., "NMR method for determination of aromatics in middle distillate oils," Fuel Process. Technol., No. 60, pp. 81–86, 1999.
- [23]. Pavia D. L., Lampman G. L., Kriz G. S. and Vyvyan J. R., "Introduction to spectroscopy," Fourth edition, Cengage Learning, 2009.