

使用 picoSpin 核磁共振波谱仪进行氢含量测定

作者

Daniel Frasco

Thermo Fisher Scientific

美国 威斯康星 麦迪逊

应用优势

picoSpin 80 第二代核磁共振波谱仪是一款可用于测定氢含量经济实惠的分析工具。与时域谱仪相比，picoSpin 核磁共振波谱仪功能更丰富；而与高场核磁共振谱仪相比，其费用则更为经济。

关键词

NMR，燃油，石油，氢含量



Thermo Scientific picoSpin 80 第二代波谱仪

摘要

核磁共振技术（nuclear magnetic resonance, NMR）是测定燃油中氢含量的重要工具。然而时域核磁共振谱仪（见下文）的灵活度有限，而高场频域核磁共振谱仪（见下文）高昂的费用则让人望而却步。在这方面，Thermo Scientific™ picoSpin™ 80 第二代核磁共振波谱仪则为用户提供了除时域和高场核磁之外的另一种灵活且经济的选择。在本应用指南中，我们使用 picoSpin 80 第二代核磁共振波谱仪分析了一系列参考物质和燃油标准物，并将测定结果与理论值和高场核磁实验得到的结果进行了比较。对于氢含量的测定，picoSpin 80 第二代核磁共振波谱仪的测定准确度和精确度都可与文献中高场核磁的测定结果相媲美。

简介

含烃化石燃料的燃烧是目前全球能源最主要的来源。烃类化合物中每一个碳上所连的氢原子越多，则该碳的氧化态越低，燃烧时释放的能量就越高。因此氢含量是石油馏分产品的一项重要指标¹。

测定石油产品的氢含量有多种方法。ASTM D5291 是一种通过燃烧法测定石油燃料氢含量的方法，其应用有限制条件：首先其不适用于测定低沸点样品，其次 ASTM D5291 作为一种破坏性测定方法，不能进行重复性研究²。核磁共振技术（nuclear magnetic resonance, NMR）很早就被用于测定石油中烃类物质的氢含量，现已公布了多种相关的 ASTM 方法。早期的核磁方法（例如 ASTM D3701 和 ASTM D4808）用到的是现在已经淘汰的连续波谱仪³⁻⁴。后来出现了一种新的方法，即 ASTM D7171，使用的是脉冲时域（time-domain, TD）核磁共振波谱仪测定中间馏分的氢含量⁵。TD-NMR 利用物质的不同弛豫性质对其进行定量测定，在多种行业的质量控制实验室中得到了应用。但是时域核磁无法获得频谱，因此不能像频域核磁波谱仪一样进行结构分析。也有多种方法是利用高场核磁谱仪测定石油产品的氢含量，但是这类仪器的购买和维护费用都很高，并且需要在工厂或测试实验室以外设立一个专门的核磁室^{1,6}。

在本应用指南中，我们使用 picoSpin 80 第二代核磁共振波谱仪对一系列参考物质和燃油标准物进行了氢含量测定。数据显示 picoSpin 核磁共振波谱仪可以作为一种高效且低成本的选择，替代高场核磁进行氢含量的测定。

实验

采用 picoSpin 80 第二代台式核磁共振波谱仪采集谱图，测定氢含量。此谱仪场强 82 MHz，为脉冲傅里叶变换式氢核磁共振谱仪。此仪器包含一个磁场强度为 2 T、温度恒定为 36°C 的永磁体，并配有一个 40 微升的毛细管样品单元，用于将样品注入谱仪。所有的样品都购自于 Sigma Aldrich®，并未经过处理。

测定氢含量时，先将一个小玻璃瓶放置于分析天平上，向其中加入约 45 mg 六甲基二硅氧烷（hexamethyldisiloxane, HMDSO）。记录其称量值并将天平清零，进行下一步去皮称量。向该小玻璃瓶中加入约 300 mg 样品，记录称量值。将该小玻璃瓶取出，盖上盖子，摇晃使液体充分混合。每个样品制备五份平行测样。使用 1 mL 聚丙烯针头注射器和 22 号平头针头将样品注入毛细管进样系统中。所有谱图的扫描次数为 16 次，采样点数为 4000 点，弛豫恢复延迟时间为 40 s。

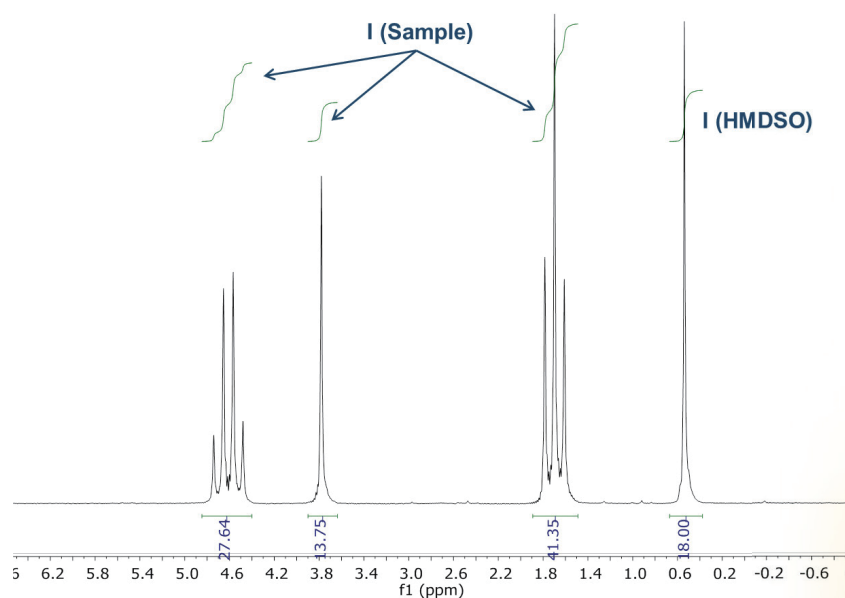
结果与讨论

利用脉冲 picoSpin 80 核磁共振波谱仪测定氢含量，首先需要选择一种合适的内标物。六甲基二硅氧烷（hexamethyldisiloxane, HMDSO）为化学惰性，沸点较高，氢含量与相关石油样品相近，其氢谱的信号峰与被测样品的信号峰不重叠¹，因此可选为此次测定实验的内标物。获得内标物 HMDSO 和被测样品混合物的氢谱谱图后，利用下式计算样品的氢含量。

$$H \text{ (wt\%)} = \frac{I \text{ (Sample)}}{I \text{ (HMDSO)}} \times \frac{W \text{ (HMDSO)}}{W \text{ (Sample)}} \times H \text{ (wt\%)} \text{ (HMDSO)}$$

该方程根据 HMDSO 和样品的称量质量、HMDSO 单峰的峰面积积分值及样品信号的多个峰的峰面积积分值，计算出氢的质量百分比。HMDSO 氢含量百分比是已知的，为 11.17%，可直接代入方程。图 1 是此测定中用于计算氢含量百分比的一张带有积分的氢谱图。

图 1：混有内标物 HMDSO 的丙二酸二乙酯的氢谱



为评估 picoSpin 80 核磁共振波谱仪在测定多种样品氢含量时的实用性，我们对多种已知氢含量或者文献中已有其它核磁仪器测定氢含量结果的参考物质进行了分析测定^{1,5,6}。首先利用参考物质评估氢含量测定方法的精确度。选择六种参考物质，其氢含量范围在约 7% 至 15% 之间（表 1）。表中“Ave %H”是 5 次实验的平均值，并且表中列出了每种物质的以百分比表示的相对标准偏差（%RSD）。所有样品的 %RSD 都低于 1%。本测试中分析的六种物质的平均 %RSD 为 0.44%，与已发表的利用高场谱仪测定的结果相当¹。

根据每个样品的理论氢含量百分比来计算相对百分比误差，以此评估该方法测定氢含量的准确度。picoSpin 波谱仪测试的六种参考样品的相对误差在 0.56% 至 2.59% 之间。

样品	平均氢含量 Ave %H	相对标准偏差 %RSD
丙二酸二乙酯	7.72	0.36
甲苯	8.80	0.32
均三甲苯	10.23	0.19
环己酮	10.44	0.44
2- 壬酮	13.09	0.41
十二烷	15.51	0.89

表 1：使用 picoSpin 80 核磁共振波谱仪测定的参考样品的平均氢含量和以百分数表示的相对标准偏差，每种参考样品进行五次实验。

这些相对误差值基本与高场核磁谱仪得到的结果相一致，后者测试了 25 种参考样品，报道的相对误差范围在 -10.58% 至 2.65% 之间¹。平均来看，picoSpin 测定的平均值为 1.58%，而报道的高场仪器的相对误差则为 2.75%。结果说明低场 picoSpin 核磁共振波谱仪测定所选择的参考物质氢含量的准确度与高场谱仪相当¹。

然后对三种 ASTM 燃油标准物进行了分析，结果见表 3。

样品	平均氢含量 Ave %H	理论氢含量 %H	相对误差 %
丙二酸二乙酯	7.72	7.55	2.22
甲苯	8.80	8.75	0.56
均三甲苯	10.23	10.06	1.68
环己酮	10.44	10.27	1.63
2- 壬酮	13.09	12.76	2.59
十二烷	15.51	15.39	0.77

表 2：picoSpin 80 核磁共振波谱仪测定氢含量的准确度，每种参考样品进行五次实验。

标准物 D5307	核磁测定 %H	标准物 D5580	核磁测定 %H	标准物 D5134	核磁测定 %H
测试 1	15.38	测试 1	14.36	测试 1	14.33
测试 2	15.32	测试 2	14.37	测试 2	14.38
测试 3	15.32	测试 3	14.60	测试 3	14.27
测试 4	15.23	测试 4	14.30	测试 4	14.14
测试 5	15.41	测试 5	14.38	测试 5	14.50
平均值	15.33	平均值	14.40	平均值	14.32
理论值	15.18	理论值	14.61	理论值	14.38
相对误差 %	0.98	相对误差 %	-1.43	相对误差 %	-0.39
%RSD	0.41	%RSD	0.71	%RSD	0.83

表 3：燃油标准物的氢含量测定

ASTM D5307 Crude Oil Internal Standard 的氢含量理论计算值为 15.18%，其为 C14-C17 烃类组成的混合物。ASTM D5307 与柴油组成相近，柴油为 C10 -C19 烃类的混合物。使用 picoSpin 波谱仪测定的平均氢含量为 15.33%，与理论值相比，相对误差为 0.98%。ASTM D5580 Calibration Mix 4 主要是由 2,2,4- 三甲基戊烷 (2,2,4-Trimethylpentane) 组成，后者为汽油的重要组成部分。picoSpin 测得其氢含量为 14.40%，相对误差为 -1.43%。最后一个分析的标准物为 ASTM D5134 Splitter Linearity Check Mix。其测得的氢含量为 14.32%，也与理论值 14.38% 非常接近，相对误差为 -0.39%。ASTM D5580 为 C6-C8 烃类混合物，ASTM D5134 为 C6-C9 烃类混合物，两者都属于汽油中常见的 C4-C12 烃类范围内。

结论

尽管目前已有一些利用核磁谱图测定燃料和石油氢含量的 ASTM 方法，但是这些方法中使用的仪器都已经过时或应用起来有所受限。高场核磁早已被证明能够用于测定燃油样品的氢含量^{1,6}。在本文所述的工作中，我们使用 picoSpin 80 台式核磁共振波谱仪分析了六种氢含量具有代表性的参考物质。测定结果的准确度和精确度与高场谱仪十分接近。

此外，我们还分析了三种模拟实际燃油组成的燃油标准物，测定的氢含量值与理论值和高场核磁测定结果相吻合。结果说明，picoSpin 80 核磁共振波谱仪在测定氢含量方面，其准确度和精确度可与高场谱仪相媲美，而其花费则更为经济。

参考文献

1. Mondal, S.; Kumar, R.; Bansal, V.; et al. J. Anal. Sci. Technol. 2015, 6: 24
2. ASTM-D5291, Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. ASTM: West Conshohocken, PA, 1992
3. ASTM-D3701, Standard Test Method for Hydrogen Content of Aviation Fuels by Low Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. ASTM: West Conshohocken, PA, 1992
4. ASTM-D4808, Standard Test Methods for Hydrogen Content of Light Distillates, Middle Distillates, Gas Oils, and Residua by Low Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. ASTM: West Conshohocken, PA, 1992
5. ASTM-D7171, Standard Test Method for Hydrogen Content of Middle Distillate Petroleum Products Low-Resolution Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. ASTM: West Conshohocken, PA, 2011
6. Khadim, M. A.; Wolny, R. A., Al-Dhuwaihi, A. S.; et. al. Arab. J. Sci. Eng. 2003, 28(2A) 147-162



赛默飞
官方微信



赛默飞
化学分析官方微信

服务热线: 800 810 5118/400 650 5118
中文网站: www.thermofisher.com
E-mail 地址: sales.cad@thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC