

лоалкановых фракций позволяет получать количественные характеристики структурных фрагментов гипотетической средней молекулы. По характеристическим полосам поглощения в области $720\text{--}780\text{ см}^{-1}$ рассчитывают среднее содержание метиленовых групп в алкильных цепях различной длины (этильных, пропильных радикалах и т. д.) По интегральным интенсивностям полос поглощения 1378 и 1366 см^{-1} можно приблизительно определить содержание изолированных и геминальных (т. е. находящихся при одном углеродном атоме) метальных групп. Однако точность этих определений невелика, так как в расчетах используют усредненные значения коэффициентов погашения для различных углеводородов. По полученным данным можно приблизительно оценить степень разветвленности алифатических цепей.

С использованием коэффициентов погашения исследуемой фракции на аналитических частотах 2926 и 2957 см^{-1} рассчитывают содержание метиленовых групп в пяти- и шестичленных насыщенных кольцах.

Достаточно широко используют ИК-спектроскопию и для исследования гетероатомных соединений нефти после её выделения и разделения на узкие фракции. В ИК-спектрах сырых нефтей и их фракций обнаруживаются практически все характеристические полосы поглощения основных функциональных групп. Многокомпонентность состава, внутри- и межмолекулярная структура нефтяных систем обуславливают сложную картину перекрывания и наложения полос поглощения с искажением их формы и интенсивности. Поэтому прямая идентификация и тем более количественное определение функциональных групп по интенсивностям поглощения в ИК-спектрах оказываются невозможными. Однако возможности ИК-спектроскопии расширяются по мере развития методов разделения нефти на однотипные группы компонентов.

6.6. Ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонанс

Метод ЯМР широко применяется для исследования структуры органических соединений наряду с методами оптической спектроскопии. Поглощение энергии радиочастотного излучения, которое используется в этом методе, связано с магнитными свойствами ядер.

Для получения спектров ЯМР образец помещают в сильное однородное магнитное поле и действуют на него радиочастотным излучением. Изменяя частоту генератора, возбуждающего магнитное поле, перпендикулярное к постоянному полю магнита, достигают условия резонансного поглощения энергии. Резонансная частота зависит от напряженности постоянного магнитного поля и значения магнитного момента ядер. Наиболее широко в исследованиях органических соединений, в том числе нефти, применяется протонный магнитный резонанс (ПМР).

Спектры ПМР характеризуются значениями химических сдвигов протона. Химическим сдвигом называется расстояние между резонансными сигналами протонов образца и стандарта — тетраметилсилана. Это расстояние зависит от напряженности магнитного поля (или частоты), поэтому химический сдвиг измеряется в относительных единицах — миллионных долях (м. д.) поля или резонансной частоты. Химический сдвиг зависит от структуры молекул — электронной плотности у протона и напряженности вторичных магнитных полей, возникающих вследствие движения электронов соседних атомов.

По мере усовершенствования техники метода ЯМР и увеличения рабочей частоты спектрометров до $100\text{--}220$ МГц повышается селективность определения протонов в различных структурах. Метод ПМР даёт информацию о распределении водорода, связанного с ароматическими циклами, гетероатомами, а также входящего в состав метильных, метиленовых и метановых групп. Особый инте-