

KHẢO SÁT CÁC LOẠI XĂNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ FT-RAMAN

Huỳnh Thành Đạt

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 14 tháng 11 năm 2004, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 14 tháng 12 năm 2004)

TÓM TẮT: Phổ FT-Raman của nhiên liệu xăng có khả năng cung cấp những thông tin quan trọng liên quan đến tỷ số cường độ của nhóm vòng thơm và nhóm methylene và nhờ vào đó các chất phụ gia của xăng cũng được xác định. Bên cạnh đó, chúng tôi cũng sử dụng một số đỉnh phổ đóng vai trò công cụ “chẩn đoán” để khảo sát chất lượng của xăng, theo đó, bậc của xăng theo chỉ số octane cũng sẽ được biết dựa trên tỷ số nói trên và cường độ tương đối của các đỉnh “chẩn đoán” này.

I. GIỚI THIỆU

Hiện nay các loại xăng được bán trên thị trường hầu hết là loại không pha chì [1,4]. Để tránh sự kích nổ động cơ, các nhà chế tạo máy phải giảm tỷ số nén của động cơ [4], còn các nhà sản xuất nhiên liệu xăng phải thay đổi thành phần hydrocarbon của xăng bằng cách thêm vào các alkane phân nhánh và các chất phụ gia như các chất thơm benzene (C_6H_6), toluene ($C_6H_6CH_3$) và đôi khi là ethanol (C_2H_5OH) để làm tăng chỉ số octane cho xăng.

Phổ FT-Raman của các mẫu xăng có thể cung cấp những thông tin rất quan trọng liên quan đến tỷ lệ vòng thơm/methylene và nhờ vào đó có thể xác định được các chất phụ gia trong xăng. Dưới đây là các đỉnh phổ đặc trưng được sử dụng để khảo sát trong công trình này [1,3]:

Đối với các nhóm béo:

2870-2960 cm^{-1} : dao động hóa trị của nhóm CH_3

2850-2925 cm^{-1} : dao động hóa trị của nhóm CH_2

2890 cm^{-1} : dao động hóa trị của nhóm CH

Đối với các nhóm thơm:

3010-3080 cm^{-1} : dao động hóa trị của liên kết C-H trong benzene, dẫn xuất của benzene và olefin (C_nH_{2n}).

1000 cm^{-1} : dao động hóa trị kết hợp với dao động biến dạng của vòng phenyl có nhóm thế.

680-825 cm^{-1} : dao động biến dạng góc một phần tư trong mặt phẳng (in-plane quadrant bend) của vòng phenyl có nhóm thế.

Đối với ethanol:

880 cm^{-1} : dao động hóa trị của liên kết C-O.

1050 cm^{-1} : dao động hóa trị của liên kết C-C.

II. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Các phổ FT-Raman của các mẫu xăng giới thiệu trong bài báo này được đo bằng quang phổ kế EQUINOX 55 kết nối với bộ phận Raman FRA-106/S của hãng Bruker. Thiết bị này sử dụng hệ thống giao thoa kế Michelson và các thuật toán biến đổi Fourier để xử lý phổ.

Nguồn sáng kích thích mẫu là laser rắn Nd:YAG với bước sóng 1064 nm. Dùng bước sóng cận hồng ngoại này có ưu điểm là có thể khắc phục được hiện tượng huỳnh quang do dịch chuyển điện tử mà chúng sẽ che phủ phổ tán xạ Raman của mẫu khảo sát. Detector sử dụng ở đây là loại DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate).

Việc xác định chất phụ gia pha vào xăng được thực hiện bằng cách so sánh phổ FT-Raman của các chất benzene, toluene và ethanol với phổ của các mẫu xăng. Căn cứ trên sự có hay không sự hiện

diện của các đỉnh đặc trưng của các chất phụ gia trong phổ của xăng có thể khẳng định được chất phụ gia nào đã được sử dụng.

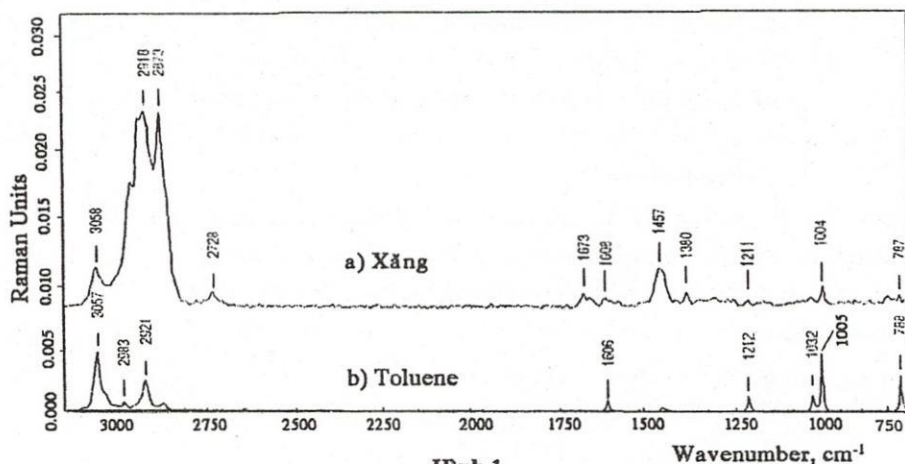
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Thí nghiệm xác định chất phụ gia

Quan sát phổ của mẫu xăng trong hình 1a không thể tìm thấy các đỉnh đặc trưng của ethanol (880 và 1050 cm^{-1}) [1] ở đây. Do đó, có thể kết luận mẫu xăng đang khảo sát không sử dụng rượu ethanol làm chất phụ gia.

Tương tự, đối với benzene, các đỉnh đặc trưng của nó ($606, 992\text{ cm}^{-1}$) [1] không xuất hiện trong phổ của mẫu xăng (hình 1a). Do đó, cũng có thể khẳng định rằng chất phụ gia benzene không hiện diện trong mẫu xăng đang khảo sát. Điều này cũng phù hợp với thực tế vì benzene là chất rất độc bị cấm sử dụng.

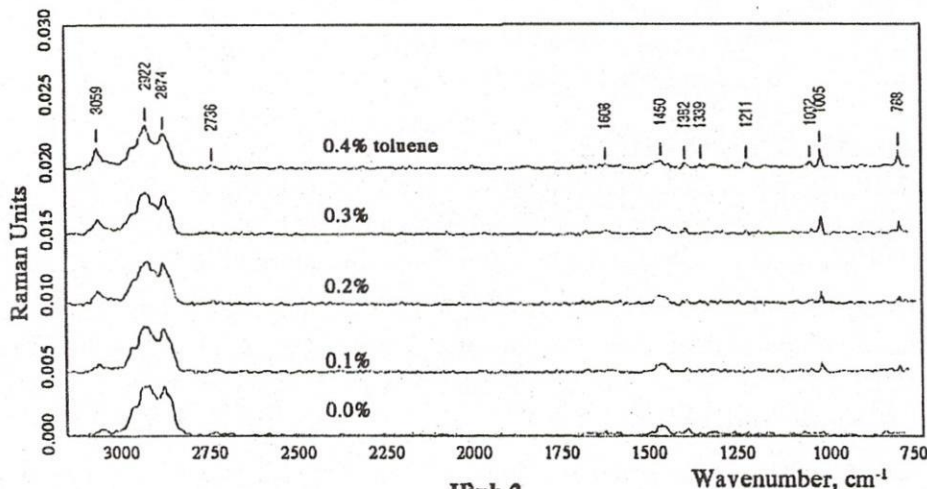
So sánh hình 1a và 1b có thể thấy rằng, tất cả các đỉnh đặc trưng của toluene $787, 1004, 3058\text{ cm}^{-1}$, v.v...[2] đều xuất hiện trong phổ của mẫu xăng. Như vậy, có thể khẳng định chắc chắn rằng chất phụ gia trong mẫu xăng đang khảo sát chính là toluene.



Hình 1

2. Sự phụ thuộc cường độ đỉnh đặc trưng vào nồng độ Toluene

Để khảo sát sự phụ thuộc của tỷ lệ cường độ của các đỉnh đặc trưng của chất phụ gia và của mẫu xăng vào chất phụ gia, chúng tôi tiến hành pha thêm toluene vào mẫu xăng với lượng khác nhau để có các nồng độ theo thể tích $0,1\%$; $0,2\%$; $0,3\%$ và $0,4\%$ và sau đó tiến hành ghi phổ FT-Raman (hình 2).



Hình 2

Từ các phổ ở hình 2 có thể thấy các đỉnh đặc trưng của toluene 788, 1004, 3056 cm^{-1} có cường độ tăng dần theo hàm lượng của toluene pha vào mẫu xăng trong khi cường độ đỉnh đặc trưng của xăng như đỉnh 2874 cm^{-1} (dao động hóa trị của nhóm CH_2) là không thay đổi. Do đó, một lần nữa có thể khẳng định rằng chất phụ gia được sử dụng ở đây là toluene và điều quan trọng là có thể dựa vào các tỷ số cường độ I_{3059}/I_{2874} và I_{1005}/I_{2874} để xác định hàm lượng toluene trong các mẫu xăng. Bảng 1 trình bày các kết quả đo được. Hình 3 là sự biến thiên của I_{3059}/I_{2874} theo nồng độ toluene được pha vào mẫu xăng. Có thể thấy rằng sự quan hệ này là tuyến tính. Rõ ràng rằng, theo cách này, có thể xác định được hàm lượng toluene người ta đã pha vào xăng để tăng chỉ số octane.

Bảng 1. Các mẫu xăng có pha thêm toluene với nồng độ tăng dần

Nồng độ %	I_{3059}	I_{2874}	I_{1005}	I_{3059}/I_{2874}	I_{1005}/I_{2874}
0,1	799	3244	750	0,246	0,231
0,2	1141	3200	1062	0,357	0,332
0,4	1307	3025	1428	0,432	0,490
0,5	1719	2832	1544	0,607	0,545

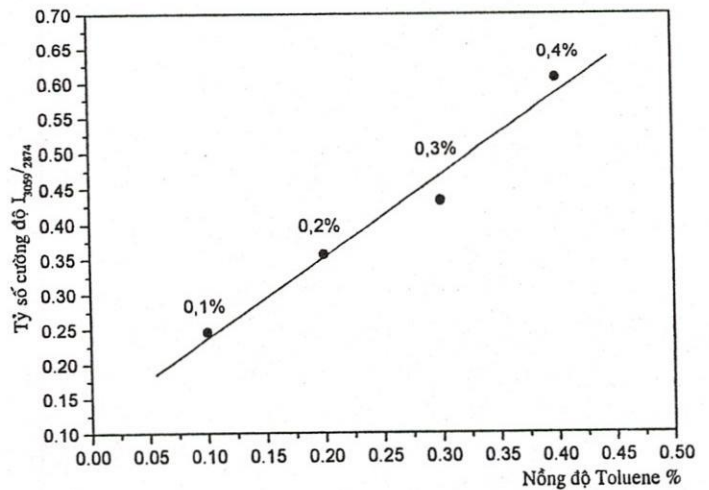
Nếu dùng phương pháp ngoại suy, từ hình 3 có thể suy ra ở nồng độ 0% (không pha toluene vào xăng) thì tỷ số cường độ I_{3059}/I_{2874} là 0,121. Tức là, xăng sử dụng cho thí nghiệm đã có sẵn toluene trong đó. Điều này phù hợp với thực tế và có thể thấy trên hình 2, phổ dưới cùng ứng với 0% toluene cũng có xuất hiện đỉnh 3059 cm^{-1} của toluene.

3. Lập đường chuẩn

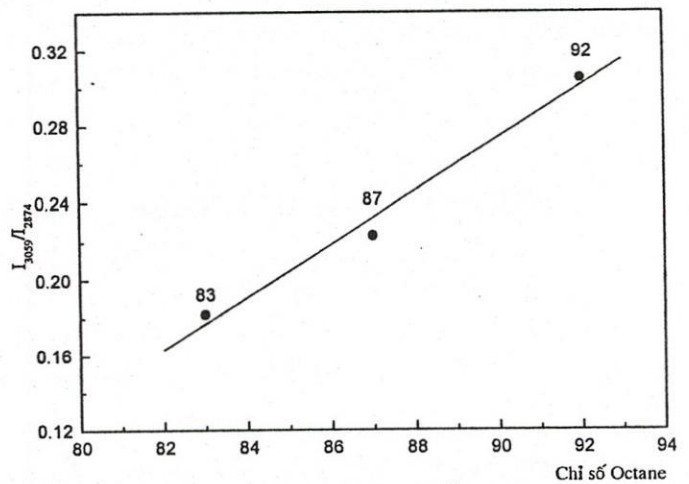
Những kết quả trên dẫn đến một hệ quả là có thể xây dựng đường chuẩn thể hiện sự quan hệ giữa chỉ số octane và tỷ số cường độ của các đỉnh đặc trưng. Mẫu chuẩn được sử dụng là các mẫu xăng do Công ty xăng dầu khu vực II cung cấp, gồm các mẫu lần lượt có chỉ số octane là 83, 87 và 92. Kết quả được trình bày trong bảng 2 và hình 4 là đường chuẩn tương ứng.

Bảng 2. Liên hệ giữa chỉ số octane và tỷ số cường độ các đỉnh đặc trưng

Chỉ số octane	Tỷ số cường độ I_{3059}/I_{2874}
83	0,183
87	0,223
9	0,305



Hình 3. Sự biến thiên của tỷ số cường độ theo nồng độ Toluene



Hình 4. Đường chuẩn

4. Khảo sát chỉ số octane của một số mẫu xăng ở thị trường

Dựa vào phương pháp tỷ số cường độ nói trên, chúng tôi tiến hành khảo sát một số mẫu xăng Mogas có chỉ số octane danh định là 83 và 92 của cùng một công ty cung cấp được lấy ngẫu nhiên tại các trạm xăng trên địa bàn thuộc thành phố Hồ Chí Minh: Quận 1 (Q1), Quận 3 (Q3), Bình Thạnh (BT), Gò Vấp (GV) và Phú Nhuận (PN). Bảng 3 và bảng 4 là kết quả tính toán được. Cột cuối cùng là chỉ số octane của các mẫu xăng tương ứng được tính toán theo đường chuẩn ở hình 4.

Bảng 3. Các mẫu xăng Mogas 92

Mẫu	I_{3059}	I_{2874}	I_{1005}	$I_{3059/I_{2874}}$	$I_{1005/I_{2874}}$	Chỉ số Octane
Q1	955	3227	855	0,296	0,256	91,7
Q3	786	3305	484	0,238	0,147	87,5
BT	750	3410	659	0,220	0,193	86,2
GV	861	3578	604	0,241	0,169	87,7
PN	707	3528	454	0,200	0,129	84,8

Bảng 4. Các mẫu xăng Mogas 83

Mẫu	I_{3059}	I_{2874}	I_{1004}	$I_{3059/I_{2874}}$	$I_{1004/I_{2874}}$	Chỉ số Octane
Q1	656	3862	578	0,170	0,150	82,8
Q3	634	3608	398	0,176	0,101	83,0
BT	536	3718	422	0,144	0,114	80,6
GV	637	3704	578	0,172	0,156	82,7
PN	630	3885	484	0,176	0,135	83,0

IV. KẾT LUẬN

Phương pháp quang phổ FT-Raman có khả năng có thể xác định được các chất phụ gia được sử dụng để tăng chỉ số octane của các loại xăng.

Có thể xác định nhanh chóng chỉ số octane tuyệt đối bằng phương pháp FT-Raman dựa trên đường chuẩn quan hệ giữa chỉ số octane và tỷ số cường độ của các đỉnh đặc trưng. Lượng mẫu sử dụng trong phương pháp này rất ít so với phương pháp hóa học (0,5 cc so với 1.000 cc) và nói chung thao tác đo rất đơn giản.

Qua các kết quả khảo sát chỉ số octane của 10 mẫu xăng trên địa bàn thành phố Hồ Chí Minh có thể thấy chỉ số octane của cùng một loại xăng do cùng một công ty cung cấp có sự sai biệt ở các trạm xăng khác nhau, trong đó, xăng Mogas 92 sai biệt nhiều hơn. Như vậy, có thể cho rằng chất lượng xăng ở các trạm được khảo sát là không đồng nhất với nhau. Lý do là có thể có sự pha trộn xăng có chỉ số octane thấp vào xăng Mogas 92 để thu lợi nhiều hơn.

THE STUDY OF BLENDED GASOLINES USING THE FT-RAMAN SPECTROSCOPY

Huynh Thanh Dat

University of Natural Sciences, VNU-HCM

ABSTRACT: The FT-Raman spectra of gasolines can provide vital information concerning aromatic ring/methylene ratios and by which the additives presenting in blended gasolines can be identified. In addition, we also use some frequencies as diagnoses for the blended gasolines. Then, the

grade of gasolines (octane 83, octane 92, octane 95,...) will be determined by the mentioned ratios and the relative intensities of diagnostic bands.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. John R. Ferraro, Kazuko Nakamoto, *Introductory Raman spectroscopy*, Academic Press, London, 1994.
- [2]. *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, Vol. B5. VHCVerlagsgesellschaft 1994.
- [3]. J. J. Laserna, *Modern Techniques in Raman spectroscopy*, John Wiley Ltd, 1996.
- [4]. Nhiên liệu xăng - dầu - mỡ dùng cho các loại ô tô, Tổng công ty xuất nhập khẩu máy