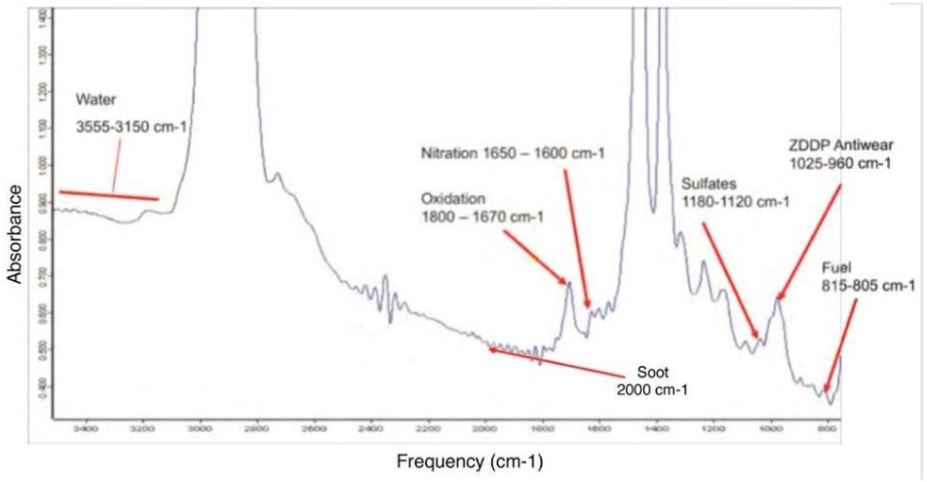
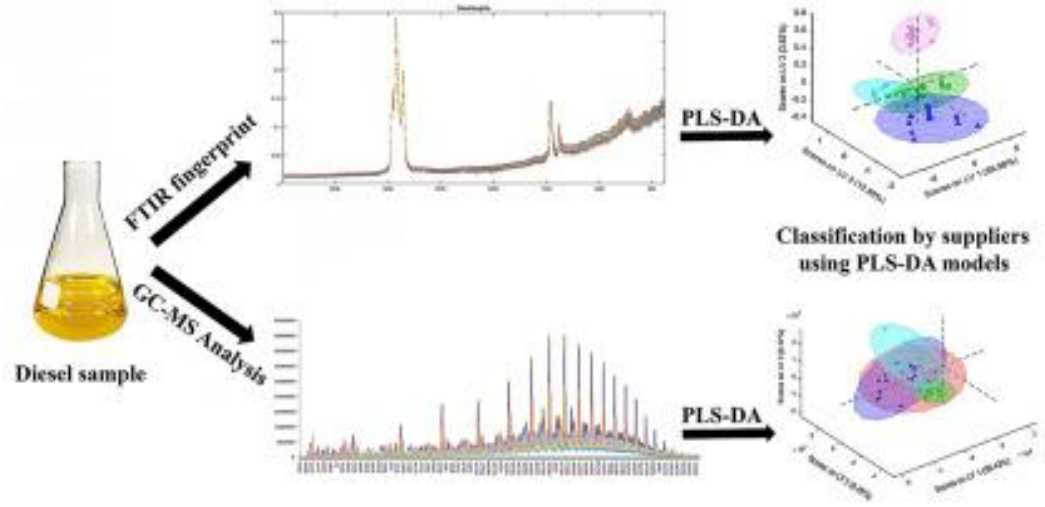
ИК-спектроскопия часть 1

Идентификация структуры



Экспресс - метод

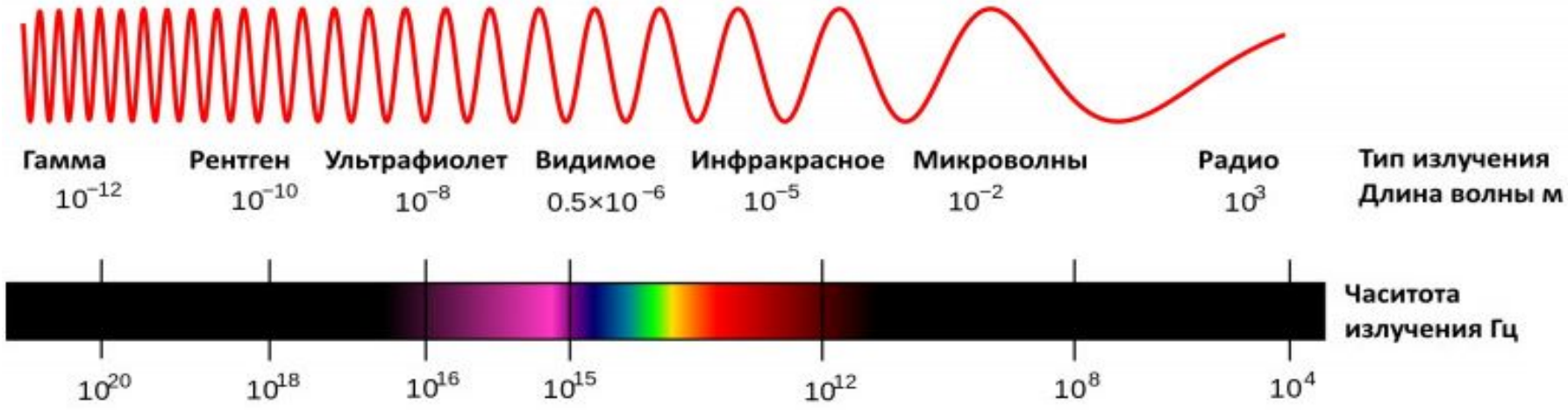


Анализы в полевых условиях

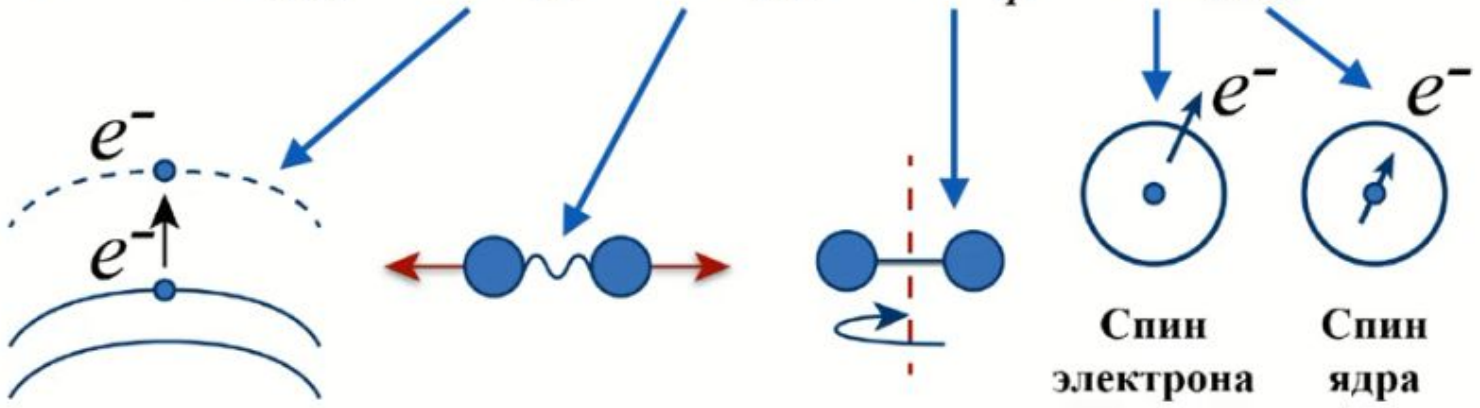
Подходит для любых веществ

Электромагнитный спектр

Спектроскопия — это наука о взаимодействии электромагнитного излучения с веществами.

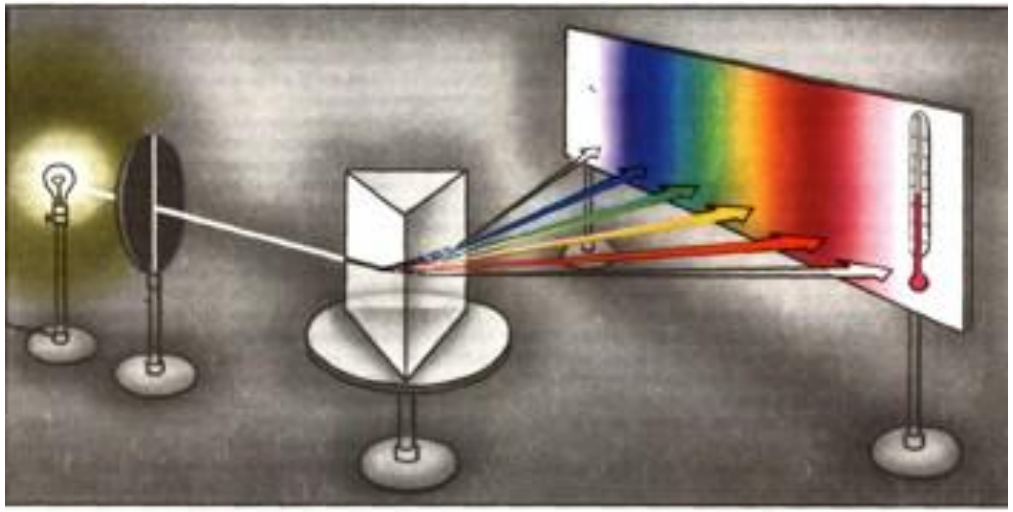


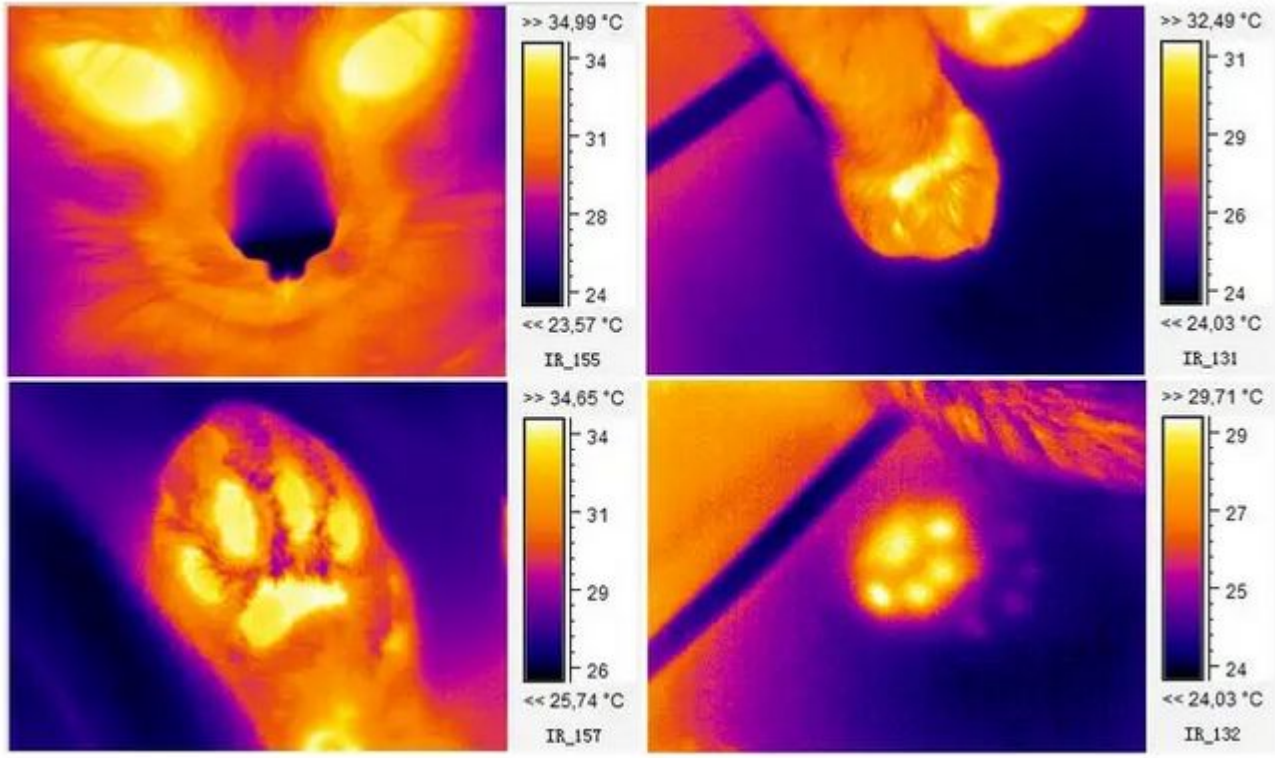
$$h\nu = \Delta E_{мол} = \Delta E_{эл} + \Delta E_{кол} + \Delta E_{вр} + \Delta E_{спин}$$



Расщепив солнечный свет призмой, Гершель поместил термометр сразу за красной полосой видимого спектра и показал, что температура повышается, а следовательно, на термометр воздействует световое излучение, не доступное человеческому взгляду.

Фредерик Уильям Гершель
1738-1822

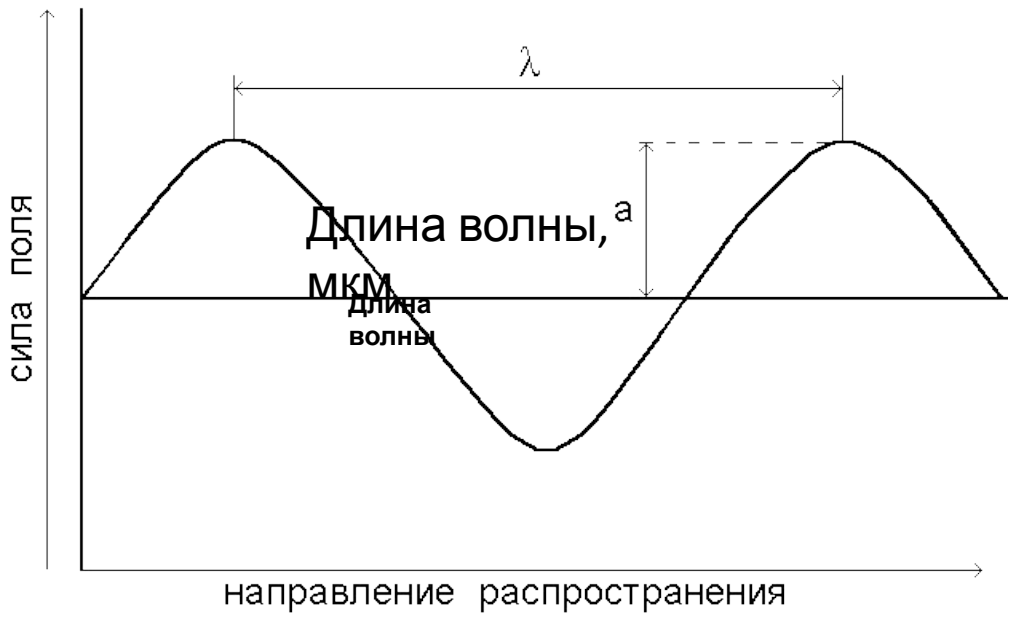


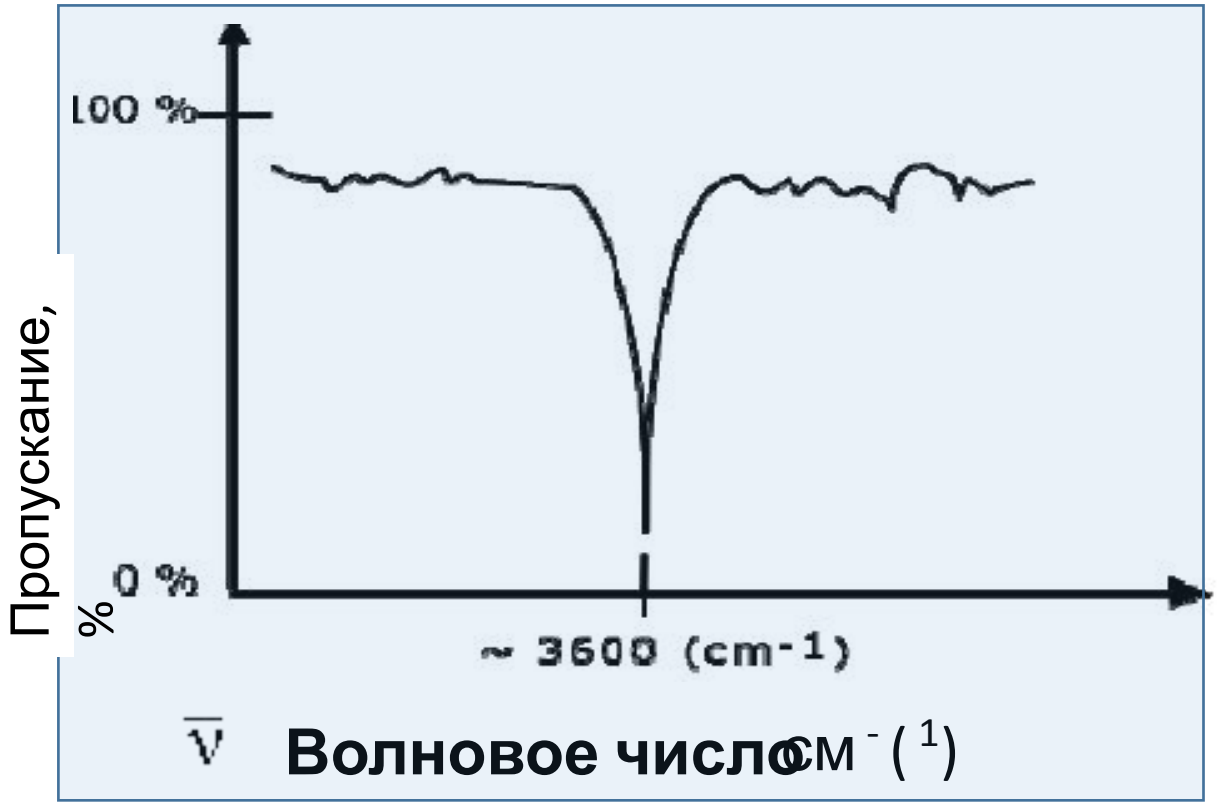


ИК-диапазон

ИК-диапазон 0,74 мкм - 1 мм		
Длинноволновая область (дальняя ИК-, FIR)	**Средняя (MIR) область**	**Коротковолновая область (ближняя ИК-, NIR)**
40 мкм —1 мм 400 — 20 $см^{-1}$	2 мкм — 40 мкм 4000 — 400 $см^{-1}$	0.76 — 2 мкм 25000 — 4000 $см^{-1}$
Связи X-Металл Вращательные переходы	Основные частоты, область «отпечатков пальцев»	Обертона, составные частоты основных колебаний, водородная связь

Соотношение между частотой и волновым числом





$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

h – постоянная Планка

ν – частота

λ – длина волны

$\bar{\nu}$ – волновое число

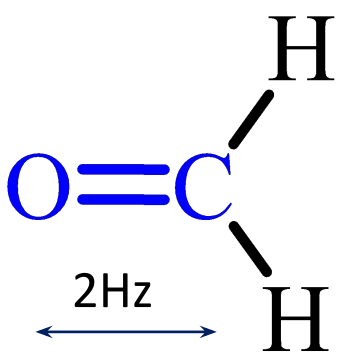
$\bar{\nu} = 1/\lambda$

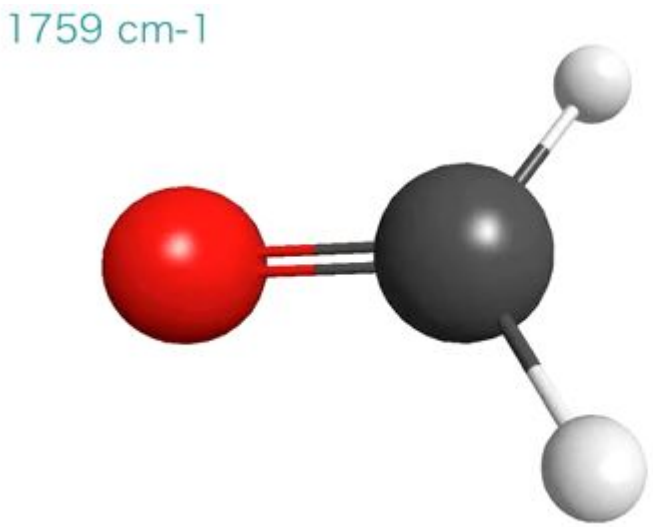
$$\frac{10^7}{\lambda} = см^{-1}$$

показывает число волн, приходящихся на 1 см.

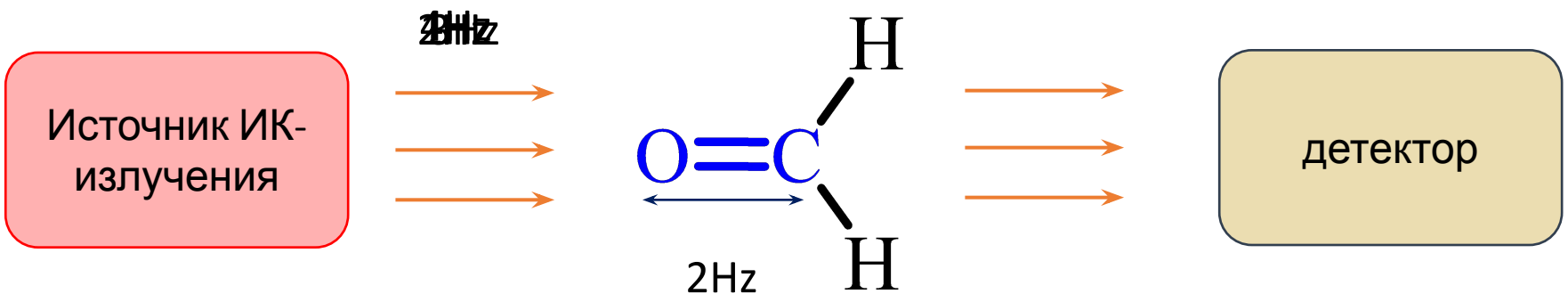
Частота пропорциональна волновому числу

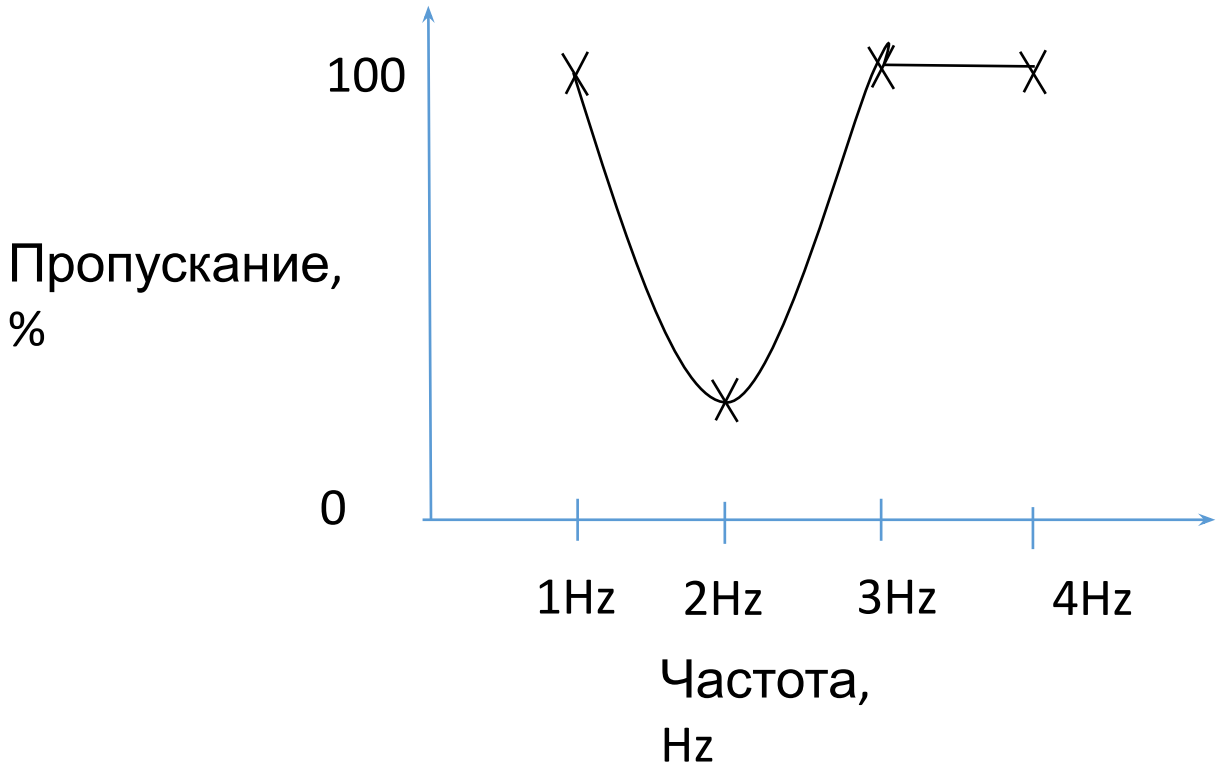
Действие ИК-излучения на вещество





Действие ИК-излучения на вещество

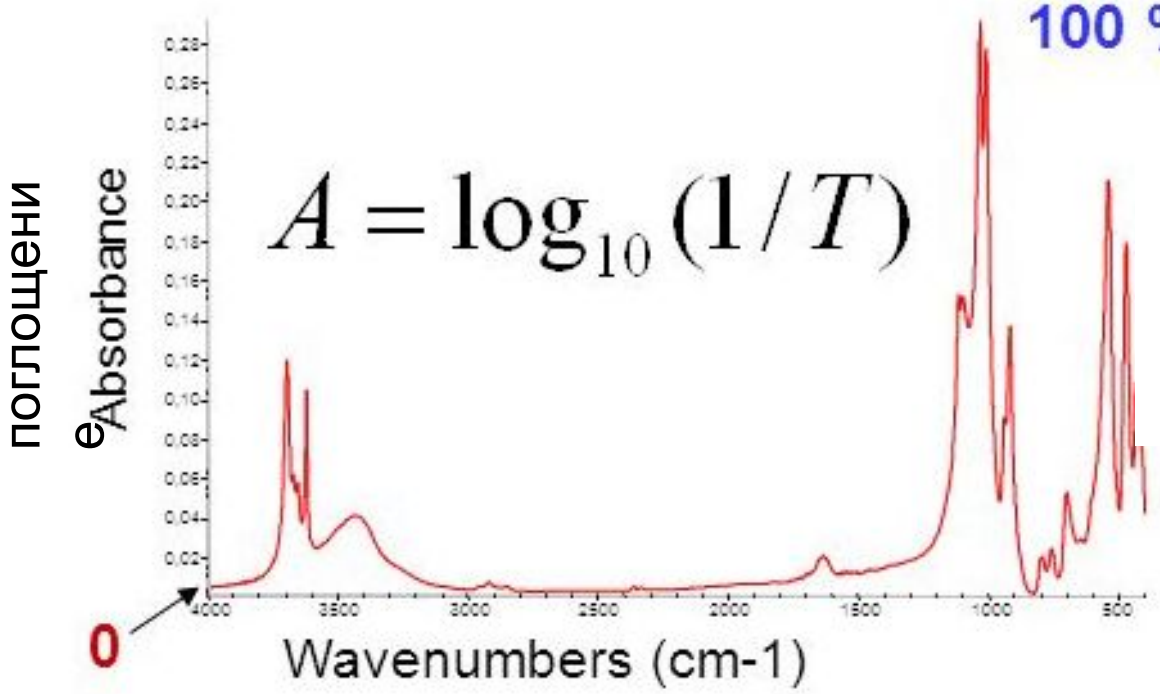




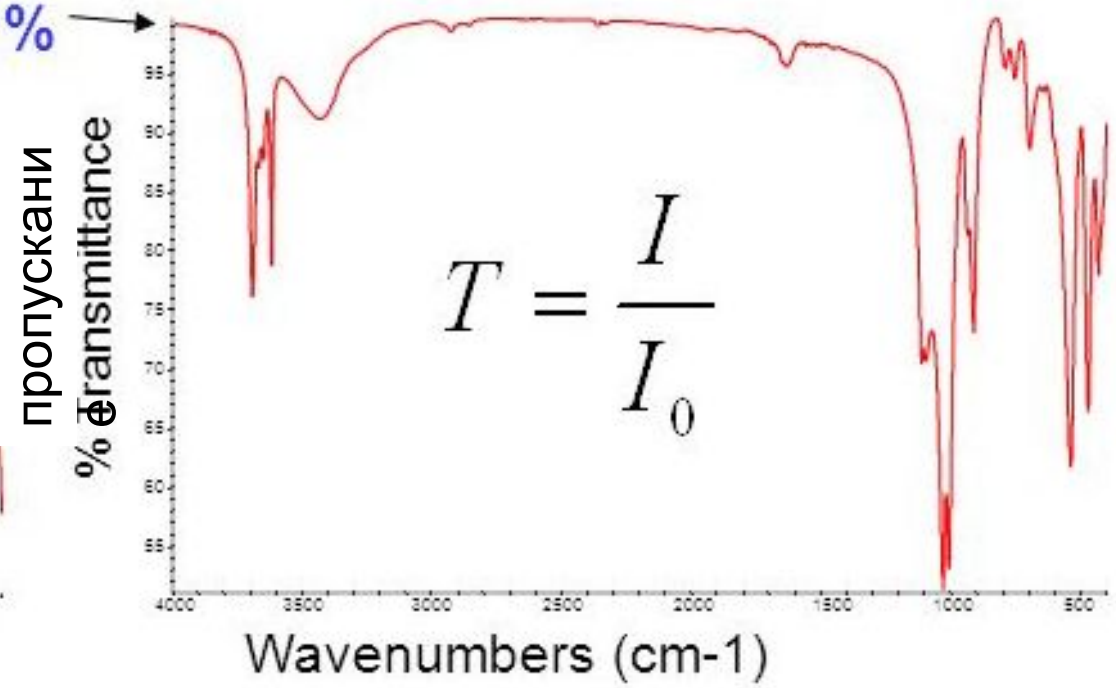
По ИК-спектру можно определить наличие функциональных групп!

Колебание характеристично для данной группы по частоте, если одно из нормальных колебаний молекулы по частоте приближённо совпадает с одним из нормальных колебаний данной группы как свободной молекулы.

ИК- спектр – функция волнового числа от пропускания или поглощения

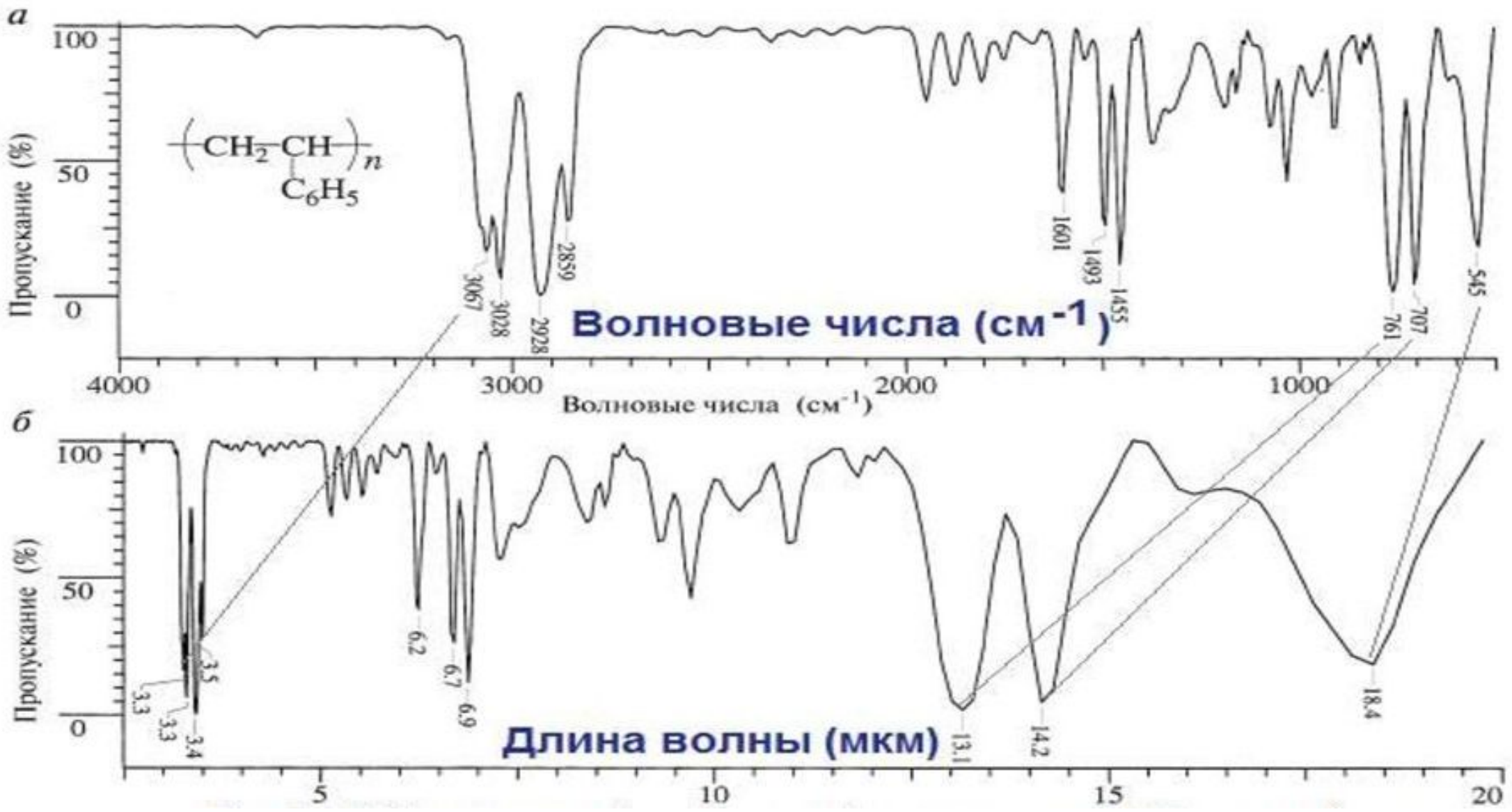


Волновое число, см$^{-1}$



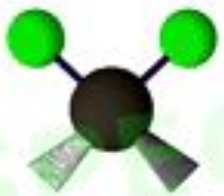
Волновое число, см$^{-1}$

Влияние линейности шкалы на вид ИК-спектра

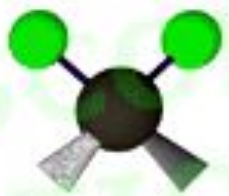


Типы колебаний в молекуле

Валентные симметричные



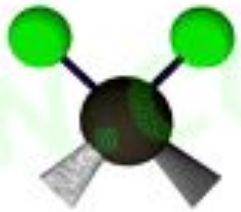
Валентные антисимметричные



Деформационные маятниковые

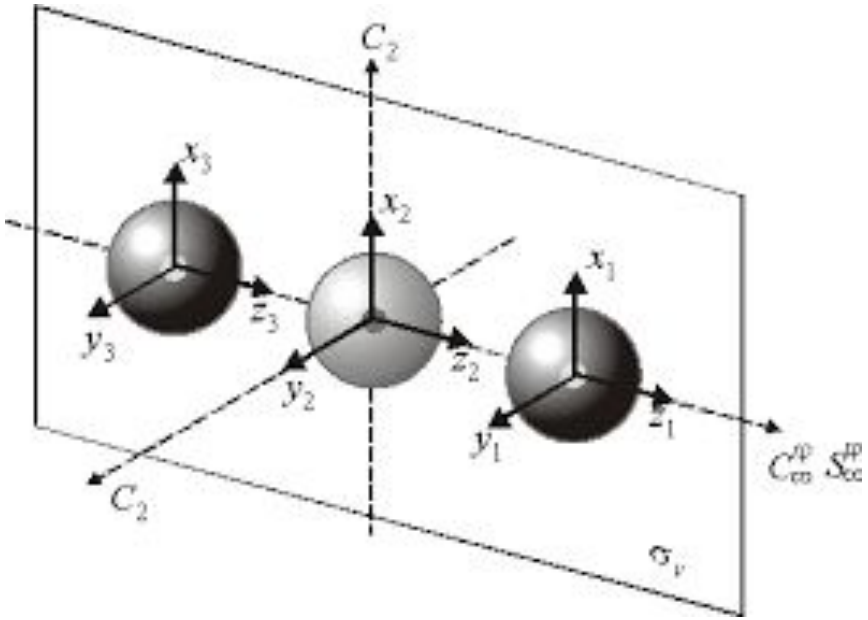
Деформационный веерные (внеплоскостные)

Деформационные крутильные (внеплоскостные)



Деформационные ножничные (плоскостные)

Количество колебаний в молекуле



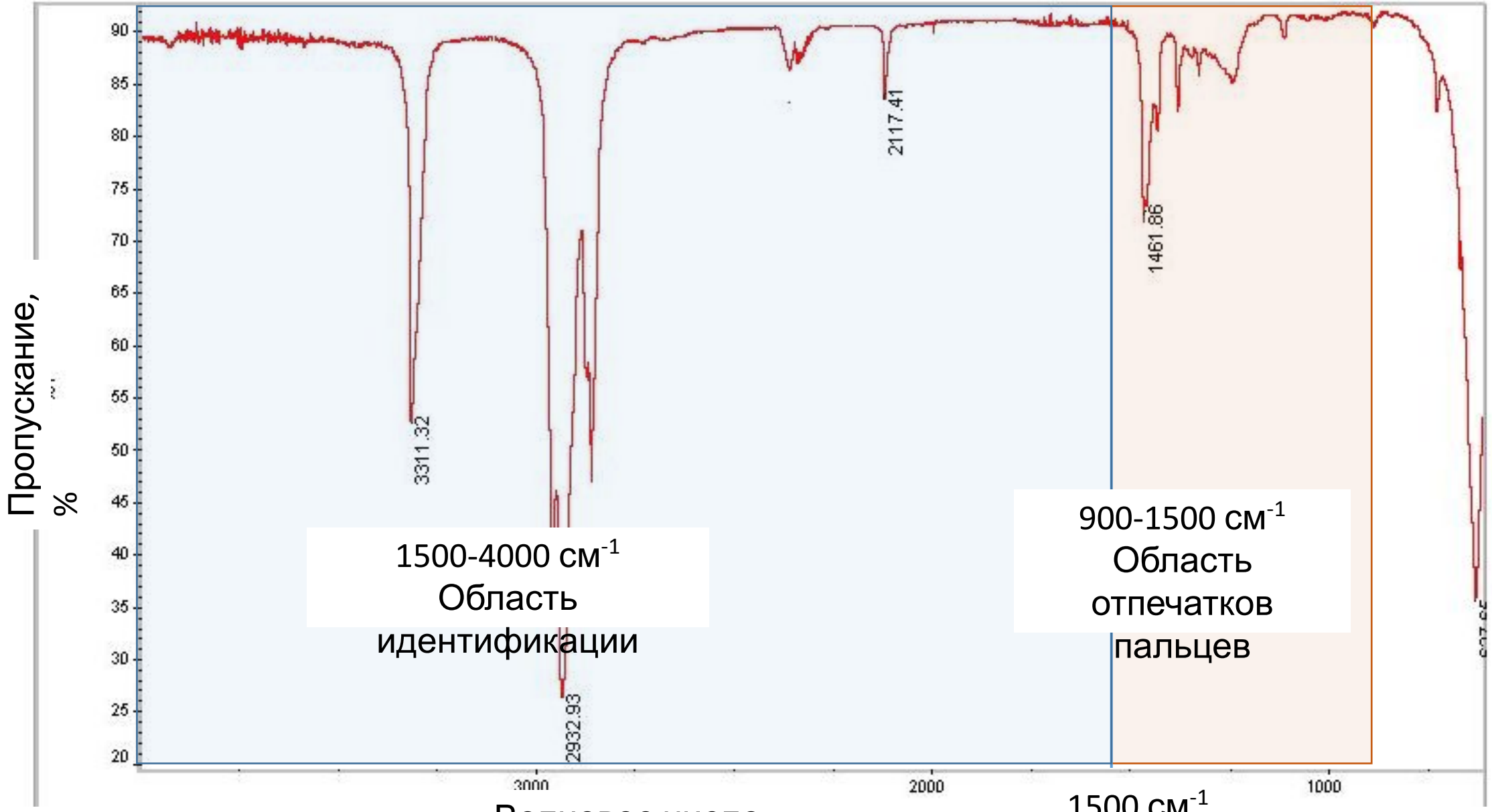
Всего 3N степеней свободы

3 степени свободы – **поступательное** движение молекулы
2 степени свободы – **вращательное** движение (для нелинейной молекулы их 3)
Оставшиеся степени свободы – **нормальные колебания** молекулы

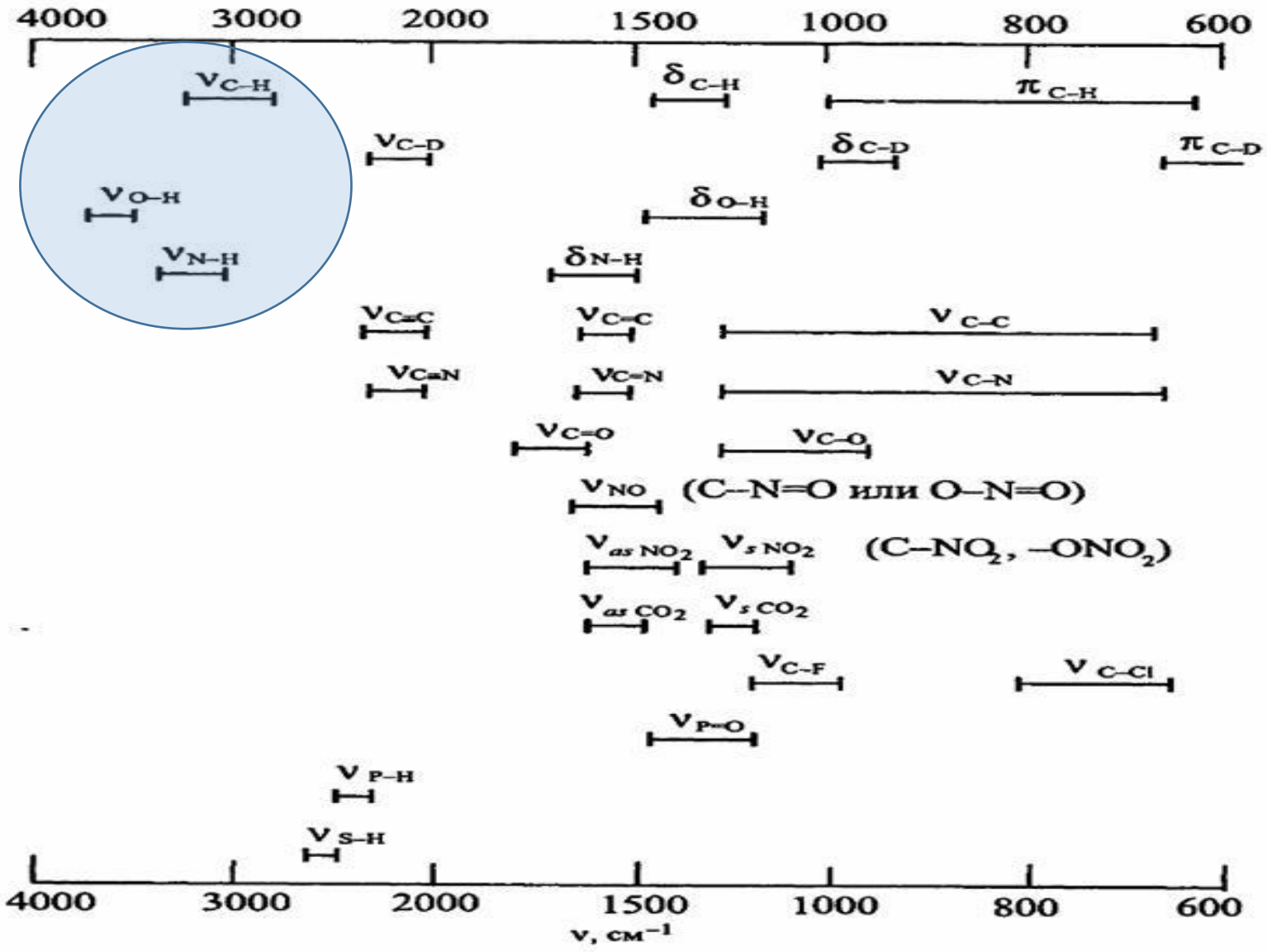
Для линейной молекулы **N = 3n – 5**

Для нелинейной молекулы **N = 3n – 6**

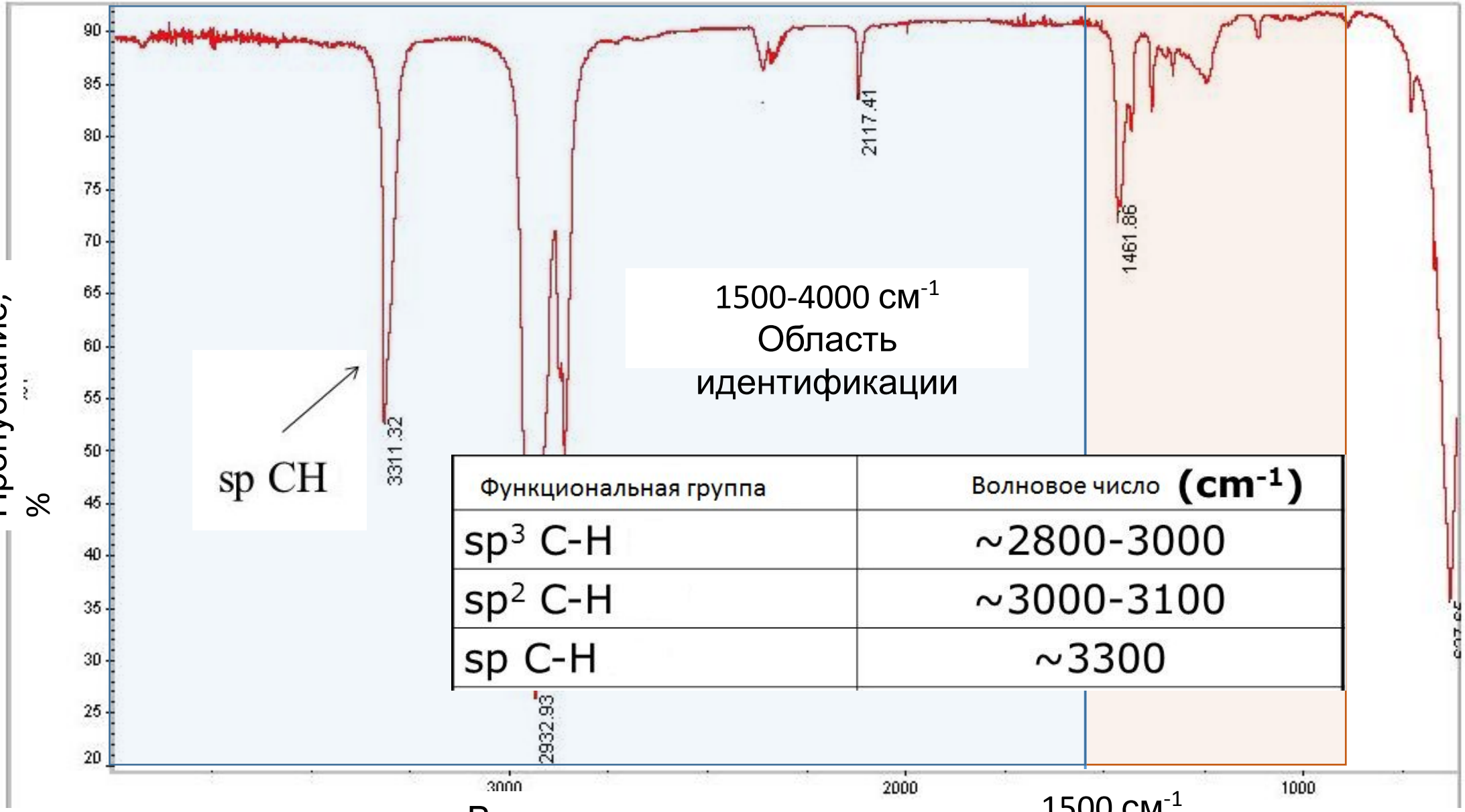
ИК-спектр октина-1



Интерпретация ИК-спектра



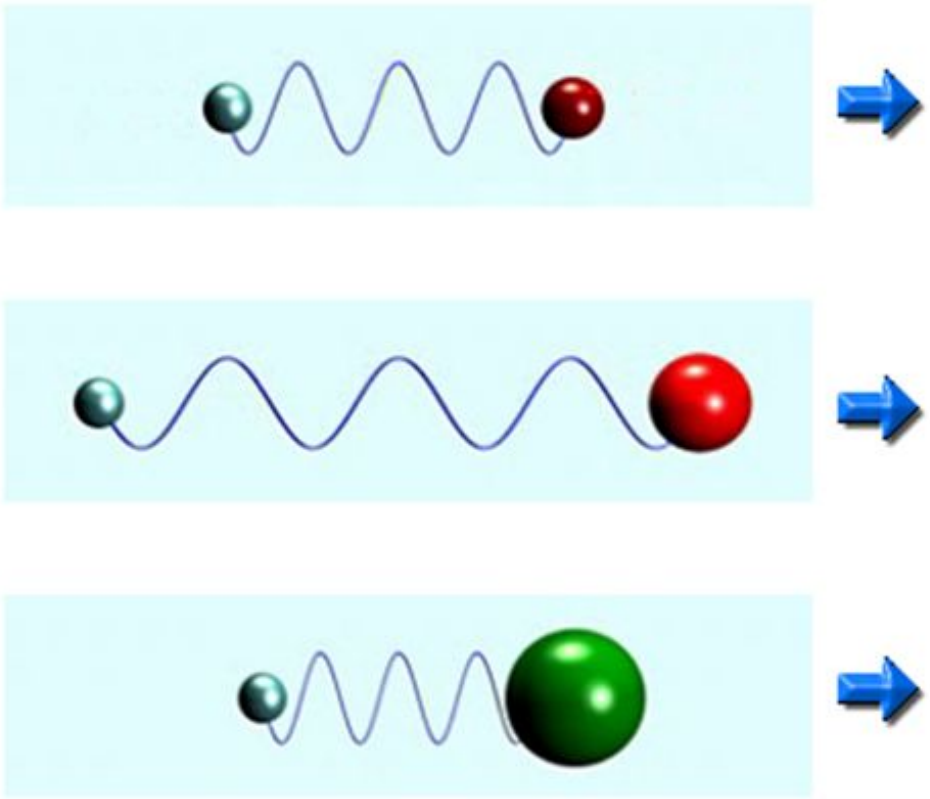
ИК-спектр октина-1

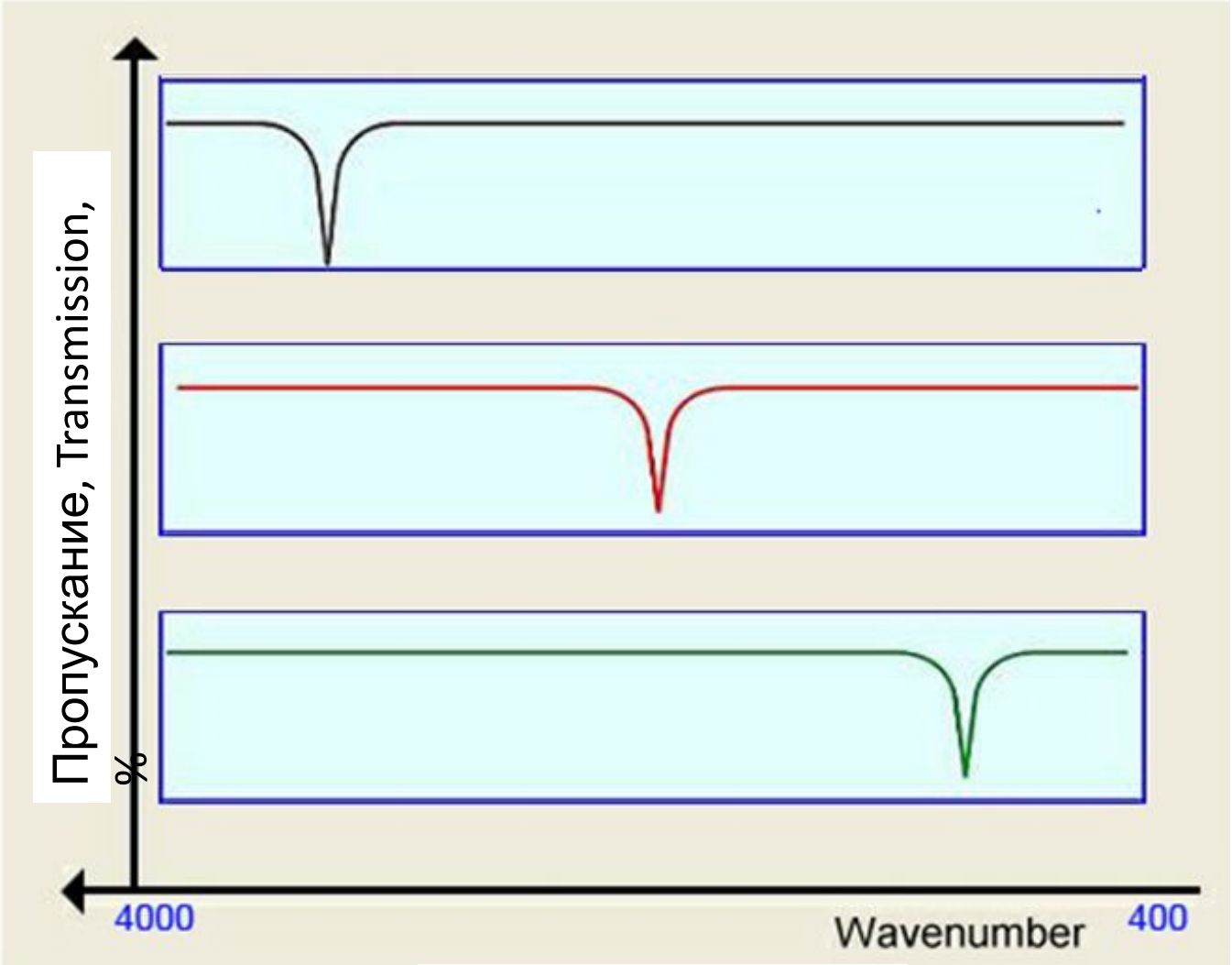


1500-4000 см$^{-1}$
Область идентификации

Функциональная группа	Волновое число (см$^{-1}$)
sp^3 C-H	~2800-3000
sp^2 C-H	~3000-3100
sp C-H	~3300

Различия в положении полосы поглощения вследствие разницы в массе атомов





$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

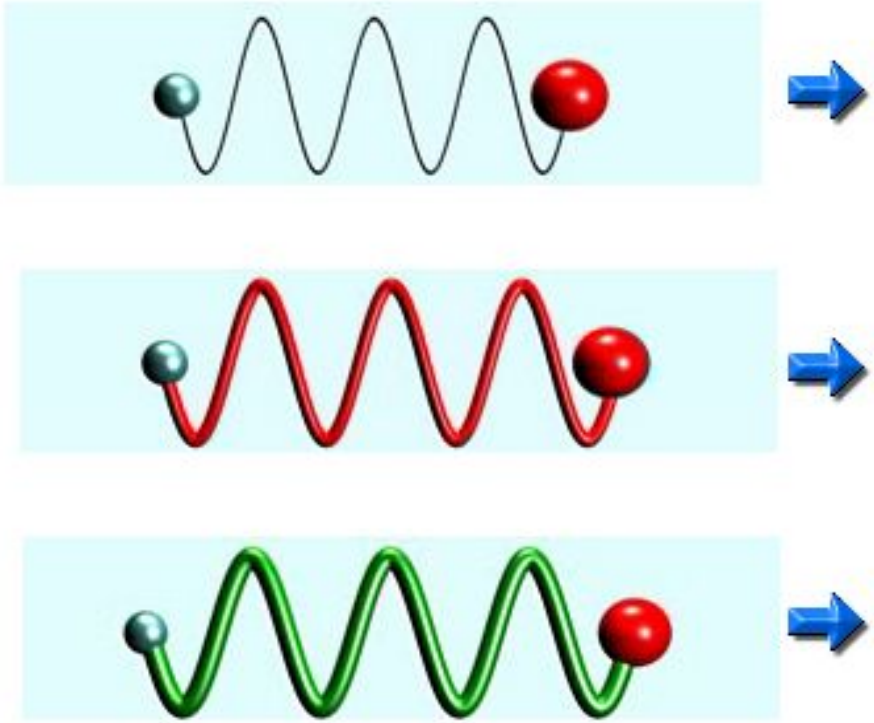
жесткость

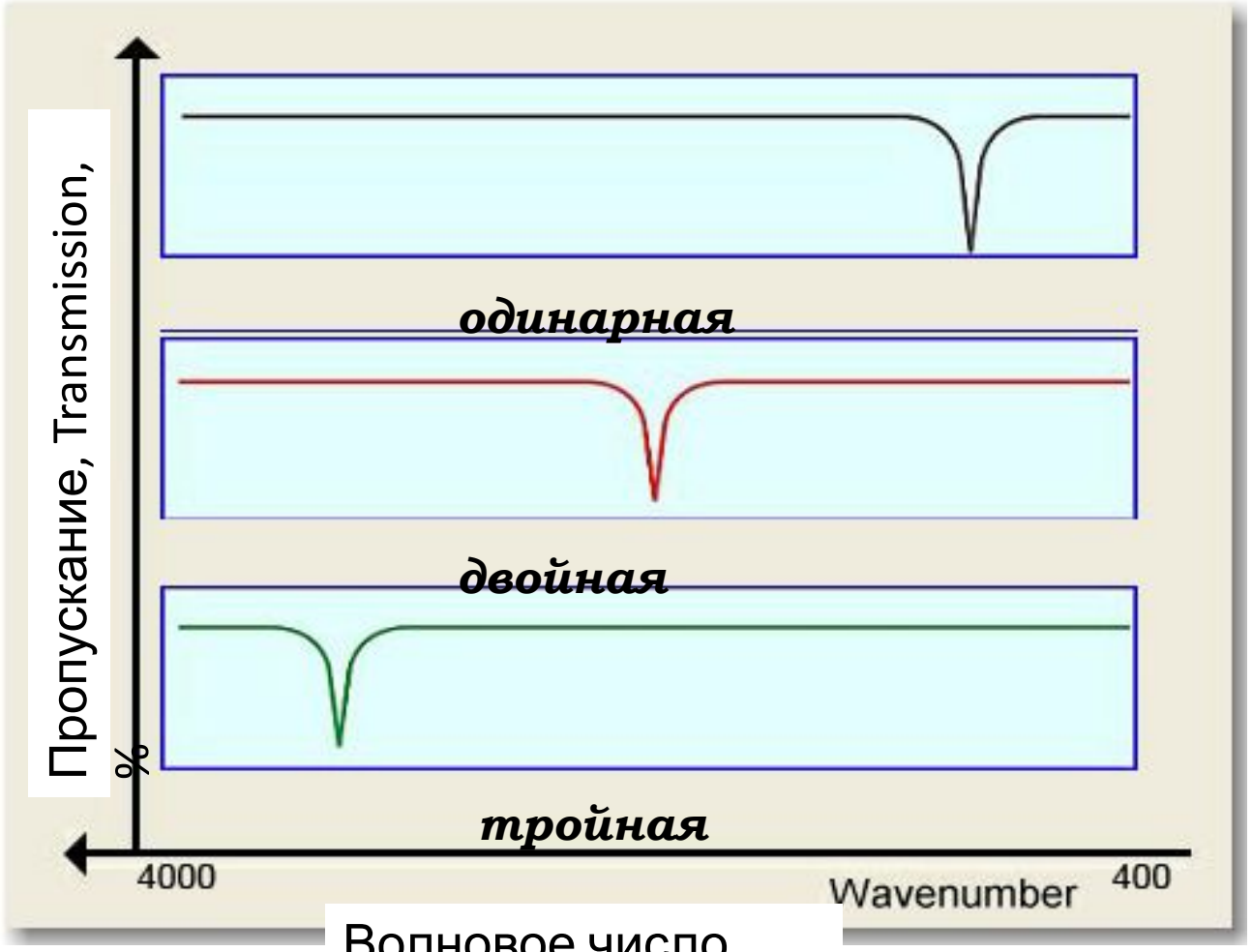
масса

Волновое число, $см^{-1}$

Чем больше разница в массах, тем ниже волновое число

Различия в положении полосы поглощения вследствие разницы в жесткости связи - силовых константах





Волновое число, см$^{-1}$

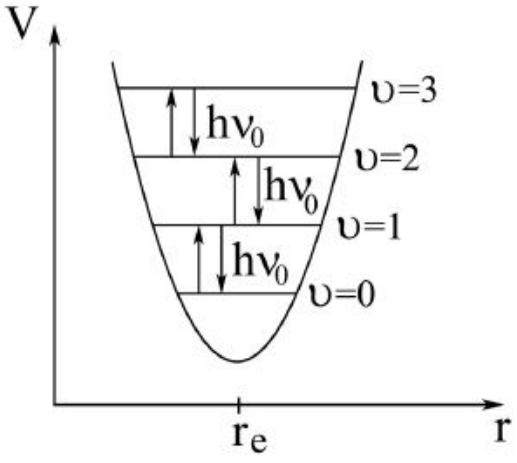
$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

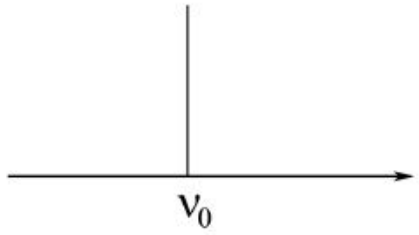
жесткость

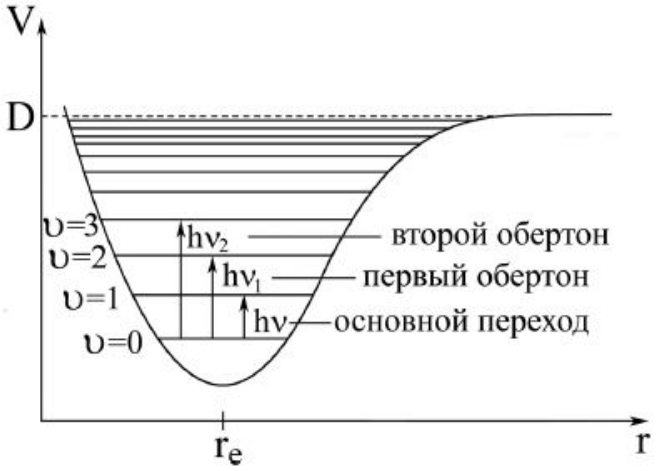
масса

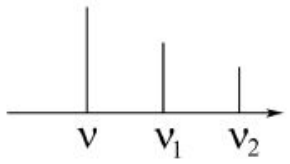
Чем более прочная связь, тем больше волновое число

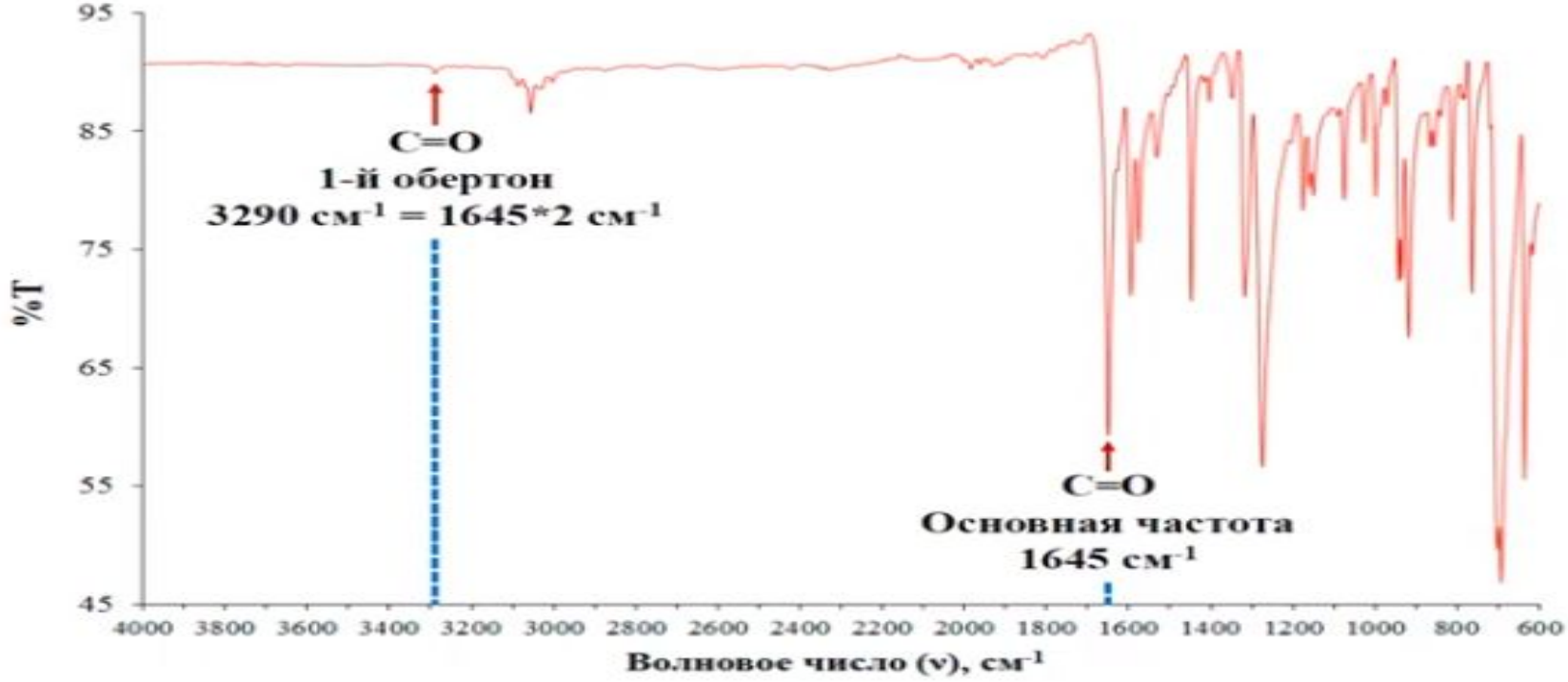
Гармонический и ангармонический осцилляторы



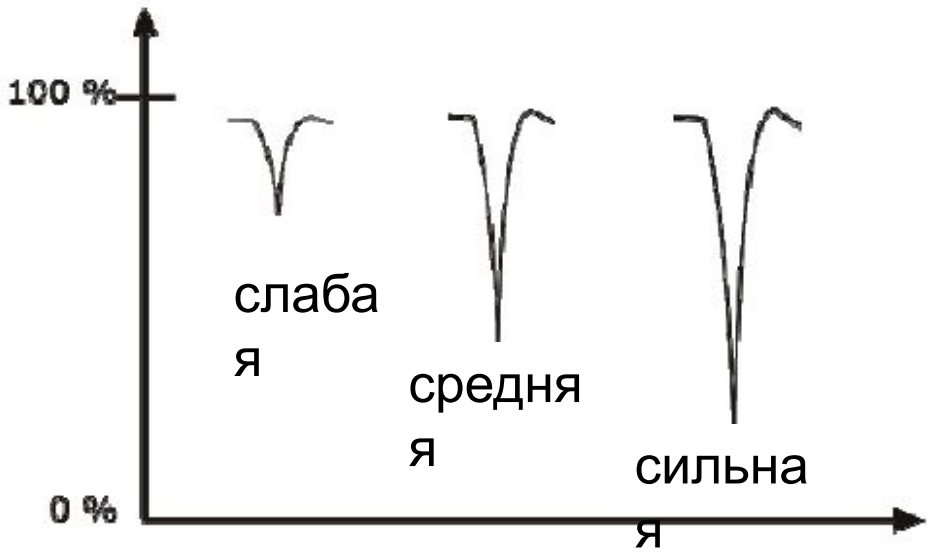




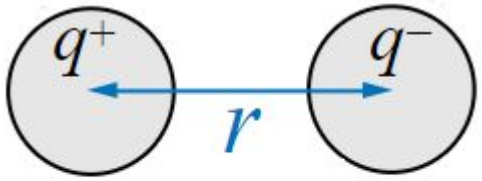




Полосы разной интенсивности в ИК-спектре



Интенсивность полосы в ИК-спектре определяется изменением ***дипольного момента***

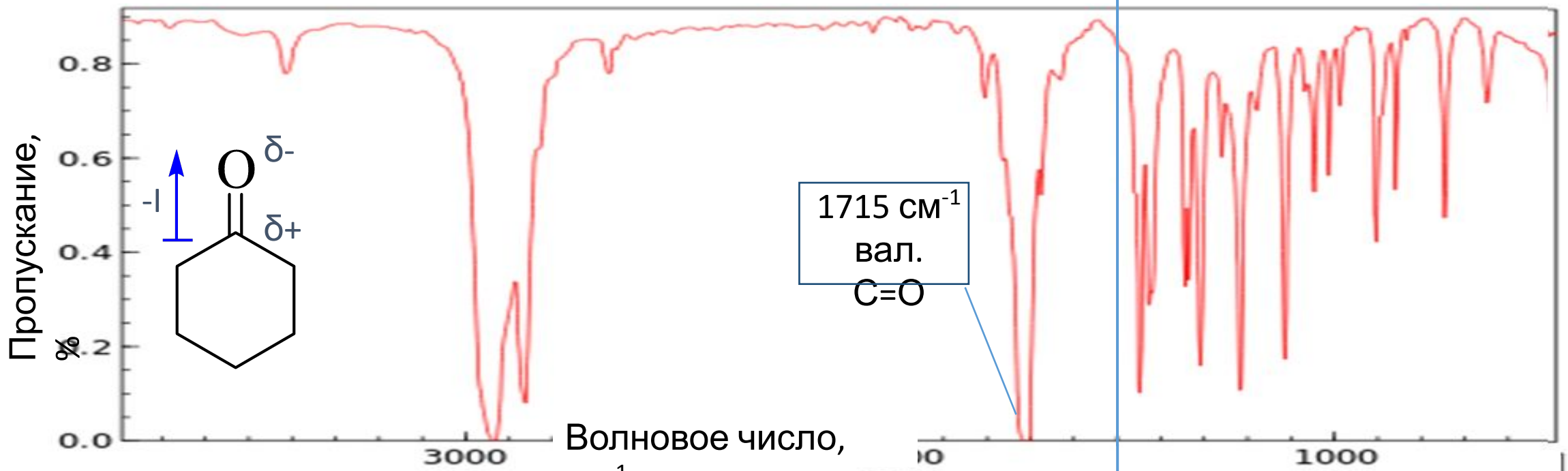


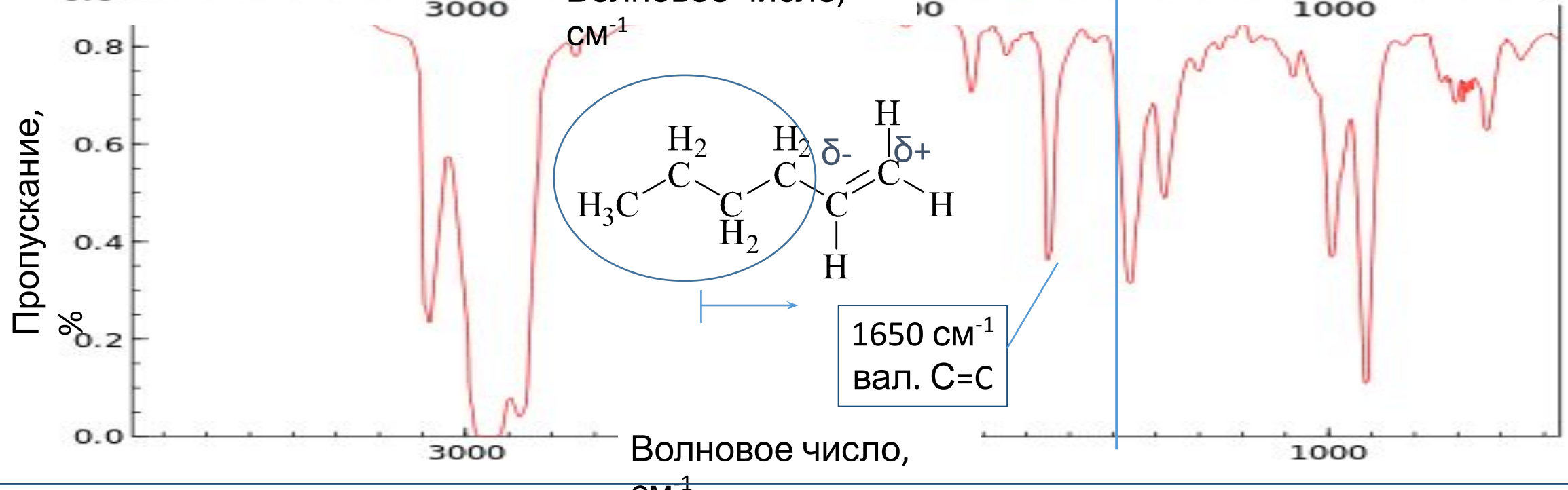
дипольный момент

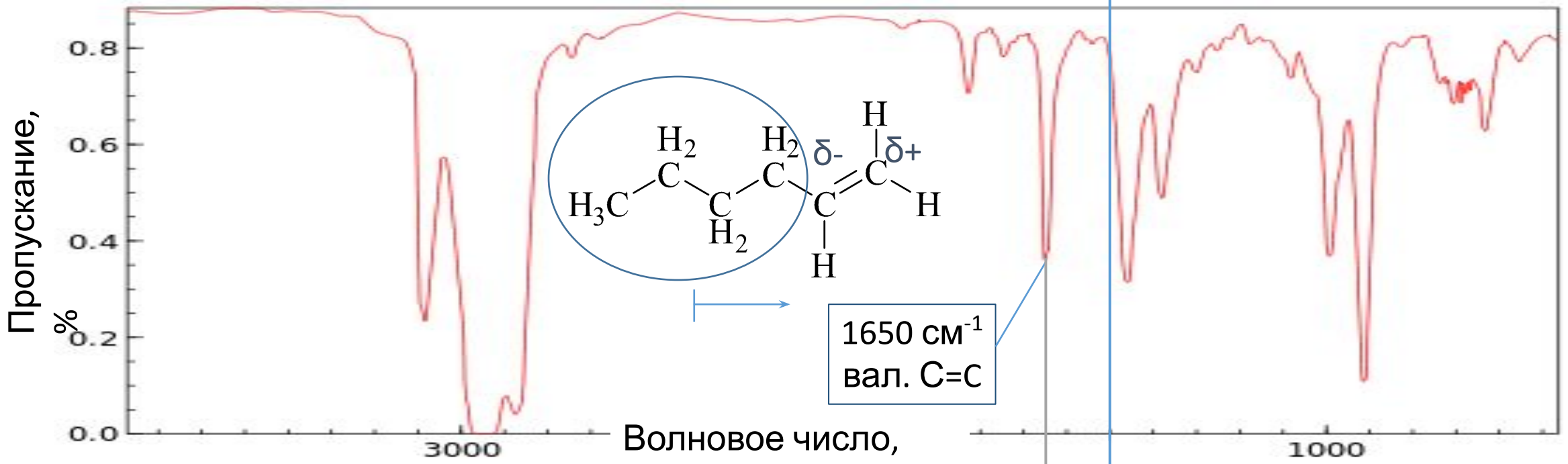
$$\mu = q \cdot r$$

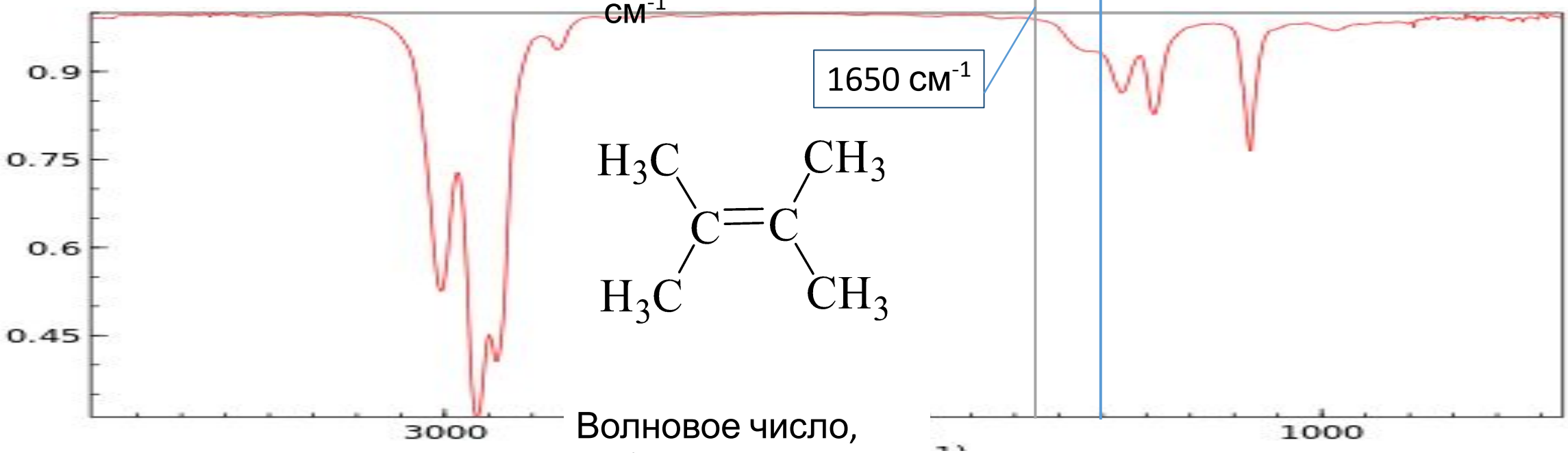
заряд

Расстояние между атомами

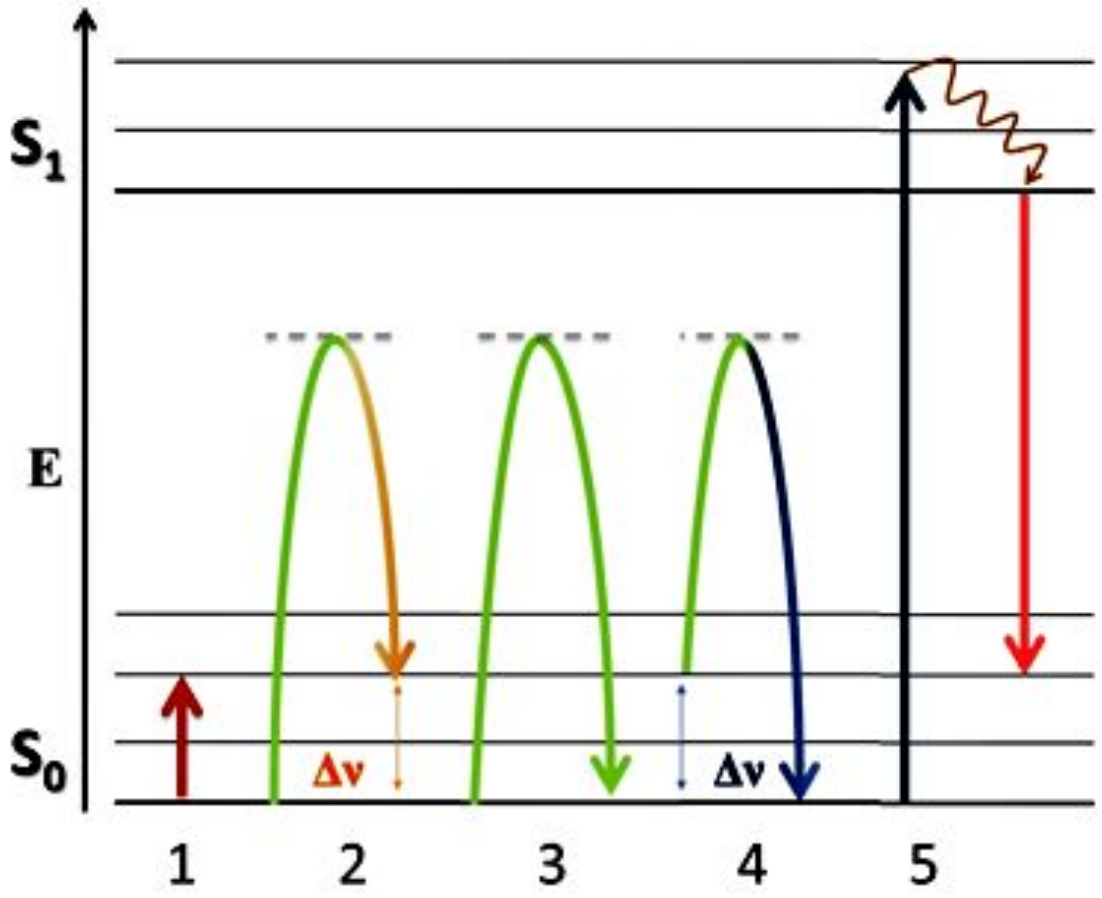

Пропускание, %
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
3000
1000
O
δ-
δ+
-I
1715 см-1
вал.
C=O
Волновое число, см-1

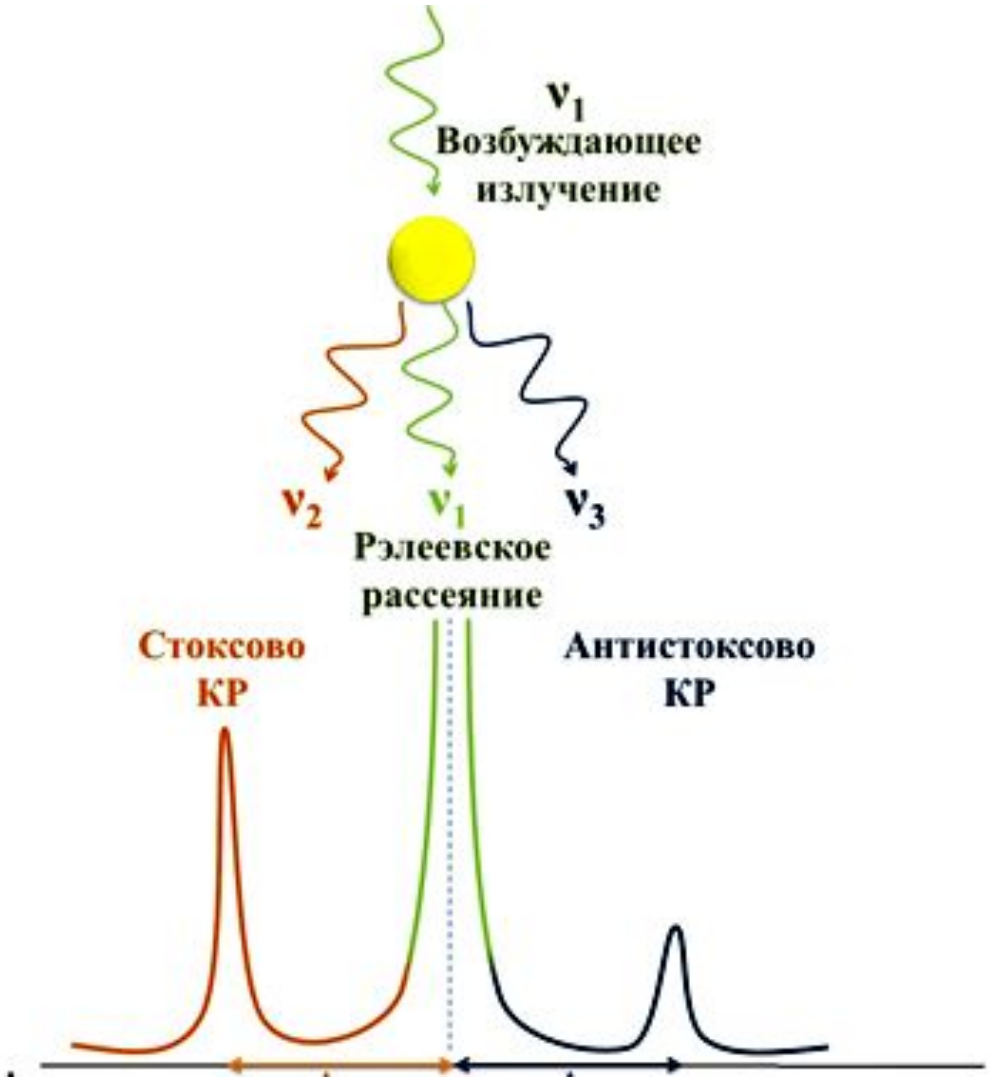

Пропускание, %
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
3000
1000
H2
H3C
C
H2
δ-
δ+
H
1650 см-1
вал. C=C
Волновое число, см-1


Пропускание, %
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
3000
1000
Волновое число, см-1
δ-
δ+
1650 см-1
вал. С=С

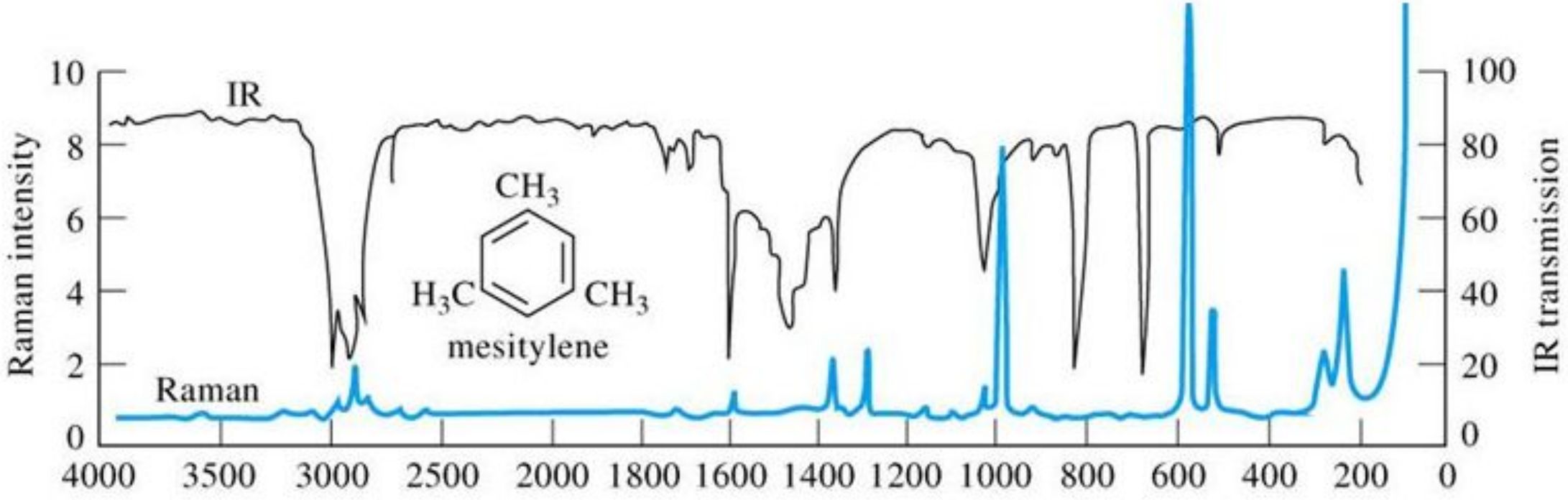

0.9
0.75
0.6
0.45
3000
1000
Волновое число, см-1
1650 см-1

Спектроскопия комбинационного рассеяния – Раман-спектроскопия

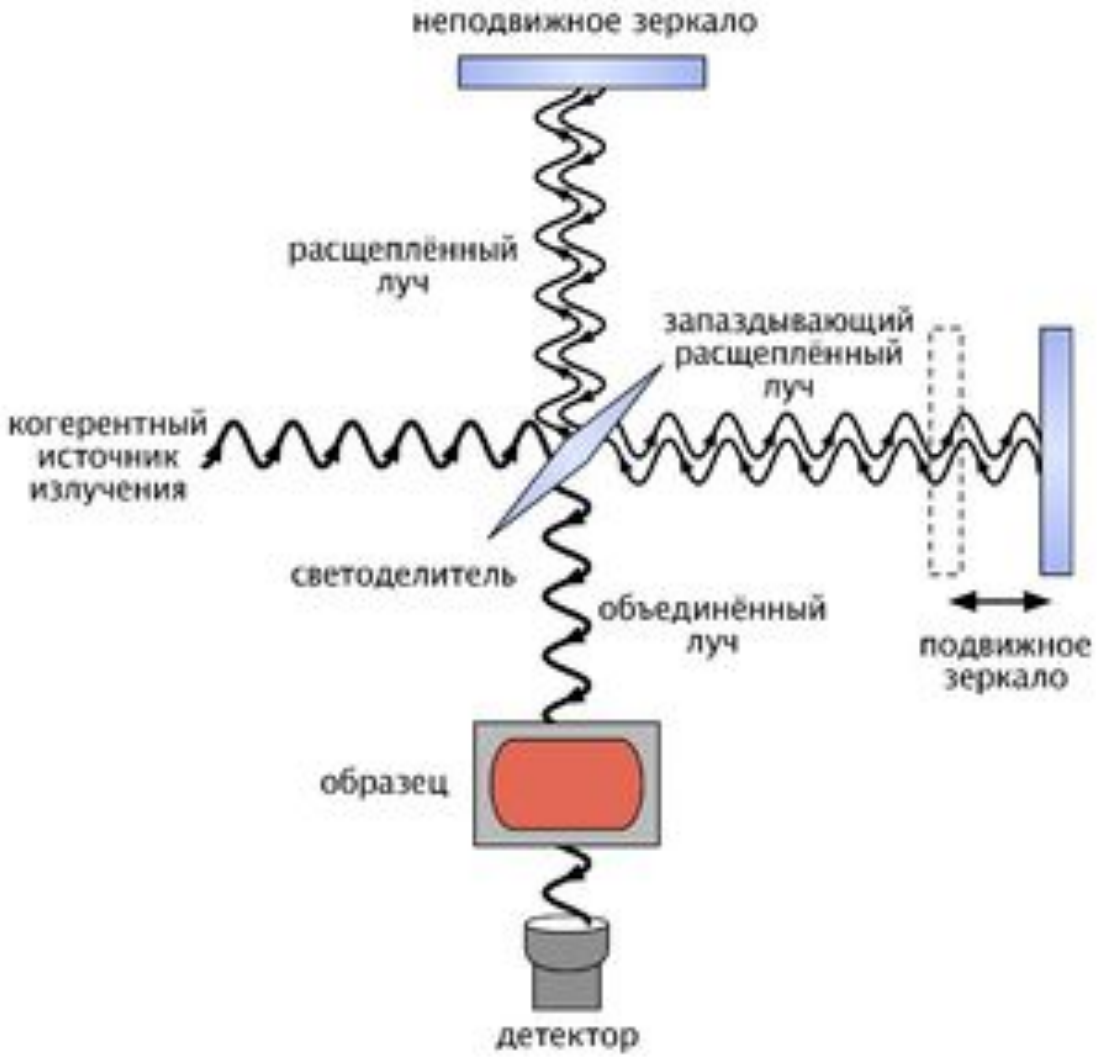




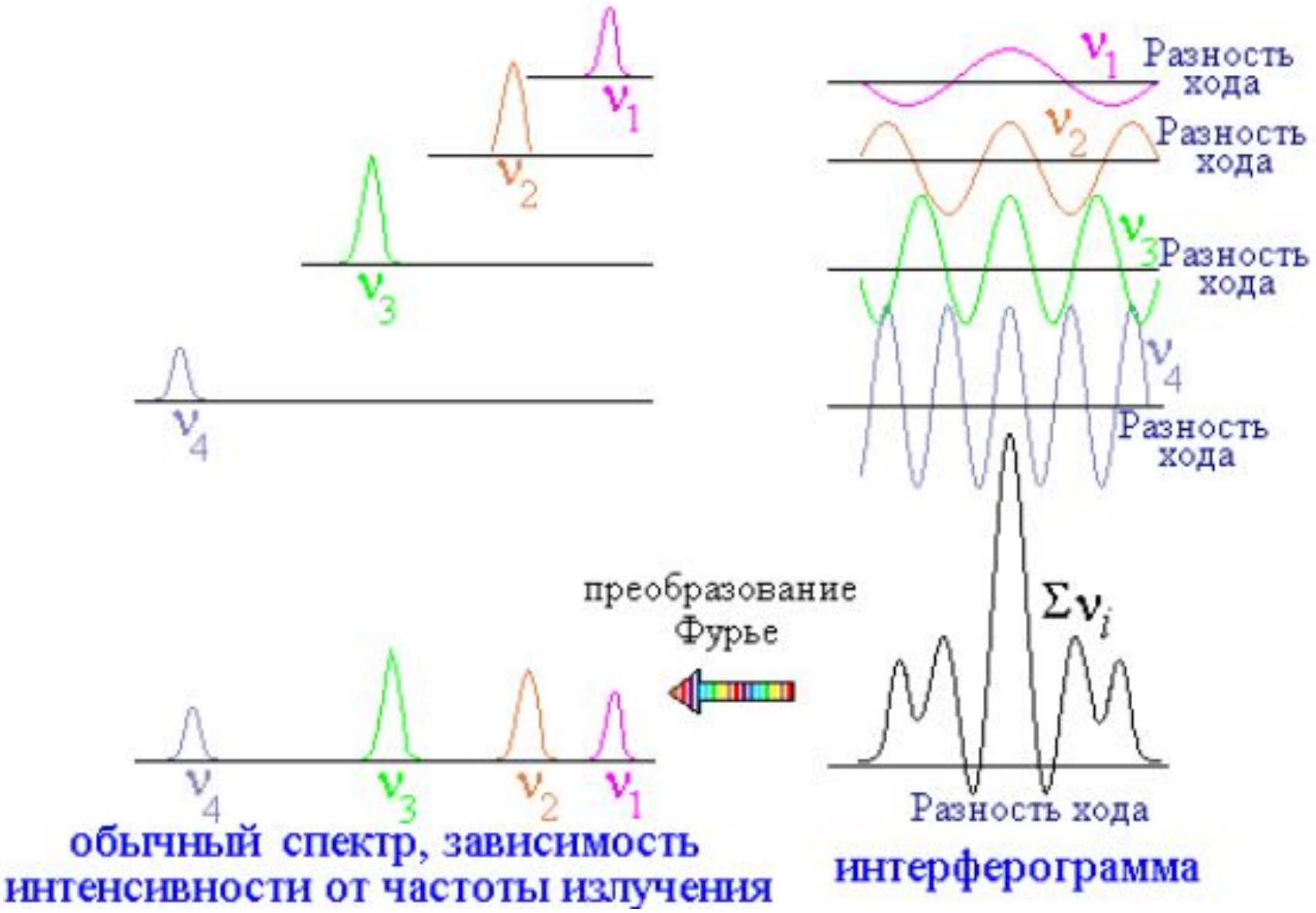
ИК и Раман спектр мезитилена



Интерферометр Майхельсона



Фурье преобразование



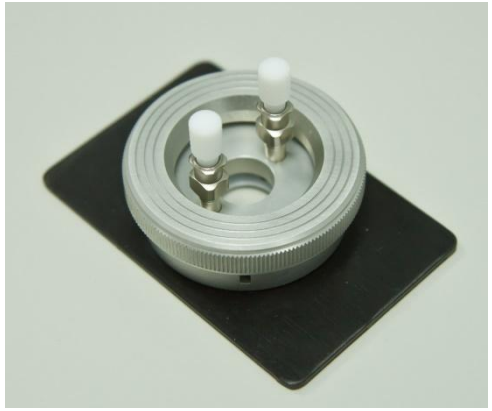
Подготовка образца

Таблетка из материала, прозрачного в ИК области для твердых образцов

$NaCl$, CaF_2, KBr, $TlBr$-TlI

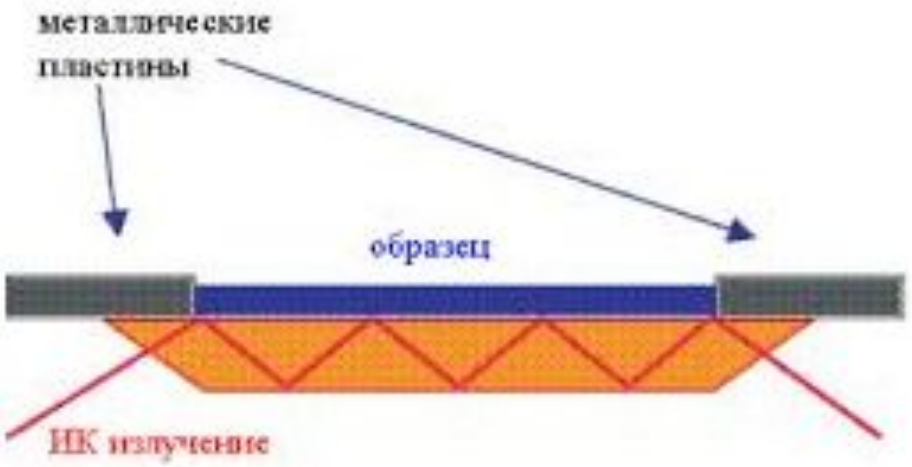
Можно снимать спектры полужидких веществ

Кювета для жидких образцов



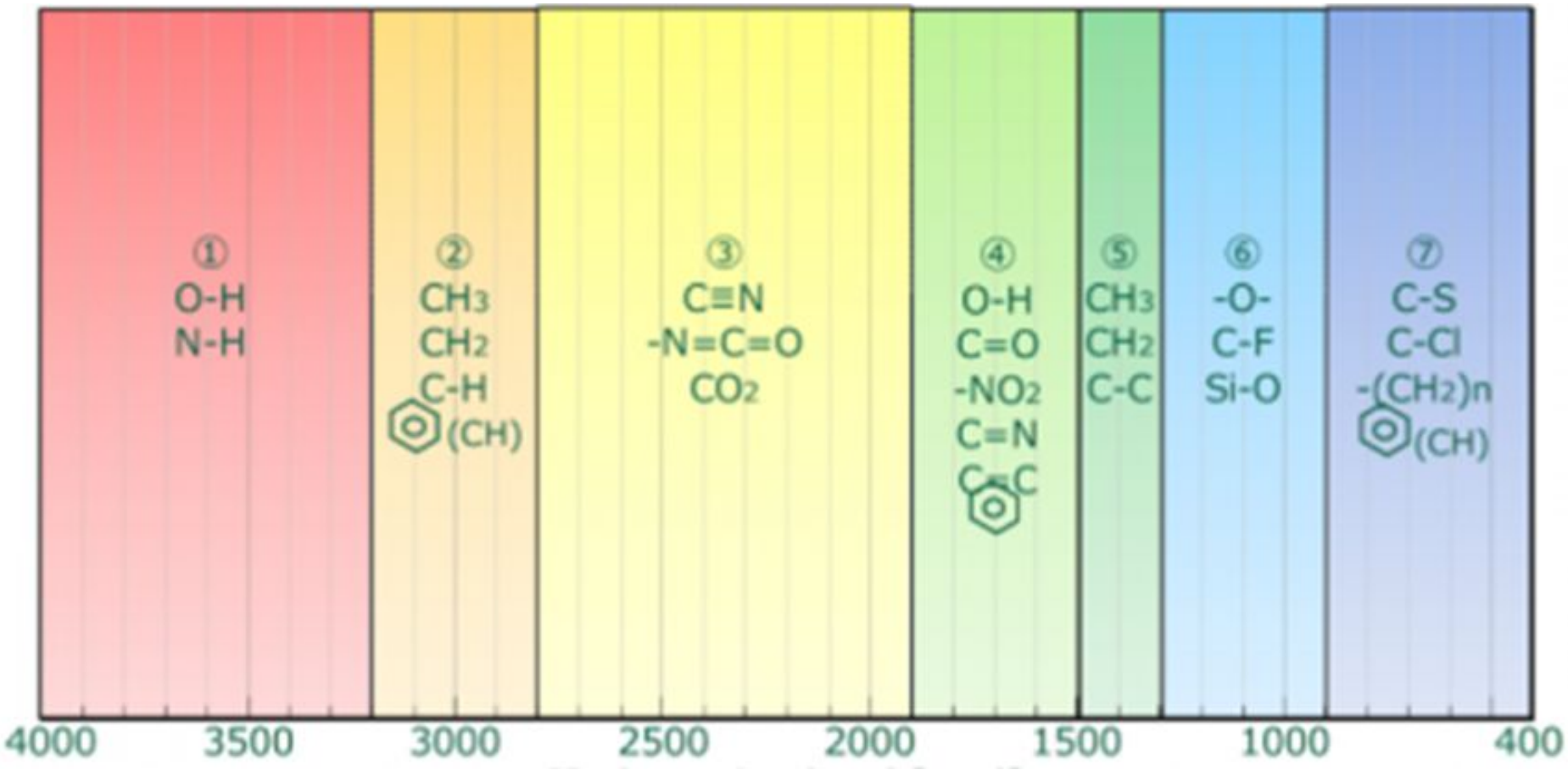
Газовая кювета

Приставки однократного и многократного отражения



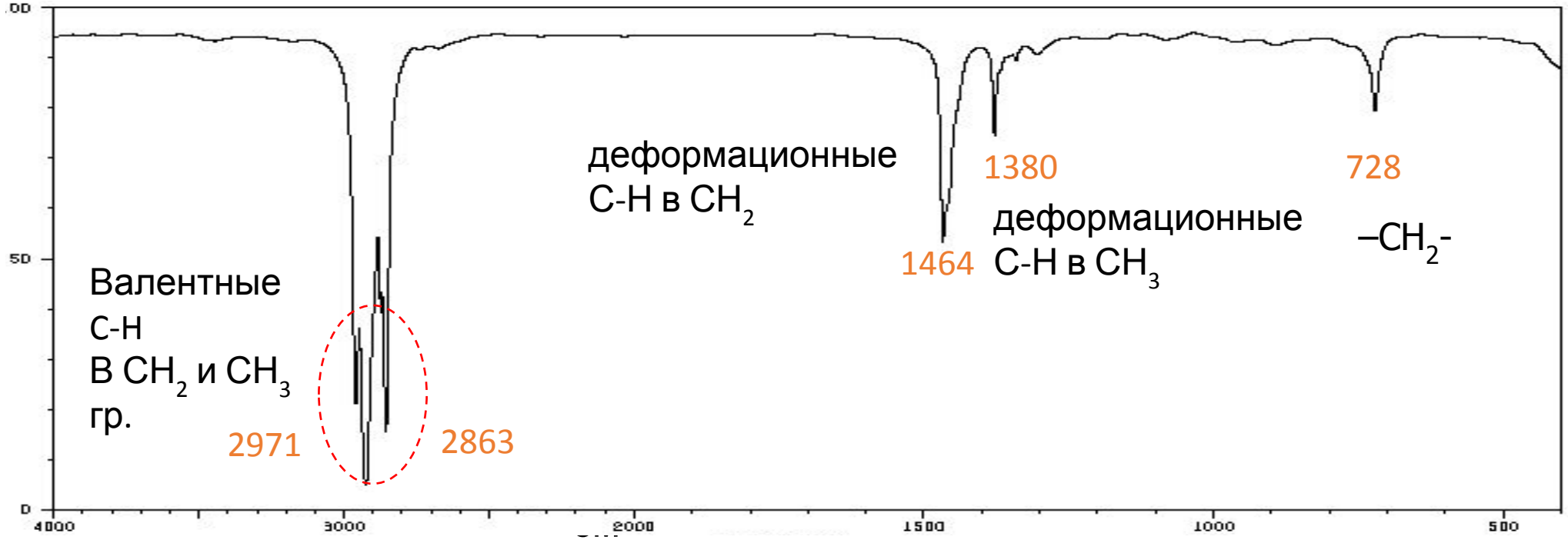
Кристалл ZnSe, алмаз

Интервалы поглощения для разных функциональных групп

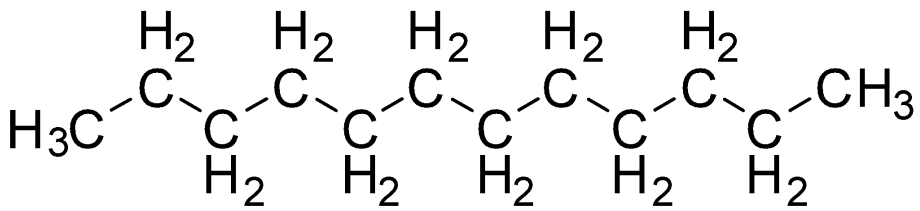


Волновое число, $см^{-1}$

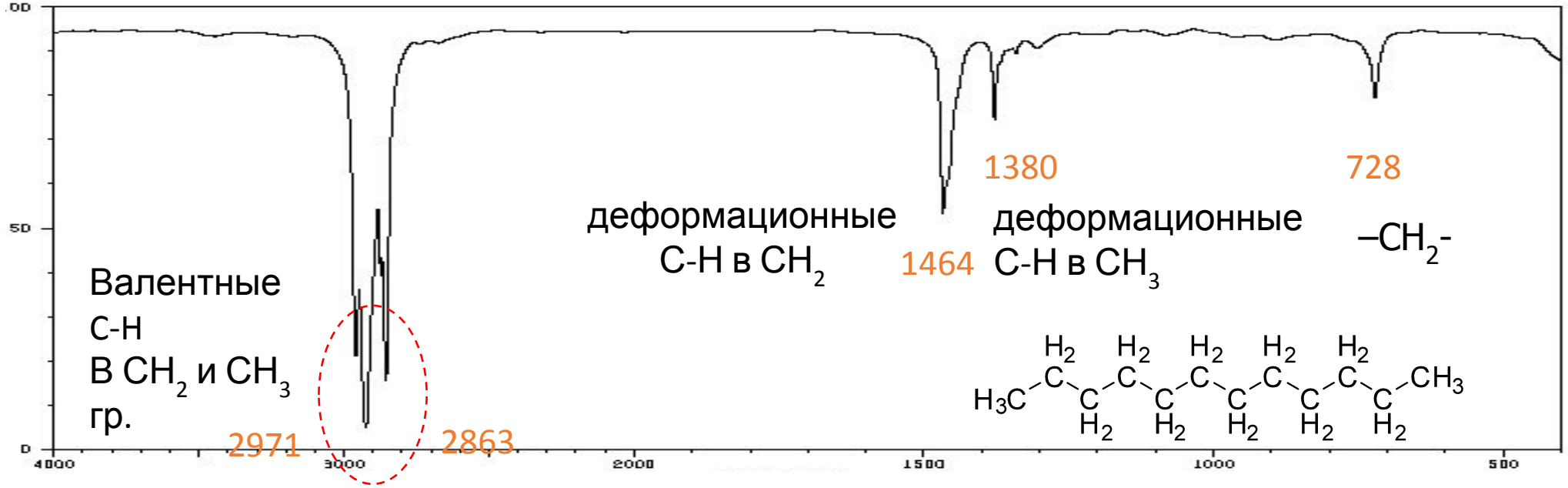
Алканы

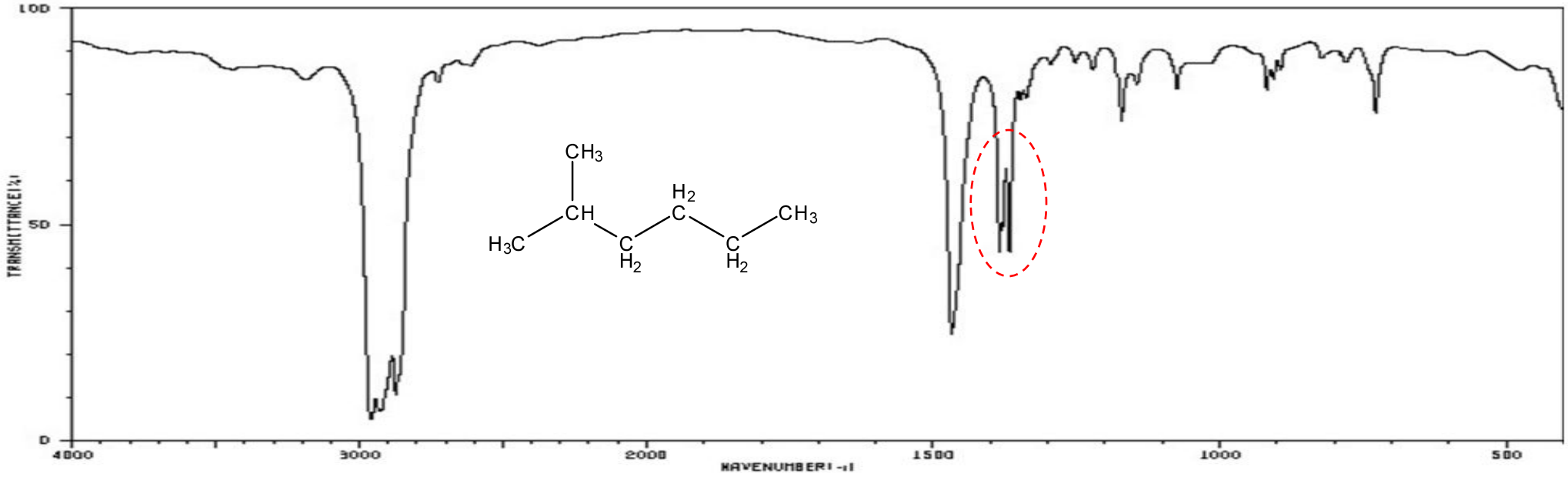


С-Н	3000-2800	валентные
$-CH_2-$	~1465	деформационные (ножничные)
$-CH_3$	~1375	Деформационные (sym)
$-(CH_2)_4-$	~720	Скелетные колебания $–CH_2$- (в длинных цепях)
С-С		Не используется для интерпретации



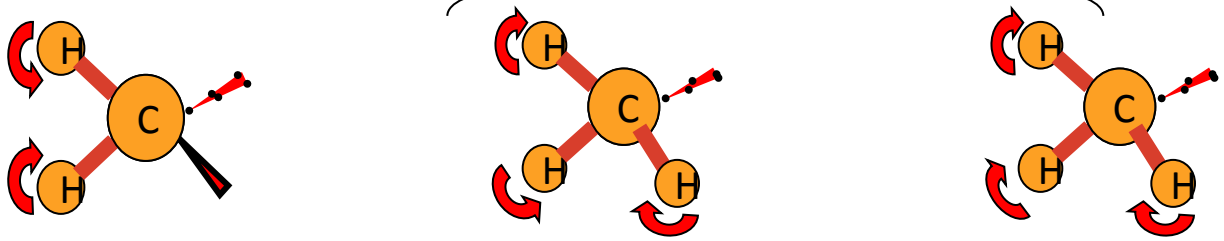
Алканы


Валентные
С-Н
В CH_2 и CH_3
гр.
2971
2863
деформационные
С-Н в CH_2
1464
1380
деформационные
С-Н в CH_3
728
$–CH_2-$
4000
3000
2000
1500
1000
500


4000
3000
2000
1500
1000
500

Алканы

Метиленовые **метильные**



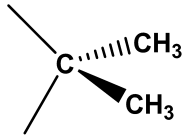
ножничные
1465

деформационные$_{ассим}$
1450

Деформационные симм
1375

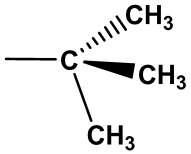
Обычно перекрываются

1380 1370



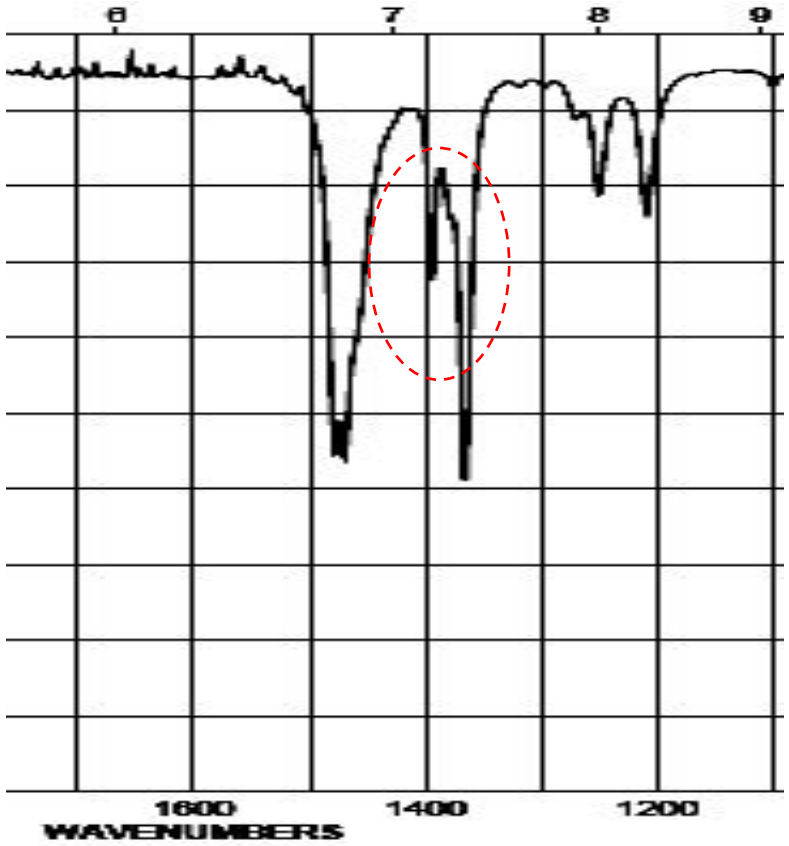
Гем-диметил

1390 1370

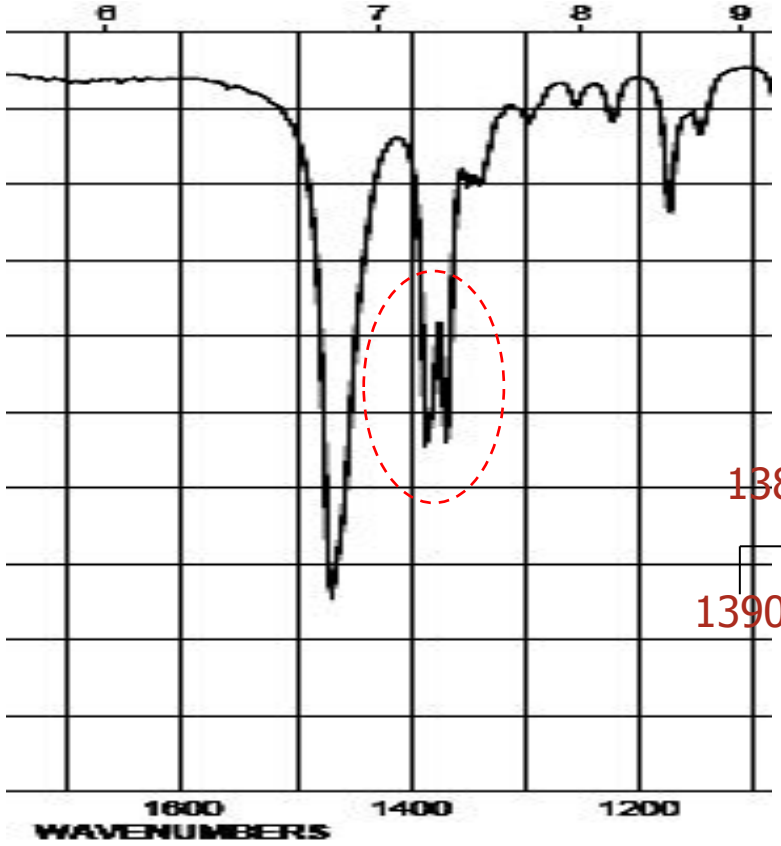


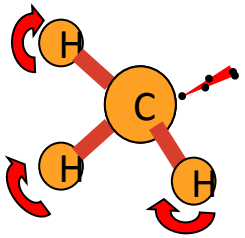
Трет-бутил

Алканы



vs.

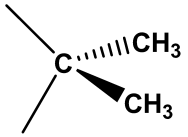




Деформационные симм

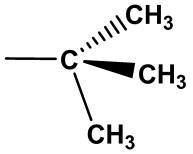
1375

1380 1370

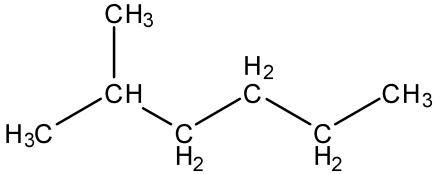


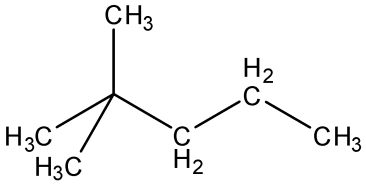
Гем-диметил

1390 1370

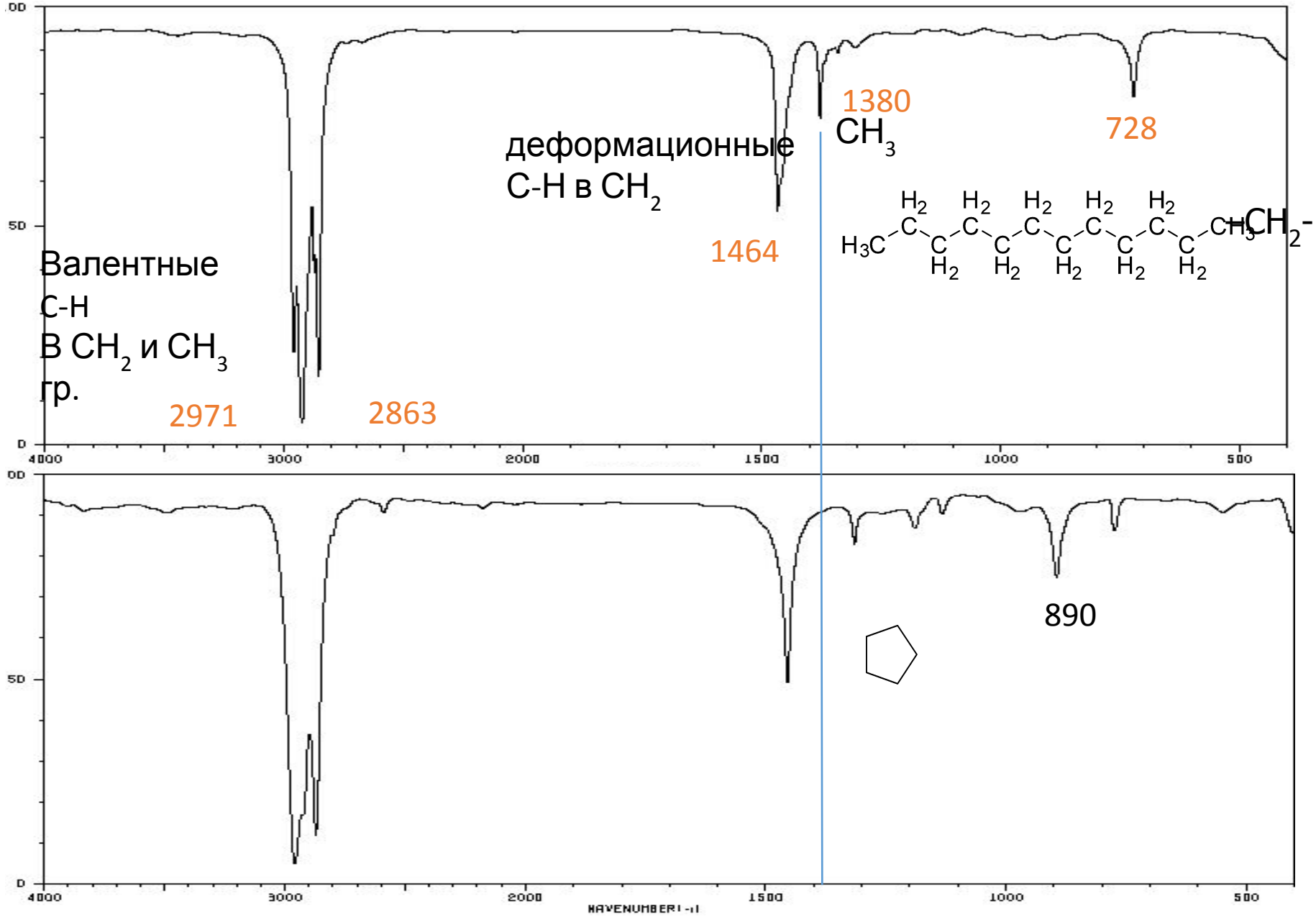


Трет-бутил

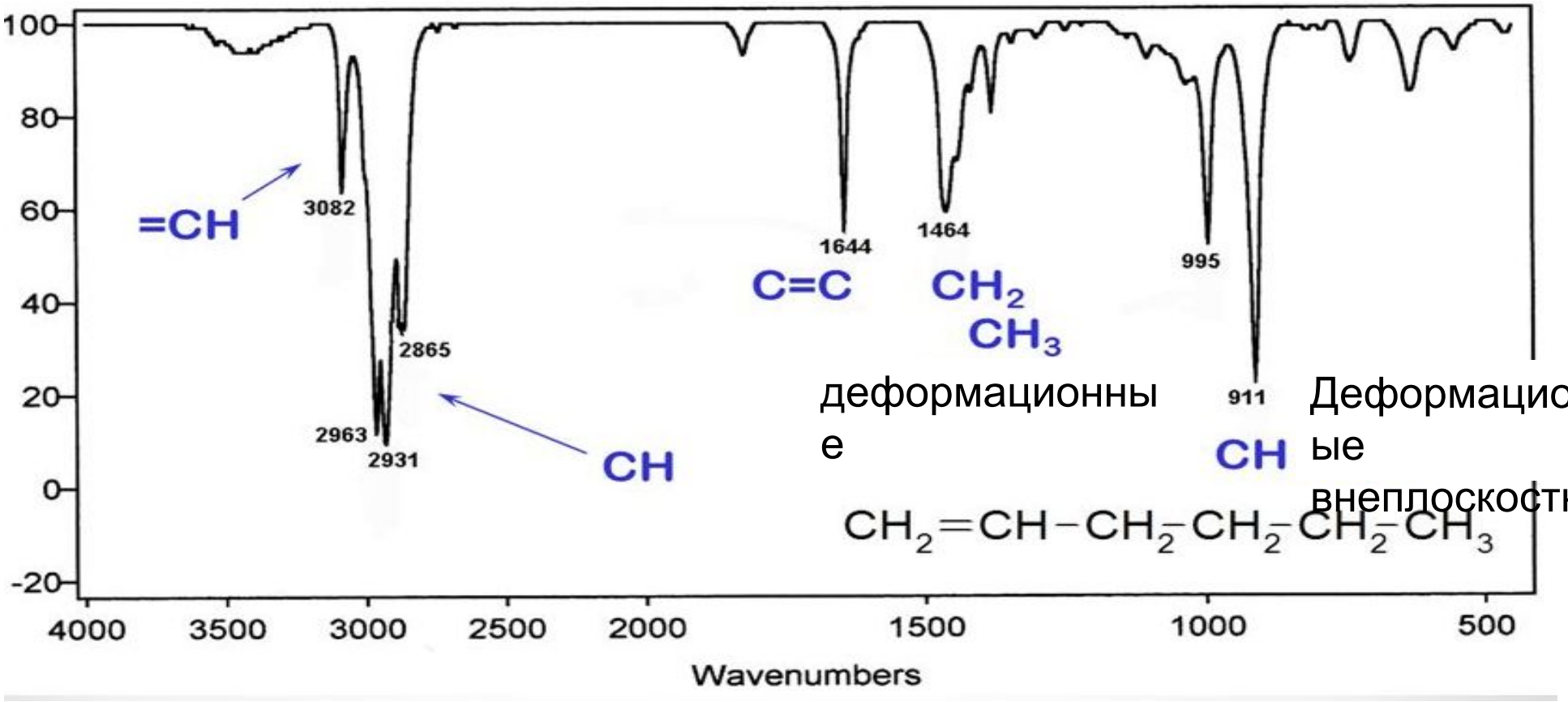




циклоалканы

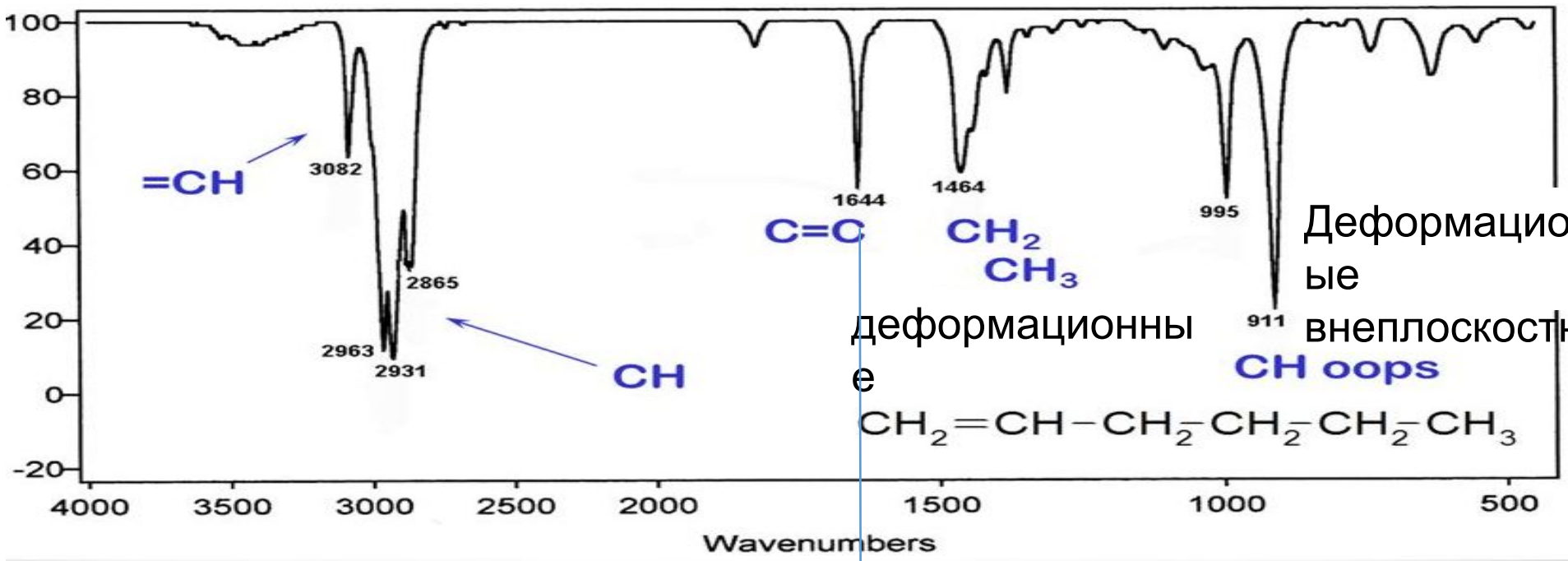


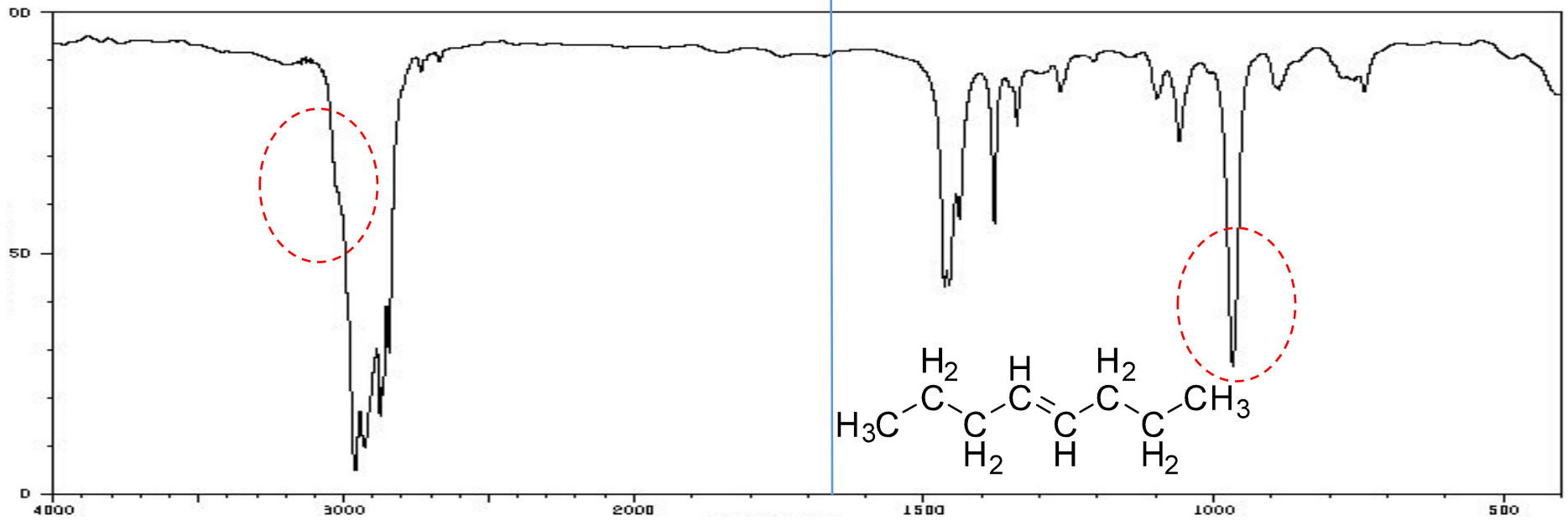
Алкены



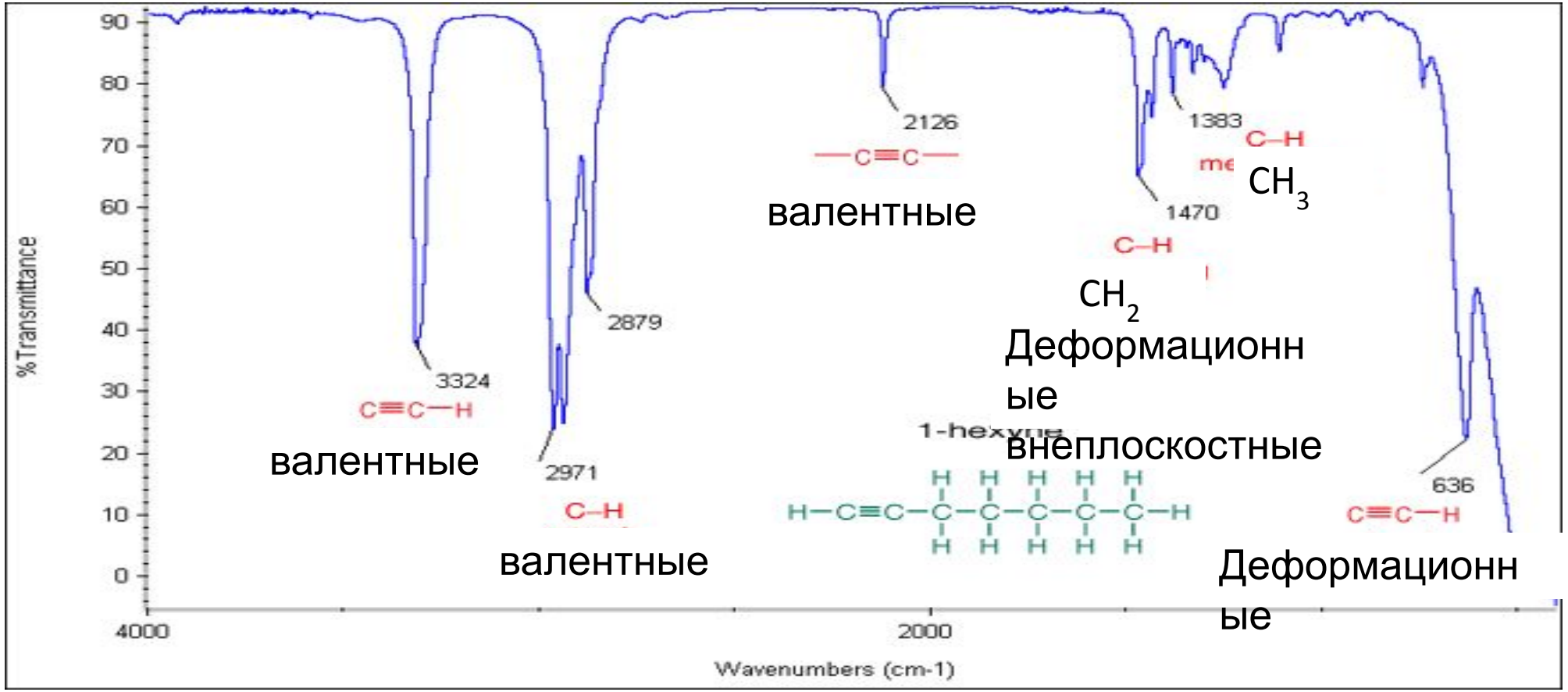
=C-H	3095-3010	валентные
=C-H	1000-650	Деформационные внеплоскостные
C=C	1660-1600	валентные

Алкены


100
80
60
40
20
0
-20
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumbers
=CH
3082
2963
2931
2865
CH
1644
C=C
1464
CH2
CH3
995
911
CH oops
деформационные
Деформационные внеплоскостные
CH2=CH–CH2–CH2–CH2–CH3

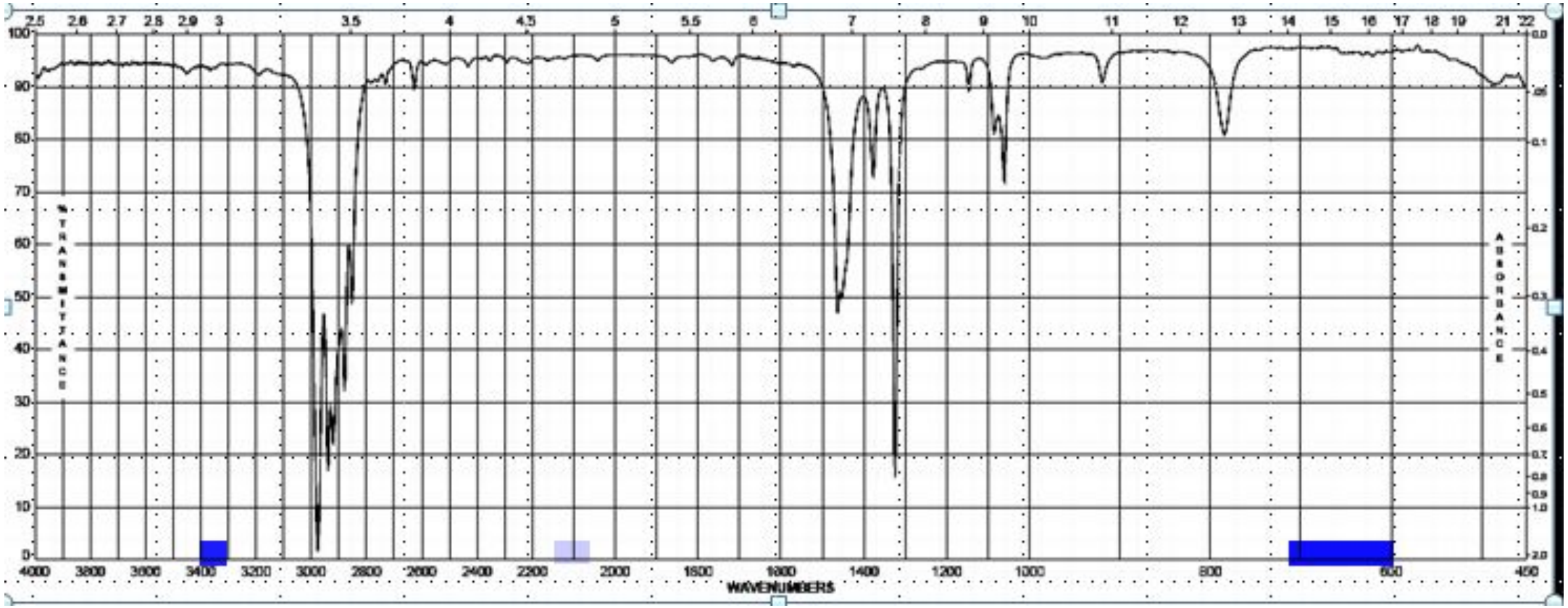

100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500
H2
H
H2
H3C
C
C
C
C
CH3
H2
H
H2

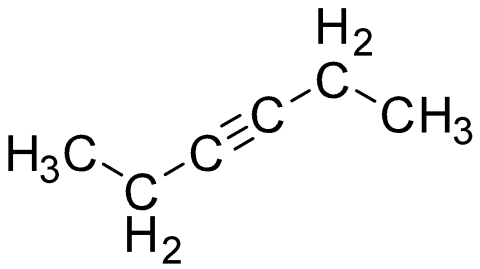
Алкины



≡C-H	~3300	валентные
C≡C	~2150	валентные
≡C-H	900-700	деформационные

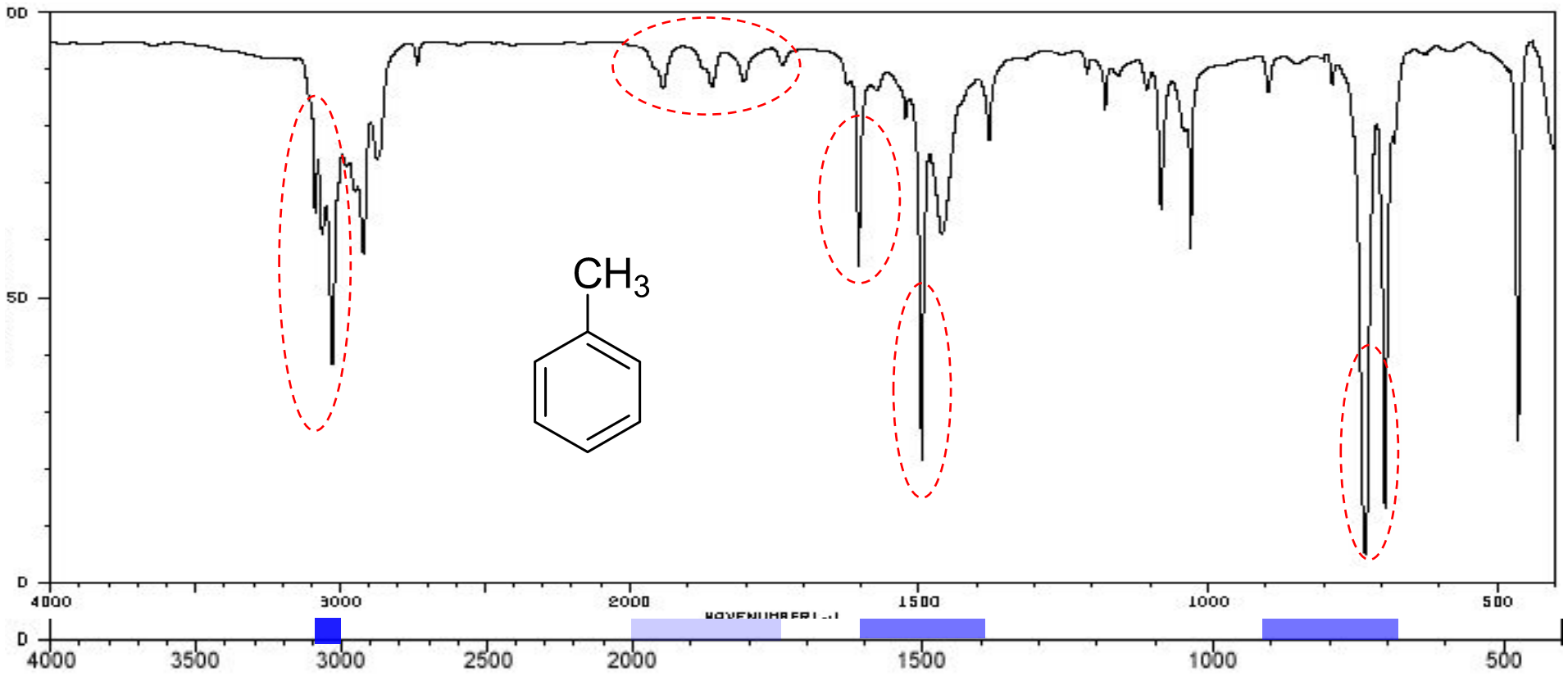
Алкины





≡C-H	~3300	валентные
C≡C	~2150	валентные
≡C-H	900-700	деформационные

Арены

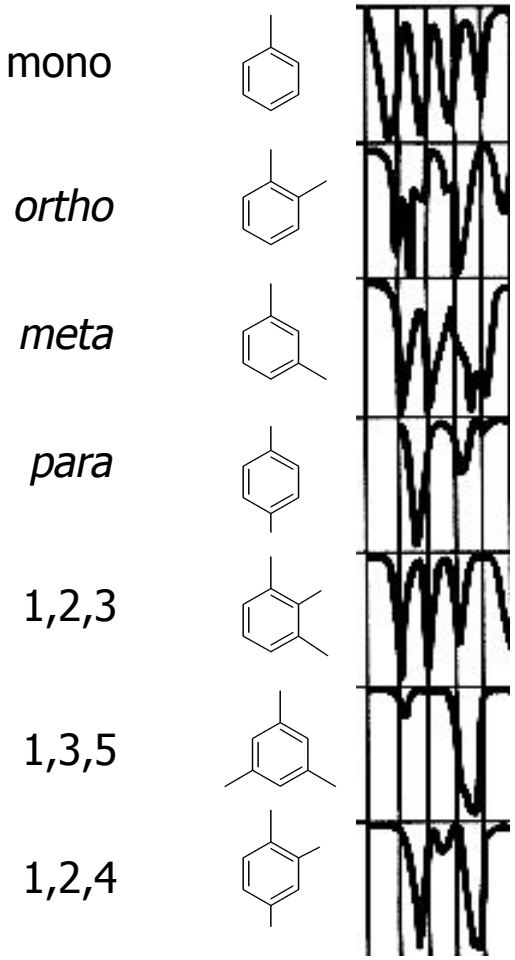


-C-H	3050-3010	валентные	Тоже самое у алкенов
C-H	900-690	Внеплоскостные деформационные	Используют для определения типа замещения
	2000-1667	Обертоны и комбинационные полосы	
=C-H	1600-1400	Валентные – 2 дублета (1600, 1580, 1500 & 1450)	Сильно зависят от заместителей

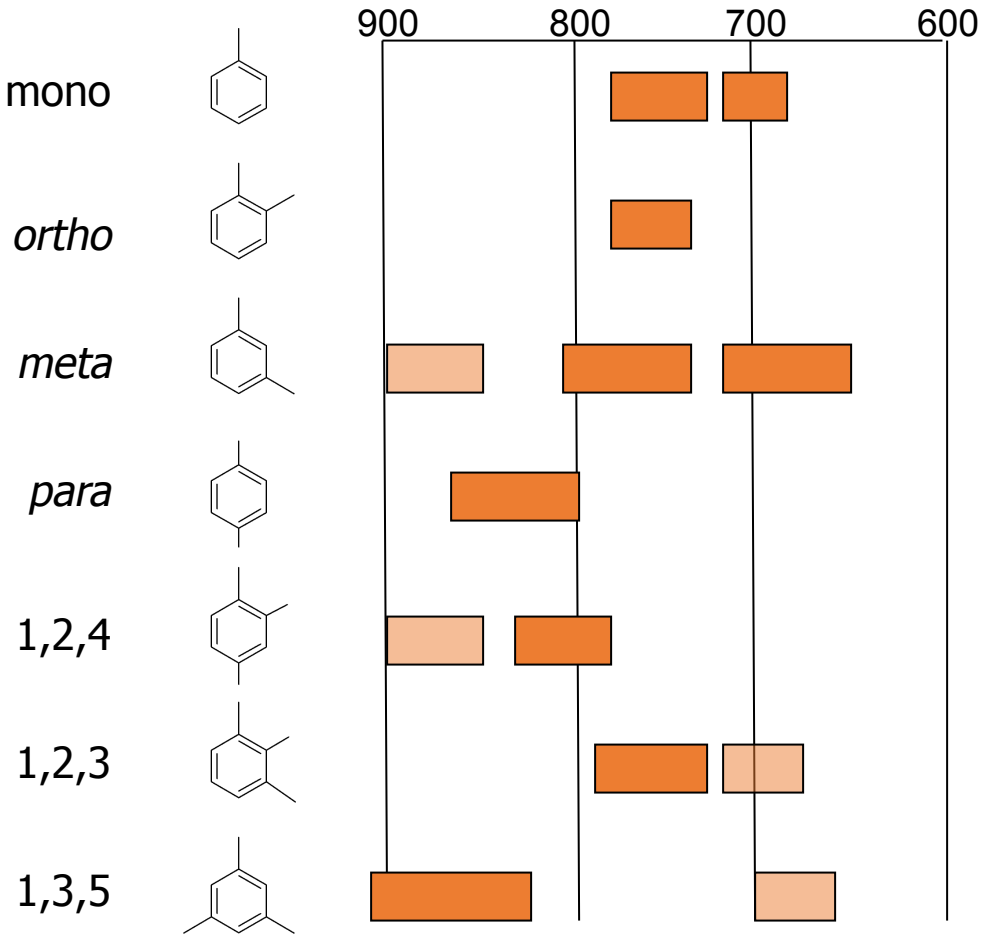
Арены

Комбинационные полосы

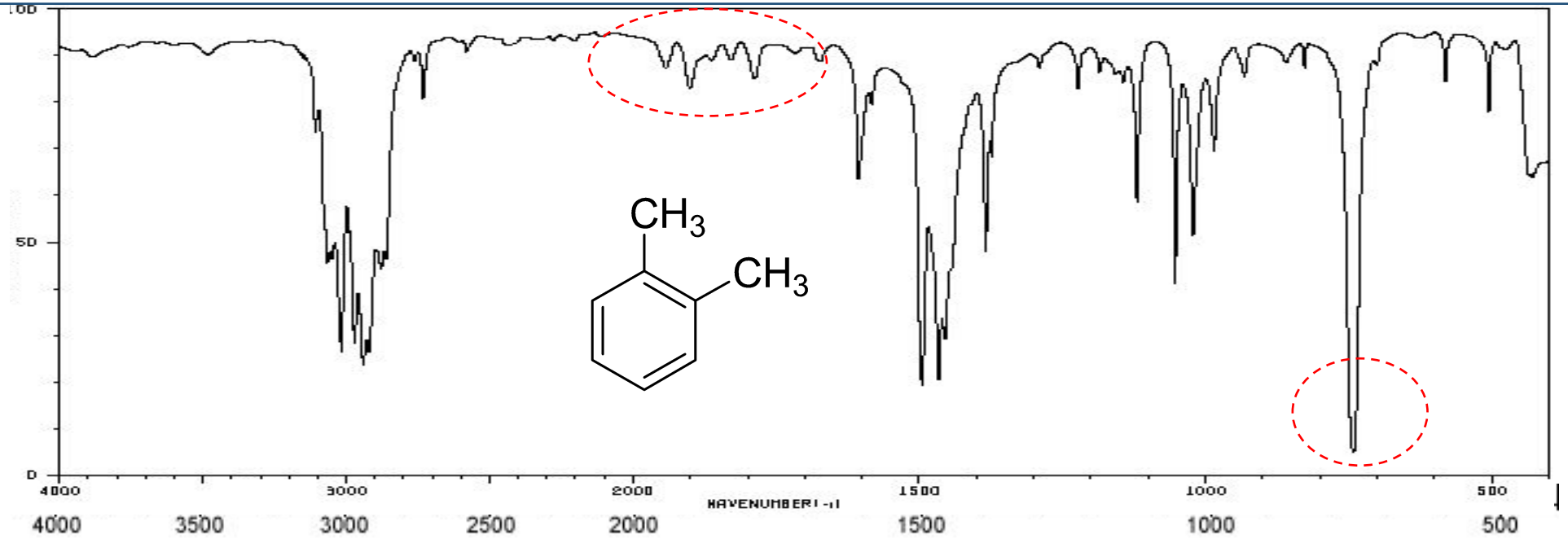
2000-1667

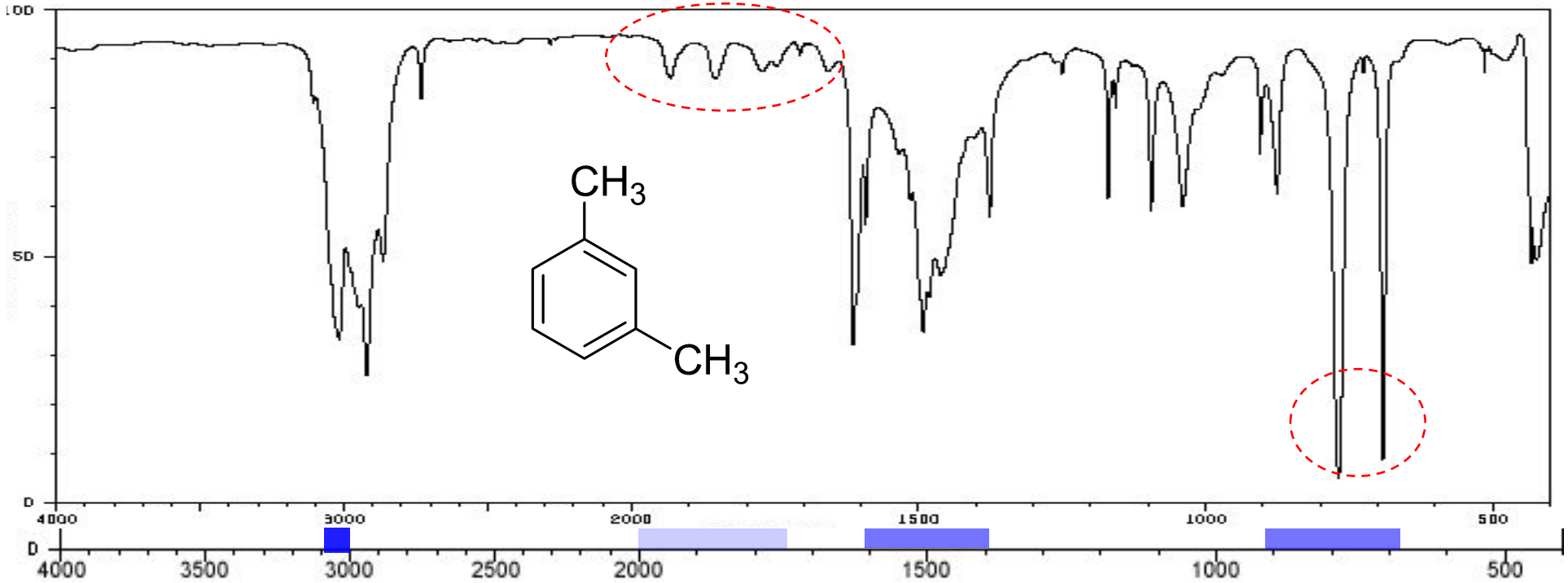


Внеплоскостные деформационные колебания

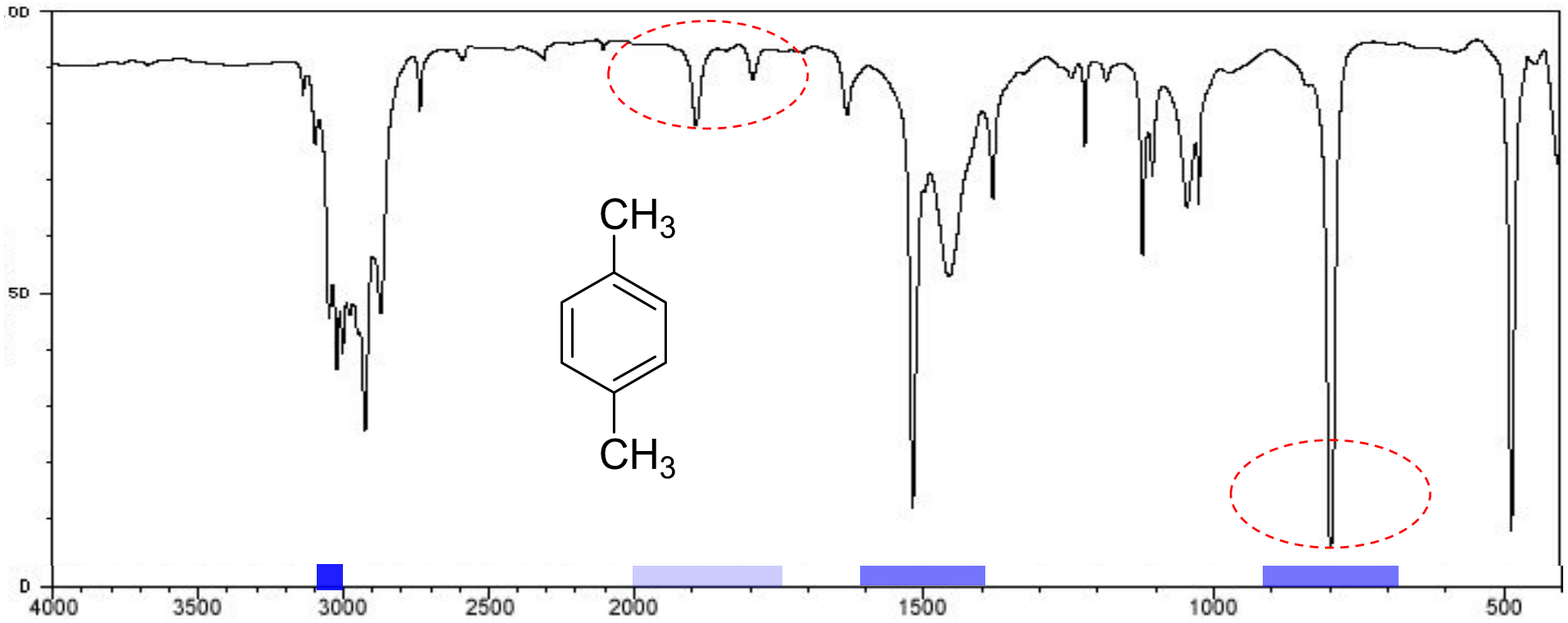


Арены

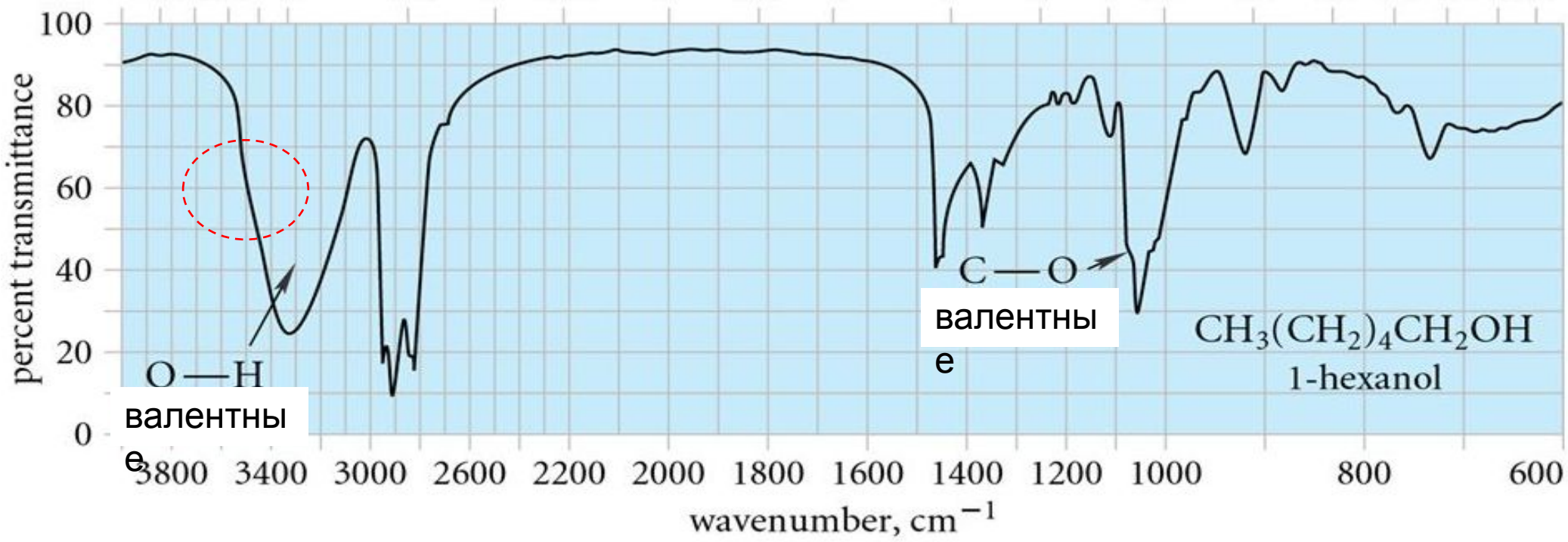

CH3
CH3
100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500
WAVENUMBERS
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500

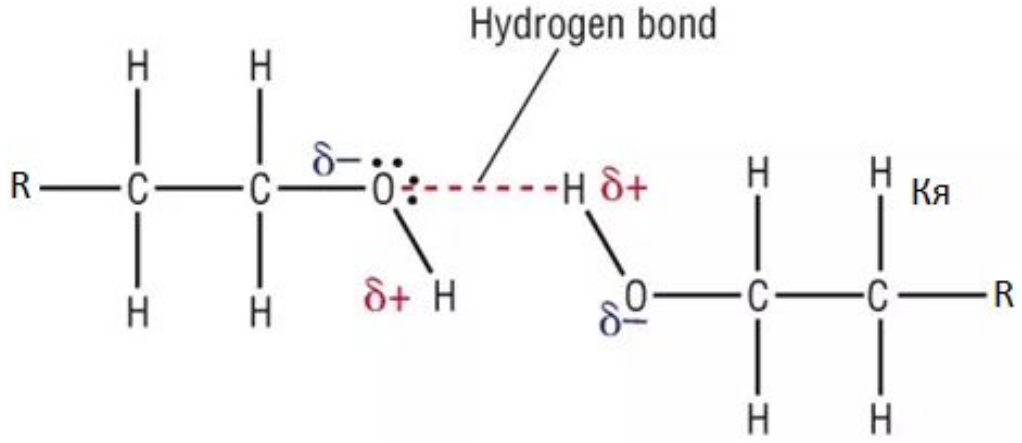

CH3
CH3
100
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500
0
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500

Арены

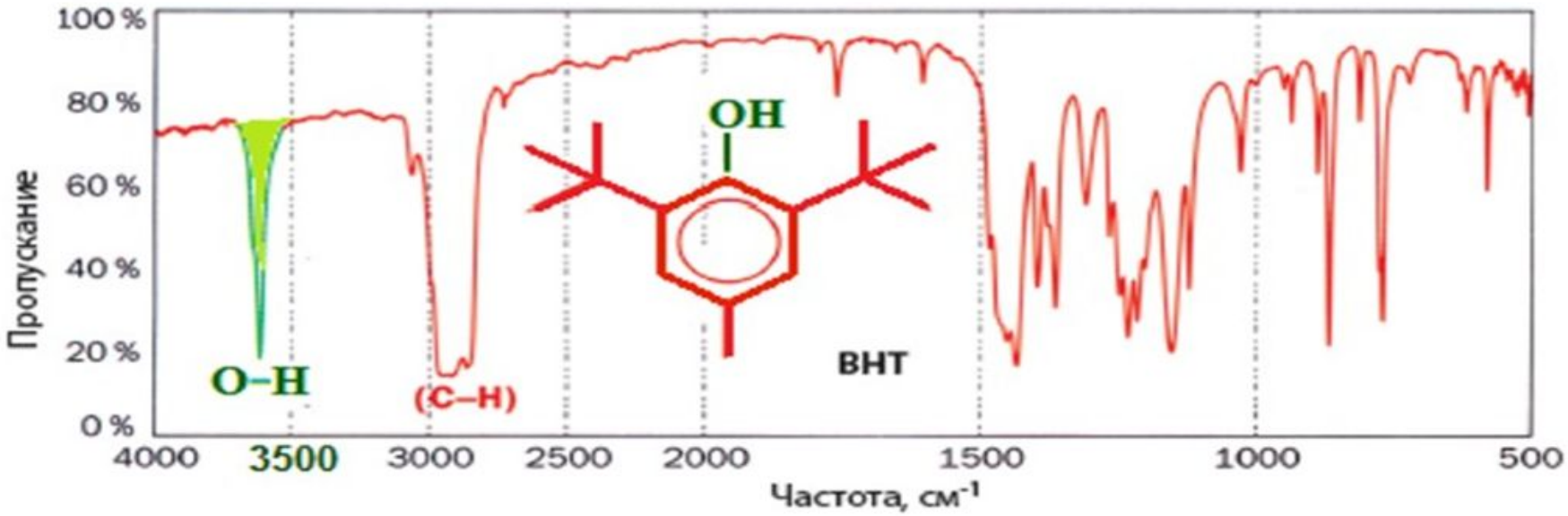


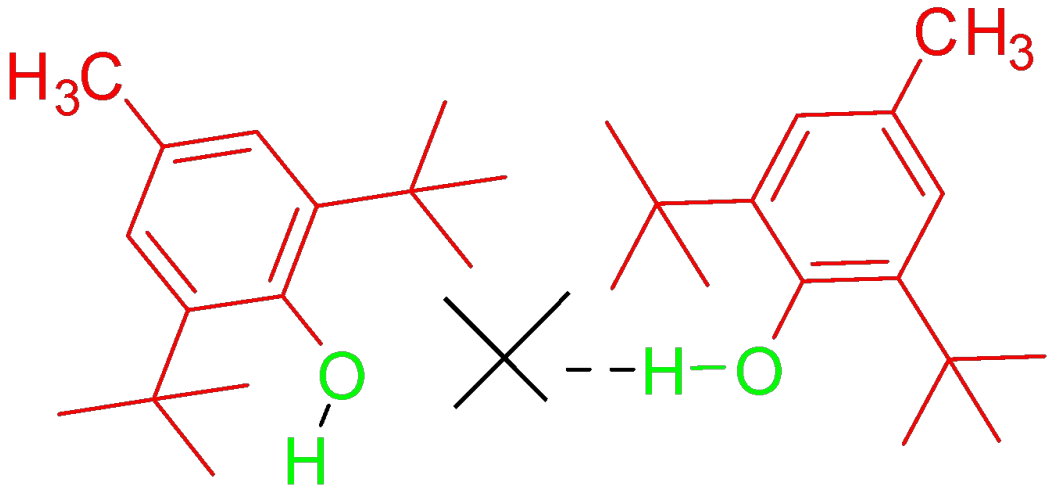
спирты



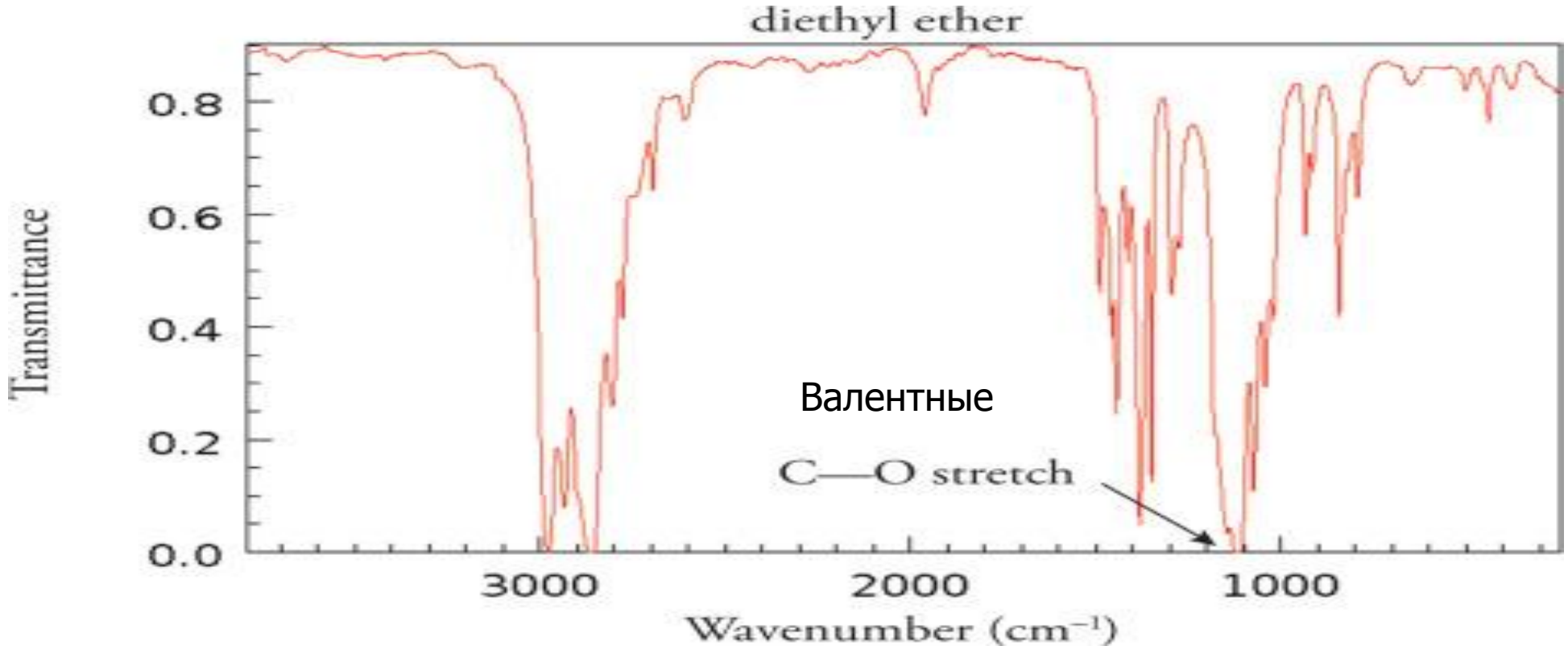


O-H (free)	3650-3600	валентные
O-H (H-bond)	3400-3300	валентные
C-O-H	1440-1220	деформационные
C-O	1260-1000	валентные


100 %
80 %
60 %
40 %
20 %
0 %
Пропускание
O–H
(C–H)
OH
BHT
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Частота, см-1

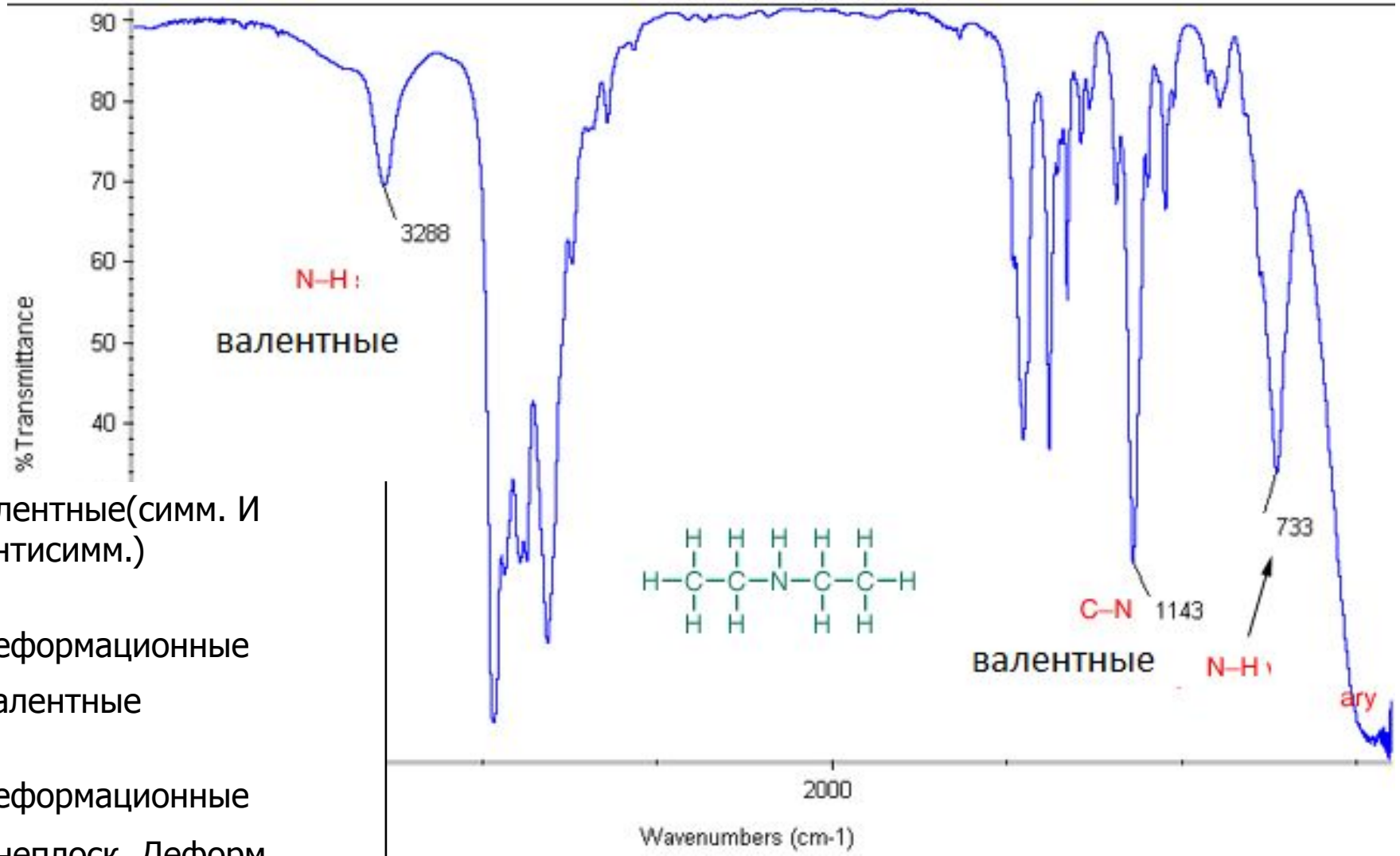

H3C
CH3
O
H
H–O

Простые эфиры



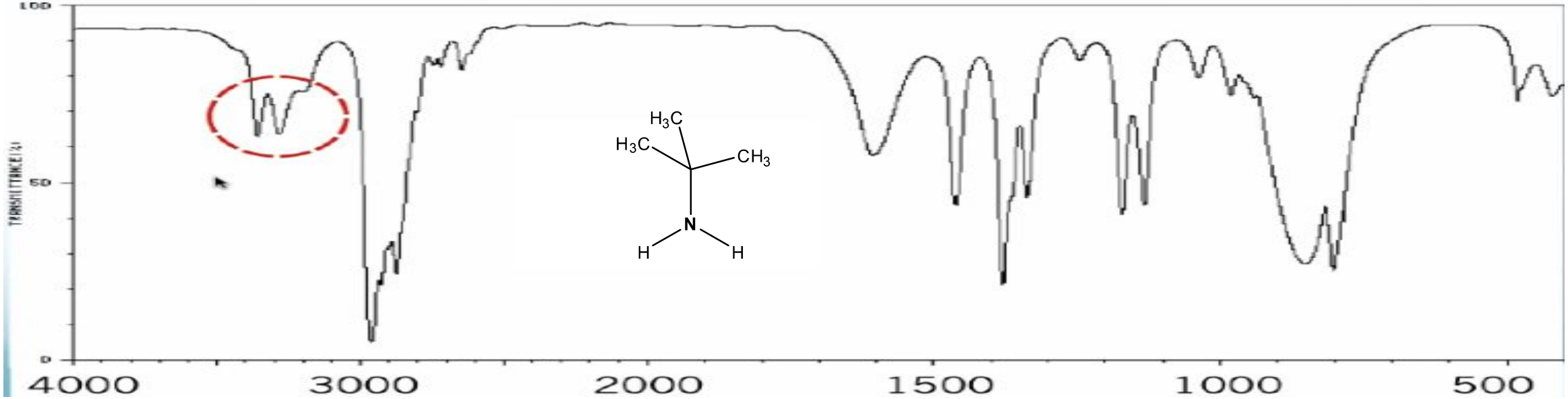
C-O	1300-1000	Валентное (ассим.)	Диалкиловые эфиры - 1120, арилалкиловые – 2 полосы – 1250 & 1040

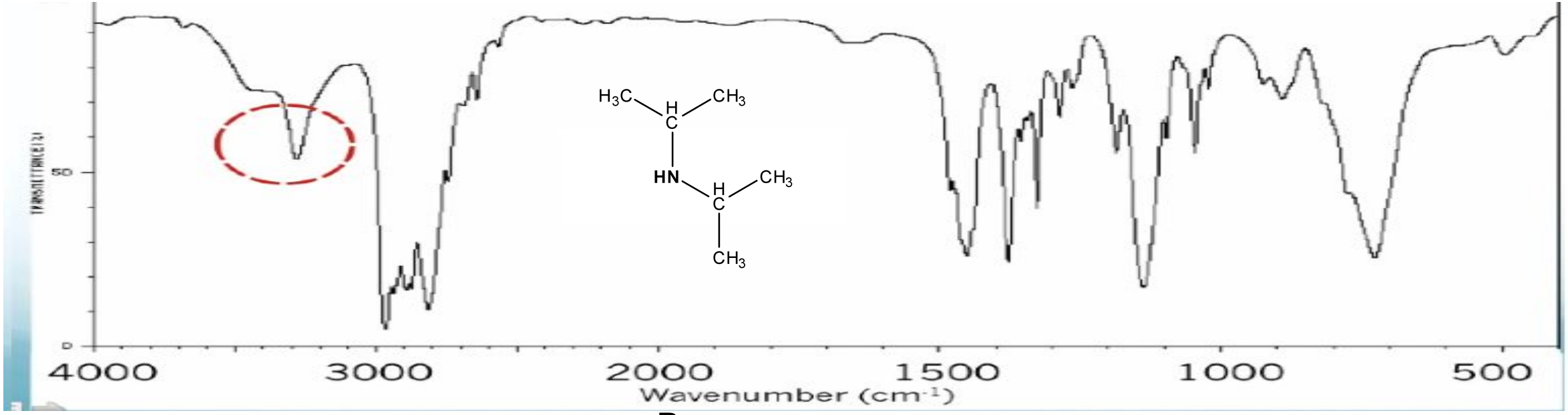
амины



N-H ($-NH_2$)	3650-3600 (2 полосы)	Влентные(симм. И антисимм.)
	1640-1560	деформационные
N-H (-NHR)	3400-3300 (1 band)	валентные
	1500	деформационные
N-H	~800	Внеплоск. Деформ.
N-N	1350-1000	валентные

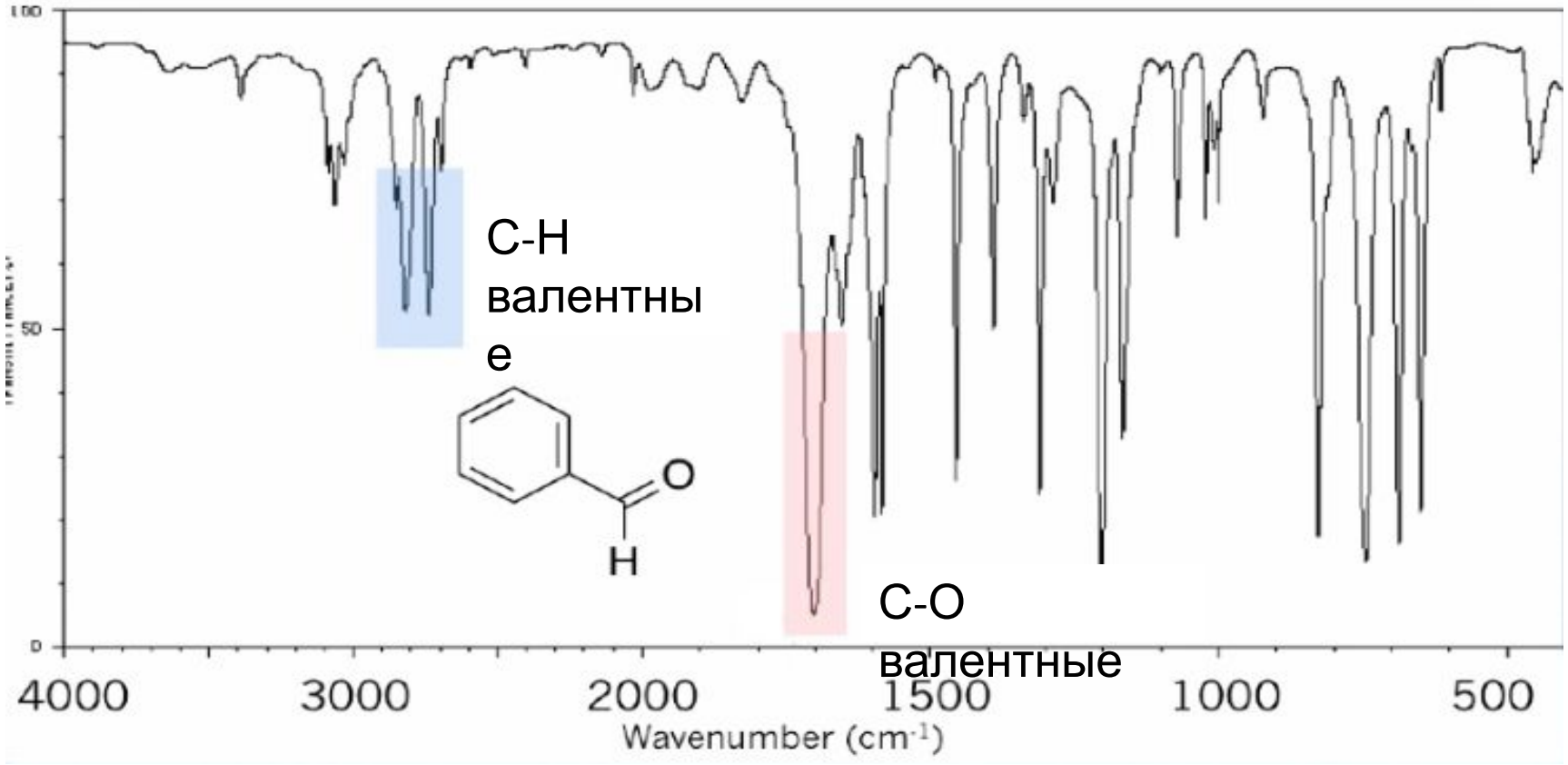
амины





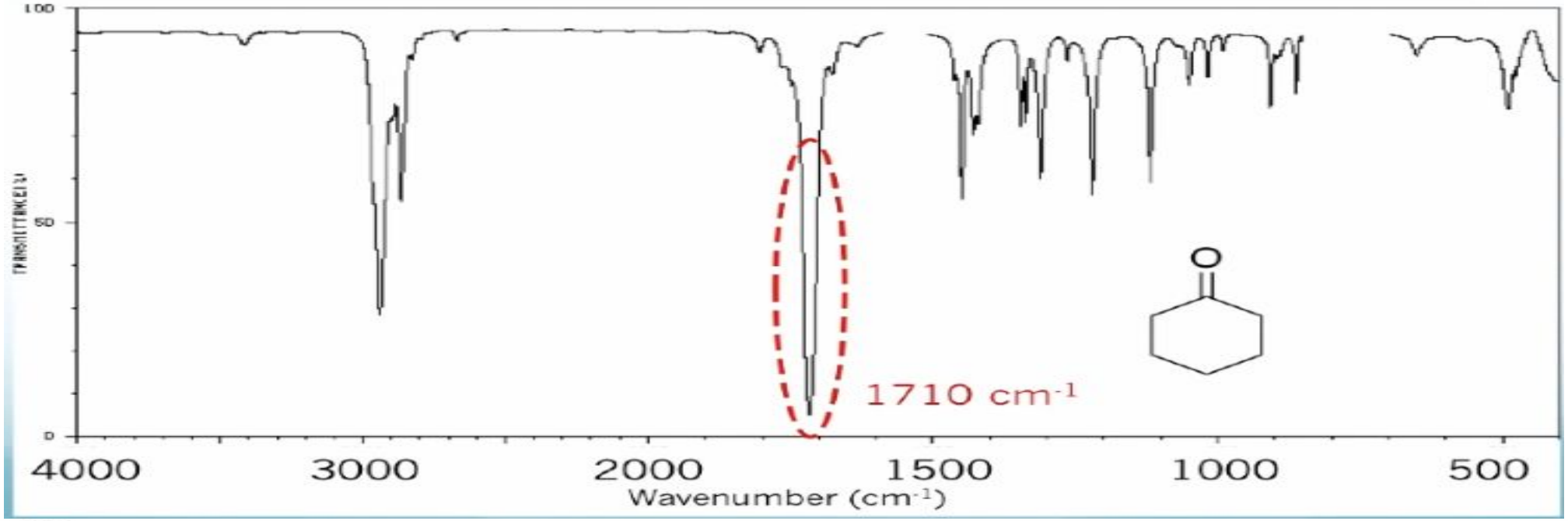
Волновое число, $см^{-1}$

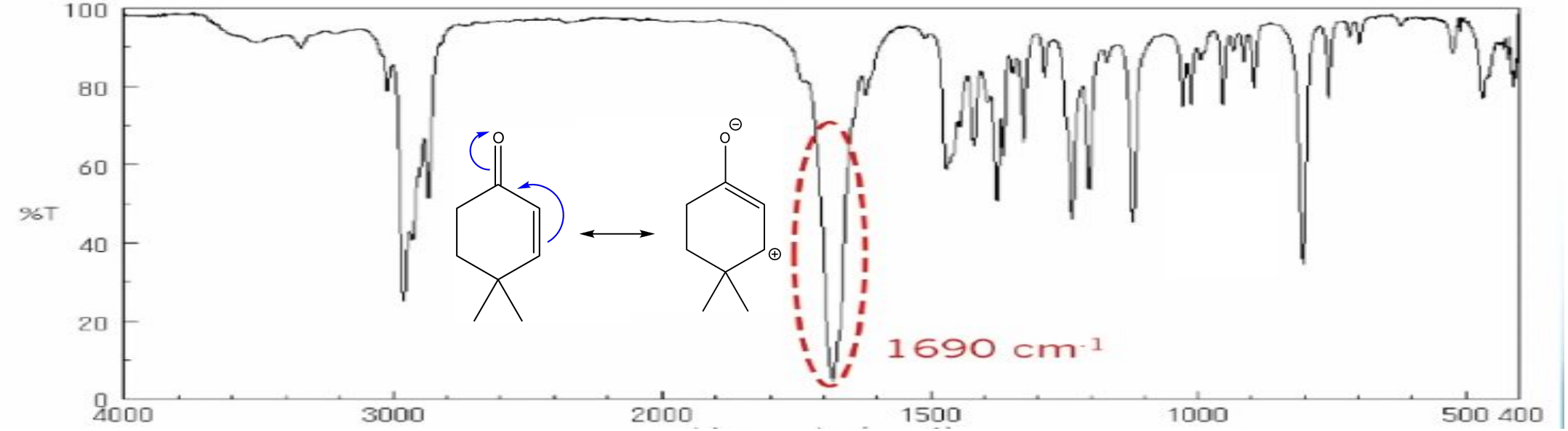
альдегиды



- $\nu_{C=O}$ Насыщенные, алифатич. — 1740-20, 1440-1325
- Ненасыщ. алифатич. и ароматические — 1705-1660, 1415-1350
- ν_{C-H} валентные — 2720
- δ CCH деформационные — 975-780

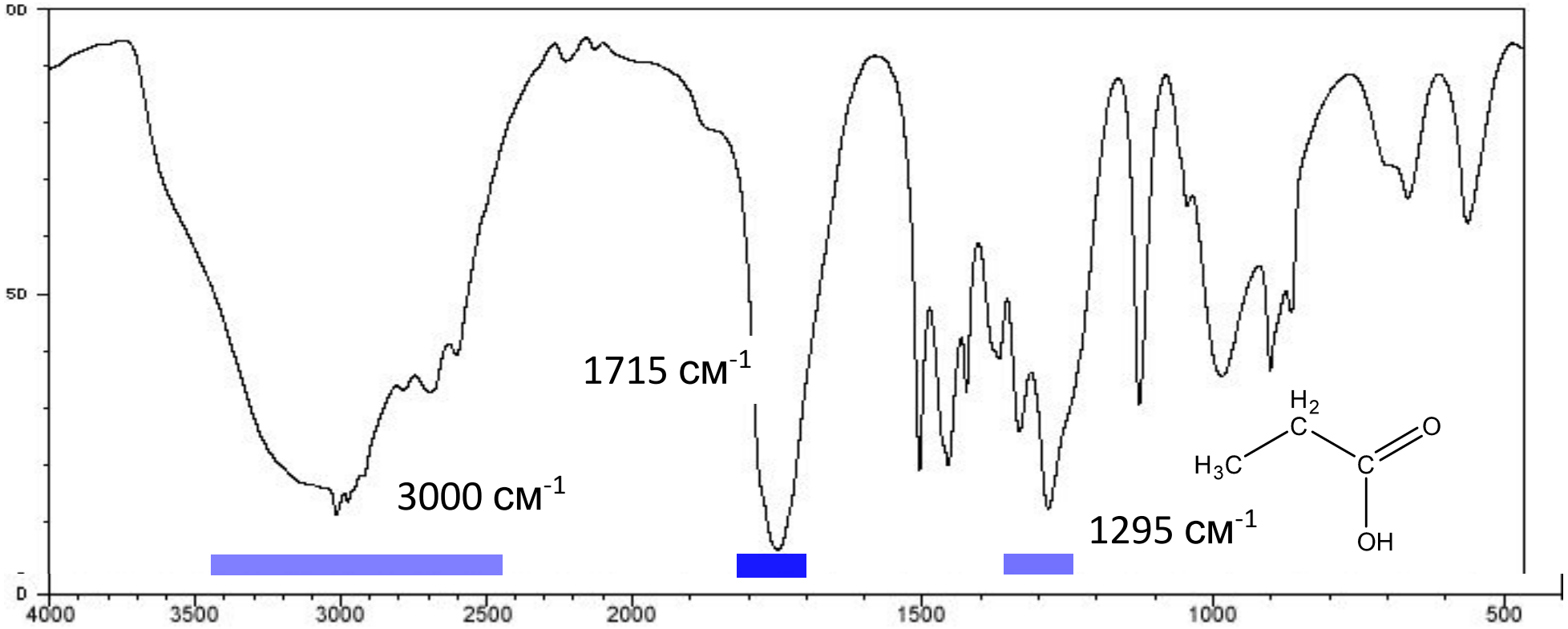
кетоны





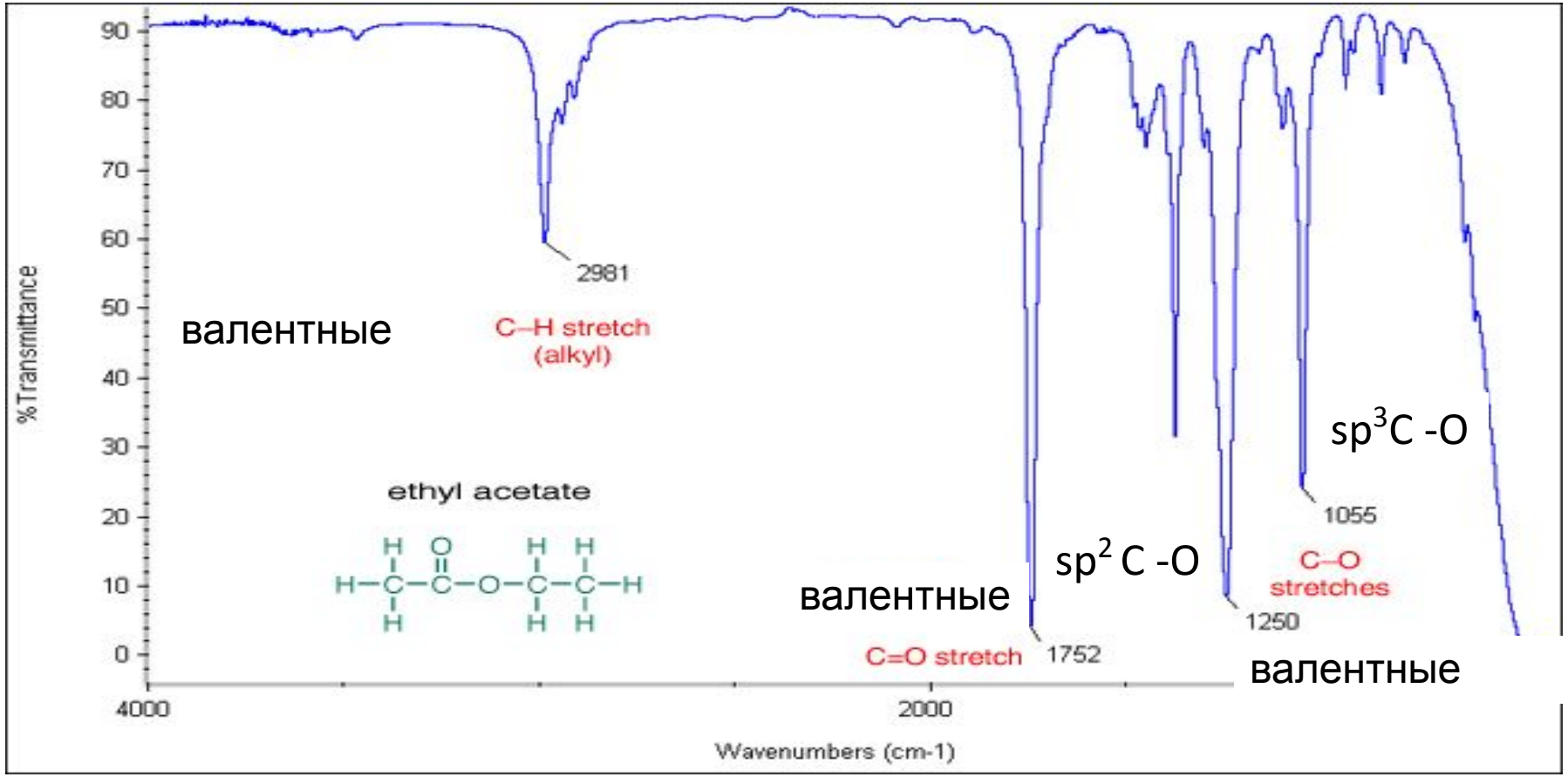
Волновое число,

кислоты



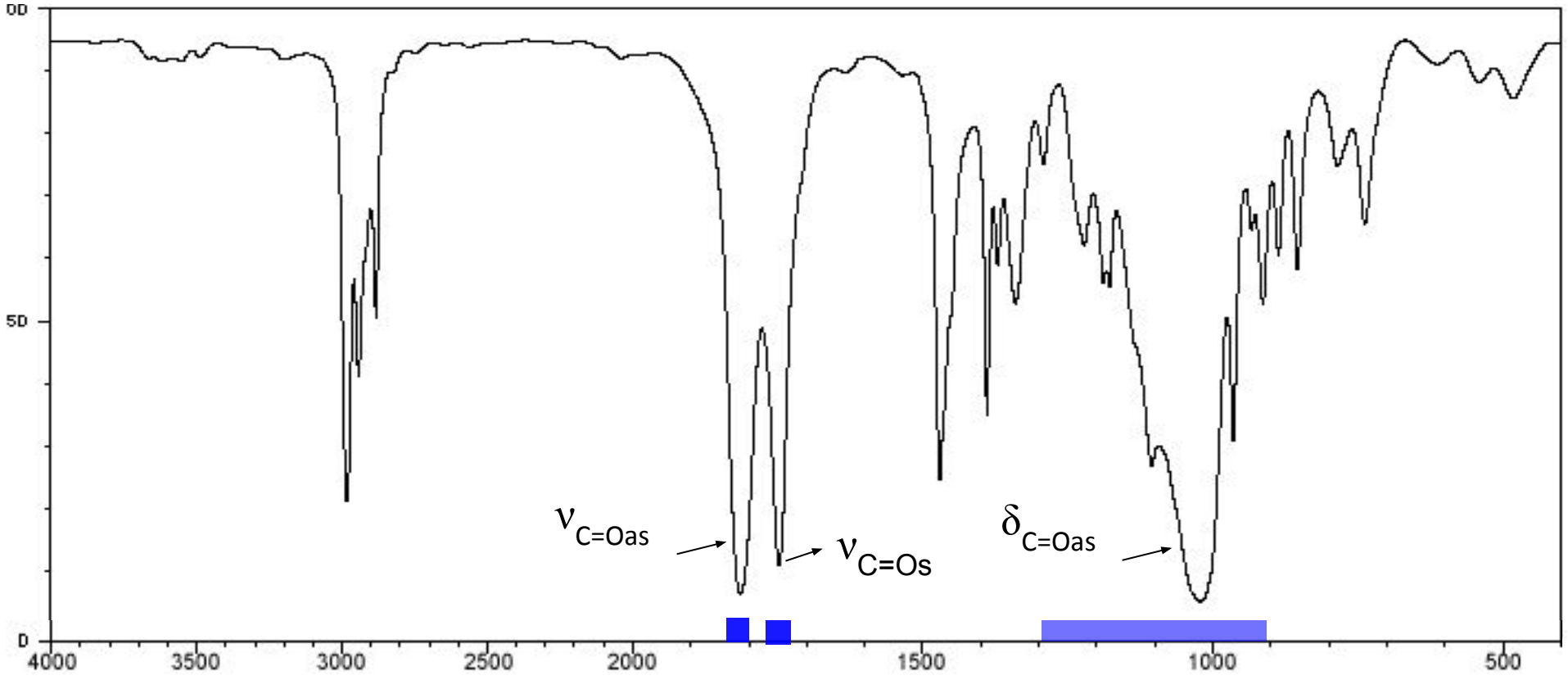
C=O	1710	Валентный (sym.)	
C-O	1320-1210	валентный	
O-H	3400-2400	валентный	

Сложные эфиры



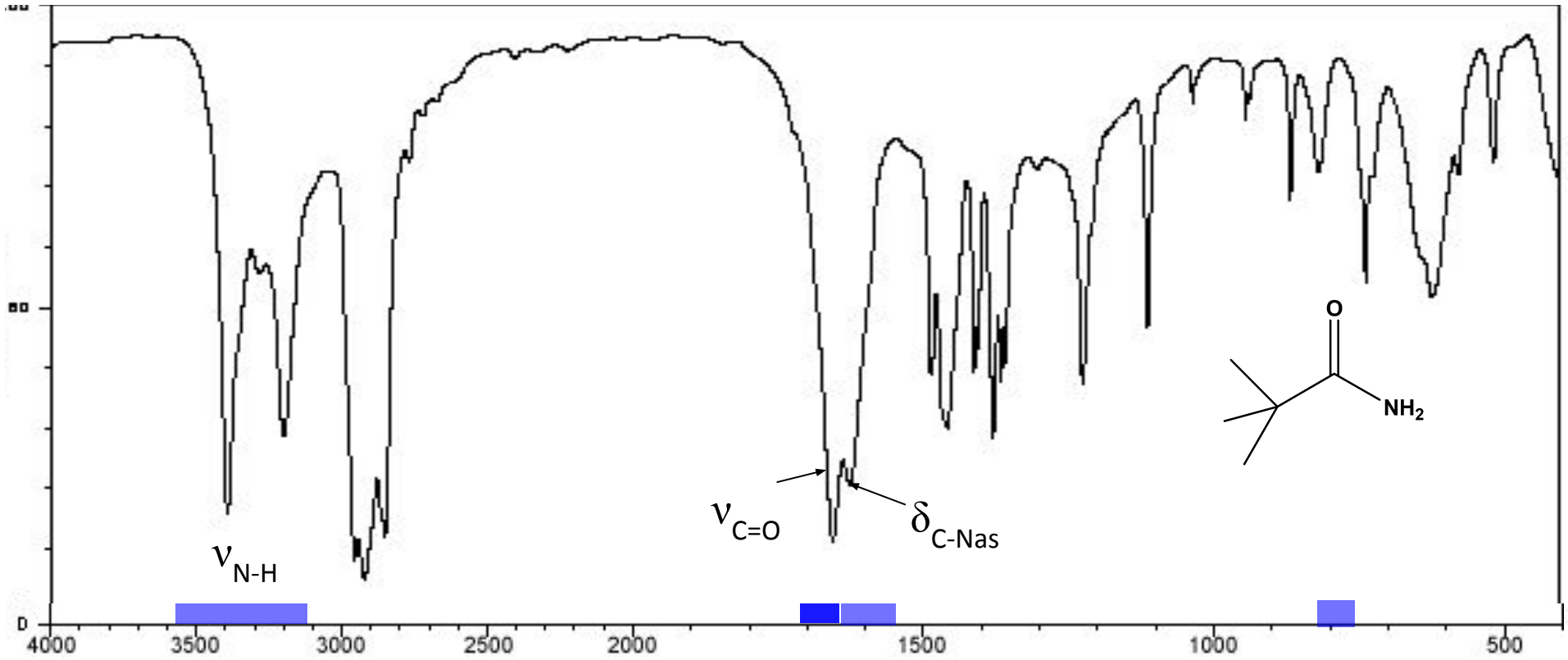
- $\nu_{C=O}$ (насыщенные) — 1750
- $\nu_{C=O}$ (α,β-ненасыщ.) — 1730-1717
- ν_{C-O}(насыщенные) 2 полосы — 1250-1180
- ν_{C-O} (ароматич.) 2 полосы — 1310-1110

ангидриды



C=O	1830-1800	валентные (asym.)
conj. C=C	1778-1740	валентные (sym.)
C-O	1300-900	Валентные (ряд полос)

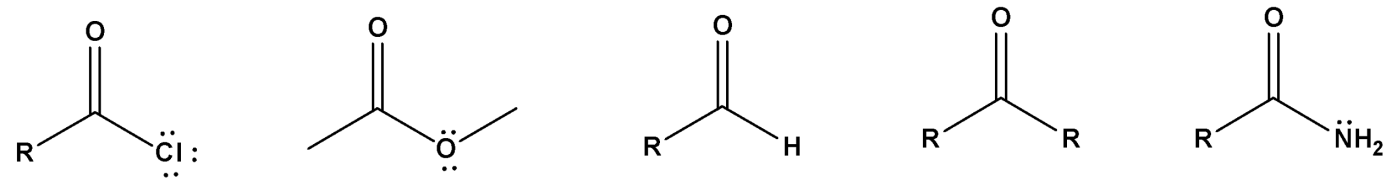
амиды



C=O	1685	Валентные (сим.)
N-H	~3300	валентные
N-H	1640-1550	деформационные
N-H	~800	Внеплоскостные деформ.

Карбонильные соединения

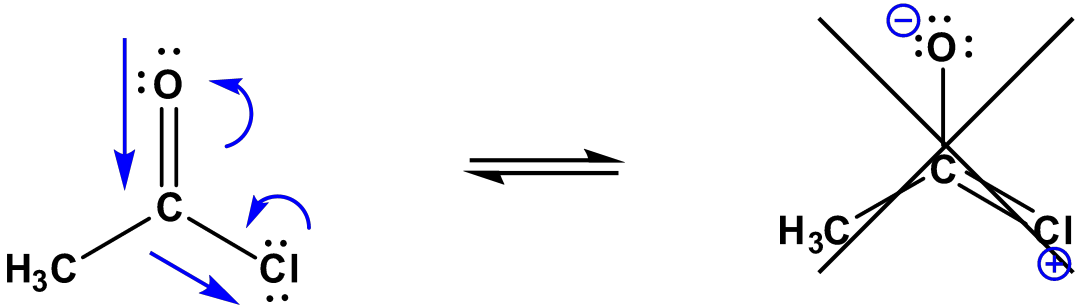
1800 см$^{-1}$



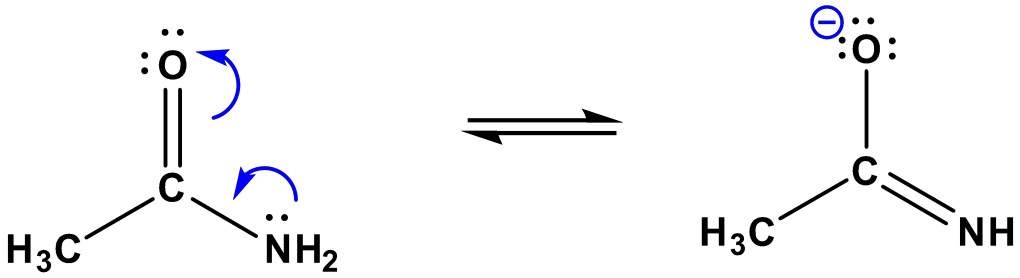
1650 см$^{-1}$

C	N	O	F
		S	Cl

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

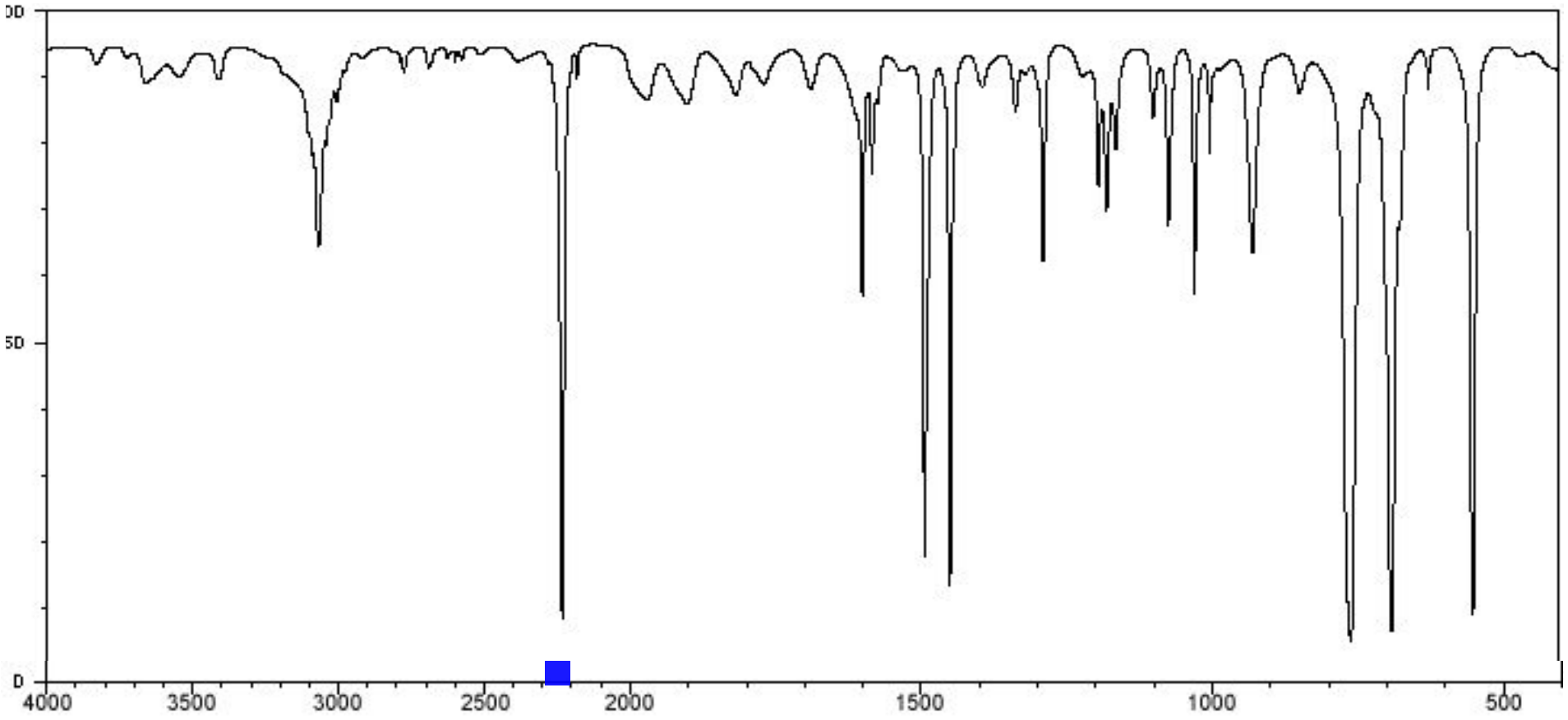


Точно не вносит главный вклад



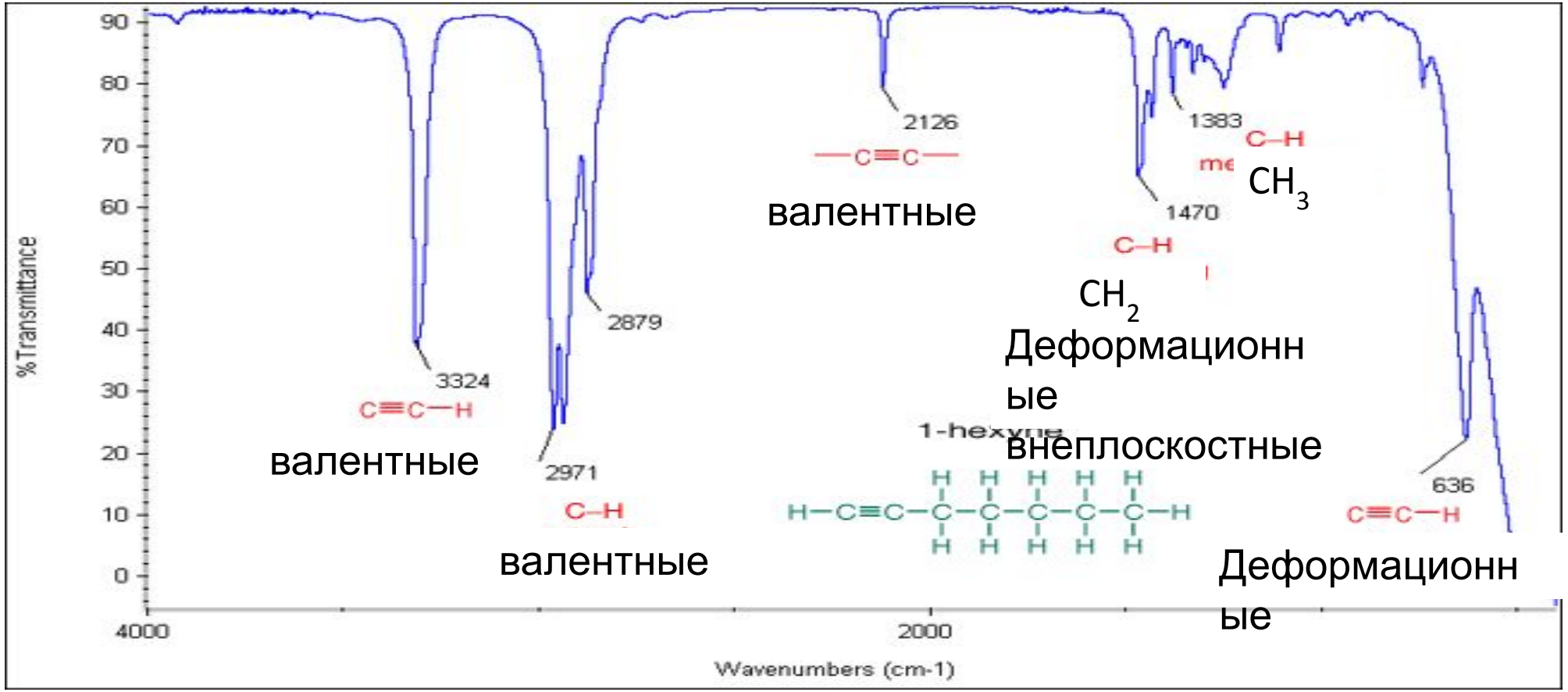
Чем больше вклад –I эффекта, тем выше k, и тем больше волновое число

Нитрилы

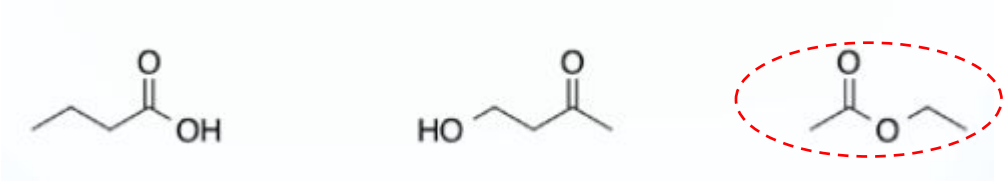


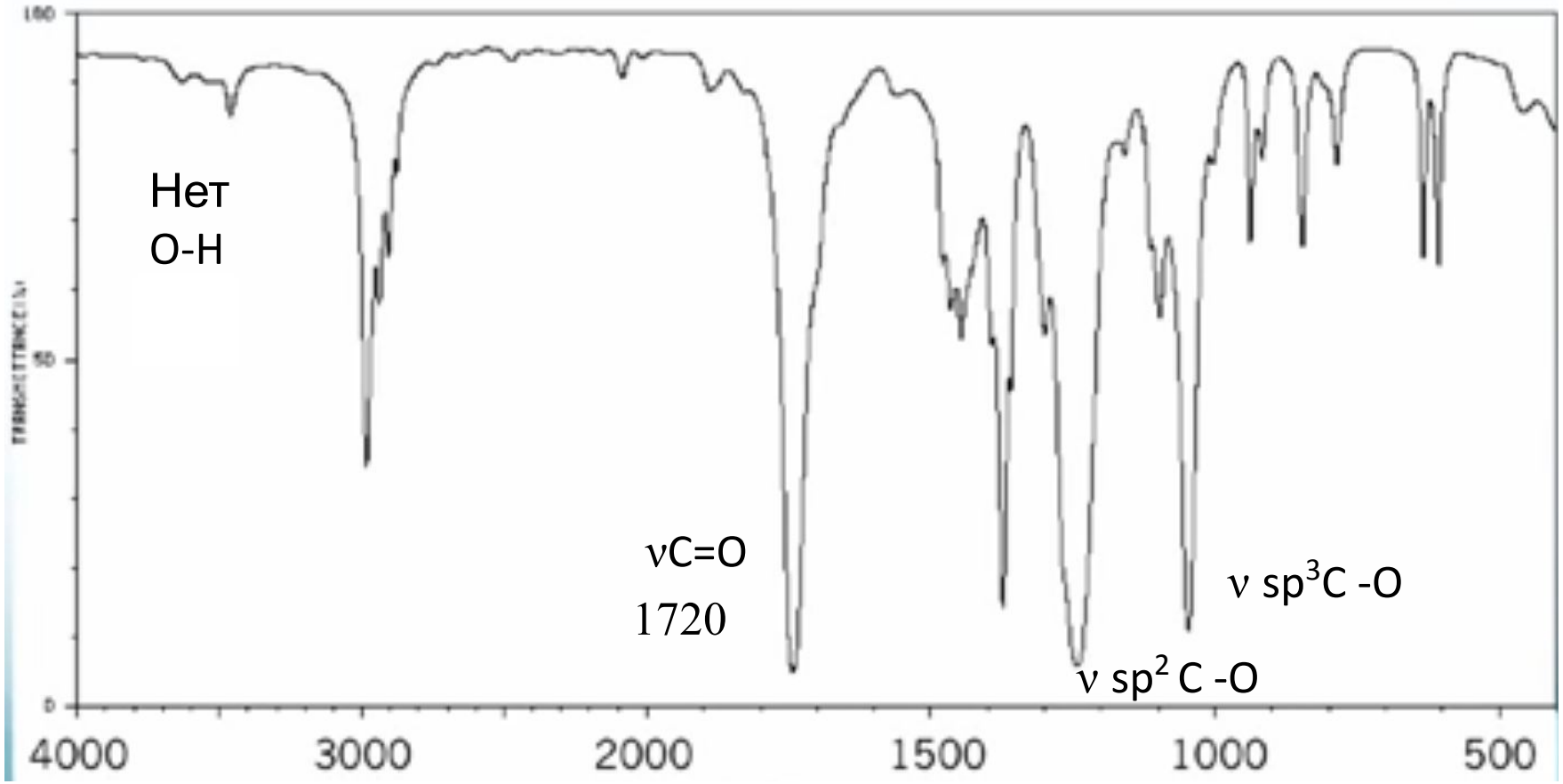
C≡N	2250	валентные (sym.)	ν Обычно более интенсивная, чем C≡C

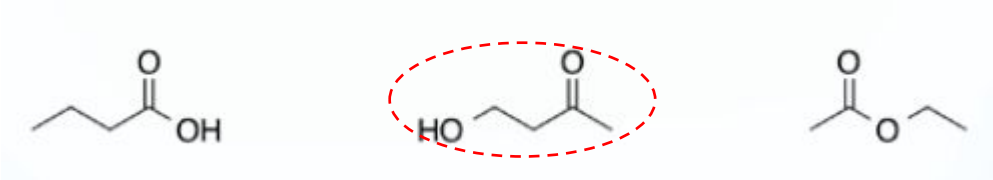
Алкины

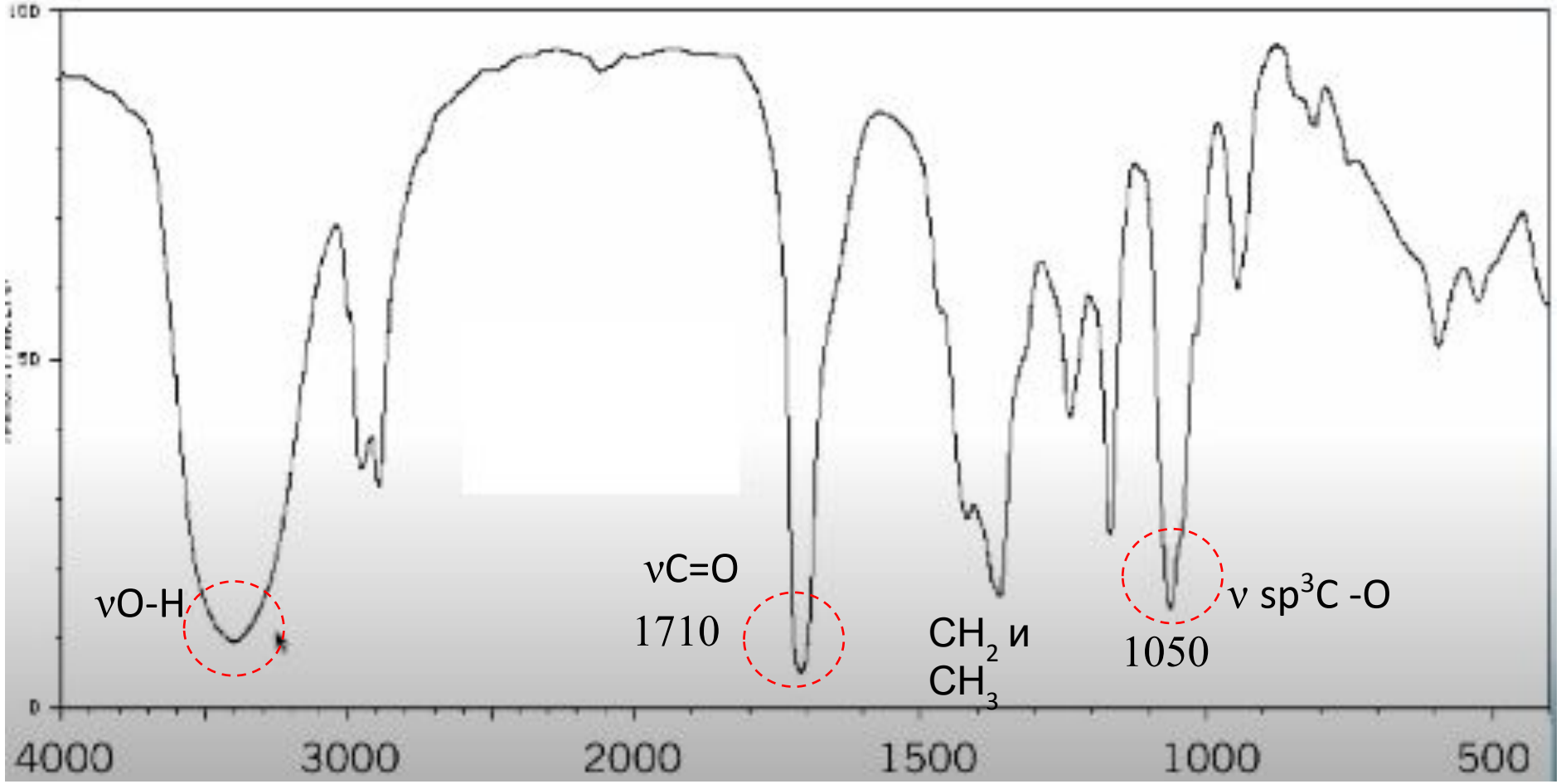


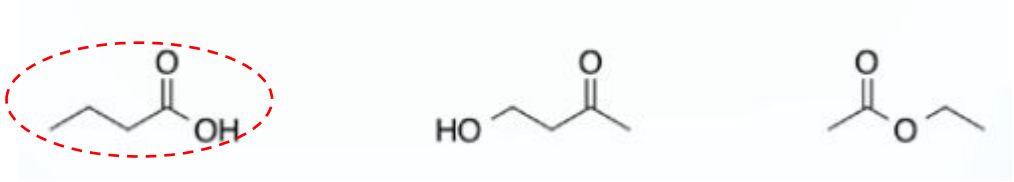
≡C-H	~3300	валентные
C≡C	~2150	валентные
≡C-H	900-700	деформационные

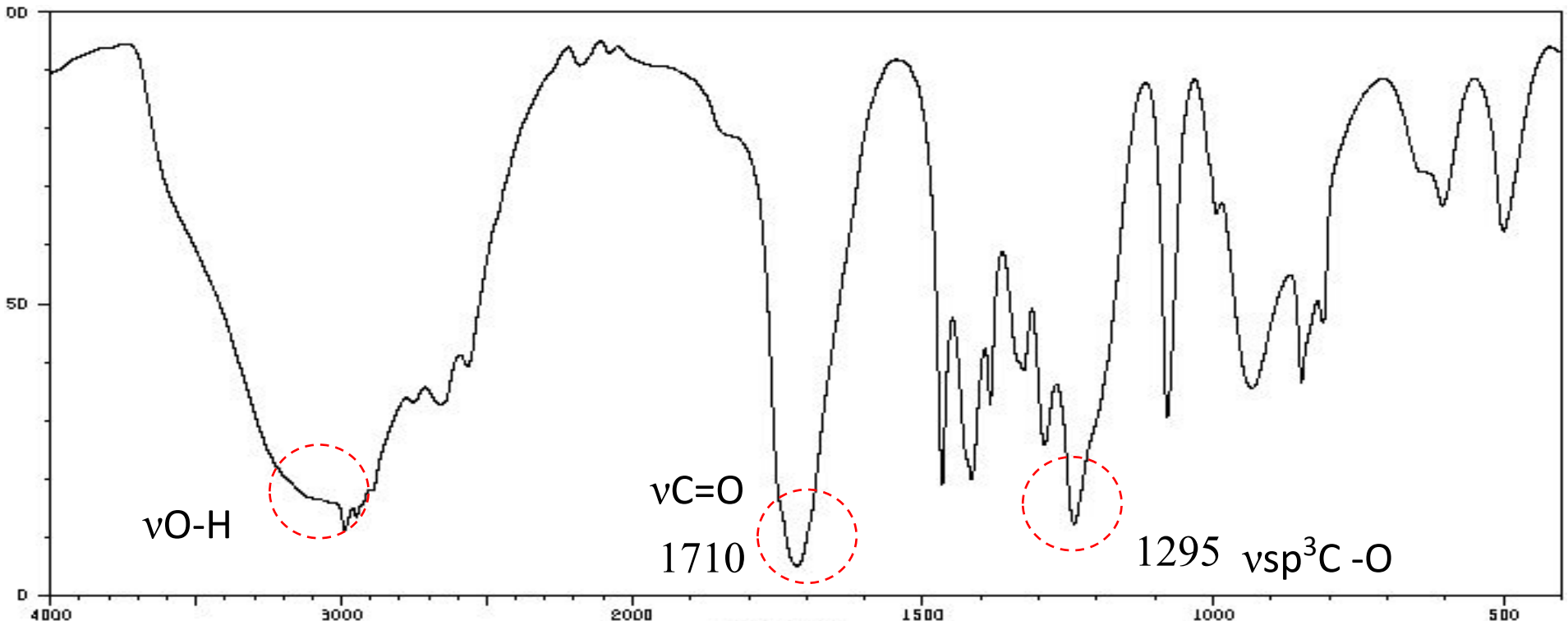

O
OH
HO
O
O
O

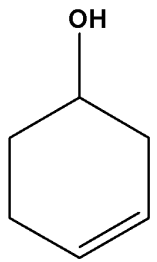

Нет
O-H
νC=O
1720
ν sp^{3}C -O
ν sp^2 C -O
4000
3000
2000
1500
1000
500

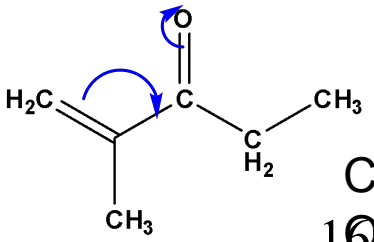

O
OH
O
HO
O
O


νO-H
νC=O
1710
CH2 и
CH3
1050
ν sp3C -O
4000
3000
2000
1500
1000
500

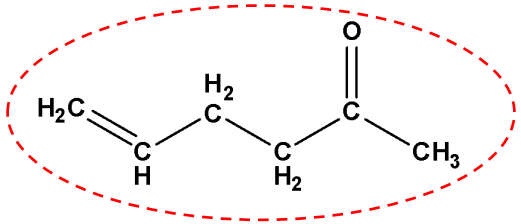

O
OH
HO
O
O
O


00
50
0
4000
3000
2000
1500
1000
500
νO-H
νC=O
1710
1295
νsp³C -O

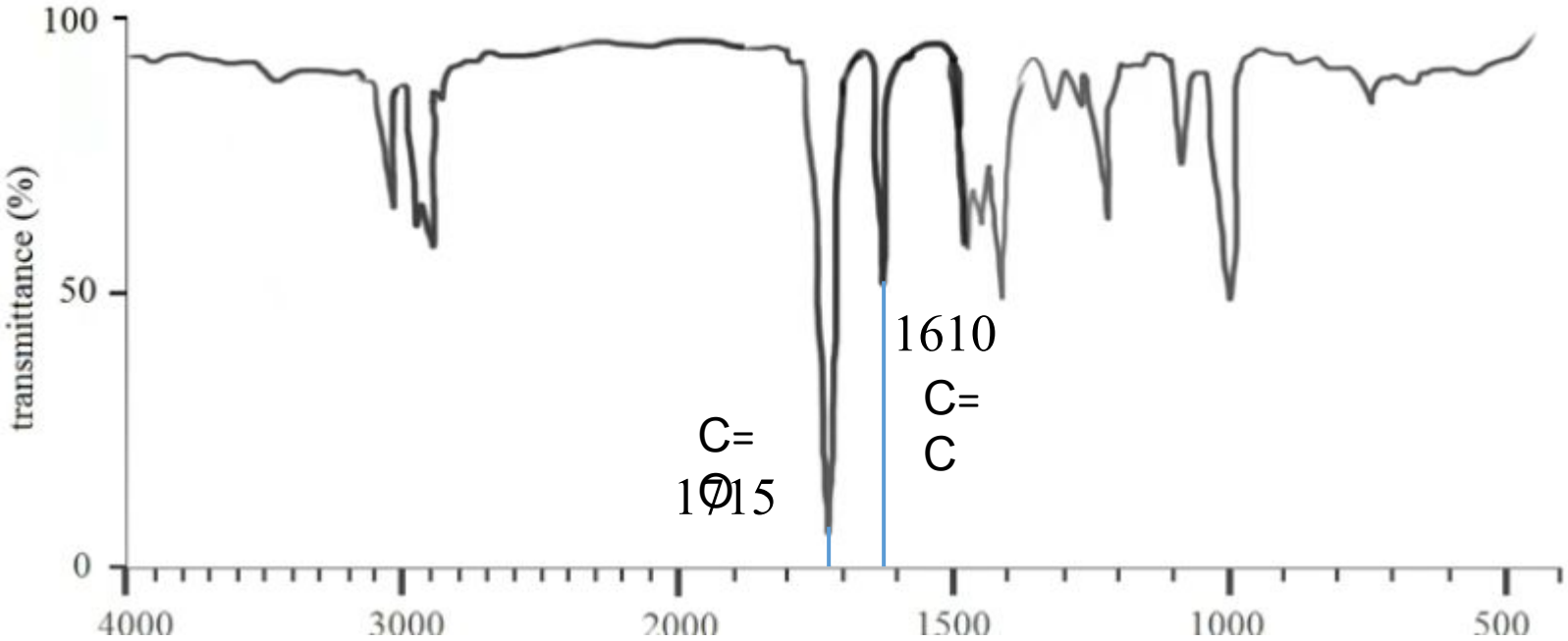




C=O
1690



C=O
1710–1715



ИК-спектроскопия часть 2

Анализ углеводородных систем

Подготовка образца – спектры пропускания

Таблетка из материала, прозрачного в ИК области для твердых образцов

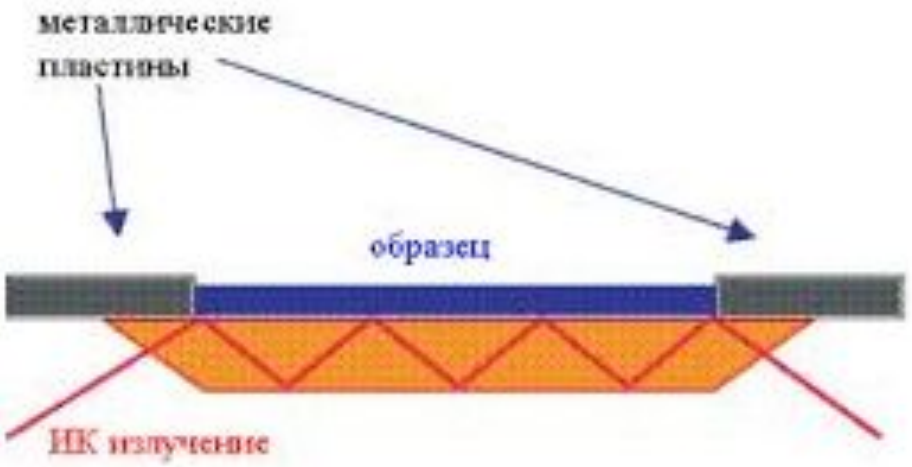
$NaCl$, CaF_2, KBr, $TlBr$-TlI

Можно снимать спектры полужидких веществ

Кювета для жидких образцов

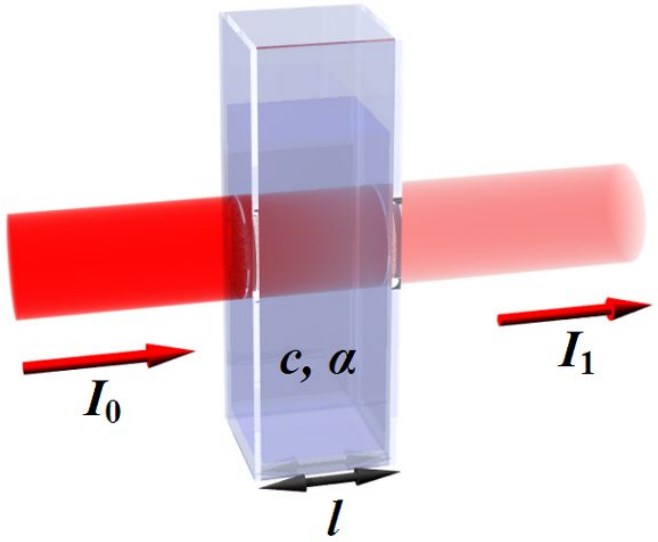
Газовая кювета

Приставки однократного и многократного отражения



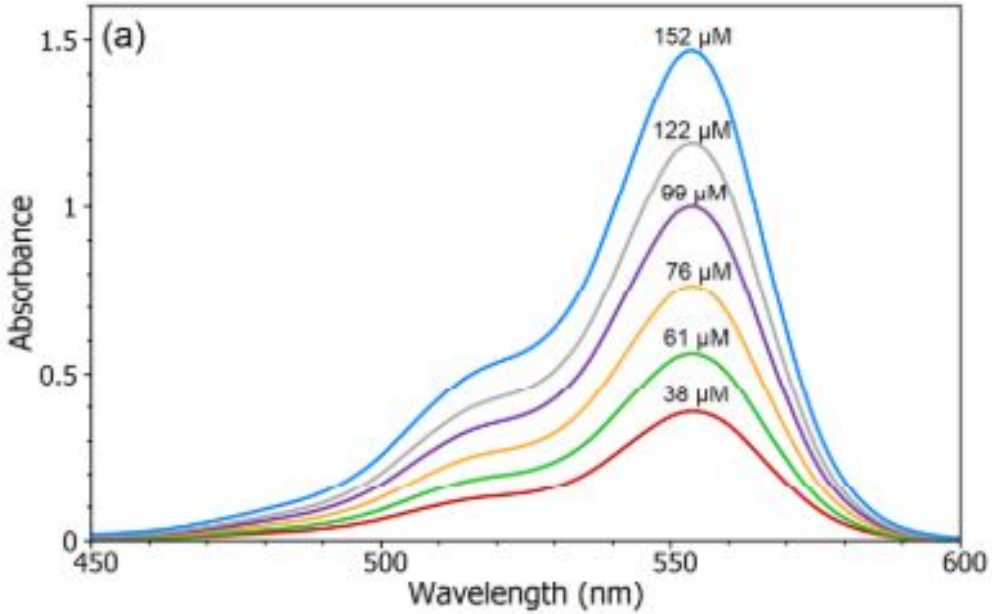
Кристалл ZnSe, алмаз

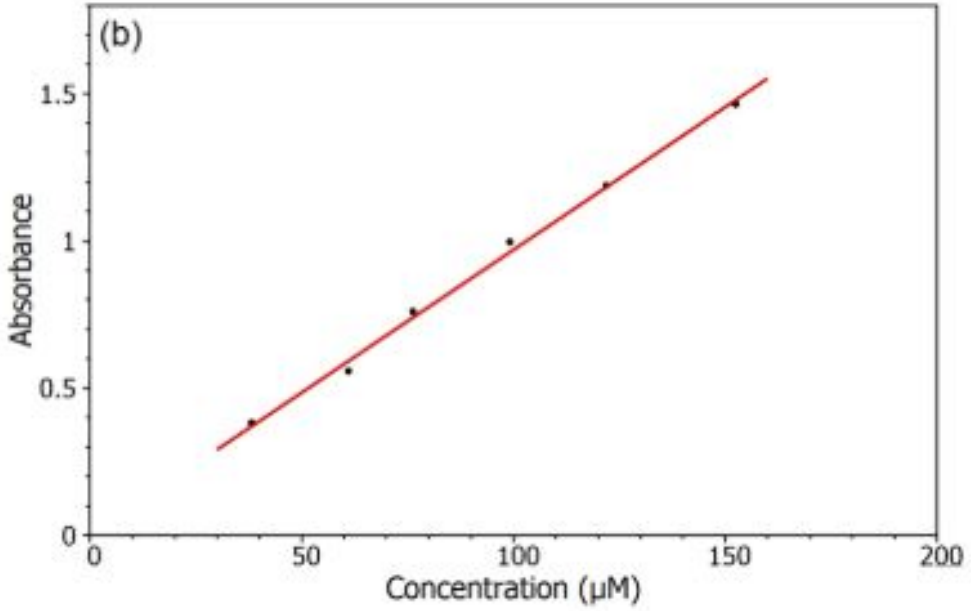
Закон Бугера-Ламберта-Бера



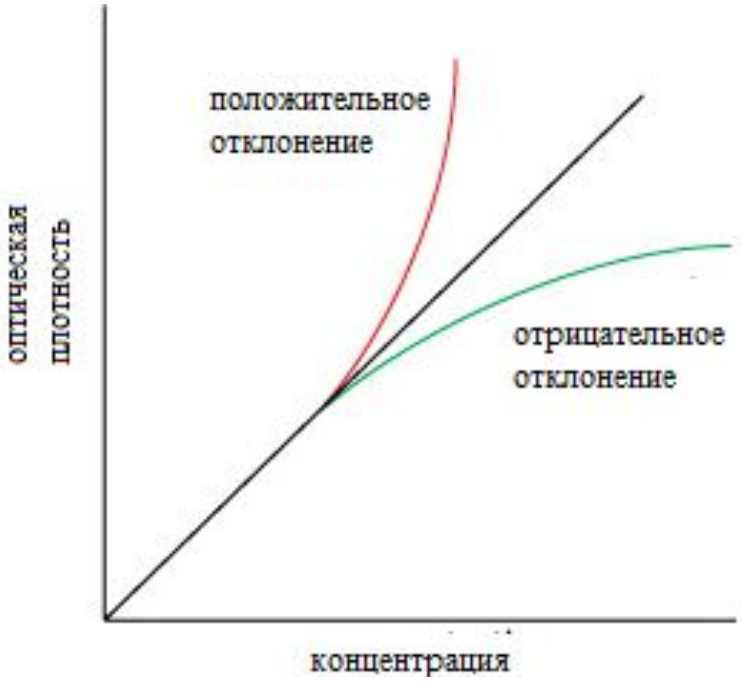
$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$$

c- концентрация вещества
l – толщина поглощающего слоя
ε – коэффициент молекулярного поглощения (коэффициент экстинкции)

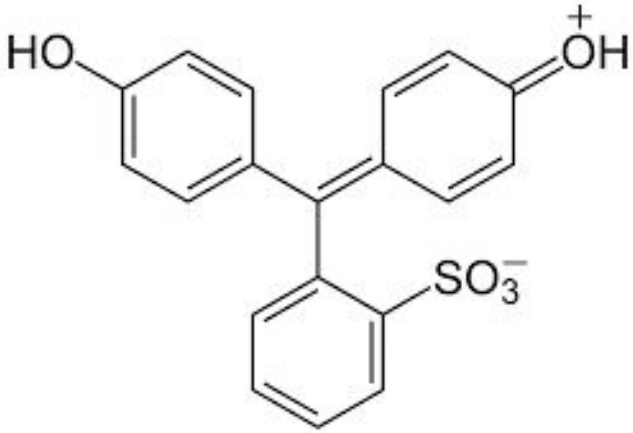




Закон Бугера-Ламберта-Бера - ограничения



1. Концентрация. Для большинства молекул нелинейное поведение наблюдается при концентрациях **выше 10 мМ**. За такие отклонения ответственны взаимодействие растворенного вещества и растворителя при высоких концентрациях и водородные связи.

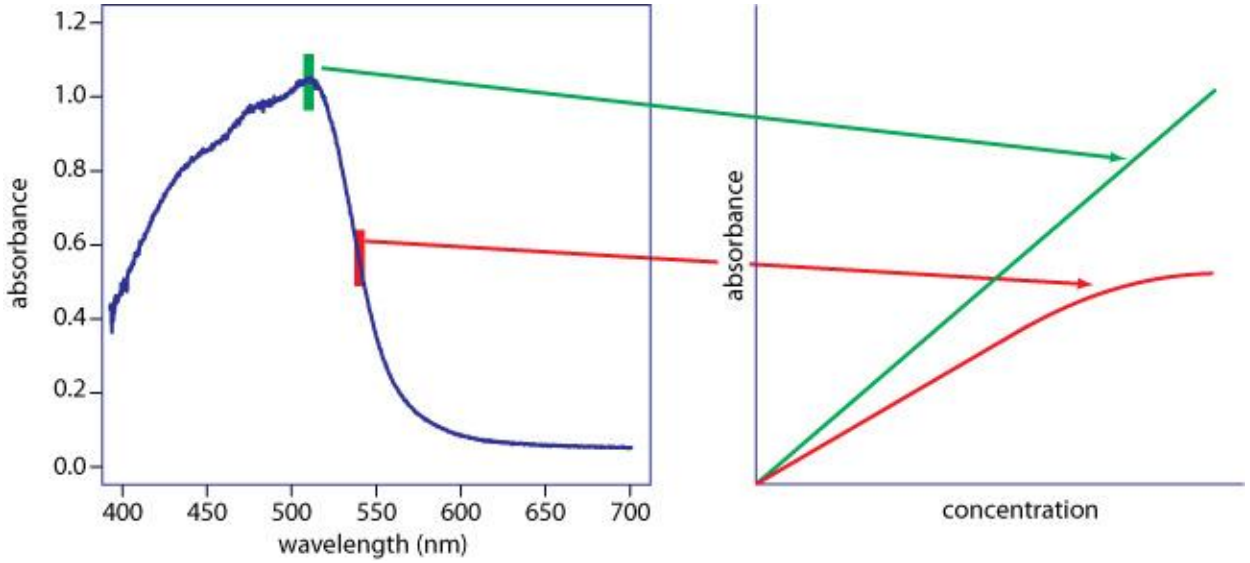


2. pH. Некоторые поглощающие молекулы меняют цвет при изменении pH среды растворителя

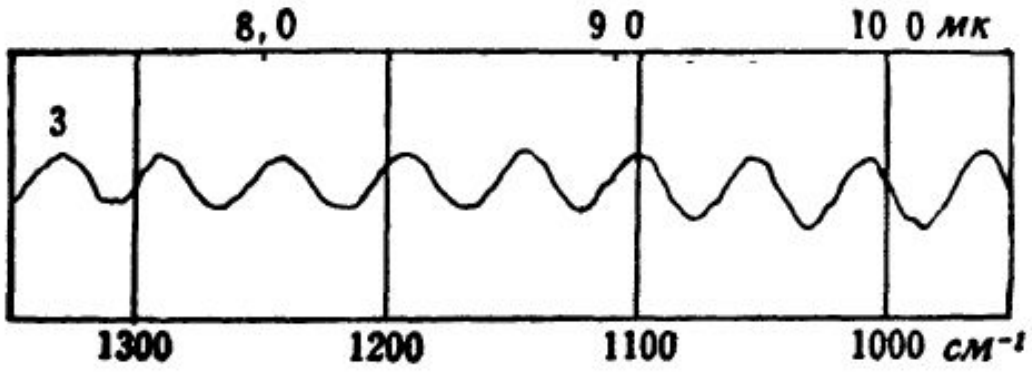
3. Комплексообразование, диссоциация, ассоциация

Закон Бугера-Ламберта-Бера - ограничения

4.Недостаточная эффективность монохроматора

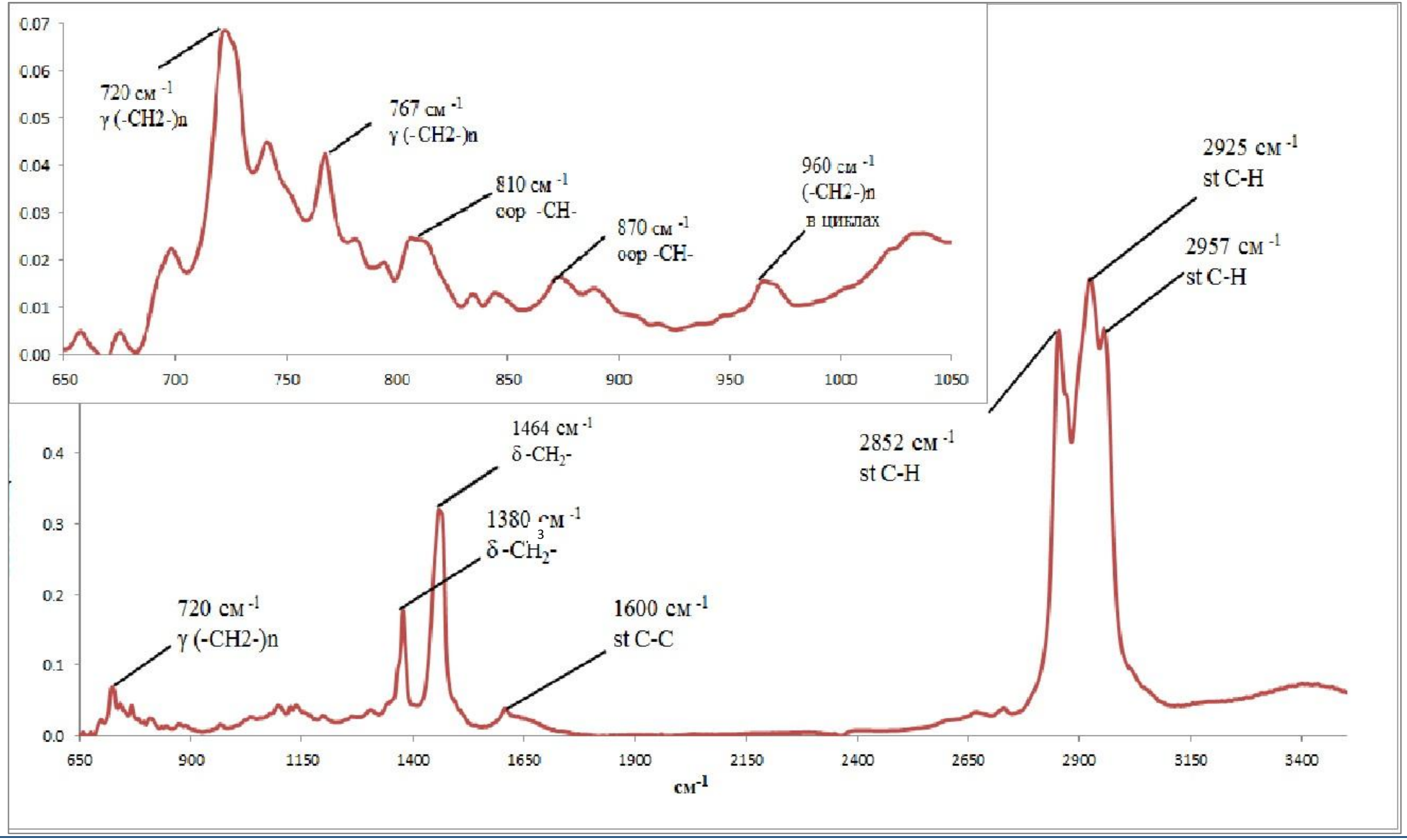


5. Неточное определение толщины поглощающего слоя



$$d = (n/2) \cdot 1/(\nu_1 - \nu_2)$$

Спектр пропускания нефти Архангельского месторождения



Структурно-групповой состав нефтей Волгоградской области

Нефти месторождений	содержание структурных групп %		
	алкановые	нафтеновые	ареновые
Кудиновская	39.41	34.95	25.64
Дудаченская	38.54	39.13	22.33
Северо-Ключевская	37.48	34.61	27.91
Чухонастовская	36.59	39.43	23.97
Новочернушинская	28.78	34.38	36.85

$\%Ал = (D_{720}/\Sigma D)\cdot 100$ (алкановые структуры);

$\%Н = D_{1030}+D_{960} / \Sigma D$ (нафтеновые структуры);

$\%А = (D_{1600}/\Sigma D)\cdot 100$ (ареновые структуры) *

*Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н., Рябов В.Д., Чернова О.Б. *Химия и технология топлив и масел.* **2005**. №2. С.20-21

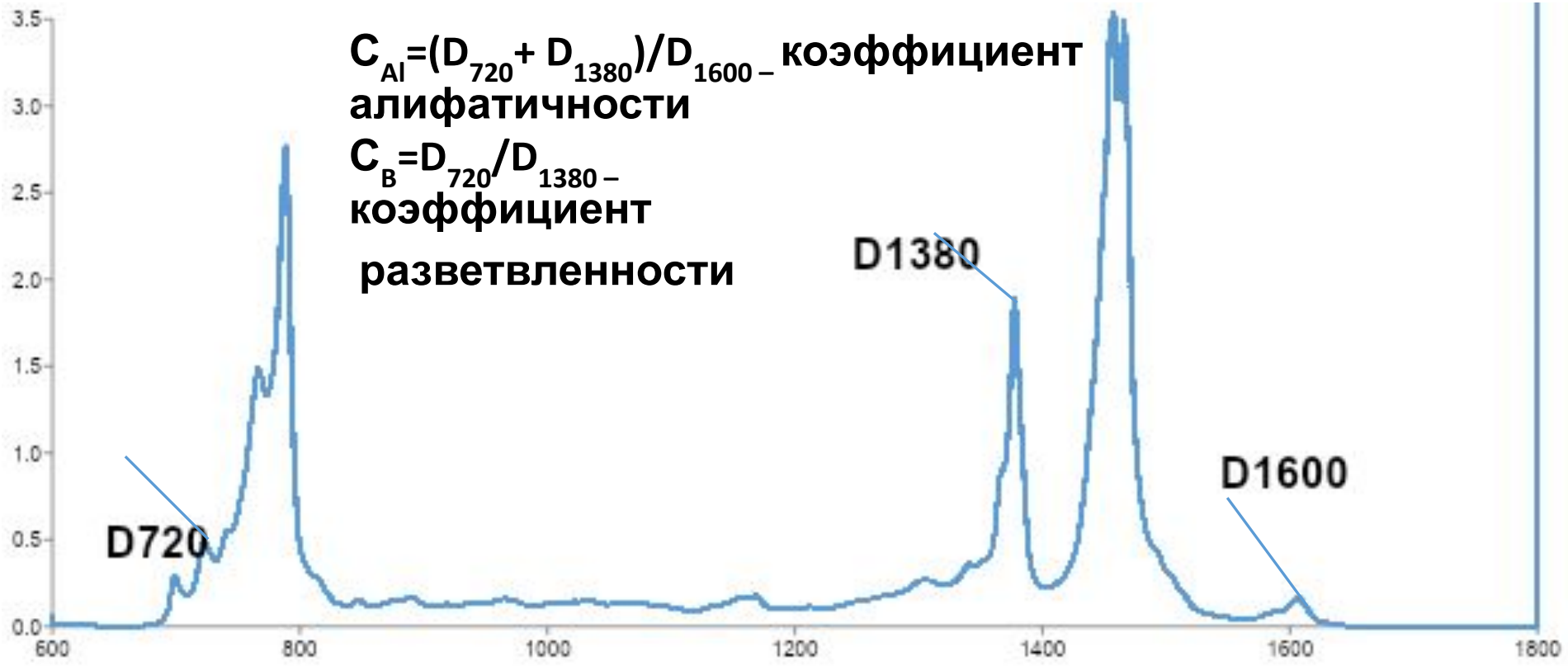
** Применимо для нефтей парафинового основания.

ИК-спектр дизельного топлива

$C_{Ar}=D_{1600}/D_{720}$ – коэффициент ароматичности

$C_{Al}=(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$ – коэффициент алифатичности

$C_{B}=D_{720}/D_{1380}$ – коэффициент разветвленности



Спектральные коэффициенты нефтей Волгоградской области

Нефти месторождений	$C_{ар}$	$C_{ал}$	$C_{р}$	$C_{870/1600}$	$C_{1464/1600}$
Кудиновское	0.65	6.04	2.93	0.87	9.14
Дудаченское	0.58	5.54	2.21	0.92	14.61
Северо-ключевское	0.74	7.28	4.42	0.73	10.72
Чухонастовское	0.66	9.17	5.01	0.81	13.87
Новочернушинское	1.28	5.59	6.16	0.45	8.93

$$Сар = \frac{D_{1600}}{D_{720}} -$$ коэффициент ароматичности

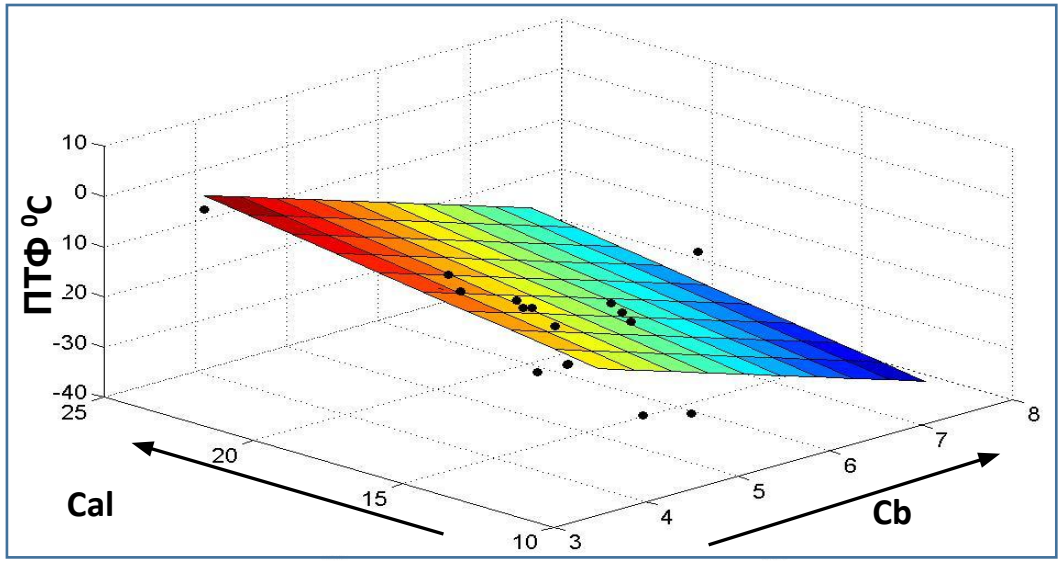
$$Сал = \frac{D_{720} + D_{1380}}{D_{1600}} -$$ коэффициент алифатичности

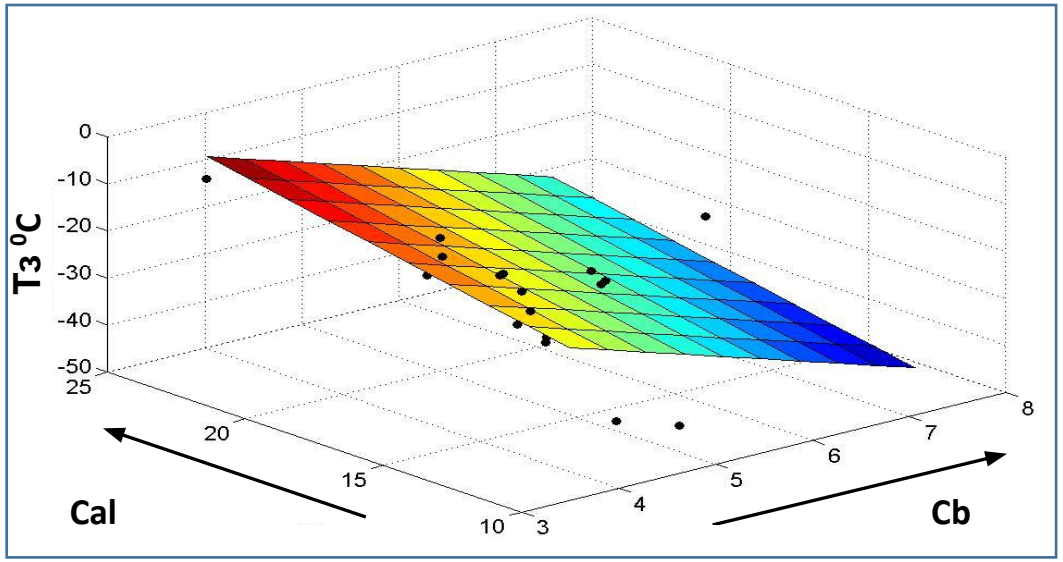
$$Ср = \frac{D_{1380}}{D_{720}} -$$ коэффициент разветвленности

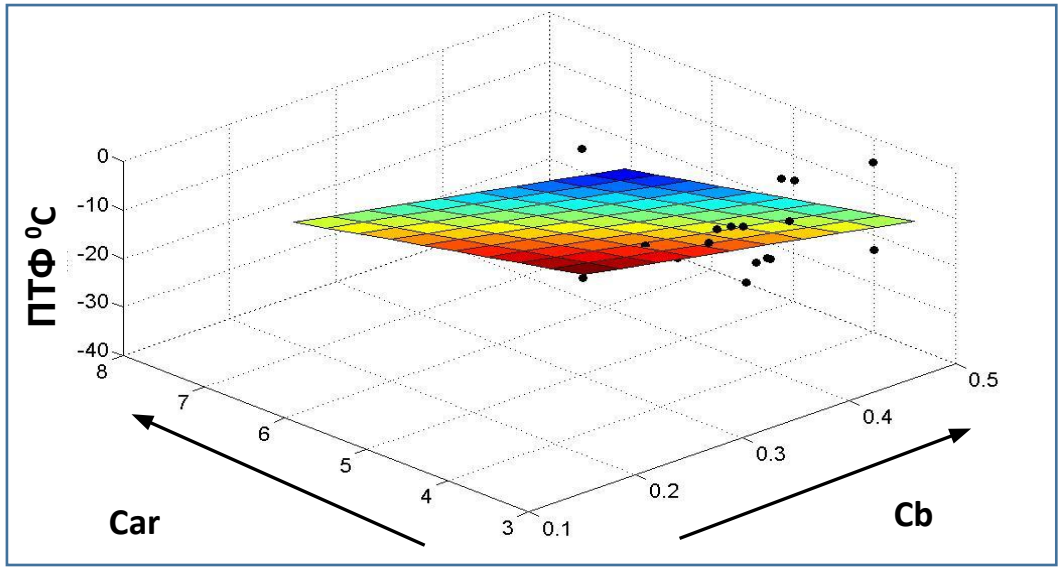
$C_o = D_{1710} / D_{1465}$ - коэффициент окисленности

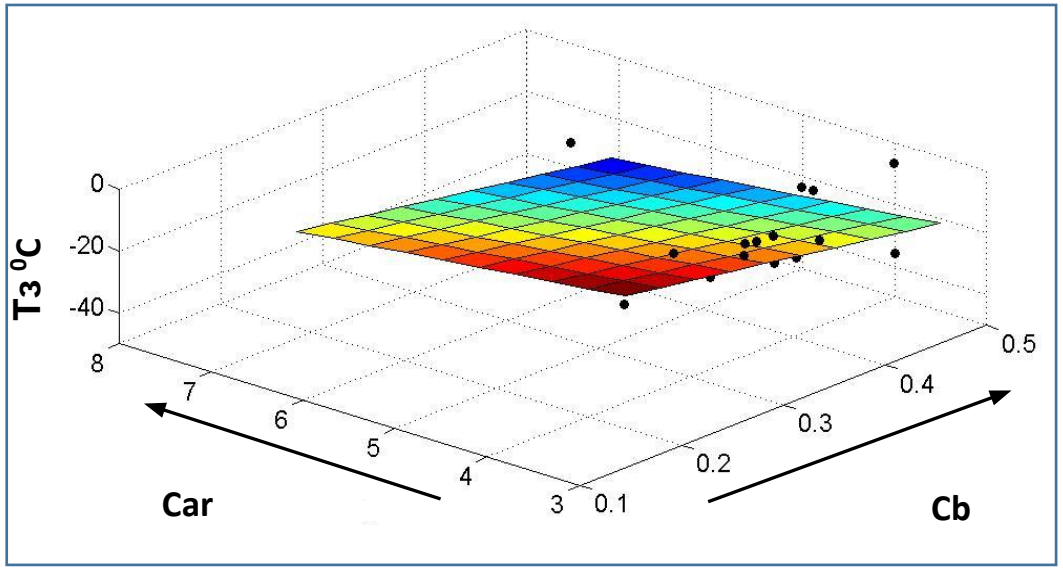
$C_s = D_{1030} / D_{1465}$ коэффициент осерненности

Корреляция между спектральными коэффициентами и низкотемпературными свойствами дизельных топлив

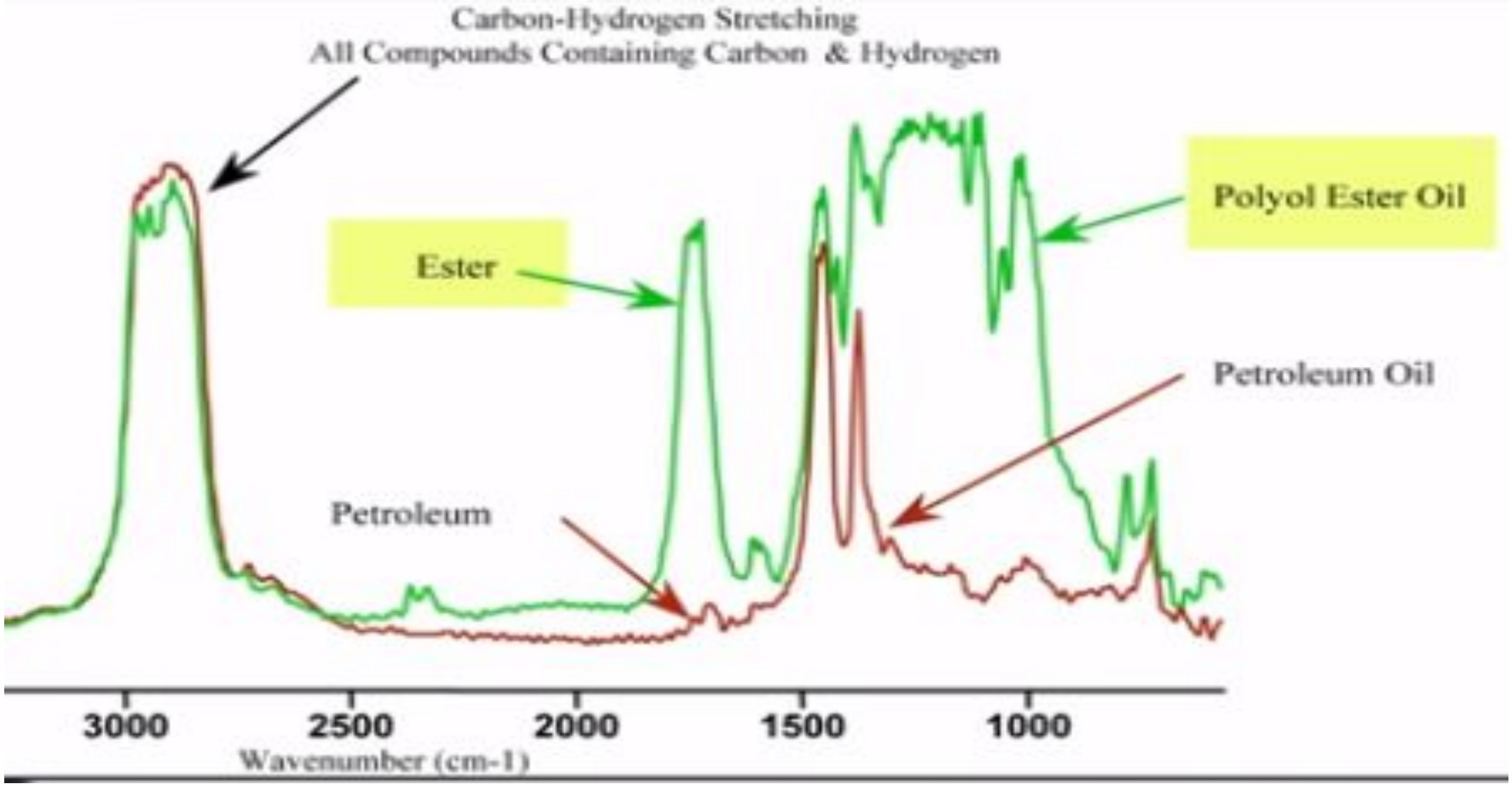




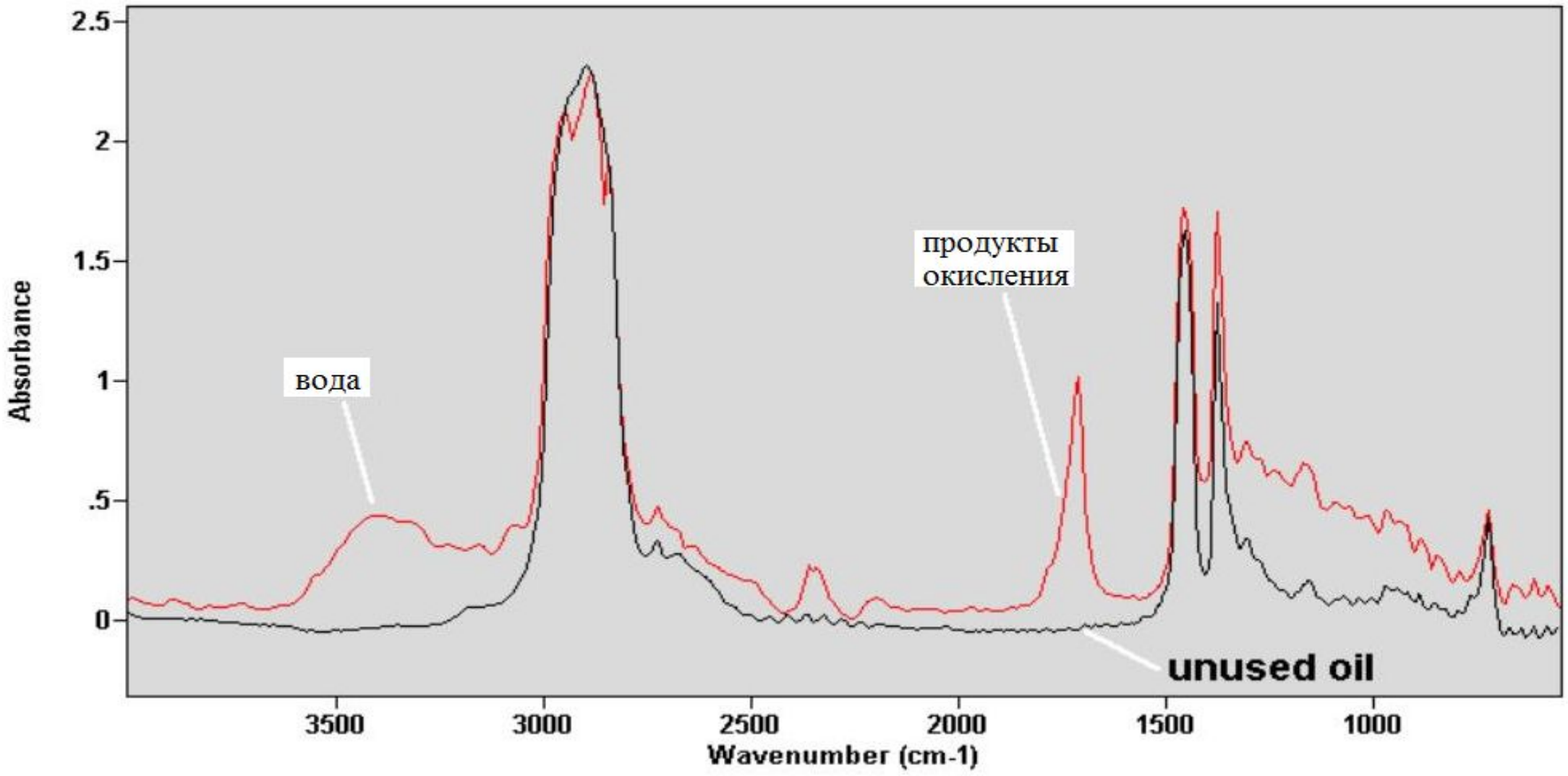




Анализ смазочных масел методом ИК-спектроскопии



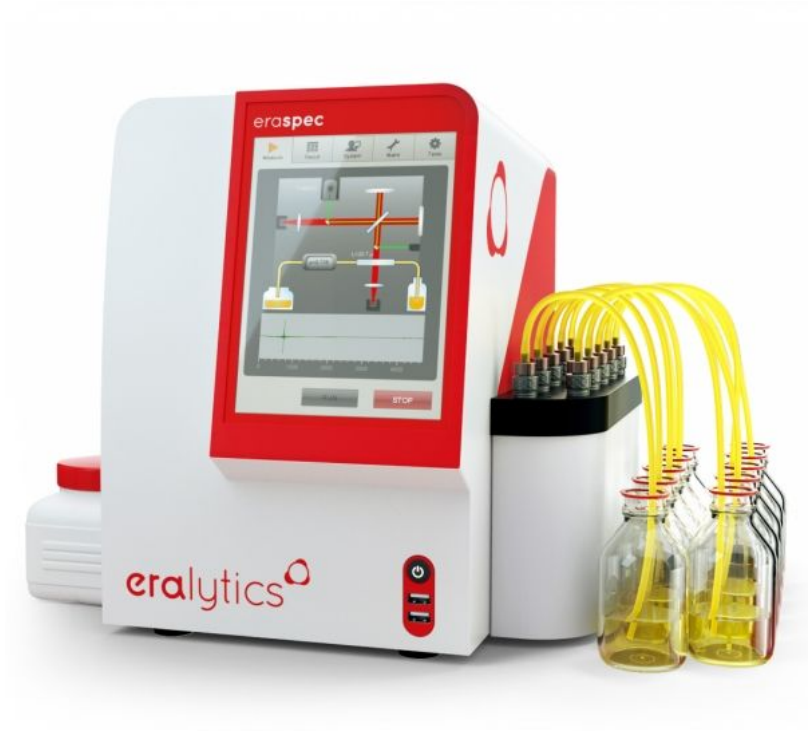
Определение степени окисленности минерального масла



Полосы поглощения основных типов присадок в маслах

Характеристические полосы поглощения для наиболее распространенных присадок, применяемых в моторных маслах*

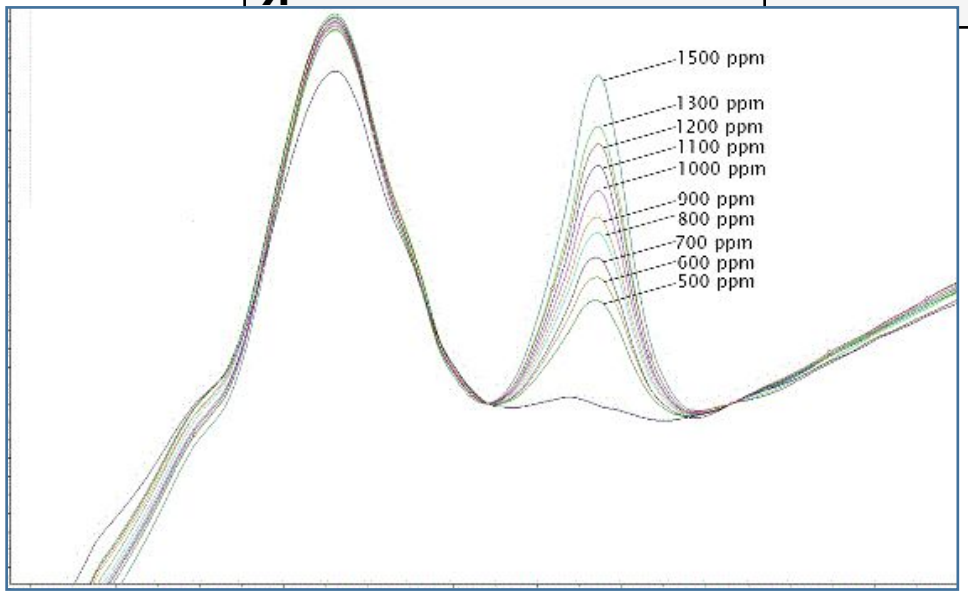
Присадка	Полоса поглощения, $см^{-1}$
антиокислительная присадка ДФ-1	1006
антиокислительная присадка Ионол	3631
депрессорная присадка ПМА «Д»	1731
моюще-диспергирующая присадка Детерсол-140	1504
моюще-диспергирующая присадка ВНИИ НП-714	1305
моюще-диспергирующая присадка КНД	1064



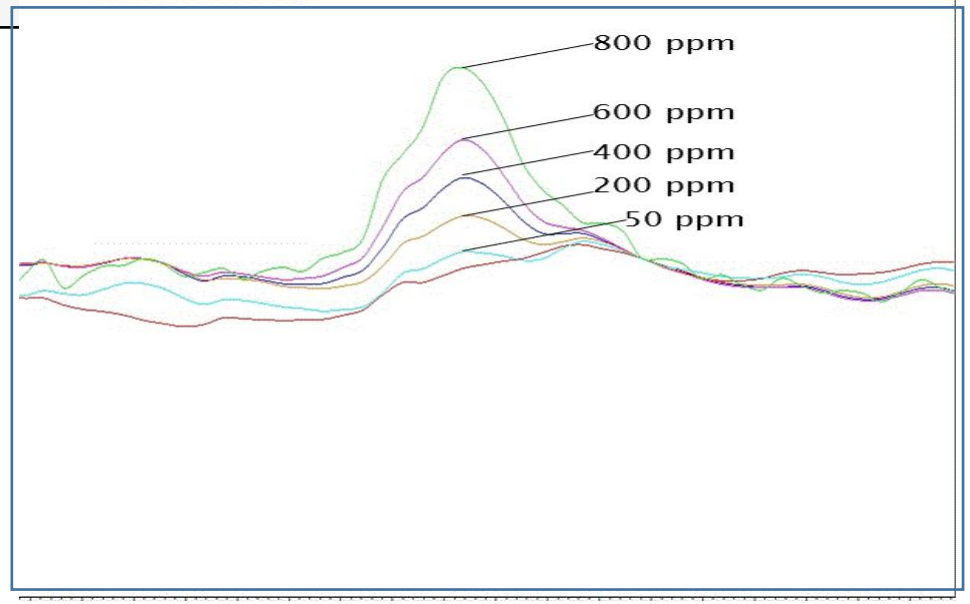
*Марталов А. С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №12. С. 39–40

Определение содержания присадок в дизельном топливе

Присадка	Пакет	Частота, характеристической полосы cm^{-1}
депрессорная	Keroflux 6180	1741-1741.5
противоизносная	Dodilube 4940	1710
цетаноповышающая	2-этилгексилнитрат	1563

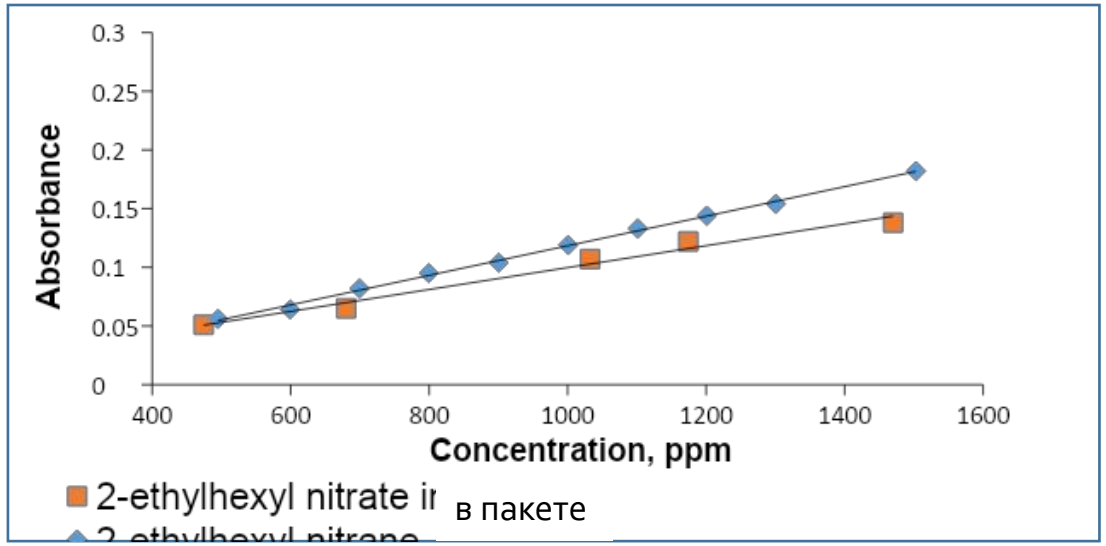


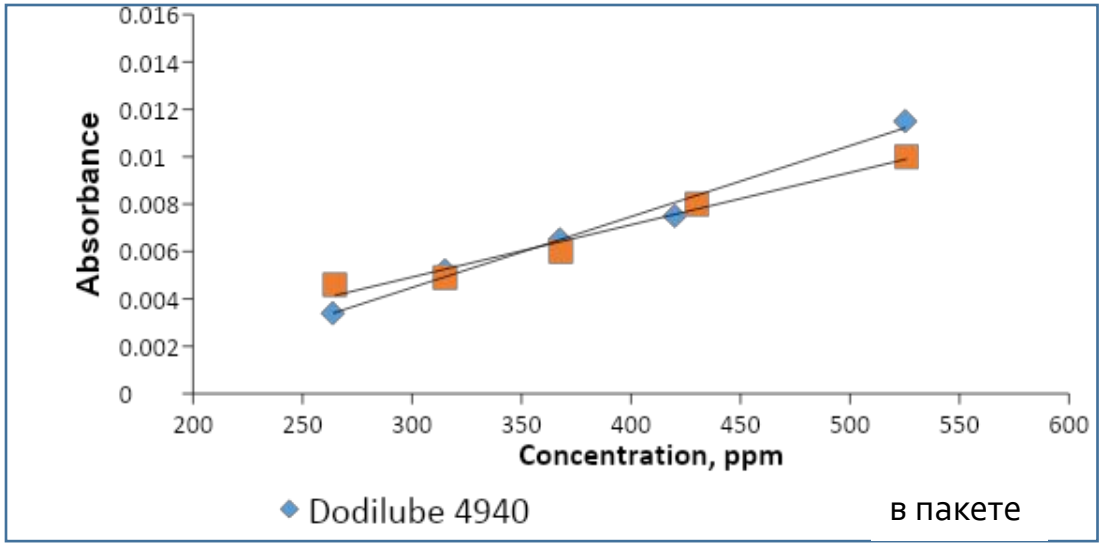
2-этилгексилнитрат

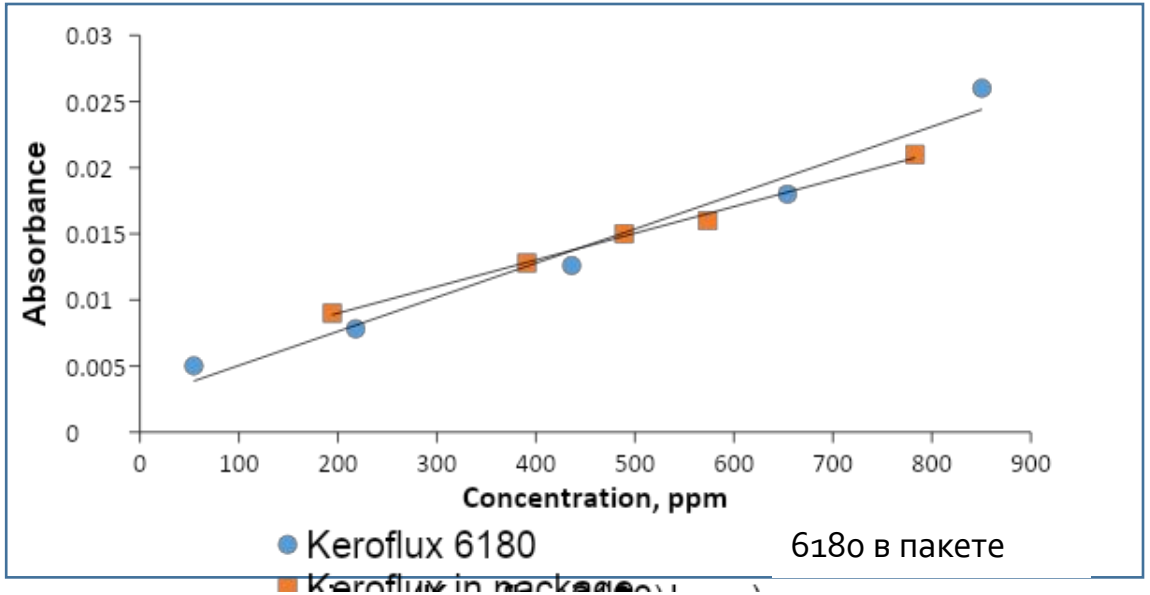


Keroflux 6180

Определение содержания присадок в дизельном топливе







Бензол в бензине: **ГОСТ Р 51930-2002** «Бензины автомобильные и авиационные. Определение бензола методом инфракрасной спектроскопии»

*Рассчитывают объемную долю бензола в бензине в процентах, используя калибровочную кривую,
построенную на основании определения 3-х значений поглощения в
1 - в точке максимального поглощения 673 $см^{-1}$, соответствующей полосе бензола;
2 - в точке максимального поглощения 460 $см^{-1}$, соответствующей полосе толуола и
3 - при 500 $см^{-1}$ соответствующей положению базовой линии.

ASTM D6277 - 07(2012) «Методы испытаний для определения содержания бензола в топливе для двигателей внутреннего сгорания, использующие инфракрасную спектроскопию в средней области спектра»

EH 238:1996/A1:2003 «Жидкие нефтепродукты. Карбюраторное топливо. Определение содержания бензола методом инфракрасной спектрометрии»

Дизельное топливо:
ГОСТ Р ЕН 14078-2010 «Нефтепродукты жидкие. Определение метиловых эфиров жирных кислот (FAME) в средних дистиллятах методом инфракрасной спектроскопии»

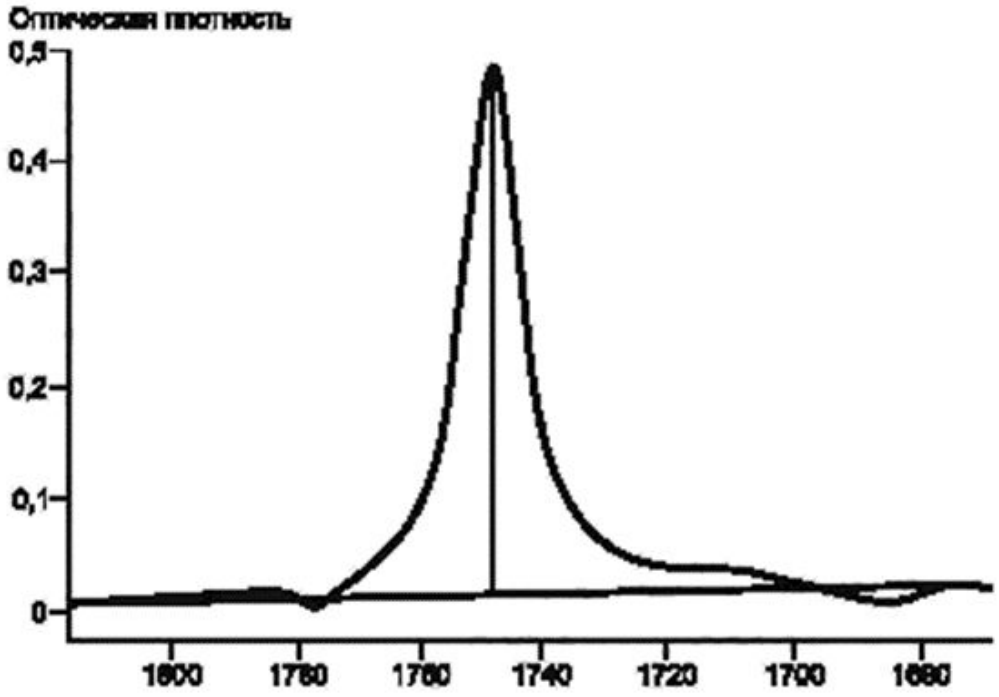
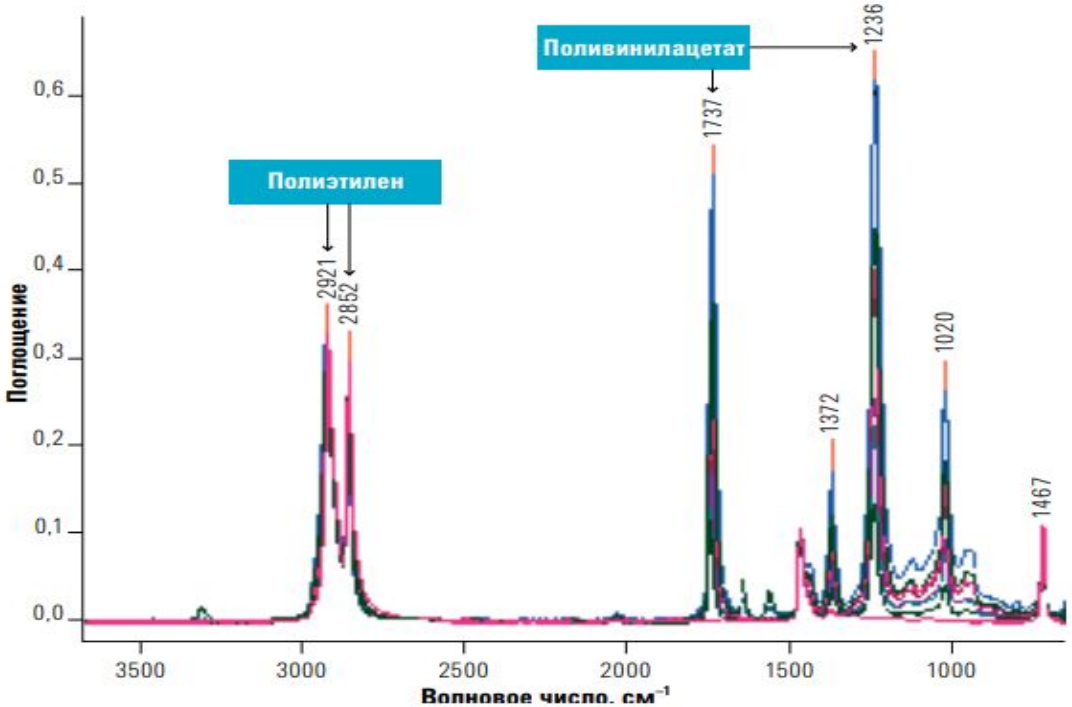


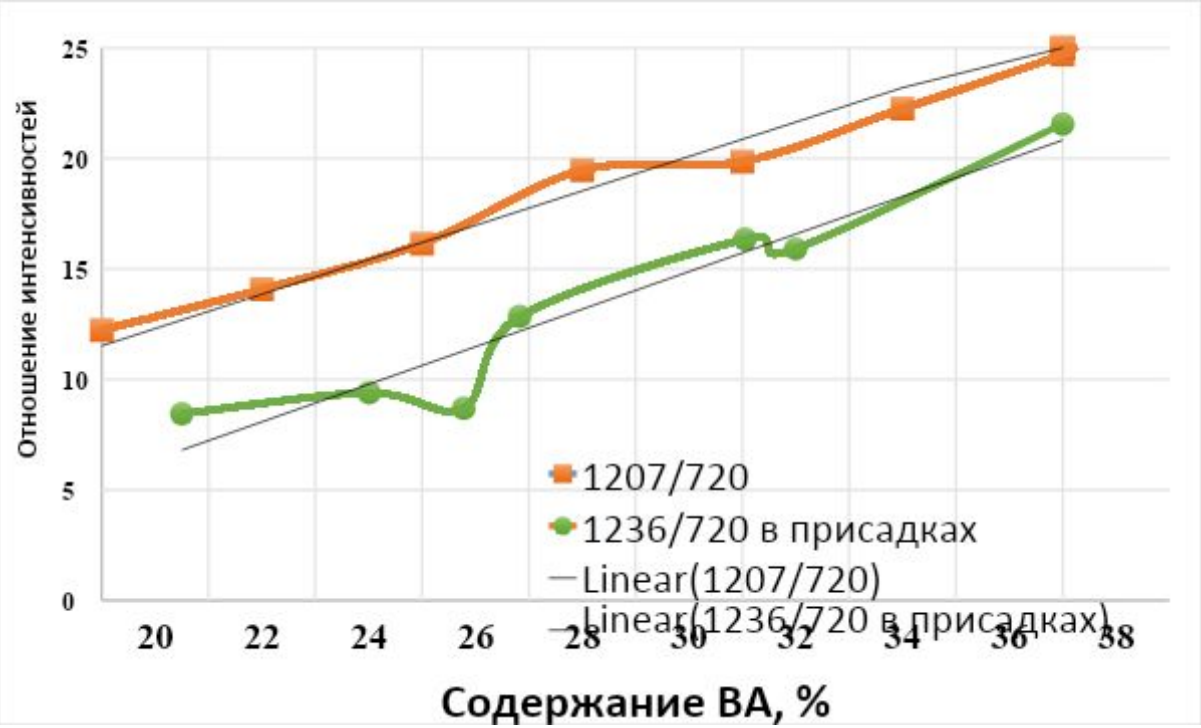
Рисунок 1 — Типичный спектр для FAME в дизельном топливе, разбавленном циклогексаном (длина оптического пути — 0,5 мм, концентрация — 44 г/дм^3 после разбавления 1:10 по объему)

Диапазон измеряемых концентраций от 1,7% об. до 22,7% об.

Измеряют оптическую плотность на максимуме полосы поглощения для сложных эфиров при 1745±5 см$^{-1}$

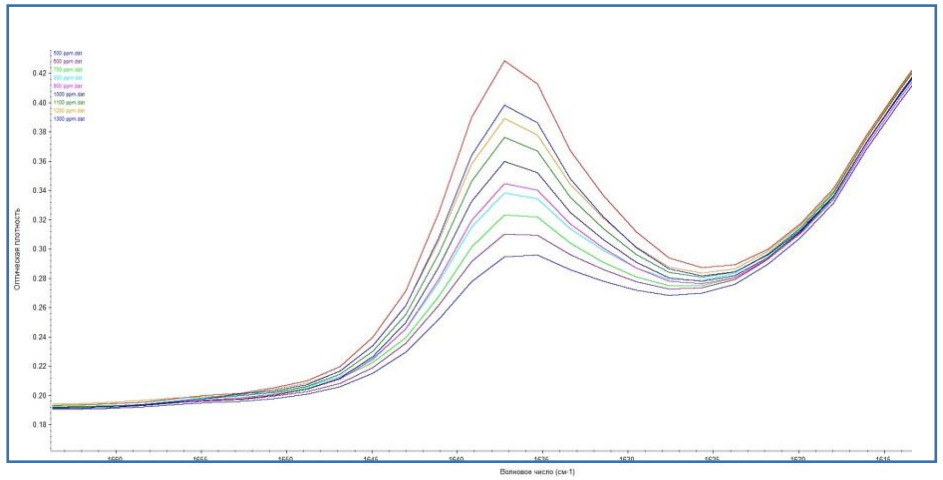
Определение содержания винилацетантных звеньев в сополимере этилена с винилацетатом

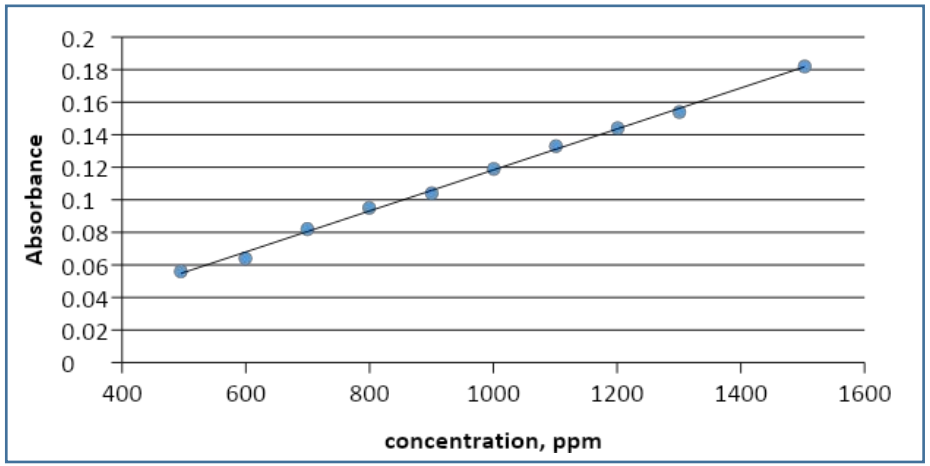




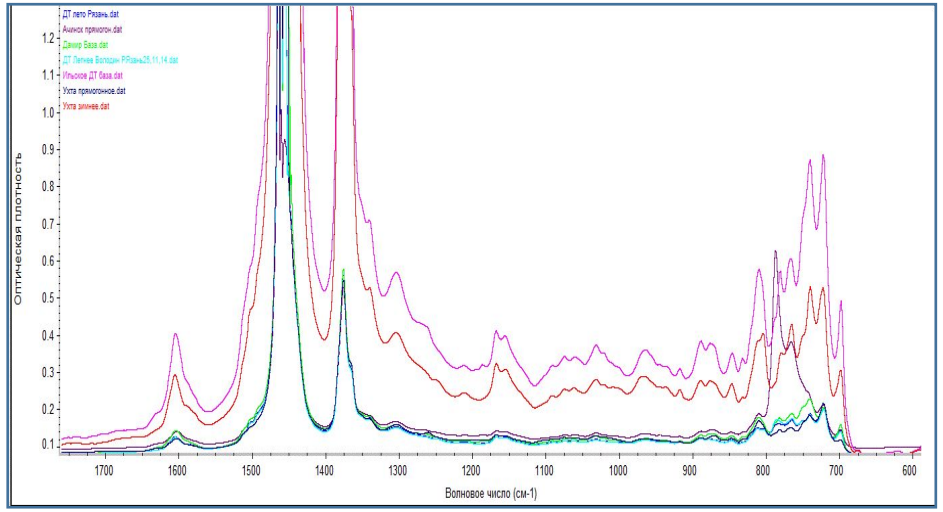
Калибровка в ИК-спектроскопии

По одной частоте

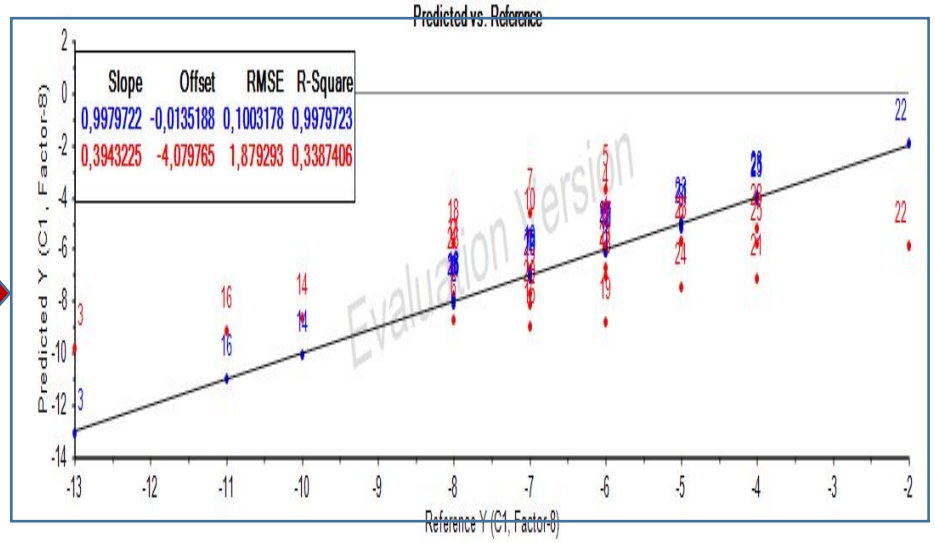




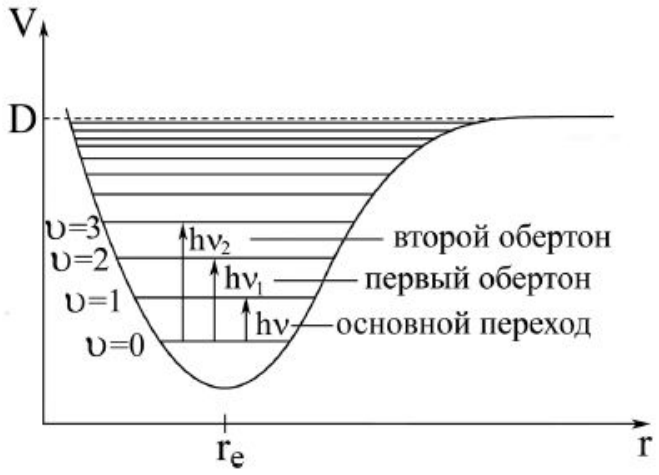
По участку спектра

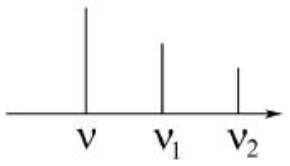


Многомерная калибровка

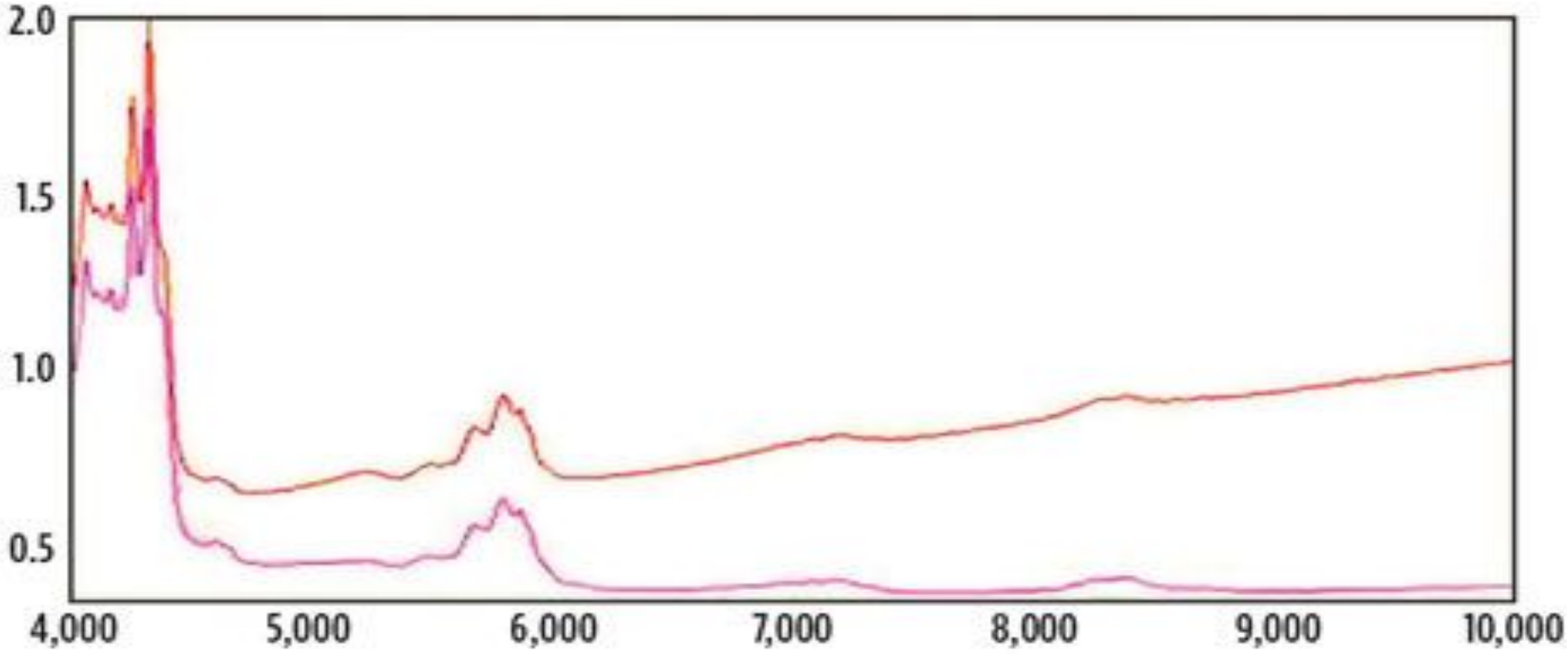


ИК-диапазон 0,74 мкм - 1 мм		
Длинноволновая область (дальняя ИК-, FIR)	**Средняя (MIR) область**	**Коротковолновая область (ближняя ИК-, NIR)**
40 мкм —1 мм 400 — 20 $см^{-1}$	2 мкм — 40 мкм 4000 — 400 $см^{-1}$	0.76 — 2 мкм 25000 — 4000 $см^{-1}$
Связи Х-Металл Вращательные переходы	Основные частоты, область «отпечатков пальцев»	Обертона, составные частоты основных колебаний, водородная связь

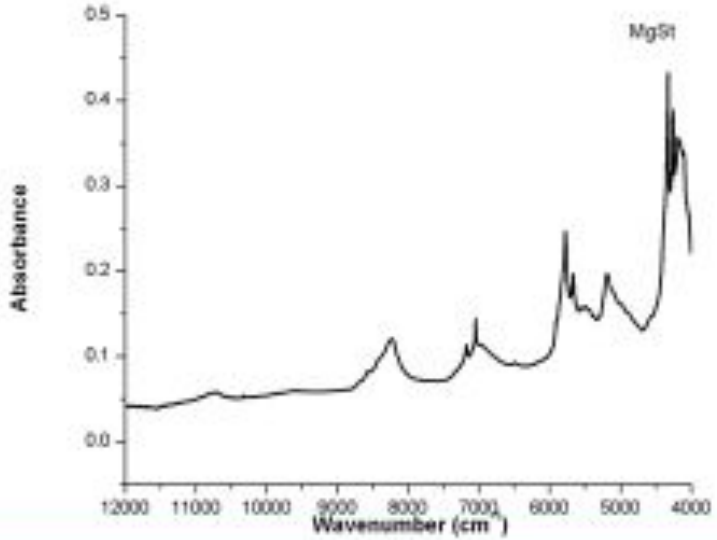




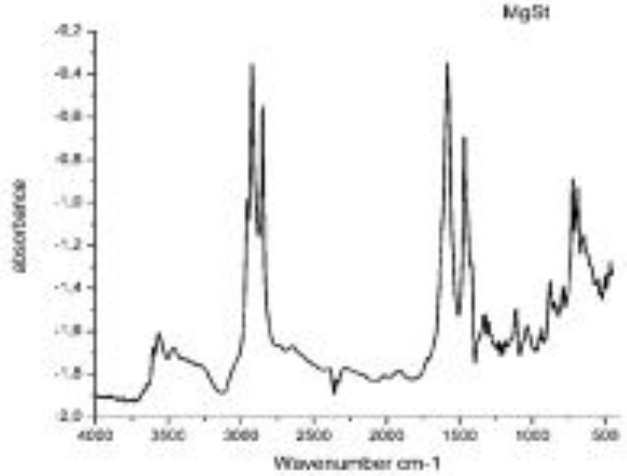
Различия в спектроскопии ближней и средней ИК-области



в ближнем ИК-диапазоне проявляются **вторичные колебания**.
Для большинства органических функциональных групп полосы основных колебаний наблюдаются в средней ИК-области, а в ближней проявляются преимущественно **обертоны** и составные частоты колебаний **C-H, C=O, O-H, S-H-групп**.



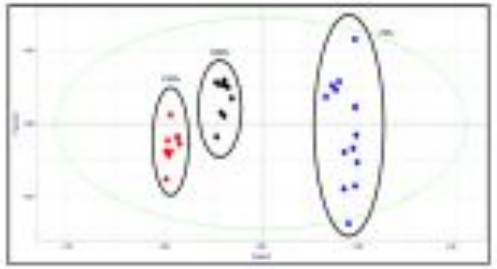
Для большинства материалов в БИК-диапазоне сравнительно низкий коэффициент поглощения



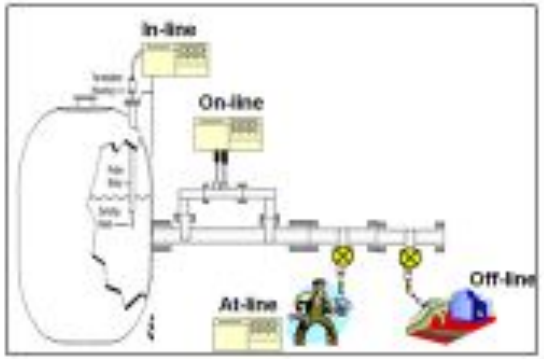
- Оптическое волокно

- Мощность компьютеров

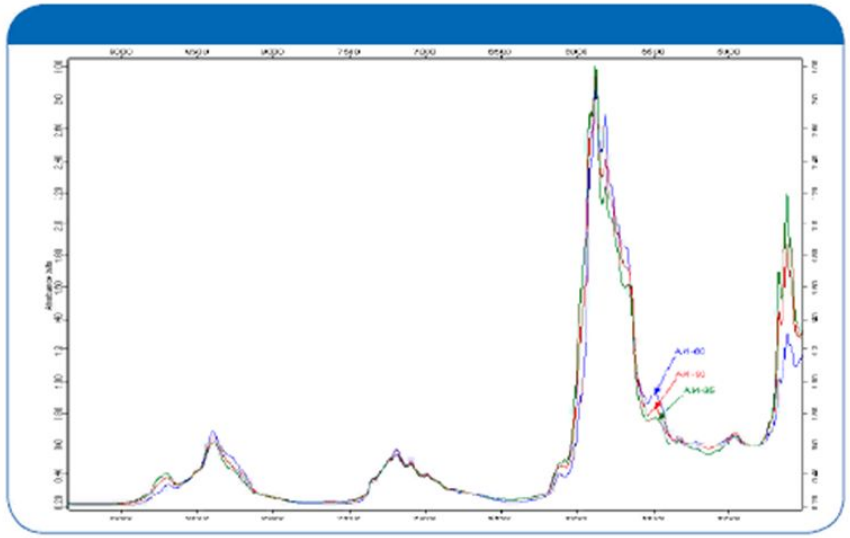
- Хемометрические методы



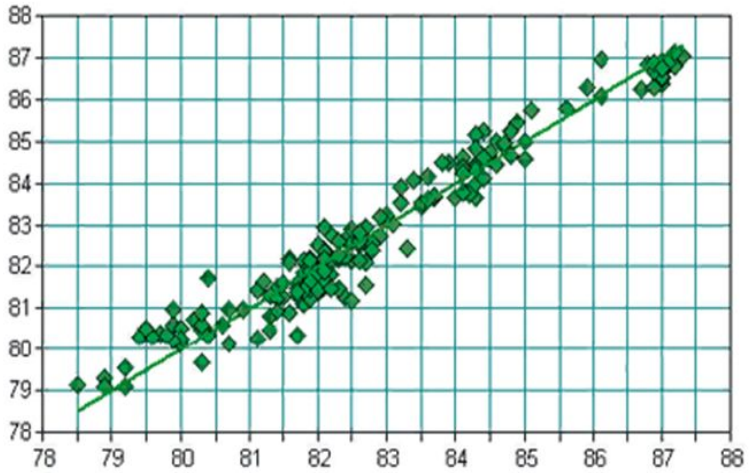
- Повышенный интерес



Построение калибровочных моделей с помощью методов многомерного анализа данных



+



Градуировочная модель, позволяющая определять:

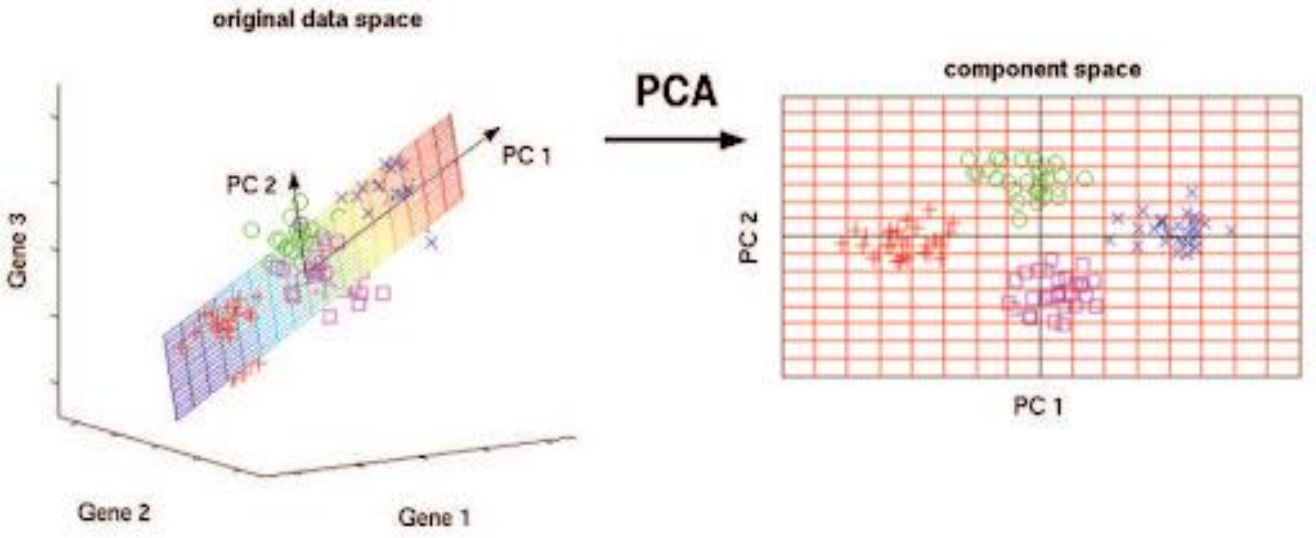
- октановые числа,
- содержание бензола,
- содержание олефинов,
- содержание ароматических соединений,
- содержание МТБЭ, ЭТБЭ,
- фракционный состав,
- ДНП,
- плотность и др.

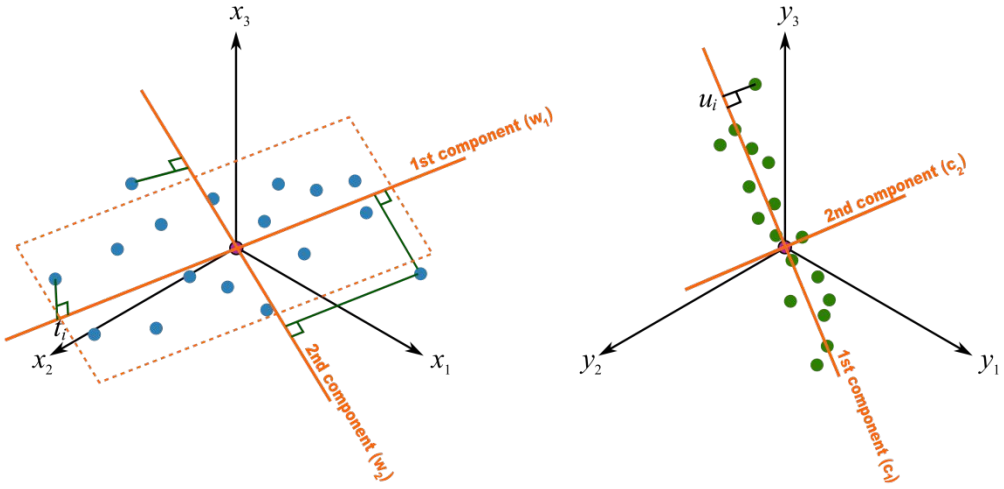
ИК-спектры + референтные данные
(не менее 40 образцов)

Хемометрические методы анализа многомерных данных:
множественная линейная регрессия (MLR),
регрессия на главные компоненты (PCR),
линейная регрессия дробных наименьших квадратов (PLS);
полиномиальная регрессия дробных наименьших квадратов (Poly-PLS),
сплайн регрессия дробных наименьших квадратов (Spline-PLS);
искусственные нейронные сети (ANN)

https://www.chemometrics.ru/ru/

Методы главных компонент и метод регрессии на латентные переменные (метод частных наименьших квадратов)

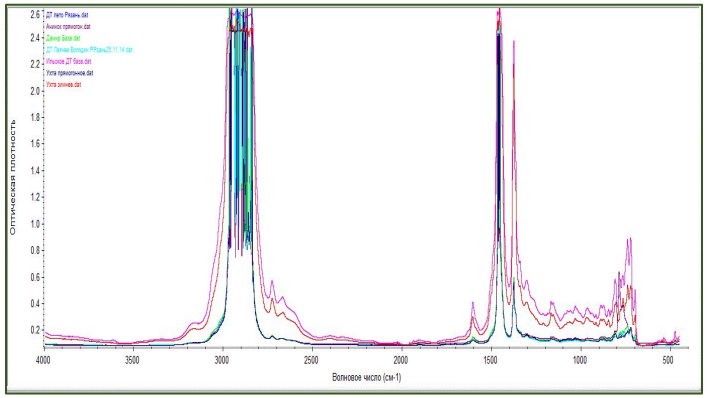




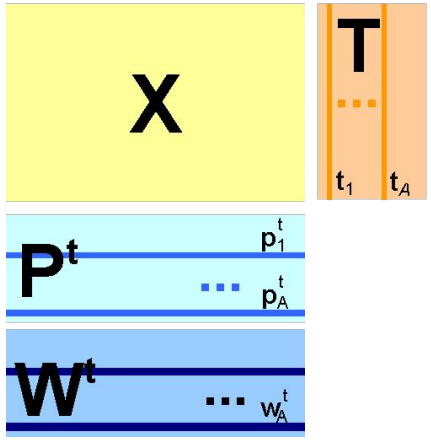
Происходит переход от большого количества переменных к новому представлению, размерность которого значительно меньше. При этом ничего не выбрасывается – все переменные учитываются. В то же время несущественная часть данных отделяется, превращается в шум. Найденные главные компоненты и дают искомые скрытые переменные, управляющие устройством данных

Метод ПЛС можно представить, как два одновременных анализа методом главных компонент для матрицы предикторов X и для матрицы откликов Y.

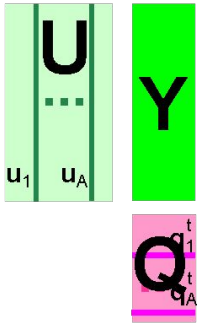
Построение калибровочной модели. Основные шаги



ИК-спектры

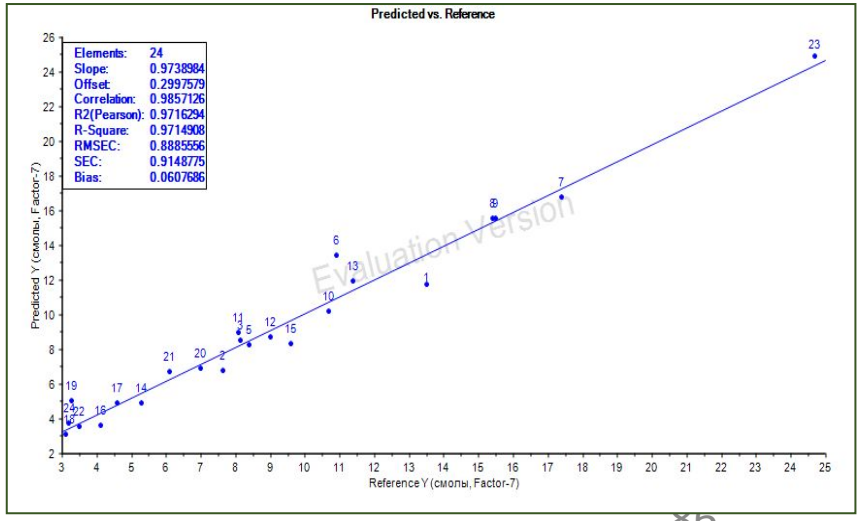


ИК-спектры

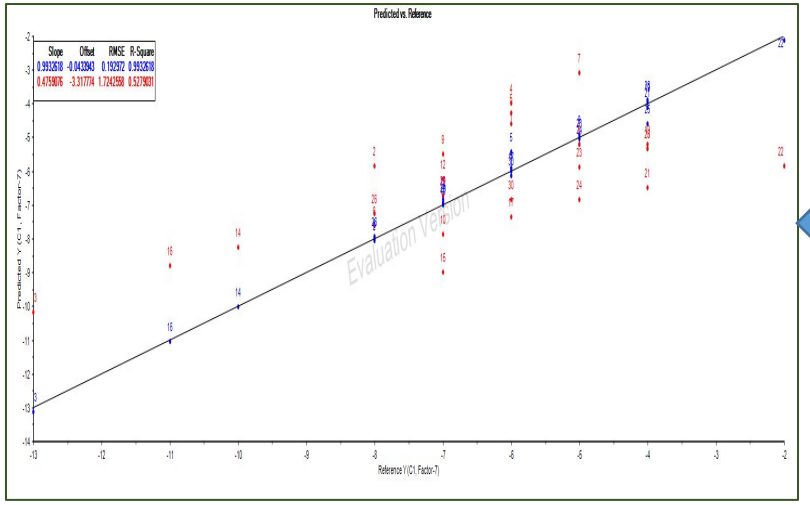


Референтные данные

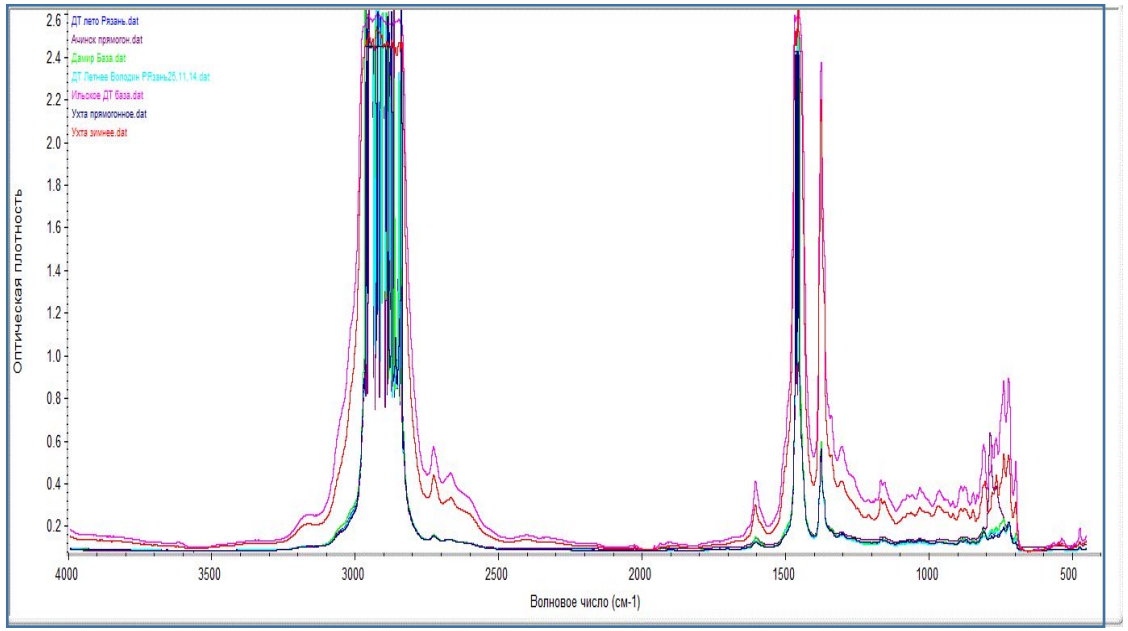
Калибровка (только тестовый набор)



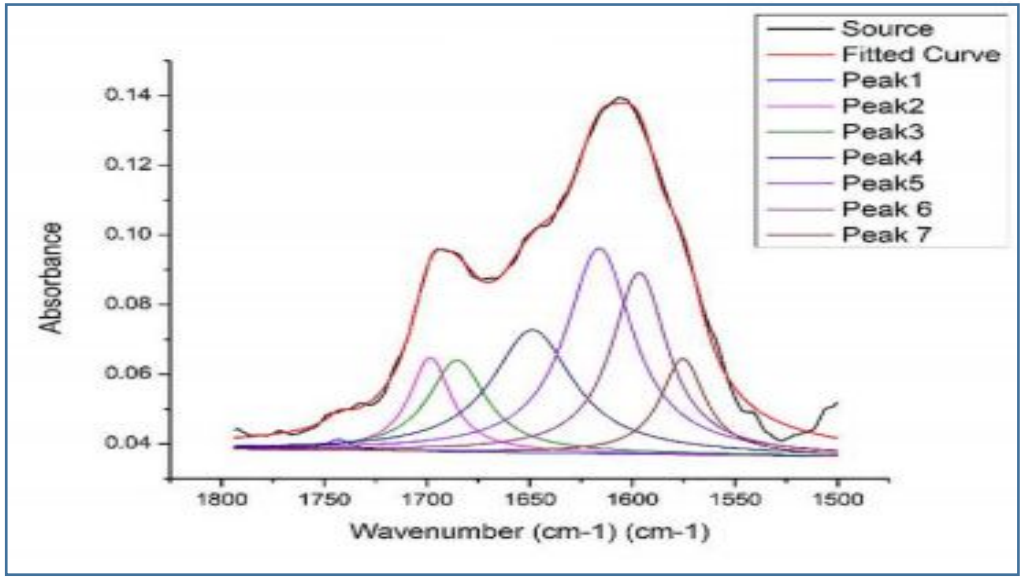
Проверка (тестовый набор)



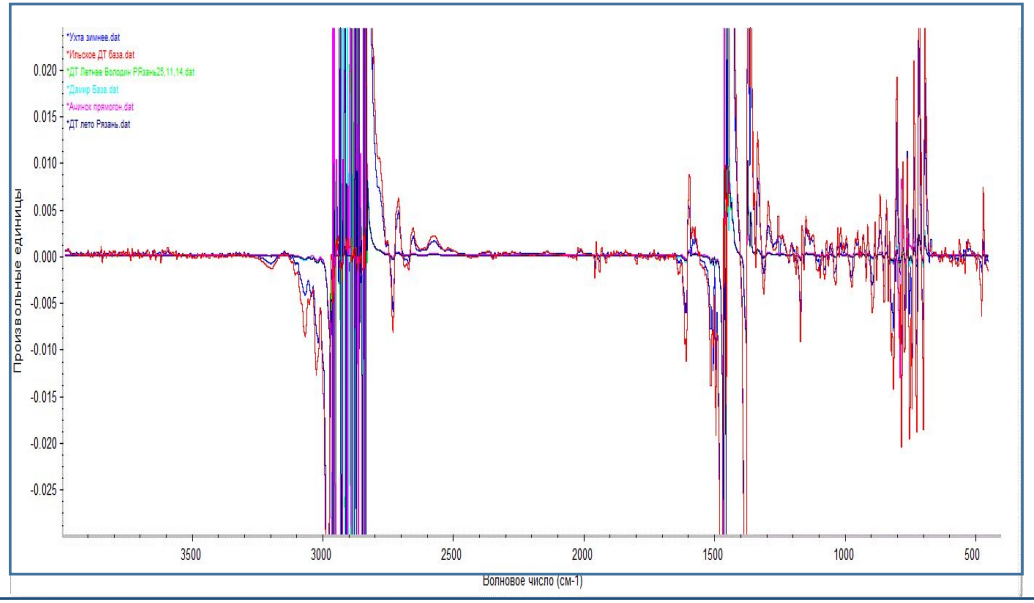
Подготовка данных ИК-спектроскопии для калибровки



ИК-спектры дизельных топлив

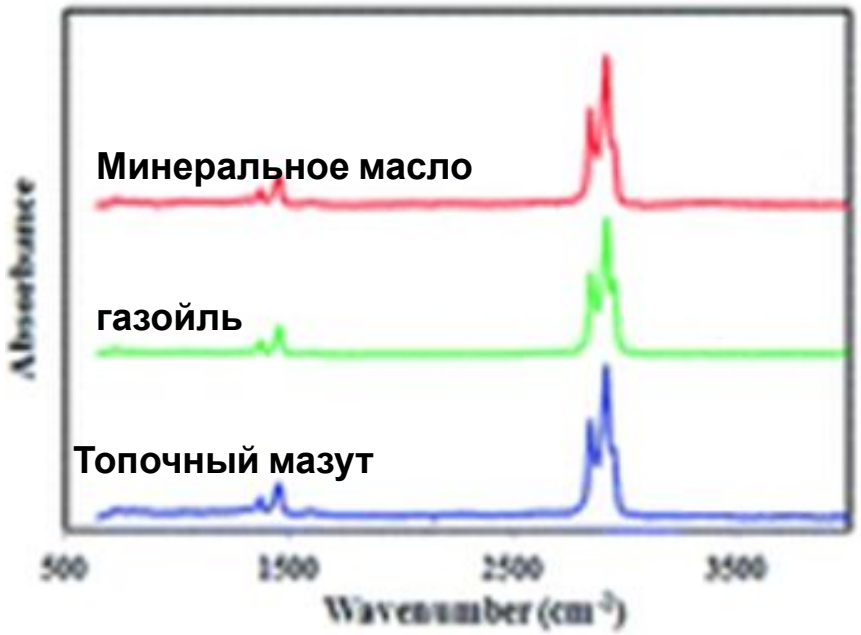


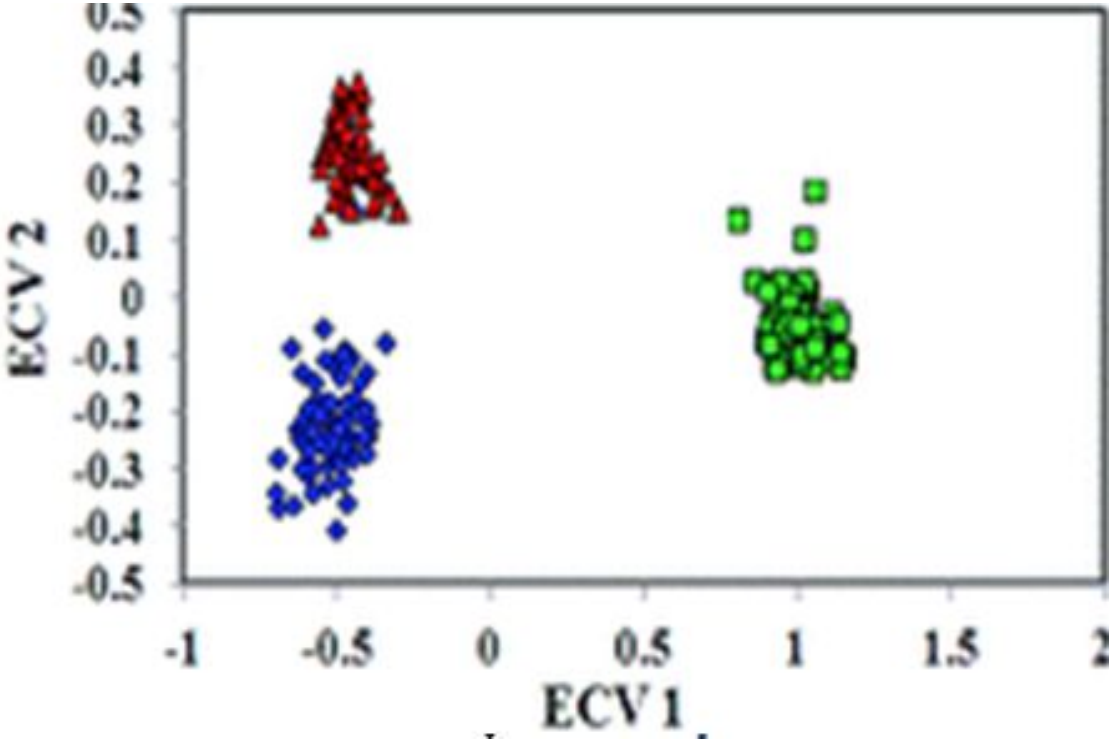
деконволюция



Первая производная ИК-спектров

Задачи, связанные с кластернизацией (метод PCA)

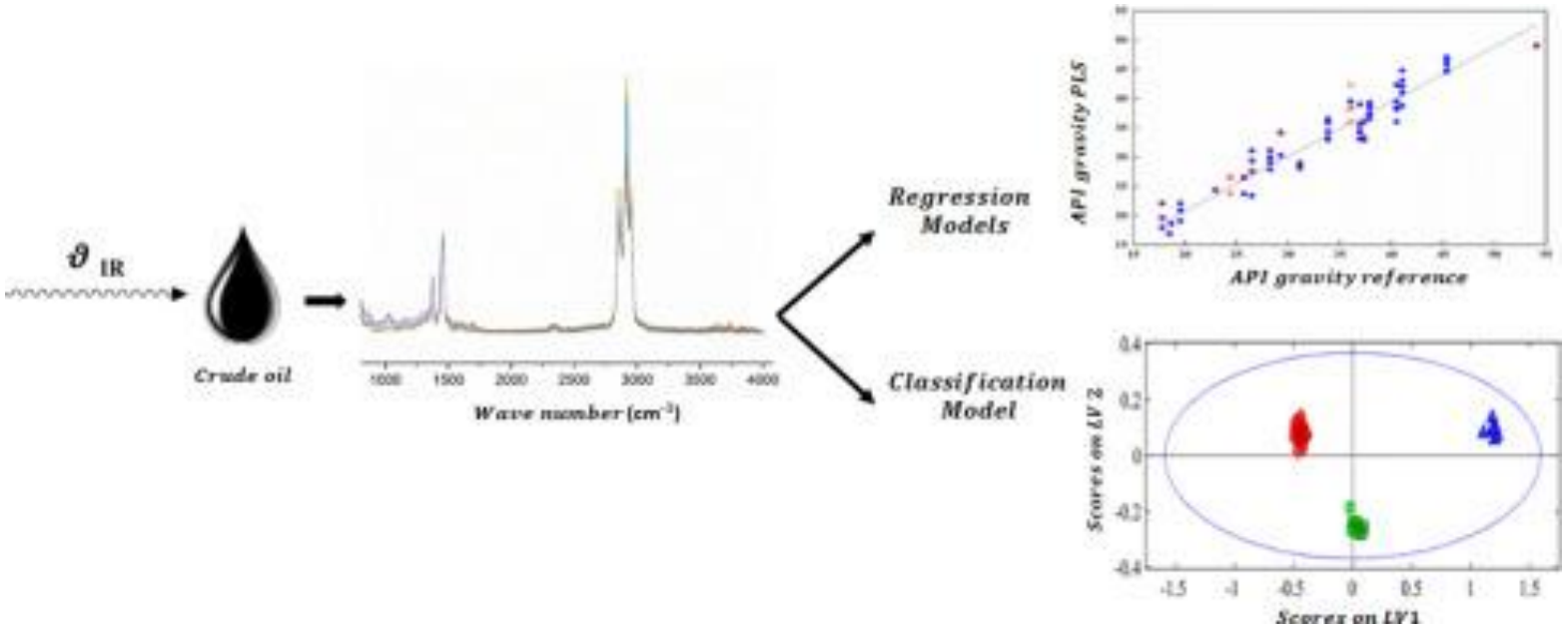




Yousefinejad S., Aalizadeh L., Honarasa F. Application of ATR-FTIR spectroscopy and chemometrics for the discrimination of furnace oil, gas oil and mazut oil //Analytical Methods. – 2016. – Т. 8. – №. 23. – С. 4640-4647.

Некоторые задачи, решаемые с помощью регрессионных методов (метод PLS)

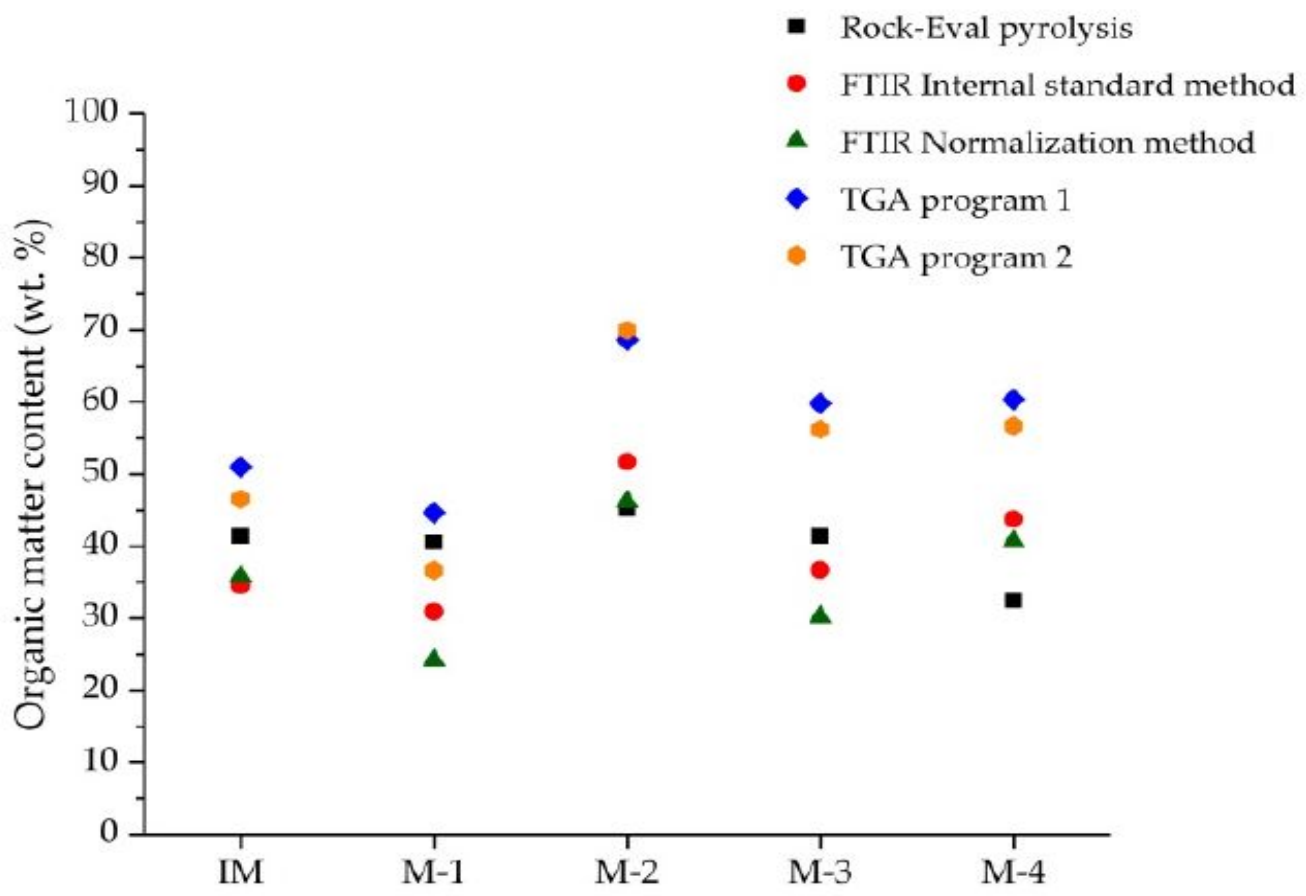
Определение плотности нефтей и классификация



Mohammadi M. et al. Rapid determination and classification of crude oils by ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – Т. 232. – С. 118157.

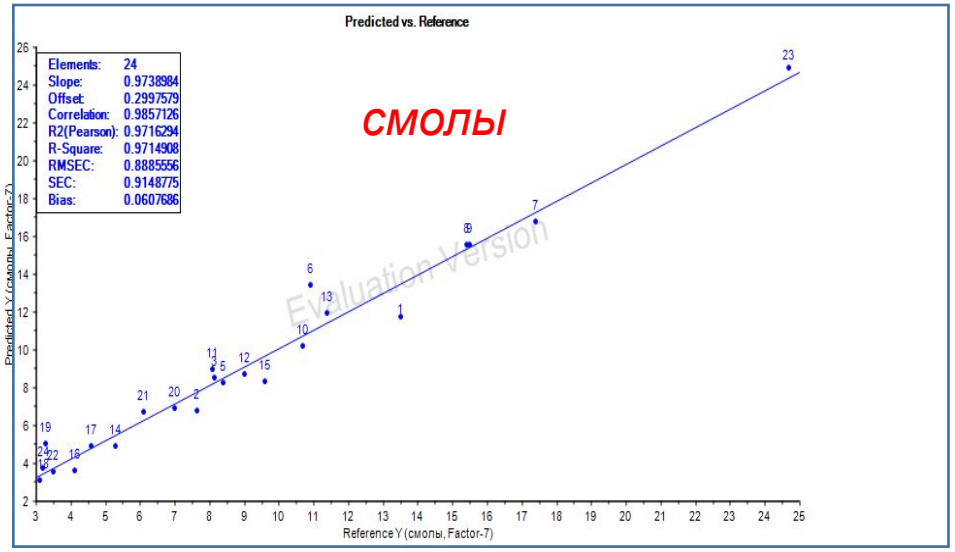
Некоторые задачи, решаемые с помощью регрессионных методов (метод PLS)

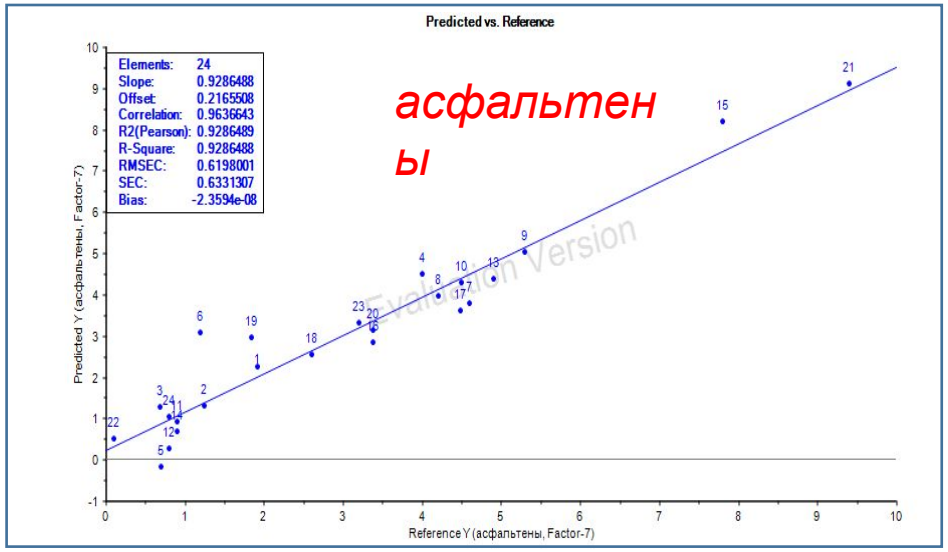
Определение содержания органического вещества в образцах керогена

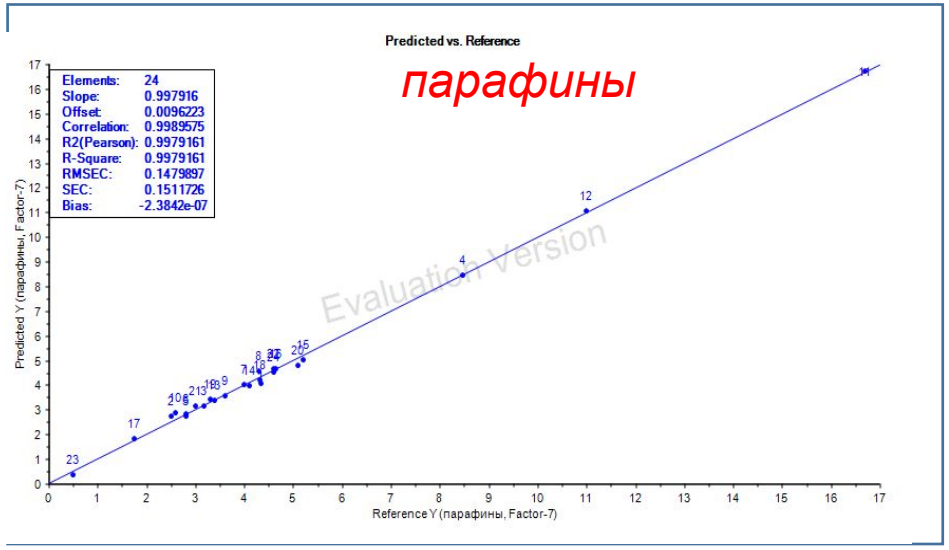


Tanykova N. et al. Study of organic matter of unconventional reservoirs by IR Spectroscopy and IR microscopy //Geosciences. – 2021. – Т. 11. – №. 7. – С. 277.

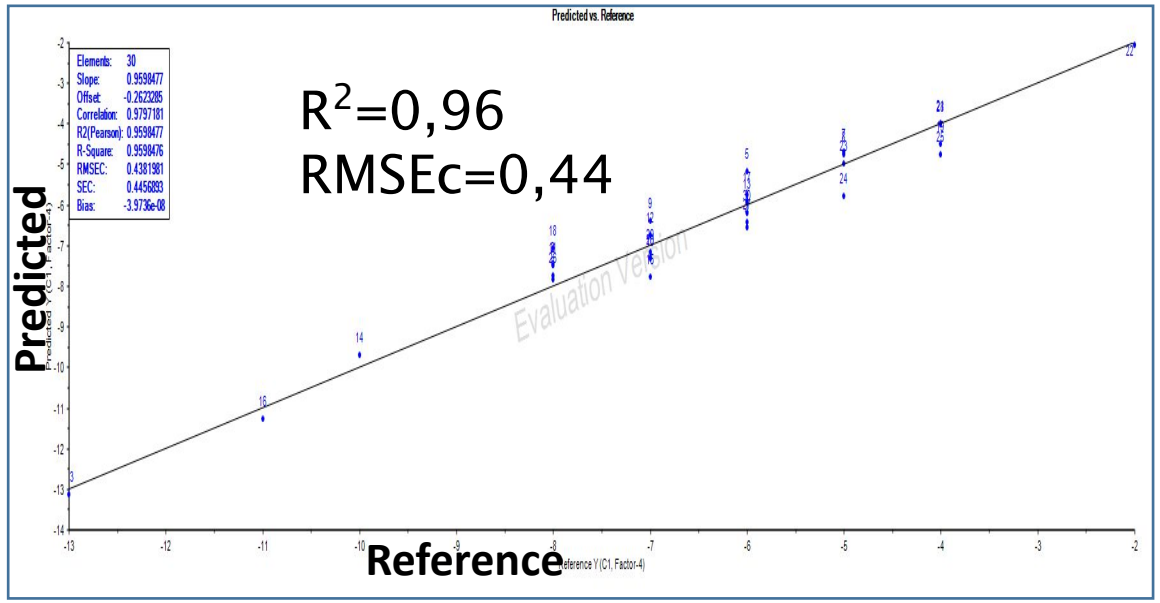
SARA анализ нефтей (метод PLS)



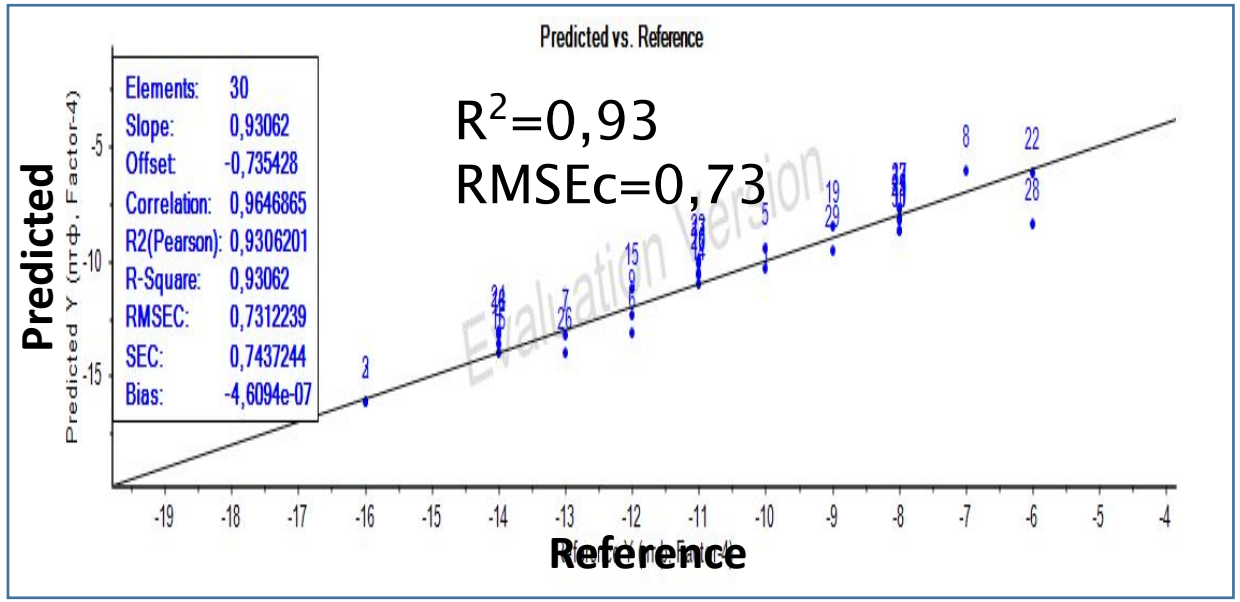




Калибровочные модели для определения ПТФ и температуры застывания дизельного топлива



Калибровочная модель ПТФ



Калибровочная модель Тз

Характеристики моделей ПТФ и Тз

№	характеристика	ПТФ	Тз
1	Стандартная среднеквадратичная ошибка калибровки (RMSEc)	0,19	0,27
2	Стандартная среднеквадратичная ошибка перекрестной проверки (RMSEv)	1,72	3,09
3	Стандартная среднеквадратичная ошибка проверки на тестовом наборе (RMSEv)	1,80	0,92
3	Коэффициент корреляции (R^2)	0,99	0,99
5	Интервал калибровки, $см^{-1}$	2750-3100	2750-3100

Спасибо за внимание!