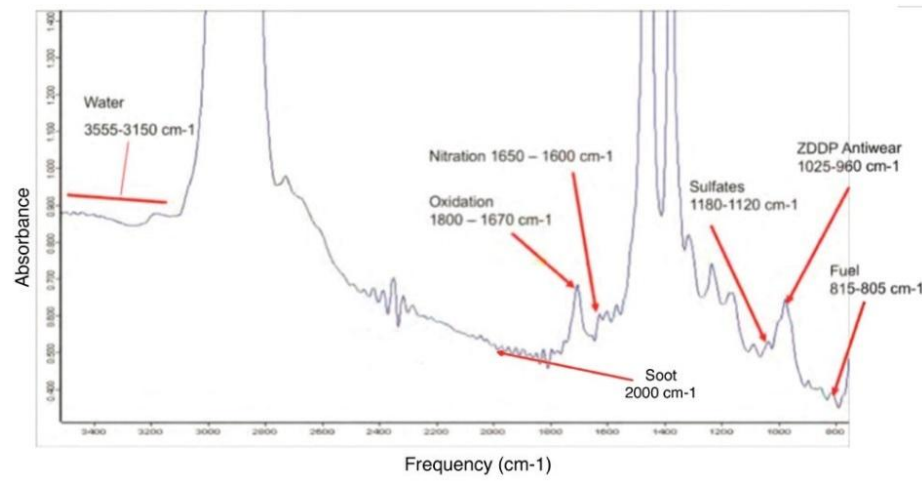


ИК-спектроскопия часть 1

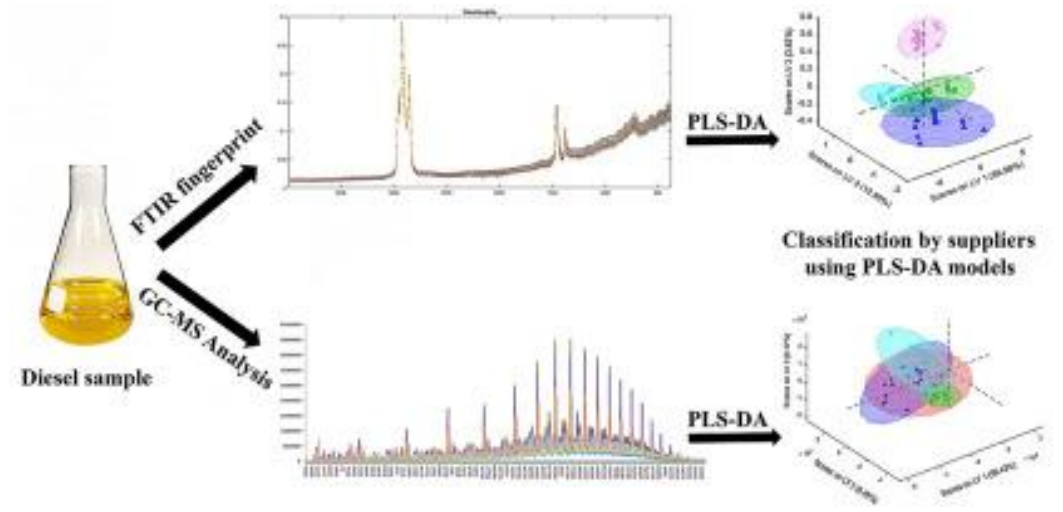
Идентификация структуры



Анализы в полевых условиях



Экспресс - метод

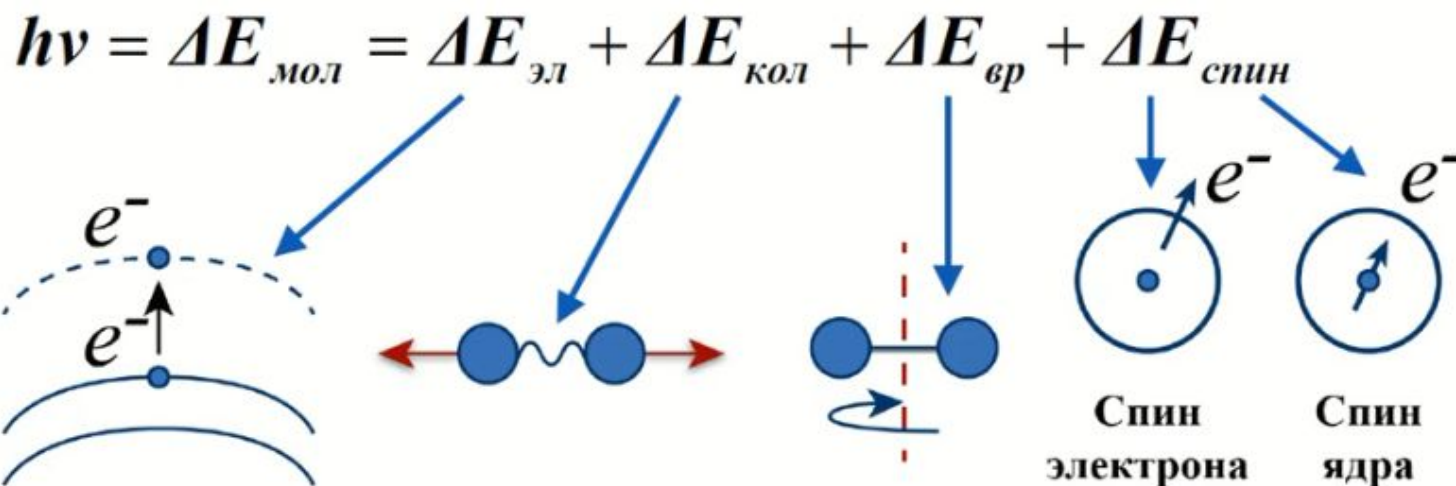
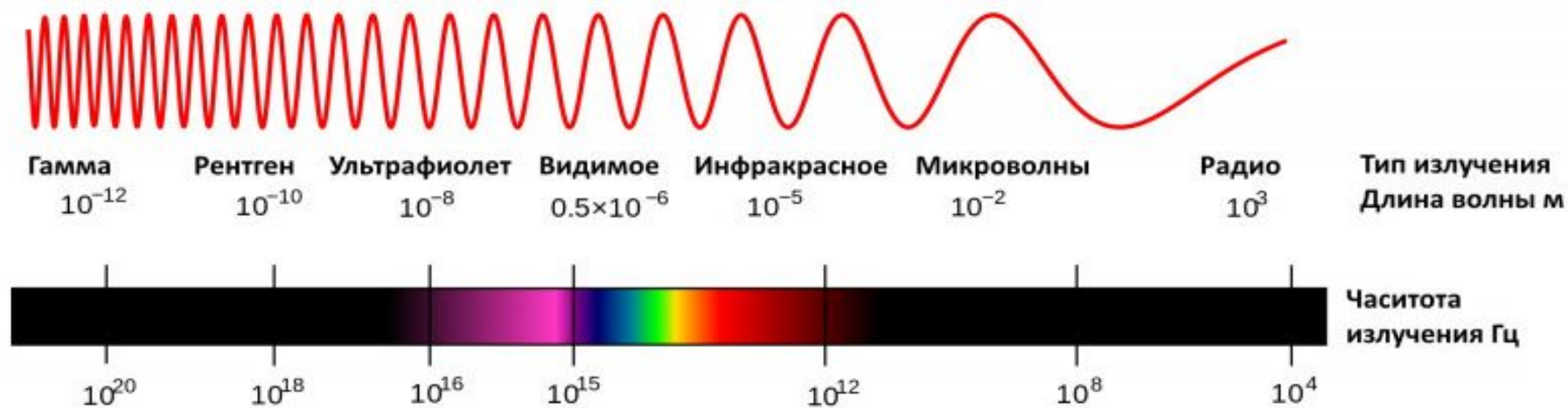


Подходит для любых веществ



Электромагнитный спектр

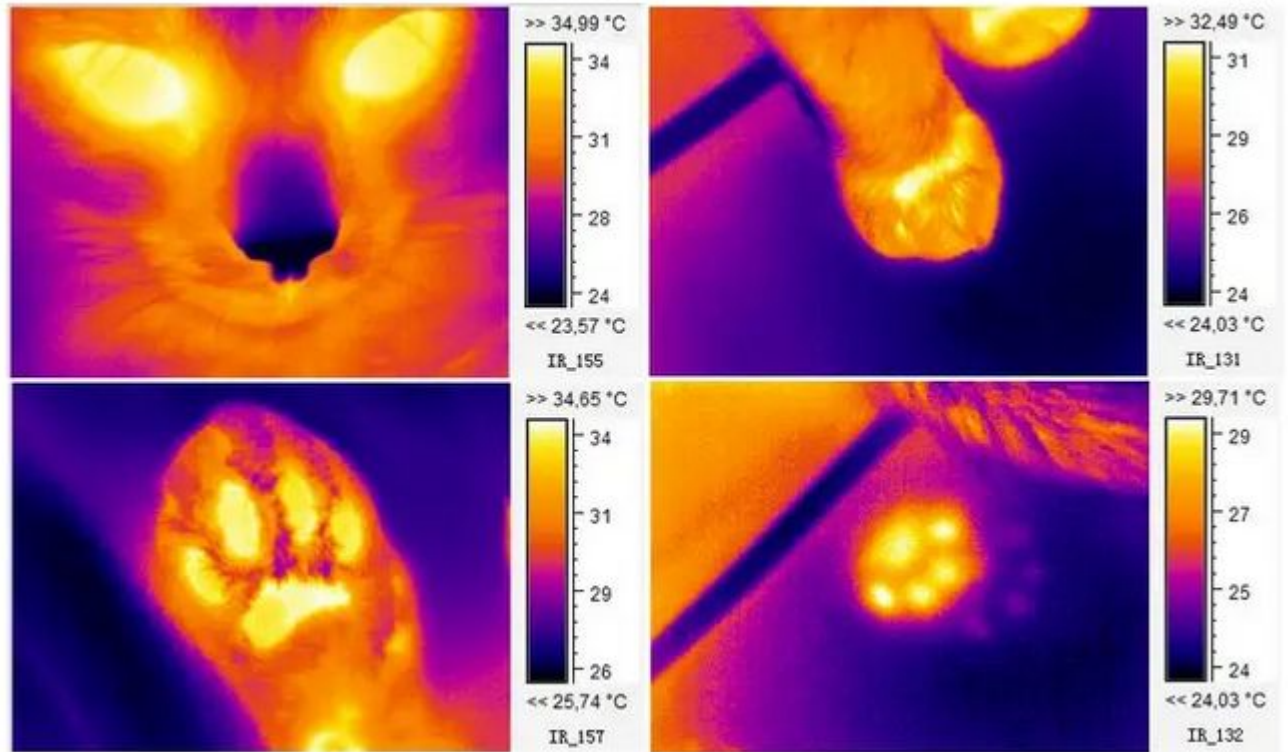
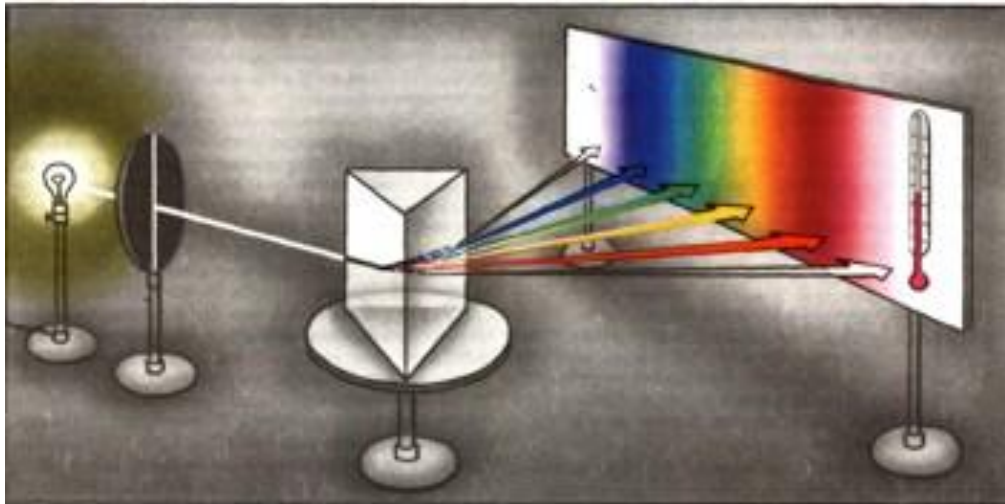
Спектроскопия — это наука о взаимодействии электромагнитного излучения с веществами.





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

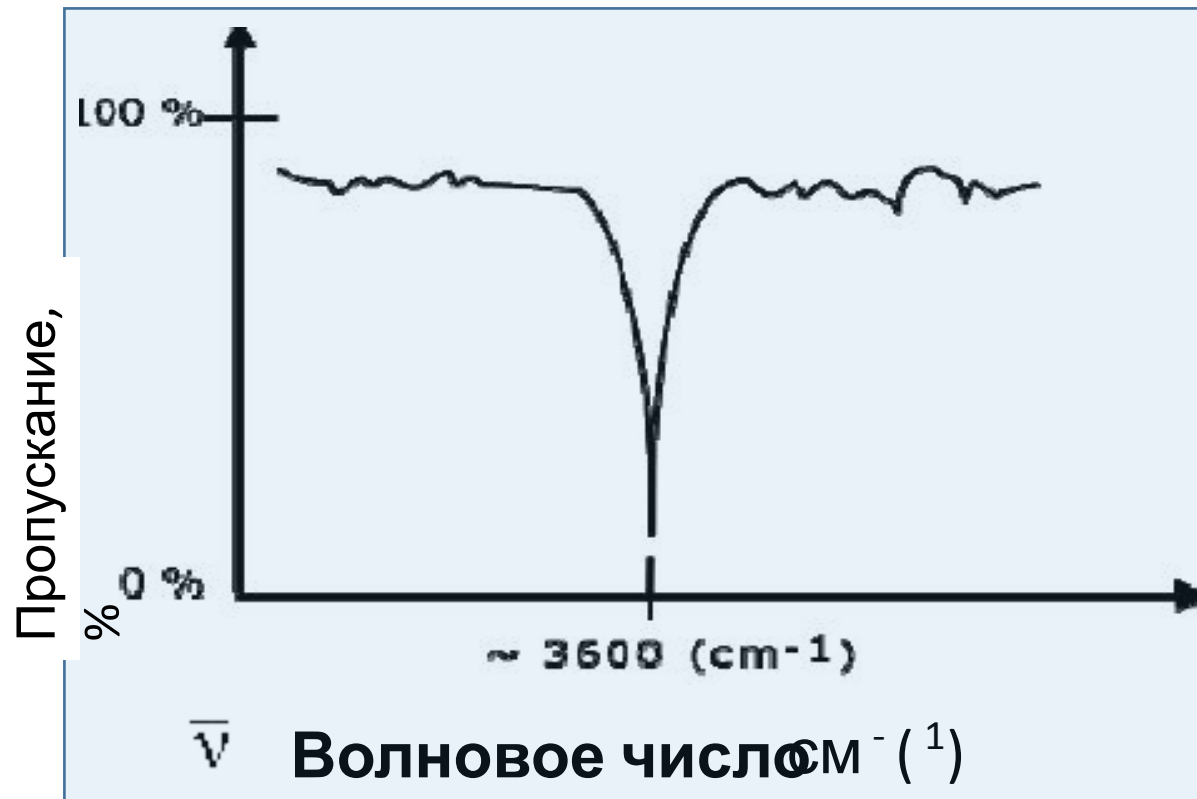
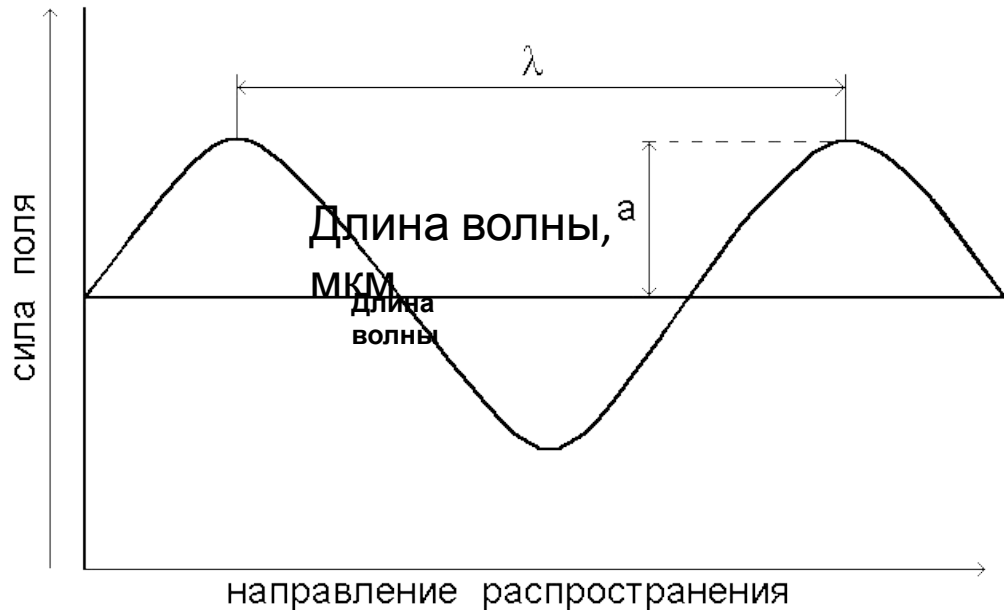


ИК-диапазон

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»	Обертон, 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

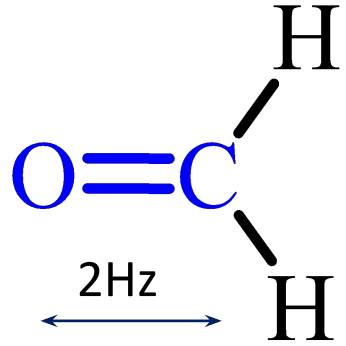
$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

$$\frac{10^7}{\lambda} = \text{см}^{-1}$$

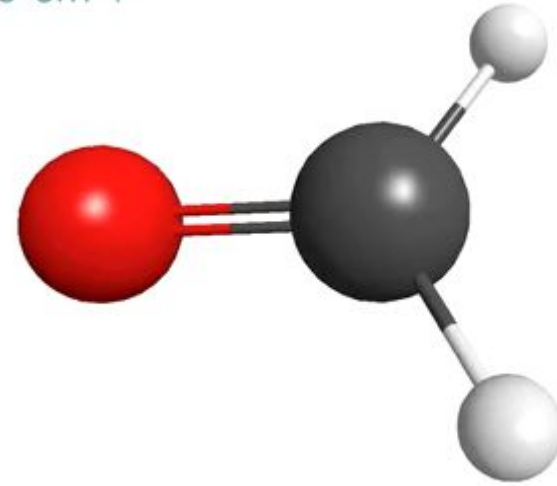
показывает число волн, приходящихся на 1 см.

Частота пропорциональна волновому числу

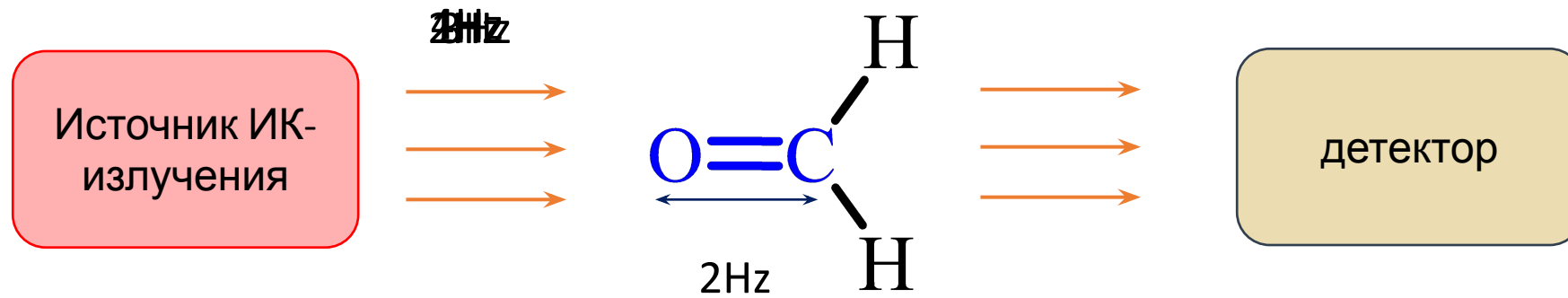
Действие ИК-излучения на вещество



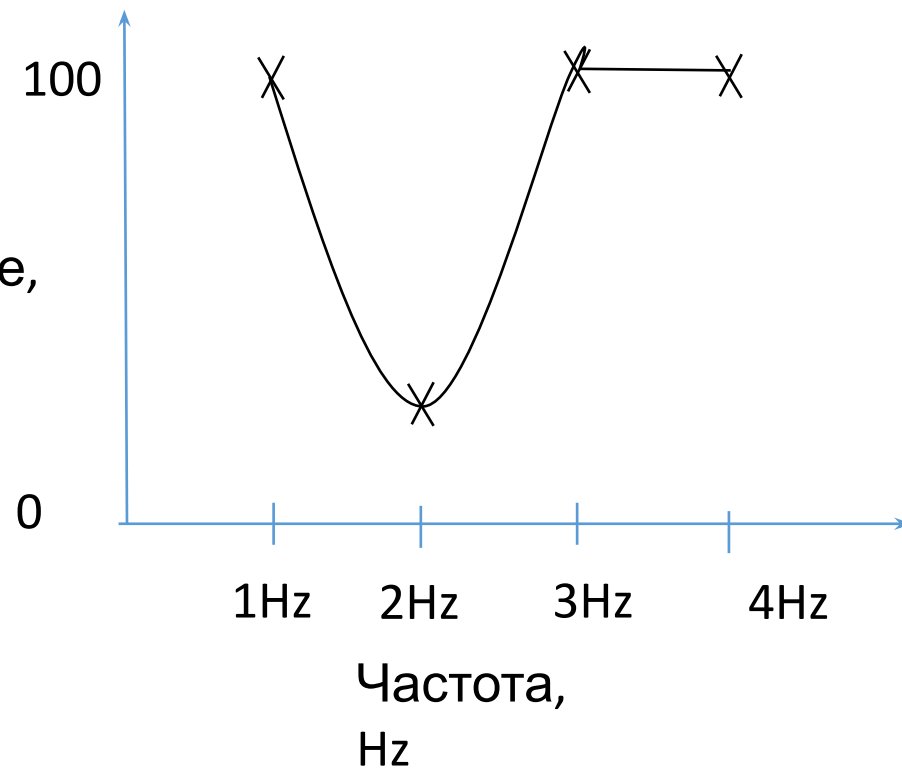
1759 cm^{-1}



Действие ИК-излучения на вещество



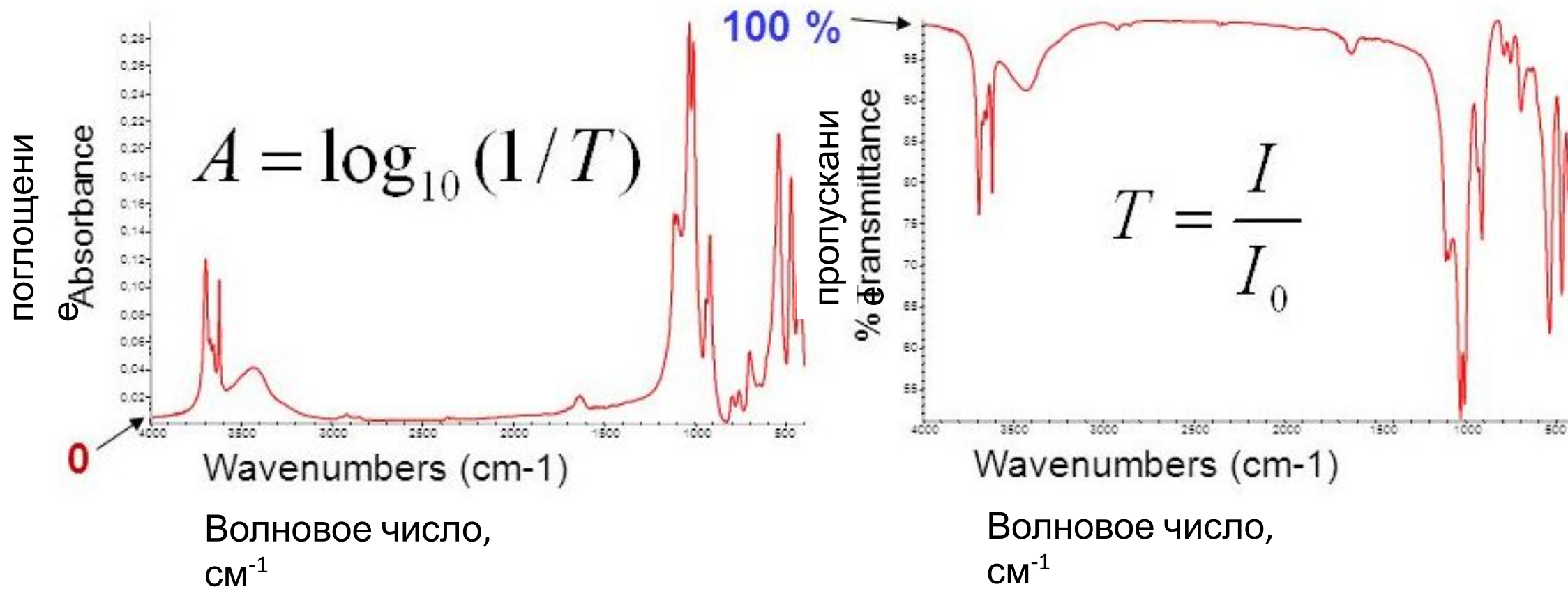
Пропускание,
%



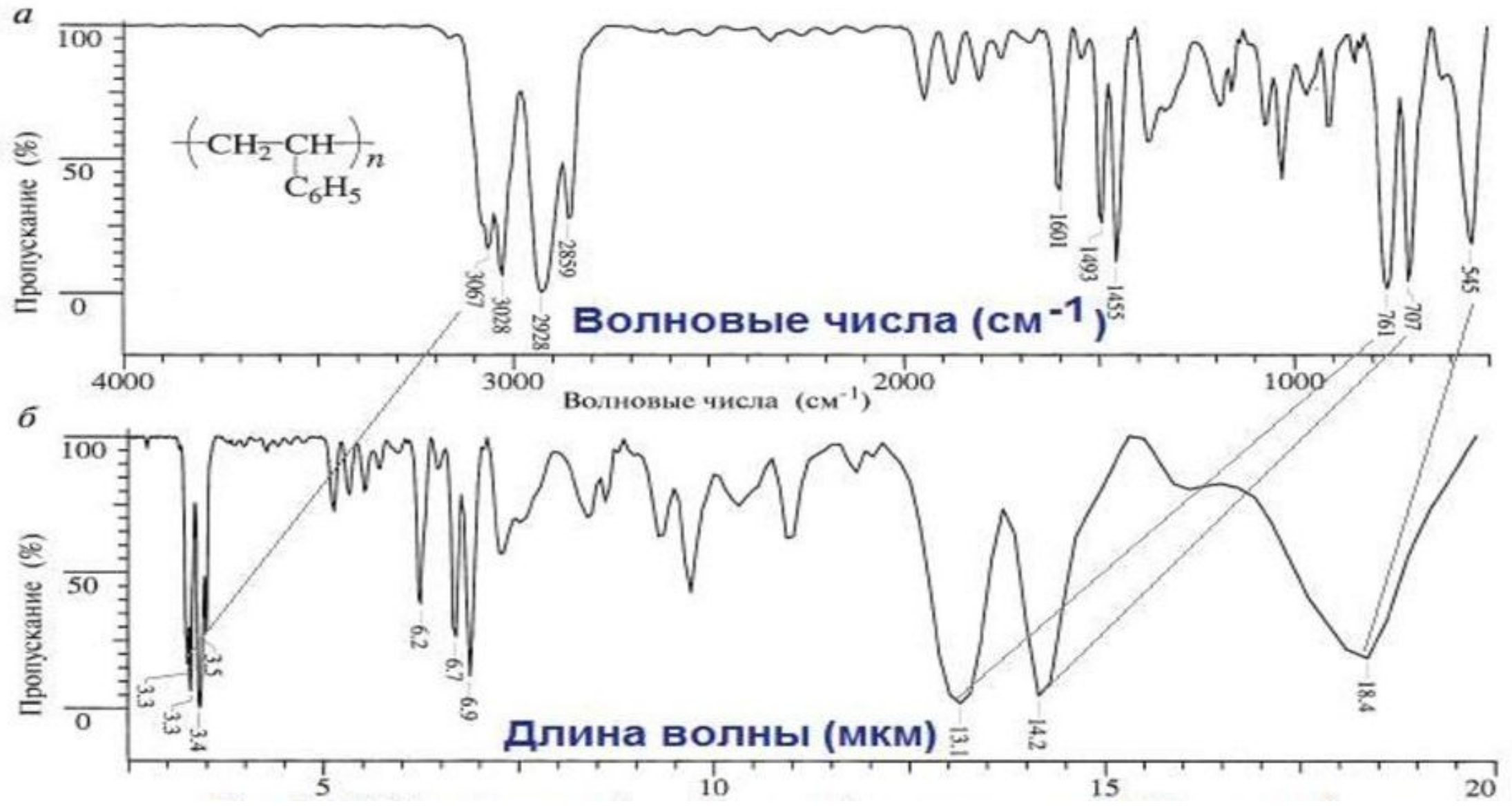
По ИК-спектру можно определить наличие функциональных групп!

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

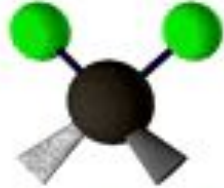
ИК- спектр – функция волнового числа от пропускания или поглощения



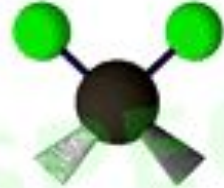
Влияние линейности шкалы на вид ИК-спектра



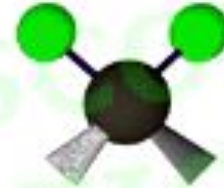
Типы колебаний в молекуле



Валентные
симметричные



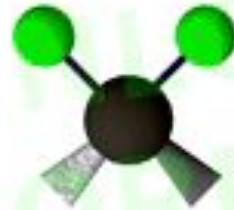
Валентные
антисимметричные



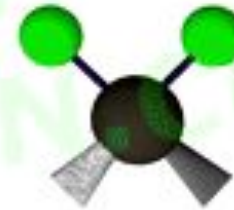
Деформационные
маятниковые



Деформационный
веерные
(внеплоскостные)



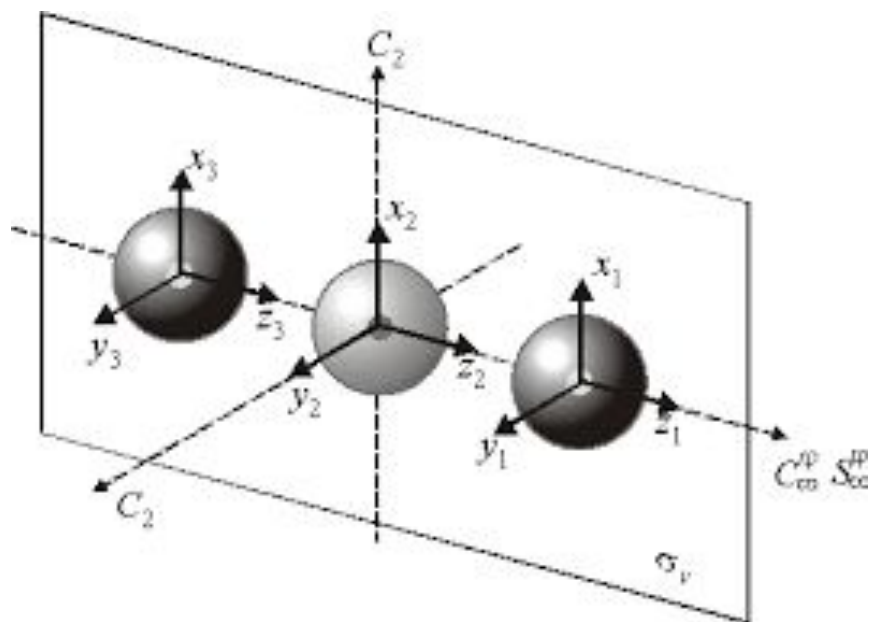
Деформационные
крутильные
(внеплоскостные)



Деформационные
ножничные
(плоскостные)

Количество колебаний в молекуле

Всего $3N$ степеней свободы

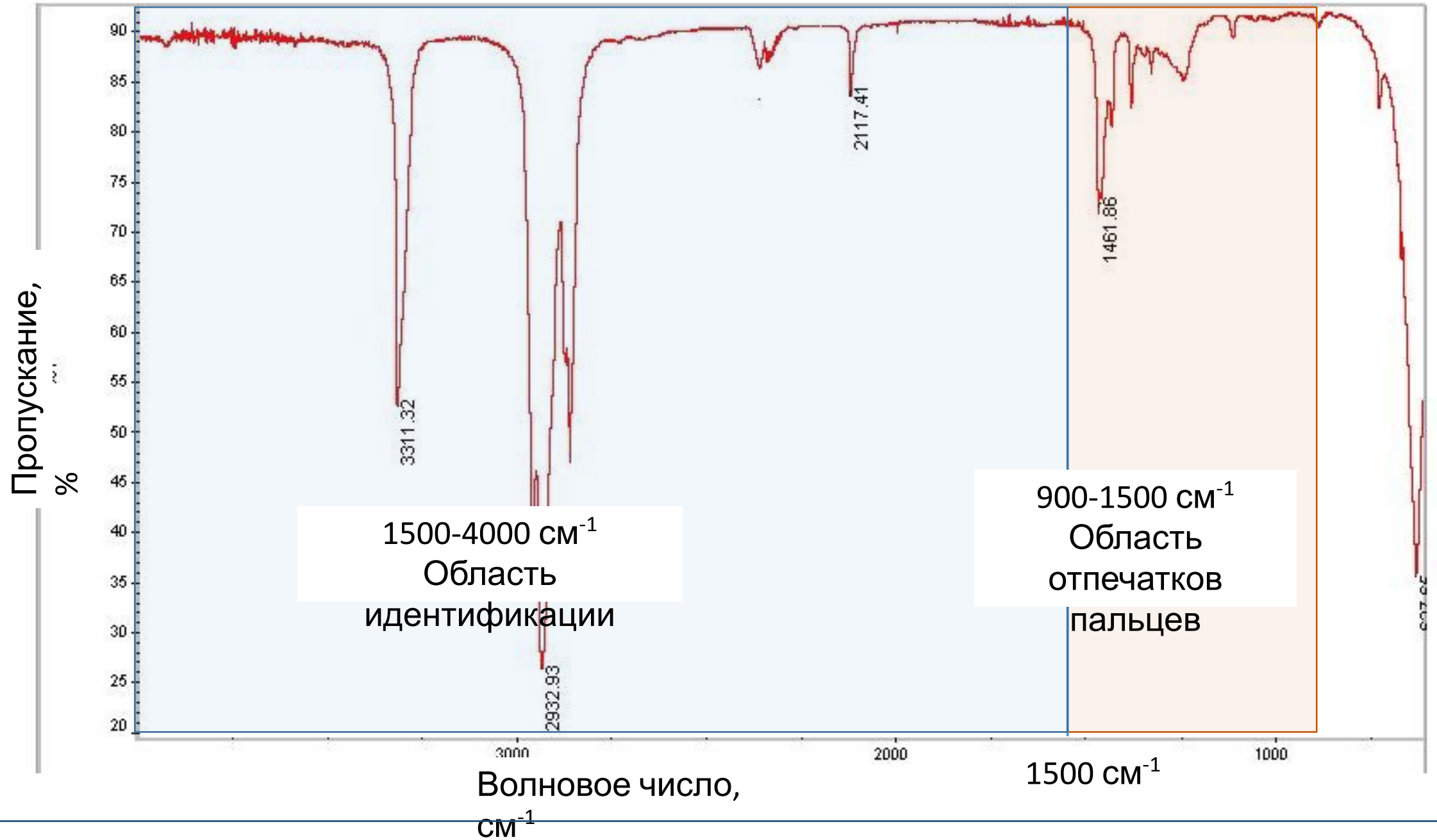


3 степени свободы – **поступательное** движение молекулы
2 степени свободы – **вращательное** движение (для нелинейной молекулы их 3)
Оставшиеся степени свободы – **нормальные колебания** молекулы

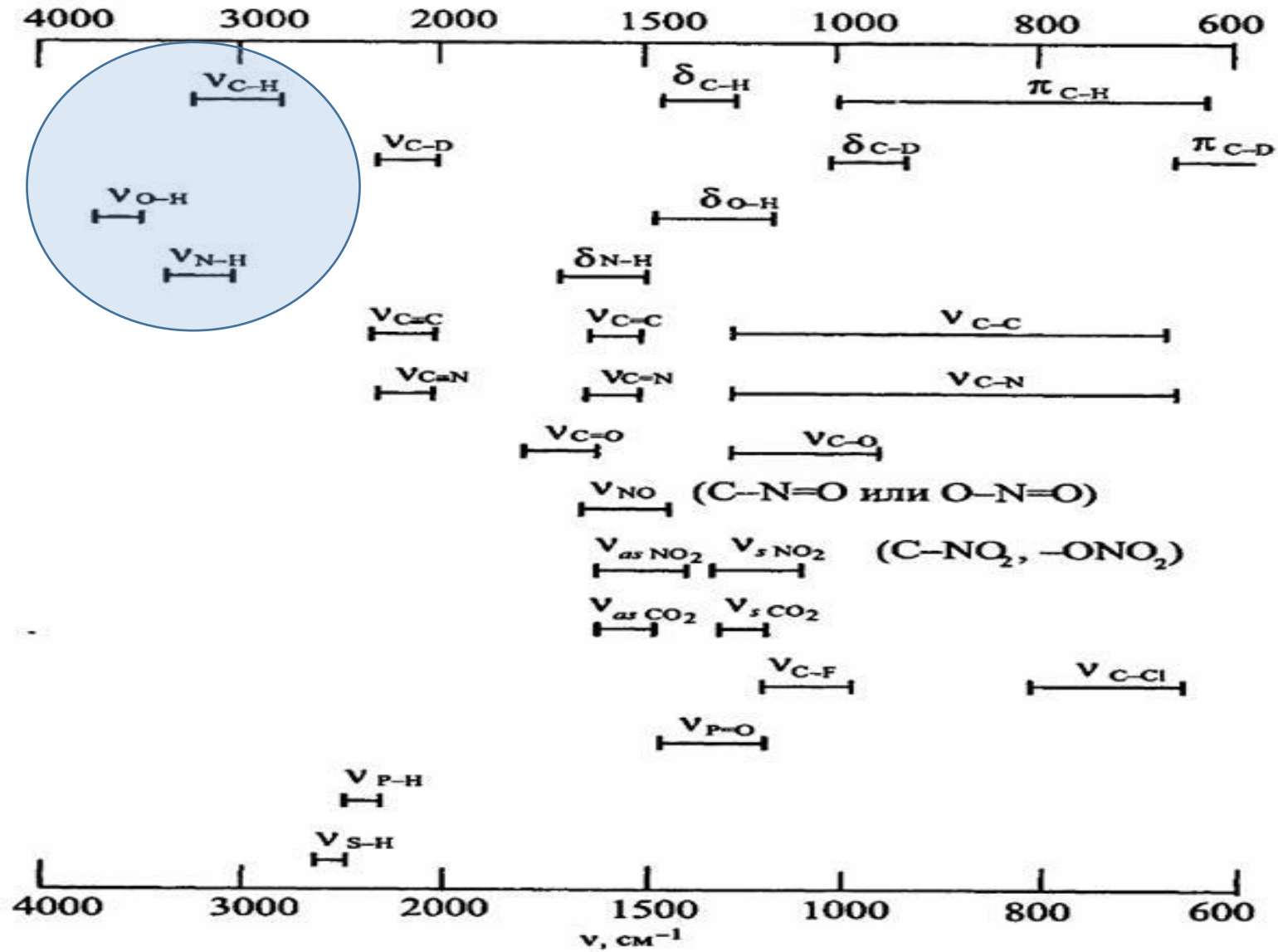
Для линейной молекулы $\mathbf{N} = 3n - 5$

Для нелинейной молекулы $\mathbf{N} = 3n - 6$

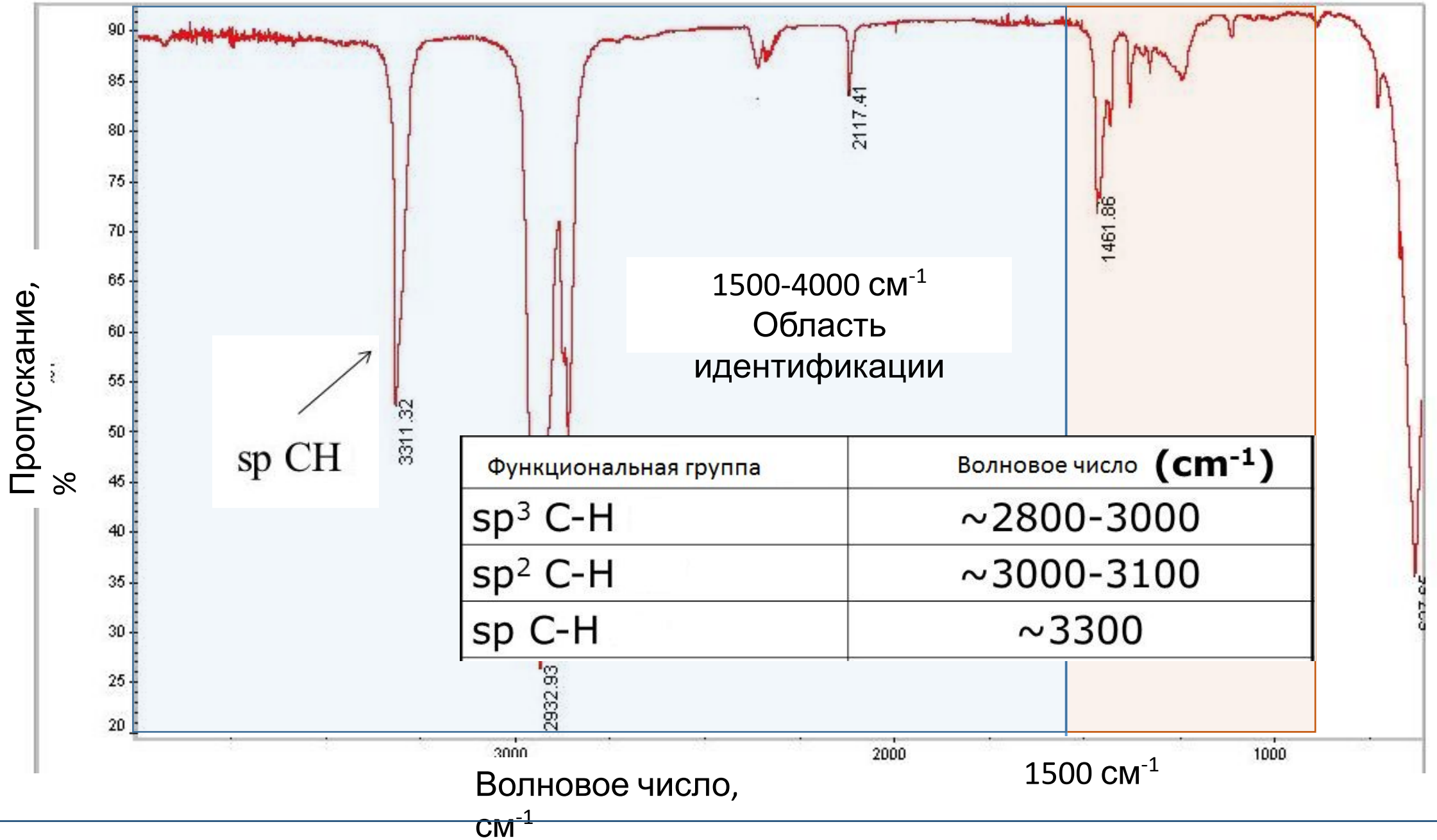
ИК-спектр октина-1



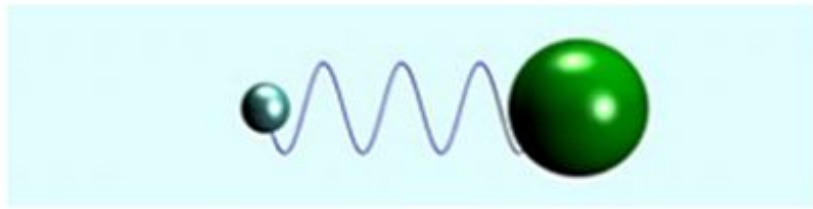
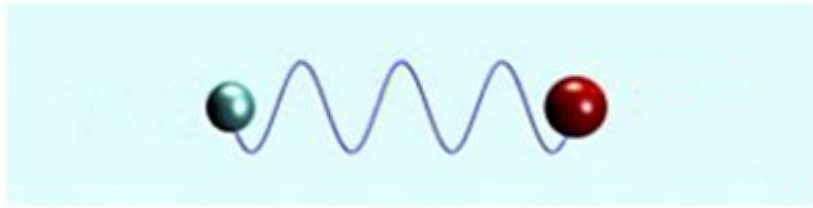
Интерпретация ИК-спектра



ИК-спектр октина-1



Различия в положении полосы поглощения вследствие разницы в массе атомов



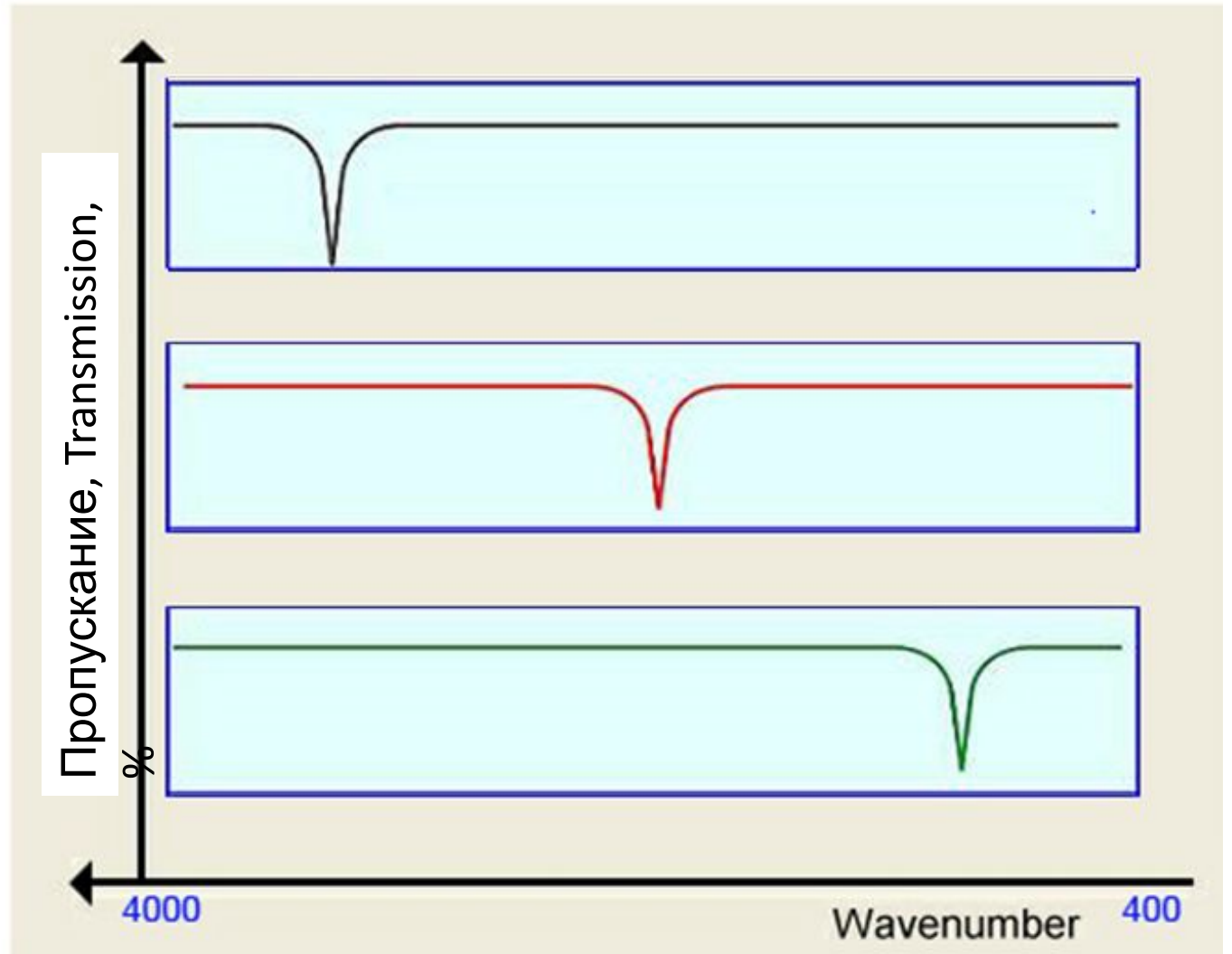
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

жесткость

масс

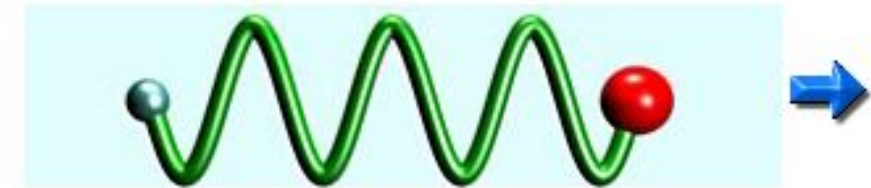
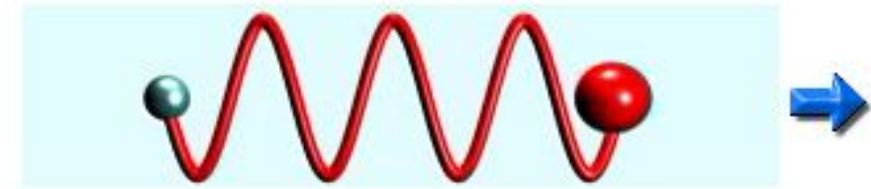
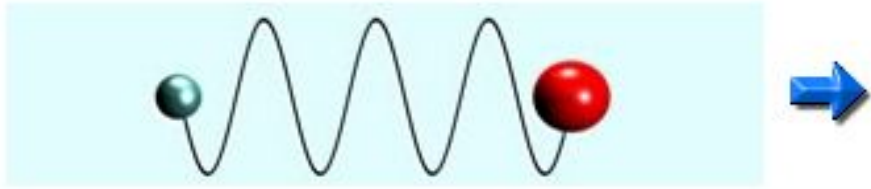
а

Чем больше разница в массах, тем ниже волновое число



Волновое число,
см⁻¹

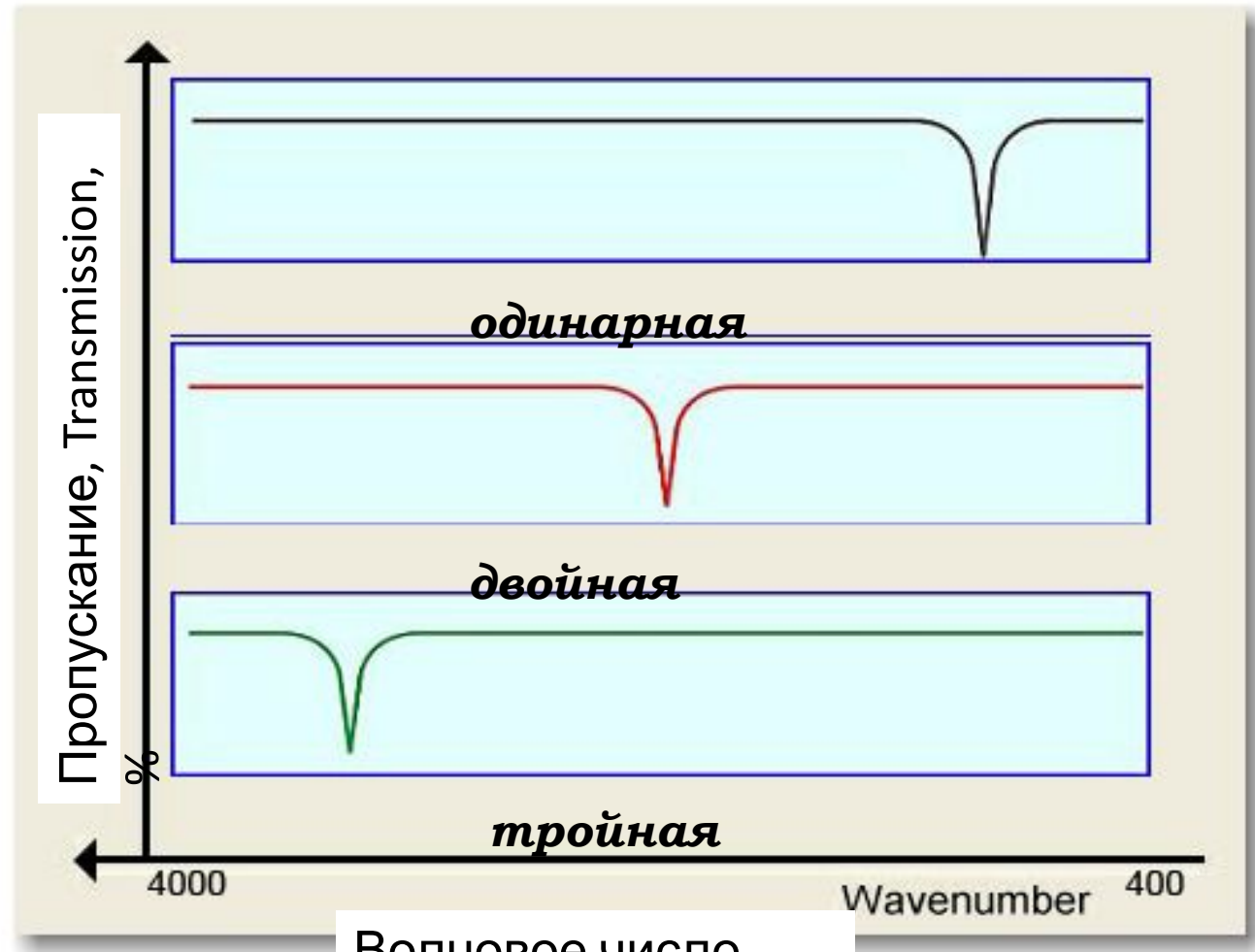
Различия в положении полосы поглощения вследствие разницы в жесткости связи - силовых константах



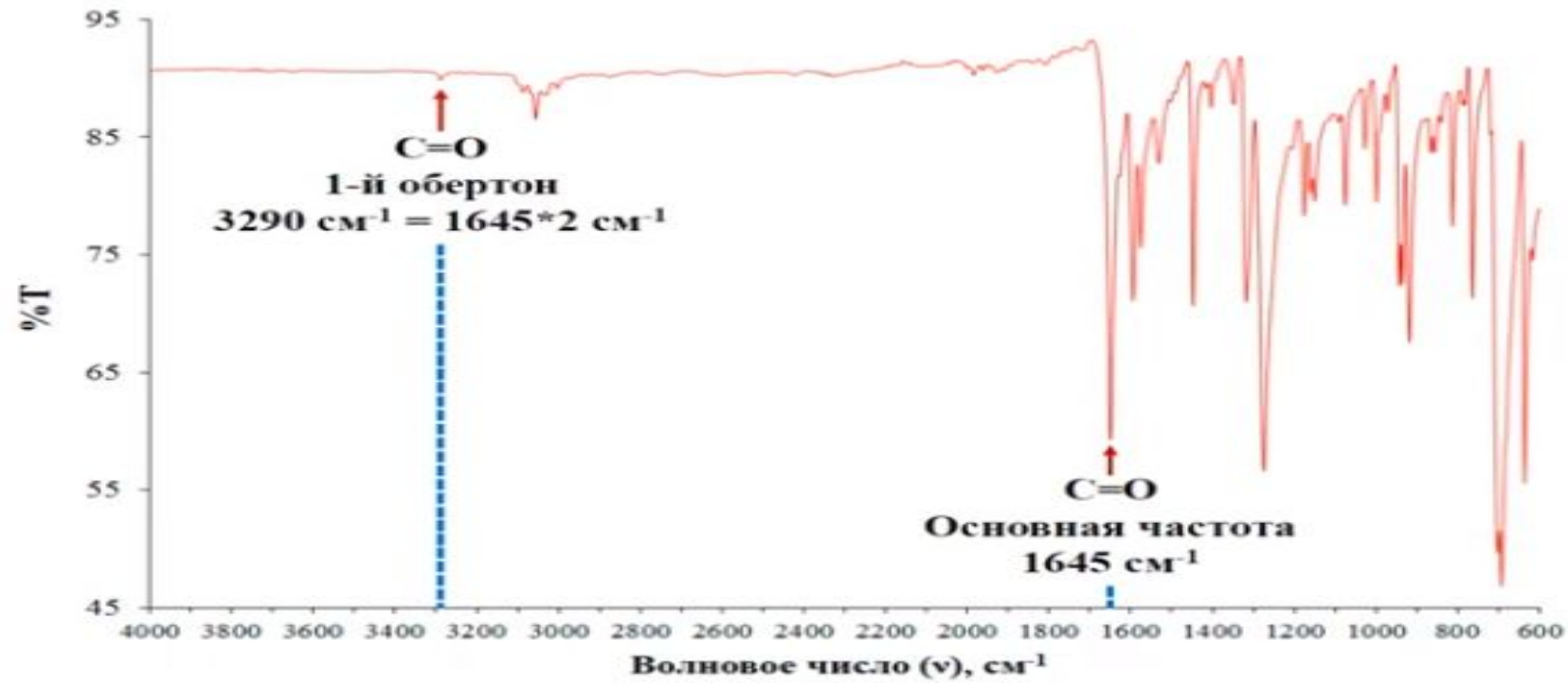
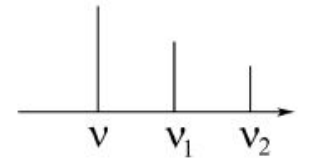
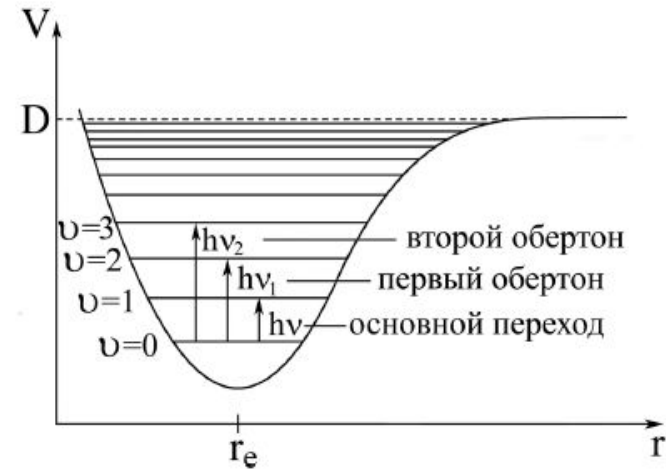
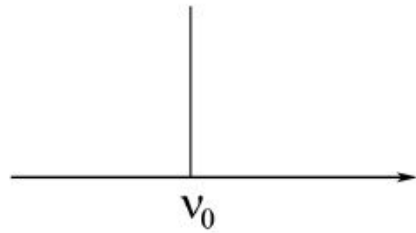
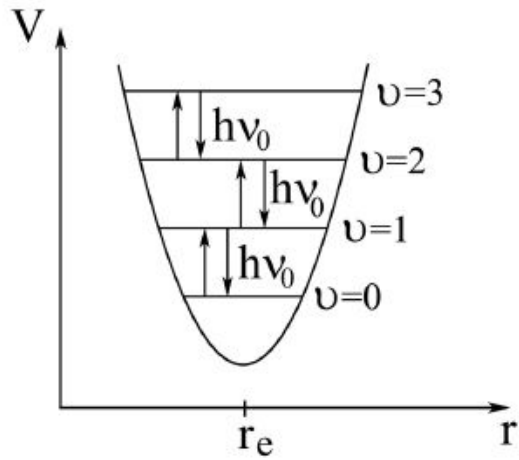
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

жесткость
масс

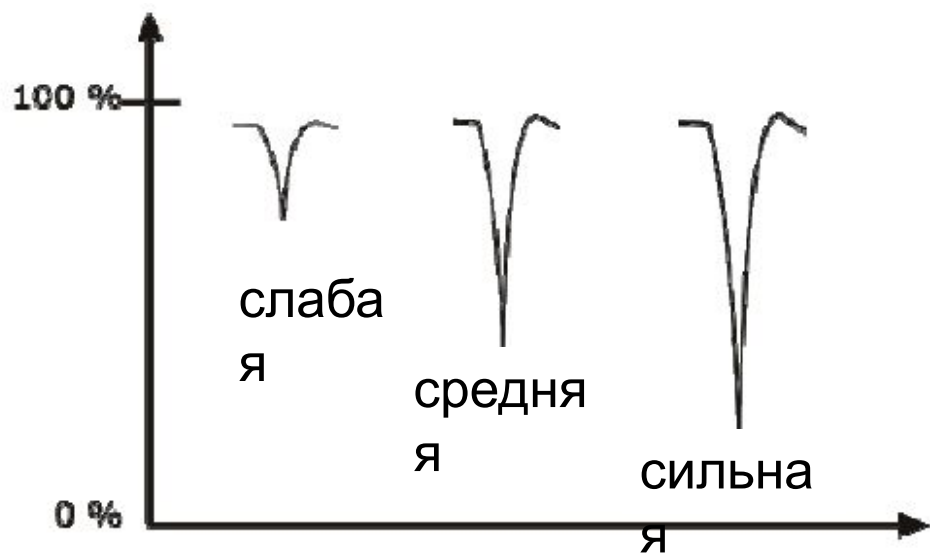
Чем более прочная связь, тем больше волновое число



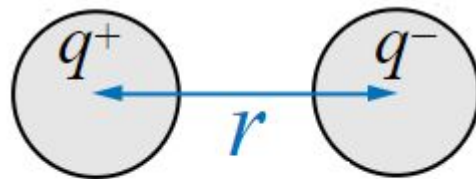
Гармонический и ангармонический осцилляторы



Полосы разной интенсивности в ИК-спектре



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

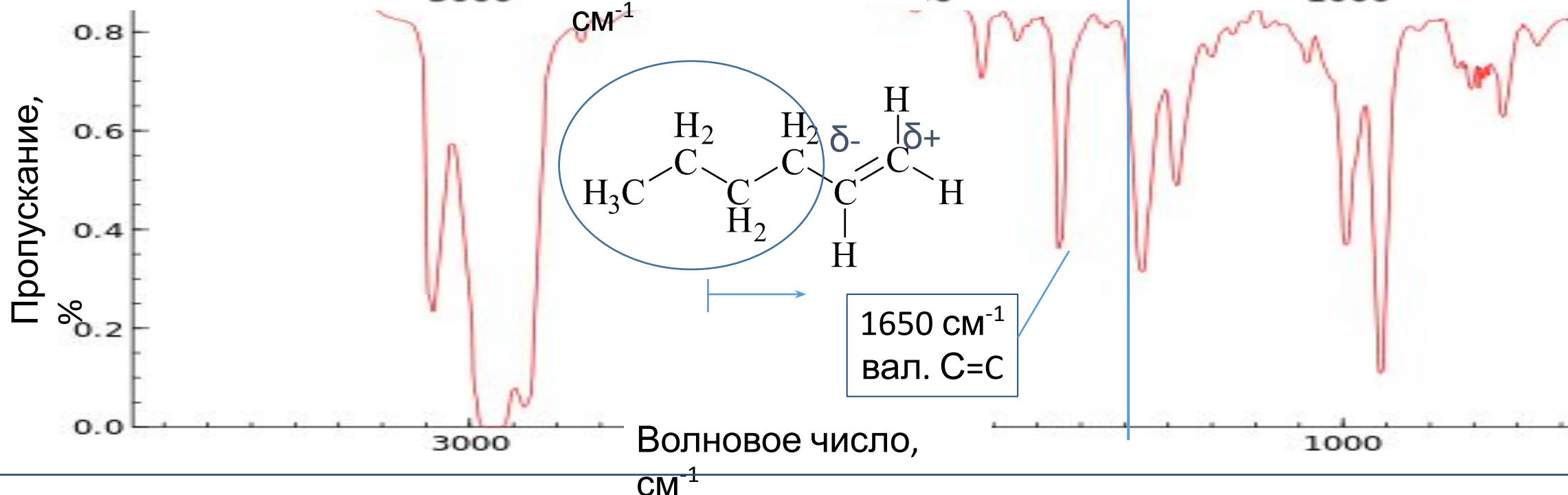
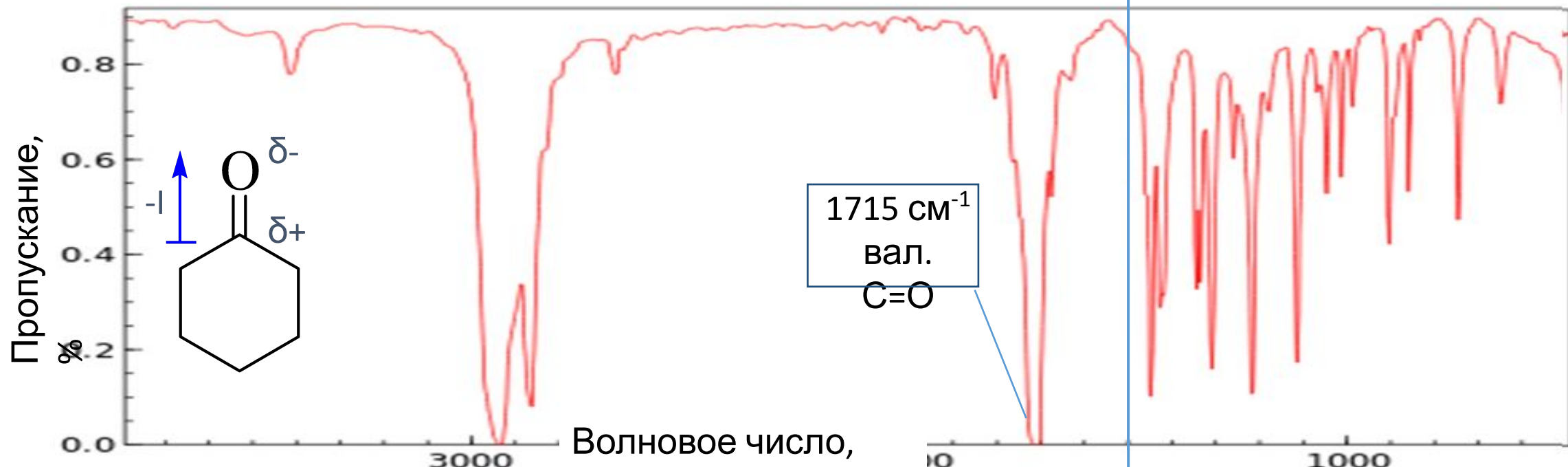


дипольный
момент

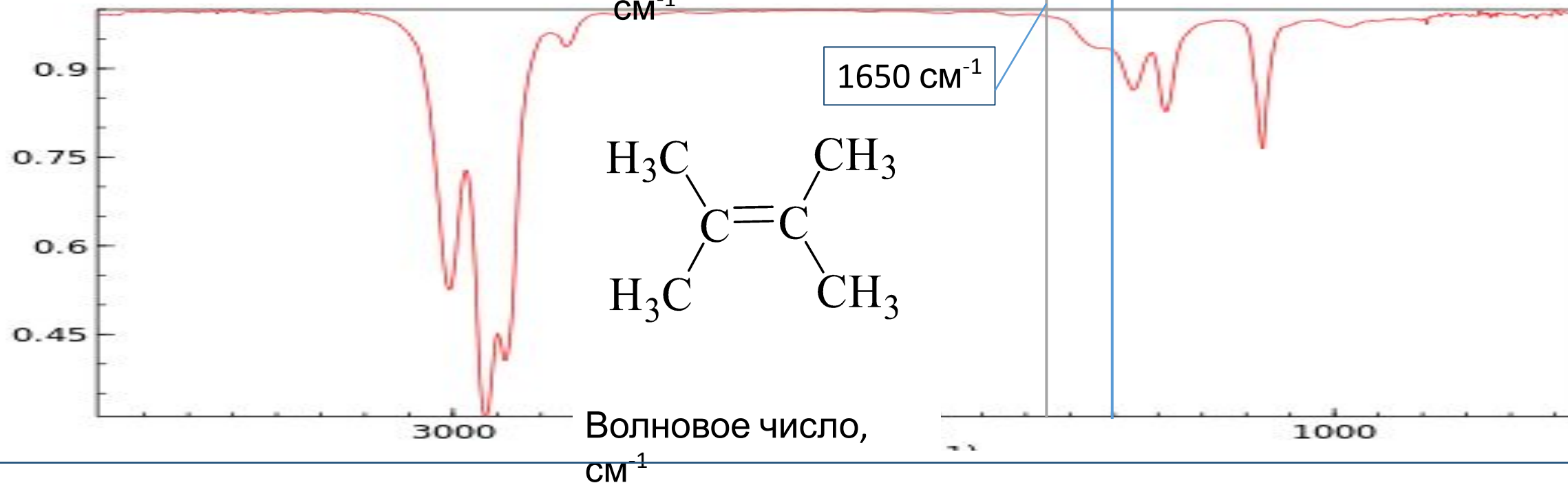
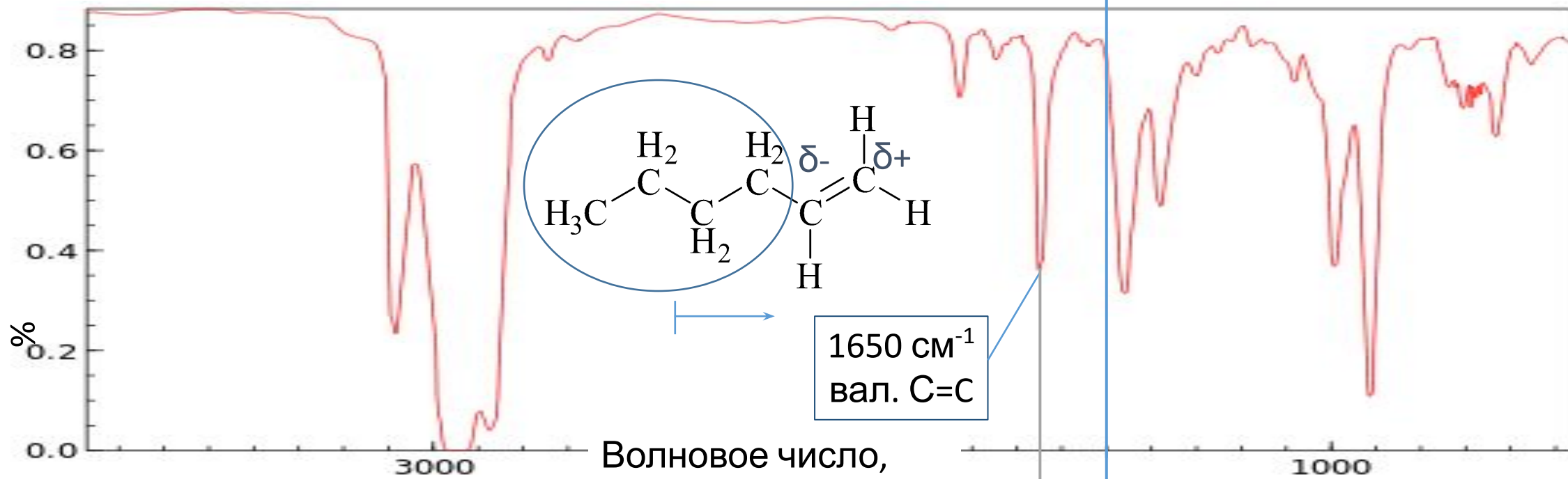
$$\mu = q \cdot r$$

заря
 d

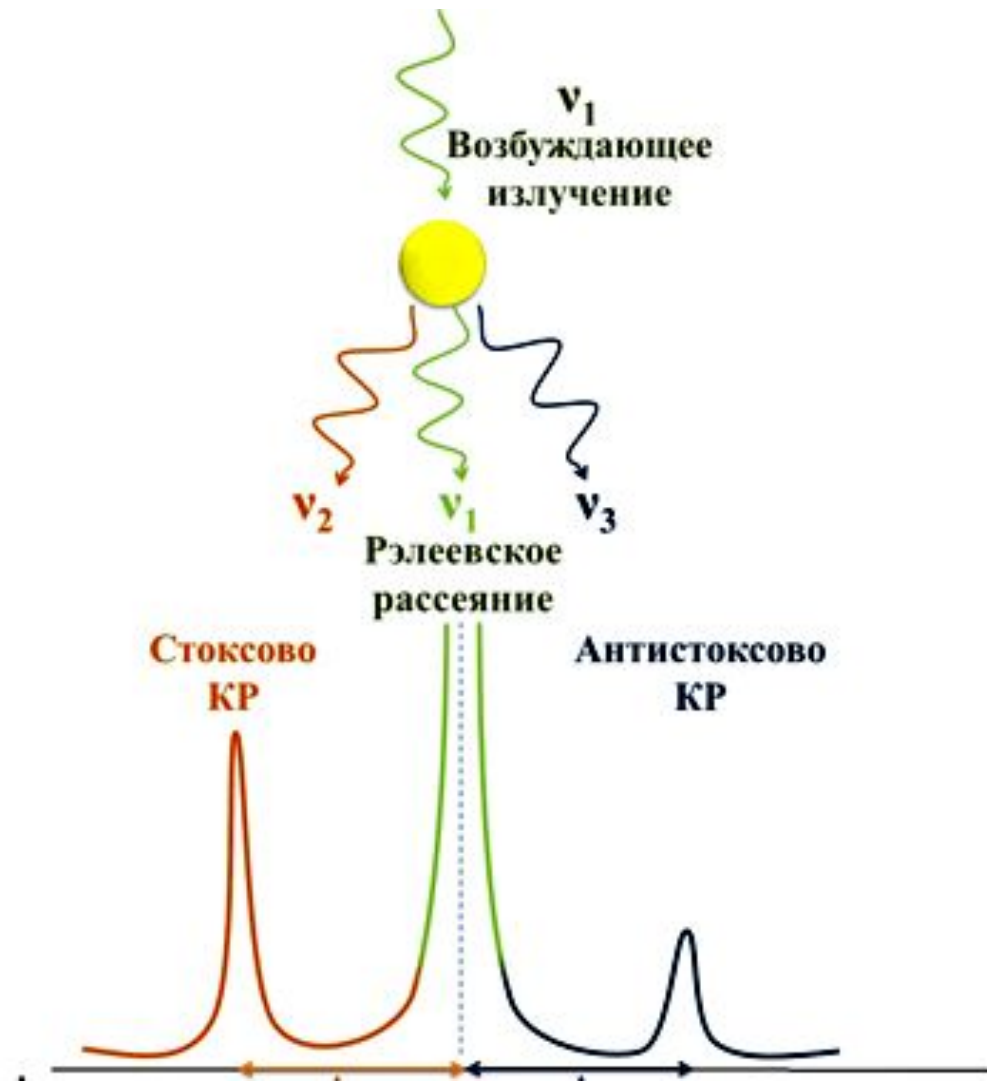
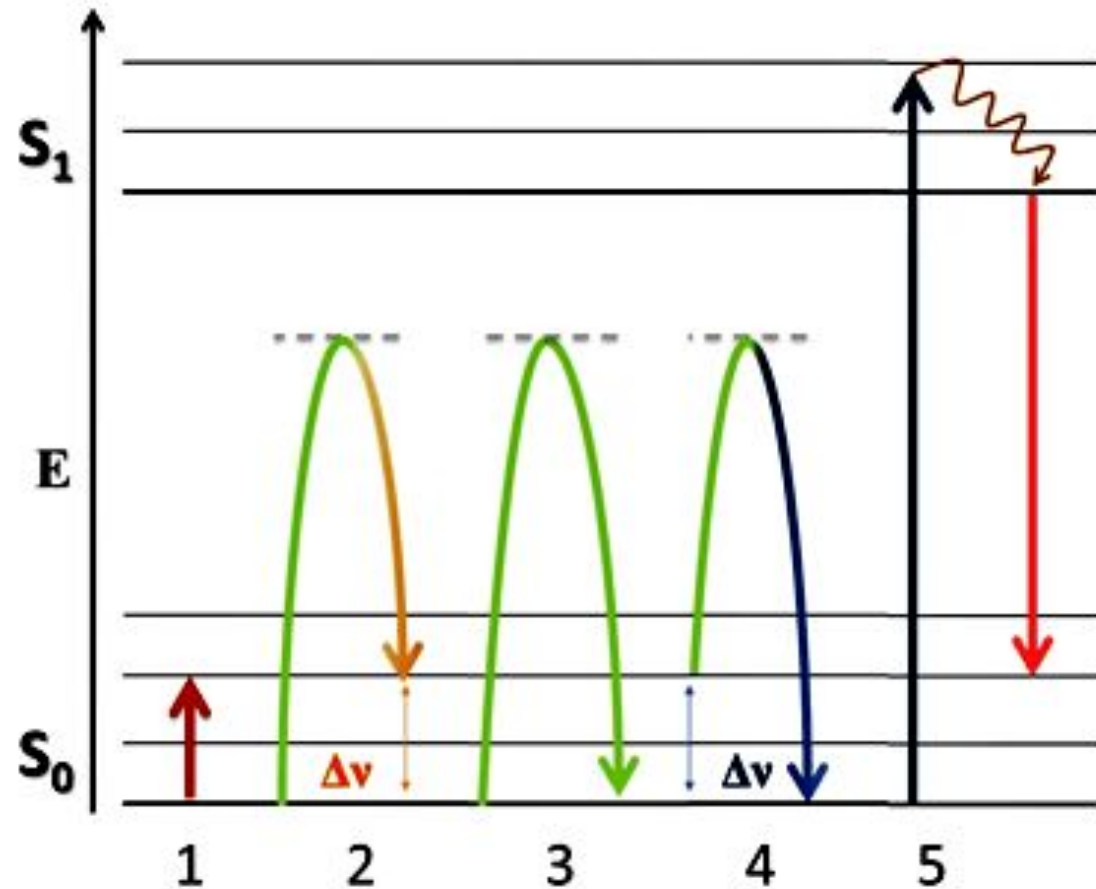
Расстояние между
атомами



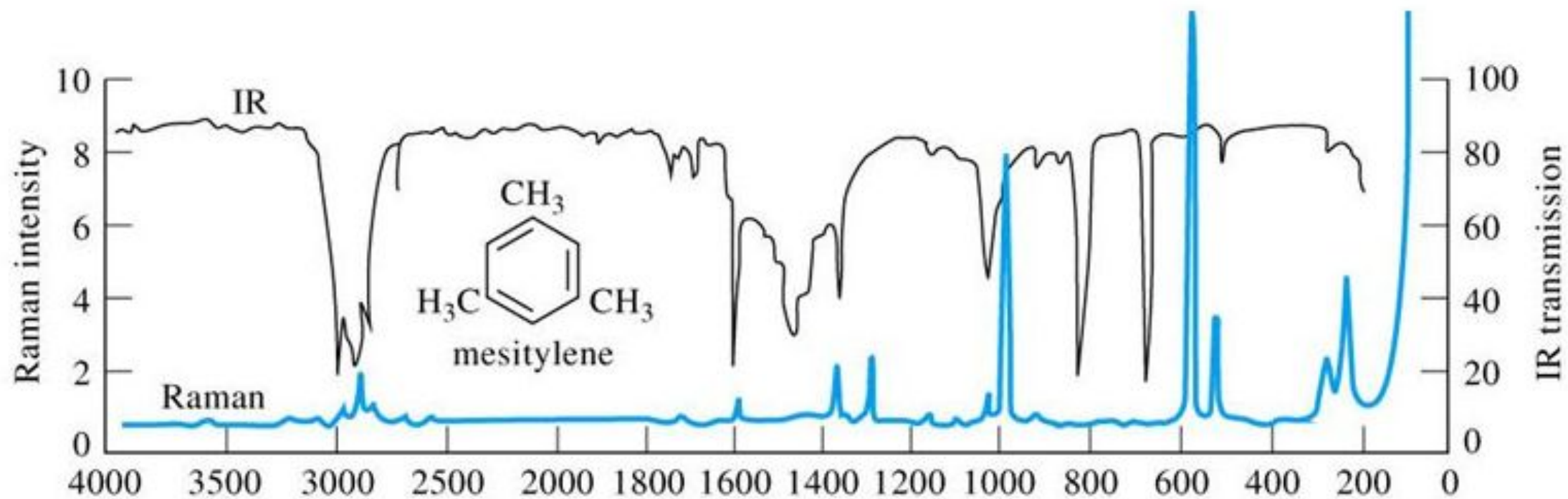
Пропускание,
%



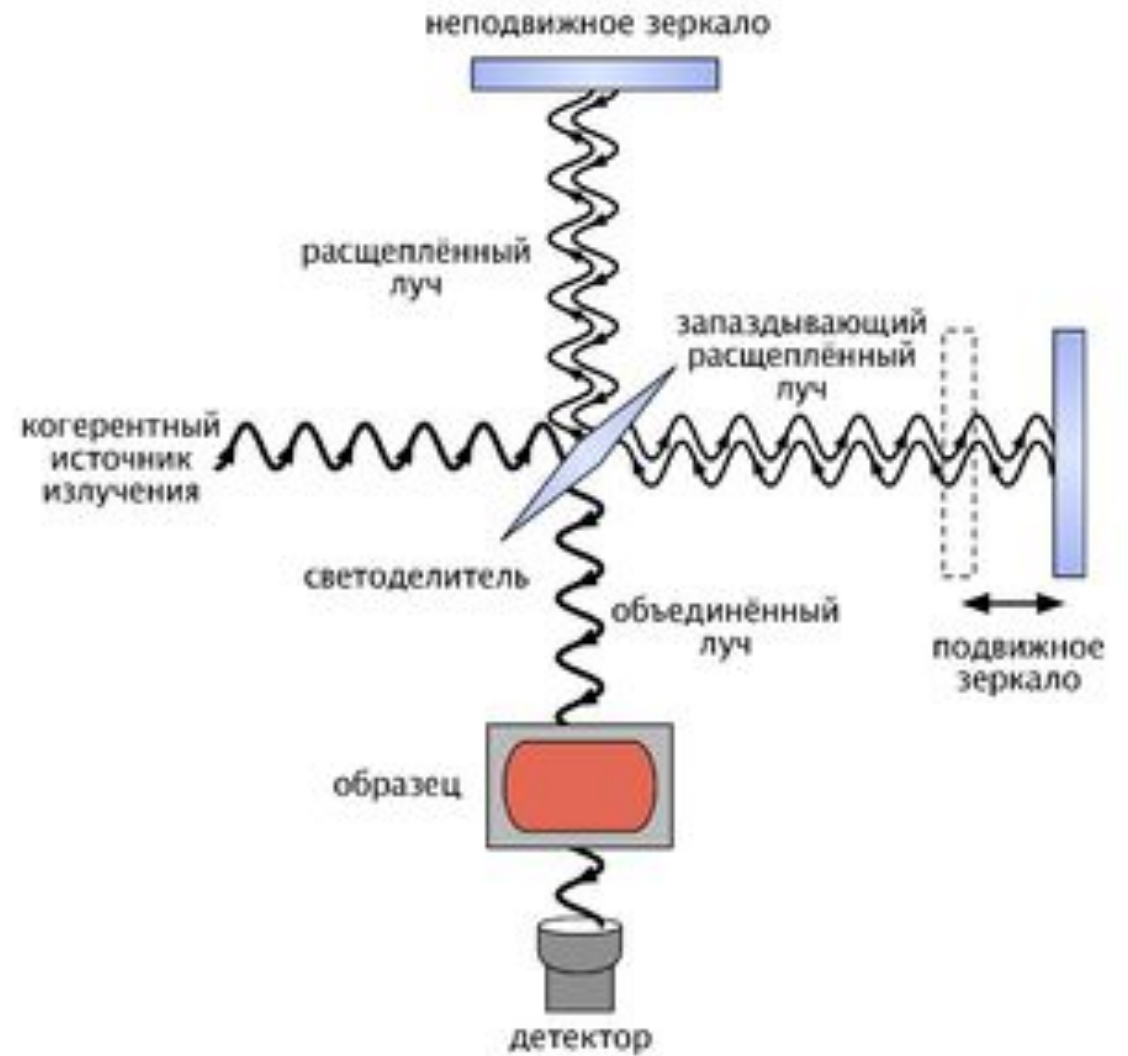
Спектроскопия комбинационного рассеяния – Раман-спектроскопия



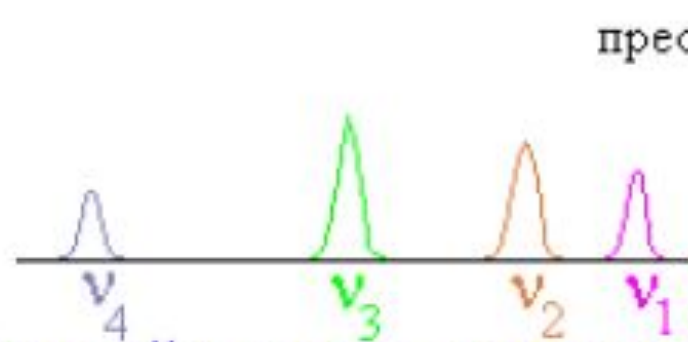
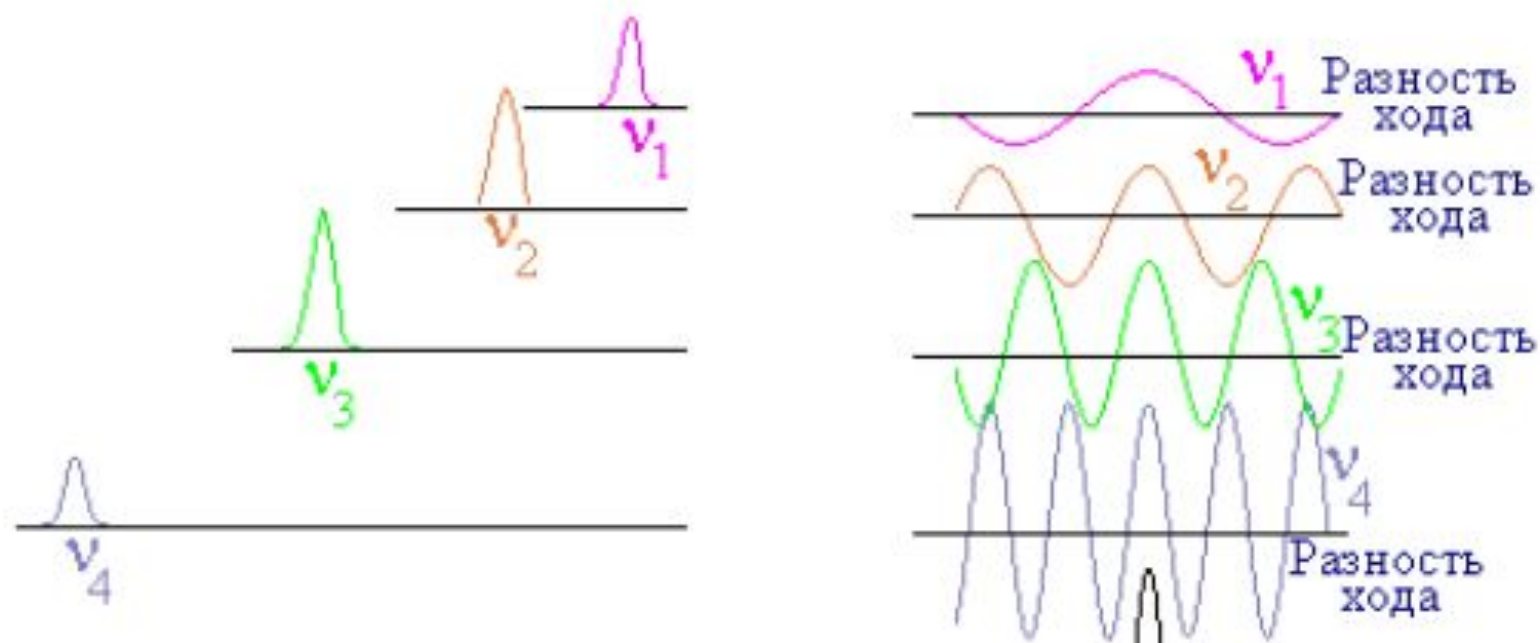
ИК и Раман спектр мезитилена



Интерферометр Майкельсона

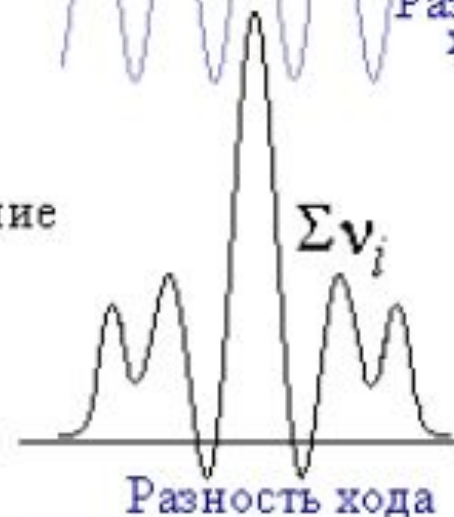


Фурье преобразование



обычный спектр, зависимость
интенсивности от частоты излучения

преобразование
Фурье



интерферограмма

Подготовка образца

Таблетка из материала, прозрачного в ИК области для твердых образцов



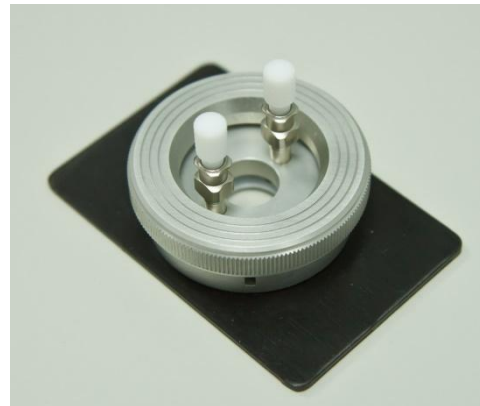
NaCl, CaF₂, KBr, TlBr-TlI



Можно снимать спектры полужидких веществ



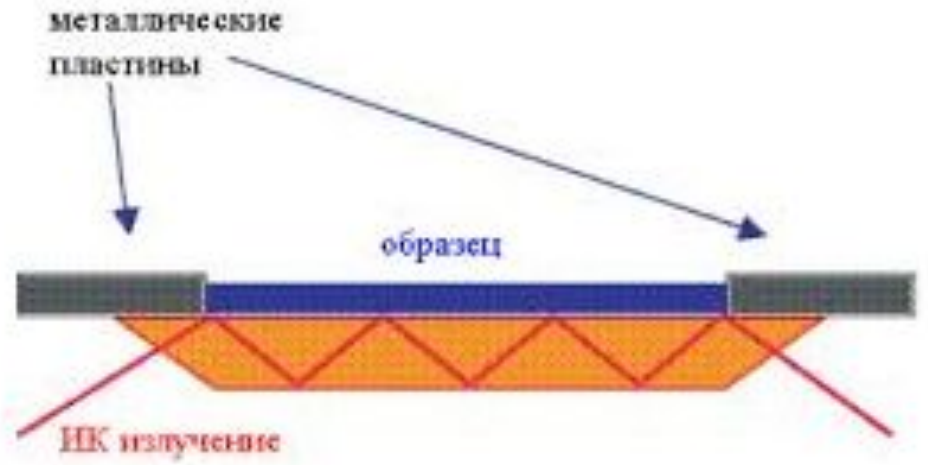
Кювета для жидких образцов



Газовая кювета

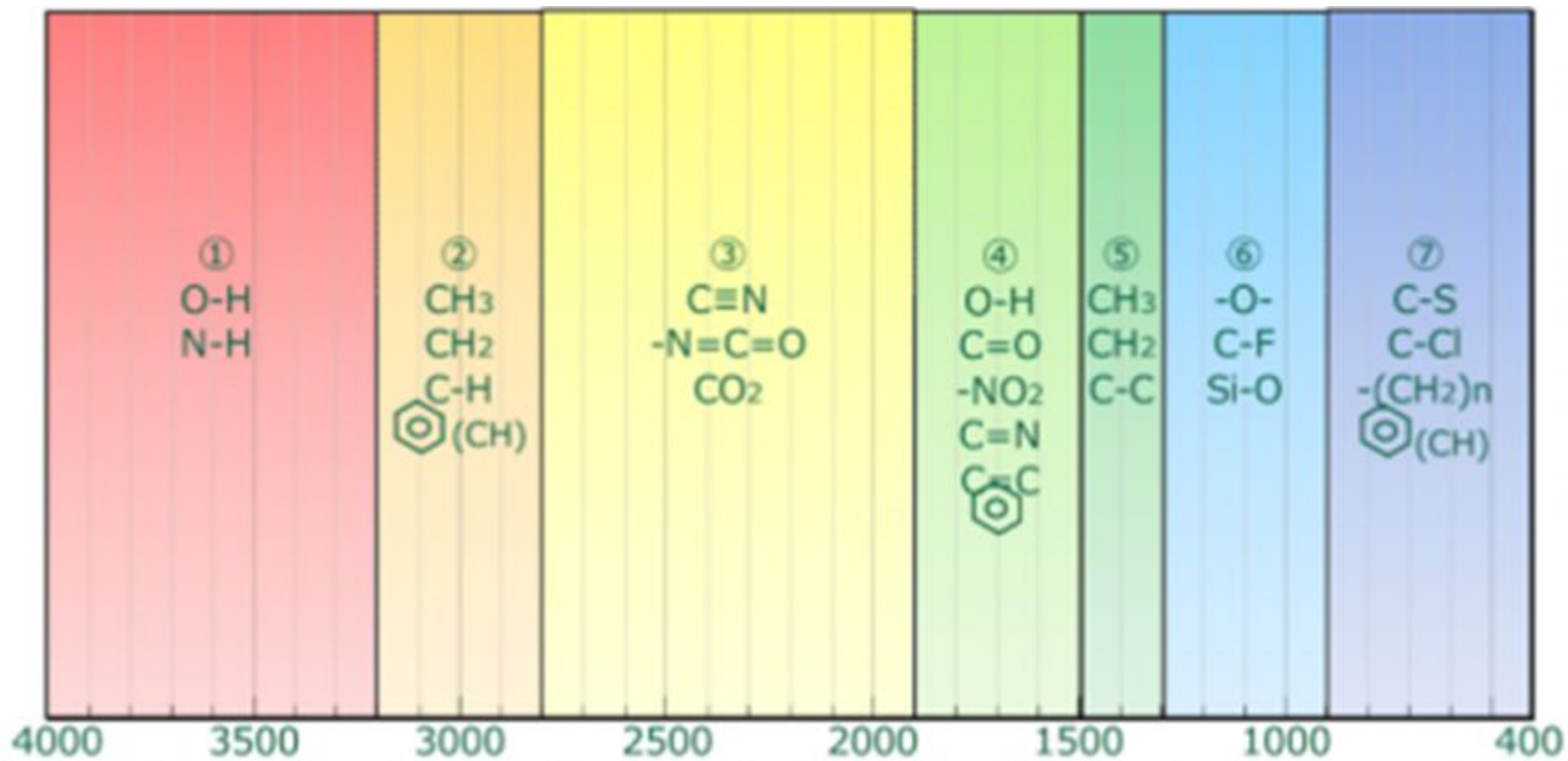


Приставки однократного и многократного отражения



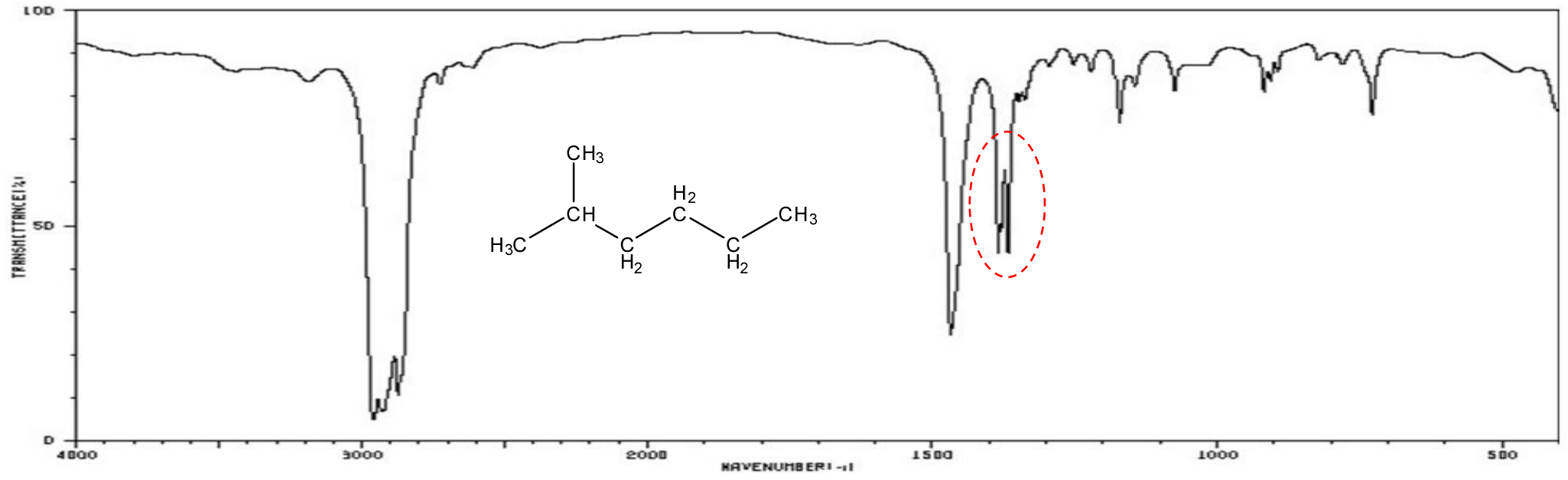
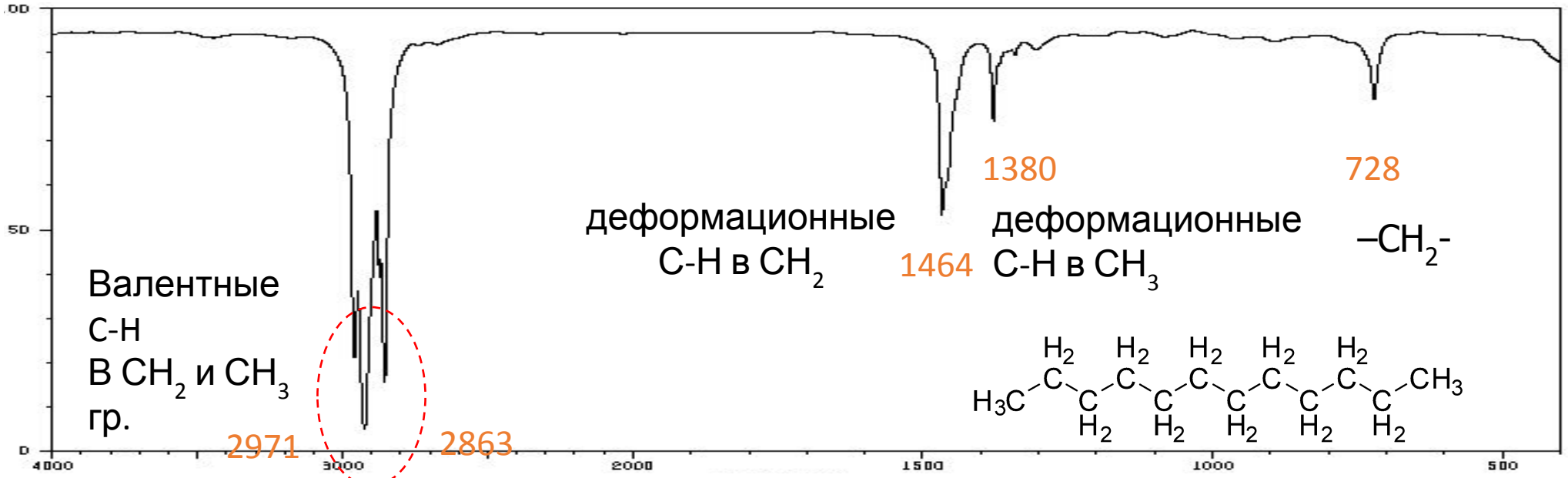
Кристалл ZnSe, алмаз

Интервалы поглощения для разных функциональных групп



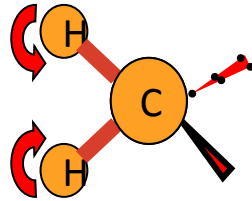
Волновое число,
см⁻¹

Алканы



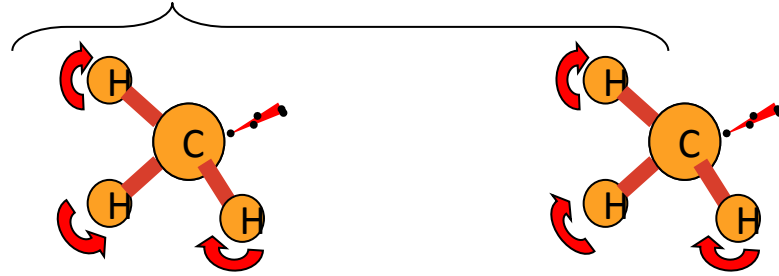
Алканы

Метиленовые



ножничные
1465

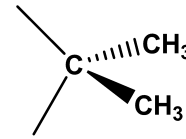
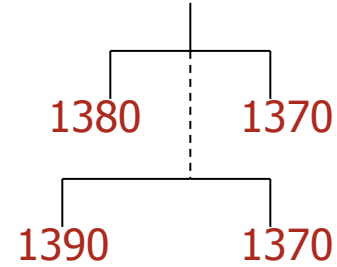
метильные



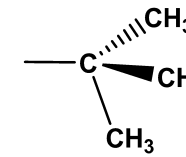
деформационные_{ассим}
1450

Деформационные симм
1375

Обычно перекрываются

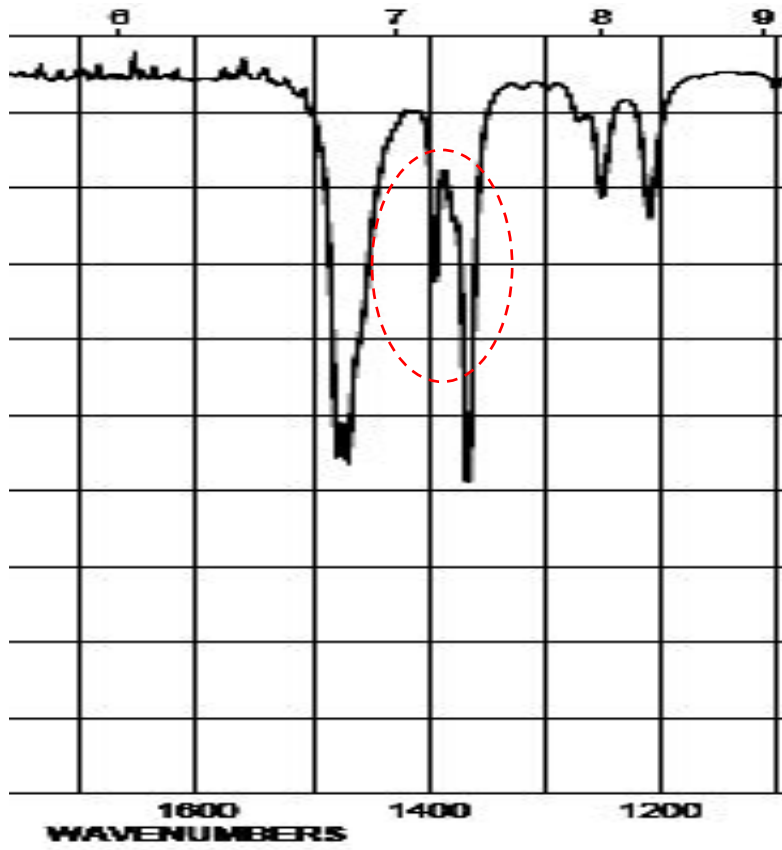


Гем-диметил

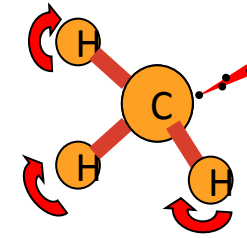
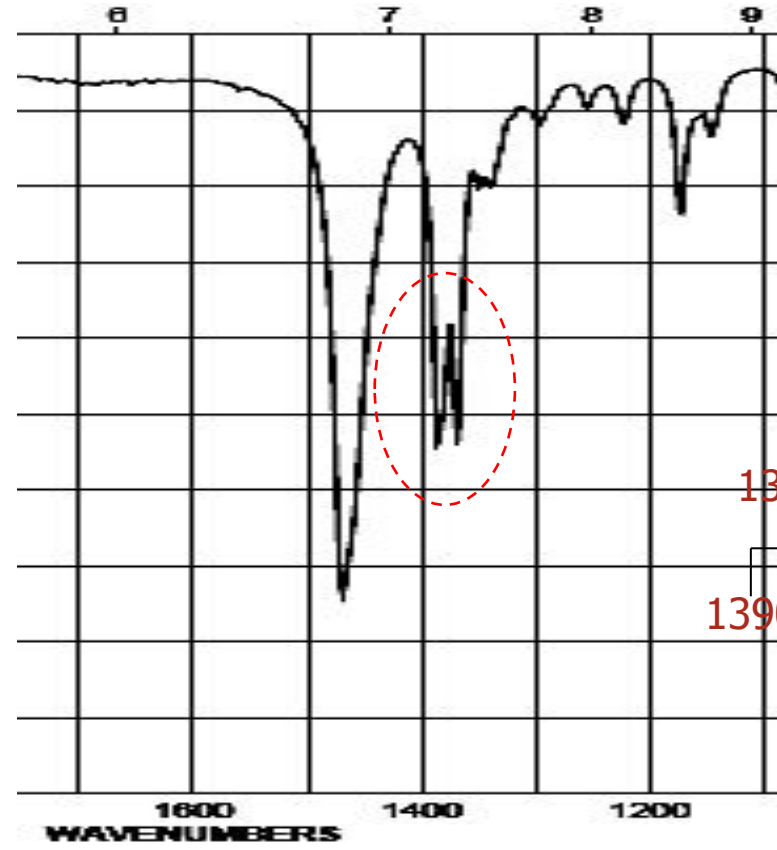


Трет-бутил

Алканы

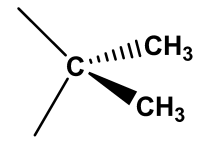


vs.

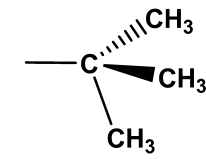


Деформационные симм
1375

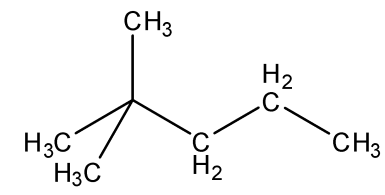
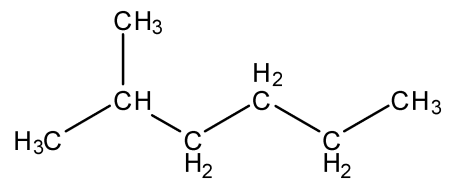
1380 1370
1390 1370



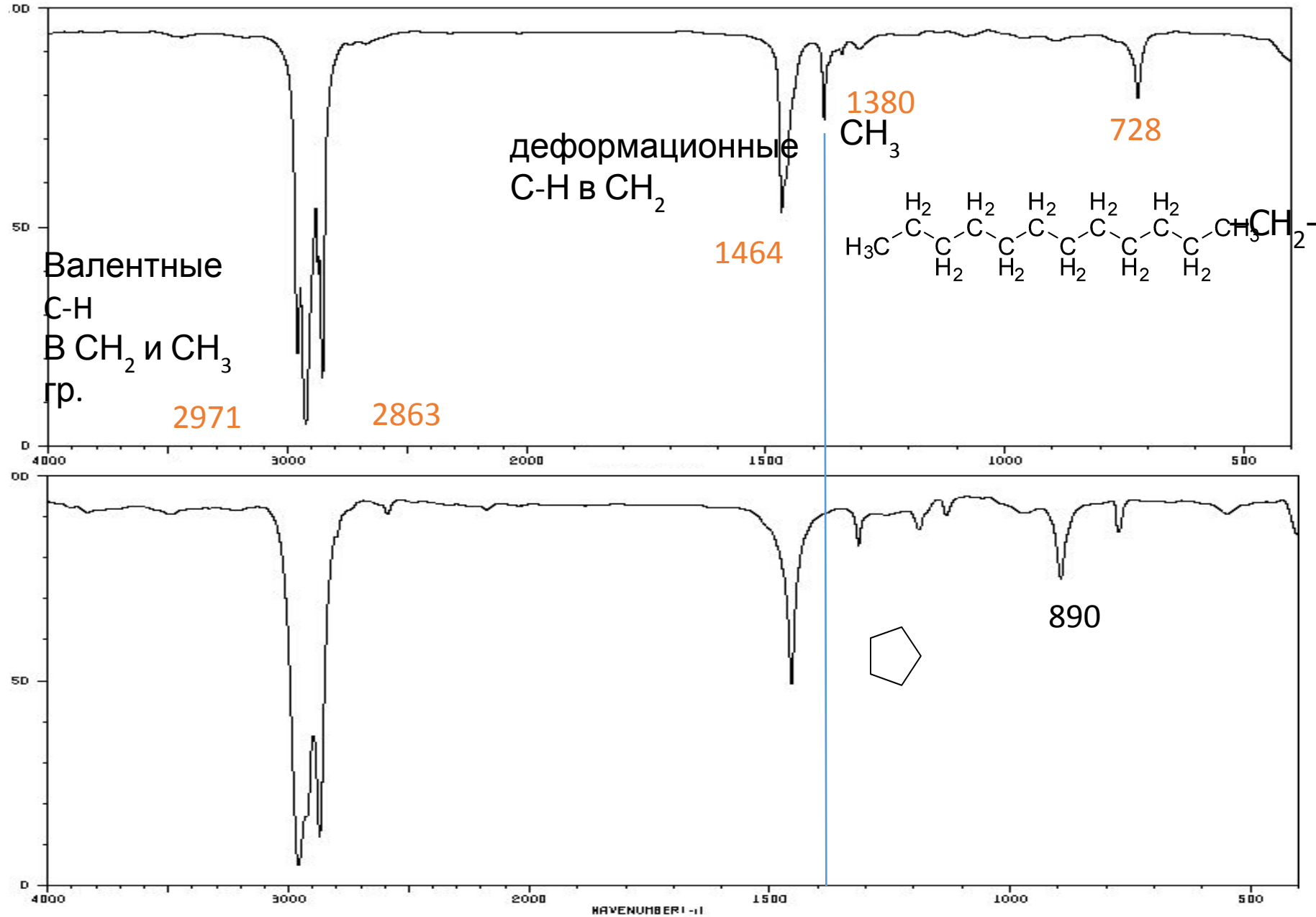
Гем-диметил



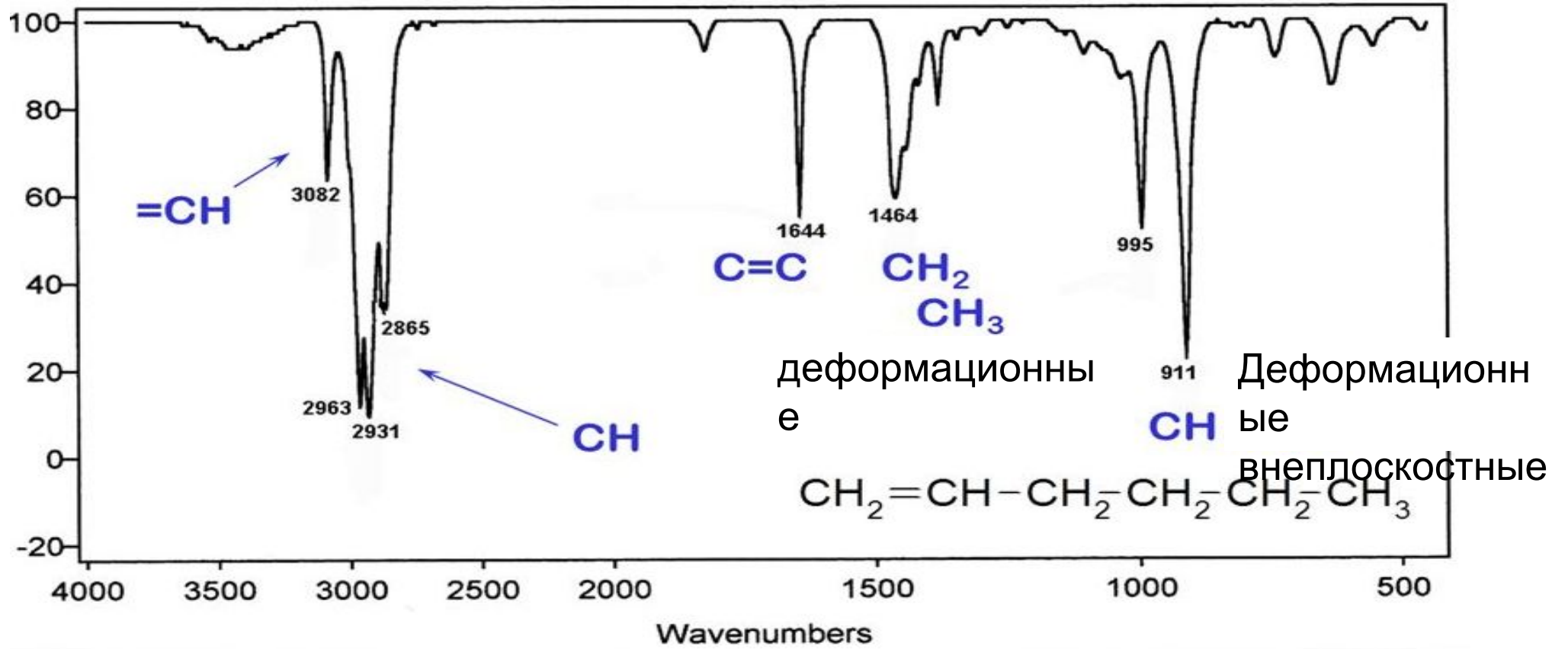
Трет-бутил



циклоалканы

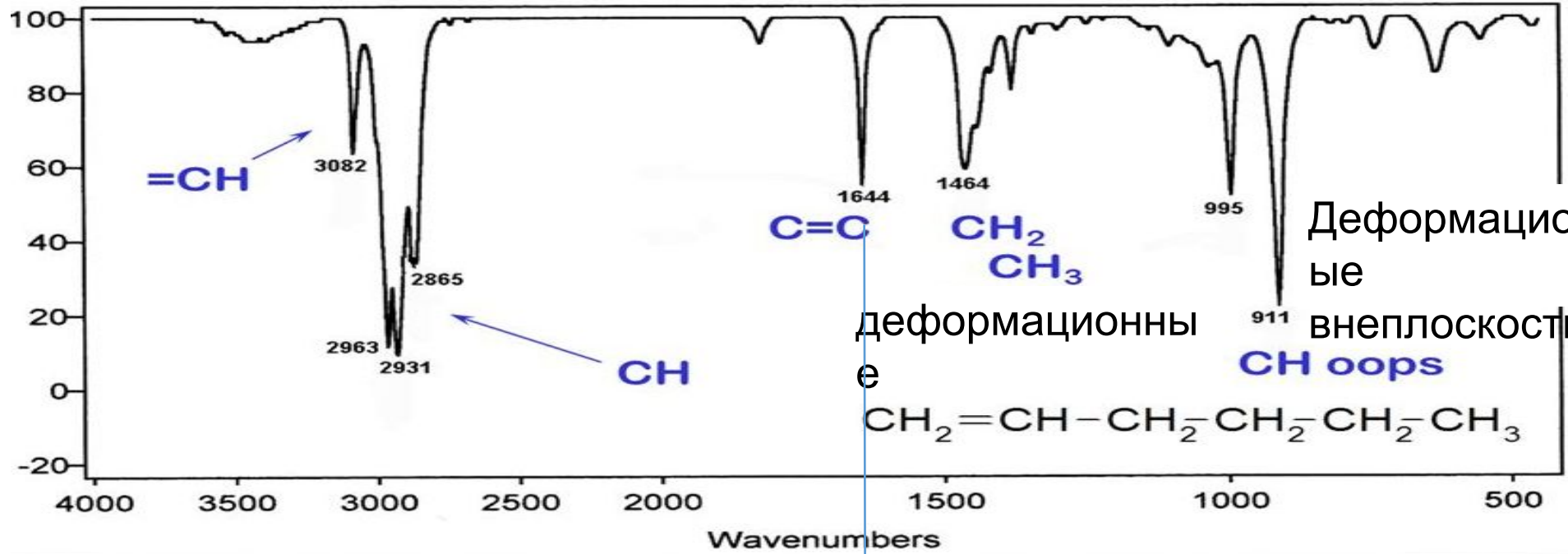


Алкены

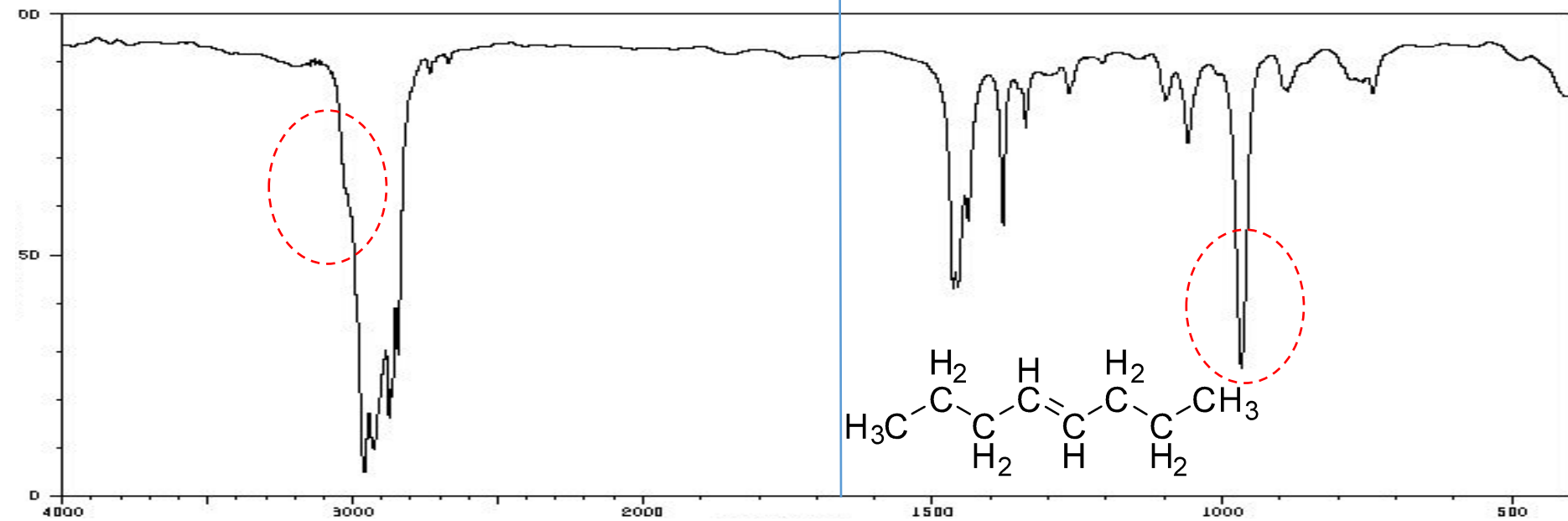


=C-H	3095-3010	валентные
=C-H	1000-650	Деформационные внеплоскостные
C=C	1660-1600	валентные

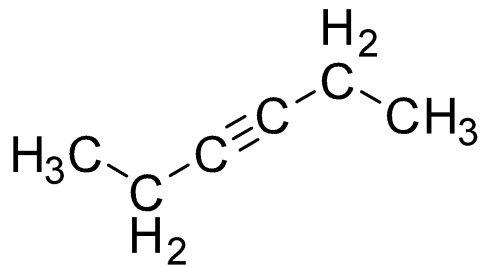
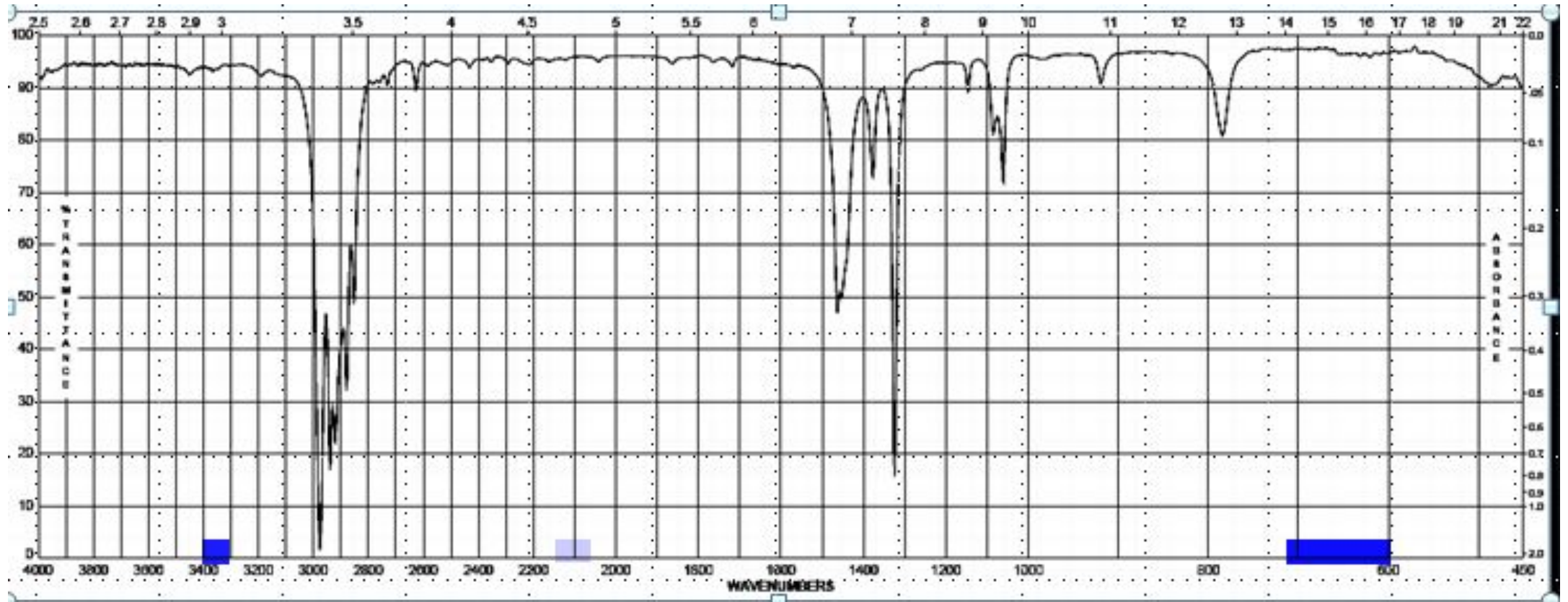
Алкены



Деформационные
внешние
деформационные
внешние
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



Алкены



≡C-H

~3300

валентные

C≡C

~2150

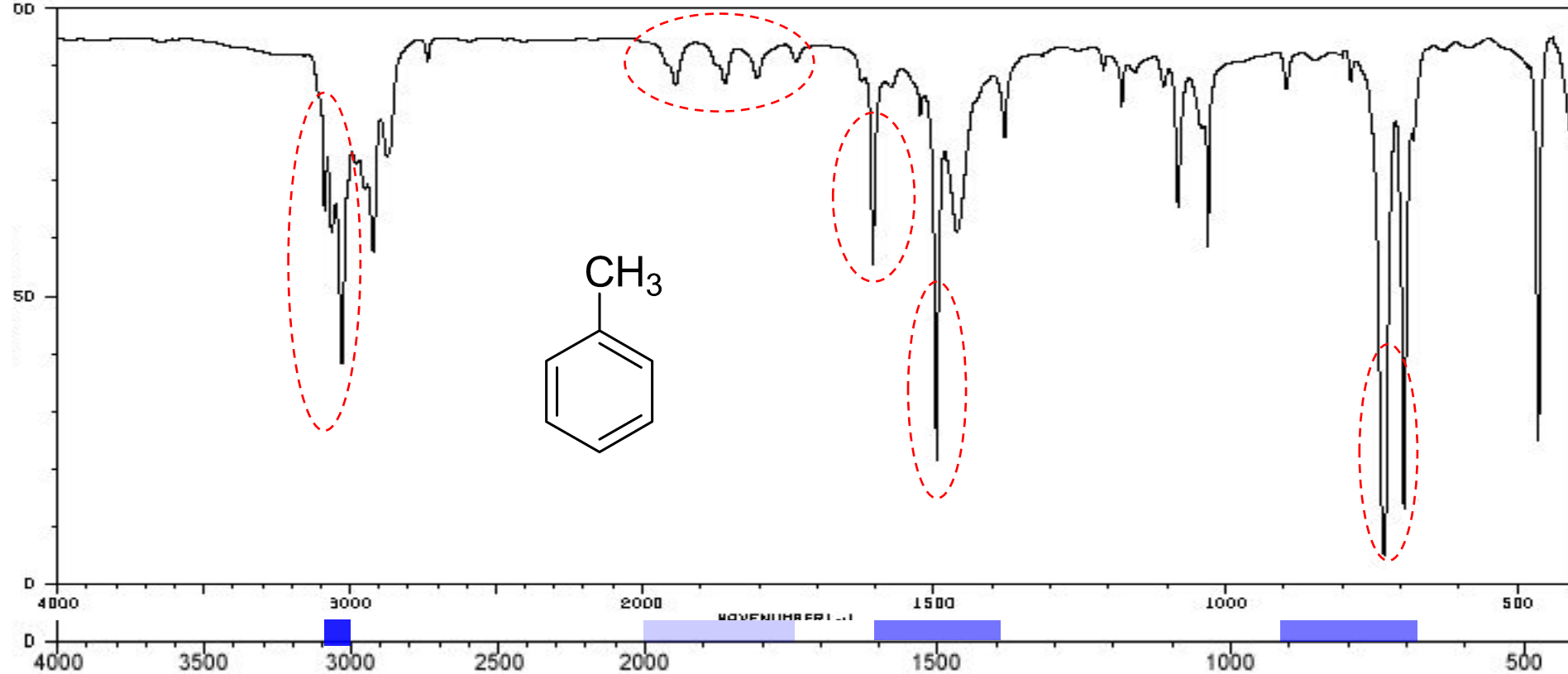
валентные

≡C-H

900-700

деформационные

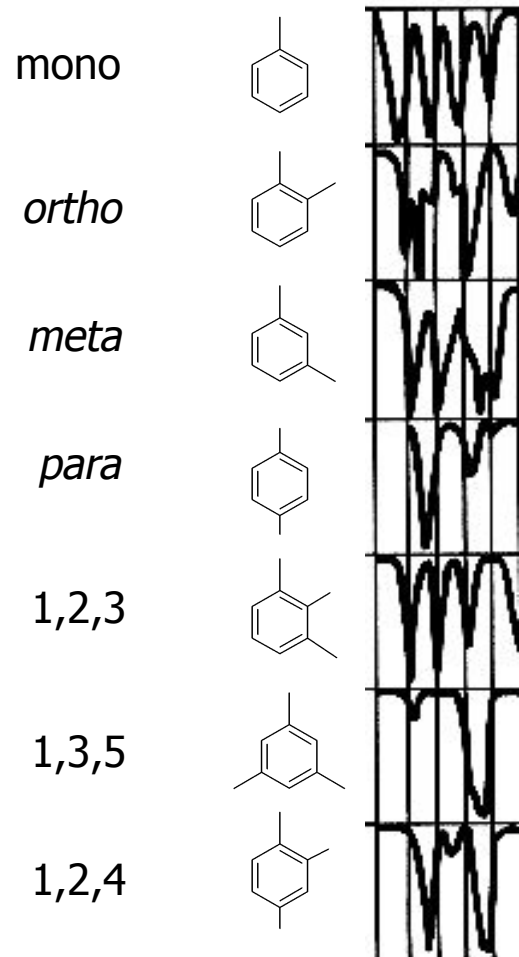
Арены



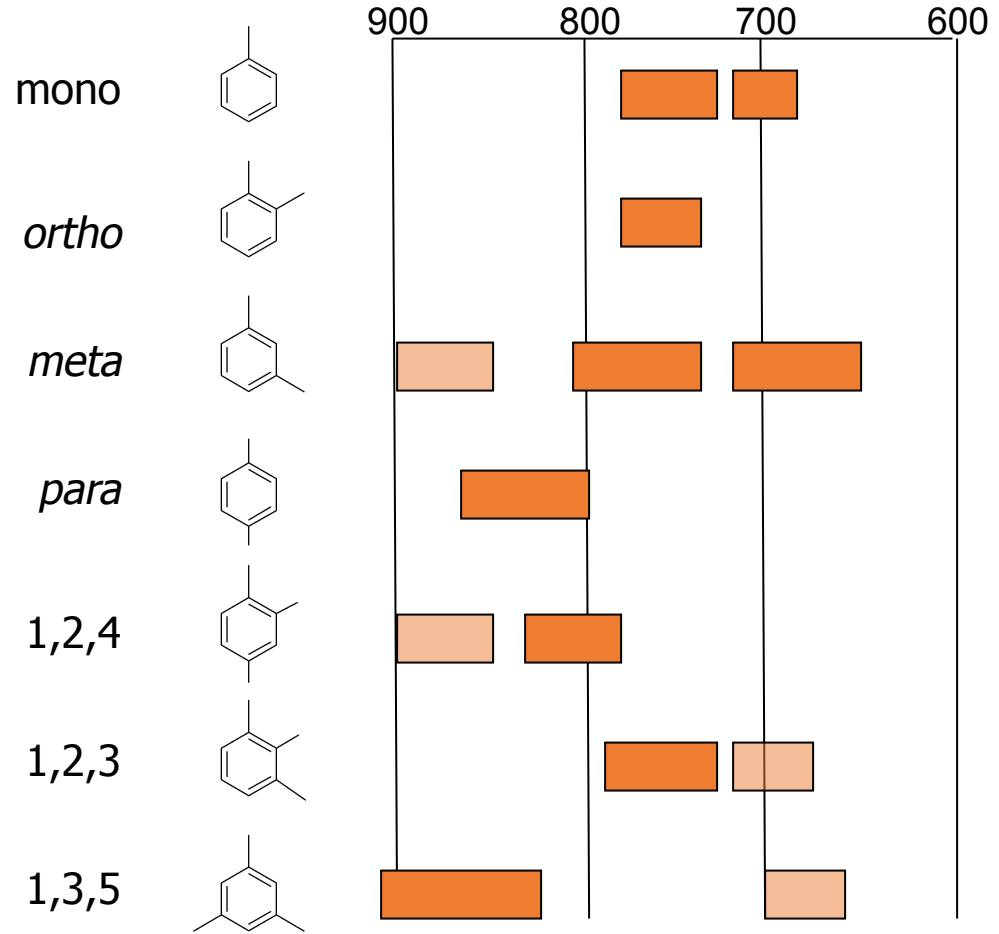
-C-H	3050-3010	валентные	Тоже самое у алкенов
C-H	900-690	Внеплоскостные деформационные	Используют для определения типа замещения
	2000-1667	Обертоны и комбинационные полосы	
=C-H	1600-1400	Валентные – 2 дублета (1600, 1580, 1500 & 1450)	Сильно зависят от заместителей

Арены

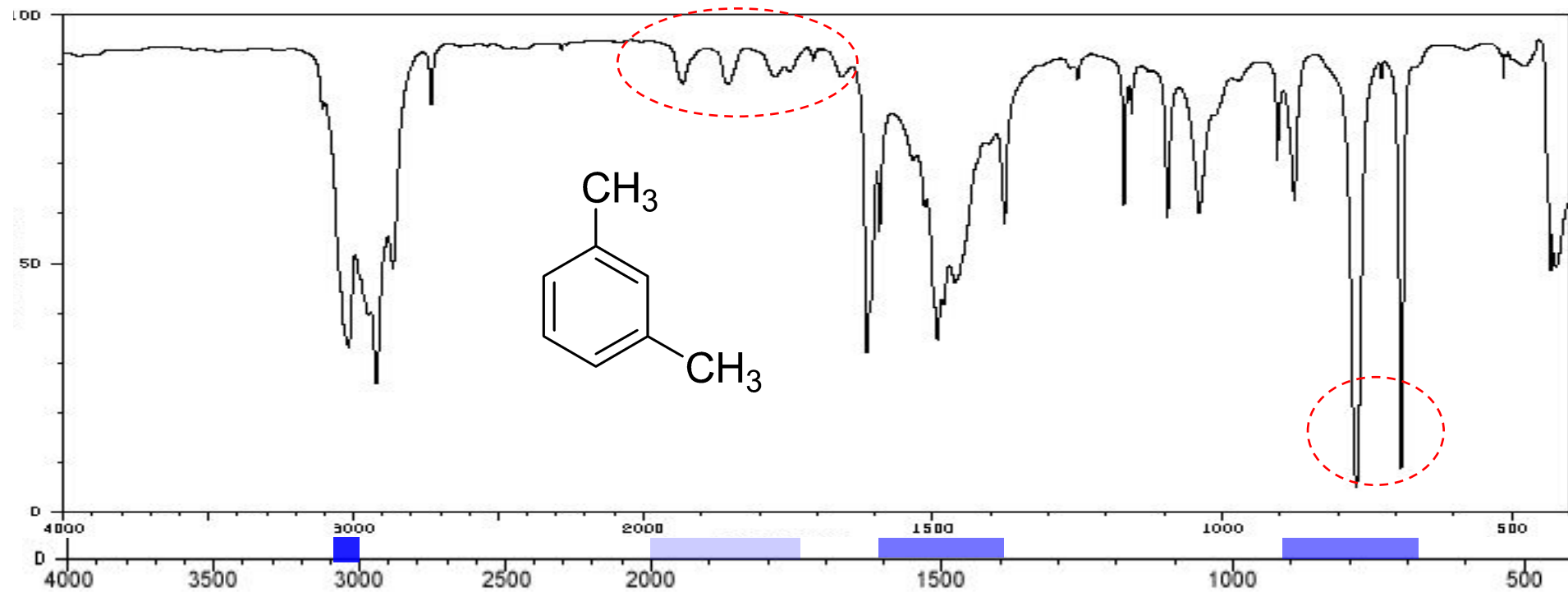
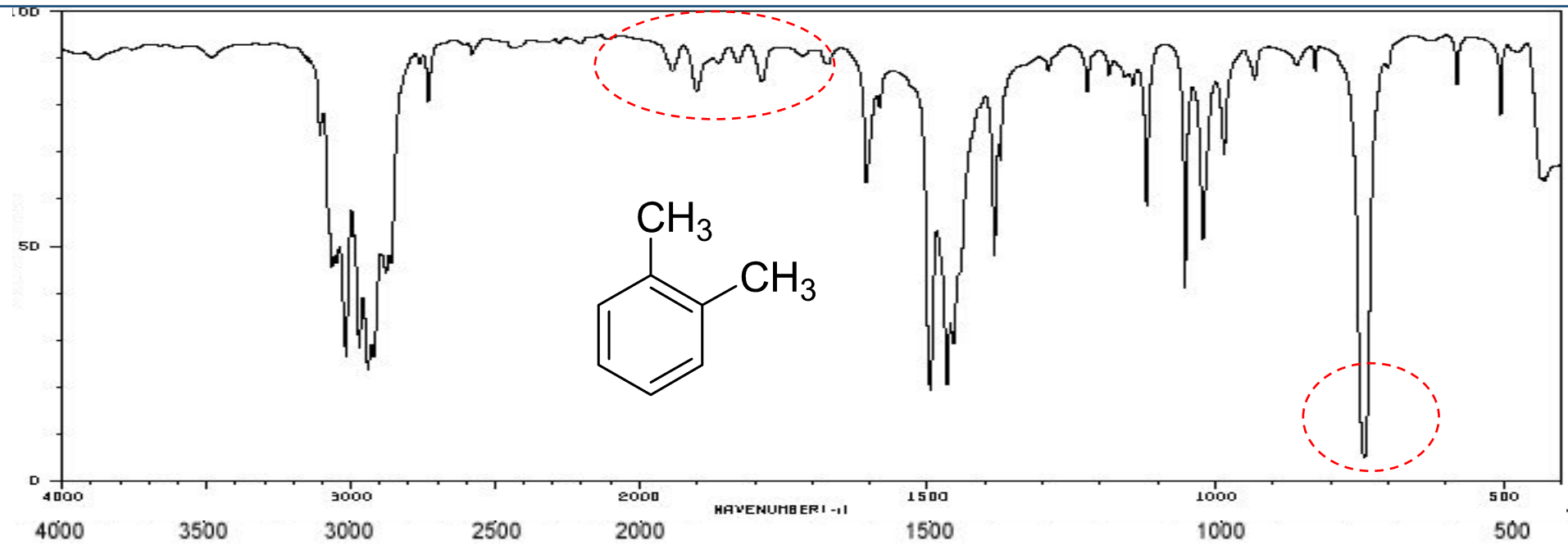
Комбинационные полосы
2000-1667



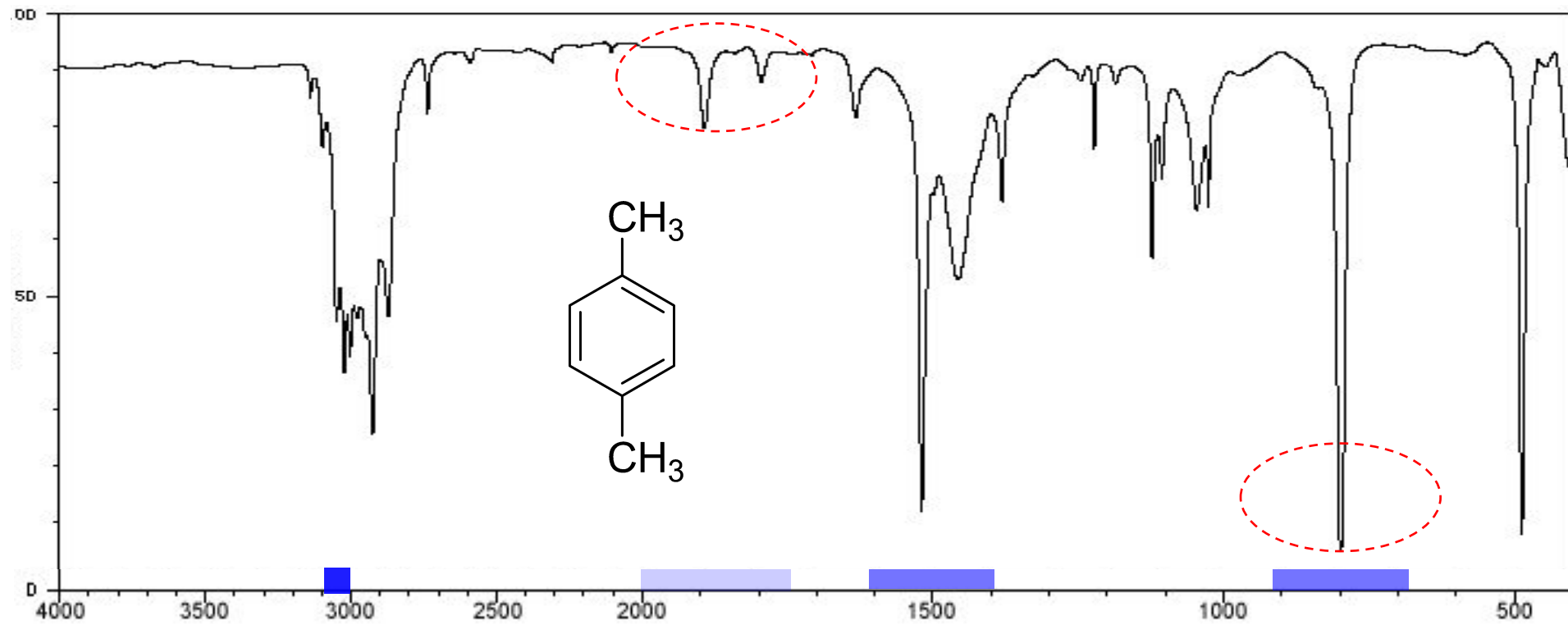
Внеплоскостные деформационные колебания



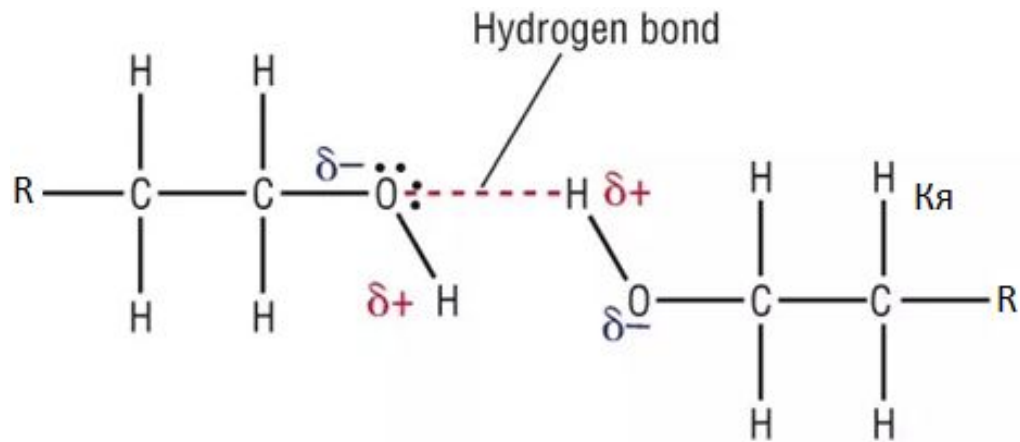
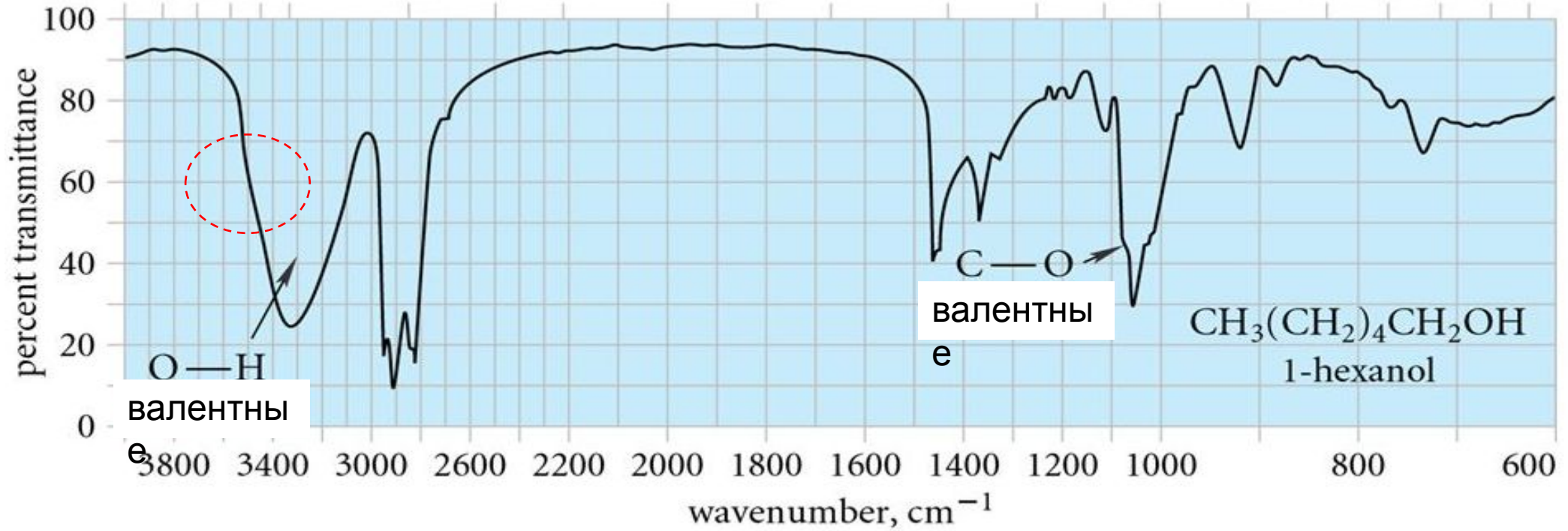
Арены



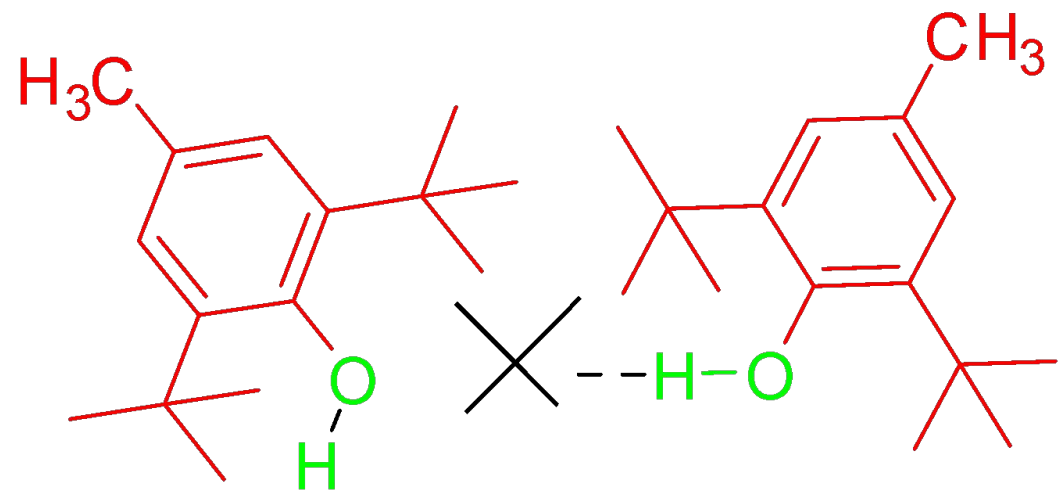
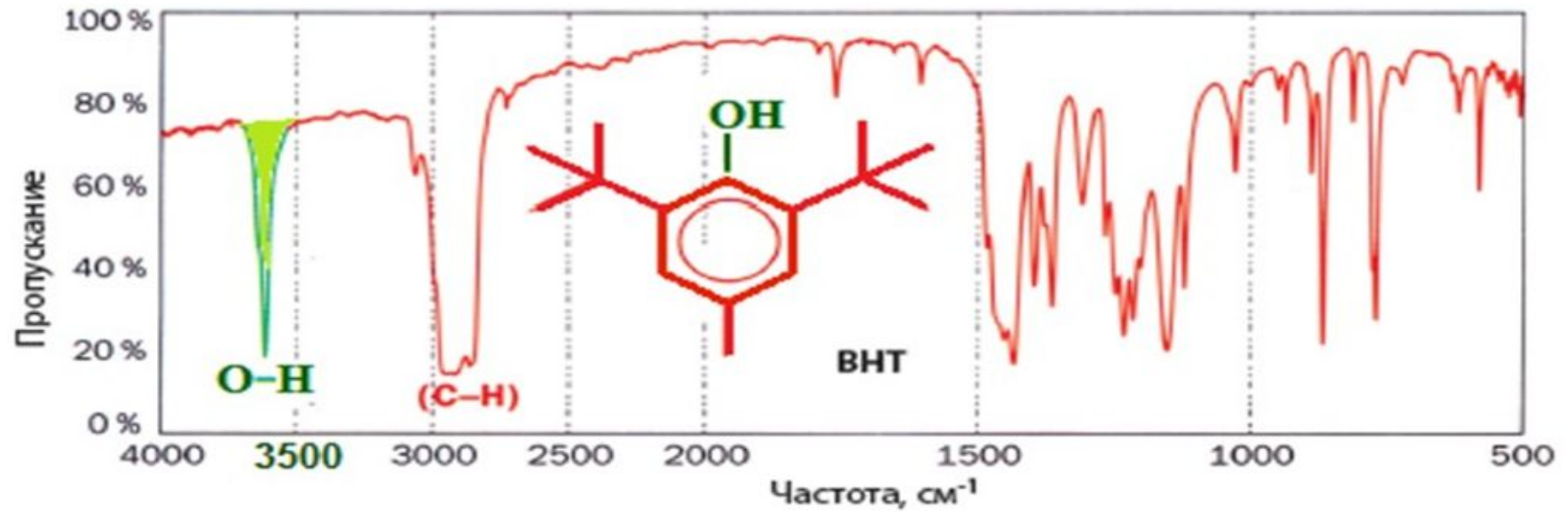
Арены



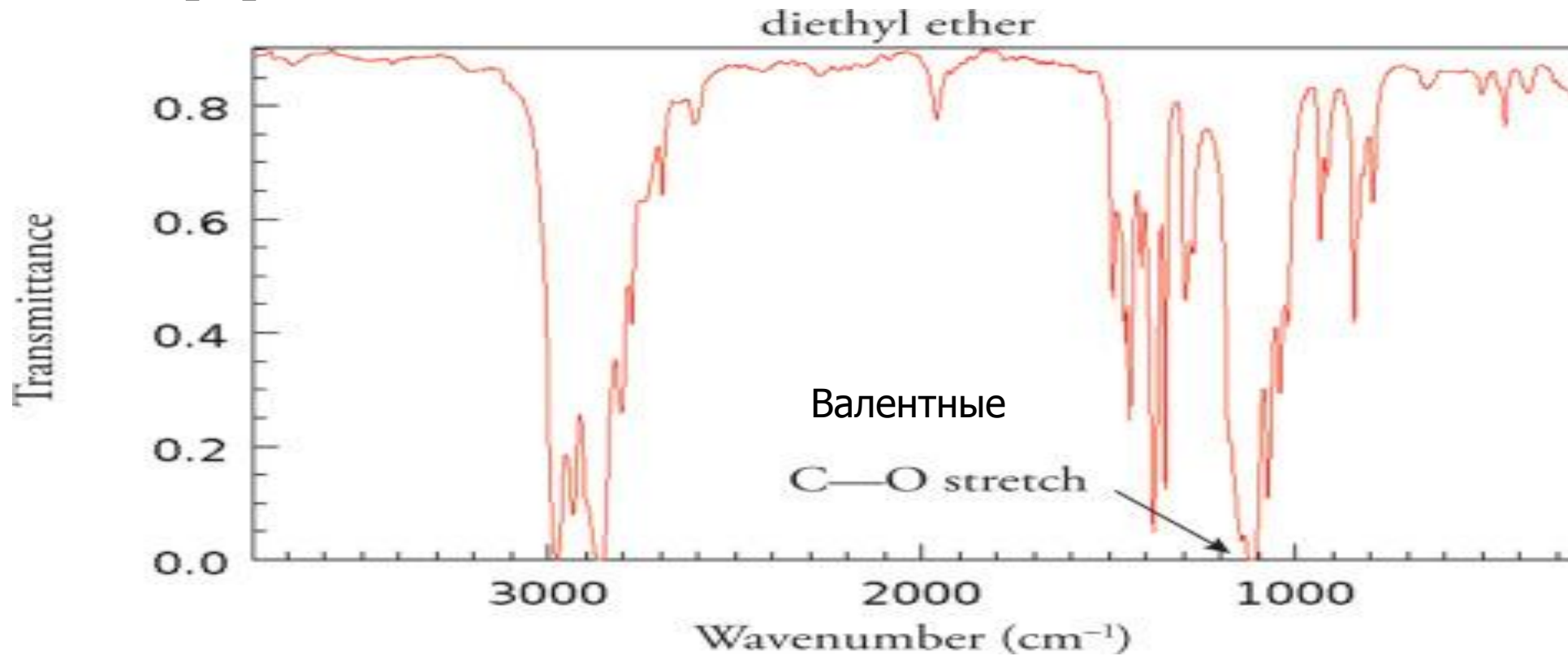
спирты



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



Простые эфиры



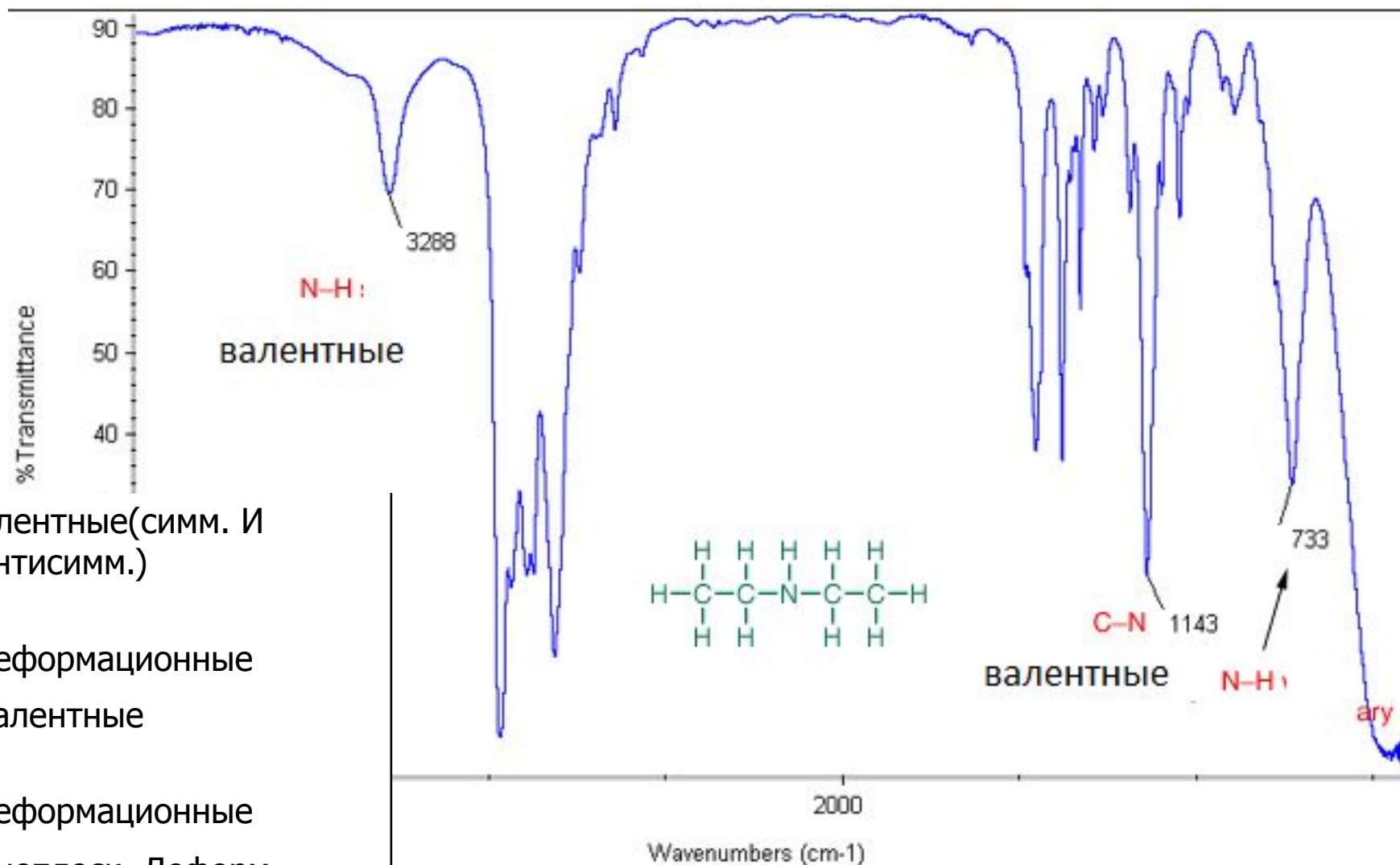
C-O

1300-1000

Валентное (ассим.)

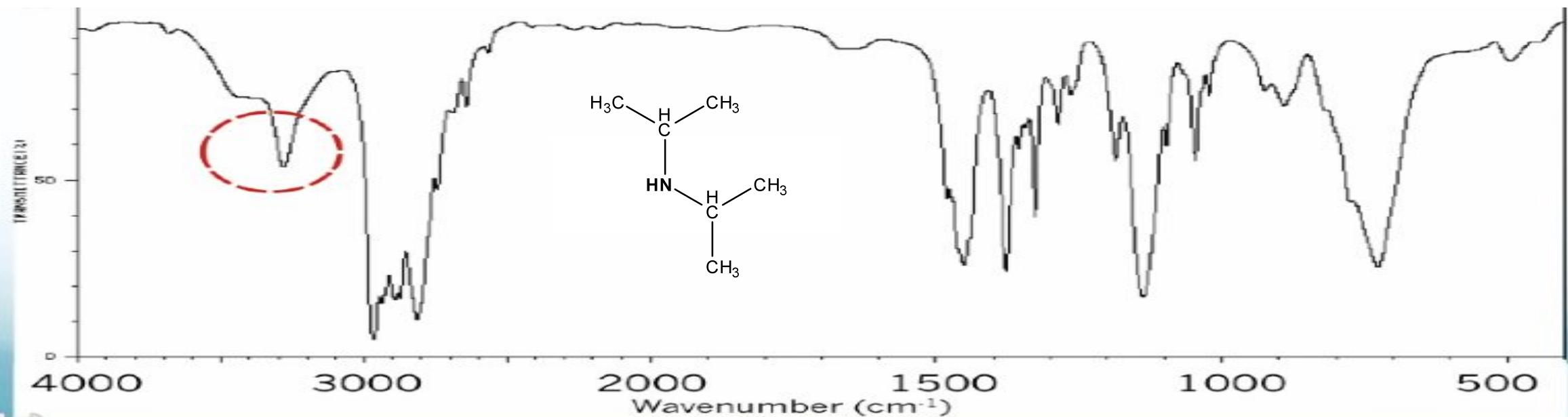
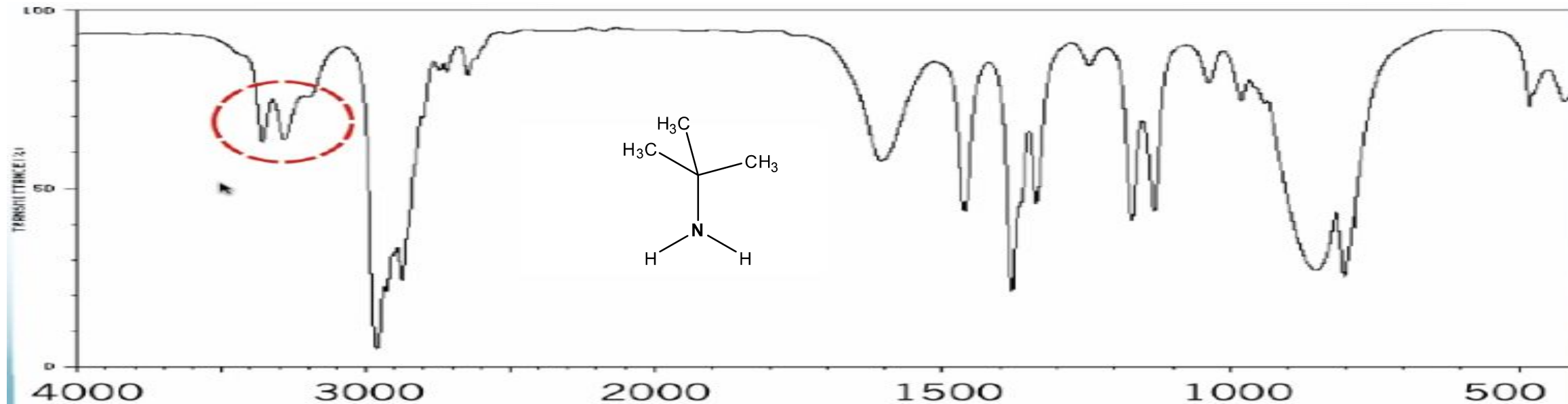
Диалкиловые эфиры - 1120,
арилалкиловые – 2 полосы –
1250 & 1040

амины



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

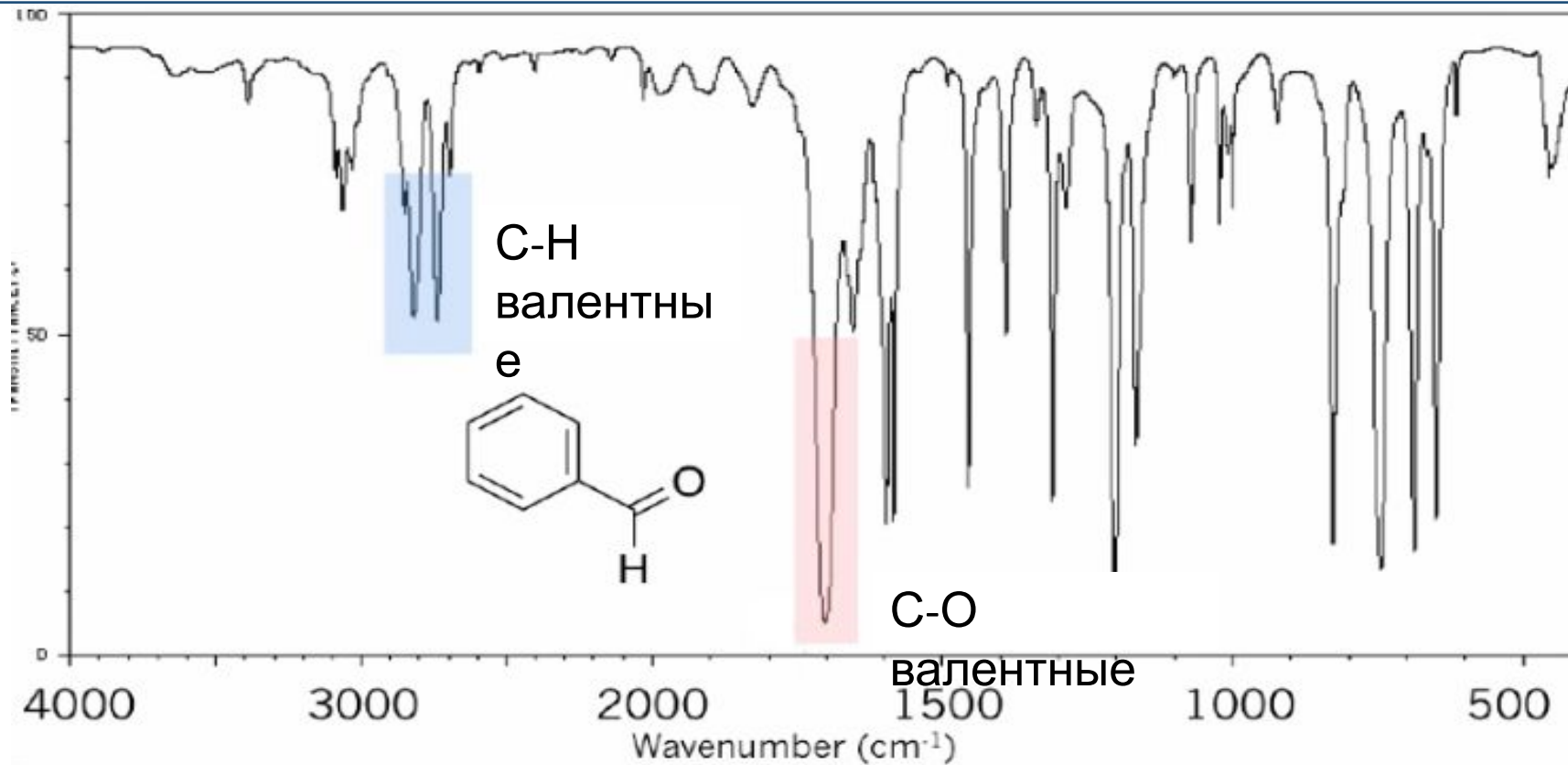
амины



Волновое число,

cm⁻¹

альдегиды



□ $\nu_{\text{C=O}}$ Насыщенные, алифатич.

□ 1740-20, 1440-1325

□ Ненасыщ. алифатич. и
ароматические

□ 1705-1660, 1415-1350

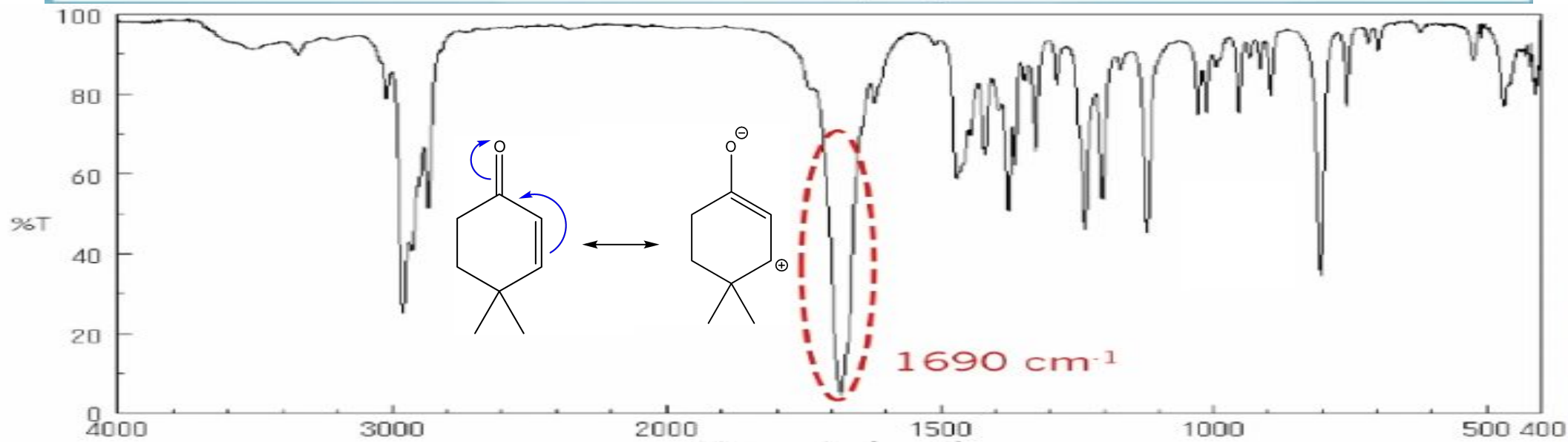
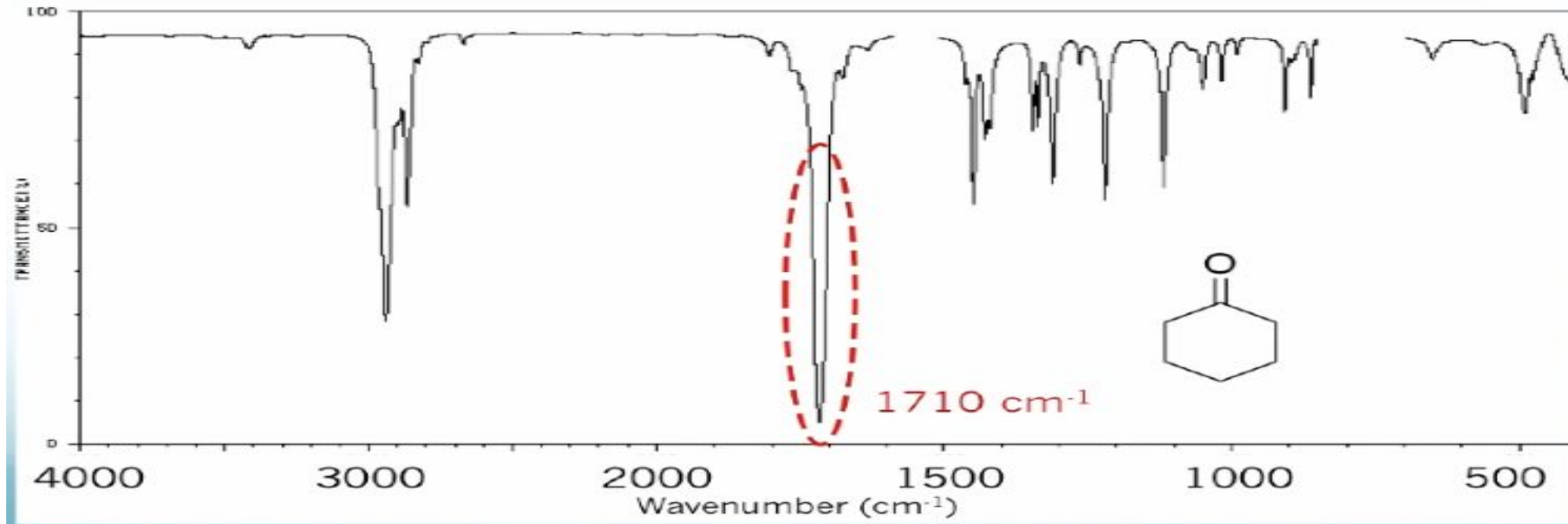
□ $\nu_{\text{C-H}}$ валентны

□ 2720

□ δ_{CCH} деформационны
е

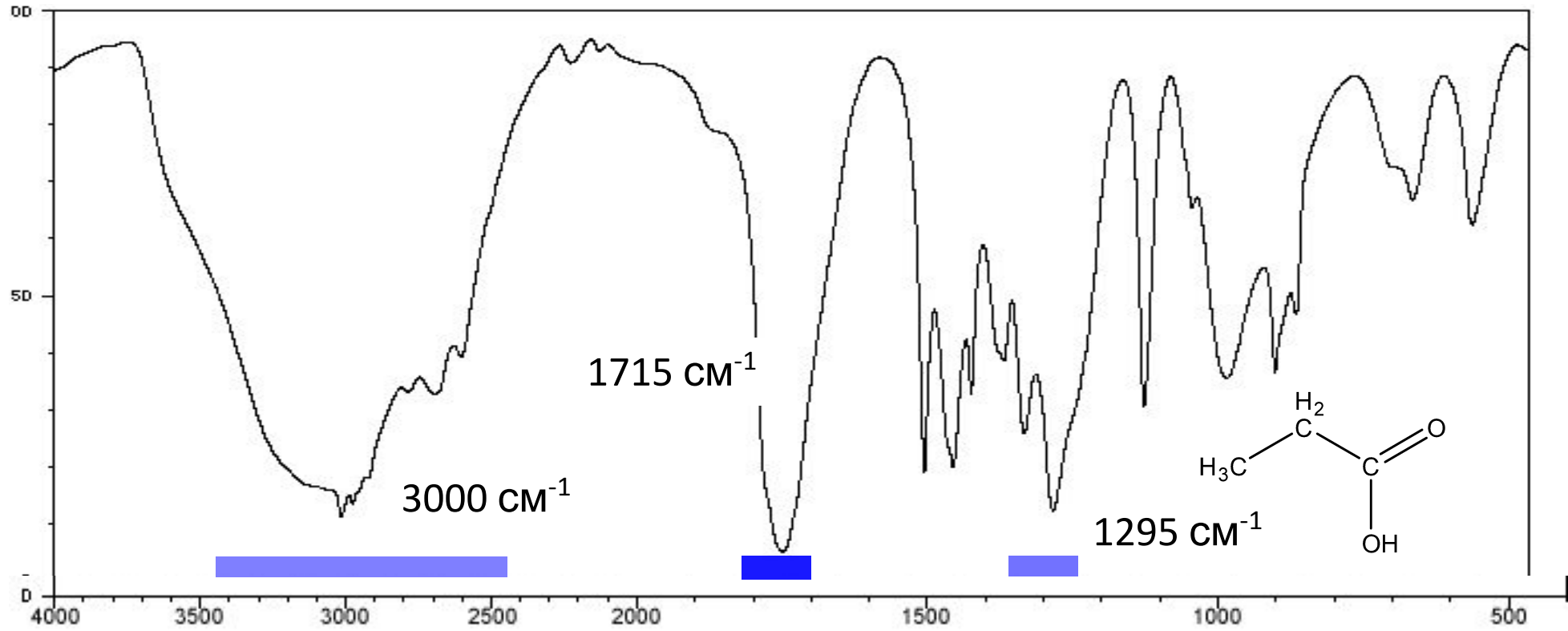
□ 975-780

кетоны



Волновое число,

кислоты



C=O

1710

Валентный (sym.)

C-O

1320-1210

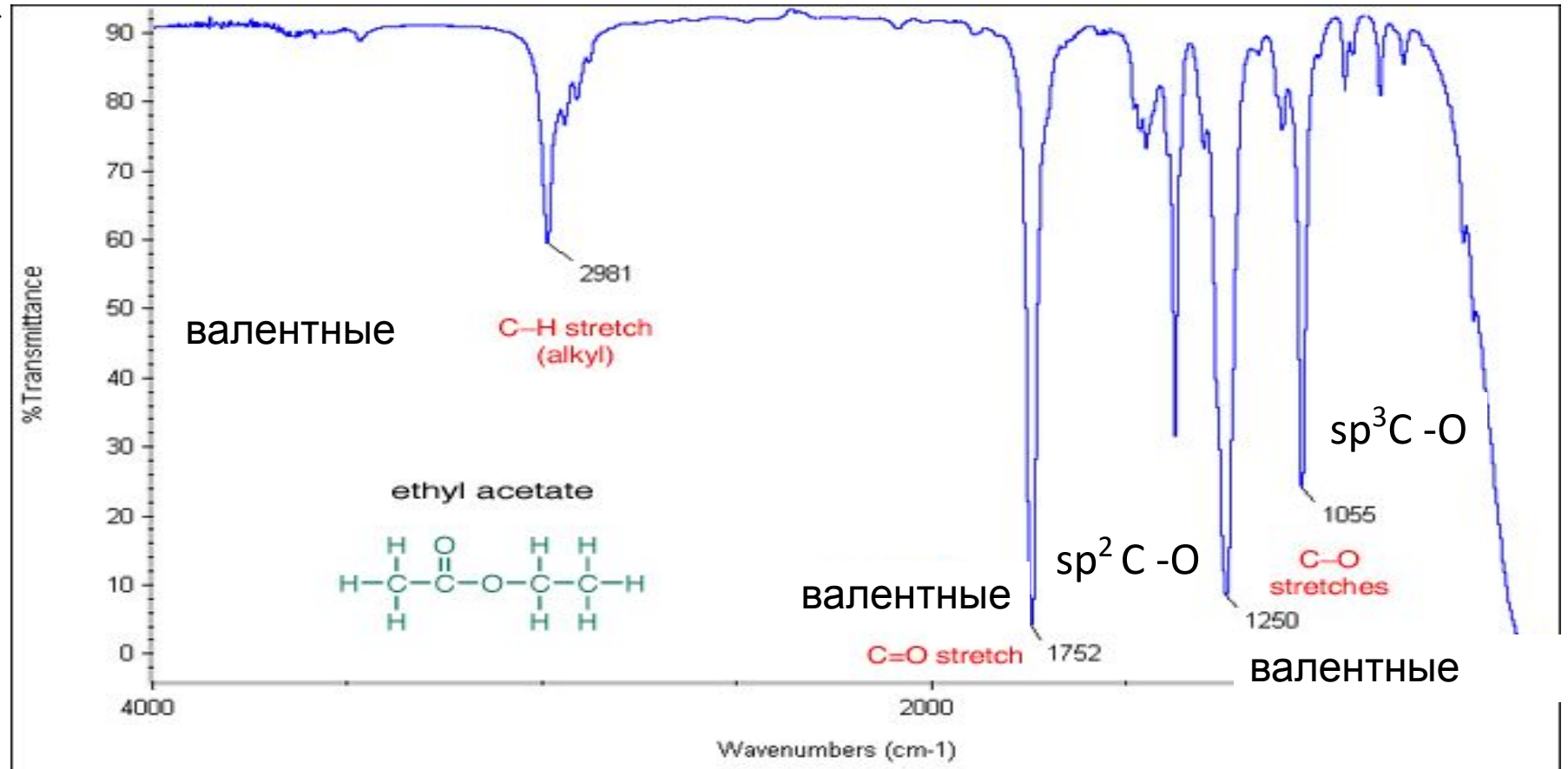
валентный

O-H

3400-2400

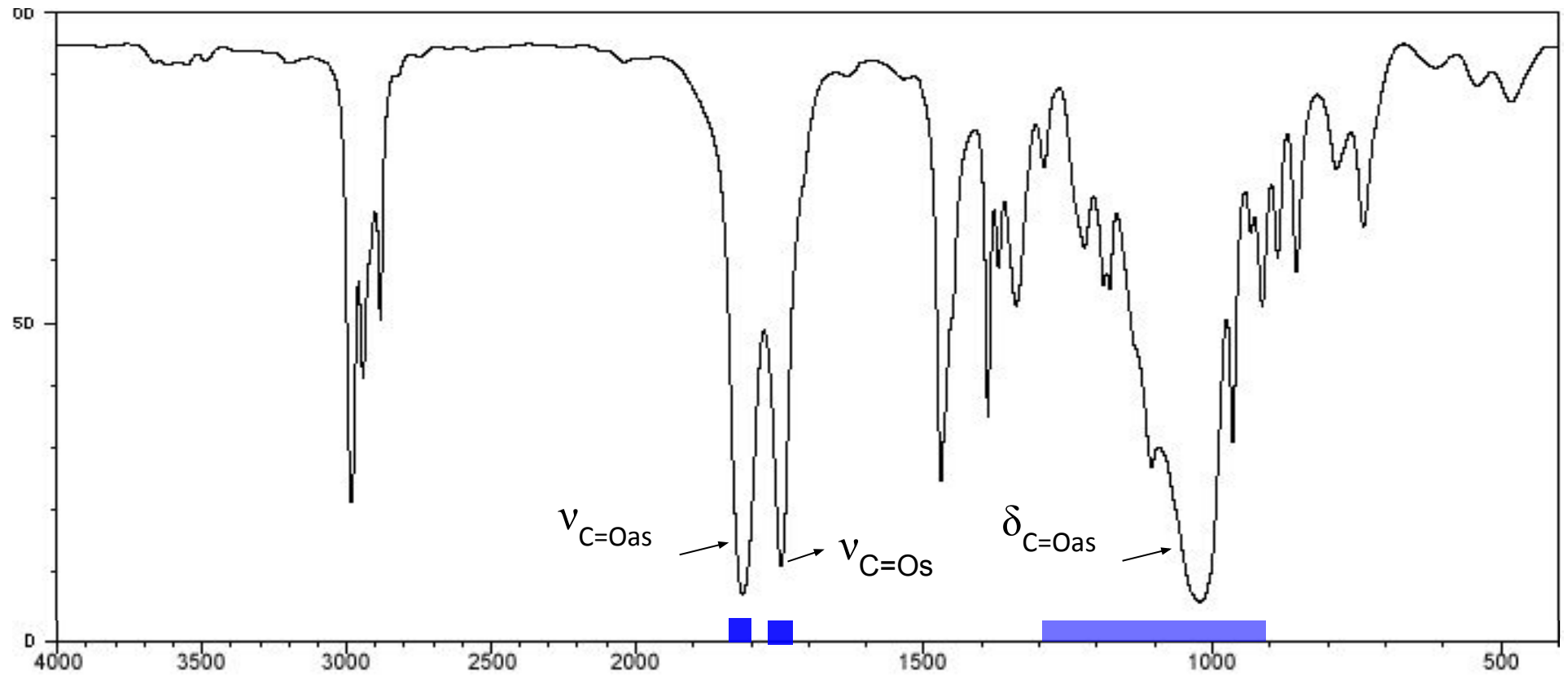
валентный

Сложные эфиры



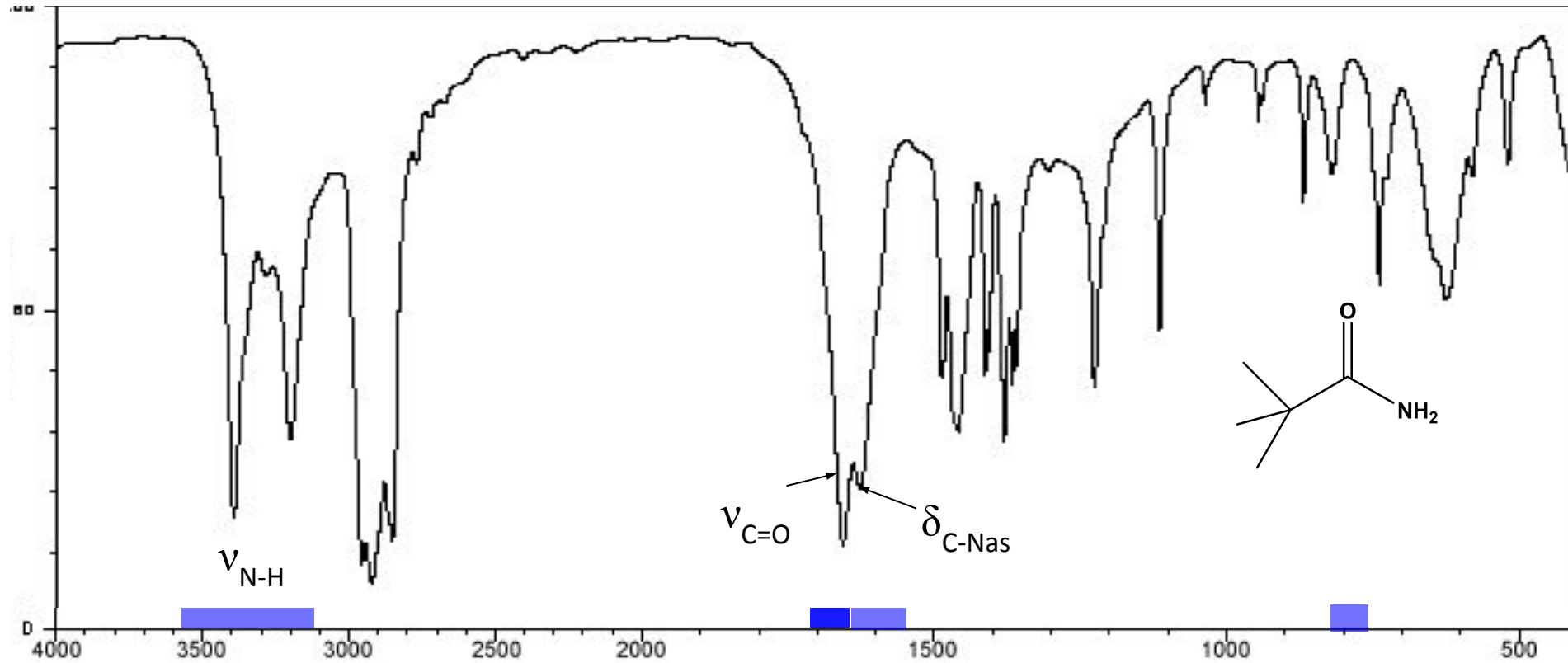
- $\nu_{C=O}$ (насыщенные) □ 1750
- $\nu_{C=O}$ (α, β -ненасыщ.) □ 1730-1717
- ν_{C-O} (насыщенные) 2 полосы □ 1250-1180
- ν_{C-O} (ароматич.) 2 полосы □ 1310-1110

ангидриды



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

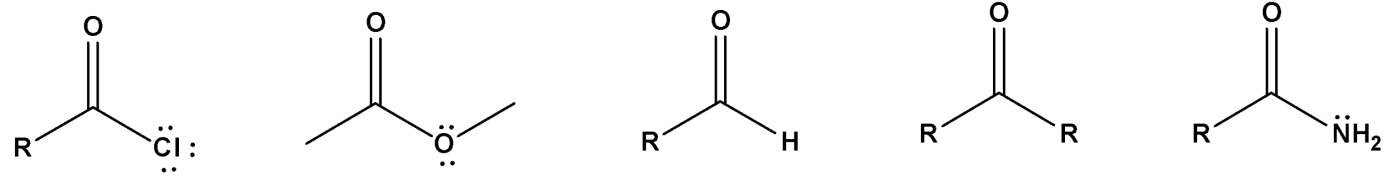
амиды



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

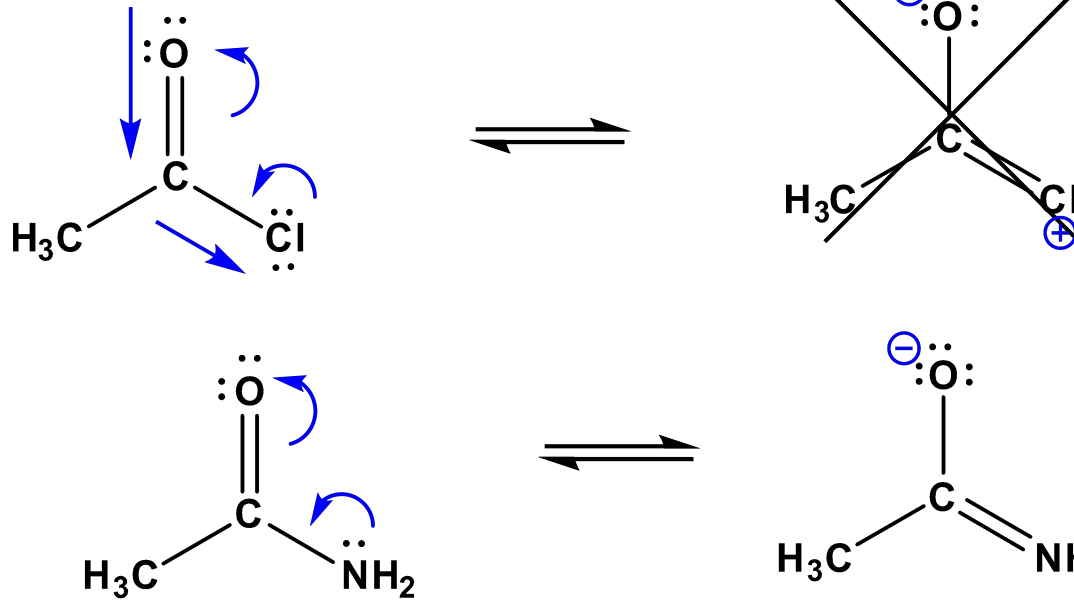
Карбонильные соединения

1800 cm^{-1}



1650 cm^{-1}

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

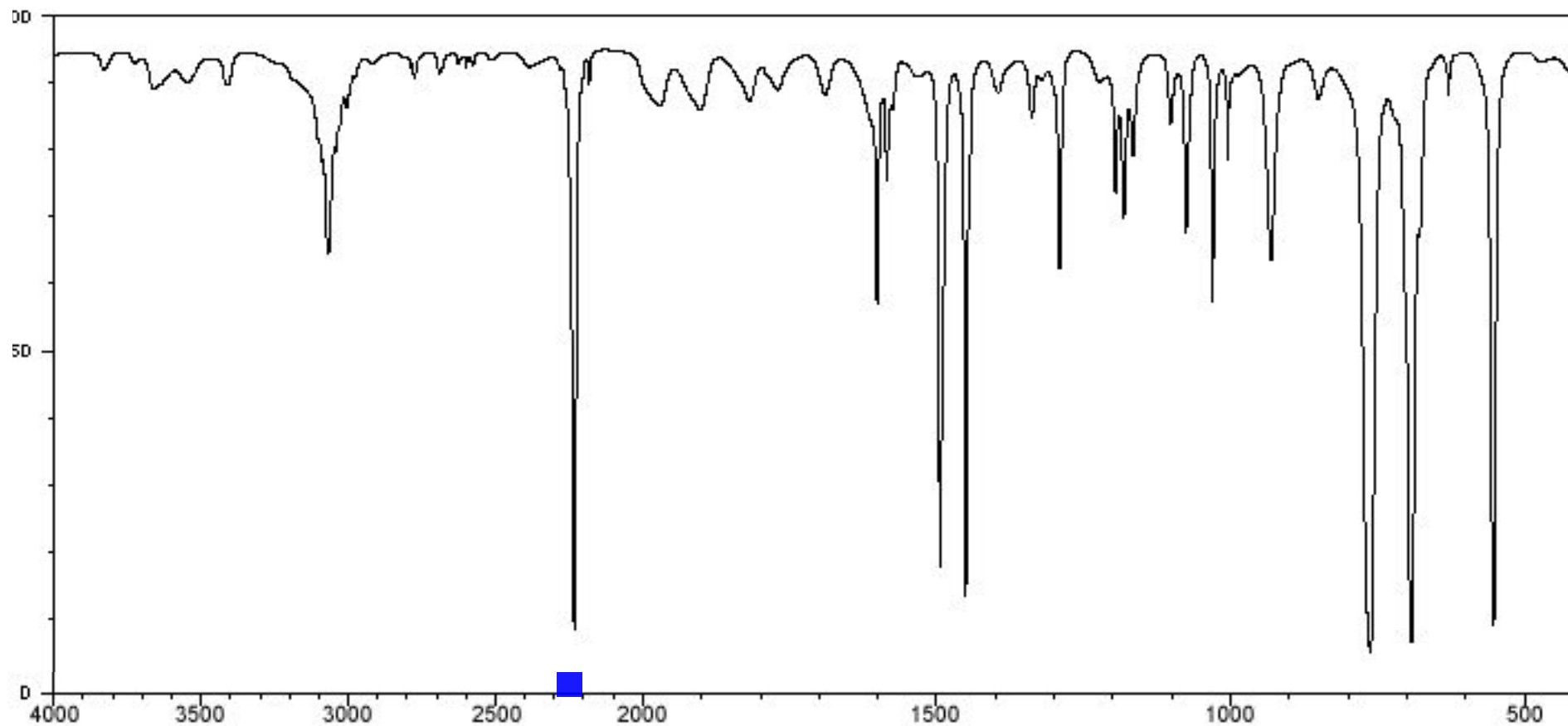


C	N	O	F
		S	Cl

Точно не вносит
главный вклад

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

Нитрилы

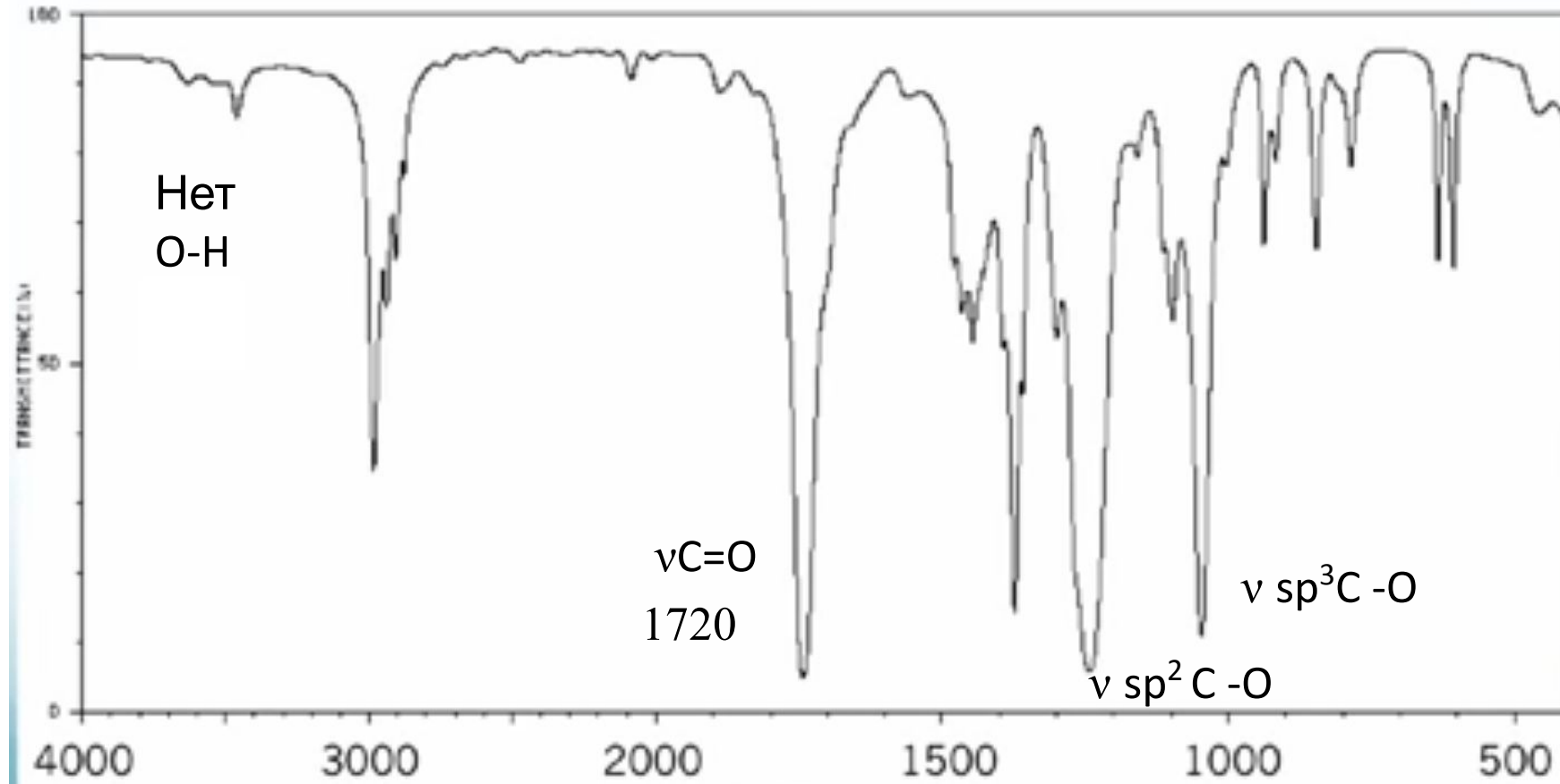
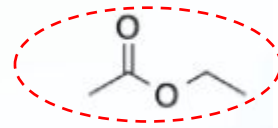
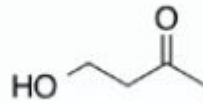
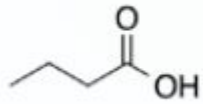


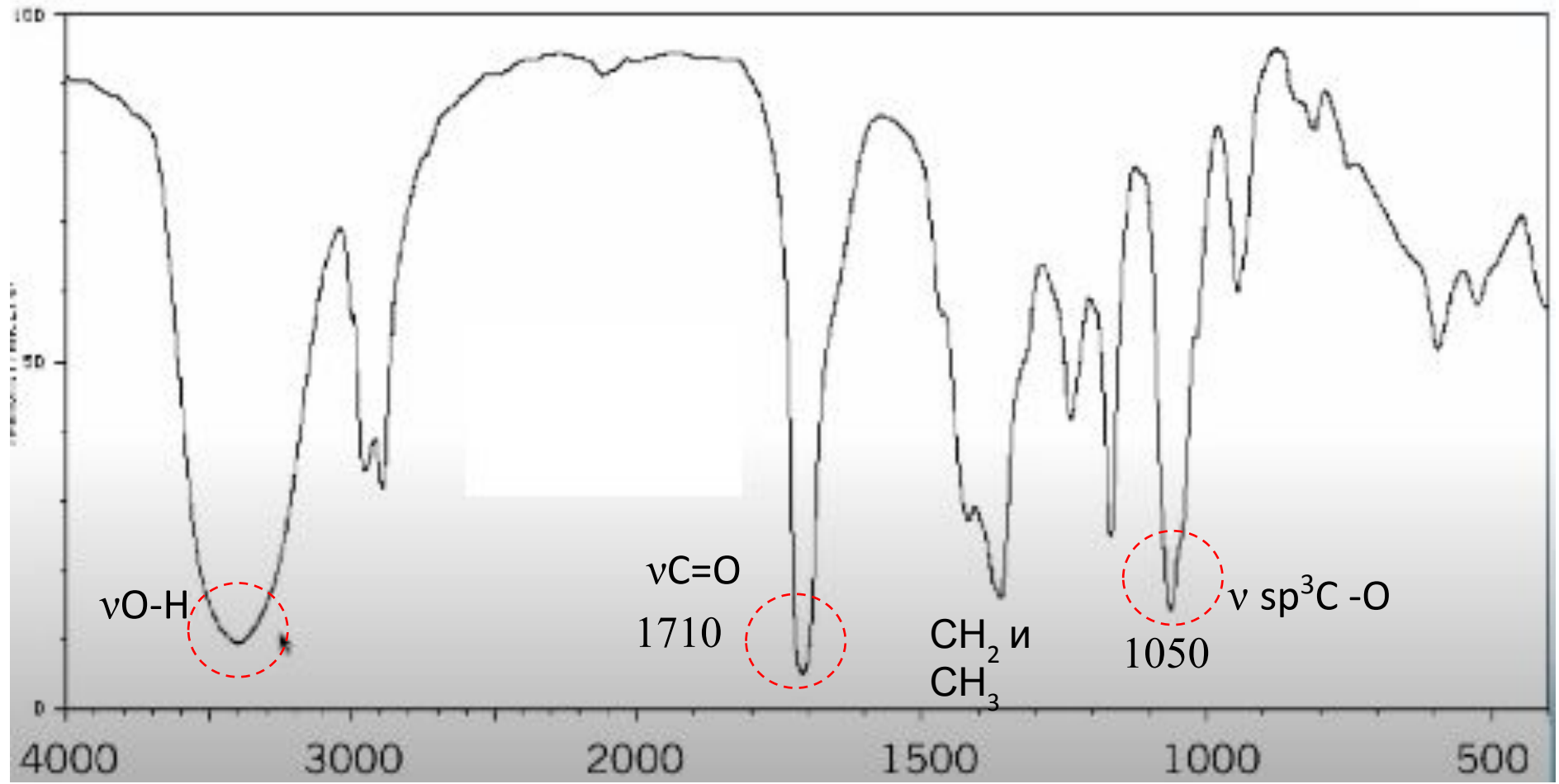
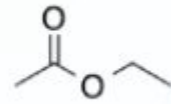
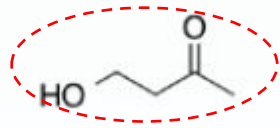
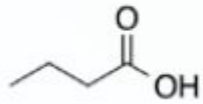
$C\equiv N$

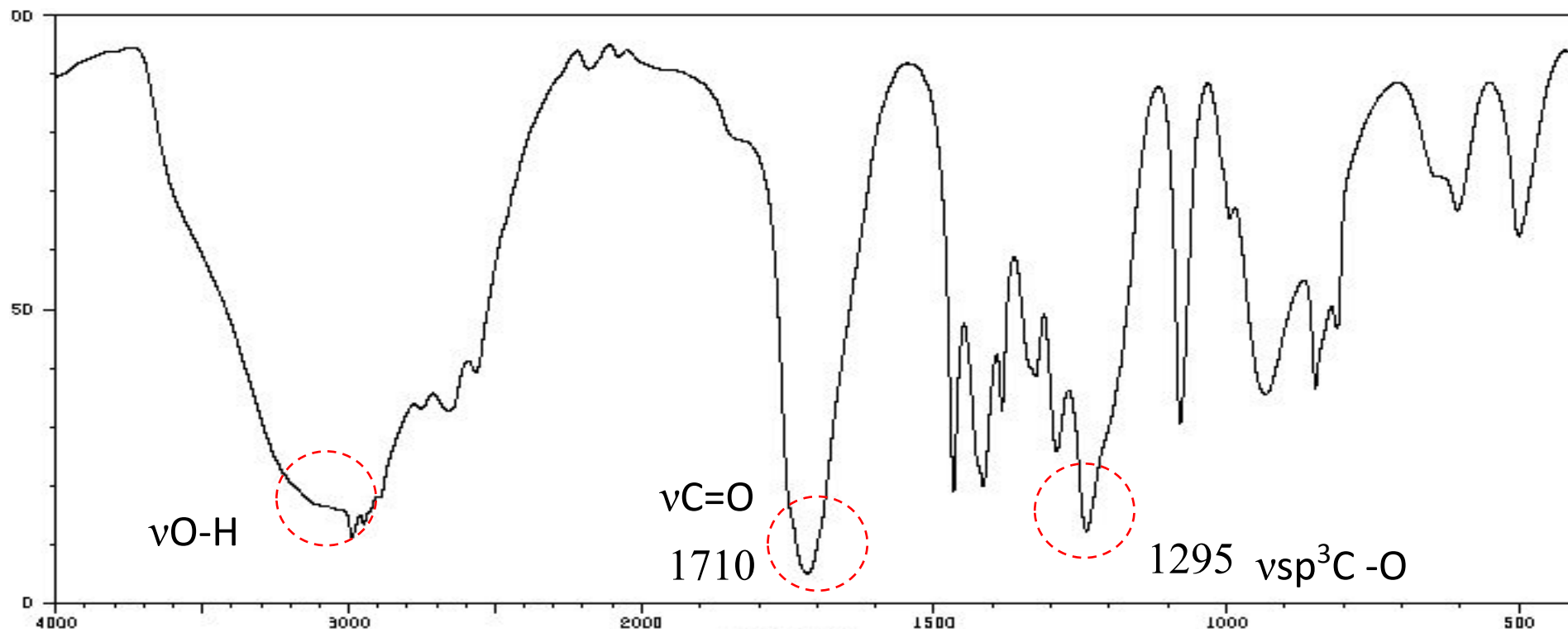
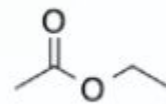
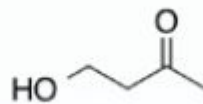
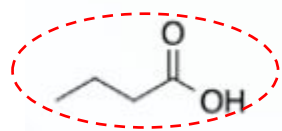
2250

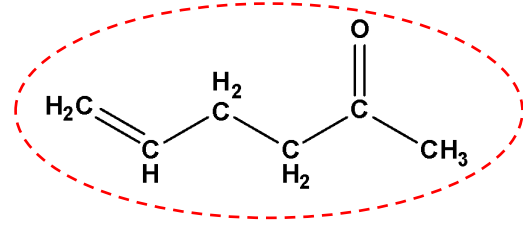
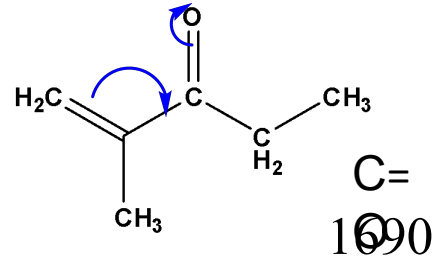
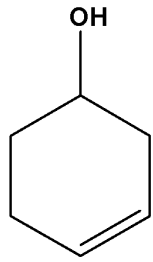
валентные (sym.)

ν Обычно более интенсивная,
чем $C\equiv C$

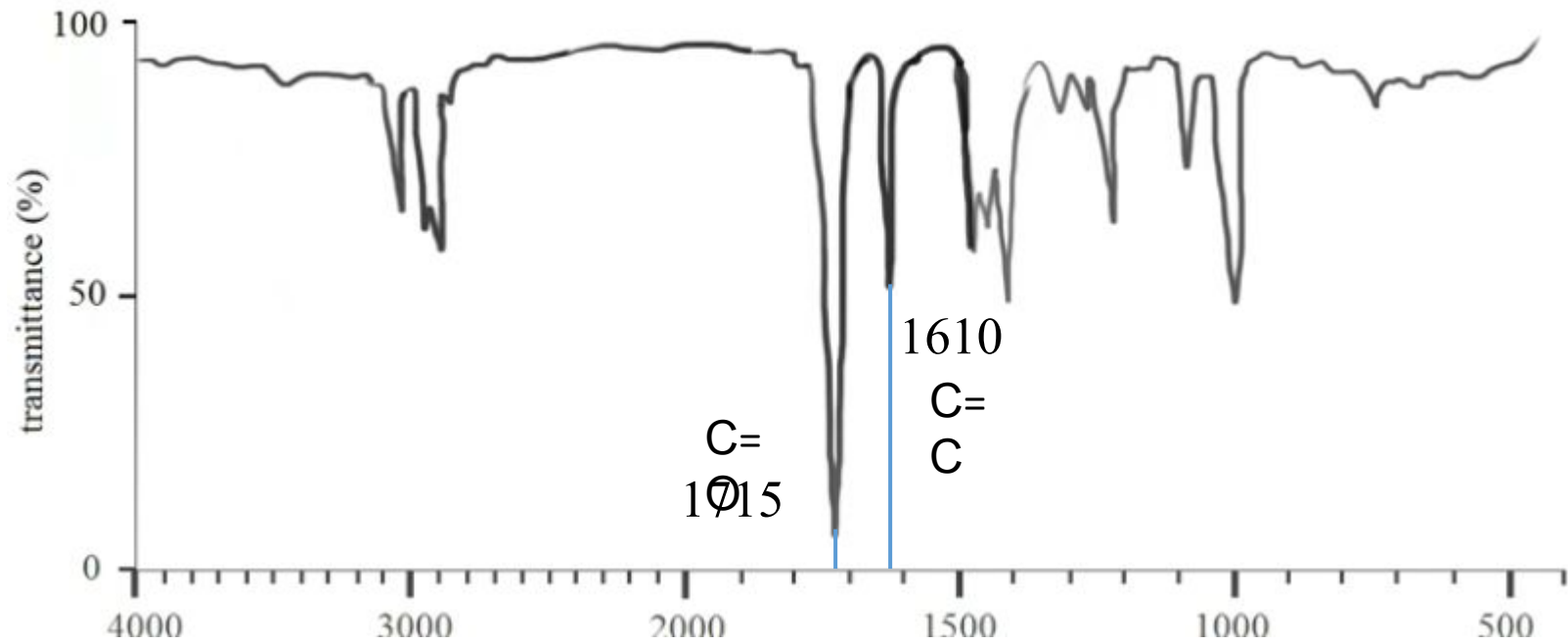








C= 1710-1715



ИК-спектроскопия часть 2
Анализ углеводородных систем

Подготовка образца – спектры пропускания

Таблетка из материала, прозрачного в ИК области для твердых образцов



NaCl, CaF₂, KBr, TlBr-TlI



Можно снимать спектры полужидких веществ



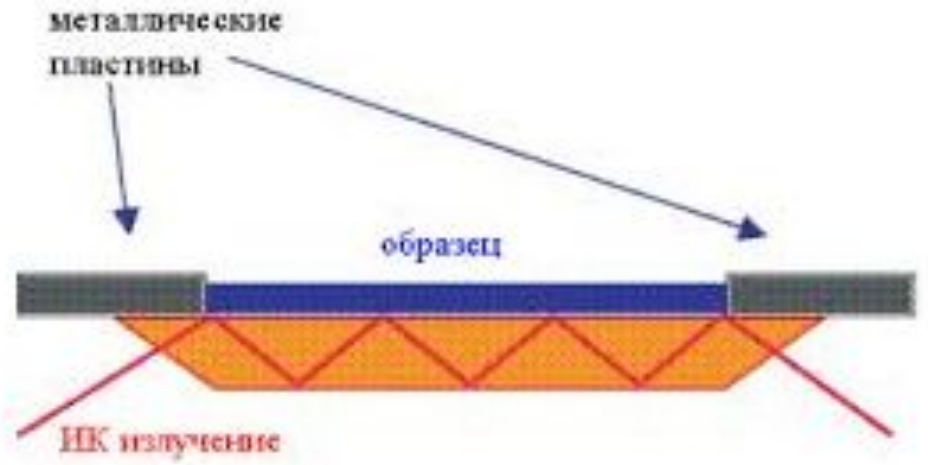
Кювета для жидких образцов



Газовая кювета

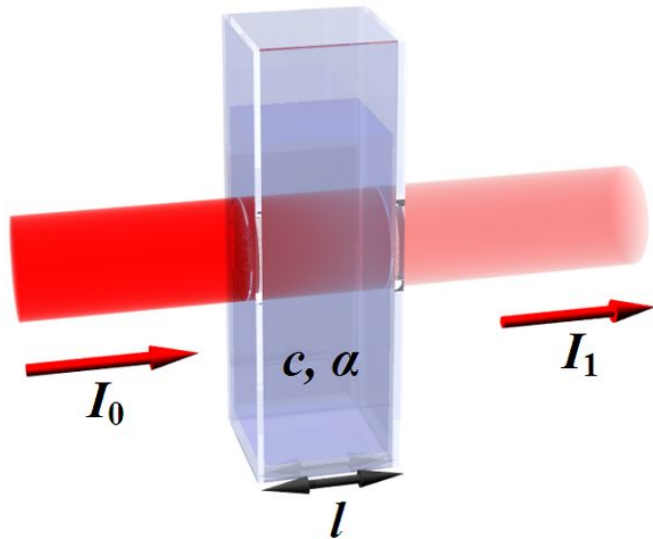


Приставки однократного и многократного отражения



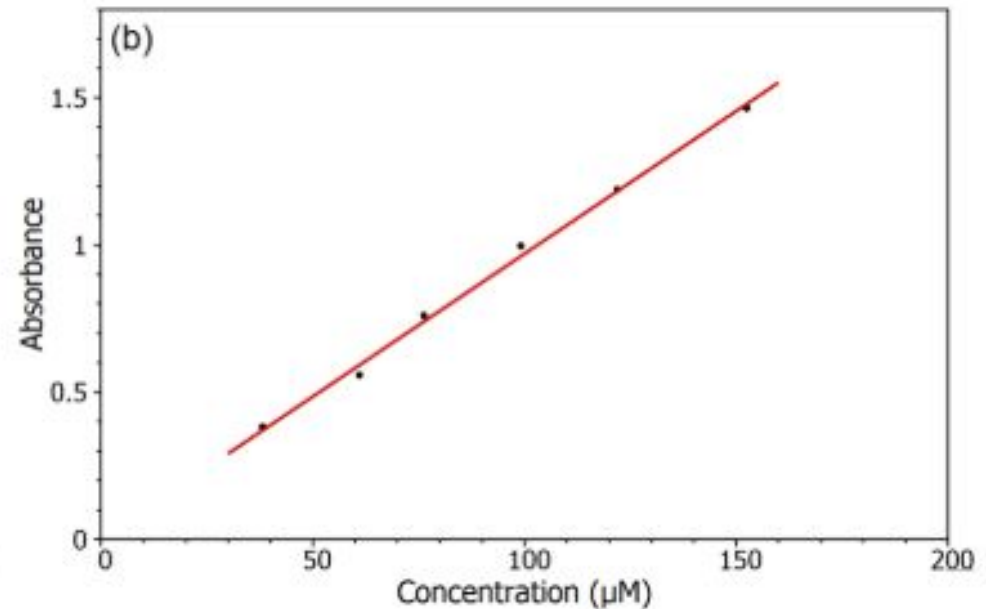
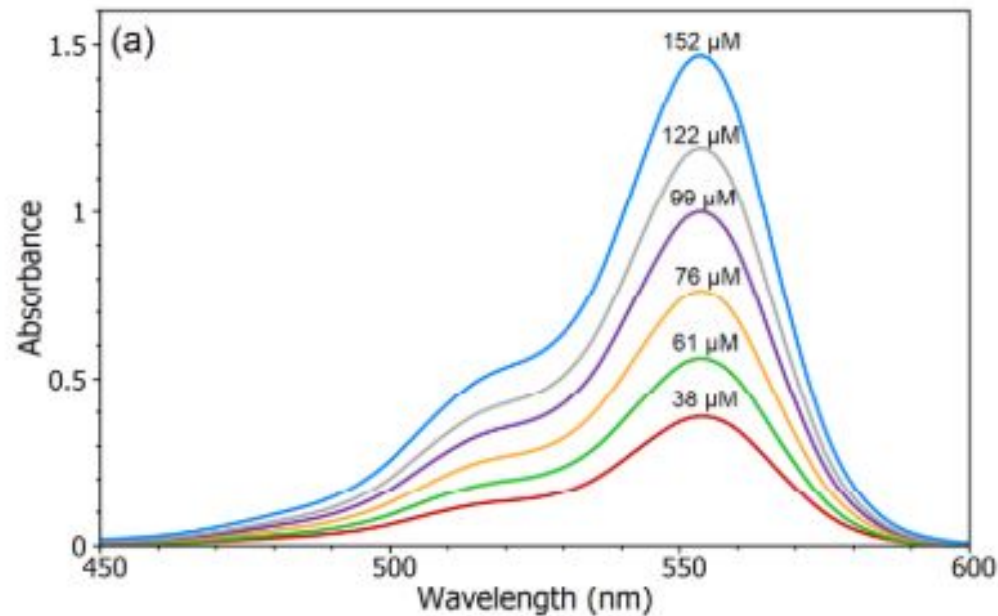
Кристалл ZnSe, алмаз

Закон Бугера-Ламберта-Бера

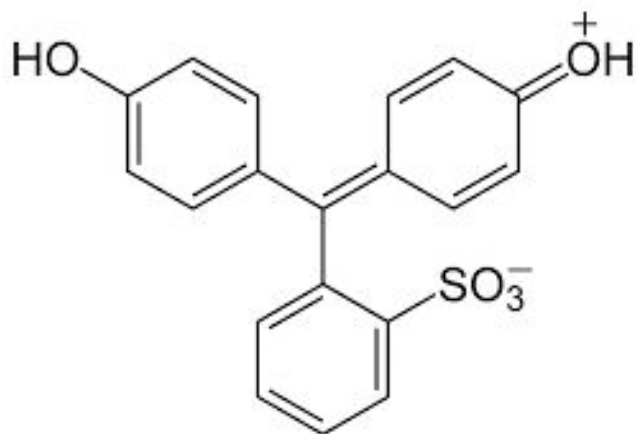
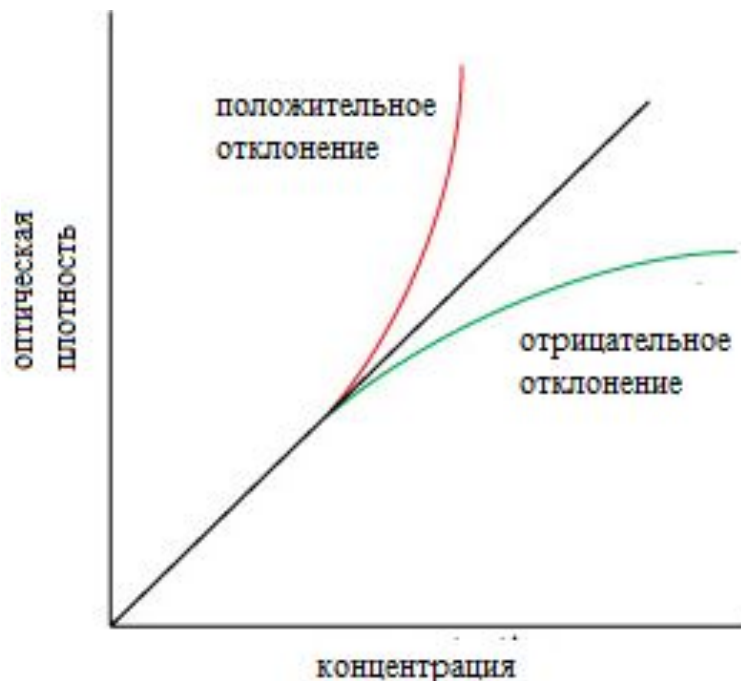


$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$$

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



Закон Бугера-Ламберта-Бера - ограничения



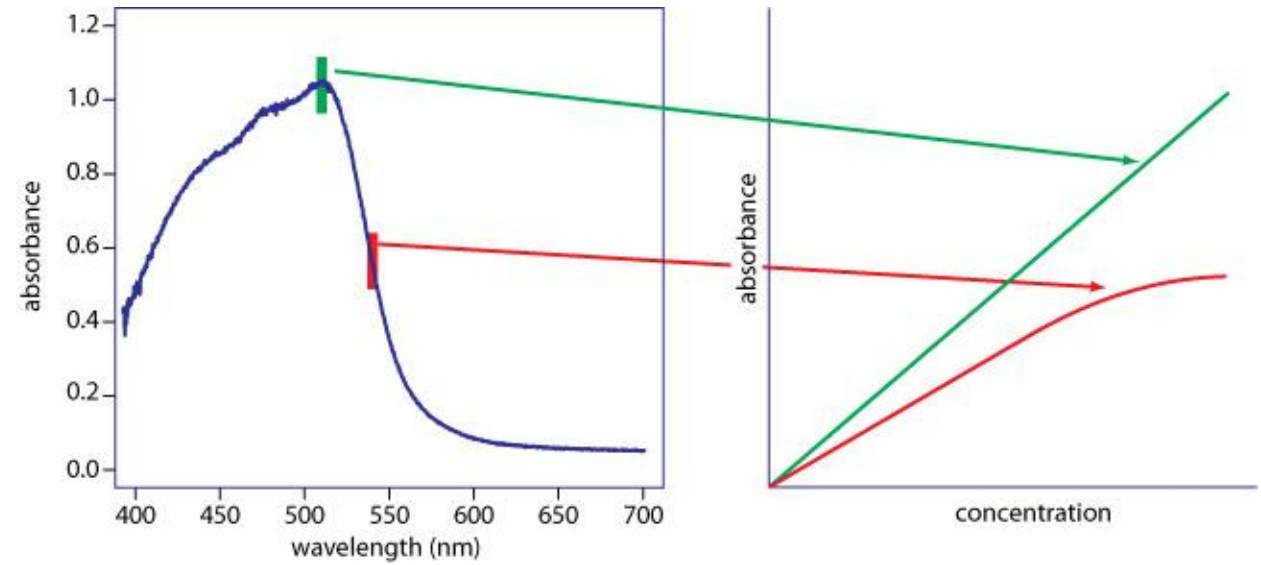
1. Концентрация. Для большинства молекул нелинейное поведение наблюдается при концентрациях **выше 10 мМ**. За такие отклонения ответственны взаимодействие растворенного вещества и растворителя при высоких концентрациях и водородные связи.

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

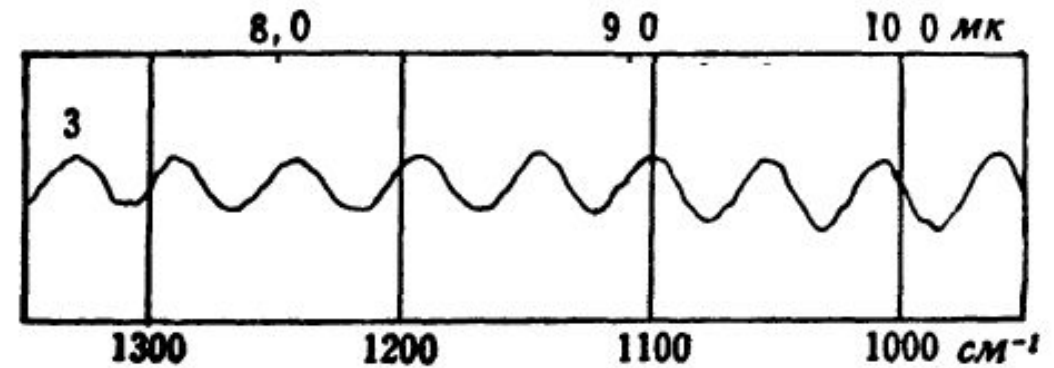
3. Комплексообразование, диссоциация, ассоциация

Закон Бугера-Ламберта-Бера - ограничения

4. Недостаточная эффективность монохроматора

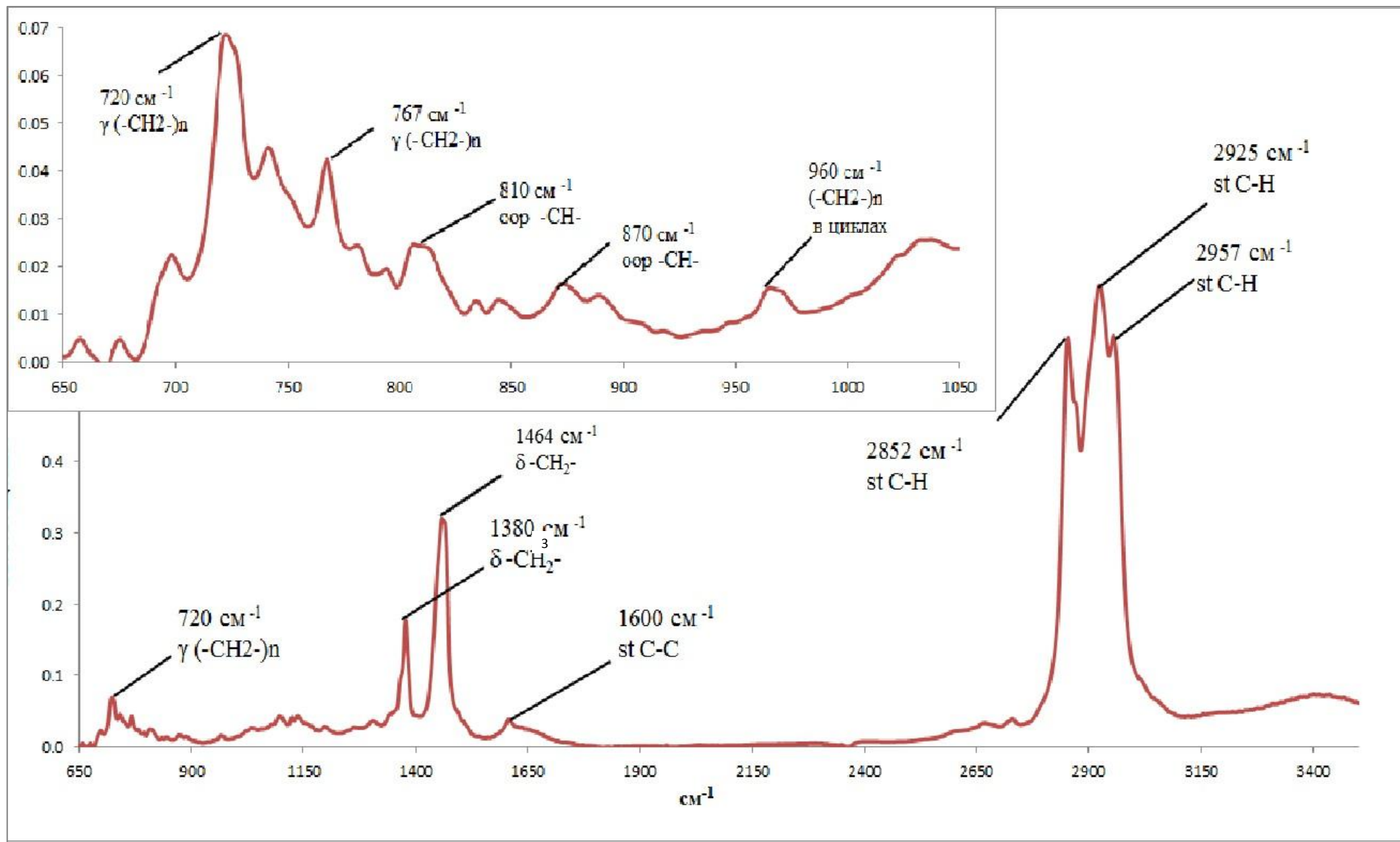


5. Неточное определение толщины поглощающего слоя



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

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

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

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

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

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

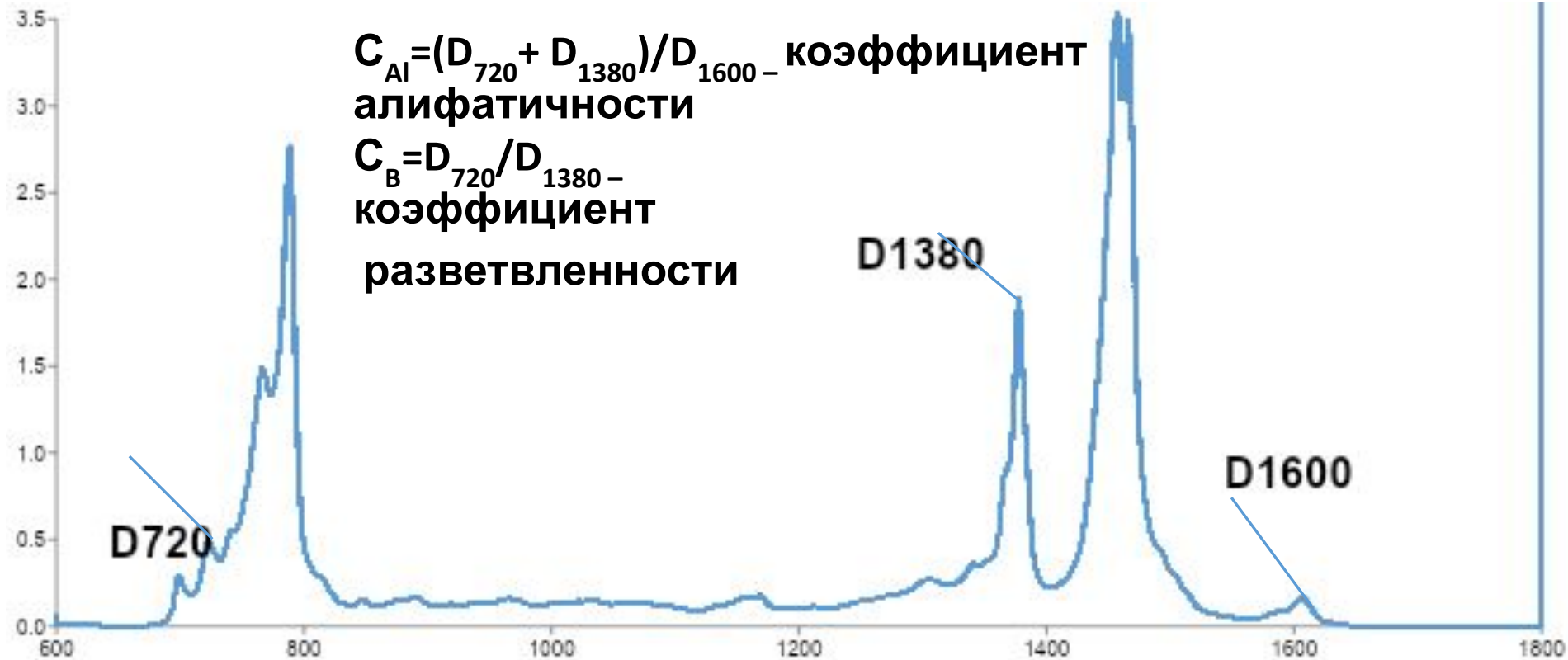
** Применимо для нефтей парафинового основания.

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_p	$C_{870/1600}$	$C_{1464/1600}$
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

$$C_{ар} = \frac{D_{1600}}{D_{720}} - \text{коэффициент ароматичности}$$

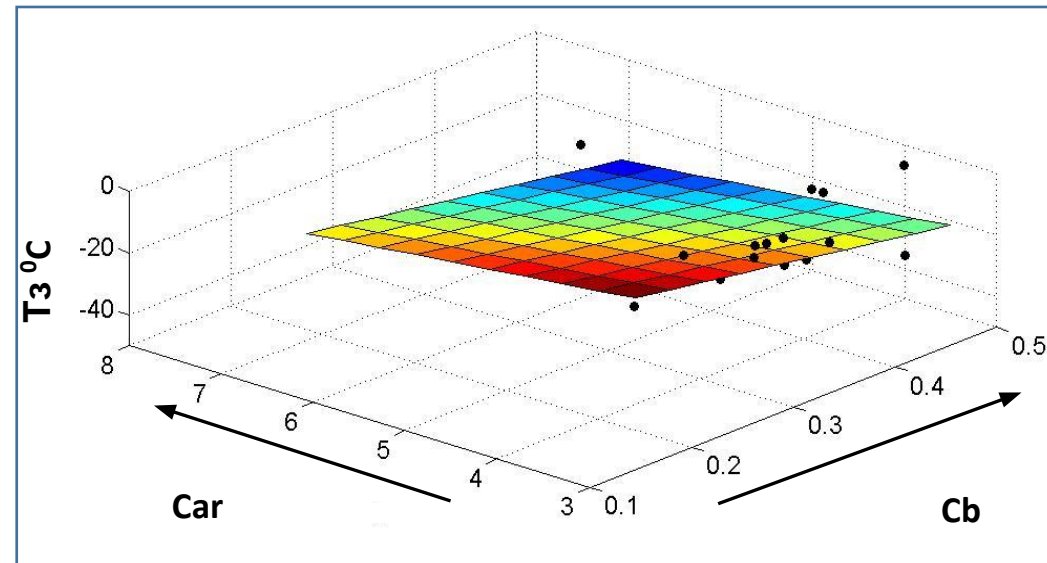
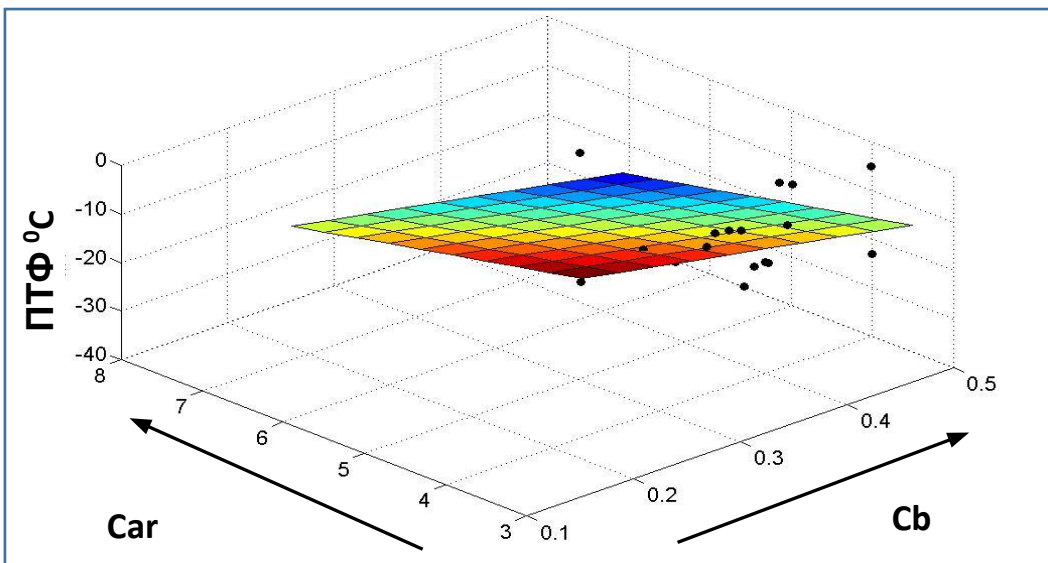
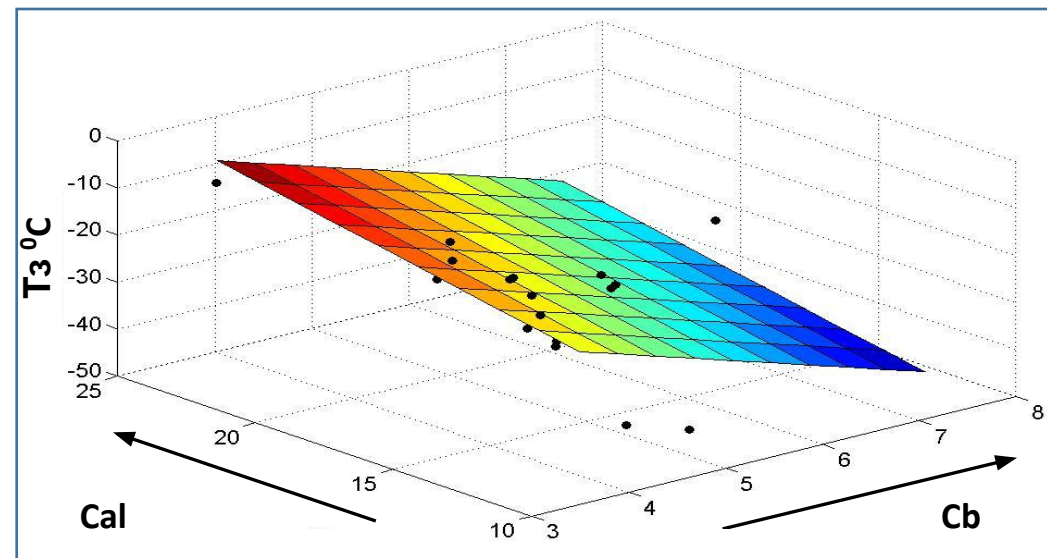
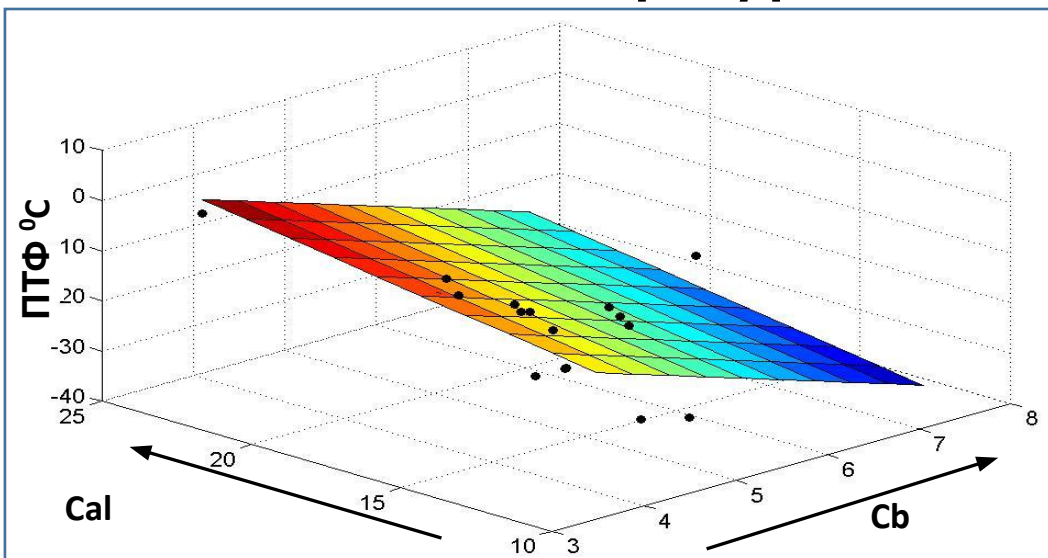
$$C_{ал} = \frac{D_{720} + D_{1380}}{D_{1600}} - \text{коэффициент алифатичности}$$

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

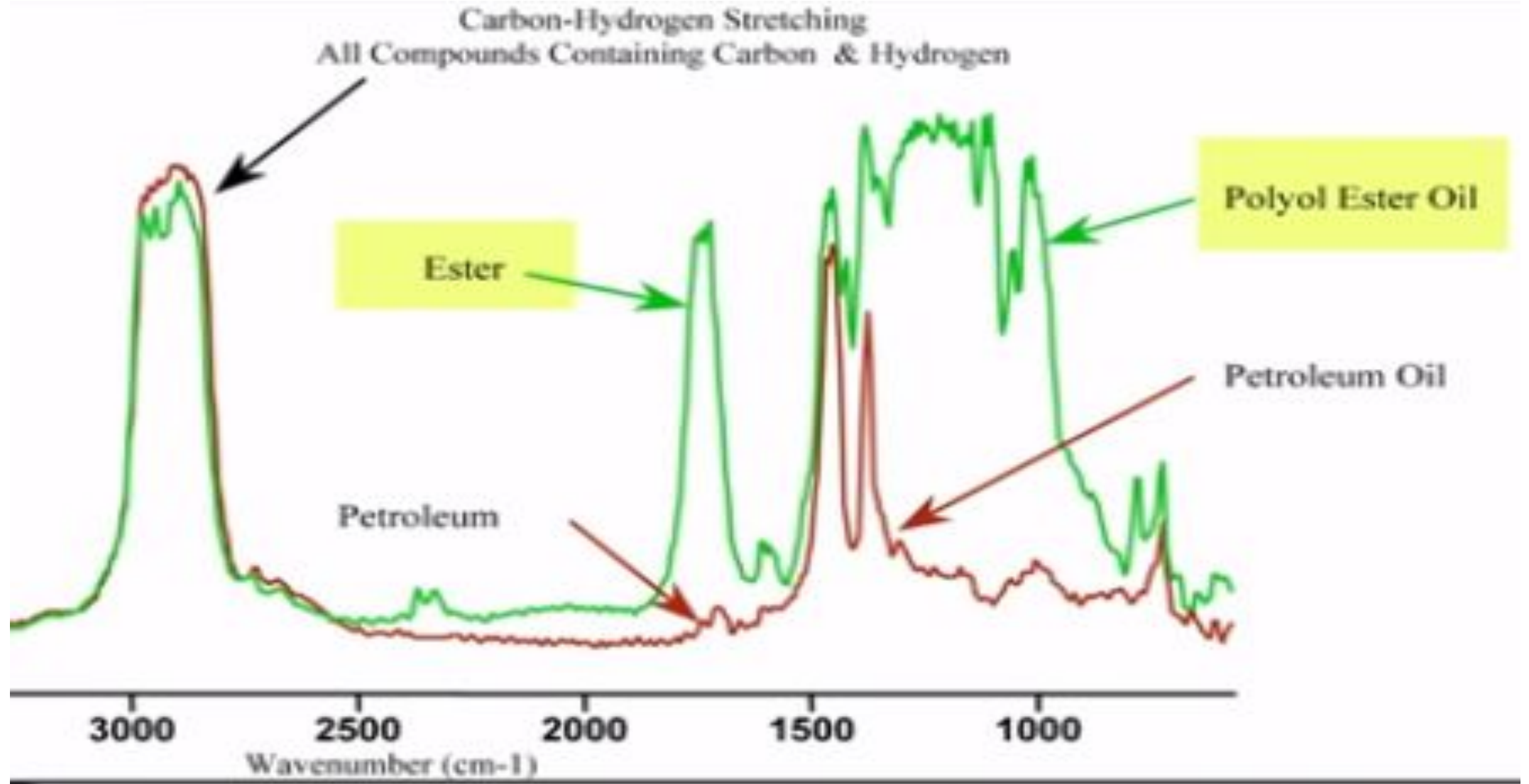
$$C_o = D_{1710} / D_{1465} - \text{коэффициент окисленности}$$

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

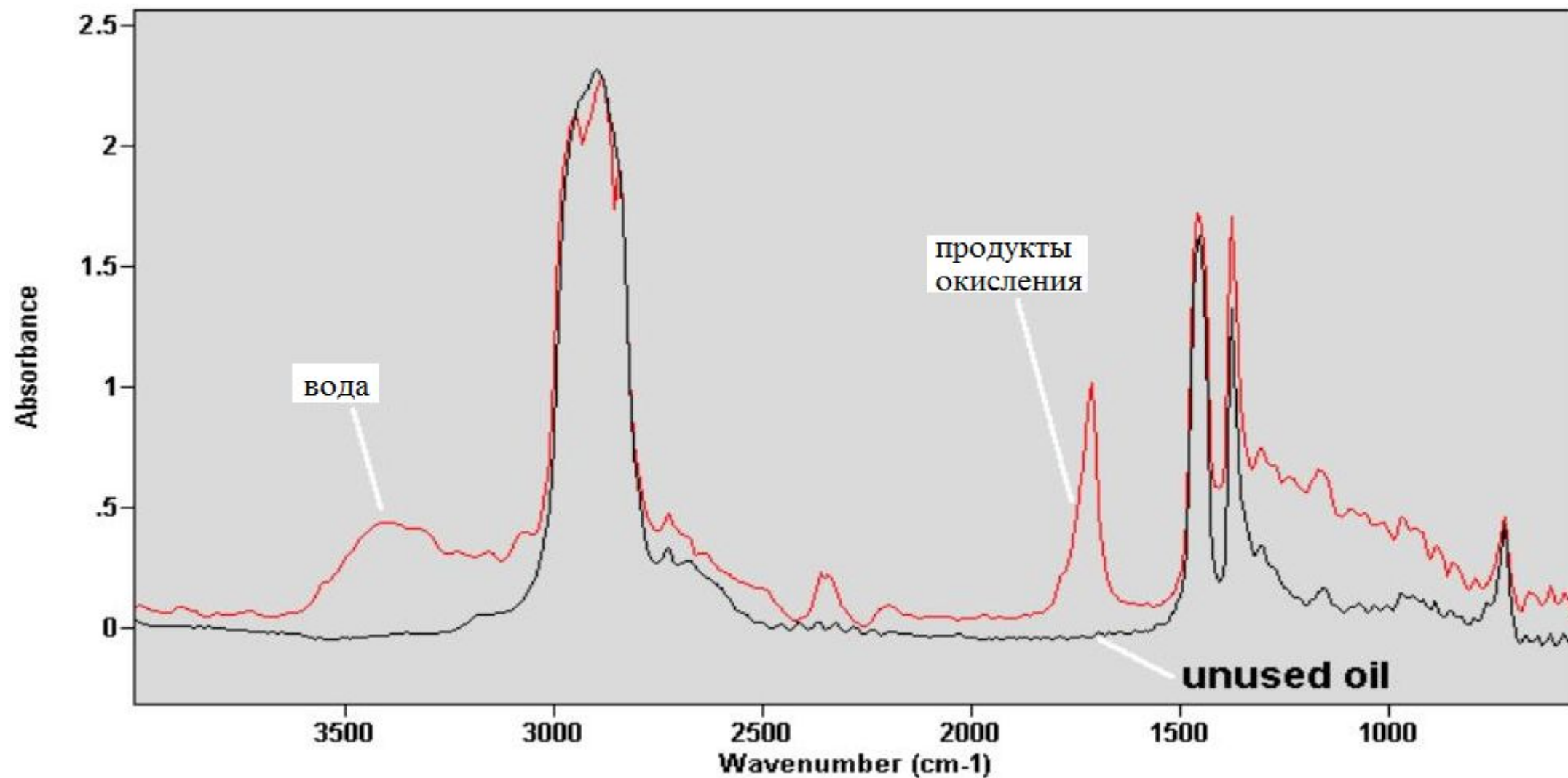
Корреляция между спектральными коэффициентами и низкотемпературными свойствами дизельных топлив



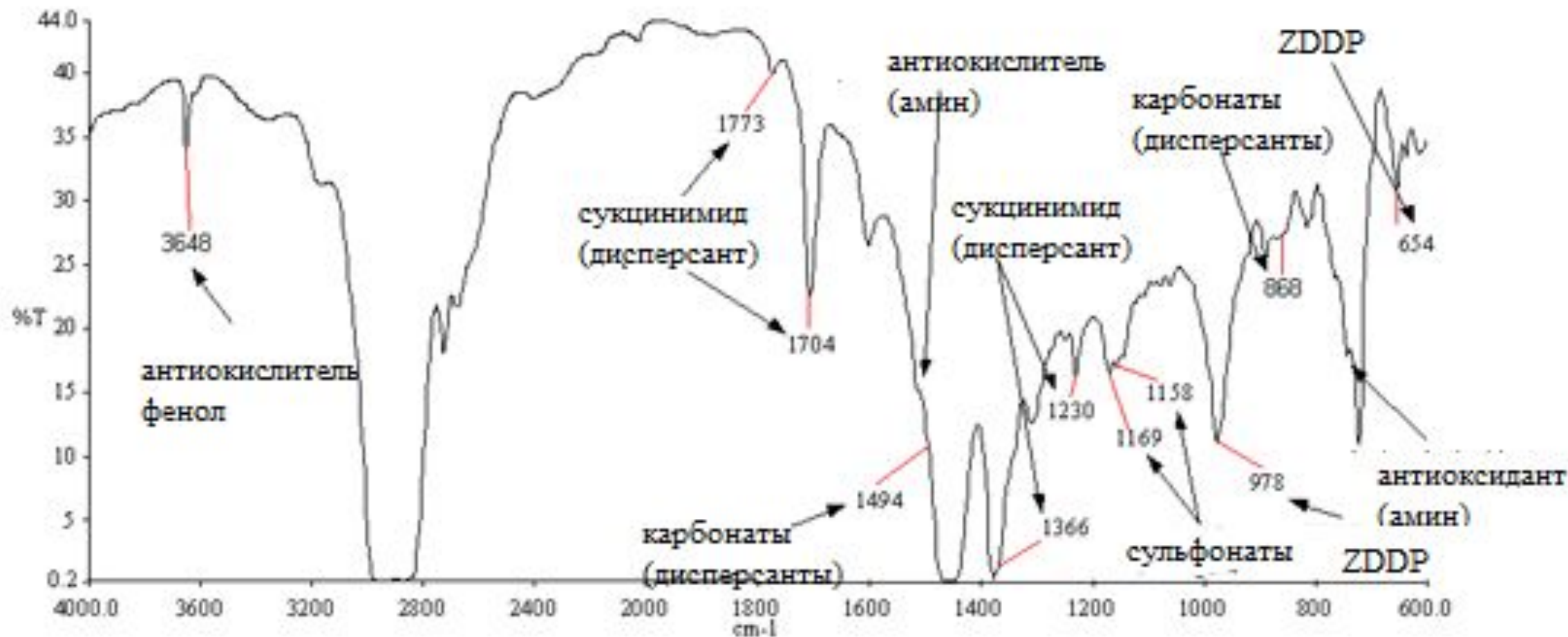
Анализ смазочных масел методом ИК-спектроскопии



Определение степени окисленности минерального масла



Полосы поглощения основных типов присадок в маслах



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

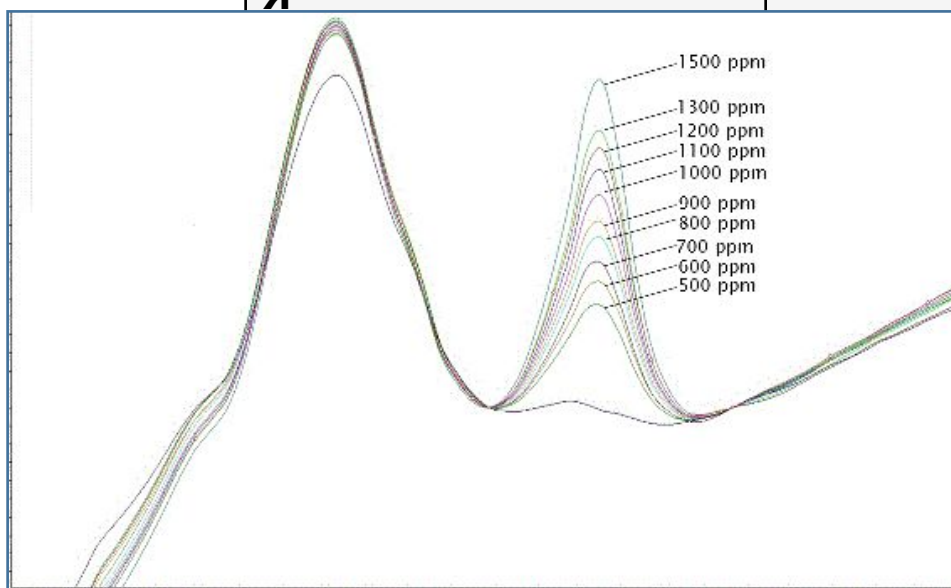
Присадка	Полоса поглощения, см ⁻¹
антиокислительная присадка ДФ-1	1006
антиокислительная присадка Ионол	3631
депрессорная присадка ПМА «Д»	1731
моюще-диспергирующая присадка Детерсол-140	1504
моюще-диспергирующая присадка ВНИИ НП-714	1305
моюще-диспергирующая присадка КНД	1064



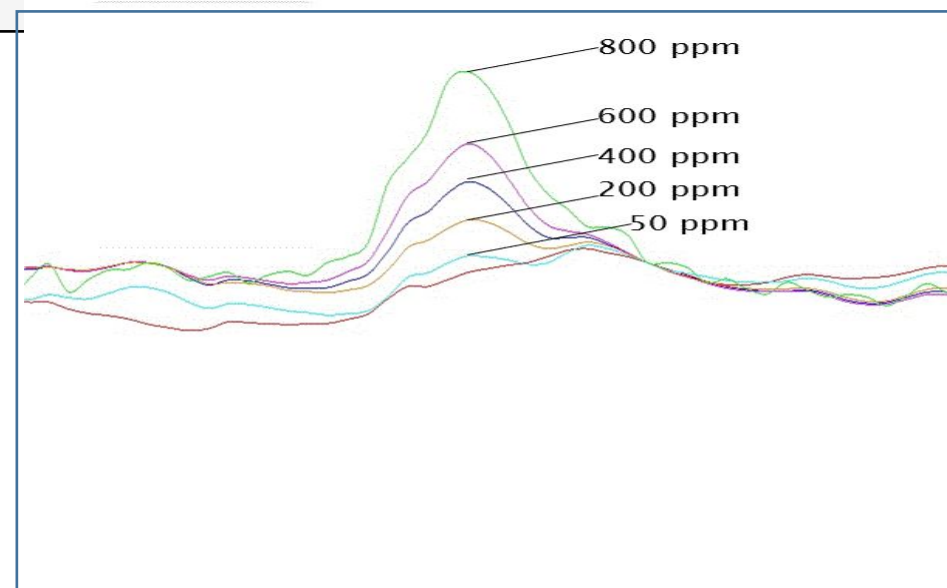
*Марталов А. С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №12. С. 39–40

Определение содержания присадок в дизельном топливе

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

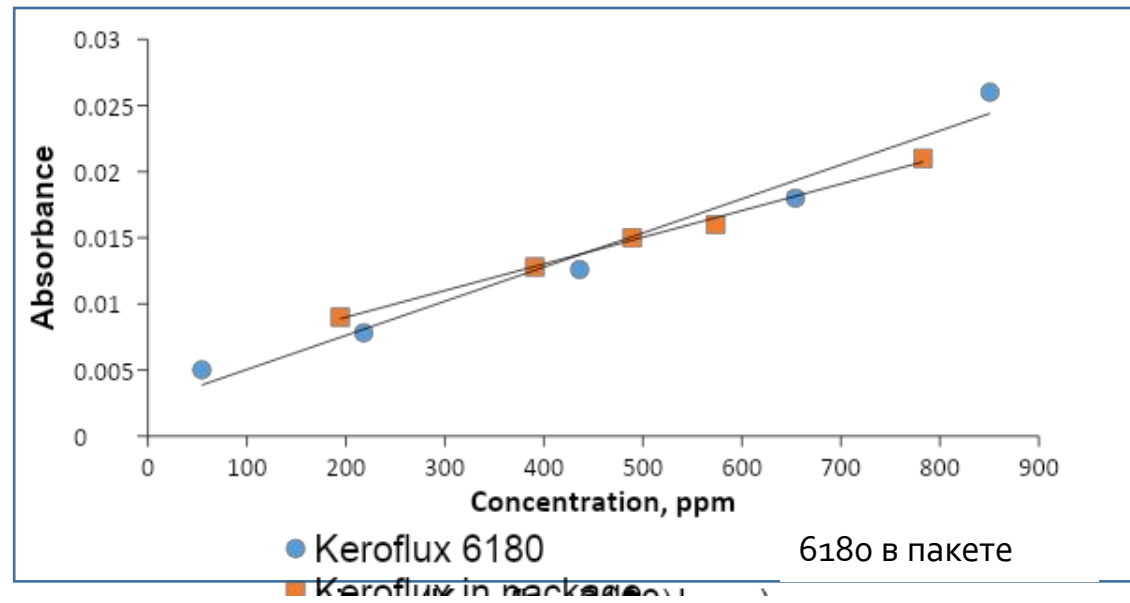
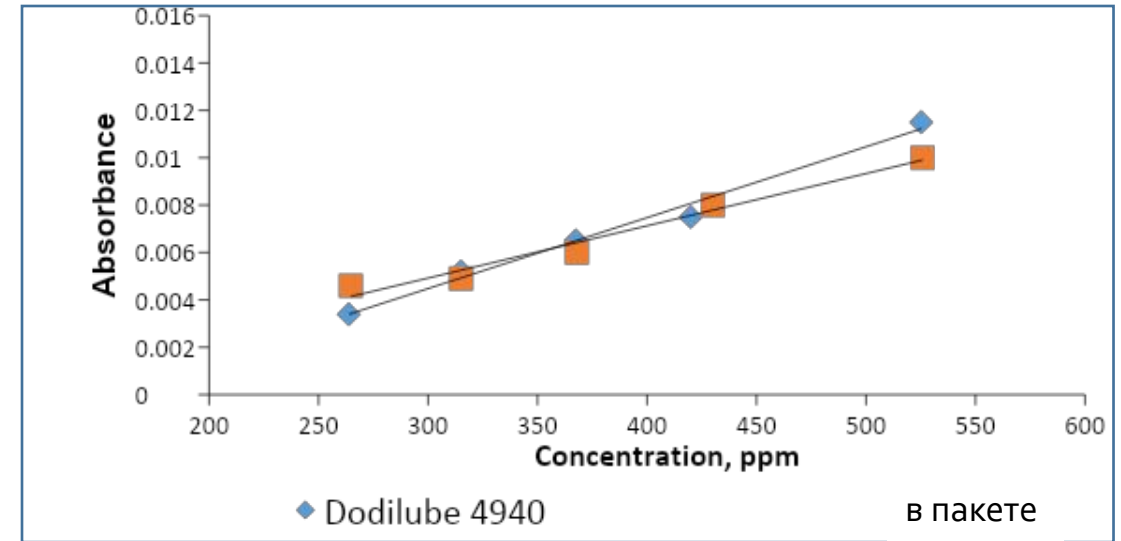
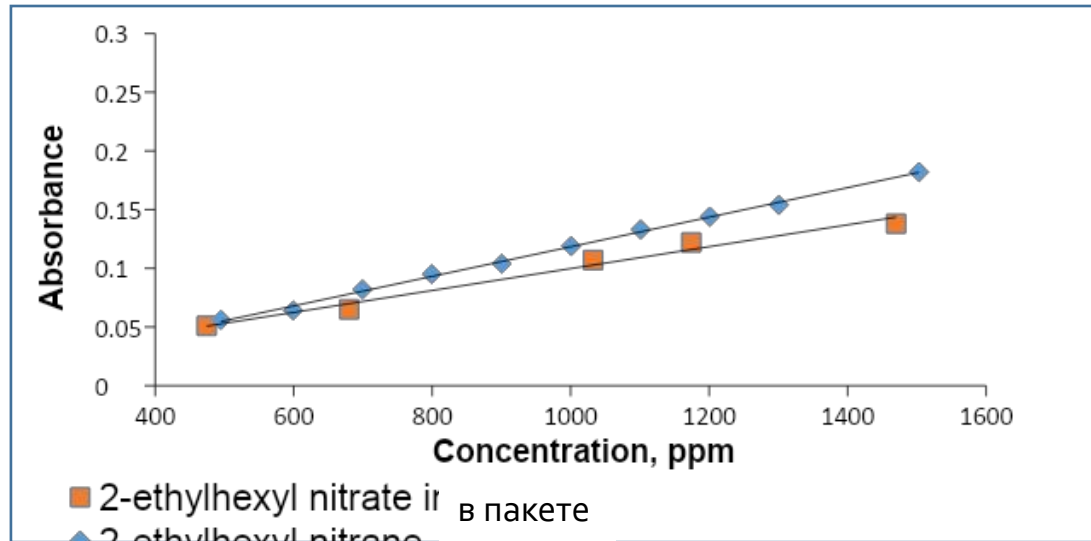


2-
этилгексилнитрат



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

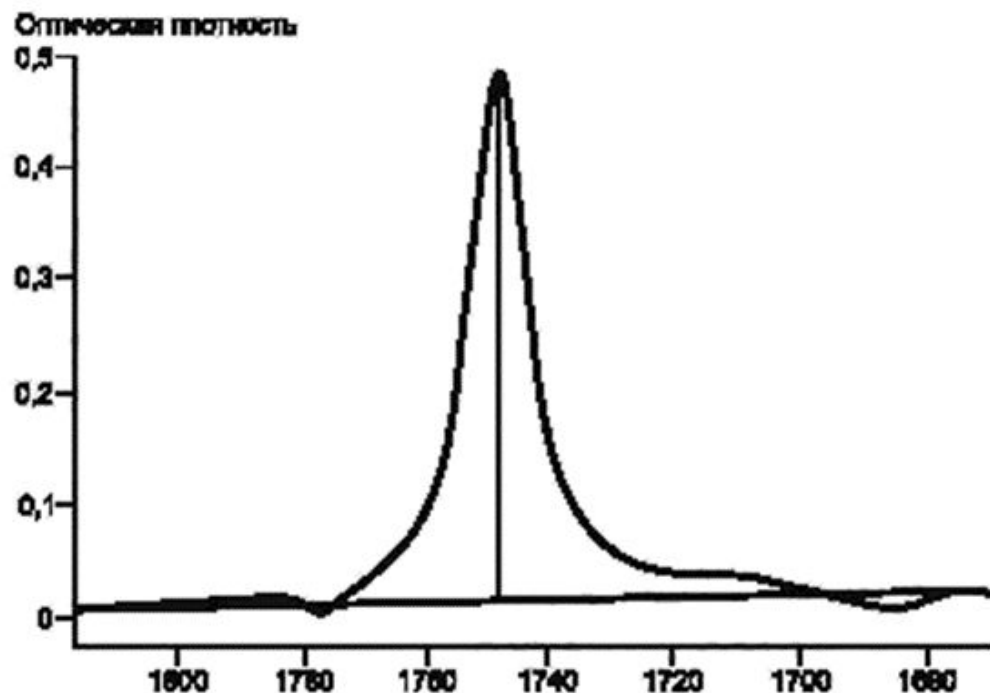
3 - при 500 см^{-1} соответствующей положению базовой линии.

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

ЕН 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»

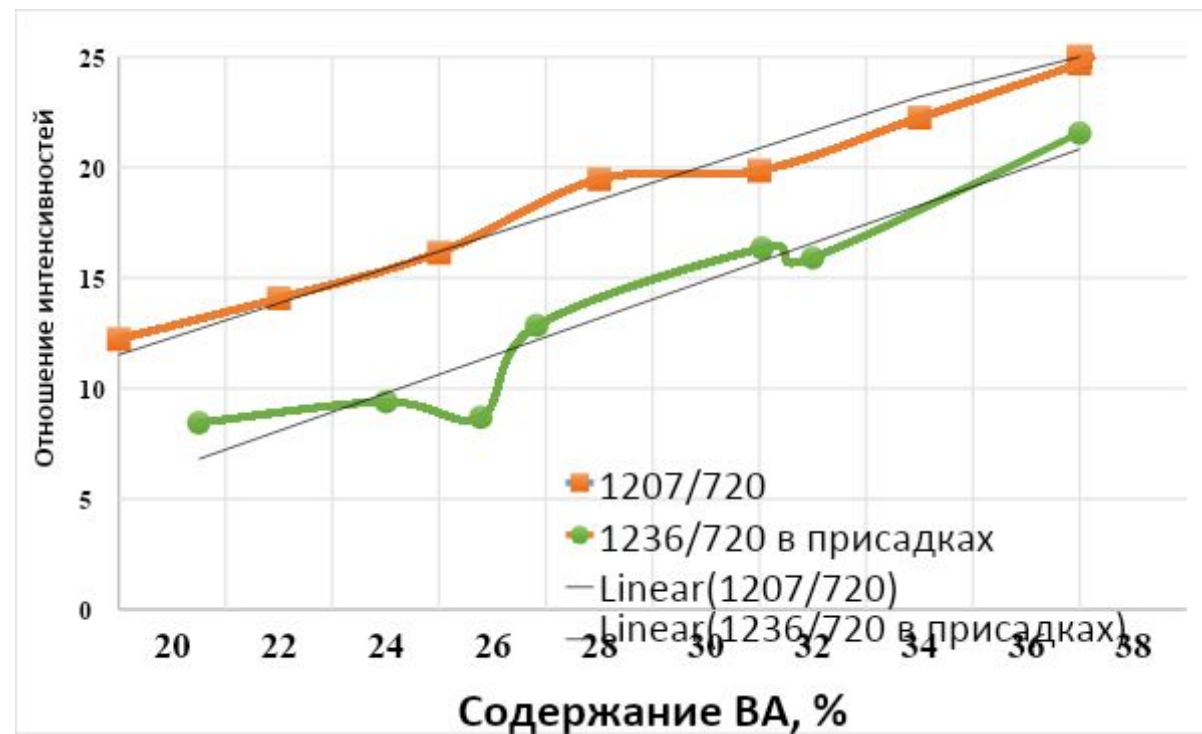
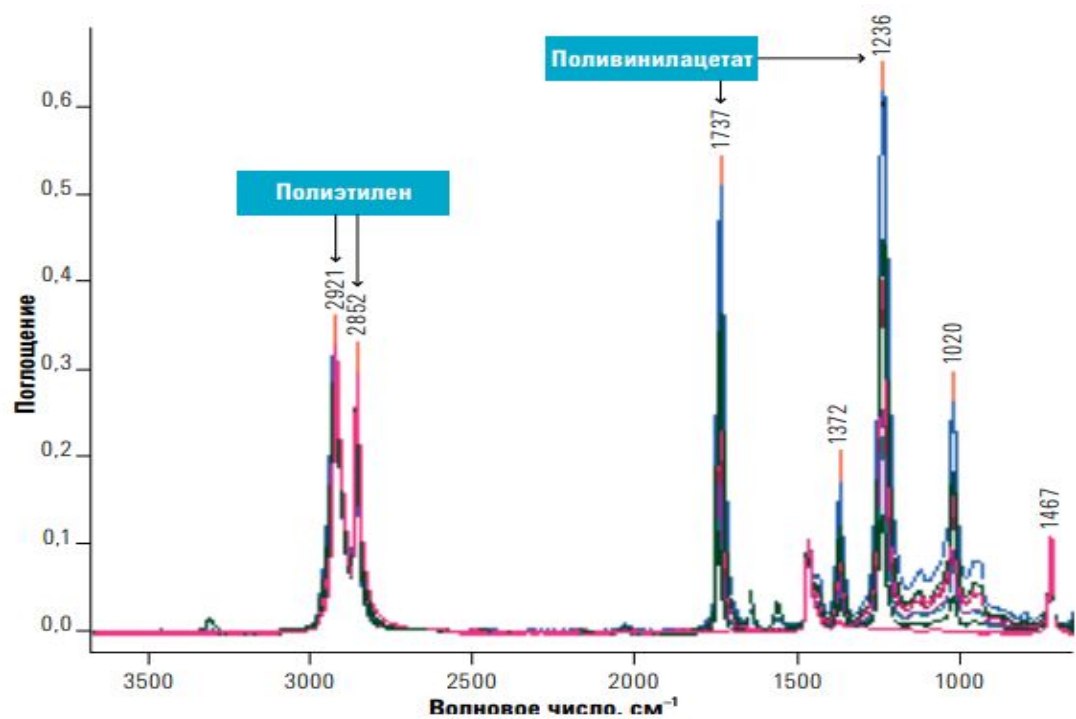


Диапазон измеряемых концентраций от 1,7% об. до 22,7% об.

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

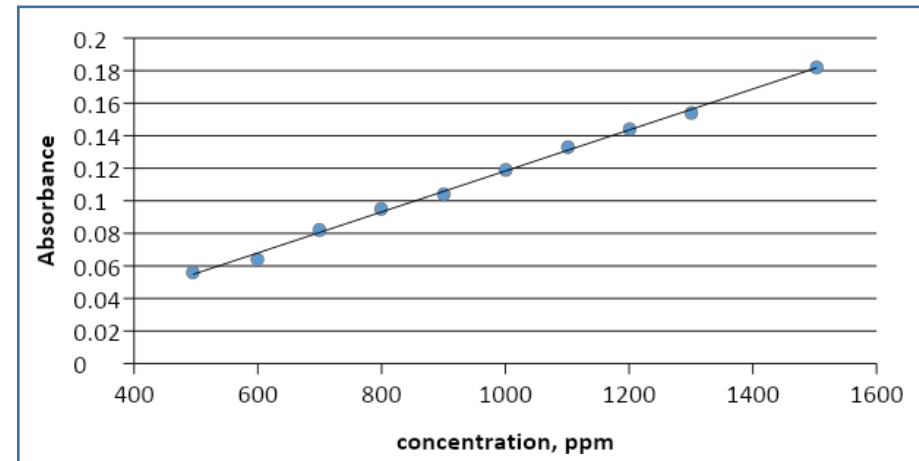
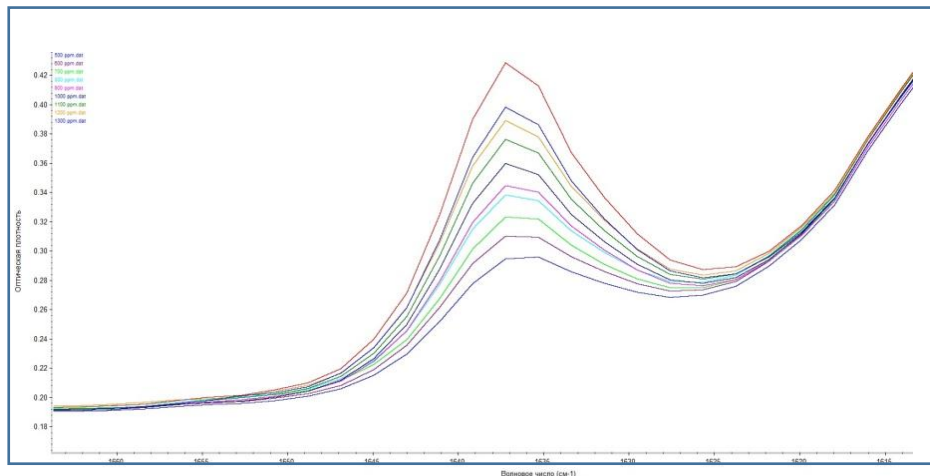
Рисунок 1 — Типичный спектр для FAME в дизельном топливе, разбавленном циклогексаном (длина оптического пути — 0,5 мм, концентрация — 44 г/дм³ после разбавления 1:10 по объему)

Определение содержания винилацетатных звеньев в сополимере этилена с винилацетатом

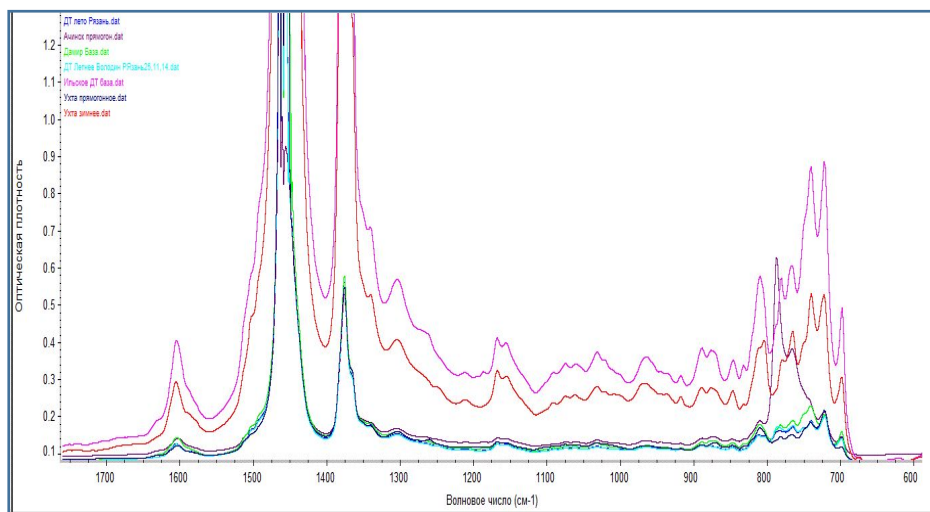


Калибровка в ИК-спектроскопии

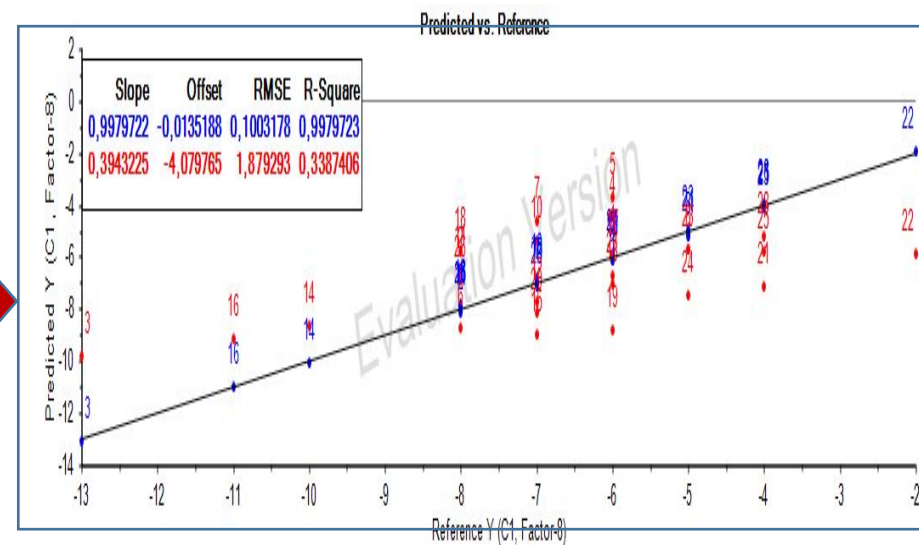
По одной частоте



По участку спектра

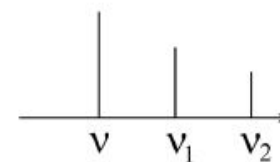
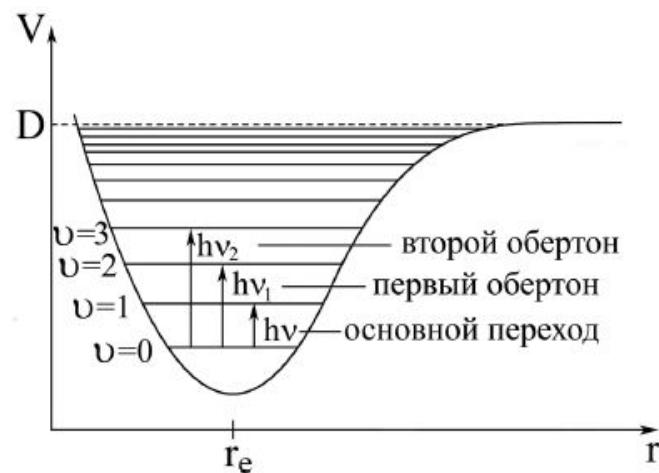


Многомерная калибровка

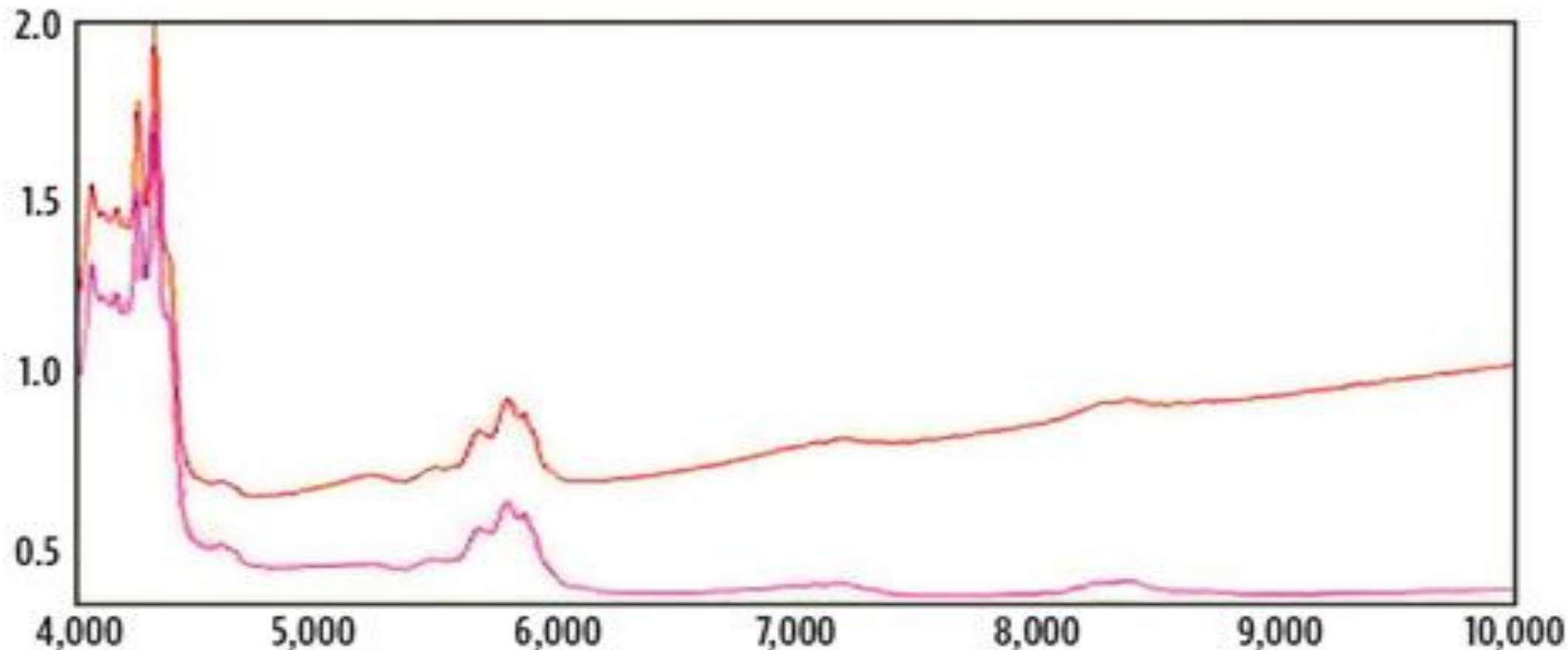


ИК-диапазон 0,74 мкм - 1 мм

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 X-Металл Вращательные переходы	Основные частоты, область «отпечатков пальцев»	Обертон, составные частоты основных колебаний, водородная связь

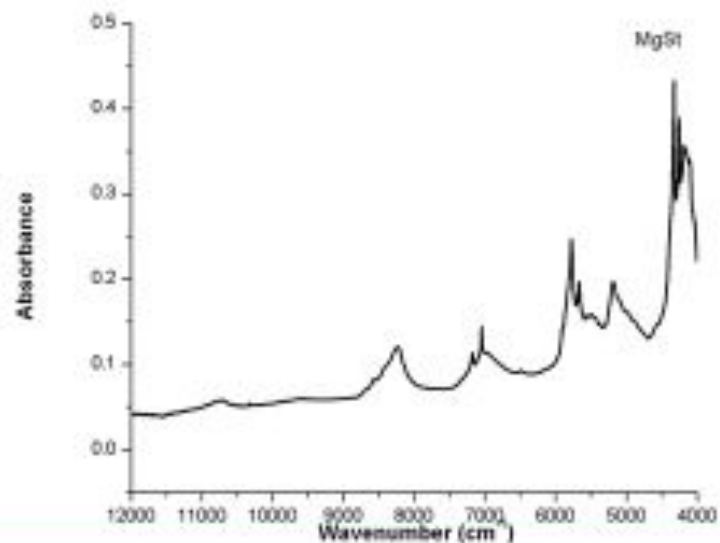


Различия в спектроскопии ближней и средней ИК-области

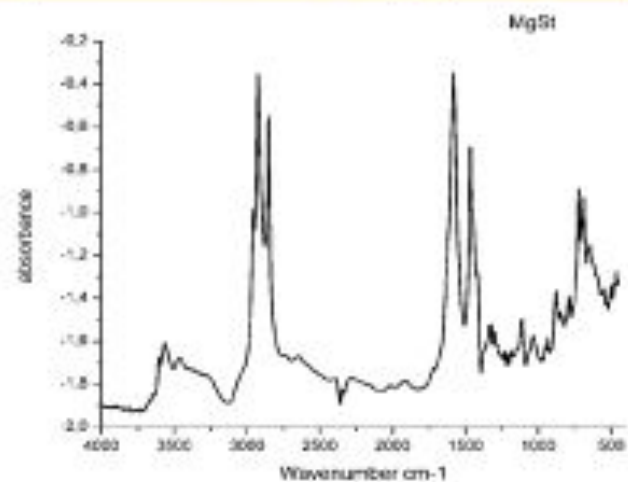


в ближнем ИК-диапазоне проявляются **вторичные колебания**.

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



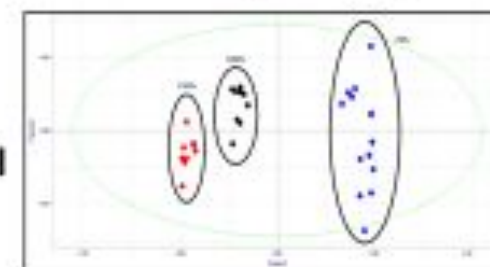
- Оптическое волокно



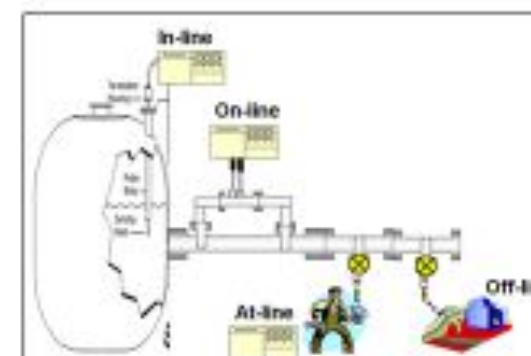
- Мощность компьютеров



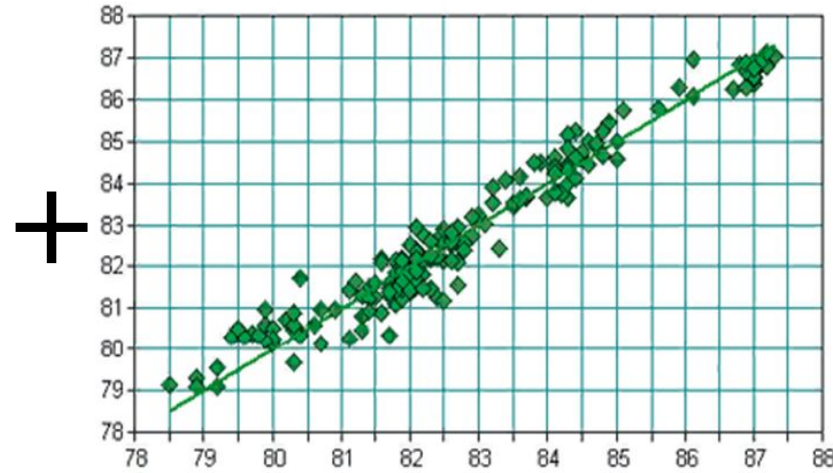
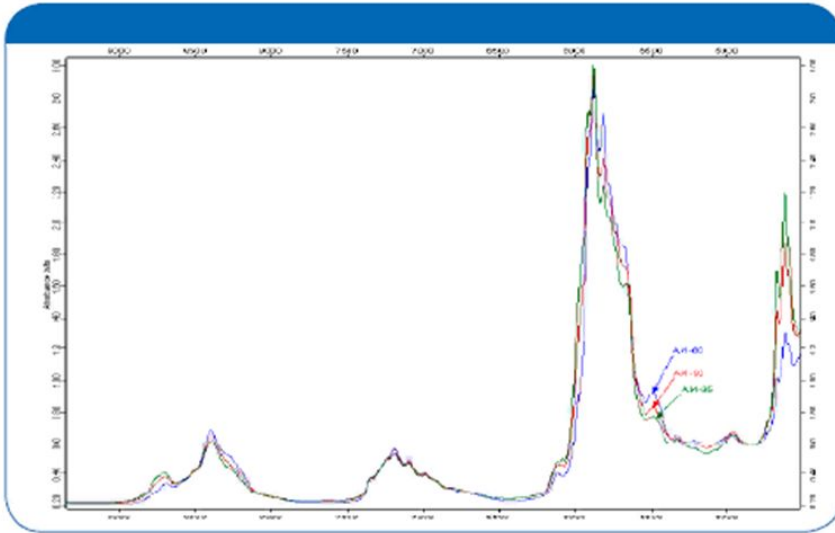
- Хемометрические методы



- Повышенный интерес



Построение калибровочных моделей с помощью методов многомерного анализа данных



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

Хеометрические методы анализа многомерных данных:

множественная линейная регрессия (MLR),
регрессия на главные компоненты (PCR),
линейная регрессия дробиных наименьших
квадратов (PLS);

полиномиальная регрессия дробиных
наименьших квадратов (Poly-PLS),
сплайн регрессия дробиных наименьших
квадратов (Spline-PLS);

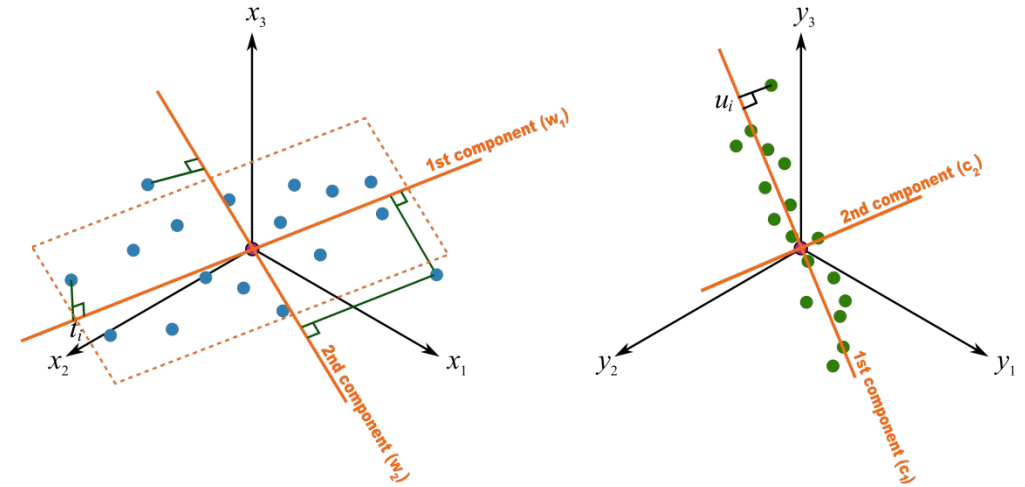
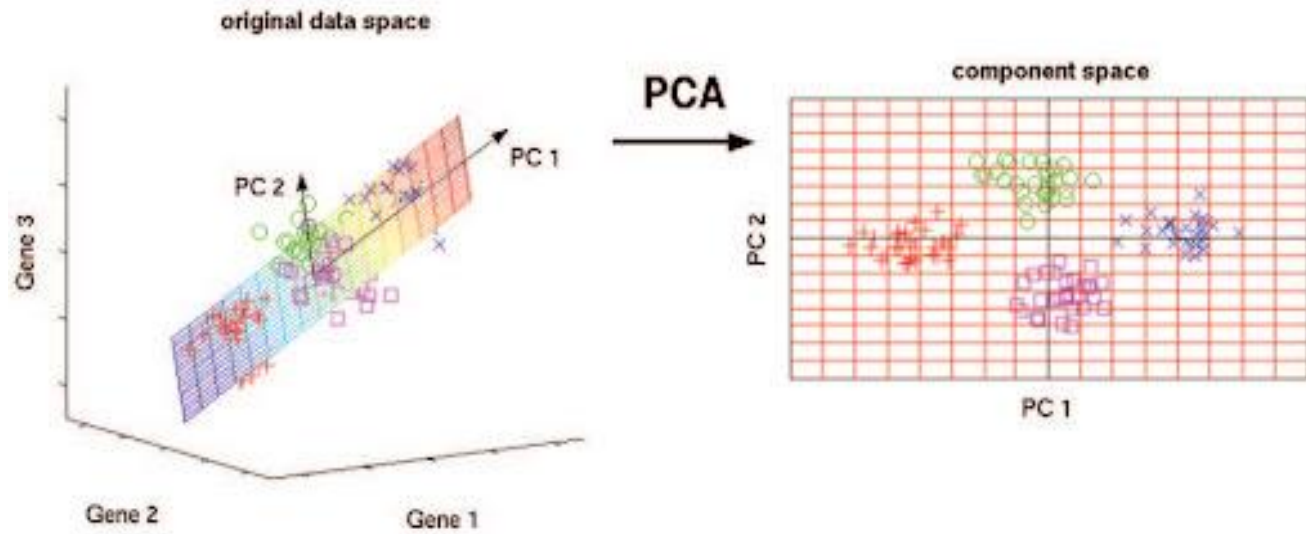
искусственные нейронные сети (ANN)

**Градуировочная
модель**, позволяющая
определять:

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

<https://www.chemometrics.ru/ru/>

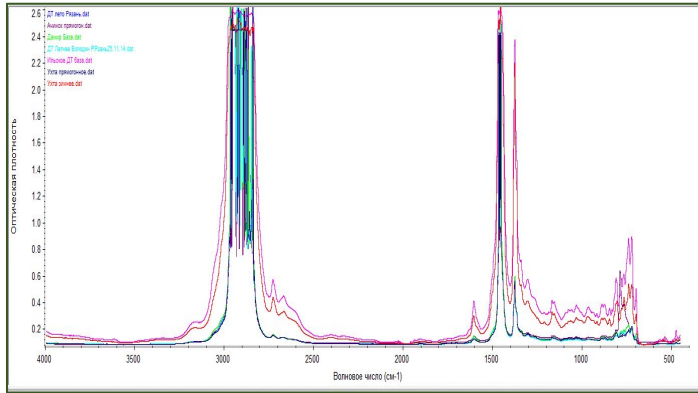
Методы главных компонент и метод регрессии на латентные переменные (метод частных наименьших квадратов)



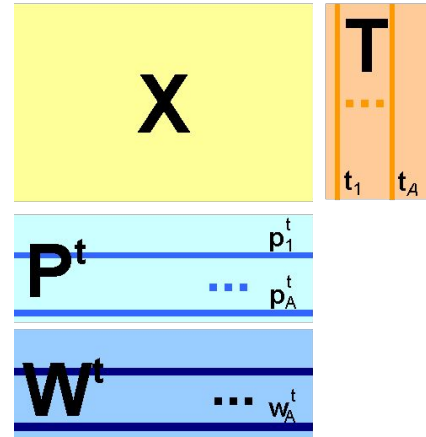
Происходит переход от большого количества переменных к новому представлению, размерность которого значительно меньше. При этом ничего не выбрасывается – все переменные учитываются. В то же время несущественная часть данных отделяется, превращается в шум. Найденные главные компоненты и дают искомые скрытые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



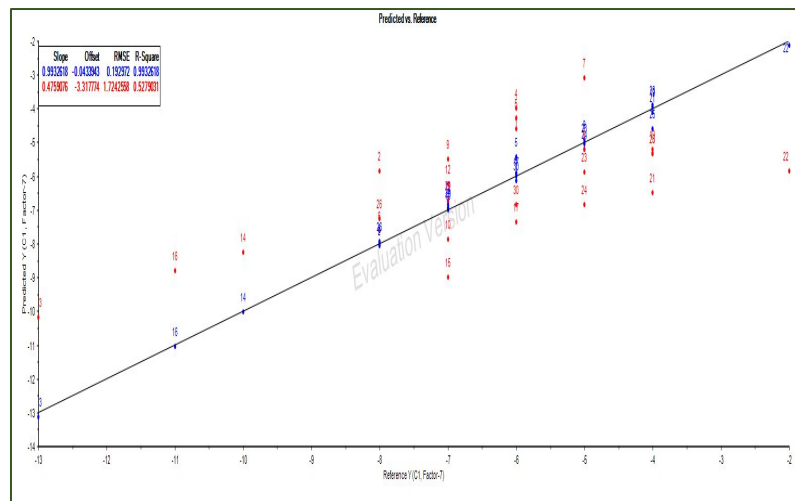
ИК-спектры



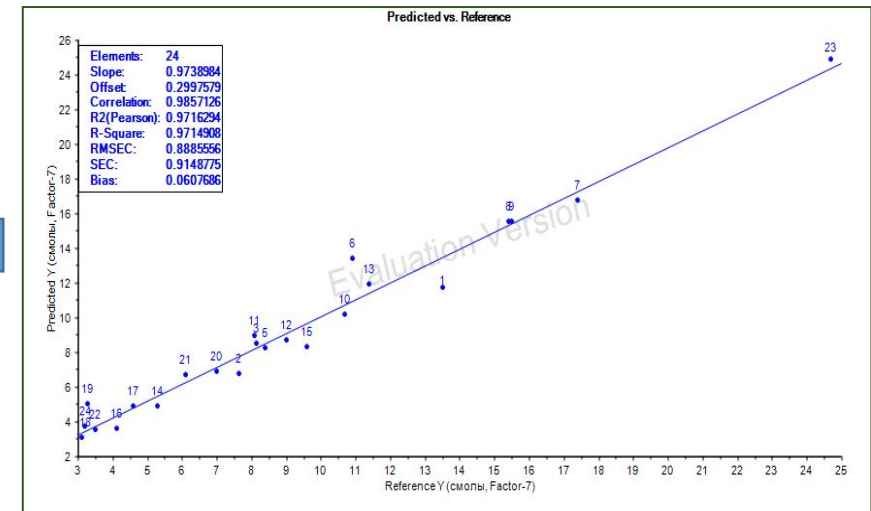
ИК-спектры

Референтные
данные

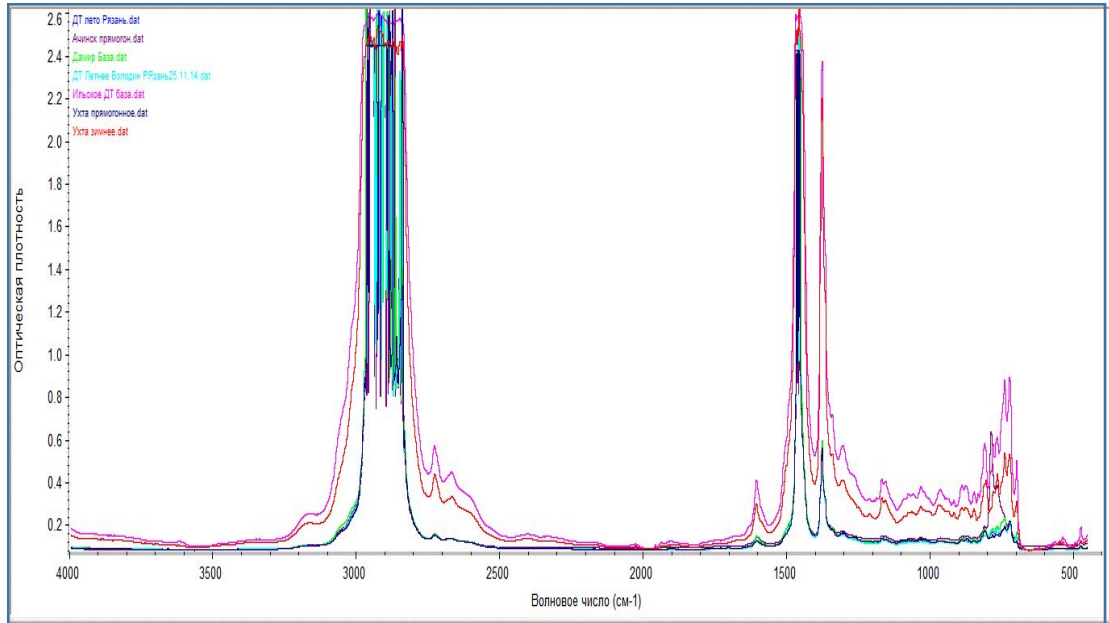
Калибровка
(только тестовый
набор)



Проверка
(тестовый набор)

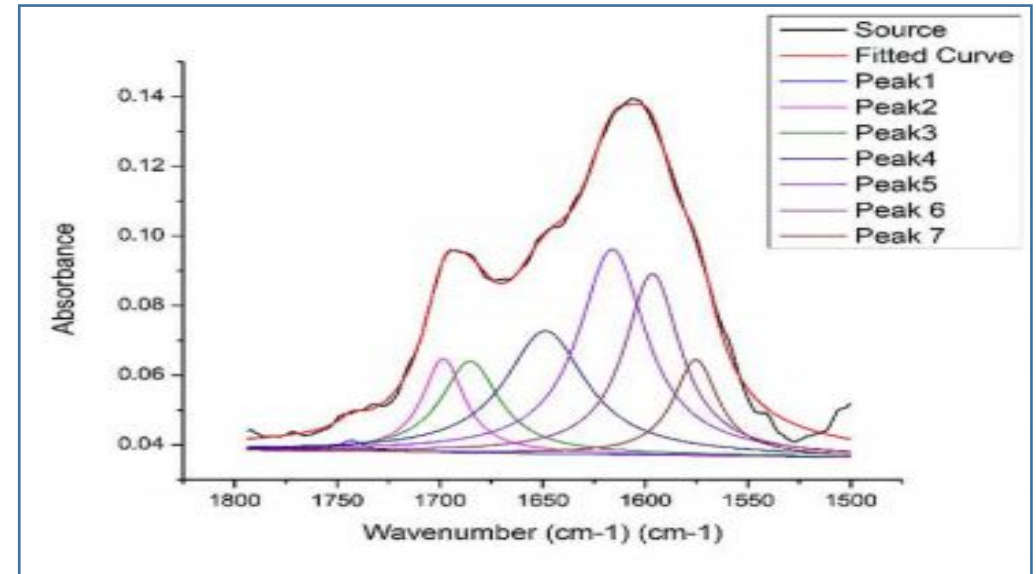


Подготовка данных ИК-спектроскопии для калибровки

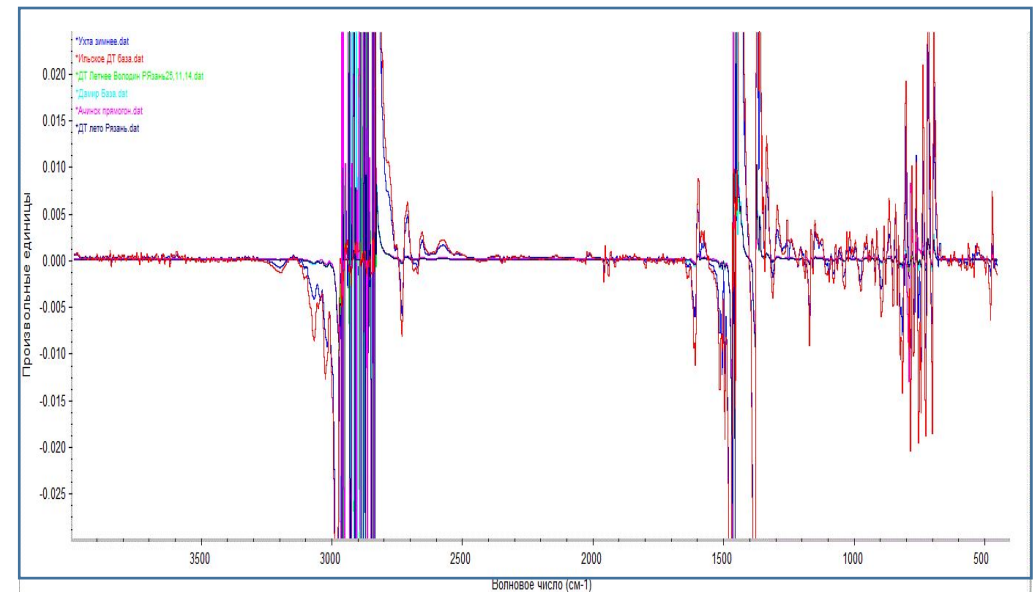


ИК-спектры дизельных топлив

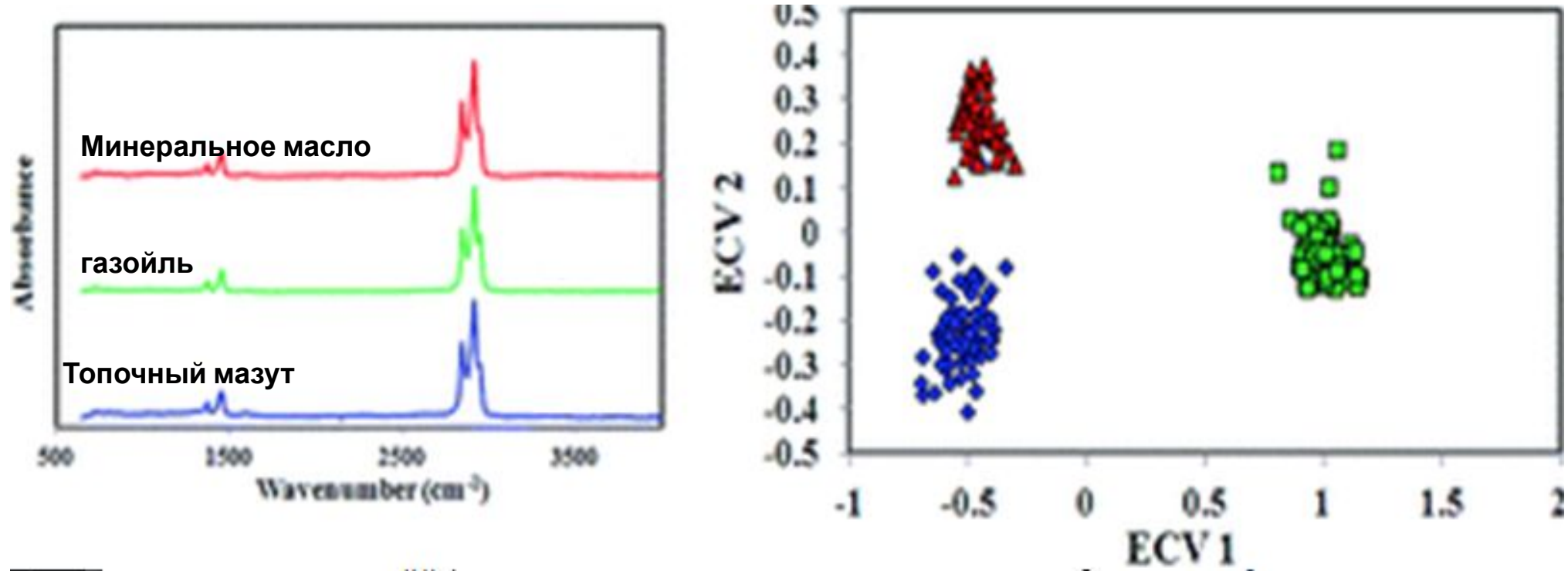
Первая производная ИК-спектров



ДЕКОНВОЛЮЦИЯ



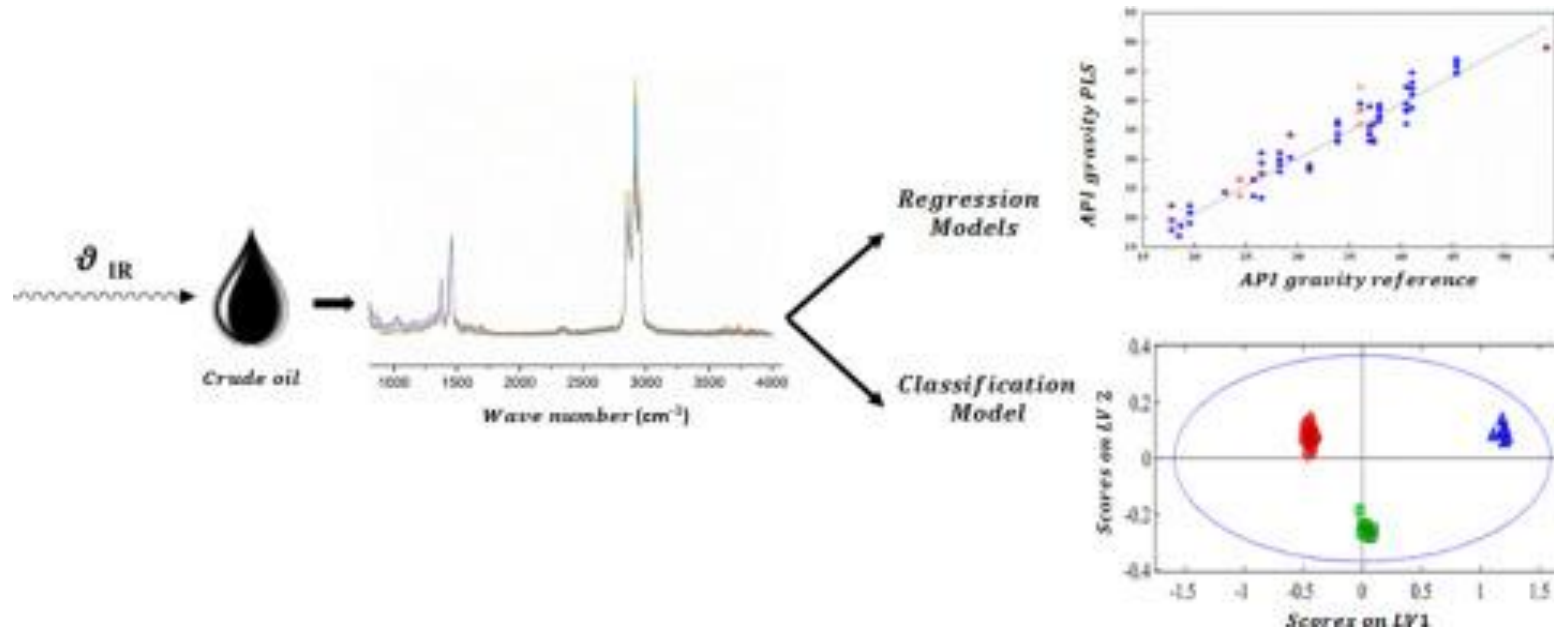
Задачи, связанные с кластернизацией (метод PCA)



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)

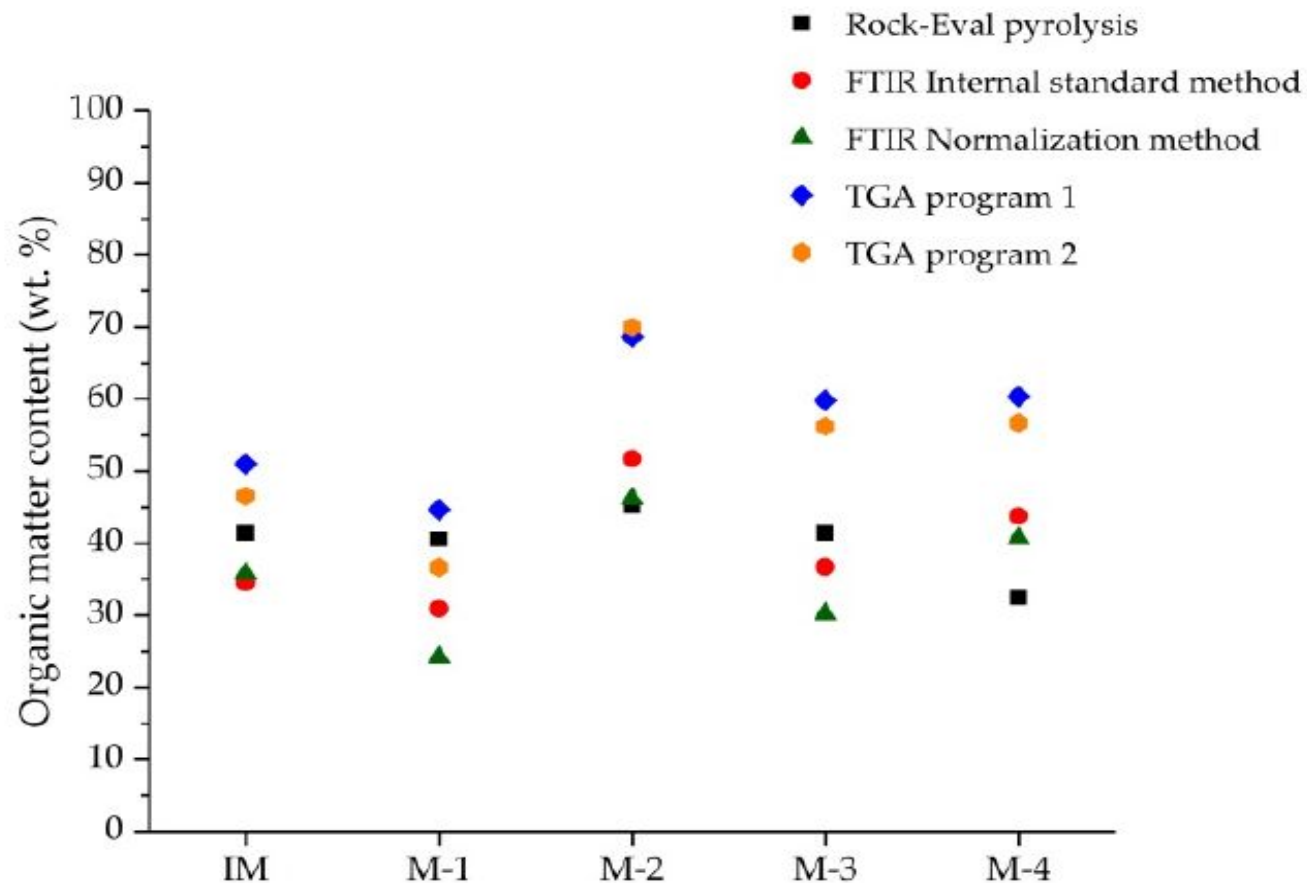
Определение плотности нефтей и классификация



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. – T. 232. – С. 118157.

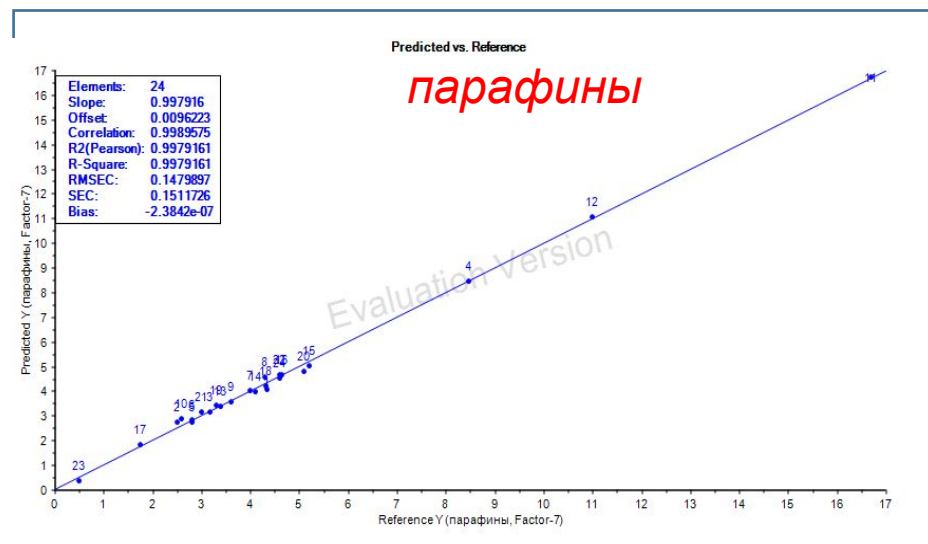
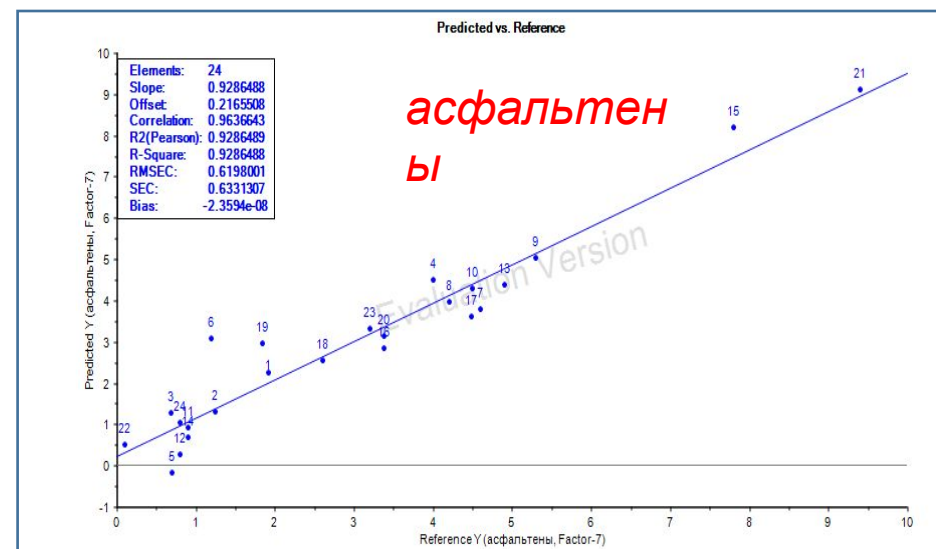
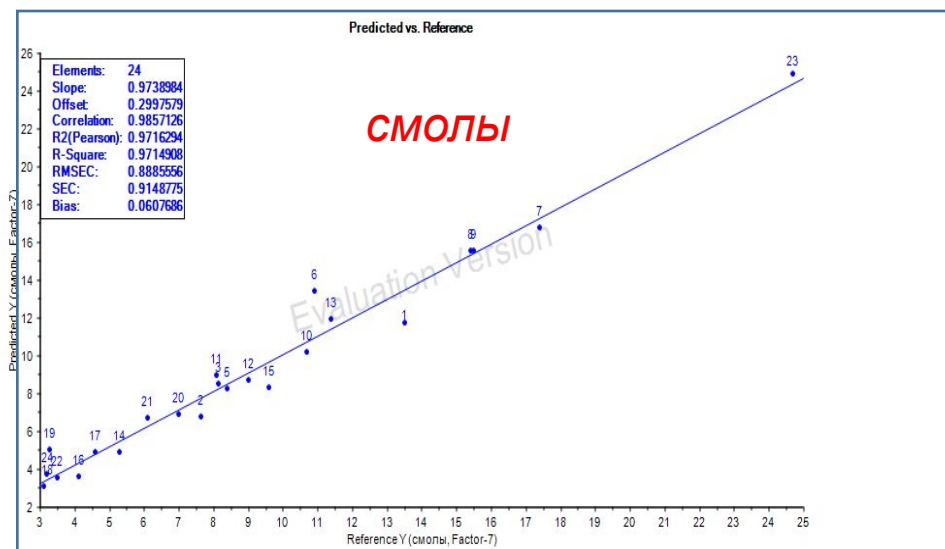
Некоторые задачи, решаемые с помощью регрессионных методов (метод PLS)

Определение содержания органического вещества в образцах керогена

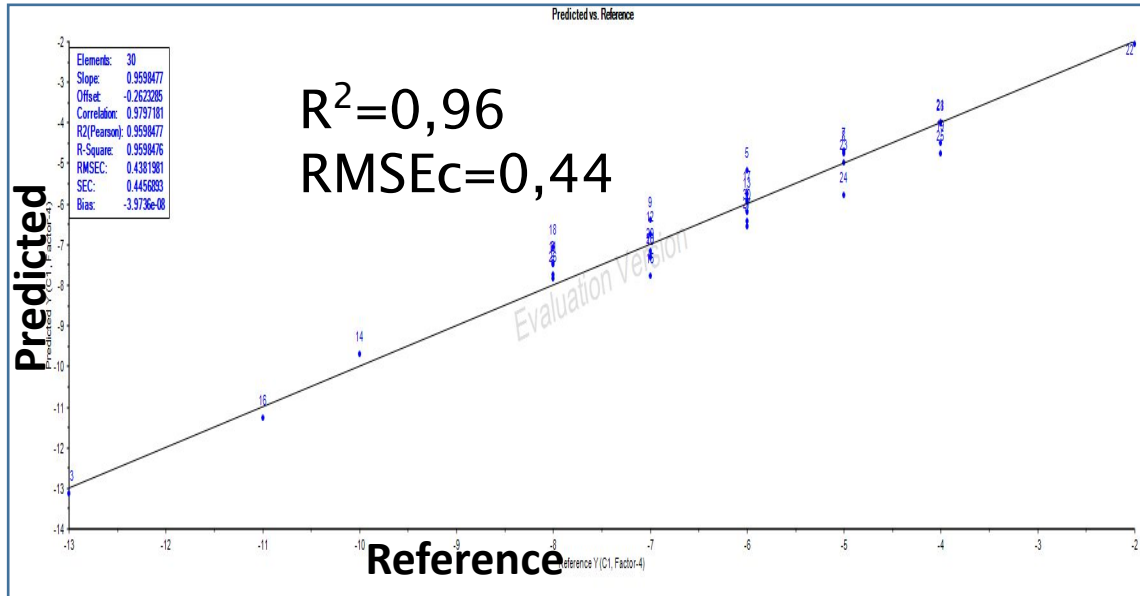


Tanykova N. et al. Study of organic matter of unconventional reservoirs by IR Spectroscopy and IR microscopy // Geosciences. – 2021. – Т. 11. – №. 7. – С. 277.

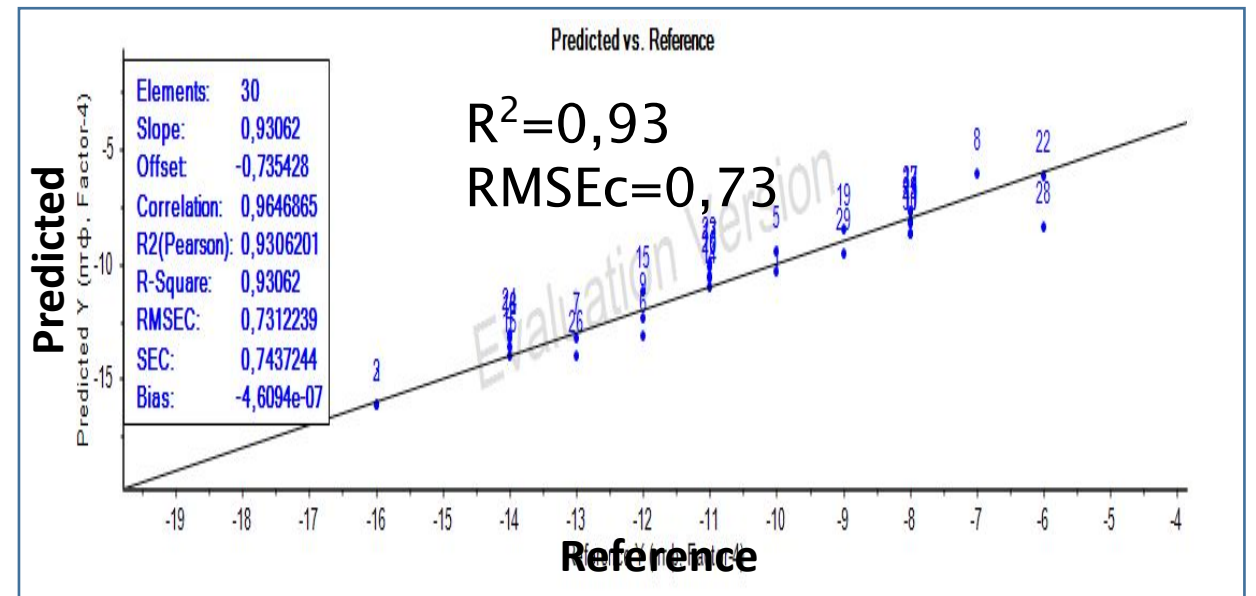
SARA анализ нефтей (метод PLS)



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 (RMSE _c)	0,19	0,27
2	Стандартная среднеквадратичная ошибка перекрестной проверки (RMSE _v)	1,72	3,09
3	Стандартная среднеквадратичная ошибка проверки на тестовом наборе (RMSE _v)	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!