

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов

И.М. РОХАС РОДРИГЕС

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО
СОСТАВА НЕФТИ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ
ИК ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИИ**

Учебно-методическое пособие

Казань – 2024

УДК 665.61: 543.421/.424: 547-3
ББК 24.46+26.343.1

*Принято на заседании учебно-методической комиссии ИГиНГТ
Протокол № 10 от 22 мая 2024 года*

Рецензенты:

кандидат технических наук,
доцент кафедры разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекае-
мых углеводородов КФУ **Л.Х. Бреслер**
кандидат химических наук,
доцент кафедры технологии нефти, газа
и углеродных материалов КФУ **Д.А. Ибрагимова**

Рохас Родригес И.М.

**Исследование структурно-группового состава нефти и ее компонен-
тов с применением ИК Фурье спектроскопии: учебно-методическое
пособие / И.М. Рохас Родригес. – Казань: Казанский федеральный уни-
верситет, 2024. – 23 с.**

В пособии представлена теоретическая информация о методе ИК спек-
троскопии, о его преимуществах и приложениях для качественного анализа
нефтяных систем, возможностях для применения количественного анализа и о
получаемой в результате информации, подготовлено задание для лаборатор-
ной работы.

Учебно-методическое пособие предназначено для изучения теоретиче-
ского материала в рамках самостоятельной работы при подготовке к выпол-
нению лабораторной работы по курсу «Инструментальные методы анализа
нефти и нефтепродуктов» для магистров по направлению 21.04.01 Нефтегазо-
вое дело (профиль Технологии нефти, газа и углеродных материалов), для
подготовки и написания выпускной квалификационной работы бакалавров и
магистров по направлениям 21.03.01 Нефтегазовое дело и 21.04.01 Нефтегазо-
вое дело, а также для исследовательской работы аспирантов по направлению
1.4.12 Нефтехимия

Содержание пособия соответствует учебному плану и рабочим про-
граммам дисциплины и практик

© Казанский федеральный университет, 2024

© Рохас Родригес И.М. 2024

Содержание

1 ИК Фурье спектроскопия. Теоретические данные	4
2 Качественный анализ методом ИК-спектроскопии.....	8
3 Применение ИК Фурье спектроскопии для анализа нефтяных систем	13
4 Практическая часть	19
Литература	23

1 ИК Фурье спектроскопия. Теоретические данные

Инфракрасная спектроскопия (ИК) – это аналитический метод, в котором для анализа образца используется свет из инфракрасной части спектра. Пики в ИК-спектре означают селективное поглощение части излучения, совпадающего по частоте с колебаниями атомов в молекуле, то есть соответствуют частотам колебаний химических связей в образце. Спектры могут быть записаны в режиме пропускания – тогда спектры будут представлять собой линию с некими «провалами», соответствующими полосам поглощения, либо в режиме поглощения – полосы поглощения – пики, «поднятия», направленные вверх.

Количество полос поглощения связано с числом колебаний в молекуле. Для молекулы с числом атомов, равным N , возможно $3N-6$ независимых колебаний, для линейной молекулы – $3N-5$. В случае изменения длин связей – колебания называются валентными, изменения валентных углов – деформационными, вместе они называются нормальными колебаниями [1-2]. Нормальные колебания для линейных и нелинейных молекул отличаются друг от друга (рис. 1)

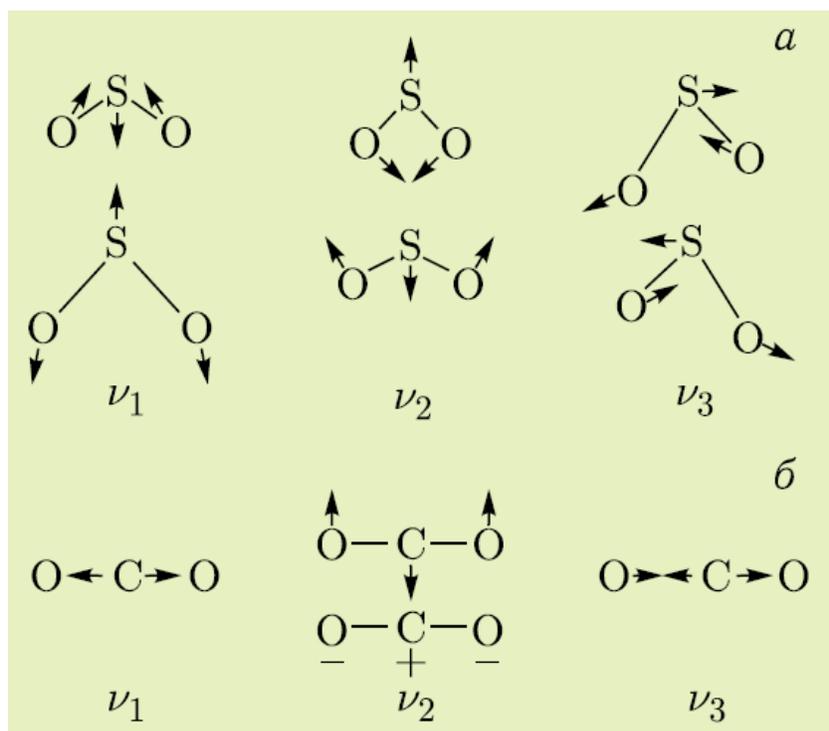


Рис.1. Колебания нелинейной молекулы SO₂ (а) и линейной молекулы CO₂ (б). ν_1 – симметричные и ν_3 – антисимметричные валентные колебания; ν_2 – деформационные колебания

Нормальные колебания – это независимые повторяющиеся движения молекулы, при которых не меняются положение центра масс молекулы и ее угловой момент. Каждое колебание имеет свою частоту ν или волновое число, измеряемое в см^{-1} .

Колебательные спектры являются уникальной физической характеристикой вещества, поскольку они обладают высокой характеристичностью. По этой причине ИК-спектральный анализ нашел широкое применение для анализа индивидуальных веществ, примесей продуктов, для анализа продуктов и промежуточных продуктов при химическом синтезе с целью выяснения механизмов реакций.

Каждому индивидуальному соединению соответствует свой спектр, нет двух веществ с одинаковым ИК-спектром, даже при близких физико-химических свойствах и составе. Поэтому ИК-спектры нередко сравнивают с отпечатком пальца, к примеру, выделяя при анализе многокомпонентных систем характеристические области колебаний для каждой функциональной группы.

Когда электромагнитное излучение достигает исследуемого вещества, часть его поглощается, происходят изменения во вращательных и колебательных движениях молекул вещества, имеющих дипольные моменты. Дипольные моменты имеются у гетероядерных несимметричных молекул, и их наличие связано с неравномерным распределением заряда в молекуле. В результате изменяется их длина связей и величина валентного угла, т. е. изменяется дипольный момент. Если дипольный момент не изменяется, то молекула не будет поглощать энергию излучения, такое колебание не будет давать полос поглощения, как и симметричные колебания в линейных молекулах [2].

Поскольку каждое соединение имеет уникальное расположение атомов, спектры являются их уникальной физической характеристикой, то есть нет двух одинаковых ИК-спектров. Таким образом, ИК обеспечивает идентификацию в образце различных химических, в том числе функциональных групп.

Основываясь на размере пиков, современное программное обеспечение может также использоваться для определения количества присутствующего материала, а это означает, что ИК является полезным инструментом как для качественного, так и для количественного анализа [3].

Первые ИК-приборы разделяли инфракрасный свет от источника на отдельные частоты с помощью призмы или дифракционной решетки. Затем на образец воздействовали отдельными частотами по одной. Детектор измерял интенсивность света, прошедшего через образец на каждой частоте, и строил график. Это был

трудоемкий процесс, занимавший несколько минут на каждое сканирование. Однако современные инструменты преодолевают этот медленный процесс сканирования с помощью устройства, известного как интерферометр Майкельсона (рис. 2), и некоторых умных математических расчетов. Интерферометр содержит два взаимно-перпендикулярных зеркала — неподвижное 1 и подвижное 2 — и полупрозрачную светоделительную пластину 3, расположенную в месте пересечения падающих пучков излучения и пучков, отраженных от обоих зеркал. Пучок излучения от источника 4, попадая на пластину 3, разделяется на два пучка. Один из них направляется на неподвижное зеркало 1, второй — на подвижное зеркало 2; затем оба пучка, отразившись от зеркал, выходят через светоделитель из интерферометра в одном и том же направлении. Далее излучение фокусируется на образце 5 и поступает на детектор излучения 6. Два пучка отличаются друг от друга оптической разностью хода, которая меняется в зависимости от положения подвижного зеркала. В результате интерференции пучков интенсивность результирующего потока $I(x)$ периодически меняется (модулируется). Частота модуляции зависит от частоты ν падающего излучения и смещения x подвижного зеркала [2].

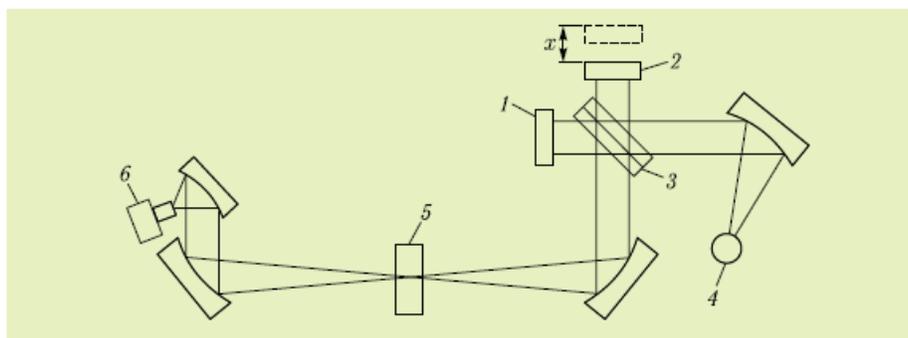


Рис. 2. Оптическая схема фурье-спектрометра: 1 — неподвижное зеркало интерферометра; 2 — подвижное зеркало; 3 — светоделительная пластинка; 4 — источник излучения; 5 — исследуемый образец; 6 — детектор излучения

Интерферометр — это оптическое устройство, которое позволяет сканировать образец одновременно на всех частотах — в процессе, занимающем порядка одной секунды. Сигнал на детекторе, интерферограмма, содержит всю информацию о каждой частоте, излучаемой источником. Чтобы интерпретировать информацию, нам нужно декодировать интерферограмму — при этом декодирование осуществляется с использованием математической методики, известной как преобразование Фурье.

При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения фурье-преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца. Преобразование Фурье переводит интенсивность результирующего потока $I(x)$ в интенсивность сигнала $I(\nu)$.

Современные приборы выдают нам результирующий спектр, полученный в 2 этапа: регистрации исследуемого излучения и преобразования Фурье [2-3].

Существует три зоны, на которые делится инфракрасный спектр (табл. 1) [4].

Таблица 1

Зоны ИК области

Область	Переходная характеристика L	Длина волны, нм	Волновое число, см ⁻¹
Ближний инфракрасный диапазон (БИК)	X-H, обертоны и комбинации полос	780 – 2500	13000-4000
Средний инфракрасный диапазон (СИК)	Фундаментальные вибрации, по тонам и сочетаниям	2500 – 25000	4000-400
Дальний инфракрасный диапазон (ДИК)	Вращения и полосы колебания тяжелых атомов	25000 – 3 · 10 ⁵	400-30

В таблице представлены подразделения инфракрасного спектра, включая характерный переход.

2 Качественный анализ методом ИК-спектроскопии

Идентификацию неизвестного соединения по ИК-спектрам, если такое соединение было получено ранее, можно осуществить, сравнивая его спектр с эталонным спектром. Для этого создают обширные картотеки спектров, компьютерные банки данных. При сравнении спектров необходимо создать стандартные условия их регистрации. Эталонные спектры могут иметь разный класс точности. Кроме того, необходимо указывать марку спектрометра, условия регистрации спектров, способ подготовки пробы и другие важные параметры: степень чистоты, растворитель, агрегатное состояние, температуру измерения – и для эталонных спектров, и для спектров исследуемых веществ [2].

В настоящее время известно более 10 миллионов химических соединений, но по-прежнему нет единой библиотеки для всех соединений. Создание такой библиотеки было бы слишком сложной и, скорее всего, невостребованной задачей. На практике создаются информационно-поисковые системы для различных областей химии, например, органические соединения, элементоорганические соединения, геохимия, биохимия и т. п.

Идентификация вещества по ИК-спектру является полностью достоверной только при точном совпадении со спектром эталона по частоте, форме и относительной интенсивности всех полос, т. е. всей спектральной кривой. Наличие в спектре исследуемого вещества большего, чем в спектре эталонного вещества количества полос поглощения (пропускания), может судить о том, что сравниваемые вещества отличаются, либо исследуемое вещество содержит примеси или загрязнения. Появление примесей может зависеть от способов получения вещества и его очистки. Отсутствие же каких-либо полос в спектре, сравниваемом с эталонным, однозначно указывает — соединения не идентичны.

Кроме того, следует иметь в виду, что спектры, полученные на различных спектральных приборах или при разных условиях регистрации, могут существенно различаться. ИК-спектры зависят от температуры, концентрации анализируемого вещества, растворителя и, особенно, от агрегатного состояния исследуемого вещества.

Первый качественный анализ можно сделать на основании так называемых карт Колтупа, предложенных в 1950 г. В этих картах указаны спектральные области появления многих характеристических частот и возможные источники их появления.

Характеристическими называют одинаковые или мало отличающиеся друг от друга частоты колебаний определенных групп атомов в различных молекулах. Они соответствуют определенным типам химических связей: С–Н, С–С, С=С, С≡С, С≡N, С=O и т. п.

Несмотря на то, что при нормальном колебании в динамическом процессе участвуют все атомы молекулы, приближенно можно выделить различные группы или участки молекулы, движения в которых можно отделить друг от друга. Устойчивость характеристических частот связана с сохранением динамических свойств одинаковых групп атомов в разных молекулах. Интенсивности спектральных линий, соответствующих характеристическим частотам одинаковых групп в различных молекулах, часто имеют довольно близкие значения. Примеры некоторых характеристических частот поглощения в ИК-спектрах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристические частоты колебаний

Группа атомов	Колебания	Частота, см ⁻¹
С-Н	Валентные	2850-2960
С-Н	Деформационные	1340-1465
С-С	Деформационные и валентные	700-1250
С=С	Валентные	1620-1680
С≡С	»	2100-2260
О-Н	»	3590-3650
С-Cl	»	600-800
С-Br	»	500-600
С-I	»	400-500
CO ₃ ²⁻	»	1410-1450
NO ₃ ⁻	»	1350-1420
SO ₄ ²⁻	»	1080-1130

В обобщенном виде основные области приведены ниже (рис. 3):

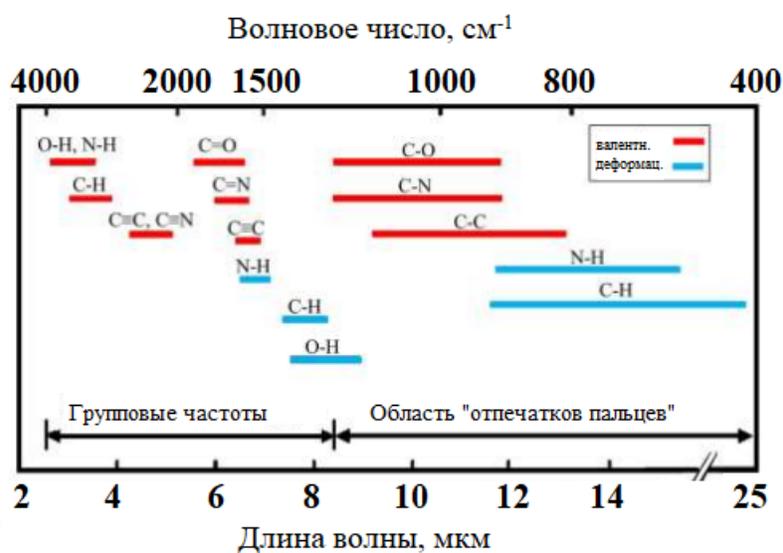


Рис. 3. Области характеристических частот колебаний [5]

Важно отметить, что выделение характеристических частот является приближенным. Часто колебания различных групп молекулы перекрываются и, соответственно, данное приближение не выполняется. В таком случае нужны дополнительные расчеты молекулярных колебаний на основе предполагаемой модели молекулы и использование других физико-химических методов анализа, дающих дополнительную информацию для идентификации анализируемого вещества.

Методы ИК-спектроскопии весьма эффективны для качественного анализа смесей частично известного состава или полностью неизвестного состава. Например, если известен основной компонент, и нужно определить примеси, то можно использовать двухлучевой ИК-спектрометр, поместив в канал сравнения кювету с изменяемой толщиной и известным компонентом. Регулируя толщину слоя, можно скомпенсировать поглощение этого компонента в образце. При наличии в смеси нескольких известных или предполагаемых компонентов можно использовать разностный метод, вычитая из спектра смеси спектры известных компонентов.

Поскольку так называемые полосы поглощения, как упоминалось ранее, представляют собой уникальные колебания между двумя атомами молекулы, а те, которые существуют в среднем инфракрасном спектре между 4000 и 1300 см⁻¹, связаны с полосами поглощения уникальных функциональных групп и полными молекулярными структурами, несмотря на структурные влияния, представленные сдвигами частоты колебаний. Итак, наиболее информативными при интерпретации ИК-спектров являются области групповых частот при 2500-1500 см⁻¹ и 4000-

2500 cm^{-1} . Анализ первой из них позволяет определить в структуре соединения непредельные фрагменты: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, ароматические и гетероароматические ядра. Полосы поглощения в области 4000-2500 cm^{-1} позволяют однозначно идентифицировать такие функциональные группы как $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{S}-\text{H}$, а также различные типы связей углерод-водород. Поэтому область (4000 и 1300 cm^{-1}) еще называют областью групповых частот [6].

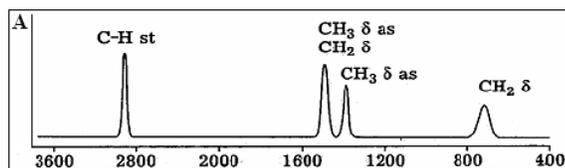
Также в среднем инфракрасном спектре есть еще один интервал между длиной волны 1300 и 400 cm^{-1} , называемый по-английски «fingerprint region» или «областью отпечатка пальца» на русском языке. По мнению Келлнера и др. (1998) [5], его полезность заключается в идентификации конкретных соединений. Область спектра в диапазоне 1500 -600 cm^{-1} характерна для валентных колебаний простых связей: $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ и деформационных колебаний простых связей $\text{X}-\text{H}$: $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$. Она получила специальное название – области «отпечатков пальцев», т.к. положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне строго индивидуальны для каждого конкретного органического соединения [6].

В ближнем инфракрасном (БИК) интервале полосы поглощения имеют более низкую четкость по сравнению со средним инфракрасным (СИК) интервалом, поскольку они выглядят как широкие полосы, перекрывающие друг друга. Такая ситуация представляет собой специфическое распределение компонентов и/или более сложные функциональные группы в образце. Поскольку полосы имеют меньшую интенсивность, средний инфракрасный диапазон является более точным, поскольку он более чувствителен и не так много перекрытий полос.

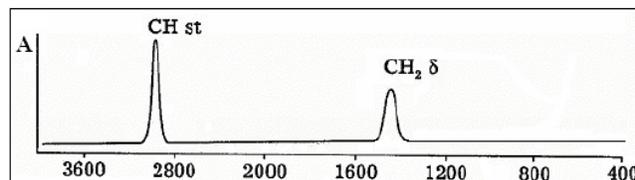
В настоящее время в области спектрометрической идентификации органических соединений по-прежнему существует необходимость в применении табличных данных, несмотря на наличие большого объема информации в интернете, баз данных спектров и программного обеспечения, которые поставляются вместе со спектрометрами. Справочные таблицы незаменимы в процессе освоения метода ИК-спектроскопии при решении учебных задач, табличными данными пользуются неспециалисты при эпизодическом обращении к ИК-спектрам. Поисковые и экспертные системы зачастую выдают результат в виде нескольких альтернативных структур, и окончательный выбор осуществляется самим исследователем, с применением таблиц или данных, полученных из литературных источников.

При интерпретации ИК-спектров важно обращать внимание не только на положение максимумов характеристических полос, но и на их интенсивности,

форму, расположение относительно других полос [7]. На рис. 4-5 в качестве примера представлены вырезки из справочника органических соединений.



Поглощение в алканах.



Поглощение в циклических алканах.

Рис. 4. Примерный спектр из справочника ИК-спектров [7]

СТРУКТУРНЫЕ ФРАГМЕНТЫ 1	ВОЛНОВЫЕ ЧИСЛА CM⁻¹ (ДЛИНА ВОЛНЫ МКМ) 2	ТИПЫ КОЛЕБАНИЙ, (ИНТЕНСИВНОСТИ) 3	КОММЕНТАРИИ 4
-CH₃	2975-2950 (3,36-3,39) 2885-2860 (3,47-3,50) 1470-1435 (6,80-6,97) 1385-1370 (7,22-7,30)	ν_{as} (с.) ν_s (с.) δ_{as} (ср.) δ_s (с.)	Для присоединённых к гетероатомам CH₃ групп: O-CH₃ 2830-2815 см⁻¹, N-CH₃ 2820-2730 см⁻¹ C-CH₃ 1375 см⁻¹, N-CH₃ 1426 см⁻¹, O-CH₃ 1455 см⁻¹, P-CH₃ 1299 см⁻¹, S-CH₃ 1325 см⁻¹
-CH₂-	2940-2915 (3,40-3,45) 2870-2845 (3,49-3,52) 1480-1440 (6,76-6,94)	ν_{as} (с.) ν_s (с.) δ , (ср.), CH₂ ножничное	В случае -CH₂-CO- проявляются в виде сильных узких полос области 1400-1440 см⁻¹
(CH₂) _n	720-740 (13,89-13,50)	δ , (ср.),	Иногда дублет в твердом состоянии (полиэтилен).

Рис. 5. Фрагмент справочника органических соединений [7]

Сопоставляя получаемые спектры с такими таблицами, можно проидентифицировать исследуемые вещества.

3 Применение ИК Фурье спектроскопии для анализа нефтяных систем

Преимущества ИК Фурье спектроскопии в анализе нефти. Относительно низкая стоимость современных ИК Фурье спектрометров наряду с возможностью быстрого получения высококачественных данных сделала этот метод очень привлекательным. Особенно при рутинном анализе существует острая потребность в получении быстрых результатов в рутинном контроле качества исследуемых объектов, например, смазочного масла в процессе эксплуатации, качества очистки воды и др. По этой причине ИК Фурье спектрометрия уже начала постепенно заменять различные трудоемкие и утомительные традиционные химические и физические методы анализа. Поэтому, есть ряд стандартов, в основе которых лежит применение ИК Фурье спектрометров для анализа тех или иных нефтесодержащих систем. Например, стандарт ASTM: E2412 «Стандартная практика мониторинга состояния отработанных смазочных материалов с помощью анализа трендов с использованием ИК Фурье спектрометра» [8], ГОСТ Р 52256-2004 «Определение МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, метанола, этанола и трет-бутанола методом инфракрасной спектроскопии» [9] и другие. ИК Фурье спектроскопия является ценным дополнением к любой программе анализа нефтяных систем. Понимая, как работает этот метод, а также его сильные и слабые стороны, аналитики нефти и конечные пользователи могут получить огромное количество информации при его использовании наряду с другими стандартными методами и стратегиями испытаний [10].

Полосы поглощения в трех областях: от 2954 до 2872 см^{-1} , от 1480 до 1450 см^{-1} и от 750 до 730 см^{-1} – могут быть применены для идентификации углеводородов. В частности, предлагается методика «онлайн» исследования загрязненных нефтью почв с помощью портативного ИК-спектрометра для оценки содержания углеводородов. Для количественного анализа алканов предлагается использовать разложенные подполосы, а в качестве эталонных веществ – смеси индивидуальных углеводородов в растворителе гептане с известной концентрацией. Однако метод не позволяет определить каждый алкан в гетерогенных смесях [11]. На рис. 6 представлен пример количественного анализа для смеси углеводородов (УВ). В пробу масла для калибровки добавляли разное количество бензина.

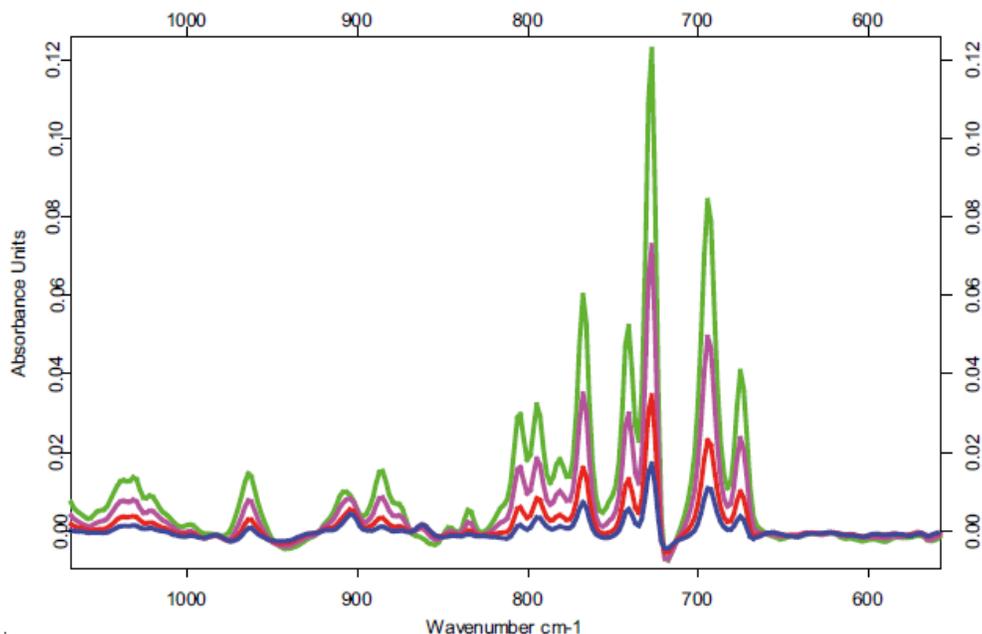


Рис. 6. Количественное определение бензинового топлива в масле.
 Добавлено бензина: 1% (синий), 2% (красный), 4% (розовый) и 6% (зеленый)

Образцы отработанного масла представляют собой сложные смеси большого количества различных соединений и включают соединения, полученные из исходного состава базового масла и его присадок, побочные продукты разложения масла и загрязняющие вещества. Задача анализа состоит в определении небольших концентраций побочных продуктов разложения и примесей в присутствии базового масла и присадок. Анализ масла с помощью ИК Фурье спектроскопии — это простой метод обнаружения разбавления, разложения или незаконных присадок во всех типах масел [12-13]. В ИК Фурье спектроскопии — возможно провести вычитание спектра базового масла и присадок из спектра образца отработанного масла для получения дифференциального спектра, который представляет только изменения в масле (рис. 7-8). Таким образом, можно легче визуализировать изменения в масле из-за накопления побочных продуктов разложения, истощения присадок и уровней загрязнения. Благодаря цифровой обработке данных ИК-Фурье-спектрометров спектры многих образцов эталонных масел можно просто сохранить на жестком диске и позже сравнить с соответствующими результатами анализа образцов отработанного масла. Это позволяет отслеживать состояние смазочного материала в различные моменты времени, пока он находится в эксплуатации [14]. Для этого предлагается особое внимание обращать на полосы поглощения в следующих областях: $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$

и $1700\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ – соответствуют кислородсодержащим связям, можно использовать их для оценки степени окисления моторного масла [12-15].

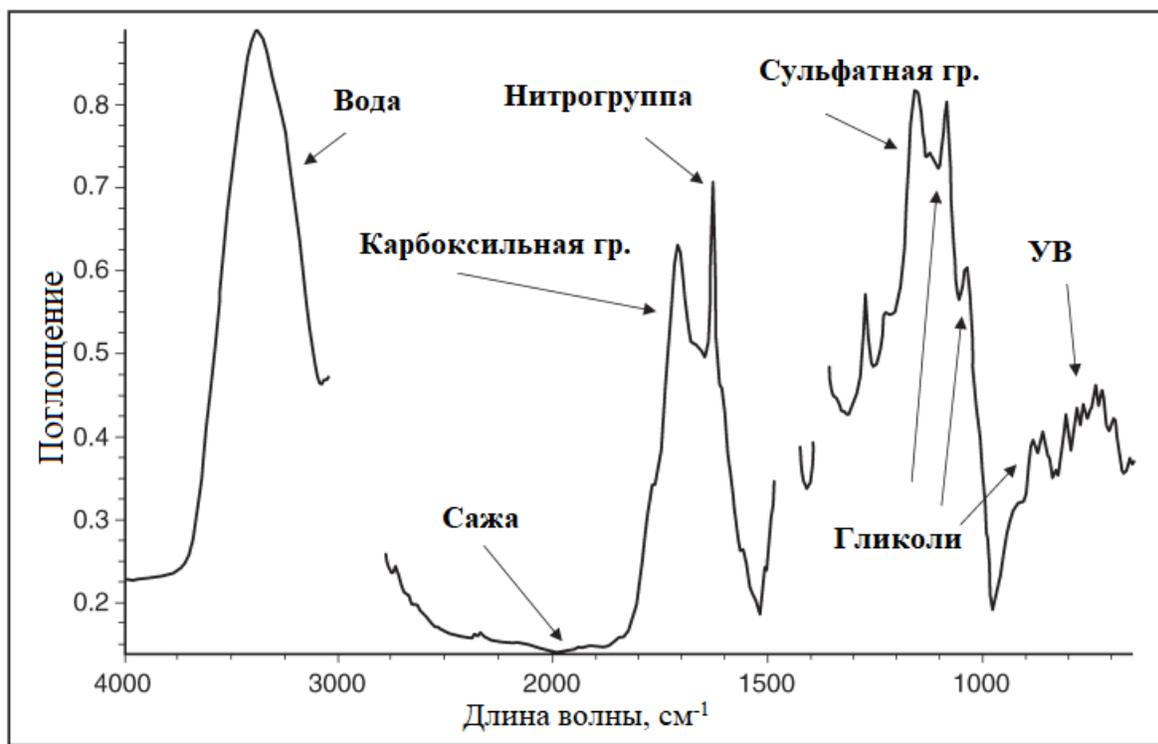


Рис. 7. Дифференциальный спектр отработанного масла [13]

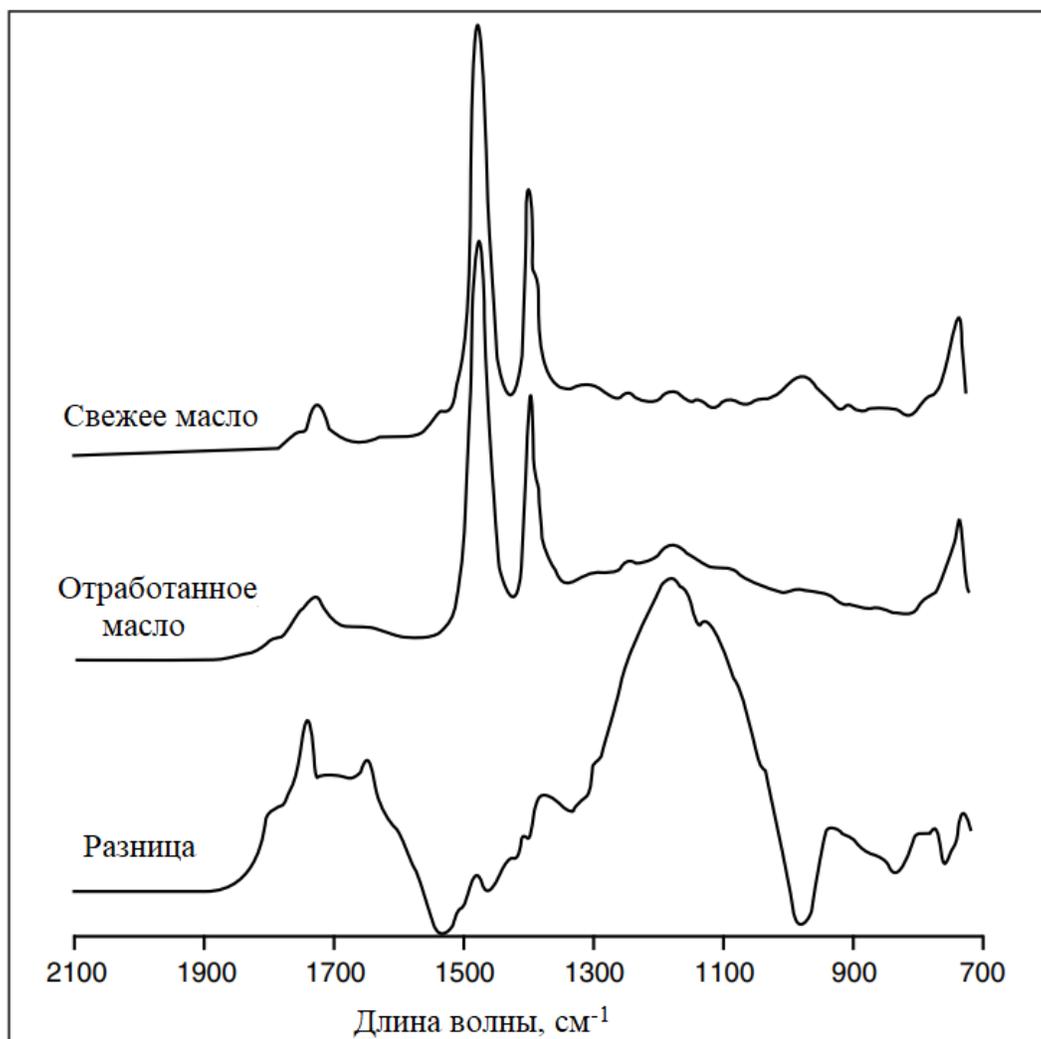


Рис. 8. Вычитание спектров свежего и отработанного масел [13]

Область около 2000 см^{-1} используется для оценки уровня сажи в образце, острый пик при 1630 см^{-1} свидетельствует о наличии оксида азота в масле. Другая широкая полоса, сосредоточенная около 1150 см^{-1} , является результатом присутствия сульфатных соединений, а также перекрытия продуктами окисления, а о наличие воды можно судить по наличию полосы при 3400 см^{-1} [12-15]. ИК-спектроскопия в сочетании с хемометрическим анализом может быть применен и для предсказания изменения эксплуатационных характеристик дизельного топлива (плотность, температура вспышки, температуры при отгоне 10, 50 и 85%, цетановое число и др.) [16].

ИК Фурье спектроскопия может быть применена и для анализа групповых компонентов нефти, оценки их различий и превращений, претерпеваемых ими в

различных технологических процессах [17-19]. В работе [17] показаны различия структуры фракций асфальтенов.

Жидкие продукты опытов были подвергнуты атмосферной фракционной разгонке до 250°C. Из остатков выше 250°C по стандартной методике [20] в 40-кратном количестве петролейного эфира осаждены асфальтены. Мальтены методом жидкостно-адсорбционной хроматографии разделены на компоненты: масла, смолы бензольные, смолы спирто-бензольные. На рис. 9 в качестве примера приведены спектры спирто-бензольных смол исходной нефти и продуктов опытов, полученных при разных температурах и количестве воды в реакционной смеси (210, 250 и 300°C при количестве воды в реакционной системе, взятой в соотношении 1:1, 1:5, 1:10 на нефть).

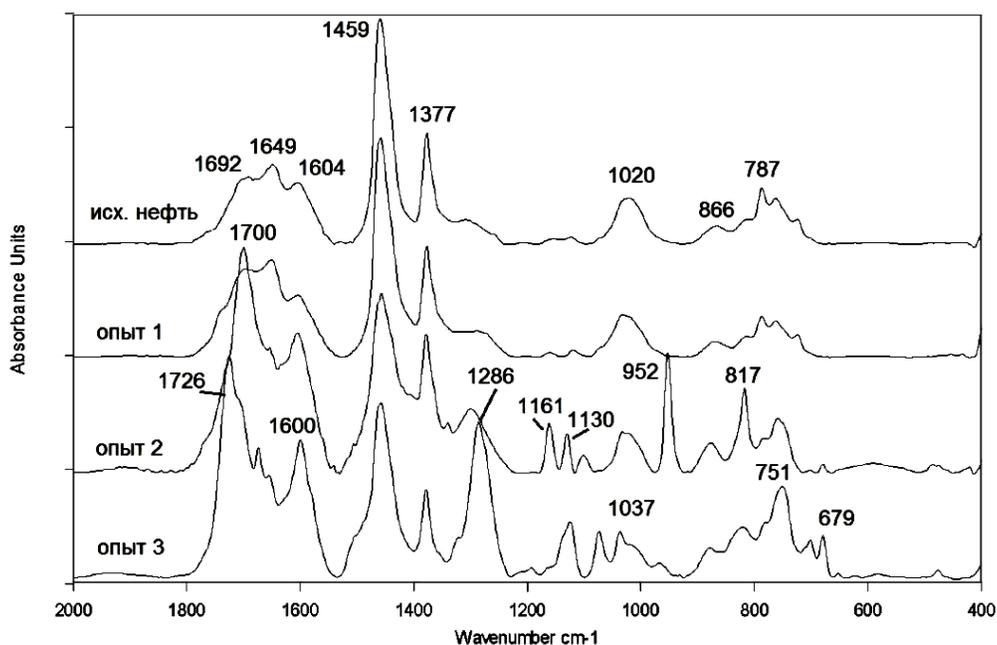


Рис. 9. ИК-спектры спирто-бензольных смол исходной нефти и продуктов ее конверсии [18]

Для изучения структурно-группового состава исследованных продуктов использовали спектральные коэффициенты: ароматичности, окисленности, разветвленности, парафинистости, осерненности. На основании изменений в спектрах (возрастание интенсивности полос при 1700 см⁻¹ – карбоксильных групп и 1000-1200 см⁻¹ – кислородсодержащих сульфоксидных, эфирных и др. групп) и спектральных показателей [18-21], в работе [18] сделан вывод о протекании окислительной конверсии в условиях опытов.

Таким образом, применение ИК Фурье спектроскопии – довольно простой, быстрый и дешевый способ исследования нефтяных систем и, особенно, в совокупности с другими методами исследования может быть очень информативным и точным.

4 Практическая часть

Цель работы: научиться работать с ИК-спектрами, сравнивать продукты, идентифицировать групповые компоненты нефти продукты по спектрам.

Сущность работы и пример

Асфальтены и продукты их фракционирования исследовали методом ИК Фурье спектроскопии на спектрометре Vector-22 фирмы Bruker. Регистрацию ИК-спектров проводили в диапазоне 400-2000 cm^{-1} . Для регистрации ИК-спектров твердых продуктов готовили таблетки прессованием порошка исследуемых продуктов с KBr.

Спектры в режиме поглощения получены с обработкой в пакете программ OPUS, с коррекцией базовой линии. На рис. 10-11 представлены спектры нефти Ашальчинского месторождения и ее асфальтенов.

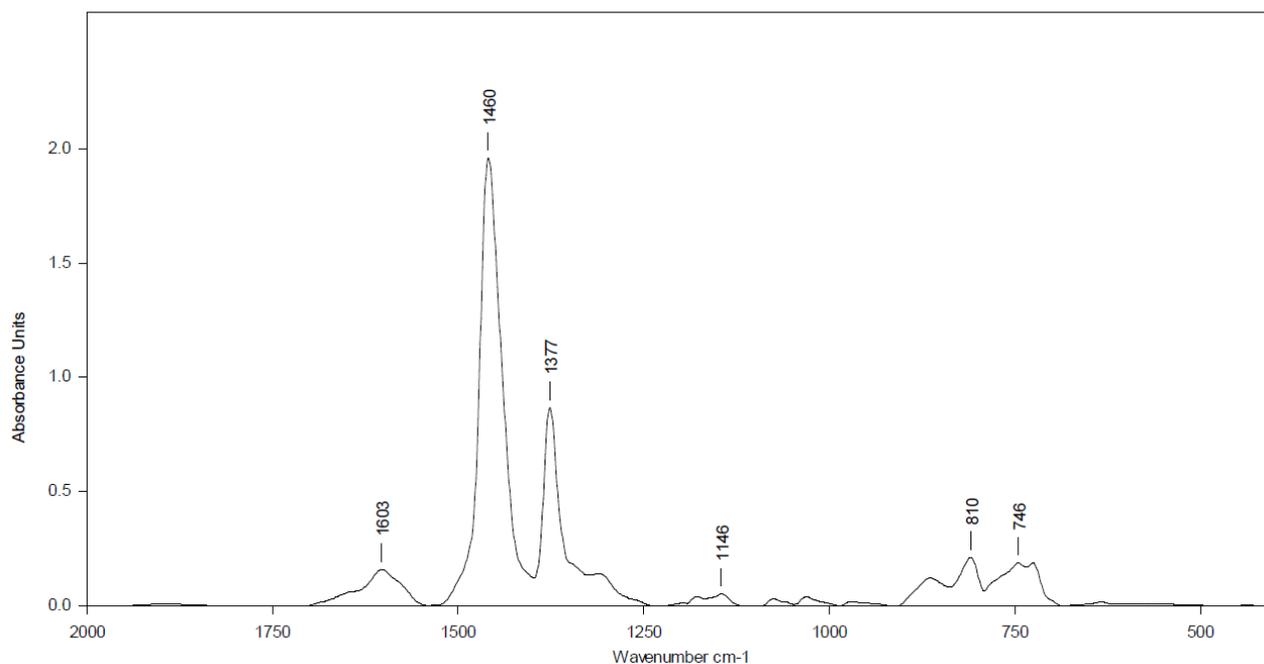


Рис. 10. ИК-спектр нефти Ашальчинского месторождения

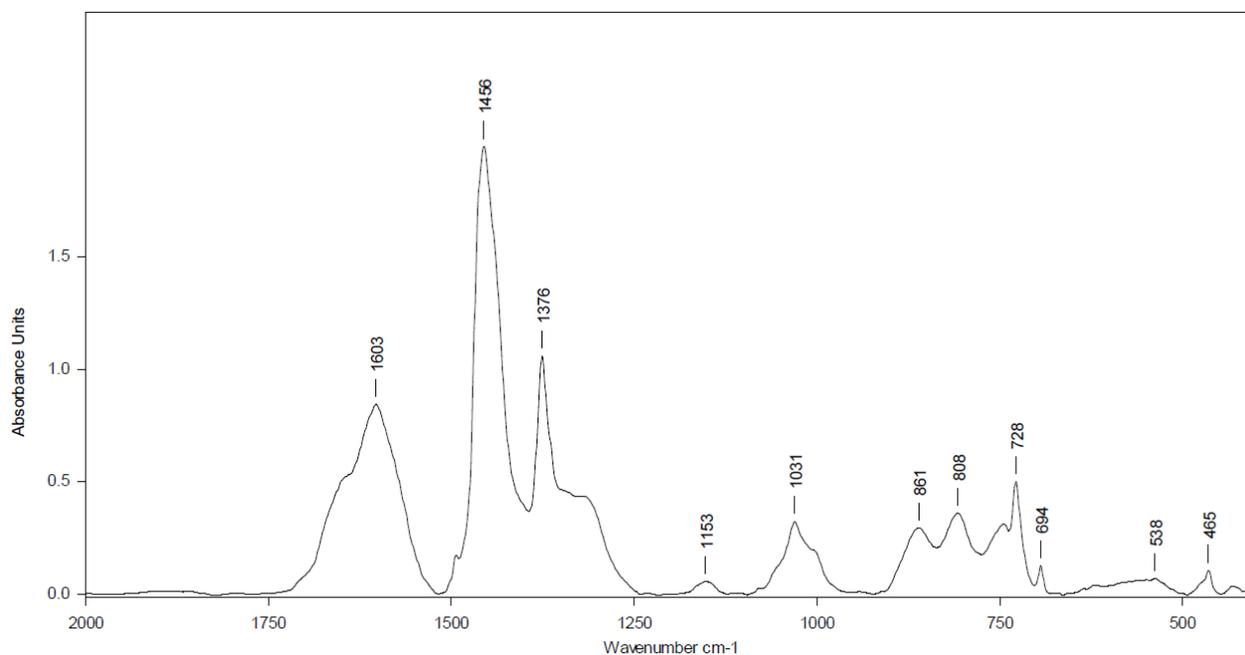


Рис. 11. ИК-спектр асфальтенов нефти Ашалчинского месторождения

На приведенных ИК-спектрах нефти и исходных асфальтенов видны интенсивные полосы поглощения при 1465 и 1380 см⁻¹, характерные для валентных колебаний С-С связей метильных групп, указывающих на наличие в их составе алкильных заместителей при небольшой их длине. На спектре асфальтенов более интенсивная полоса поглощения при 1600 см⁻¹ (ароматические С=С связи), что свидетельствует о большей степени карбонизированности структуры, а также – полосы при 1030 см⁻¹ (валентные колебания связи S=O в сульфоксидных группах). В спектре асфальтенов появляется полоса при 1750 см⁻¹ (карбоксильных групп) малой интенсивности, проявляющаяся обычно как плечо широкой полосы при 1600 см⁻¹.

На спектрах отмечены основные характерные полосы поглощения, они же сведены в таблицу путем измерения (в программе OPUS) высоты их максимумов (табл. 3).

Полосы поглощения со спектров

Объект	Полосы поглощения, см ⁻¹							
	1740	1710	1705	1600	1465	1380	1030	720
Ашальчинская нефть	0	0	0	0,1605		0,8684	0,0395	0,1789
Асфальтены Ашальч. исходные	0,0053	0,0579	0,0711	0,8263	11,950 0,9711	1,0579	0,3211	0,2395

Для изучения структурно-группового состава исследованных продуктов использовали спектральные коэффициенты, определяемые как отношения величин оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения: $C_1=D_{1600}/D_{720}$ (ароматичности); $C_2=D_{1710}/D_{1465}$ (окисленности); $C_3=D_{1380}/D_{1465}$ (разветвленности); $C_4=(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$ (парафинистости); $C_5=D_{1030}/D_{1465}$ (осерненности) [18-21].

Для Ашальчинской нефти спектральные коэффициенты будут следующие:
 $C_1=0,1605/0,1789=0,90$

$$C_2=0/1,9500=0,00$$

$$C_3=0,8684/1,9500=0,45$$

$$C_4=(0,1789+0,8684)/0,1605=6,53$$

$$C_5=0,0395/1,9500=0,02$$

Для асфальтенов Ашальчинской нефти спектральные коэффициенты будут следующие: $C_1=0,8263/0,2395=3,45$

$$C_2=0,0579/1,9711=0,03$$

$$C_3=1,0579/1,9711=0,54$$

$$C_4=(0,2395+1,0579)/0,8263=1,57$$

$$C_5=0,3211/1,9711=0,16$$

По полученным значениям строим гистограмму для сравнения спектральных показателей (рис. 12).

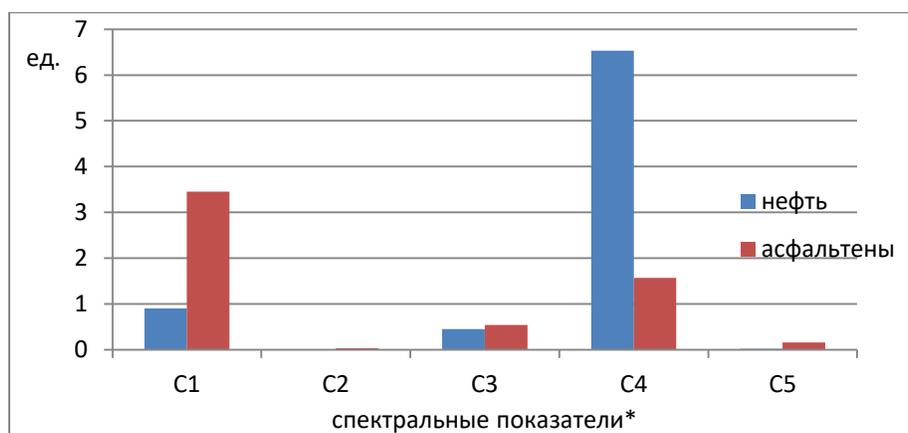


Рис. 12. Диаграмма сравнения спектральных показателей

* $C_1=D_{1600}/D_{720}$ (ароматичности); $C_2=D_{1710}/D_{1465}$ (окисленности); $C_3=D_{1380}/D_{1465}$ (разветвленности); $C_4=(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$ (парафинистости); $C_5=D_{1030}/D_{1465}$ (осерненности)

Наиболее существенные различия – в значениях спектральных показателей окисленности и парафинистости, а также осерненности (на уровне невысокого значения данного показателя) значениях нефти и ее асфальтенов: степень ароматичности и осерненности асфальтенов больше, а степень алифатичности – ниже, чем у исходной нефти.

Задание. Провести описание ИК-спектров нефти, природных битумов, компонентов нефти, нефтяных остатков, выделить структурно-групповые компоненты, рассчитать спектральные показатели, представить результаты в виде гистограммы, провести сравнительный анализ структурно-группового состава исследуемых объектов на основании полученных результатов. По итогам сформулировать вывод о различии структурно-группового состава различных групповых компонентов одной нефти/ природного битума либо одинаковых групповых компонентов из нефтей/природных битумов различных месторождений, либо изменении структурно-группового состава групповых компонентов после каталитического воздействия (в зависимости от полученного задания).

Литература

1. *Ильичев И.С.* Основы физико-химического анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза [Электронный ресурс] / И.С. Ильичев, М.А. Лазарев, А.А. Щепалов – Нижний Новгород, 2010. - Режим доступа: http://www.unn.ru/books/met_files/Ilichev_Lazarev_Shchepalov.pdf
2. Аналитическая химия. В 3 т. Т.2. Инструментальные методы анализа. Часть 1 / Под ред. проф. А.А. Ищенко. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2019. — 472 с.
3. What Is FTIR? And How Is It Used in the Petroleum Industry? [Электронный ресурс] //Petro-online. – 2014, Dec 17. – URL: <https://www.petro-online.com/news/fuel-for-thought/13/breaking-news/what-is-ftir-and-how-is-it-used-in-the-petroleum-industry/32768>
4. *Osborne B. G.* Practical NIR Spectroscopy with Applications in Food and Beverage Analysis / B. G. Osborne, T. Fearn, P. H. Hindle. – Harlow: Longman Scientific & Technical, 1993. – 227 p.
5. Analytical Chemistry, 1st edition. Edited by R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, et al. – New York: Wiley-VCH, 1998. – 942 p.
6. *Харланов А.Н.* Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов, учебно-методическое пособие [Электронный ресурс] / А.Н. Харланов, М.И. Шилина. – М.: Изд-во МГУ, 2011. – 111 с. – Режим доступа: <https://www.kge.msu.ru/education/Kharlanov-Shilina.pdf>
7. *Тарасевич Б. Н.* ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – М.: Изд-во МГУ им. Ломоносова, 2012. – 55 с.
8. ASTM E2412-04 Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry [Электронный ресурс] // URL: <https://www.astm.org/e2412-04.html>
9. ГОСТ Р 52256-2004 “Определение МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, метанола, этанола и трет-бутанола методом инфракрасной спектроскопии” <https://docs.cntd.ru/document/1200037101>
10. *Wright J.* Benefits of FTIR Oil Analysis [Электронный ресурс] / J. Wright // Machinery lubrication. – URL: <https://www.machinerylubrication.com/Read/30205/ftir-oil-analysis>

11. *Wang L.* Application of infrared spectrum for rapid classification of dominant petroleum hydrocarbon fractions for contaminated site assessment / L. Wang, Y. Cheng, D. Lamb et al. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2019. – Vol. 207. – P. 183-188. – <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.09.024>

12. Used Lubricating Oil Analysis by FTIR: An Overview, Application Note (приложение по применению) AN M57 [Электронный ресурс] // Yumpu. – URL: <https://www.yumpu.com/en/document/view/31843358/used-lubricating-oil-analysis-by-ft-ir-bruker>

13. *Garry M.C.* FT-IR Analysis of Used Lubricating Oils – General Considerations, Application Note (приложение по применению): 50731 [Электронный ресурс] / M.C. Garry, J. Bowman // Thermo Fisher Scientific. – URL: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/Application-Notes/D10256~.pdf>

14. *Patty D.J.* FTIR Spectrum Interpretation of Lubricants with Treatment of Variation Mileage / D.J. Patty, R. Lokollo // *Advances in Physics Theories and Applications*. – 2016. – Vol. – P. 13-20.

15. *Wolak A.* FTIR analysis and monitoring of used synthetic oils operated under similar driving conditions / A. Wolak, W. Krasodonski, G. Zając // *Friction*. – 2020. – Vol. 8. – Is. 5. – P. 995–1006. – <https://doi.org/10.1007/s40544-019-0344-9>

16. *Nespeca M.G.* Rapid and Simultaneous Prediction of Eight Diesel Quality Parameters through ATR-FTIR Analysis / M.G. Nespeca, R.R. Hatanaka, D.L. Flumignan et al. // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. – 2018. – Vol. 2018. – Article ID 1795624. – <https://doi.org/10.1155/2018/1795624>

17. *Абдрафикова И.М.* Исследование состава асфальтенов и продуктов их фракционирования методом ИК Фурье спектроскопии / И.М. Абдрафикова, Г.П. Каюкова, И.И. Вандюкова // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – №9. – С. 179-183.

18. *Абдрафикова И.М.* Структурно-групповой состав продуктов конверсии тяжелой Ашальчинской нефти методом ИК Фурье спектроскопии / И.М. Абдрафикова, А.И. Рамазанова, Г.П. Каюкова и др. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – № 7. – С.237-242

19. *Абдрафикова И.М.* Конверсия сверхтяжелой ашальчинской нефти в гидротермально-каталитической системе // И.М. Абдрафикова, Г.П. Каюкова, С.М. Петров и др. // *Нефтехимия*. – 2015. – Т. 55. – №2. – С. 110-118.

20. Современные методы исследования нефтей, справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М. Б. Темянка, Л. И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.

21. *Иванова Л. В.* ИК-спектметрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л. В. Иванова, Р. З. Сафиева, В. Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – № 4. – С. 869-875