

УДК 665.6 + 541.13

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.4.10

**ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И PLS-РЕГРЕССИИ
ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ
АСФАЛЬТЕНОВ В ТОЛУОЛЕ**

© Д. М. Бикмееев^{1,2*}, А. Х. Бикмееева¹, Д. И. Дубровский²,
А. Д. Бадикова¹

¹*Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450064 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.*

²*ООО «РН-БашНИПИнефть» (ОГ ПАО НК «Роснефть»)
Россия, Республика Башкортостан, 450006 г. Уфа, ул. Ленина, 86/1.*

**Email: bikmeev@gmail.com*

Представлен способ количественного анализа модельных растворов асфальтенов в толуоле с использованием методов инфракрасной спектроскопии и хемометрии. Растворы с концентрациями 2–10 масс. % исследованы с помощью спектрометра i-Red 7800 u-L. Проведен анализ полос поглощения, характерных для функциональных групп асфальтенов. Для повышения точности количественного определения применены методы многомерной обработки данных – метод главных компонент и проекция на латентные структуры. Построенная регрессионная модель показала высокую степень согласованности между измеренными и предсказанными значениями концентрации. Полученные результаты демонстрируют потенциал методики для экспресс-анализа и количественной оценки асфальтенов в органических растворах.

Ключевые слова: асфальтены, ИК-спектроскопия, хемометрика, метод главных компонент, проекция на латентные структуры, модельные растворы, анализ нефти.

Введение

ИК-спектроскопия остается одним из наиболее доступных и универсальных методов анализа состава нефтей и нефтепродуктов. Высокая скорость, воспроизводимость и простота пробоподготовки позволяют использовать данный подход как для качественной, так и для количественной оценки химических компонентов сложных углеводородных систем [1–3].

Особый интерес представляет изучение асфальтенов – высокомолекулярных компонентов нефти, влияющих на стабильность, транспортируемость и перерабатываемость углеводородных систем [4]. Асфальтены обладают широким спектром функциональных групп и высокой ароматичностью, что делает ИК-спектроскопию особенно чувствительным методом для их исследования [5–6].

Ранее было показано, что ИК-спектры асфальтенов содержат характерные полосы в области 1 600–1 700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ связь в ароматическом кольце), 2 800–3 000 cm^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ в CH_3 - и CH_2 -группах) и 1 350–1 460 cm^{-1} (деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ в CH_3 - и CH_2 -группах), а также полосы, соответствующие гетероатомным фрагментам – $\text{C}=\text{O}$ (около 1 740 cm^{-1}), $\text{S}=\text{O}$ (около 1 030 cm^{-1}). Регистрация ИК-спектров как в твердом состоянии, так и в органических растворителях позволяет проводить сравнительный анализ состава и степени полярности исследуемых образцов [5; 7].

Помимо прямой расшифровки спектров, в последние годы все шире применяется математическая обработка спектральных данных с использованием хемометрии. Методы главных компонент (МГК) и проекции на латентные структуры (PLS) доказали свою эффективность для анализа многомерных данных ИК-спектров и построения калибровочных моделей по ключевым физико-химическим показателям [8–11].

Целью данной работы является исследование растворов асфальтенов в толуоле методом ИК-спектроскопии с последующей количественной обработкой полученных данных, а также применимости методов PLS-регрессии для построения моделей, отражающих зависимость между спектральными характеристиками и содержанием асфальтенов в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика выделения асфальтенов и приготовления растворов для исследований

Выделение асфальтенов из нефти проводили по методу Маркуссона-Саханова путем осаждения 40-кратным избытком н-гексана при комнатной температуре. Полученный осадок отмывали гексаном и сушили до постоянной массы. Из полученных асфальтенов готовили растворы в толуоле с концентрациями 2, 4, 6, 8 и 10 масс. %.

Оборудование

Инфракрасные спектры исследуемых растворов регистрировали на инфракрасном Фурье спектрометре SILab i-Red 7800 u-L (Китай) в диапазоне 4 000–450 cm^{-1} с разрешением 4,0 cm^{-1} при 25 °C.

Образцы растворов вносили в кювету из КВг толщиной 4 мм с помощью дозирующего устройства. Для каждой концентрации (включая чистый толуол) регистрировали последовательно по 5 спектров.

Предварительная обработка спектров выполнялась в программе SiLab WSI и включала вычитание фонового сигнала, корректировку базовой линии и сглаживание. Анализ осуществлялся по характерным полосам поглощения, соответствующим колебаниям функциональных групп исследуемых растворов асфальтенов.

Также были зарегистрированы ИК-спектры выделенных из нефти асфальтенов. Для этого твердые образцы асфальтенов предварительно растворяли в хлороформе и наносили на пластинки из КВг в виде пленки путем испарения растворителя.

Методы обработки спектров

Для интерпретации ИК-спектров и количественной оценки содержания асфальтенов в растворах использовали методы хемометрической обработки данных. Подобные методы могут дать преимущество при работе с многокомпонентными системами, поскольку в регистрируемых спектрах отдельные полосы поглощения могут перекрываться.

Предварительную обработку проводили методом главных компонент (МГК), позволяющим выделить основные направления вариаций в массиве спектральных данных и визуализировать различия между образцами и выявить скрытые зависимости в структуре данных. Каждый спектр представляется в виде набора числовых признаков, соответствующих поглощению при различных волновых числах. Таким образом, для каждого исследуемого образца получали матрицу размером 5×1841 (5 строк на 1841 признак) [12].

Для построения модели зависимости между спектром и концентрацией асфальтенов применяли метод PLS-регрессии (проекции на латентные структуры). Этот подход позволяет одновременно учитывать все волновые числа и оценивать вклад каждого из них в предсказание концентрации. Качество модели оценивали по стандартным метрикам – среднеквадратичной ошибке предсказания (среднеквадратичная ошибка кросс-валидации, RMSECV) и коэффициенту детерминации (R^2). В дальнейшем такая модель может быть использована для быстрой оценки содержания асфальтенов в неизвестных пробах по их спектру [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Качественный анализ

Для описания полученных ИК-спектров данные были усреднены по каждой концентрации, включая толуол, путем средней арифметической интенсивности полос поглощения на каждом волновом числе. Поскольку исследуемые растворы асфальтенов в толуоле использовались в качестве моделей нефти, то вычитания спектров поглощения растворителя из спектров модельных растворов не проводили, сигналы толуола учитывались как часть системы для анализа взаимодействия с асфальтенами.

На рис. 1 в качестве примера представлены ИК-спектры асфальтенов, толуола, 2 и 10 масс. % раствора асфальтенов в толуоле.

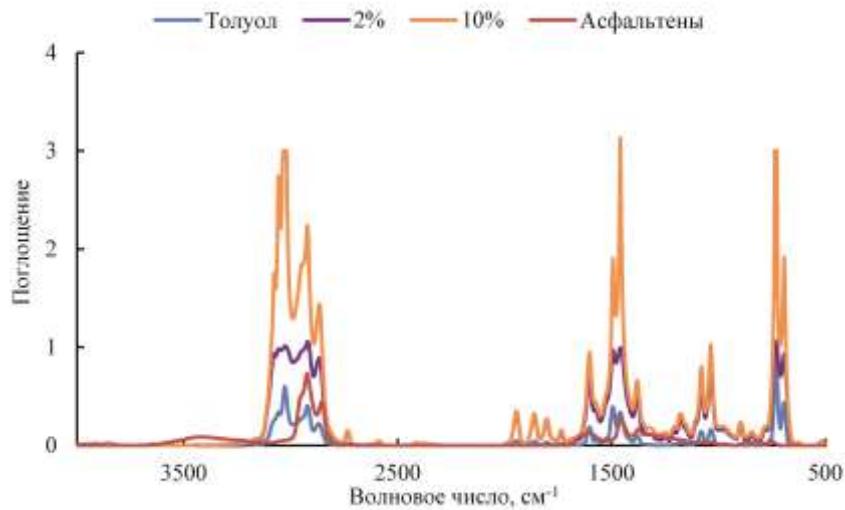


Рис. 1. ИК-спектры асфальтенов, толуола, 2 и 10%-ного раствора асфальтенов в толуоле.

Видно, что в спектрах асфальтенов, толуола и модельных растворов зафиксированы полосы, соответствующие различным структурным фрагментам (табл. 1). При этом спектры 2 и 10 масс. % растворов асфальтенов идентичны по расположению полос, однако различаются по интенсивности поглощения.

Таблица 1

Полосы поглощения выделенных асфальтенов, толуола,
растворов асфальтенов в толуоле 2–10 масс. %

Диапазон поглощения, см ⁻¹	Интерпретация
737–740	Внеплоскостное деформационное колебание С–Н-связей ароматического кольца и деформационное (маятниковое) колебания С–Н-связей в (CH ₂) _n группах ($n \geq 4$)
693–698	
837–850	Деформационные внеплоскостные колебания С–Н-связей ароматического кольца
890–897	
1 030–1 036	Деформационные плоскостные колебания С–Н-связей ароматического кольца* и валентные колебания S=O-связей в сульфоксидах
1 080–1 090	Деформационные плоскостные колебания С–Н-связей ароматического кольца*
1 140–1 192	Деформационные плоскостные колебания С–Н-связей ароматического кольца*
1 375–1 383	Симметричные деформационные колебания С–Н-связей в CH ₃ группах
1 455–1 458	Деформационные колебания С–Н-связей в CH ₂ группах и скелетные (валентные) колебания C=C-связей ароматического кольца*
1493–1498	Скелетные (валентные) колебания C=C-связей ароматического кольца
1 603–1 630	Валентные колебания C=C-связей ароматического кольца
1 734–1 945	Обертоны ароматического кольца*
2 869–2 876	Симметричные валентные колебания С–Н-связей в CH ₂ группах
2 919–2 924	Асимметричные валентные колебания С–Н-связей в CH ₂ группах
2 940–2 959	Асимметричные валентные колебания С–Н-связей в CH ₃ группах
3 015–3 080	Валентные колебания С–Н-связей в ароматическом кольце

* Характерно для толуола

Спектр твердых асфальтенов, выделенных из нефти, показывает совпадение ключевых полос в области алифатических и ароматических колебаний (2 850–2 960, 1 370–1 460, 750–860 см⁻¹) на спектрах растворов асфальтенов. При этом видно, что значительный вклад в спектры растворов асфальтенов вносит толуол, о чем свидетельствуют полосы поглощения в областях 1 030–1 036, 1 375–1 603, 2 869–3 080 см⁻¹.

Полосы поглощения в диапазоне 1 030–1 036 см⁻¹ обусловлены наложением сигналов деформационных колебаний С–Н-связей ароматических колец и валентных колебаний S=O групп сульфоксидов. Частичное перекрытие этих сигналов с сигналами толуола затрудняет интерпретацию спектральных данных.

Таким образом, несмотря на частичное наложение сигналов толуола, основные полосы ИК-спектров исследуемых растворов совпадают с полосами спектра выделенных асфальтенов, что свидетельствует о сохранении характерных для них откликов. При этом положение полос остается стабильным, тогда как интенсивность зависит от концентрации. Несмотря на вклад толуола, ИК-спектроскопия позволяет детектировать асфальтены даже в растворах.

Количественный анализ

Расшифровка ИК-спектров на основе отдельных полос поглощения не всегда позволяет построить надежные градуировочные зависимости из-за того, что спектры представляют собой наложение сигналов толуола и асфальтенов, а также содержат перекрывающиеся полосы. В таких случаях более эффективным подходом являются методы хемометрики, позволяющие обрабатывать весь спектральный массив целиком и выявлять скрытые зависимости между спектральными признаками и концентрацией анализируемого объекта.

На рис. 2 представлен график счетов МГК-моделирования ИК-спектров всех исследуемых растворов, включая спектры чистого толуола.

Распределение образцов на плоскости главных компонент ГК1–ГК2 демонстрирует отчетливую упорядоченность, при которой образцы с различным содержанием асфальтенов в толуоле группируются в отдельные кластеры вдоль оси ГК2. Данное поведение указывает на наличие различий в спектрах, обусловленных изменением концентрации. Совокупный вклад двух первых главных компонент в объясненную дисперсию составляет

не менее 85%, что позволяет рассматривать их как основные носители информации о вариативности спектров. Дополнительные 10%, приходящиеся на третью и четвертую главные компоненты, могут содержать вторичные или менее выраженные зависимости, однако ключевые структурные особенности данных адекватно отображаются уже при проекции данных на плоскость ГК1–ГК2.

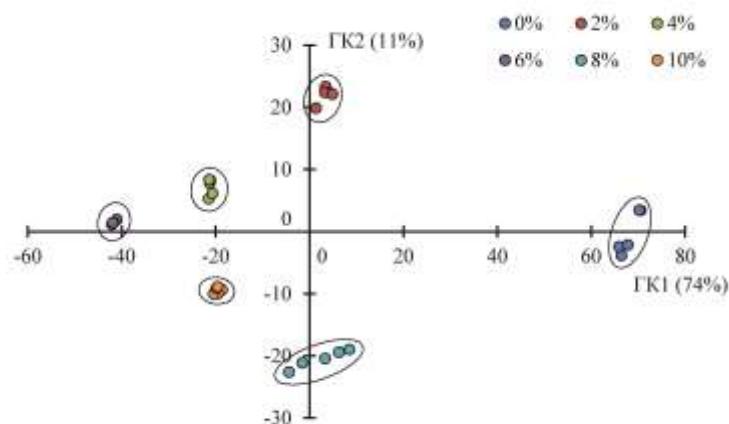


Рис. 2. График счетов ГК1-ГК2 МГК-моделирования ИК-спектров для растворов асфальтенов.
Процент объясненной дисперсии главной компонентой: ГК1 – 74%, ГК2 – 11%.

Особый интерес представляет положение 10 масс. % раствора на графике счетов МГК. Несмотря на ожидаемое линейное распределение образцов в соответствии с увеличением концентрации асфальтенов, спектр 10 масс. % образца располагается между 6 и 8 масс. %, не продолжая общий тренд. Подобное отклонение, вероятно, связано с агрегацией асфальтенов, возникающей при высоких концентрациях, когда часть частиц формирует надмолекулярные структуры и теряет способность равномерно диспергироваться в растворе. В результате меняются интенсивности полос и характер взаимодействия с ИК-излучением, что отражается на проекции спектра в пространстве главных компонент. Наблюдаемое смещение может указывать на нелинейность отклика системы и выход за пределы концентрационного диапазона, в котором сохраняется стабильность спектральной реакции. Такие отклонения подчеркивают чувствительность метода ИК-спектроскопии не только к содержанию вещества, но и к изменениям его физико-химического состояния в растворе.

Поведение спектров в пространстве главных компонент подтверждает применимость метода ИК-спектроскопии для оценки концентрации асфальтенов и демонстрирует эффективность метода главных компонент как предварительного этапа обработки данных при построении калибровочных моделей. Разделение образцов в пространстве главных компонент также указывает на наличие скрытых факторов, отражающих физико-химические различия между растворами. На основе полученных спектров представляется возможным построение регрессионных моделей, в частности с использованием метода проекции на латентные структуры PLS, обеспечивающих количественное определение содержания асфальтенов в органических растворах.

Сравнение предсказанных значений концентраций с измеренными для построенной PLS-модели показало хорошее совпадение без выраженных систематических отклонений (рис. 3).

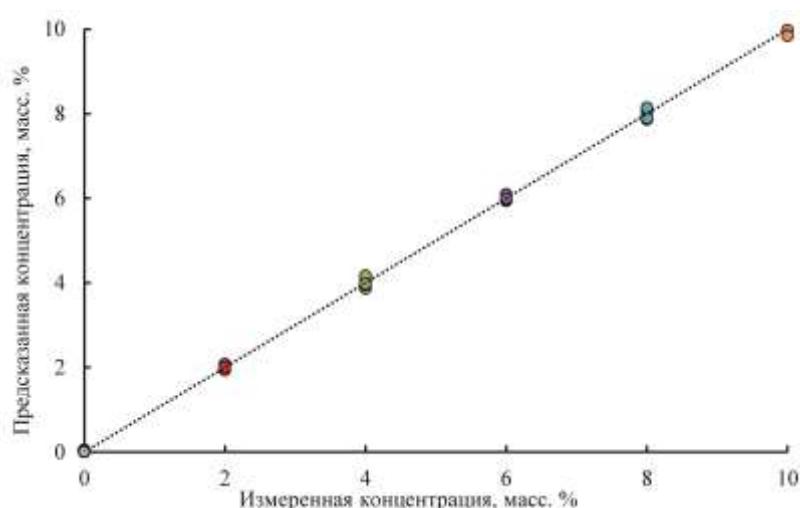


Рис. 3. График предсказанных против измеренных значений концентраций асфальтенов в толуоле.

Модель была построена с использованием пяти скрытых переменных (главных компонент), по результатам моделирования коэффициент детерминации R^2 составил 0,9544, среднеквадратичная ошибка предсказания RMSECV – 0,74 масс. %, что свидетельствует о высокой степени согласованности между предсказанными и реальными значениями и подтверждает приемлемую точность модели.

Таким образом, модель PLS может быть успешно использована для построения градуировочных зависимостей на основе ИК-спектров и последующего количественного определения содержания асфальтенов в неизвестных растворах.

Заключение

ИК-спектроскопия показала высокую чувствительность к изменению концентрации асфальтенов в толуоле. Выделены полосы, обладающие наибольшей информативностью; установлено, что, несмотря на частичное наложение сигналов толуола, основные полосы поглощения совпадают с полосами твердых образцов асфальтенов, что свидетельствует о сохранении откликов, характерных для асфальтенов. При этом положение полос остается стабильным, тогда как интенсивность зависит от концентрации. С использованием зарегистрированных ИК-спектров построены калибровочные модели на основе хемометрических методов МГК и PLS с коэффициентом детерминации R^2 0,9544 и среднеквадратичной ошибкой предсказания RMSECV 0,74 масс. %. Полученные результаты могут позволить прогнозировать содержание асфальтенов с высокой точностью и применяться для задач экспресс-контроля нефтяных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

- Chung H., Ku M.-S. Comparison of near-infrared, infrared, and Raman Spectroscopy for the Analysis of Heavy Petroleum Products // Applied Spectroscopy. 2000. Vol. 54. No. 2. P. 239–245.
- Ahmad I., Sohail S. M., Khan H. et al. Characterization of petroleum crude oils by Fourier transform infrared (FT-IR) and gas chromatography-mass spectrometry // Petroleum & Petrochemistry Engineering Journal. 2018. Vol. 2. No. 2. P. 1–7.
- Lovatti B. P. O., Silva S. R. C., Portela N. de A. et al. Identification of petroleum profiles by infrared spectroscopy and chemometrics // Fuel. 2019. Vol. 254. Art. 115670.
- Бикмейев Д. М., Кальсин В. В., Хасанов М. М. и др. Исследование стабильности асфальтенов в пластовой нефти Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции // Нефтяное хозяйство. 2024. Т. 11. С. 98–101.
- Asemani M., Rabbani A. R. Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2020. Vol. 185. Art. 106618.
- Aske N., Kallevik H., Sjöblom J. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltene (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy // Energy & Fuels. 2001. Vol. 15. P. 1304–1312.
- Hannisdal A., Hemmingsen P. V., Sjöblom J. Group-type analysis of heavy crude oils using vibrational spectroscopy in combination with multivariate analysis // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2005. Vol. 44. P. 1349–1357.
- Alizadeh M., Ta S., Samavedham L. Application of artificial neural network for prediction of 10 crude oil properties // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2023. Vol. 101. No. 11. P. 6203–6214.
- Yang S.-B., Moreira J., Li Z. Predicting crude oil properties using fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and data-driven methods // Digital Chemical Engineering. 2022. Vol. 3. Art. 100031.
- Khanmohammadi M., Garmarudi A. B., Guardia M. de la. Characterization of Petroleum Based Products by Infrared Spectroscopy and Chemometrics // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2012. Vol. 35. P. 135–139.
- Garmarudi A. B., Khanmohammadi M., Fard H. G., et al. Origin based classification of crude oils by infrared spectrometry and chemometrics // Fuel. 2019. Vol. 236. P. 1093–1099.
- Brereton R. G. Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2003. 498 p.
- Wold S., Sjöström M., Eriksson L. PLS-regression: A basic tool of chemometrics // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2001. Vol. 58. No. 2. P. 109–130.

Поступила в редакцию 21.07.2025 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.4.10

**APPLICATION OF IR SPECTROSCOPY AND PLS REGRESSION
FOR QUANTITATIVE ANALYSIS OF MODEL ASPHALTENE SOLUTIONS IN TOLUENE**

© D. M. Bikmeev^{1,2*}, A. Kh. Bikmeeva¹, D. I. Dubrovsky²,
A. D. Badikova¹

¹*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov st., 450064 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*RN-BashNIPIneft LLC (Company of "Rosneft" Group)
86/1 Lenin st., 450006 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Email: bikmeev@gmail.com

A method for the quantitative analysis of model asphaltene solutions in toluene using infrared spectroscopy and chemometric techniques is presented. Solutions with concentrations of 2–10 wt.% were studied using the i-Red 7800 u-L spectrometer. Absorption bands characteristic of functional groups in asphaltenes were analysed. To improve the accuracy of quantitative determination, multivariate data analysis methods were applied – principal component analysis and partial least squares. The resulting regression model showed a high degree of agreement between measured and predicted concentration values. The obtained results demonstrate the potential of the proposed approach for rapid analysis and quantitative assessment of asphaltenes in organic solutions.

Keywords: asphaltenes, IR spectroscopy, chemometrics, principal component analysis, partial least squares, model solutions, petroleum analysis.

Received 21.07.2025.

Об авторах / about the authors

Бикмееев Денис Минигаянович

канд. хим. наук, доцент кафедры физической и органической химии, Уфимского государственного нефтяного технического университета, Россия.

Эксперт управления исследований керна и пластовых флюидов ООО «РН-БашНИПИнефть» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Россия
Email: bikmeevdm@bnipi.rosneft.ru

Bikmeev Denis Minigaynovich

PhD in Chemistry,
Associate Professor of the Department of Physical and Organic Chemistry,
Ufa State Petroleum Technological University, Russia.
Expert of the Core and Reservoir Fluids Research Department, RN-BashNIPIneft LLC (Company of "Rosneft" Group), Russia
Email: bikmeevdm@bnipi.rosneft.ru
ORCID: 0009-0001-0300-7748
Scopus Author ID: 56663161200

Бикмееева Альмира Халиловна

канд. хим. наук,
доцент кафедры физической и органической химии Уфимского государственного нефтяного технического университета, Россия
Email: almira.bikmeeva@gmail.com

Bikmeeva Almira Khalilovna

PhD in Chemistry,
Associate Professor of the Department of Physical and Organic Chemistry,
Ufa State Petroleum Technological University, Russia
Email: almira.bikmeeva@gmail.com
ORCID: 0000-0002-3763-431X
Scopus Author ID: 57216747179

Дубровский Дмитрий Игоревич

канд. хим. наук,
ведущий специалист управления исследований керна и пластовых флюидов
ООО «РН-БашНИПИнефть» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Россия
Email: DI_Dubrovskii@bnipi.rosneft.ru

Dubrovsky Dmitry Igorevich

PhD in Chemistry,
Leading Specialist of the Core and Reservoir Fluids Research Department, RN-BashNIPIneft LLC (Company of Rosneft Group), Russia
Email: DI_Dubrovskii@bnipi.rosneft.ru
Scopus Author ID: 56708829300
ORCID: 0000-0002-6537-0913

Бадикова Альбина Дарисовна

д-р тех. наук, профессор,
заведующий кафедрой физической и органической химии Уфимского государственного нефтяного технического университета, Россия
Email: badikova_albina@mail.ru

Badikova Albina Darisovna

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical and Organic Chemistry,
Ufa State Petroleum Technological University, Russia
Email: badikova_albina@mail.ru
ORCID: 0000-0003-4696-4342
Scopus Author ID: 57210660954