Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби

УДК 621.1:543.4+662.76(043)

На правах рукописи

КЕНБАЙ АЛИШЕР АСЫЛБЕКУЛЫ

Низкотемпературная ячейка для исследования колебательных спектров углеводородных топлив в среднем ИК-диапазоне

8D07106 – Теплоэнергетика

Диссертация на соискание
степени Доктора Философии (PhD)

Отечественный научный консультант:
КазНУ им. аль-Фараби
PhD, кандидат технических наук, ассоциированный профессор
Ережеп Дархан Есейұлы

Зарубежный научный консультант:
Национальный Исследовательский Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
кандидат технических наук
Тукмакова Анастасия Сергеевна

Республика Казахстан
Алматы, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 4
ВВЕДЕНИЕ 5
1 Проблемы и преимущества криогенного исследования углеводородных топлив при атмосферном давлении. Обзор и сравнение приборов и инструментов для изучения при низких температурах и атмосферном давлении 12
1.1 Проблемы низкотемпературной спектроскопии при атмосферном давлении и их решения 12
1.2 Обзор и сравнение инструментов 20
1.2.1 Ячейка с внешними и внутренними оптическими окнами 20
1.2.2 Ячейка для определения малолетучих веществ 23
1.2.3 Ячейка с двумя емкостями 24
1.2.4 Криогенная установка со съемным отсеком исследуемого образца 26
1.2.5 Криовакуумный спектрофотометр 27
1.3 Выводы по первой главе 29
2 Криогенно-капиллярная установка с низкотемпературной ячейкой для исследования ИК-спектров углеводородов и методика работы на ней 31
2.1 Описание принципа работы Фурье-спектрометра и приставки диффузного отражения 31
2.1.2 Инфракрасный спектрометр преобразования Фурье 34
2.1.3 Принцип работы FTIR 38
2.1.4 Инфракрасные методы анализа вещества 41
2.1.5 Методы преобразования Фурье 42
2.1.6 Применение преобразования Фурье 43
2.1.7 Аподизация 44
2.1.8 Устранение функции отклика прибора 45
2.1.9 Манипулирование спектрами 45
2.1.9.1 Спектральное вычитание 46
2.1.9.2 Коррекция базовой линии 47
2.1.9.3 Сглаживание 49
2.1.9.4 Спектральные производные 51
2.1.9.5 Деконволюция 53
2.2 Приставка диффузного отражения и разработка ячейки держателя углеводородных образцов 55
2.3 Криогенно-капиллярная система с низкотемпературной ячейкой и методика работы на ней 59
2.4 Устройство газификатора и принцип его работы 61
2.5 Детали и ход эксперимента. Температурный ПИД-контроллер 62
2.6 Методы предварительной обработки данных 65
2.7 Методология эксперимента 65
2.8 Исследуемые вещества 66
2.9 Применение установки в сфере теплоэнергетики 66
2.10 Выводы по второй главе 67

3 Результаты исследований на разработанной криоустановке и сравнение с результатами других авторов на примере углеводородов 69
3.1 Результаты регистрации спектров этанола 69
3.2 Характеристические пики керосина и сравнение с результатами других авторов 73
3.3 Обзор результатов эксперимента с использованием метанола 79
3.4 Вычисление стандартной и расширенной неопределенности эксперимента 82
3.5 Обсуждение результатов исследования 84
3.6 Выводы по третьей главе 87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 89
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 91

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертационной работе применяют следующие обозначения и сокращения

ИК	Инфракрасный
FTIR	Fourier-Transform InfraRed – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
ФСМ 2203	Фурье-спектрометр (Коммерческое название спектрометра от предприятия «Инфраспек»)
NASA	National Aeronautics and Space Administration (Национальное управление по аэронавтике и исследованию космического пространства)
ESA	European Space Agency (Европейское космическое агентство)
MCT	Mercury-cadmium telluride (Теллурид ртути-кадмия)
DTGS	Deuterated triglycine sulfate (дейтерированный триглицинсульфат)
ЦУР	Цели устойчивого развития
ООН	Организация объединенных наций
STEM	Science, technology, engineering, mathematics (Наука, технология, инженерия, математика)
JPS	Japanese (японские патенты)
МПК	Международная патентная классификация
PVD	Physical vapor deposition (Газофазное осаждение)
АЦП	Аналого-цифровой преобразователь
SNR	Signal-to-noise ratio (Отношение сигнал-шум)
БПФ	Быстрое преобразование Фурье
ZPD	Zero path difference (Нулевая разность хода)
ПИД	Пропорционально-интегрально-дифференциальный
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (Руководство по выражению неопределенности измерений)
ISO	International Organization for Standardization
ЗРН	Закон распространения неопределенности
IEC	International Electrotechnical Commission
RSS	Root sum square (корень из суммы квадратов)

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы

В диссертации представлены результаты разработки и апробации низкотемпературной ячейки для ИК Фурье-спектрометра, работающей при атмосферном давлении и предназначенной для исследования колебательных спектров углеводородных топлив.

Актуальность темы

Растущие проблемы теплоэнергетики, связанные с глобальным потеплением, истощением нефти, загрязнением окружающей среды и другими сопряженными с ними последствиями, способствуют увеличению доли использования альтернативных видов топлива. Согласно целевым показателям европейский союза использования биотоплива должно достигнуть 14% в 2030 году, и по крайней мере 3,6% этой фракции будут поступать от современного биотоплива, то есть от обычных отходов, сельскохозяйственных остатков или непродовольственных культур. Среди них спирты изучались и применялись как в бензиновых, так и в дизельных двигателях с положительным результатом выбросов и устойчивости. В частности, существует большое количество опубликованных исследований, которые описывают преимущества использования этанола и n-бутанола в бензиновых, дизельных или биодизельных смесях при обычных условиях [1-11]. Для развития данной энергетической тенденции необходимы достоверные результаты, касающиеся изучения свойств и поведения углеводородных топлив при различных условиях. Опираясь на теоретические и экспериментальные данные, полученные в результате таких исследований, инновации в данной области позволят создать различные энергоэффективные топливные смеси, оптимизировать прекурсоры для новых топлив, расширить условия эксплуатации и диапазон применимости углеводородных соединений, тем самым улучшая возможности теплоэнергетической отрасли.

Новые исследования теплоэнергетических свойств углеводородов делятся в основном на два вида: первое – изучение при низких температурах в условиях вакуума [12-15], второе – при атмосферном давлении и комнатной температуре, то есть при нормальных условиях [16-20]. Таким образом создается информационная недостаточность в теплоэнергетической научной литературе и понимании углеводородов ввиду отсутствия или редкости низкотемпературных данных по свойствам и поведению углеводородных топлив при атмосферном давлении. Недостаток данных об углеводородах при низких температурах может приводить к замедлению технологического и энергетического прогресса, что неприемлемо в контексте современной научной парадигмы.

Развитие теплоэнергетической отрасли, основанной на использовании углеводородных топлив, в решающей степени определяется глубиной изучения их физико-химических свойств, механизмов горения, тепло- и массопереноса, а также особенностей поведения при различных эксплуатационных условиях, таких как низкие температуры и атмосферное давление. Именно системное

исследование фазовых превращений и структурных изменений топлива позволяет повышать энергетическую эффективность установок, снижать экологическую нагрузку и обеспечивать технологическую и промышленную безопасность.

Расширение массива экспериментальных данных в этой области позволяет существенно повысить точность прогноза изменений физико-химических характеристик углеводородных топлив при криогенных температурах и атмосферном давлении. Это особенно важно для корректного моделирования процессов воспламенения и горения, а также для обеспечения устойчивости тепловых и энергетических установок в экстремальных условиях эксплуатации. Подобные исследования имеют стратегическое значение для аэрокосмической техники, в том числе в рамках миссий NASA (National Aeronautics and Space Administration, США) и ESA (European Space Agency, Европа), где топливо подвергается воздействию сверхнизких температур. Кроме того, углублённое понимание криогенного поведения топлив критически необходимо для надёжной работы энергетических систем в арктических и субарктических регионах Земли, где температурные аномалии напрямую влияют на стабильность горения, ресурс оборудования и энергетическую эффективность установок. Проблема конденсации, обледенения и изменения свойств топлив при низких температурах стоит очень остро [21-23].

Целью данной работы является разработка и создание специальной низкотемпературной ячейки для проведения исследований инфракрасных спектров различных углеводородных топлив при атмосферном давлении.

Задачи исследования

Для достижения поставленной цели запланировано выполнение следующих задач:

1 Разработать низкотемпературный модуль (ячейку) для Фурье-спектрометра ФСМ 2203 и приставки диффузного отражения с целью проведения ИК-спектрометрических исследований с высоким разрешением при низких температурах до 80 К, и создать инертную и ИК-неактивную среду для получения качественных спектральных данных за счет высокой интенсивности инфракрасного излучения и низкого уровня шума ввиду отсутствия примесей, влаги и нежелательной конденсации на образцах.

2 Провести апробацию установки с помощью ИК-спектрометрических исследований нефтяных углеводородных продуктов в диапазоне частот характеристических колебаний. На основании полученных FTIR-спектров алканолов и других углеводородов оформить результаты о влиянии температуры на положение, амплитуду и толщину полос поглощения, соответствующих характерным колебательным модам функциональных групп молекул исследуемых веществ.

3 Сравнить данные с результатами других авторов в этой области и подтвердить воспроизводимость, а также показать работоспособность разработанной технологии и метода низкотемпературного измерения углеводородов при атмосферном давлении.

Объектом исследования являются углеводородные топлива.

Предметом исследования является криогенно-капиллярная система с низкотемпературной ячейкой.

Методы исследования

Для достижения поставленной цели и выполнения установленных задач применялись следующие методы:

Инфракрасный Фурье-спектрометрический метод для изучения колебательных спектров углеводородных топлив;

Метод диффузного отражения ИК-луча для анализа поверхности кристаллических углеводородов;

Криогенный метод охлаждения исследуемых веществ для анализа изменения поглощательных свойств в зависимости от температуры.

Новизна и оригинальность диссертационной работы заключаются в том, что в ней

1 Впервые разработана криогенная капиллярная система с низкотемпературной ячейкой для приставки диффузного отражения ИК Фурье-спектрометра ФСМ 2203, обеспечивающая стабильное охлаждение и получение FTIR-спектров углеводородных топлив при атмосферном давлении;

2 Проведена апробация новой разработанной низкотемпературной ячейки путем исследования ИК-спектров углеводородных топлив, полученных при атмосферном давлении;

3 Впервые доказана высокая воспроизводимость новых ИК-спектров углеводородных топлив, полученных при атмосферном давлении с помощью разработанной установки, на основе сравнения с результатами других исследователей.

В результате разработки низкотемпературной ячейки были значительно расширены функции Фурье-спектрометра, который ранее не имел возможности получения ИК-спектров образцов при низких температурах и атмосферном давлении. Таким образом, оригинальная установка была модернизирована, а методика измерений существенно усовершенствована. Предложенный подход ориентирован на получение данных о спектральных свойствах и молекулярном поведении углеводородов с использованием метода FTIR-спектроскопии (Fourier-Transform InfraRed – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье). Созданная установка позволяет проводить детальные исследования ИК-спектров и структурных характеристик изучаемых соединений в широком температурном диапазоне 80–300 К, включая криогенные условия. Это даёт возможность выполнять количественную оценку температурно-зависимых изменений, влияющих на энергетические и эксплуатационные свойства топлива, в частности на температуру его замерзания, что имеет важное значение при изучении действия различных присадок.

Конструктивная реализация разработанной системы была выполнена в лаборатории криофизики и криотехнологий физико-технического факультета Казахского национального университета имени аль-Фараби. Проведённая работа позволила сформировать экспериментальную платформу, предназначенную для

проведения как фундаментальных, так и прикладных исследований в области низкотемпературной физики и энергетических материалов.

Теоретическая значимость исследования

Теоретическая значимость работы заключается в формировании новых, экспериментально подтверждённых представлений о поведении углеводородных топлив в криогенном температурном диапазоне и его зависимости от температуры. Полученные спектроскопические данные позволяют уточнить механизмы изменения межмолекулярных взаимодействий, колебательных мод, фазовых переходов и структурной организации углеводородных систем при охлаждении до 80 K. Результаты исследования расширяют информационную базу в области низкотемпературной физики конденсированных сред, молекулярной спектроскопии и термодинамики топливных систем, создавая предпосылки для развития теоретических моделей, учитывающих оптические и структурные трансформации топлива при экстремальных температурах. Это имеет значение для совершенствования расчётных моделей теплофизических характеристик, кинетики горения и прогноза эксплуатационной стабильности энергетических систем.

Практическая значимость исследования

Практическая значимость работы определяется разработкой принципиально новой экспериментальной низкотемпературной ячейки для ИК Фурье-спектрометра, обеспечивающей проведение спектральных исследований при криогенных температурах в условиях атмосферного давления. Конструкция позволяет получать воспроизводимые обоснованные данные о спектральных свойствах углеводородных топлив в зависимости от температуры без необходимости создания вакуумной среды, что существенно расширяет возможности лабораторных исследований и прикладных испытаний. Полученные результаты могут быть использованы научным сообществом при: оптимизации составов углеводородных топлив; разработке энергоэффективных и устойчивых к низким температурам топливных систем; совершенствовании технологий хранения и транспортировки топлива; формировании научно-технологических трендов развития теплоэнергетической отрасли. Впервые разработана и запатентована (патенты №7284, №9621) криогенная капиллярная система для стандартной приставки диффузного отражения серийного спектрометра ФСМ 2203, расширяющая функционал прибора.

Основные положения, выносимые на защиту

1 Разработанная низкотемпературная ячейка на основе меди (Cu) и полилактида $(C_3H_4O_2)_n$ обеспечивает возможность проведения низкотемпературных измерений до (80,0 ± 0,7) K и получения Фурье-спектров среднего ИК-диапазона (400-4000 $см^{-1}$) углеводородных топлив и спиртов при атмосферном давлении.

2 Апробация разработанной низкотемпературной ячейки демонстрирует успешную идентификацию естественных характерных колебательных мод функциональных групп этанола (C_2H_5OH), керосина ($C_{12}H_{26}$) и метанола

(CH_3OH) с точностью ±0,936 $см^{-1}$ при исследовании полученных FTIR-спектров высокого разрешения.

3 Значения волновых чисел характеристических полос валентных колебаний O-H и C-H связей C_2H_5OH, $C_{12}H_{26}$ и CH_3OH, обнаруженных с помощью разработанной низкотемпературной ячейки в криогенном диапазоне 80-100 К при атмосферном давлении, соответствуют воспроизводимости 96-97%.

Уровень достоверности и интерпретация результатов и выводов, сделанных в работе

Достоверность результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, подтверждается согласованностью данных, полученных с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, а также наличием публикаций в высокорейтинговых зарубежных журналах выше 25 процентиля по CiteScore, в научных изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования РК, в материалах международных научно-практических конференций, патентами РК на полезную модель.

Соответствие направлениям развития науки и государственным программам

Диссертационное исследование соответствует приоритетным направлениям развития энергетики и выполнена в рамках НИР и проектов AP25794643, AP26104451 и AP19680205.

Личный вклад автора заключается в самостоятельном осуществлении процесса исследования, проведения экспериментов, написания разделов диссертационной работы и научных публикаций, компьютерного 3D-моделирования установки и количественной оценки результатов экспериментов. Также совместно с научными консультантами были определены цели, поставлены задачи и обсуждены результаты работы.

Статьи в журналах, входящих в международную научную базу данных Scopus и Web of Science

1 Turlybekova G., Kenbay A., Aldiyarov A., Korshikov Y., Lesbayev A., Nurmukan A., Yerezhep D. Cryogenic system for FTIR analysis of hydrocarbon fuels at low temperature and atmospheric pressure // Applied Sciences. – 2025. – Vol. 15, No. 14. – 7944. https://doi.org/10.3390/app15147944 (Web of Science «Engineering, Multidisciplinary» JIF – 71.7 percentile, Q2; Scopus «General Engineering» CiteScore – 79th percentile, Q1).

2 Kenbay A., Yerezhep D., Aldiyarov A. Development of low-temperature cell for IR Fourier-spectroscopy of hydrocarbon materials // Eurasian Physical Technical Journal. – 2025. – Vol. 22, No. 2 (52). – P. 88–96. https://doi.org/10.31489/2025N2/88-96 (Scopus CiteScore «General Engineering» – 26th percentile, Q3).

Статьи в изданиях, рекомендуемых КОКСНВО МНВО РК

1 Кенбай А.А., Алдияров А.У., Ережеп Д.Е.. Криогенная установка для FTIR-спектроскопического исследования поведения углеводородных

соединений при атмосферном давлении // Bulletin of Toraighyrov University. Energetics Series. – 2025. – № 1. – P. 188–200.

2 Kenbay A., Yerezhep D., Aldiyarov A. Analysis and comparison of kerosene FTIR spectra using the developed cryogenic-capillary system with low-temperature cell // Recent Contributions to Physics. – 2024. – Vol. 91, No. 4. – P. 64-76. (Web of Science «Physics, Multidisciplinary» JIF – 4.8 percentile, Q4).

3 Kenbay A.A., Golikov O.Yu., Aldiyarov A.U., Yerezhep D.E. Low-temperature cell for IR Fourier spectrometric investigation of hydrocarbon substances // Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics. – 2023. – Vol. 23, No. 4. – P. 696–702. (Scopus «Mechanical Engineering» CiteScore – 19th percentile, Q4).

Тезисы в материалах международных научно-практических конференций

1 Кенбай А.А., Ережеп Д.Е. Анализ спектрометрических измерений в области углеводородных топлив // Материалы международной конференции студентов и молодых учёных «Фараби әлемі», Алматы, Казахстан, 6–8 апреля 2022 г. – С. 255.

2 Кенбай А.А., Ережеп Д.Е. Разработка ячейки для низкотемпературных измерений оптических свойств // Материалы международной конференции студентов и молодых учёных «Фараби әлемі», Алматы, Казахстан, 6–8 апреля 2022 г. – С. 256.

3 Kenbay A.A., Yerezhep D.E. Analysis of IR spectra in measuring the optical properties of hydrocarbon compounds at low temperatures, // Материалы международной конференции студентов и молодых учёных «Фараби әлемі», Алматы, Казахстан, 6–8 апреля 2023 г. – С. 206.

4 Kenbay A.A. Spectroscopic analysis of materials at nitrogen temperature // Материалы II Международной конференции памяти академика Э.Г. Боос, Сборник тезисов 2ой Международной конференции по физике высоких энергий, материаловедению и нанотехнологиям (ICHEPMS-2024), 15–16 февраля 2024 г. – С. 102–103.

5 Кенбай А.А., Ережеп Д.Е., Голиков О.Ю., Алдияров А.У. Новая методика получения низкотемпературных ИК спектров углеводородных топлив при атмосферном давлении // Труды Международной научно-практической конференции «Satbayev International Conference 2024 (Сатпаевские Чтения – 2024). Интеграция науки и технологий: путь к устойчивому развитию», 12 апреля 2024 г. – С. 512–518.

6 Kenbay A.A., Yerezhep D.E. Low-temperature spectroscopy of hydrocarbons using kerosene as an example in cryogenic capillary system // Сборник тезисов международной конференции студентов и молодых учёных «Фараби әлемі», Алматы, Казахстан, 3–5 апреля 2025 г. – С. 144.

Патенты на полезную модель

1 Пат. 7284 Республика Казахстан. Низкотемпературная измерительная ячейка диффузного отражения в среднем ИК-диапазоне / Ережеп Д.Е., Алдияров

А.У., Голиков О.Ю., Кенбай А.А.; патентообладатель Ережеп Д.Е. – № 2022/0443.2; заявл. 19.05.2022; опубл. 15.07.2022. – 5 с.

2 Пат. 9621 Республика Казахстан. Модернизированный держатель низкотемпературных образцов для ИК-спектроскопии / Кенбай А.А., Ережеп Д.Е., Алдияров А.У.; патентообладатель Кенбай А.А. – № 2024/0911.2; заявл. 19.07.2024; опубл. 25.07.2025. – 6 с.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа содержит введение, основную часть из 3-х разделов, заключение и список использованных источников. Работа представлена на 102 страницах, содержит 29 рисунков, 19 формул, 7 таблиц и 157 библиографических ссылок.

1 Проблемы и преимущества криогенного исследования углеводородных топлив при атмосферном давлении. Обзор и сравнение приборов и инструментов для изучения при низких температурах и атмосферном давлении

1.1 Проблемы низкотемпературной спектроскопии при атмосферном давлении и их решения

Развитие спектроскопических методов исследования углеводородных соединений при низких температурах исторически было тесно связано с использованием вакуумных систем. Создание вакуума позволяло минимизировать влияние атмосферных компонентов и тем самым обеспечивало возможность изучения наноструктуры материалов [24], их молекулярного состава [25], а также физико-химических, термических и оптических характеристик [26–29]. Необходимость таких условий обусловлена присутствием в воздухе водяного пара и других примесных газов, способных поглощать инфракрасное излучение. Возникающие при этом спектральные помехи существенно осложняют идентификацию компонентов исследуемых образцов при применении различных спектроскопических методов, включая Фурье-ИК-спектроскопию [30].

Большинство низкотемпературных исследований веществ [31], включая углеводородные соединения, с применением ИК-спектроскопии проводится в условиях сверхнизкого давления, то есть в вакууме [32]. По этой причине работы, посвященные изучению спектральных характеристик углеводородов при атмосферном давлении, до настоящего времени встречаются сравнительно редко. Такая ситуация обусловлена рядом технических и методических трудностей. К ним относятся разработка, поддержание и совершенствование спектроскопических систем, способных обеспечивать низкие температуры без создания вакуума, а также необходимость формирования инертной среды, не проявляющей собственной ИК-активности либо обладающей высокой прозрачностью в инфракрасном диапазоне [33]. Дополнительную сложность представляет обеспечение высокого качества спектров, характеризующегося низким уровнем шумов и достаточной интенсивностью регистрируемого излучения. Кроме того, для подобных исследований до сих пор отсутствует общепринятая детализированная методика проведения эксперимента.

В связи с этим FTIR-исследования углеводородов при низких температурах и атмосферном давлении криоспектроскопическим методом позволит пролить свет на спектральные данные о свойствах топлив при данных условиях, при которых было проведено очень мало исследований, исчерпывающе описавших бы поведение и свойства углеводородных топлив, что приводит к информационной недостаточности в изучении данных веществ при различных условиях. Несмотря на наличие отдельных работ, посвященных спектроскопическим измерениям при атмосферном давлении и низких температурах, количество исследований колебательных спектров в таких условиях остается весьма ограниченным. В связи с этим разработка технологий

ИК-Фурье-спектроскопического анализа углеводородных топлив при атмосферном давлении и температурах вплоть до 80 К представляет значительный научный интерес. Развитие подобных подходов может способствовать решению ряда задач, связанных с проведением низкотемпературных спектроскопических исследований вне вакуумных условий, а также расширить возможности изучения свойств углеводородных веществ в средах, близких к реальным условиям их эксплуатации и хранения.

ИК Фурье-спектроскопия (FTIR) является известным методом анализа, использующийся для исследования молекулярного состава твердых, жидких и газообразных образцов. Принципом работы является регистрация поглощения инфракрасного излучения при определенных частотах, при которых колеблются молекулы или их конкретные химические связи. Так как водяной пар и углекислый газ, содержащиеся в воздухе, способны поглощать ИК-излучение, искажая тем самым спектры образца или перекрывая их, эксперименты часто проводятся в условиях вакуума или контролируемой среде [34]. При низкотемпературных измерениях снижается тепловое движение молекул, что может привести к улучшению качества спектров за счет сужения полос поглощения, облегчая идентификацию функциональных групп и межмолекулярных взаимодействий. Еще одним преимуществом низкотемпературных измерений является стабилизация реакционных способностей молекул или летучих соединений, которые при комнатной температуре могут вступать в различные химические реакции [35].

Для приближения измерений к более реальным земным условиям их проводят при атмосферном давлении, тем самым повышая применимость результатов в промышленности, экологии или науке. Такие условия могут позволить избежать структурных изменений или поведений, свойственным пониженному давлению или вакууму. Однако в этом есть и недостатки, в виду сложности обеспечения инертной среды, позволившей бы повысить отношение сигнал/шум, облегчая процесс обработки спектров. Вследствие такой ситуации, низкотемпературные измерения при атмосферном давлении сопряжены с повышенной сложностью создания таких конструкций по сравнению с вакуумными исследованиями [36]. Необходимо разрабатывать криогенные системы охлаждения, основанные, например, на жидком азоте, создавать устройства для обеспечения инертной среды, а также иметь специальные ИК-прозрачные окна, как CaF_2 или ZnSe. В результате такие модели могли бы поддерживать низкие температуры при атмосферном давлении и работать стабильно. Большую роль также играют виды детекторов и их чувствительность, например, MCT (теллурид ртути-кадмия) позволяет существенно повысить сигнал при низких температурах.

Несмотря на описанные технические сложности и конструкционные особенности, которые надо учесть при проведении низкотемпературных исследований при атмосферном давлении, FTIR-спектроскопия при данных условиях может открыть новые возможности для исследований без вакуума.

Вне вакуумные криогенные исследования могут быть особенно важны для углеводородов, так как криогенные условия при анализе топлив могут позволить выявлять фазовые поведения, которые имеют место при атмосферном давлении, что является естественной средой планеты [37]. А также, атмосферные эксперименты дают возможность изучать, какие виды взаимодействий между углеводородными соединениями и окружающими газами могут иметь место, что важно для исследования процессов окисления и других фотохимических реакций, что может быть также актуально для астрофизики или астрохимии, одним из предметов исследования которых являются углеводородные льды на поверхностях планет и других небесных тел. [38, 39]. Стоит признать, что по части получения самых чистых и качественных спектров вакуумные исследования находятся на первом месте, однако такие условия не могут дать информацию о тонких взаимодействиях, которые могут происходить при более высоких давлениях [40]. Таким образом, исследование углеводородных соединений при низких температурах до 80 К может выявить структурные сдвиги или изменения водородных связей и образование слабосвязанных соединений, которые могут не проявляться в вакууме.

Технические достижения в данной области, такие как криогенные ячейки в газовой среде, могут решить проблемы этого метода, например, контроль температуры и одновременная поддержка атмосферного давления. Конструкции, подразумевающие создание инертной среды с помощью постоянно продувки благородного или слабо реагирующего газа для уменьшения шума, создаваемого водяным паром и другими примесями [41]. Повышения качества спектров за счет точного определения перекрывающихся полос можно достигнуть с помощью совершенствования программного обеспечения или внедрения в него искусственного интеллекта. FTIR-спектроскопия углеводородных топлив и горюче-смазочных материалов может применяться в сочетании с низкотемпературными атмосферными исследованиями для получения данных, более близких к реальным, а также в астрохимическом моделировании [42]. Спектры веществ, полученные при низких температурах, зачастую показывают более выраженные полосы поглощения, обеспечивая дополнительную и точную структурную информацию. Данный подход расширяет возможности исследования углеводородов, среди которых могут быть летучие или полулетучие соединения, которые замерзают при низких температурах [43].

Даже несмотря на все преимущества атмосферной низкотемпературной FTIR-спектроскопии, данная технология все еще требует тщательной оптимизации экспериментальной установки, так как широко используемых моделей не имеется. [44]. Особенно важно правильно разместить образец в инертную среду для максимального избегания осаждения атмосферных примесей на образцах, так как даже небольшое количество таких веществ могут реагировать с ИК-излучением и создавать слабые полосы поглощения, перекрывая основной спектр. Вследствие таких явлений очень важно создать правильный баланс между моделированием реальных условий при проведении измерений и необходимостью сохранения высокого качества спектров, который

является актуальной экспериментальной задачей. Очень часто атмосферные эксперименты могут давать сложные перекрывающиеся спектры, затрудняя интерпретацию и анализ по сравнению с вакуумными исследованиями, однако являются более показательными по части имитации естественных условий [45]. С помощью тщательного планирования эксперимента, проведения повторных измерений и других сопутствующих процедур, все эти сложности возможно преодолеть. Низкотемпературный атмосферный метод особенно перспективен по части исследования углеводородов, летучих органических соединений, загрязнителей окружающей среды и полимеров, так как предоставляет относительно полную информацию о молекулярных колебаниях, фазовых переходах и различных родов взаимодействий.

В целом, ИК-Фурье спектроскопия при низких температурах и атмосферном давлении расширяет область применения молекулярной спектроскопии. Достижения в области криогенных систем, низкотемпературных ячеек для образцов и вычислительного спектрального анализа могут сделать этот подход более практичным и широко распространённым. Хотя атмосферные помехи и сложность аппаратной реализации остаются ограничениями, данный метод предоставляет значительный объём информации о поведении молекул, реакциях и межмолекулярных взаимодействиях в условиях, близких к естественным. Это недостижимо при использовании исключительно вакуумной ИК-Фурье спектроскопии, что делает метод ценным как для фундаментальных исследований, так и для прикладных задач [46].

Низкотемпературная ИК-Фурье спектроскопия при атмосферном давлении позволяет исследовать широкий спектр углеводородов – от простых (метан, этан, пропан, бутан) до более сложных систем, включая длинноцепочечные алканы, алкены, ароматические соединения и полициклические углеводороды. При температурах около 80 К существенно замедляются вращательные и колебательные движения молекул, что приводит к появлению тонкой структуры спектров, расщеплению полос и наблюдению обертонов, которые часто не разрешаются при более высоких температурах. Так, в метане более отчётливо различаются симметричные и асимметричные валентные колебания C–H, а в более сложных углеводородах могут проявляться взаимодействия между цепями и слабые межмолекулярные силы [47]. В низкотемпературных условиях важные данные анализа о фазовых переходах и молекулярных структурах.

Замороженные кристаллы или аморфизированные углеводородные системы представляют особый интерес в области криогенной спектрометрии. Так как при охлаждении до 80 К большинство углеводородов претерпевают фазовый переход в аморфное или кристаллическое состояние, различия в их межмолекулярных конструкциях можно установить ИК Фурье-спектроскопией. Такие исследования открывают новые возможности изучения поведения углеводородных компонентов топливных систем в холодных климата, а также при моделировании внеземных условий, например, поверхности спутников (Титан) [48, 49].

Используемый метод широко применяется в изучении углеводородных полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол и другие, демонстрирующие изменения спектров в зависимости от температуры, что связано с динамикой и подвижностью функциональных групп молекул. Исследование данных материалов при атмосферном давлении может позволить получить более реальную картину их поведения вследствие кристаллизации, термического поведения или структурной стабильности. В пример можно привести деформационные колебания связи C-H в полиэтилене, связанные с кристаллизацией, а также расщепление различных ароматических полос в полистироле, которое связано с расположением атомов [50].

Для проведения таких экспериментов необходим точный контроль температуры и давления. Для исключения или снижения помех сигнала при атмосферном давлении используются азот или аргон, также выбираются различные оптические окна, прозрачные в ИК-зоне, определяемое спектральным диапазоном [51]. Также очень важно выбрать правильный детектор сигнала, например MCT и DTGS обеспечивают повышение интенсивности и снижение шума при охлаждении [52]. Для улучшения качества спектров при их обработке применяются методы базовой коррекции, деконволюции, подгонки пиков и т.д. [53].

Вакуумная ИК Фурье-спектроскопия отличается от обозреваемого метода рядом принципиальных различий. Вакуумные исследования позволяют получать спектры высокого уровня точности при минимальных шумах, что важно для слабо идентифицируемых полос, однако при вакууме повышается летучесть, что может привести к структурным перестройкам в отличие от экспериментов при нормальных условиях. В свою очередь, низкотемпературная атмосферная спектроскопия хоть и характеризуется большими шумами и сложностью конструкции, но сохраняет межмолекулярные взаимодействия и позволяет наблюдать поведение веществ в условиях, более приближенных к реальным [54]. Данный метод может быть применен и в астрохимических и планетологических исследованиях. На холодных поверхностях спутников при низких температурах и околоатмосферном давлении могут находиться такие углеводородные льды, как метан, этан, ацетилен и более сложные соединения [55]. Лабораторные исследования ИК Фурье-спектроскопии при низких температурах порядка 80 К и атмосферном давлении могут помочь моделировать условия на спутниках и позволить изучить молекулярные взаимодействия, фазовые переходы, фотохимические процессы и другие поведения углеводородов.

Спектральные данные, такие как сдвиги полос и расщепления, помогают понять молекулярную стабильность атомов и химической структуры космоса, помимо этого, рассматриваемый метод применим для исследования топлив и летучих соединений в полярных регионах и арктических условиях, что может быть важно для оценки устойчивости молекул и загрязнения среды [56]. Проблемами метода все так же остаются контроль равномерности температуры и конденсации влаги. Такие помехи могут быть снижены, но для полного устранения необходимы дополнительные условия по требованиям к тщательной

калибровке оборудования и обработки спектральных данных [57]. Несмотря на упомянутые ограничения, метод открывает новые возможности исследования, которые недоступны для вакуумной спектроскопии, в частности анализа слабых молекулярных взаимодействий и реакционных способностей.

Данная технология и ее перспективы напрямую связаны с техническим уровнем приборной базы и программного обеспечения [58]. Совершенствование и повышение эффективности криогенных ячеек и систем управления охлаждением и инертным газовым потоком могут повысить точность измерений и снизить уровень шумов, что является главной задачей. Часто программные обеспечения могут включать в себя автоматизированную обработку спектров, таких как коррекция базовой линии, подгонка пиков и т.д. Низкотемпературная FTIR-спектроскопия имеет большой потенциал для проведения дальнейших исследований на фоне возможности интеграции с другими спектрометрическими методами, включая рамановскую спектроскопию, масс-спектроскопию, ядерный магнитный резонанс (ЯМР-спектроскопия), что способствует более комплексному изучению углеводородных материалов [59]. Таким образом, данный метод остается мощным инструментом для исследования свойств и поведения топлива и других материалов, предоставляя более полный набор данных и экспериментальную информацию, что гораздо более затруднено в случае вакуумной спектроскопии.

Использование обозреваемого метода для получения спектров высокого разрешения при низких температурах позволяет изучать молекулярную структуру и энергетические возможности топлив, предоставляя огромный кластер информации о стабильности и эксплуатационных характеристиках для арктических и холодных зон [60]. Холодные условия могут снижать текучесть топлив, вызывать фазовые изменения и помутнение, что является серьезной проблемой в энергетическом секторе, влияя на процесс горения. Такая ситуация усиливает важность и необходимость детального исследования физико-химических свойств углеводородных топлив в криогенном диапазоне температур.

FTIR-спектроскопические эксперименты способны обеспечивать ключевыми данными, определяющими эффективность и надежность теплоэнергетических систем, на основе анализа молекулярной целостности и атомной структуре, а также валентных колебаний и энергетической чувствительности к ИК-излучению [61]. В условиях экстремального климата особенно важны устойчивые системы использования топлива, эффективность которых можно прогнозировать благодаря данному типу анализа.

Процессы горения и эффективность топлива могут зависеть от тонких изменений чувствительных химических связей, которые можно прослеживать с помощью спектроскопических исследованиях в криогенных условиях [62]. Такая информация необходима для теплоэнергетических станций, работающих в отдаленных холодных регионах, где можно использовать эти знания для предварительной обработки или модификации топлива. Фундаментальное понимание взаимодействий молекул топлива при низких температурах может

способствовать созданию более энергоэффективных топливных смесей или разработать другие виды впрыска или смешивания топлива для максимальной энергоэффективности. Помимо этого, изучение спектральных свойств углеводородов, отражающих информацию о молекулярной стабильности в криогенных условиях, может привести к разработке новых составов присадок, повышающих не только энергоэффективность, но и улучшающих текучесть, предотвращая затвердевание и, как вследствие, поломке оборудований, насосов или закупориванию труб [63].

Нередко поднимается вопрос о стабильности топлив в контексте хранения и транспортировки, в связи с которым важны параметры испарения, конденсации и фазового разделения смесей, которые могут стать критическим фактором при проектировании изолированных резервуаров хранения. ИК Фурье-спектроскопия может дать необходимую информацию об этих свойствах на молекулярном уровне, что улучшит эффективность хранения и транспортировки топлива в долгосрочной перспективе. Для обеспечения бесперебойной подачи топлива и оптимизации энергопотребления в криогенных условиях важна оценка температурно-зависимых параметров плотности, вязкости, летучести и других характеристик, помогающих прогнозировать потери и эффективность оборудований [64]. Это может быть так же важно при разработке автономных энергетических систем в зонах вечной мерзлоты, где стабильность и эффективность являются приоритетом. Спектроскопические данные также могут быть важны не только для проектирования таких систем, но для стратегии их обслуживания, на основе описания моделей поведения топлив на молекулярном уровне.

Помимо эксплуатационной надежности данные, полученные спектроскопические данные могут быть использованы для термодинамических расчетов и моделирования. Такая информация может быть интерпретирована для оценки теплоемкости, энтальпии, энергетической плотности, которые могут дать содержательное представление о роли топлива в теплоэнергетической сфере. Это может привести к оптимизации процессов горения и конструкций турбин и котлов, что снизит расходы топлива и улучшит рабочие характеристики. Выявление молекулярных изменений и деградации топлива при определенных условиях, таких как образование активных частиц или фазовое разделение, может помочь избежать потенциальных рисков неправильной эксплуатации и безопасности энергосистем.

Экспериментальные данные, полученные в результате проведения ИК Фурье-спектроскопии, могут быть использованы для формирования криогенной базы данных о поведении и свойствах углеводородных топлив, которые подлежат стандартизации и нормативному контролю для внедрения в энергетическую отрасль [65]. Такие базы отражают точные характеристические данные и рекомендации по хранению и эксплуатации топлива, например, в условиях, что поможет поддерживать правильную работу энергетических установок для повышения эффективности и снижения рисков отказов оборудований. Ко всему прочему это может способствовать созданию новых

топливных смесей, которые получат улучшенные характеристики при эксплуатации в условиях низких температур.

Дополнительно, данные FTIR-спектроскопии можно интегрировать в численное моделирование термодинамических расчетов динамики жидкостей, повышающих точность прогнозирования поведения топлива в различных режимах. В итоге это может привести к оптимизации технологических и топливных параметров углеводородов и оборудования, повышая эффективность и долговечность последних. Данный подход улучшит понимание того, каким образом ведет себя топливная жидкость от впрыска до образования сажи, полная картина которой важна, помимо прочего, для снижения выбросов и загрязнителей.

Криогенная спектроскопия может способствовать развитию новых технологий и систем управления топливом, а также криогенного хранения [66]. После получения экспериментальных данных, интегрирования с другими методами анализа и моделированием, можно сформировать методологическую основу формирования надежных энергоэффективных топливных систем, работающих при экстремальном климате, повышая перспективы развития данной отрасли в области технологий низкотемпературной энергетики.

Стоит отметить, что в реальных условиях эксплуатации энергетических систем, используются многокомпонентные топливные смеси, содержащие различные фракции, что очень важно учитывать в энергетической сфере, поэтому изучение поведения этих фракций особенно важно для практических целей [67]. Криогенная FTIR-спектроскопия способна помочь в изучении взаимодействия этих компонентов в смеси, что может привести к изменению свойств топлива при влиянии одного компонента на другой, например, синергетические эффекты между ароматическими и парафиновыми фракциями, включая присадки. При стабильном постепенно охлаждении возможно зафиксировать точку кристаллизации отдельных компонентов, ведущие к выпадению парафином или фазовому разделению, что напрямую отражается на эффективности топлива при горении и текучести, приводя к отказам фильтров и форсунок при запуске в низкотемпературных условиях.

В результате таких исследований можно сформировать данные, на основе которых будут созданы стабильные топливные смеси с оптимальными параметрами низкотемпературных характеристик, к примеру, при использовании легких фракций или специальных присадок можно снизить температуру кристаллизации или помутнения. Анализ спектров даст понимание взаимодействия присадок с основной смесью и поможет определить наличие влияния на стабильность хранения, что особенно важно для климатически сложных регионов, где также могут эксплуатироваться энергетические установки или системы хранения топлива.

Изучение смесей невероятно важно для термодинамической оценки свойств топлив, так как параметры типа теплоты сгорания, теплоемкости и испаряемости могут значительно отличаться при низких температурах, которые действуют как ингибитор реакций. Для расчета мощности установок и подбора подходящих к

ним по энергоэффективности запчастей, необходимы точные данные и модели состояния и поведения топлив, в частности правила смешивания компонентов. К примеру, в газотурбинных или парогазовых установках и системах стабильность их работы напрямую зависит от точности контроля начальных характеристик [68].

Ко всему прочему, для создания адаптированных под конкретные климатические условия топлив необходимы результаты точных исследований о молекулярных состояниях углеводородных материалов. Например, в условиях низких температур арктических и субарктических регионов очень важно обеспечить постоянную текучесть топлива без изменений, а в высокогорных условиях важно стабильное воспламенение, так как содержание кислорода в воздухе может бить снижено. Спектрометрический анализ на основе исследования поведения молекулярных связей может позволить обосновать проектирование определенных топливных смесей на основе стабильности их свойств.

Собранные и структурированные данные ИК-спектроскопических исследований могут быть использованы для создания справочных баз для применения в контроле качества топлив и разработки нормативных документов. Можно рассмотреть даже интеграцию данных в системы онлайн-мониторинга, с помощью которого в реальном времени можно наблюдать поведение топлив в трубопроводах и хранилищах.

Также актуален вопрос о разработке альтернативных или синтетических видов топлива, исследование которых невозможно без начальных данных о свойствах и поведений углеводородов при различных условиях эксплуатации. Сравнение традиционных углеводородных систем с синтетическими топливами Фишера–Тропша или биодизельными компонентами позволяет подбирать более эффективные и экологически устойчивые смеси, сочетающие высокую энергоёмкость и улучшенные низкотемпературные свойства [68]. Это открывает путь к разработке передовых топливных стратегий для теплоэнергетических систем следующего поколения, включая микротурбины, когенерационные установки и распределенные энергетические сети, где гибкость состава топлива является ключевым фактором устойчивости и надежности.

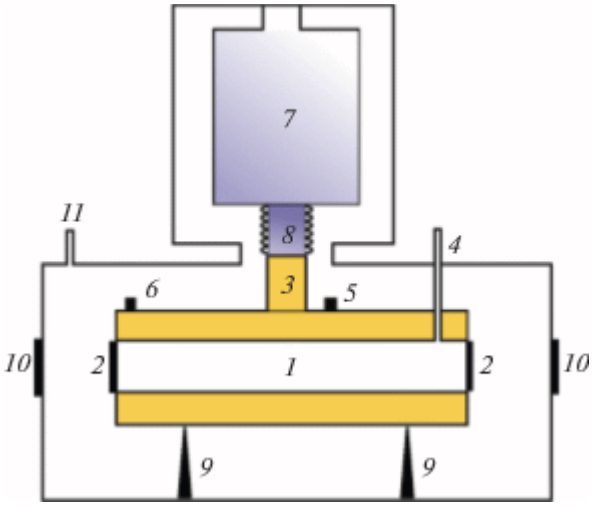
1.2 Обзор и сравнение инструментов

1.2.1 Ячейка с внешними и внутренними оптическими окнами

В работах [69, 70] рассматривается и исследуется ячейка, способная охлаждать образцы до 80 К при атмосферном давлении с помощью жидкого азота в сосуде Дьюара, прикрепленного к установке через сильфон, как показано на рисунке 1.1.

Бескислородная медная трубка была использована для создания корпуса рабочего объема 1 охлаждаемой ячейки, которая составляет следующие габариты – диаметр 45 мм и длина 175 мм. Оснащён оптическими окнами 2. Металлический индиевый уплотнитель выступает в роли материала для создания герметичности и вакуумной изоляции. Толщина уплотнителя 1,5 мм. Тепловой

контакт конструкции с медным стержнем 3, который находится в жидком азоте, способствует охлаждению. Изолированная от внешнего корпуса нержавеющая трубка 4 с тонкими стенками и диаметром 6 мм подает исследуемый газ. Определение температуры осуществляется двумя датчиками 5 и 6, при этом первый расположен вблизи охлаждающего стержня, а второй – на периферии ячейки.



1 – Рабочий объем; 2 – внутренние оптические окна; 3 – медный стержень; 4 – тонкостенная трубка; 5 и 6 – датчики температуры; 7 – внутренняя емкость сосуда Дьюара; 8 – полый сильфон; 9 – конусные держатели; 10 – внешние оптические окна; 11 – трубка вакуумирования внешнего кожуха.

Рисунок 1.1 – Схема ячейки с внешними и внутренними оптическими окнами [69, 70]

Для обеспечения работы в широком спектральном диапазоне используются два набора оптических окон. Селенид цинка ZnSe является материалом для внутренних окон 2 диаметром 50 мм, которые предназначены для ИК-области; их толщина составляет 4 мм. Такая толщина обусловлена необходимостью механической устойчивости при вакуумировании. KBr является материалом для внешних окон, их толщина 10–16 мм и выполнены в клиновидной форме с углом 0,5°, что необходимо для подавления возможных оптических искажений. В диапазоне 1000–4000 $см^{-1}$ суммарное ослабление излучения окнами может не превышать 10%. Для ближнего ИК и видимого диапазонов (3000 – 20 000 $см^{-1}$) могут использоваться другие кварцевые окна толщиной 4 мм и диаметром 50 мм.

Теплоизолированный сосуд Дьюара, находящийся под номером 7, является частью системы охлаждения с жидким азотом. Для минимизации теплопередачи используется герметичное соединение внутреннего объёма из нержавеющей стали толщиной 0,3 мм с внешним корпусом по периметру заливного отверстия, диаметр которого составляет 50 мм. Охлаждаемая ячейка 1 может выравниваться вертикально за счет полого сильфона 8, закрепленный к нижней части заливного

объёма серебряным припоем. Корпус ячейки прочно соединен с сильфоном за счет медного стержня 3 диаметром 50 мм.

Десятислойная теплоизоляция необходима для защиты заливного объёма Дьюара, сильфона, медного стержень и корпуса ячейки от флуктуации температуры. Чередование перфорированной гофрированной алюминиевой фольги толщиной 0,01 мм и сетки из синтетического волокна используются для предотвращения контакт соседних слоёв. Такая структура снижает лучистый теплообмен между внешним корпусом и охлаждаемым объёмом, включая ячейку.

Методика выполнения измерений с помощью данной установки включает в себя выполнение следующих шагов:

1) Удостовериться, что температурные датчики работают, внешние и внутренние окна не повреждены.

2) Откачка воздуха (вакуумирование) объема внешнего корпуса для улучшения чистоты эксперимента за счет меньшей интеракции инфракрасного излучения с воздухом, содержащим влагу и другие примеси, препятствующие качественному проведению эксперимента, вследствие чего уменьшается интенсивность излучения и качество спектров, так как ИК луч реагирует с частицами воздуха и посылает в детектор результаты характеристических молекулярных колебаний функциональных групп не только образца, но примесей, содержащихся в атмосфере.

3) Помещение исследуемого газообразного образца во внутренний корпус с помощью заливки через трубку 4 и тщательная ее герметизация.

4) Заливка хладагента (азота) в сосуд Дьюара, имеющий непосредственный контакт с внутренним корпусом установки за счет сильфона и медного стержня, и последующее охлаждение образца до необходимой температуры.

5) Измерение температуры с помощью датчиков и регистрация ИК-спектров.

Вакуумная теплоизоляция образуется за счет наличия пространства между внешним корпусом и рабочим объёмом, что составляет 30 мм. Форвакуумный насос используется для поддержания вакуума и непрерывной откачкой через трубку 11, при этом остаточное давление внутри корпуса достигает 133,3 Па.

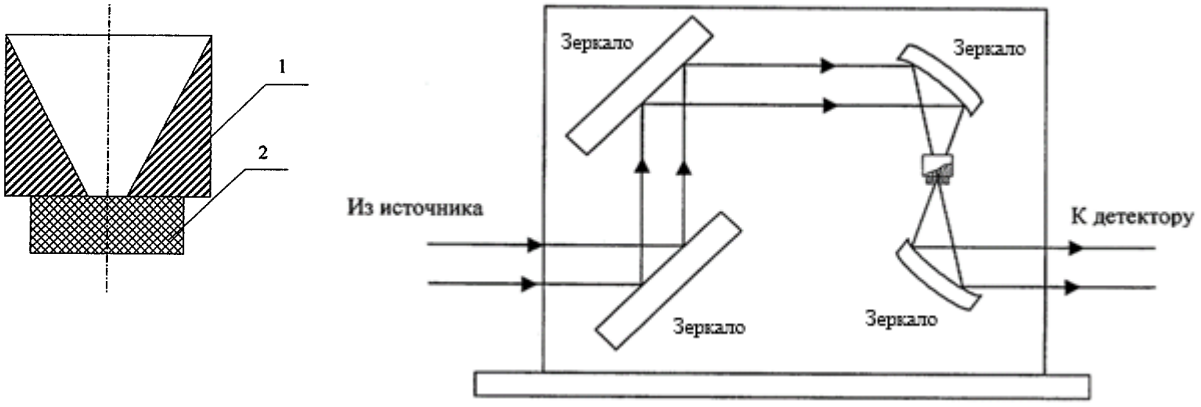
Изоляционный кожух ячейки с окнами из KBr соединен с наружным корпусом сосуда Дьюара с помощью металлических индиевых прокладок фланцевого соединения для обеспечения герметичности. Для того, чтобы совпадали оптические оси обоих элементов, было использовано центрирование ячейки внутри кожуха. Расстояние между ячейкой и кожухом составляет не менее 50 мм. Текстолитовые конусные держатели 9 используются для фиксации корпуса ячейки, тем самым обеспечивается стабильное положение конструкции в рабочем объёме.

Преимущество данной технологии заключается в том, что она относительно быстро позволяет получать ИК-спектры исследуемого вещества при низких температурах.

Недостатком является то, что температурные датчики находятся внутри внешнего кожуха, что создает проблемы для качественного определения температуры образцов, к тому же двойные окна (внешнего и внутреннего объема) слегка уменьшают интенсивность ИК-излучения. Однако самым существенным недостатком является отсутствие возможности контроля температуры в силу особенности конструкции, не подразумевающей нагрев тем или иным способом. Для осуществления нагрева необходимо дождаться полного испарения азота из сосуда Дьюара, или же опустошить емкость перевернув конструкцию, что является неэффективным и неудобным способом нагрева. Учитывая скорость регистрации качественных спектров даже в современных спектрометрах, “поймать” спектр образца при определенной температуре в данных условиях невозможно, так как охлаждение непрестанно происходит за счет контакта металлических деталей с жидким азотом.

1.2.2 Ячейка для определения малолетучих веществ

В работе [71] представлена ИК-спектрометрическая ячейка для определения малолетучих веществ в летучих жидкостях, использование которой для измерения ИК-спектров возможно. Ячейка показана на рисунках 1.2 а) и 1.2 б).



а) б)

1 – коническая емкость; 2 – окно.

Рисунок 1.2 – Схема размещения ИК-спектрометрической ячейки: а) – вид сбоку, б) – в микрофокусировочной приставке, установленной в кюветном отделении ИК-Фурье-спектрометра и хода лучей ИК-излучения [71]

Представляется принцип работы, а также строение ячейки: ИК-спектрометрическая ячейка представляет собой коническую емкость 1, которая сужается в нижней части и предназначена для испарения растворителя из анализируемого раствора. В центральной зоне конструкции выполнено отверстие. Для изготовления корпуса емкости используют химически инертные материалы, сохраняющие устойчивость при контакте с исследуемыми растворами, например никель либо нержавеющую сталь. К нижней части емкости герметичным способом закрепляют оптическое окно 2, изготовленное

из ИК-прозрачного материала, такого как германий, селенид цинка или хлорид серебра. В пределах конического объёма осуществляется испарение образца, вследствие чего растворённое вещество накапливается на поверхности окна 2 в области, ограниченной отверстием емкости 1.

Установка ячейки производится в стандартный держатель кюветного отделения лабораторных ИК-Фурье-спектрометров серийного промышленного изготовления. Для увеличения эффективности прохождения инфракрасного излучения через исследуемый образец дополнительно могут использоваться микрофокусировочные приставки.

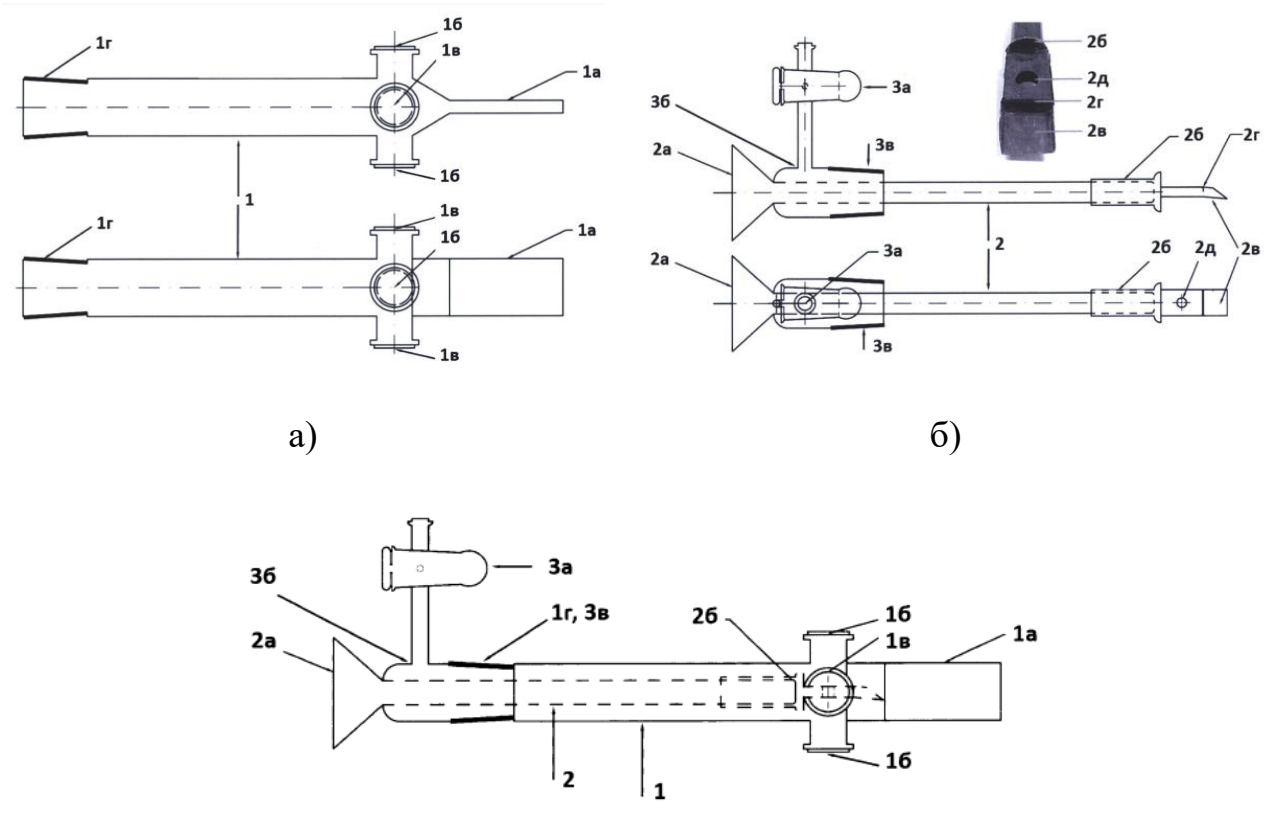
Использование ИК-спектрометрической ячейки выполняют следующим образом. На первом этапе ячейку устанавливают в кюветное отделение ИК-спектрометра и регистрируют фоновый спектр. Затем её извлекают из прибора и размещают на горизонтальной поверхности, после чего в коническую емкость 1 вводят аликвоту исследуемого раствора. Удаление растворителя осуществляют методом упаривания при комнатной либо повышенной температуре до полного высушивания образца. Вследствие этого сухой остаток, содержащий определяемое соединение, концентрируется на поверхности окна 2. По своему принципу данный этап соответствует ИК-спектрометрическому анализу с применением таблеток бромида калия. После подготовки образца ячейку повторно помещают в кюветное отделение спектрометра и регистрируют спектр полученного сухого остатка.

Разработанная конструкция предназначена для идентификации и количественного определения малолетучих веществ в растворах методами инфракрасной спектрометрии. В её состав входят коническая емкость с центральным отверстием, обеспечивающая испарение растворителя и изготовленная из материалов, стойких к воздействию растворителей, а также герметично закреплённое в нижней части оптическое окно. Использование данной ячейки способствует сокращению продолжительности анализа и уменьшению его стоимости. Однако существенным недостатком конструкции является отсутствие средств регулирования и контроля температуры образца непосредственно во время проведения измерений.

Данная технология позволяет изучать колебательные спектры и летучесть углеводородных веществ и топлив при атмосферном давлении с помощью FTIR-спектроскопии и дает хорошие результаты, однако отсутствие контроля температуры делает данную технологию менее приоритетной для проведения исследований сфере теплоэнергетики.

1.2.3 Ячейка с двумя емкостями

Ячейка, рассматриваемая в работе [72], используется для измерения ИК-спектров при низких температурах. Ячейка состоит из двух емкостей – внутренней и внешней, для охлаждения (нагрева) образца и вакуумирования или наполнения инертной средой соответственно, как показано на рисунках 1.3 а), б) и в).



1а – область для подготовки и нагрева образца; 1б и 1в – пары отверстий, через которые проходит облучение образца; 2а – воронка с трубкой для заполнения хладагентом; 2б – держатель образца и теплоотвод; 2в – часть держателя для приема образцов; 2г – выступ держателя; 2д – отверстия в держателе; 3а – вакуумный кран; 3б – переходная зона; 1г и 3в – шлифы для соединения внешней емкости с переходной зоной.

Рисунок 1.3 – Схема ячейки с двумя емкостями: а) – внутренняя (меньшая) емкость, б) – внутренняя емкость внутри внешней (большой) емкости, в) – вся ячейка в целом [72]

Для выполнения рентгеноспектральных и ИК-спектральных исследований в лабораторных условиях применяется данное устройство. Конструкция обеспечивает проведение диагностики образцов в условиях контролируемой атмосферы с возможностью поддержания и регулирования требуемого температурного режима, включая как охлаждение, так и нагрев исследуемого материала.

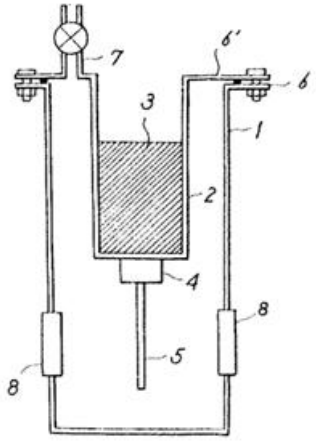
На рисунке 1.3 отмечены следующие элементы: зона подготовки и нагрева образца, система облучения, узел подачи хладагента, держатель образца с теплоотводом, вакуумный кран, переходная зона и соединительные элементы.

Охлаждение осуществляется путем заполнения внутренней емкости хладагентом, например, жидким азотом, который, благодаря тесному контакту внутренней емкости с держателем образца и выполнению их из металла, обладающим хорошей теплопроводностью, позволяет охладить исследуемый образец до необходимой температуры.

Недостатком данной низкотемпературной ячейки является необходимость добавления новых порций жидкого азота в воронку внутренней емкости по мере его испарения. Это требует дополнительных мер безопасности, трудозатрат или использования специального приспособления при проведении эксперимента.

1.2.4 Криогенная установка со съемным отсеком исследуемого образца

Еще одним криоспектрометрическим устройством является ячейка, представленная в работе [73], которая относится к низкотемпературному охлаждающему устройству для измерения инфракрасного спектра в условиях вакуума. В данном устройстве, охлаждение образца происходит в течение короткого времени, и основной особенностью является оригинальность конструкции, которая позволяет осуществить относительно быструю замену образца. Схема криогенной охлаждающей установки для ИК-спектроскопии со съемным отсеком исследуемого образца показана на рисунке 1.4.



1 – внешний цилиндр; 2 – внутренний цилиндр; 3 – хладагент; 4 – теплообменник; 5 – образец; 6 – фланец внешнего цилиндра; 6’ – фланец внутреннего цилиндра; 7 – горловина; 8 – окна.

Рисунок 1.4 – Схема криогенной охлаждающей установки для ИК-спектроскопии [73]

Данная установка состоит из внешнего и внутреннего цилиндра, между которыми находится вакуум, хладагента в виде азота, обеспечивающего охлаждение образца через плотный контакт с теплообменником, фланцев внешнего и внутреннего цилиндра, горловины, через которую осуществляется вакуумирование сосуда, окон, пропускающих ИК-излучение через образец. Замена образца воспроизводится путем открепления фланцев и отсоединения цилиндров, между которыми закреплен образец в условиях вакуума. Установка позволяет относительно быстро (в зависимости от материалов) охладить образец путем непосредственного контакта металлических теплообменников (дно внешнего цилиндра и держатель образца), а также проводить измерения постоянно, так как охлаждение осуществляется заливкой новых порций азота, не

требующей дополнительного вскрытия установки, что является безусловным преимуществом данного агрегата.

К недостаткам можно отнести неспособность данного устройства нагревать и контролировать, а также измерять температуру внутри данной ячейки в силу особенностей строения и конструкции, а также необходимость вакуумирования сосуда при каждой замене образца.

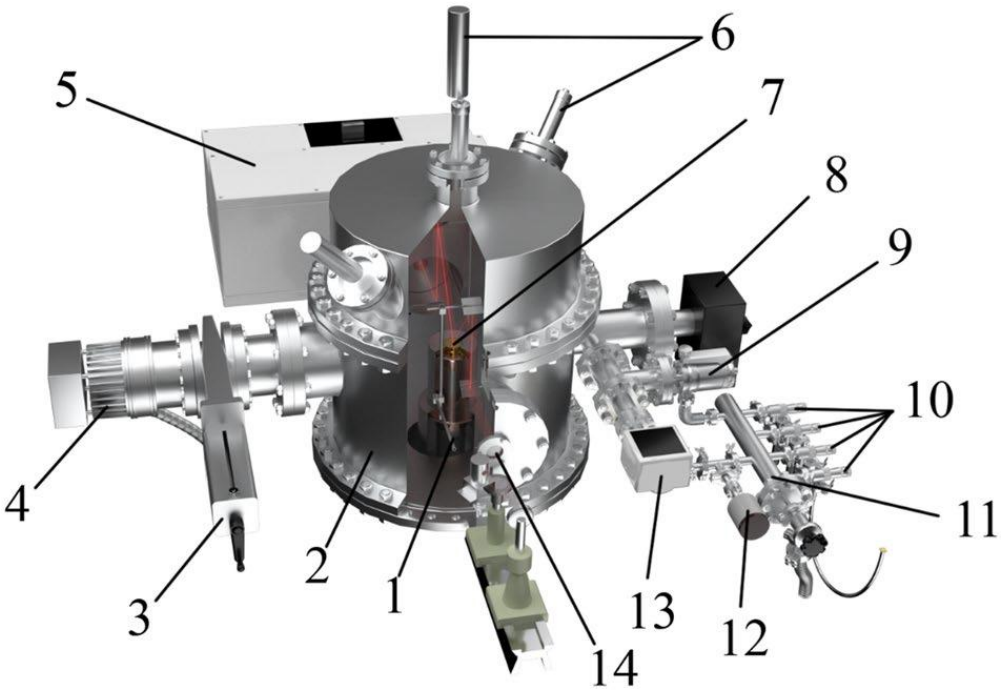
1.2.5 Криовакуумный спектрофотометр

С помощью применения технологии исследования тонких пленок осаждающихся молекул газов с использованием метода PVD (Physical vapor deposition) в вакууме внутри криокамеры, можно получать качественные спектры с высоким разрешением. Доступ к низкотемпературным условиям в системе реализуется за счёт применения микрокриогенной машины Гиффорда–Мак–Магона, способной обеспечивать работу в температурном диапазоне от 11 К и выше. По центру цилиндрической вакуумной камеры, выполненной из нержавеющей стали, размещается установка; её геометрические параметры составляют 215 мм по радиусу и 420 мм по высоте, что представлено на рисунке 1.5. Для обеспечения оптического пропускания ИК- и лазерного излучения в конструкции камеры на нескольких её сторонах предусмотрены окна, изготовленные из KBr и обладающие высокой прозрачностью в соответствующем диапазоне [74, 75].

Вакуумная система включает турбомолекулярный насос Turbo-V-301 (Agilent, США), представленный на рисунке 1.5 под номером 4, а также спиральный форвакуумный насос SH (Agilent, США), не показанный на рисунке. Откачка осуществляется через шиберный насос CFF-100 (позиция 3). Система позволяет достигать безмасляного высоковакуумного состояния до $P = 1{,}3\times10^{-8}$ Па. Контроль вакуума выполняется с помощью вакуумметра CC-10 (Televac, США), обозначенного номером 13. Для анализа газового состава внутри камеры используется квадрупольный масс-спектрометр XT100 (Extorr, США), указанный под номером 8.

Медная подложка с чистотой 99,99%, покрытая тонким слоем 99,99% чистого золота, расположена наверху микрокриогенной машины. Перед нанесением золотого покрытия подложка была тщательно отполирована для достижения шероховатости поверхности Ra = 0,012. Специальные каналы обеспечивают попадание нагревательного элемента и датчика температуры в центр подложки для постоянного контроля температуры. Специальный кожух предотвращает попадание паров на подложку и их последующую конденсацию внутри вакуумной камеры. Это также исключает нежелательное загрязнение и заполнение рабочего объёма. Прижимное кольцо обеспечивает плотный контакт между подложкой и верхним фланцем холодильника, что способствует эффективной теплопередаче.

Индиевая прокладка, из которого сделано прижимное кольцо, между подложкой и фланцем остается гибкой при низких температурах, обеспечивая адекватную теплопроводность.



1 – холодильник; 2 – вакуумная камера; 3 – шиберный насос; 4 – турбомолекулярный насос; 5 – ИК-Фурье; 6 – двухлучевой лазерный интерферометр; 7 – подложка; 8 – масс-спектрометр; 9 – высокоточный натекатель; 10 – игольчатые натекатели; 11 – система подготовки образцов; 12 – баратрон; 13 – датчик давления; 14 – окно из KBr.

Рисунок 1.5 – Трехмерная модель экспериментальной установки криовакуумного спектрофотометра [74, 75]

Эксперимент включает несколько стадий, выполняемых в строго определённой последовательности, однако логически удобнее рассматривать их в порядке подготовки условий измерения, формирования образца и последующей регистрации данных.

Этап 1. Формирование газовой среды и контроль её состава.

Подготовка исследуемой смеси осуществляется параллельно с охлаждением системы, однако ключевым является предварительное создание чистой среды: объём откачивается форвакуумным насосом. После этого компоненты газовой смеси вводятся через игольчатые натекатели. При необходимости контроль чистоты и состава выполняется методом масс-спектрометрии. Такая подготовка обеспечивает воспроизводимость последующих процессов осаждения.

Этап 2. Подготовка вакуумных условий.

Перед всеми операциями вакуумная камера доводится до глубокого разрежения: давление снижается до $1{,}3\times10^{-8}$ Па, что соответствует условиям, близким к космическому вакууму. Основная откачка выполняется форвакуумным и турбомолекулярным насосами, при этом достижение требуемого уровня занимает около 3 часов. На промежуточных этапах система работает в диапазоне $1{,}3\times10^{-4}$–$1{,}3\times10^{-5}$ Па, что ускоряет последующий переход к конечному давлению.

Этап 3. Охлаждение подложки.

После формирования вакуумной среды запускается криогенная установка Гиффорда–Мак–Магона, обеспечивающая охлаждение подложки, предназначенной для последующего осаждения. Рабочая температура 11 К достигается примерно за 50 минут, после чего система переходит в режим готовности к росту плёнки.

Этап 4. Осаждение пленки.

Когда температура стабилизирована, сначала регистрируется фоновый ИК-спектр, после чего начинается подача вещества в камеру через высокоточный натекатель. В условиях вакуума происходит конденсация из газовой фазы (PVD) на охлаждённой подложке. Толщина плёнки формируется равномерно за счёт контролируемой инжекции, а стабильность давления поддерживается на протяжении всего процесса. Рост структуры отслеживается по интерференционному сигналу, регистрируемому двумя фотоумножителями, подключёнными к АЦП.

Этап 5. Регистрация спектров.

После достижения требуемой толщины плёнки камера снова откачивается для удаления остаточных газов. Далее выполняется серия ИК-измерений при заданных температурных точках. Температурная стабилизация обеспечивается контроллером LS325, работающим под управлением программного комплекса LabVIEW.

К преимуществам данной технологии относится получение высококачественных FTIR-спектров с низким уровнем шума и высоким уровнем интенсивности в результате исследования конденсированных тонких PVD-пленок.

К недостаткам данной установки можно отнести невыполнимость охлаждения исследуемых веществ при атмосферном давлении ввиду непредусмотренности данной опции самой конструкцией установки и сложность достижения инертной среды внутри криокамеры.

1.3 Выводы по первой главе

В результате литературного обзора представлены детальный анализ и обоснование преимуществ применения FTIR-спектроскопии для исследования углеводородных топлив при низких температурах (порядка 80 К) и атмосферном давлении. Показано, что такие измерения являются значимым источником данных, позволяющим восполнить существующие пробелы в представлениях о поведении топлив в широком диапазоне условий. Дополнительно рассмотрены ключевые трудности, сопровождающие проведение экспериментов данного типа. Отмечается, что разработка измерительной аппаратуры и экспериментальных ячеек, способных обеспечивать стабильность параметров при сверхнизких температурах, существенно осложняется существующими технологическими и методологическими ограничениями.

Проведен анализ взаимосвязи выполняемого исследования с задачами теплоэнергетики. Показано, что изучение углеводородных соединений при

низких температурах и атмосферном давлении является перспективным направлением, имеющим практическую значимость для энергетических установок, а также для процессов хранения, транспортировки и детального анализа топлив. Проделанный анализ подчеркивает не только значимость данного научного направления для развития теоретических основ энергетики, но и его прикладной потенциал. В частности, для разработки новых криоспектроскопических приборов, технических устройств и систем, функционирующих в аналогичных условиях и обеспечивающих расширенные возможности получения достоверных данных о поведении углеводородных топлив при воздействии различных внешних факторов.

Проведён обзор и сравнительный анализ существующих экспериментальных установок и криогенных измерительных ячеек, функционирующих по аналогичным принципам. Определены их основные преимущества, а также выявлены ограничения, связанные с недостаточной температурной стабилизацией, особенностями систем охлаждения и сложностями процедуры замены образцов.

2 Криогенно-капиллярная установка с низкотемпературной ячейкой для исследования ИК-спектров углеводородов и методика работы на ней

2.1 Описание принципа работы Фурье-спектрометра и приставки диффузного отражения

Криогенная капиллярная система с разработанной низкотемпературной измерительной ячейкой была использована для проведения экспериментов по получению достоверных результатов спектроскопических исследований углеводородных материалов при низких температурах и атмосферном давлении.

Фурье-спектрометр высокого разрешения производства «Инфраспек», показанный на рисунке 2.1, использовался для регистрации спектров среднего ИК-диапазона. Устройство работает от 370 до 7800 $см^{-1}$ и имеет спектральное разрешения 0,125 $см^{-1}$, имеет два канала регистрации, работающих либо от собственного источника, либо через оптический порт от внешнего источника, в настоящей работе используется внутренний источник спектрометра.

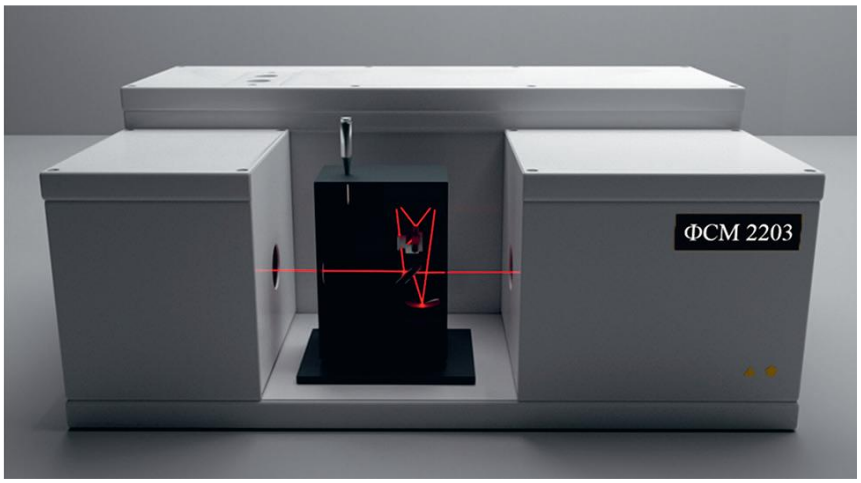


Рисунок 2.1 – Инфракрасный Фурье-спектрометр «ФСМ 2203» с приставкой диффузного отражения

Ключевым элементом FTIR-спектрометра является интерферометр Майкельсона, который выполняет разделение поступающего инфракрасного излучения на два луча и последующее их объединение с образованием интерференционной картины. В состав интерферометра обычно входят три главных компонента: светоделитель, подвижное зеркало и неподвижное зеркало, схема которых показана на рисунке 2.2. Разделение исходного луча на две части осуществляется светоделителем, то есть работает следующим образом: излучение от источника (I_0) поступает на полупрозрачное плоскопараллельное зеркало-светоделитель, где разделяется на два когерентных луча. Один из лучей направляется к неподвижному плоскому зеркалу, отражается от него и возвращается к светоделителю. Второй луч проходит к другому зеркалу, который двигается, после отражения также возвращается на светоделитель, где

оба пучка снова объединяются [76]. В зависимости от диапазона спектра материал светоделителя может меняться.

При их совмещении возникает интерференция: в зависимости от разности оптических путей два когерентных пучка могут усиливать друг друга или ослаблять. С помощью детектора 7 можно наблюдать непосредственно или фиксировать образование интерференционных полос или картин в фокальной плоскости объектива.

Подвижное зеркало может перемещаться вдоль направления распространения луча возвратно-поступательным образом. В нулевой позиции оптическая разность хода в плечах интерферометра равна нулю. Смещение отсчитывается относительно нулевой позиции. Максимальный ход зеркала составляет ±L/2 относительно нулевой позиции. При изменении положения подвижного зеркала на четверть длины волны происходит перестановка: светлые полосы интерферограммы становятся темными, и наоборот.

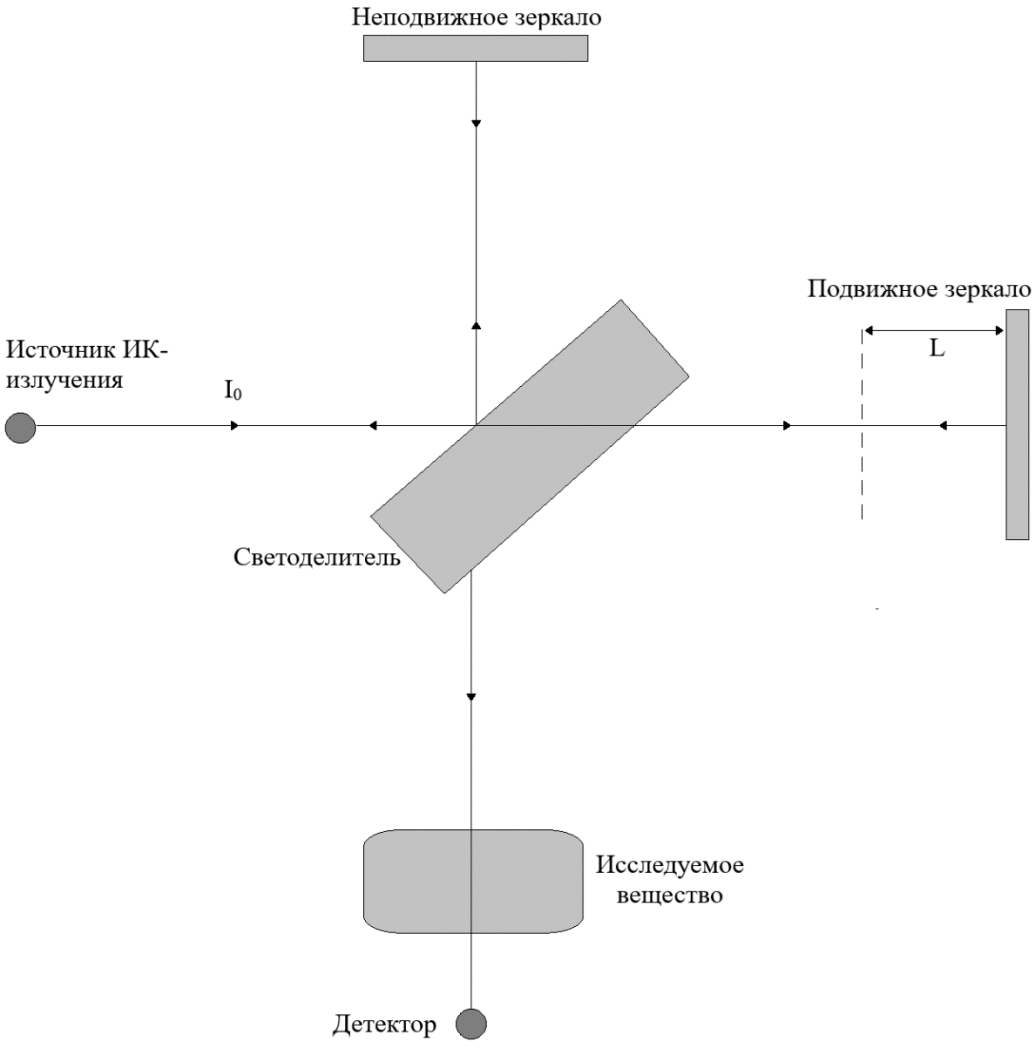


Рисунок 2.2 – Схема работы интерферометра Майкельсона

Когда лучи объединяются, интенсивность I на детекторе как функция смещения зеркала x определяется по формуле:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu)[1 + \cos(2\pi\nu\Delta x)]d\nu\,, \qquad (2.1)$$

где I(x) – интенсивность на детекторе, B(ν) – спектральное распределение мощности источника, ν – волновое число ИК-света, Δx – оптическая разность хода, которая в два раза больше смещения зеркала x.

Интерферограмма является функцией смещения зеркала x, но нужен спектр, который является функцией волнового числа ν. Чтобы преобразовать интерферограмму I(x) в спектр S(ν), используется преобразование Фурье:

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x)e^{-i2\pi\nu x}dx\,. \qquad (2.2)$$

Обратное преобразование Фурье можно использовать для перехода от спектра обратно к интерферограмме:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\nu)e^{i2\pi\nu x}d\nu\,. \qquad (2.3)$$

Когда ИК-луч проходит через образец или отражается от него, определенные частоты поглощаются образцом, соответствующие колебательным модам его молекул. Это поглощение приводит к спектру с пиками на определенных частотах [77].

Закон Бера-Ламберта описывает связь между поглощением и концентрацией:

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon Cl, \qquad (2.4)$$

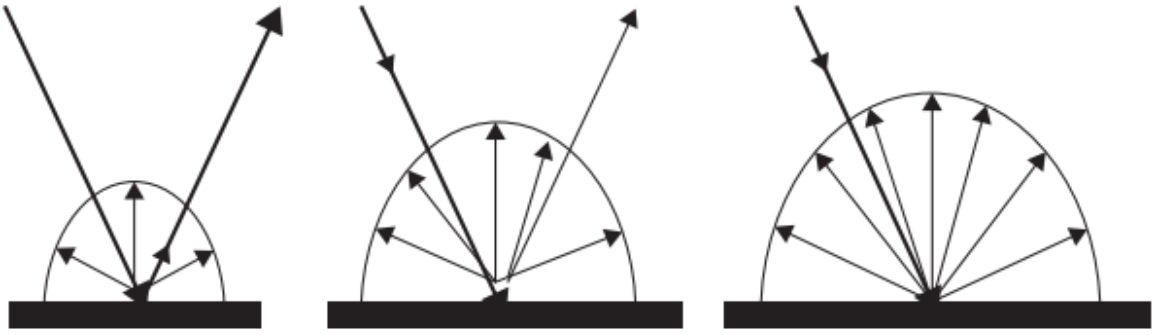
где A – поглощение, I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность прошедшего/отраженного света, ε – молярная поглощательная способность (или коэффициент экстинкции), C – концентрация поглощающих частиц, l – длина материала образца, через который прошел луч.

С помощью ИК-детектора измеряется интерферограмма. Большинство детекторов включают дейтерированный триглицинсульфат (DTGS) – пироэлектрический детектор с широкой чувствительностью длины волны и теллурид кадмия ртути (MCT) – фотопроводящий детектор с высокой чувствительностью, но требующий охлаждения (обычно жидким азотом).

В данной работе используется явление диффузного отражения, чтобы иметь возможность изучать ИК-спектроскопические свойства поверхностей твердых (ледяных) углеводородных материалов из-за их шероховатости, поскольку большинство углеводородов подвергаются процессу кристаллизации при температурах, которые достигаются в исследовании (80 К). Поэтому необходим

ИК-свет, диффузно отраженный от неоднородных поверхностей кристаллизованных образцов, чтобы получить более полное представление о спектрах вещества.

Диффузное отражение происходит, когда свет отражается от поверхности под разными углами, в отличие от зеркального отражения, когда свет отражается только под одним углом. Идеально диффузно отражающая поверхность при освещении будет иметь равномерную яркость со всех направлений в окружающем полушарии, известную как ламбертовское отражение. Поверхности, изготовленные из таких материалов, как гипс, бумага или белый мрамор, отражают свет диффузно с высокой эффективностью из-за их непоглощающей природы. Обычные материалы часто демонстрируют комбинацию как зеркального, так и диффузного отражения. Гладкая непрозрачная поверхность отражает свет преимущественно в определенных направлениях при освещении под определенным углом, что приводит к глянцевому виду. И наоборот, шероховатая поверхность рассеивает свет в разных направлениях из-за того, что свет падает на нее под разными углами, что приводит к диффузному отражению, изображенному на рисунке 2.3. Рассеянный свет на шероховатых поверхностях не создает четких отраженных изображений окружающей среды по сравнению с глянцевыми поверхностями, но обеспечивает комплексные спектры вещества [78].



а) б) в)

Рисунок 2.3 – Отражение от различных типов поверхностей: а) – глянцевая, б) – полуглянцевая, в) – матовая

2.1.2 Инфракрасный спектрометр Фурье-преобразования

Инфракрасная спектроскопия представляет собой метод изучения взаимодействия инфракрасного излучения с веществом. Электромагнитное излучение состоит из взаимно перпендикулярных электрической и магнитной компонент, распространяющихся в пространстве как поперечная волна. Взаимодействие с молекулами вещества в основном определяется электрической составляющей поля, которая влияет на распределение зарядов в молекуле.

В инфракрасной спектроскопии для описания излучения обычно используется волновое число. Данная величина является обратной длине волны,

и характеризуется как количество волн на единицу длины ($см^{-1}$) [79]. Данная величина связана с энергией светового излучения и имеет обратно пропорциональную зависимость с длиной волны:

$$E = hcW, \quad (2.5)$$

где E – энергия излучения, c – скорость света ($3 \cdot 10^8$ м/с), h – постоянная Планка ($6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), W – волновое число.

Таким образом, свет с высоким волновым числом имеет большую инфракрасную энергию. В данном исследовании используется инфракрасное излучение в среднем диапазоне от 400 $см^{-1}$ до 4000 $см^{-1}$.

График зависимости интенсивности инфракрасного излучения от волнового числа известен как инфракрасный спектр [80]. Традиционно инфракрасный спектр на графике с высоким волновым числом слева и низким волновым числом справа, однако можно отображать и наоборот, как и приводится в данном исследовании. Помимо информации о химической структуре, инфракрасные спектры могут использоваться для получения количественных данных о концентрации молекул в образце. Основой количественного анализа в FTIR-спектроскопии является закон Ламберта–Бера, который устанавливает связь между концентрацией вещества и величиной поглощения и имеет следующую форму:

$$A = \varepsilon l C, \quad (2.6)$$

где A – поглощение, ε – поглощающая способность, l – длина пути, C – концентрация.

Поглощение в FTIR-спектроскопии может определяться по высоте пика, отношению высот пиков, площади пика или отношению площадей пиков в спектре. Поглощательная способность представляет собой коэффициент пропорциональности, связывающий концентрацию вещества с величиной его поглощения излучения. Для одной и той же молекулы этот коэффициент может изменяться от одного волнового числа к другому. Таким образом, при фиксированной молекуле и определённом волновом числе поглощательная способность является её фундаментальной характеристикой.

Для регистрации спектров в инфракрасном диапазоне используется устройство называемое инфракрасным спектрометром. Существует понятие отношение сигнал/шум (SNR), являющееся критерием эффективности спектрометра. При фиксированных условиях измерения более высокое значение SNR обеспечивает повышенную чувствительность прибора, расширяет диапазон анализируемых образцов и повышает точность определения поглощения по сравнению с приборами с низким SNR.

Для понимания преимуществ FTIR-спектроскопии и причин её широкого распространения целесообразно сравнить её характеристики с ранее применявшимися дисперсионными методами [81]. Как показано на рисунке 2.4,

в дисперсионных приборах в качестве диспергирующего элемента используются призмы или дифракционные решетки, позволяющие выделять узкие, практически монохроматические участки спектра. Регистрация спектра в таких системах осуществляется путем последовательного сканирования заданного диапазона частот с фиксированным шагом по разрешению.

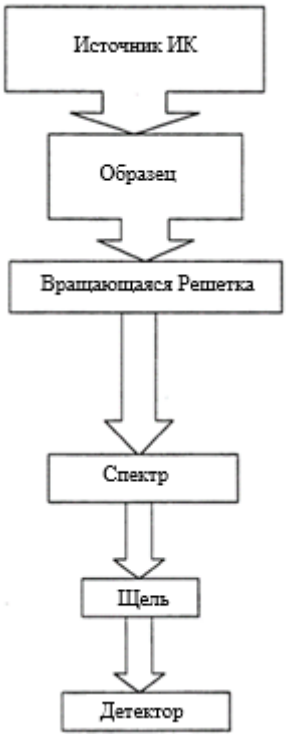


Рисунок 2.4 – Схема дисперсионного спектрометра

Использование узких входных и выходных щелей, необходимых для достижения высокого спектрального разрешения, приводит к снижению пропускания излучения. В результате на детектор поступает лишь небольшая часть энергии источника.

Первое преимущество FTIR называют преимуществом пропускной способности или эффектом Жакино [82]. Как отмечалось ранее, в дисперсионных приборах часть энергии от источника теряется из-за наличия решетки и щели между источником и детектором. В FTIR-спектроскопии всё инфракрасное излучение проходит через образец и одновременно достигает детектора. При этом отсутствуют щели, ограничивающие спектральный диапазон или снижающие интенсивность потока, что позволяет регистрировать максимально возможное количество излучения во всех точках измерения. Благодаря этому FTIR-спектрометры обладают высокой пропускной способностью по сравнению с дисперсионными системами. Регистрация спектра осуществляется с использованием интерферометра, формирующего интерферограмму, которая затем преобразуется в спектр с помощью математических методов. Такая схема делает FTIR особенно эффективным при работе с источниками слабой интенсивности излучения.

Второе преимущество FTIR связано с отношением сигнал/шум (SNR) и называется мультиплексным преимуществом [83]. Оно основано на том, что FTIR одновременно регистрирует все частоты излучения, тогда как в дисперсионных приборах детектор видит только узкий диапазон волновых чисел за раз. В дисперсионных приборах излучение рассеивается решеткой, и только небольшая часть света, проходящая через щели, достигает детектора. В FTIR детектор фиксирует все частоты во время смещения зеркала. Основное преимущество мультиплексирования заключается в том, что спектр может быть получен значительно быстрее, чем с дисперсионным прибором.

Наряду с преимуществами FTIR-спектроскопии, необходимо упомянуть и недостатках. Однако эти недостатки можно легко компенсировать различными способами. Один из главных недостатком это неспособность отличать отдельные атомы и моноатомные ионы. Одиночные атомные объекты не содержат химических связей и не обладают колебательными модами, поэтому они не поглощают инфракрасное излучение.

Таким образом, инфракрасная спектроскопия не позволяет напрямую определять элементный состав вещества, поскольку метод регистрирует колебательные переходы молекул, а не отдельные атомы. В случаях, когда элемент присутствует в виде одноатомных частиц или не образует ИК-активных молекулярных связей, его спектральный сигнал отсутствует. По этой причине благородные газы, такие как гелий и аргон, как правило, не обнаруживаются методом ИК-спектроскопии, поскольку они существуют в виде одноатомных частиц и не обладают собственными колебательными переходами.

Другой класс веществ, не поглощающих ИК-излучение, – гомонуклеарные диатомные молекулы, такие как азот. Такие вещества являются ИК-неактивными, ИК-прозрачными или инертными, так как не имеют дипольного момента ввиду идентичности и симметричности атомов, распределяющих электроны поровну, и колебания их связей не вызывают изменений в распределении зарядов, в связи с чем данные вещества не взаимодействуют с ИК-излучением. В работе данные свойства диполей используются для получения инертной среды. Так как исследуются вещества, не являющиеся прозрачными для ИК излучения, необходимо заполнить пространство вокруг образца одним из таких ИК-неактивных веществ, так как воздух не является инертным и мешает при получении спектра.

Ещё одним ограничением является анализ сложных смесей. Такие образцы создают сложные спектры, интерпретация которых затруднена, поскольку трудно определить, какие полосы соответствуют каким молекулам. ИК-спектроскопия наиболее эффективна для чистых веществ, где отдельные полосы могут дать информацию об их химических структурах. Для получения более качественных спектров многокомпонентных сложных смесей можно разделить компоненты. Разделение компонентов можно осуществить с помощью методов дистилляции, перекристаллизации или хроматографии. Смеси, базированные на воде, также трудно анализировать, так как вода является сильным поглотителем

ИК-излучения. Однако данное ограничение легко компенсируется с помощью методов манипулирования спектрами, например, деконволюцией.

Специфическое ограничение FTIR как метода одного луча заключается в том, что фоновый спектр (инструмент + среда) измеряется отдельно от спектра образца. Любые изменения в приборе или среде между измерениями могут вызвать артефакты в спектре, которые могут искажать данные об образце. Данное ограничение компенсируется делением спектра на ранее измеренный спектр окружающей среды (базу) и коррекцией базовой линии.

Спектральный анализ является одним из ключевых методов исследования органических соединений, позволяя получать информацию об их молекулярном составе и конформационных особенностях. В современных работах широко применяются ИК-Фурье спектрометры, которые сочетают высокую скорость регистрации с высокой точностью измерения спектральных характеристик.

Использование таких приборов обеспечивает не только быстрое определение положения полос поглощения, но и более детальную интерпретацию полученных спектров. Это, в свою очередь, позволяет идентифицировать химические соединения и выявлять тонкие структурные особенности, включая конформационные изомеры и элементы кристаллической структуры.

2.1.3 Принцип работы FTIR

Рассмотрим случай, когда в качестве источника используется монохроматическое излучение, например лазер с длиной волны λ. Пусть интерферометр находится в положении нулевой разности хода (ZPD) [84].

В этом состоянии после отражения от неподвижного и подвижного зеркал лучи вновь сходятся на светоделителе и при наложении оказываются в фазе. Их гребни и впадины совпадают. После прохождения светоделителя оба луча остаются когерентными и, поскольку проходят одинаковое оптическое расстояние с одинаковой скоростью, они продолжают быть в фазе при рекомбинации.

Общее свойство волн заключается в том, что их амплитуды складываются. Поэтому в положении ZPD возникает конструктивная интерференция, и из интерферометра выходит интенсивный световой пучок.

Все длины волн в положении ZPD интерферируют конструктивно. Конструктивная интерференция также наблюдается при разности оптических путей, равной целым кратным n длины волны λ. В этом случае лучи проходят разные расстояния, но их фазы всё равно совпадают. Конструктивная интерференция происходит при любом значении смещения δ, при котором два световых луча находятся в фазе.

Из этого следует:

$$\delta = n\lambda, \tag{2.7}$$

где n – целое число. Положение ZPD соответствует случаю, когда n = 0, и полностью конструктивная интерференция возникает всякий раз, когда разность оптических путей является кратной длине волны.

Однако конструктивная конференция нарушается при положении зеркала, отличном от (2.7), в таком случае фазы лучей при рекомбинации не будут совпадать, что приводит к появлению интерференционной картины. Для создания такой картины, необходимо расположить подвижное зеркало в положение, не кратном длине волны исходного луча. Представим, что зеркало интерферометра Майкельсона смещается так, что подвижное зеркало находится на λ/4 от положения ZPD. Так как оптическая разность хода лучей определяется как Δx = 2δ, где δ – расстояние от ZPD до положения подвижного зеркала (смещение подвижного зеркала), которое показано на рисунке 2.5, то при таком смещении Δx = λ/2.

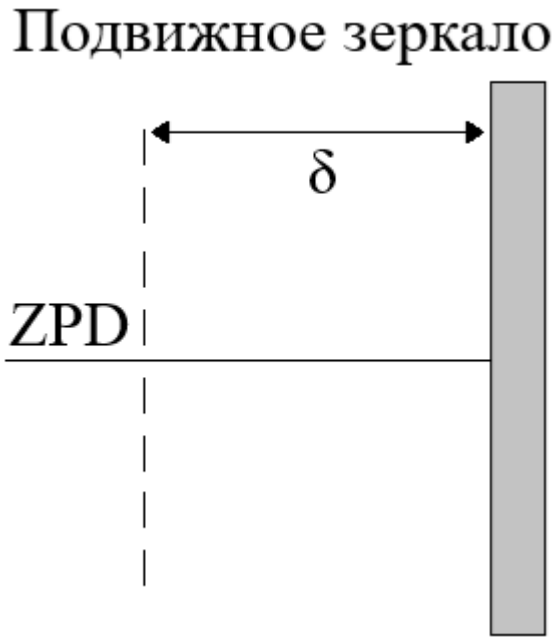


Рисунок 2.5 – Схема смещения подвижного зеркала интерферометра Майкельсона относительно нулевой разности хода

Когда лучи, отражённые от неподвижного и подвижного зеркал, рекомбинируются в светоделителе, они оказываются сдвинутыми по фазе на π (180°). Гребни одной волны накладываются на впадины другой, их амплитуды складываются с противоположным знаком и взаимно уничтожаются, формируя выходной луч с минимальной интенсивностью.

Это явление называется деструктивной интерференцией. Полная деструктивная интерференция наблюдается, когда разность оптических путей равна λ/2 или нечётному кратному λ/2 (3λ/2, 5λ/2, …).

Условия для деструктивной интерференции могут быть записаны следующим образом:

$$\delta = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda. \quad (2.8)$$

Доказано, что FTIR-спектроскопия является быстрым и точным методом количественного измерения концентраций компонентов [85]. В настоящем исследовании для идентификации и количественной оценки исследуемых образцов использовался ИК Фурье-спектрометр ФСМ-2203 (Инфраспек, Санкт-Петербург). Измерения проводились в спектральном диапазоне 500–4000 $см^{-1}$ с разрешением 0,5 $см^{-1}$, при усилении сигнала, установленном на 1. Оптическая система прибора состоит из источника инфракрасного излучения (широкополосного), интерферометра и нескольких зеркал. Источник излучает ИК-свет в широком диапазоне частот, который направляется на интерферометр. В интерферометре пучок разделяется на два:

– первый отражается от неподвижного зеркала и возвращается в интерферометр;

– второй – от подвижного зеркала, которое совершает возвратно-поступательные колебания, после чего также возвращается в интерферометр.

Оба пучка рекомбинируют, формируя интерференционную картину, после чего проходят через кювету с образцом. Детектор регистрирует интерференционный сигнал – интерферограмму, представляющую зависимость интенсивности света от времени. Для преобразования интерферограммы в спектр используется преобразование Фурье, выполняемое встроенным ПО прибора. Поглощённые частоты позволяют определить химический состав пробы.

При прохождении луча через образец инфракрасное излучение возбуждает колебательные и вращательные состояния молекулярных связей. Поглощение происходит только при совпадении частоты излучения с энергией соответствующего колебательного уровня. Чем интенсивнее колебание, тем больше энергии поглощается и тем выше пик в спектре. Одна молекула может давать несколько полос поглощения – по числу независимых колебательных мод.

Для анализа низких концентраций важно достичь максимально высокого отношения сигнал/шум (SNR). На приборе это достигается за счёт увеличения числа сканирований и применения усреднения сигнала. Прибор суммирует несколько интерферограмм и усредняет их, что уменьшает шум и повышает чувствительность. Однако рост числа сканов увеличивает время анализа. Один скан занимает примерно 1 секунду.

Разрешение – управляемый пользователем параметр, определяющий минимальную разницу частот, при которой два пика могут быть различимы.

Спектроскопия поглощения основана на трёх предположениях:

1 Компоненты смеси должны поглощать свет в рабочем диапазоне частот прибора (выполняется для всех веществ, кроме элементарных).

2 Каждый компонент имеет уникальный спектр поглощения – зависимость интенсивности от частоты.

3 Интенсивность поглощения пропорциональна концентрации, что выражается законом Бера.

Абсорбция A ИК-излучения при определенных частотах, вычисляется из коэффициента пропускания Т образца:

$$A = -\log T . \quad (2.9)$$

2.1.4 Инфракрасные методы анализа вещества

Доступно несколько инфракрасных методов анализа, и выбор подходящего метода зависит от типа исследуемого образца.

В методах пропускания инфракрасный луч проходит непосредственно через образец, поэтому их называют методами пропускания. Основным преимуществом метода является получение спектров с высоким отношением сигнал/шум при сравнительно низких затратах на подготовку образцов. Кроме того, метод универсален – его можно применять для анализа твёрдых веществ, жидкостей, газов и полимеров.

Однако спектры, полученные методом пропускания, чувствительны к толщине образца. Слишком толстые образцы поглощают свет настолько сильно, что получить спектр становится затруднительно. Слишком тонкие образцы, напротив, дают слишком слабое поглощение, что также снижает достоверность анализа. Поэтому при подготовке образцов необходимо регулировать толщину или концентрацию материала так, чтобы через образец проходило оптимальное количество света. Ещё один недостаток метода – его трудоёмкость: требуется время на плавление, прессование или разбавление образца для достижения подходящей толщины.

В отличие от методов пропускания, в методах отражения инфракрасный луч не проходит через образец, а отражается от его поверхности [86]. Для описания отражения вводят понятие нормали к поверхности – воображаемой линии, перпендикулярной поверхности образца.

Угол падения – угол между падающим лучом и нормалью.

Угол отражения – угол между отражённым лучом и нормалью.

Различают два типа отражения:

Зеркальное отражение (спекулярное) – угол отражения равен углу падения; наблюдается на гладких поверхностях, например на зеркалах.

Диффузное отражение – при фиксированном угле падения отражённый свет распределяется по широкому диапазону углов (0–360°), что характерно для шероховатых поверхностей.

Методы отражения имеют ряд ограничений по сравнению с методами пропускания. Полученный спектр зависит от состояния поверхности, так как глубина проникновения излучения обычно составляет лишь 1–10 мкм. В отличие от метода пропускания, где спектр формируется объёмом образца, методы отражения позволяют анализировать только поверхностный слой. Это полезно, если исследуется именно поверхность, но создаёт сложности при необходимости анализа объёма, однако если вещество или смесь является однородным, то

данная проблема исчезает. Кроме того, не весь отражённый свет удаётся собрать, так как лучи диффузно отражаются в различных направлениях и детектор принимает только небольшую часть начального сигнала (интенсивности), поэтому спектры отражения могут быть более шумными при том же числе сканов и разрешении. Методы отражения не применимы к газам и требуют использования специальных оптических аксессуаров, устанавливаемых в отсек спектрометра для образцов.

Однако данный метод позволяет исследовать материалы с любыми состояниями поверхности и требует минимальной пробоподготовки в отличие от метода на пропускание, что обеспечивает получение более подробной информации об объекте, его структуре, составе и свойствах, невзирая на толщину или состояние образца. Кроме того, в эксперименте с изменением температуры от комнатной (300 К) до азотной (80 К) неизбежно наблюдаются фазовые переходы, которые не влияют на получение качественного спектра, в отличие от метода на пропускание, в котором фазовый переход может ухудшить процесс получения спектра.

2.1.5 Методы преобразования Фурье

Ранее был рассмотрен процесс получения интерферограммы, теперь можно рассмотреть методы вычисления спектра из оцифрованной интерферограммы [87]. Несмотря на то, что классическое дискретное преобразование Фурье используется относительно редко для практического получения спектра, его понимание является ключом к лучшему освоению более современных и эффективных методов, таких как быстрое преобразование Фурье (БПФ).

Для начала рассмотрим базовую форму преобразования Фурье. В математической форме функция может быть представлена как [88]:

$$F(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) * e^{(-i\,2\pi\,\xi\,x)}\; dx\,, \tag{2.10}$$

где *f(x)* – функция графика интерферограммы до преобразования Фурье, ξ – частотная переменная, превращающая смещение x зеркала расщепителя луча интерферометра Майкельсона в волновые числа.

Уравнение (2.10) описывает, соответственно преобразование Фурье функции. Условия существования преобразования Фурье известны как условия Дирихле и формулируются следующим образом:

1 Сигнал *f(x)* имеет конечное число конечных разрывов.

2 Сигнал имеет конечное число экстремумов (максимумов и минимумов).

3 Сигнал является абсолютно интегрируемым.

Рассмотрим плоскую монохроматическую волну в точке z в начальный момент времени. Такую волну можно записать в виде [89]:

$$y(z,\sigma) = a(\sigma)\cos(kz) = a(\sigma)\cos(2\pi\sigma z)\,, \tag{2.11}$$

где k – постоянная распространения, σ – волновое число. Если в какой-либо точке присутствует множество волн различной частоты и амплитуды a(σ), то результирующая амплитуда волнового цуга выражается как:

$$y(z) = \left(\frac{1}{\sigma}\right) \int_{-\infty}^{\infty} a(\sigma) \cos(2\pi\sigma z)\, d\sigma\,. \qquad (2.12)$$

Амплитуды двух когерентных волн, которые в нулевой момент времени имеют одинаковую амплитуду a(σ) при волновом числе σ, но разделены разностью фаз kδ=2πσδ, могут быть записаны как:

$$y_1(z) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\sigma) e^{-i2\pi\sigma z} d\sigma\,, \qquad (2.13)$$

$$y_2(z) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\sigma) e^{-i2\pi\sigma(z-\delta)} d\sigma\,. \qquad (2.14)$$

Уравнения представляют волны от каждого плеча интерферометра после их рекомбинации, а δ – оптическая разность путей между двумя волнами. Используя закон суперпозиции, имеем

$$y(z) = y_1(z) + y_2(z) = \int_{-\infty}^{\infty} [A(\sigma)(1 + e^{-i2\pi\sigma\delta}) e^{-i2\pi\sigma z}] d\sigma\,. \qquad (2.15)$$

2.1.6 Применение преобразования Фурье

Как рассматривалось ранее, интерферограмма – это просто большое количество синусоидальных сигналов, сложенных вместе. Согласно теореме Фурье, любую периодическую или достаточно сложную функцию можно представить в виде суммы синусоидальных составляющих [89]. Если рассматривать инфракрасный спектр как функцию, то интерферограмма также может быть интерпретирована как суперпозиция синусоидальных волн, каждая из которых содержит информацию о соответствующем волновом числе и амплитуде сигнала в данной спектральной области.

Преобразование Фурье позволяет восстановить спектр из интерферограммы путем разложения её на частотные компоненты. Существует также наглядная интерпретация этого процесса, которая не является строго математически полной, но помогает понять принцип работы метода [90].

Интерферограмма представляет собой зависимость интенсивности инфракрасного излучения от разности оптических путей, измеряемой в сантиметрах. При выполнении преобразования Фурье происходит переход от области оптической разности хода к области обратных величин длины, то есть к волновым числам ($см^{-1}$). В результате получается спектр, представляющий собой зависимость интенсивности излучения от волнового числа. Формально преобразование Фурье включает умножение функции интерферограммы на

комплексную экспоненту с последующим интегрированием, что позволяет выделить вклад каждой спектральной составляющей. Этот математический переход необходим для корректного качественного и количественного анализа FTIR-спектров. Процесс преобразования показан на рисунке 2.6.

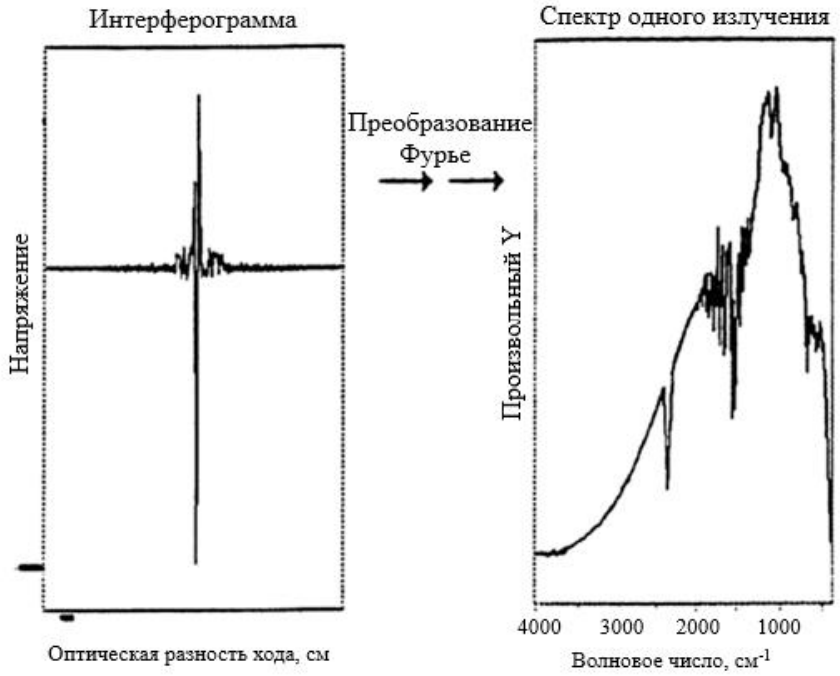


Рисунок 2.6 – Преобразование Фурье [91]

2.1.7 Аподизация

Преобразование Фурье в общем виде включает вычисление интеграла по интерферограмме. В идеальном случае пределы интегрирования должны простираться от $-\infty$ до $+\infty$, что соответствовало бы бесконечной длине оптического пути и бесконечному числу точек измерения интерферограммы. В таких условиях преобразование обеспечивало бы точное восстановление спектра. На практике реализация этого условия невозможна, поэтому как интерферограмма, так и интеграл ограничиваются конечным интервалом. В качестве пределов интегрирования используются положение нулевой разности хода (ZPD) и максимальная измеренная оптическая разность хода [92].

Однако усечение изменяет форму пиков инфракрасного спектра: вместо истинной формы пика полосы поглощения оказываются окружены боковыми лепестками – синусоидальными волнистостями базовой линии. Подавление боковых лепестков достигается умножением интерферограммы на функцию аподизации перед преобразованием Фурье. Побочный эффект аподизации – снижение спектрального разрешения.

Функция аподизации, обеспечивающая наивысшее разрешение и наименее эффективное подавление боковых лепестков, – это функция типа «прямоугольное окно» (boxcar), в котором функция умножается на 1 для данных в диапазоне пути оптической разности хода (смещение зеркала, умноженное на

2), и умножается на 0 для всех данных вне указанного диапазона. Ее применяют только в случаях, когда требуется максимально возможное разрешение и пользователь готов мириться с наличием боковых лепестков. Существуют и другие функции аподизации, различающиеся степенью подавления боковых лепестков и влиянием на разрешение [93].

Выбор функции аподизации, как правило, осуществляется пользователем в программном обеспечении FTIR-системы. Различие доступных типов функций зависят от того, какой конкретный прибор используется. Для обычного количественного анализа полностью подойдет функция «Medium Beer–Norton», которая зачастую может давать наилучшие результаты. На практике пользователю рекомендуется экспериментировать с различными функциями аподизации и выбирать ту, которая обеспечивает оптимальный результат для конкретного применения.

Подробный анализ влияния различных функций аподизации на спектр и их описание представлены в работах [94, 95].

2.1.8 Устранение функции отклика прибора

Когда интерферограмма подвергается преобразованию Фурье, получается спектр одного излучения. Он представляет собой график зависимости необработанного сигнала детектора от волнового числа.

Один из таких спектров регистрируется при отсутствии образца в инфракрасном пучке и называется фоновым спектром. Фоновый спектр отражает вклад прибора и окружающей среды в общий сигнал. Вклад прибора в фоновый спектр называют функцией отклика прибора [96].

При анализе образцов методом FTIR всегда необходимо получать фоновый спектр (базу). Если интерферограмма измеряется с образцом в инфракрасном пучке и затем преобразуется Фурье, формируется однолучевой спектр образца. Этот спектр аналогичен фоновому, но содержит дополнительные пики, обусловленные поглощением образца, наложенные на инструментальные и атмосферные вклады.

Чтобы исключить влияние прибора и атмосферы, однолучевой спектр образца делят на фоновый спектр (деление на базу). Данная операция проделывается для того, чтобы убрать влияние примесей воздуха (атмосферы) на результирующий спектр. В результате формируется финальный спектр, который выражается следующим уравнением [97]:

$$R(\sigma) = \frac{I(\sigma)}{I^0(\sigma)}. \tag{2.16}$$

2.1.9 Манипулирование спектрами

Цель обработки спектров заключается не только в улучшении их внешнего вида, но прежде всего в извлечении из них как можно более точной информации. Современные FTIR-спектрометры, как правило, оснащены встроенным программным обеспечением, позволяющим выполнять различные операции по

обработке спектров. Однако корректность применения таких процедур имеет принципиальное значение, поскольку ошибки на этом этапе могут приводить к появлению ложных сигналов, искажению интенсивности полос или даже к утрате части информации о спектре [98].

Главная цель обработки спектров Фурье-преобразования заключается в улучшении их качества: снижении уровня случайного шума, коррекции базовой линии, устранении паразитных вкладов и повышении удобства интерпретации. Без предварительной обработки спектр может содержать шумовые компоненты, дрейфы и артефакты, которые затрудняют выделение реальных характеристических полос и усложняют анализ образца.

Корректная обработка обычно выполняется поэтапно [99]. На первом этапе устраняются смещения и наклоны базовой линии с использованием, например, полиномиальной аппроксимации или метода «резиновой ленты». Это особенно важно при количественном анализе, поскольку искажения базовой линии напрямую влияют на площади пиков. Далее применяется сглаживание, чаще всего с помощью фильтра Савицкого–Голея, который уменьшает уровень шума, сохраняя при этом форму и ширину полос [100]. При этом чрезмерное сглаживание может приводить к потере слабых или узких сигналов, поэтому параметры фильтра подбираются с осторожностью. Дополнительно могут применяться процедуры удаления атмосферных вкладов, например полос поглощения CO_2 и H_2O, а также корректировка наклонов фона [101].

Таким образом, обработка спектров является неотъемлемой частью спектроскопического анализа. Грамотно выполненные этапы коррекции базовой линии, сглаживания и удаления артефактов повышают достоверность результатов, позволяют выявлять слабые полосы и обеспечивают более надёжную интерпретацию состава и структуры вещества. Далее будут рассмотрены основные методы обработки спектров, их физические основы и влияние на итоговый результат.

2.1.9.1 Спектральное вычитание

Во многих приложениях FTIR-спектроскопии возникает необходимость анализа спектров многокомпонентных смесей. Если требуется выделить вклад отдельного компонента, может применяться метод спектрального вычитания, позволяющий получить спектр интересующего вещества. Для корректного использования данного подхода спектры должны быть представлены в величинах, линейно связанных с концентрацией, например в единицах оптической плотности. Спектры пропускания и однолучевые спектры не подходят для прямого вычитания, поскольку их интенсивность (включая высоту и площадь пиков) не находится в линейной зависимости от концентрации [102].

В терминологии FTIR-анализа спектр смеси принято обозначать как «образец», а спектр выделяемого компонента – как «эталон». Суть метода заключается в вычитании значений оптической плотности эталонного спектра из соответствующих значений спектра образца.

Поскольку концентрации компонента в образце и эталоне могут различаться, прямое вычитание часто требует корректировки. Для этого эталонный спектр предварительно масштабируется с помощью коэффициента вычитания. Общий вид выражения для спектрального вычитания представлен ниже:

(образец) – (коэффициент вычитания) × (эталон) = результат

Значения поглощения эталона умножаются на коэффициент вычитания (или масштабный коэффициент) и затем покомпонентно вычитаются из оптической плотности спектра образца. Идеально, чтобы оптическая плотность образца и эталона была одинаковой, а коэффициент вычитания близким к единице. Коэффициент вычитания является единственным параметром, который регулирует пользователь при проведении процедуры вычитания.

Спектральное вычитание широко используется в ИК-Фурье-спектроскопии для очистки спектров и получения важной информации. Одним из распространенных применений является вычитание растворителя, при котором доминирующие полосы растворителя удаляются, чтобы выделить гораздо более слабые полосы поглощения растворенного вещества [103]. Этот метод также часто применяется для устранения атмосферных помех, таких как линии поглощения CO_2 или водяного пара, которые в противном случае могут скрывать важные области спектра. В анализе смесей спектральное вычитание позволяет выделить спектр одного компонента при наличии хорошего эталонного спектра другого компонента.

Главное преимущество этого подхода заключается в его способности прояснять сложные спектры путем удаления перекрывающихся или нерелевантных вкладов, что упрощает обнаружение и интерпретацию слабых пиков. Это особенно ценно для количественного анализа, поскольку повышает стабильность базовой линии и снижает ошибки интегрирования пиков.

Однако метод имеет некоторые ограничения. Для него требуется высококачественный эталонный спектр, полученный в тех же условиях, что и образец; в противном случае вычитание будет неточным. Если коэффициент масштабирования выбран неправильно, результат может содержать отрицательные пики (перевычитание) или остаточные вклады (недовычитание). Спектральное вычитание также работает лучше всего, когда нежелательный сигнал является аддитивным и не приводит к значительным сдвигам полос или изменению формы пиков – в таких случаях вычитание может исказить истинный спектр, а не улучшить его.

2.1.9.2 Коррекция базовой линии

Из-за ряда факторов, таких как неоднородность образца, некорректный выбор фона или дрейф прибора, базовая линия спектра может отклоняться от горизонтальной формы и приобретать наклонный или искривленный характер. Для устранения таких искажений применяется коррекция базовой линии.

Данная процедура заключается в построении аппроксимирующей функции (например, прямой или кривой), повторяющей форму базового фона спектра. Затем эта функция вычитается из исходного спектра, что позволяет получить скорректированный сигнал с выровненной базовой линией.

Пример применения коррекции базовой линии представлен на рисунке 2.7: верхний график соответствует исходному спектру с наклонной базовой линией, а нижний – результату после обработки.

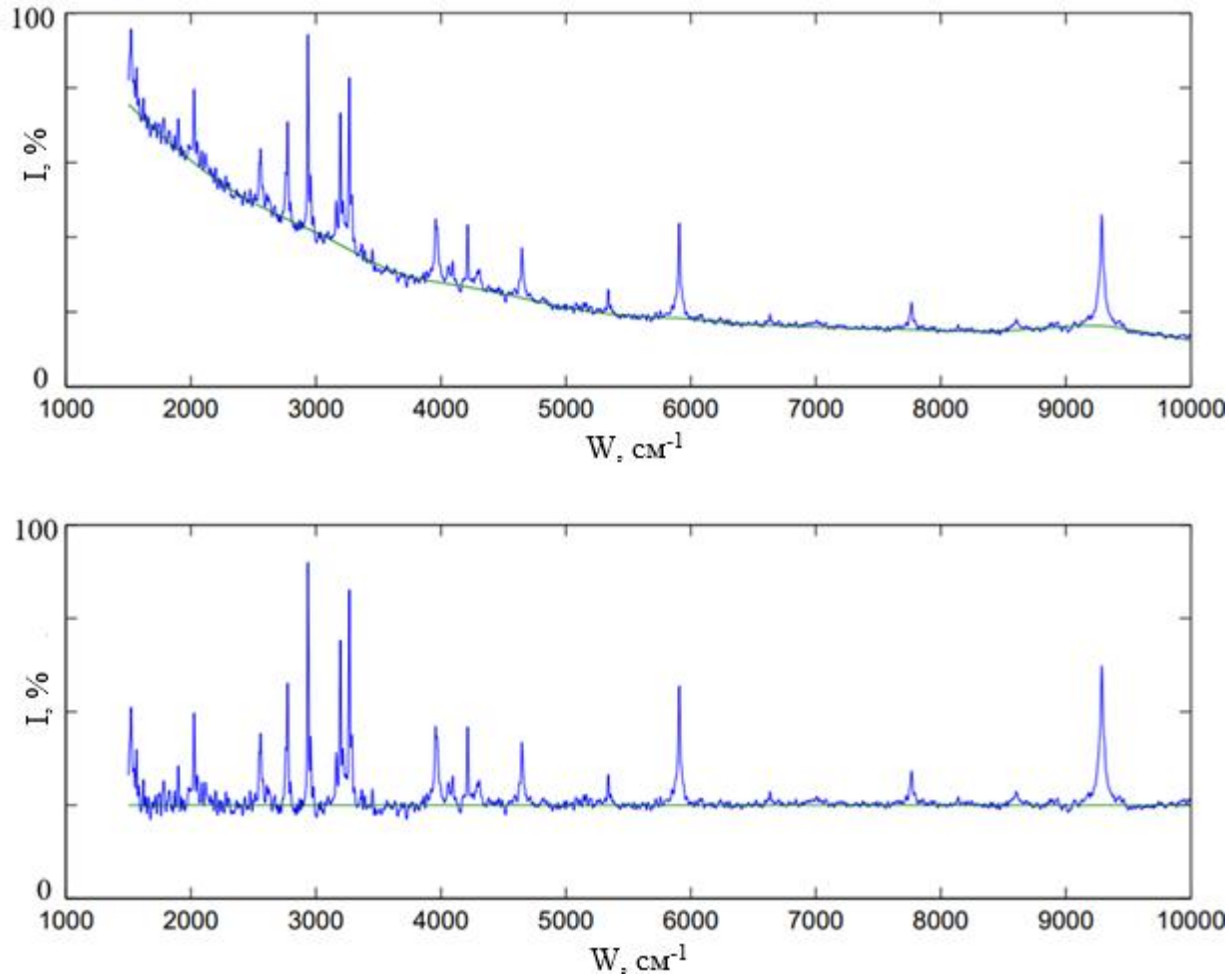


Рисунок 2.7 – Корректировка базовой линии [104]

Выбор формы аппроксимирующей функции во многом определяется программным обеспечением, используемым в составе FTIR-спектрометра. Крайне важно, чтобы вычитаемая функция была параллельна базовой линии спектра; в противном случае в исправленный спектр могут быть внесены артефакты.

Методы коррекции базовой линии могут различаться по сложности. Для простых, слегка наклонных базовых линий может быть достаточно прямой линии, в то время как для более изогнутых базовых линий используются аппроксимации полиномами более высокого порядка или метод «резиновой ленты». Ключевая идея заключается в том, что функция должна следовать только базовой линии и не искажать реальные пики поглощения. Если функция

коррекции пересекает пики, она искусственно уменьшает их высоту или площадь, что может привести к неверным выводам, особенно в количественном анализе.

Поэтому правильная обработка базовой линии критически важна для воспроизводимых и сопоставимых результатов. При длительной регистрации спектров медленный дрейф прибора или изменения температуры могут смещать базовую линию, а применение коррекции базовой линии гарантирует согласованность спектров и возможность их надёжного сравнения.

Коррекция базовой линии выполняется потому, что её наклон или искривление может существенно затруднять точное определение интенсивности и площади пиков, делая как качественную интерпретацию, так и количественный анализ менее надёжными.

Обычно процедура включает выбор участков спектра, не содержащих полос поглощения, и построение по этим точкам аппроксимирующей функции, описывающей форму базовой линии. Затем эта функция вычитается из исходного спектра, что позволяет восстановить более «плоскую» базовую линию и проводить измерения относительно нулевого уровня оптической плотности.

Особенно важна такая обработка в количественной спектроскопии, где площадь пика напрямую связана с концентрацией вещества, а также в качественном анализе, где даже слабые полосы могут быть скрыты из-за наклона фона. Корректная коррекция базовой линии также улучшает сопоставимость спектров, полученных в разное время или на разных приборах, и повышает надёжность автоматических алгоритмов поиска и идентификации пиков.

Главное преимущество коррекции базовой линии заключается в повышении спектральной четкости и предотвращении ошибок в интерпретации данных. Правильно выровненная базовая линия позволяет более четко видеть небольшие или перекрывающиеся пики и гарантирует, что измеренные значения поглощения соответствуют истинному отклику образца, а не инструментальным или фоновым эффектам [105].

2.1.9.3 Сглаживание

Если окончательный спектр оказывается зашумленным, к нему необходимо применить сглаживание. Сглаживание используется для уменьшения уровня шума в спектре, чтобы детали, скрытые под шумом, стали более заметными. Кроме того, оно улучшает визуальное восприятие спектров.

Самый простой метод сглаживания, называемый коробчатым сглаживанием, работает следующим образом. Выбирается несколько точек данных в спектре, вокруг которых формируется так называемое окно сглаживания. В качестве примера рассмотрим процедуру скользящего усреднения с окном из 9 точек данных. Для каждого положения окна значения по оси Y (поглощение или пропускание) суммируются и делятся на количество точек, после чего полученное среднее значение присваивается центральной точке окна по оси X. Далее окно последовательно сдвигается на одну точку, и

расчет повторяется для всего спектра, формируя сглаженное распределение интенсивности.

Количество точек данных в спектре не оказывает существенного влияния на принцип работы алгоритма. При этом уровень шумов снижается за счет усреднения случайных колебаний сигнала. Степень сглаживания напрямую зависит от ширины окна: увеличение числа точек приводит к более выраженному подавлению шума.

Пример применения 9-точечного сглаживания представлен на рисунке 2.8. Нижний график соответствует исходному зашумленному спектру, тогда как верхний – результату обработки. Как видно, уровень шума существенно уменьшается, что позволяет более четко идентифицировать полосы поглощения, ранее слабо различимые.

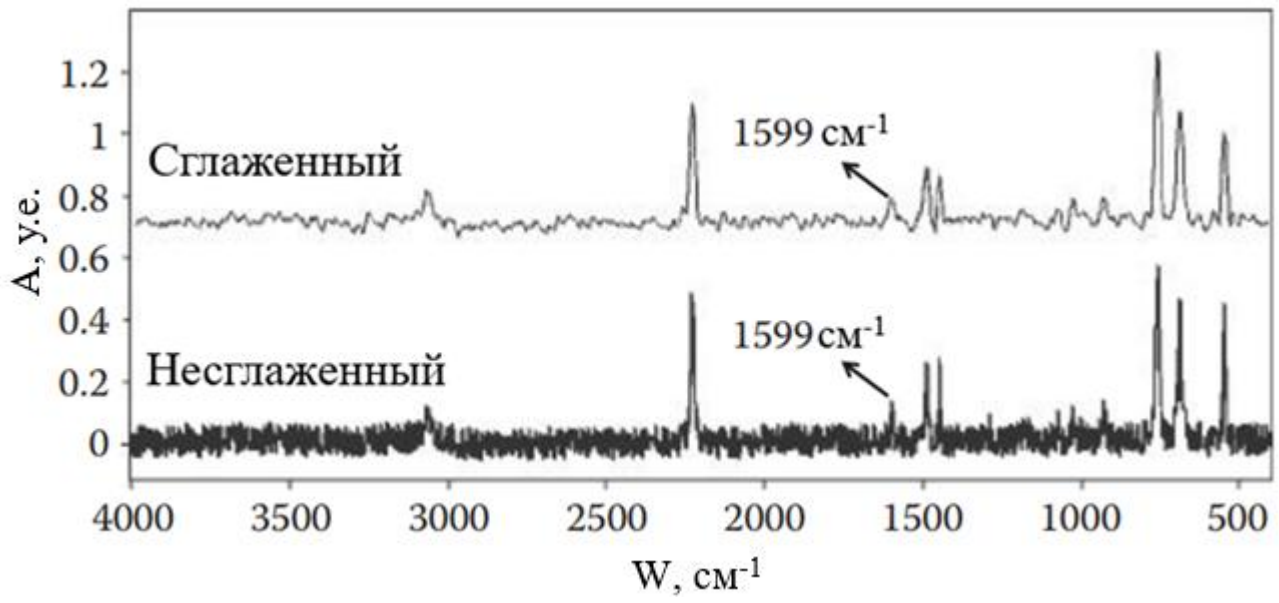


Рисунок 2.8 – Сглаживание шумного спектра

Сглаживание часто применяется после коррекции базовой линии для уменьшения случайного шума, который может скрывать мелкие спектральные характеристики. Наиболее распространенным методом является фильтр Савицкого–Голея, который работает путем подгонки небольшого полинома к скользящему окну точек данных по всему спектру. В отличие от простого усреднения, этот подход сохраняет исходную форму, ширину и площадь пиков, одновременно снижая шум.

Эффективность сглаживания зависит от размера скользящего окна: небольшое окно сохраняет мелкие детали, но может оставлять больше остаточного шума, в то время как большее окно дает более гладкий спектр, но рискует исказить узкие пики или уменьшить их интенсивность. Поэтому выбор параметров должен быть тщательно сбалансирован, чтобы избежать чрезмерного сглаживания, которое может стереть слабые, но значимые сигналы.

Сглаживание особенно ценно при работе с зашумленными спектрами, компонентами на уровне следов или при использовании автоматического обнаружения пиков, поскольку оно снижает количество ложноположительных результатов, вызванных случайными флуктуациями. При правильном применении сглаживание Савицкого–Голея улучшает читаемость спектра, не снижая точности количественных измерений [106].

2.1.9.4 Спектральные производные

Производная может быть применена к любой математической функции, коей и является инфракрасный спектр. Производные можно применить несколько раз для формирования спектров разных уровней порядка [107].

Первая производная спектра используется для более точного определения положения полос поглощения. Для каждого максимума пика поглощения исходного спектра первая производная содержит одну характеристику, направленную вверх, и одну, направленную вниз. Волновое число, при котором первая производная пересекает нулевую линию, соответствует волновому числу вершины пика поглощения в исходном спектре.

Пример первой производной приведен на рисунке 2.9. Спектральные производные – это математический инструмент, используемый для анализа изменения поглощения в зависимости от волнового числа. Первая производная представляет собой наклон спектра, показывающий, насколько быстро поглощение увеличивается или уменьшается. На практике её можно рассчитать численно, используя простые разности между последовательными точками [108]:

$$y' = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}. \tag{2.17}$$

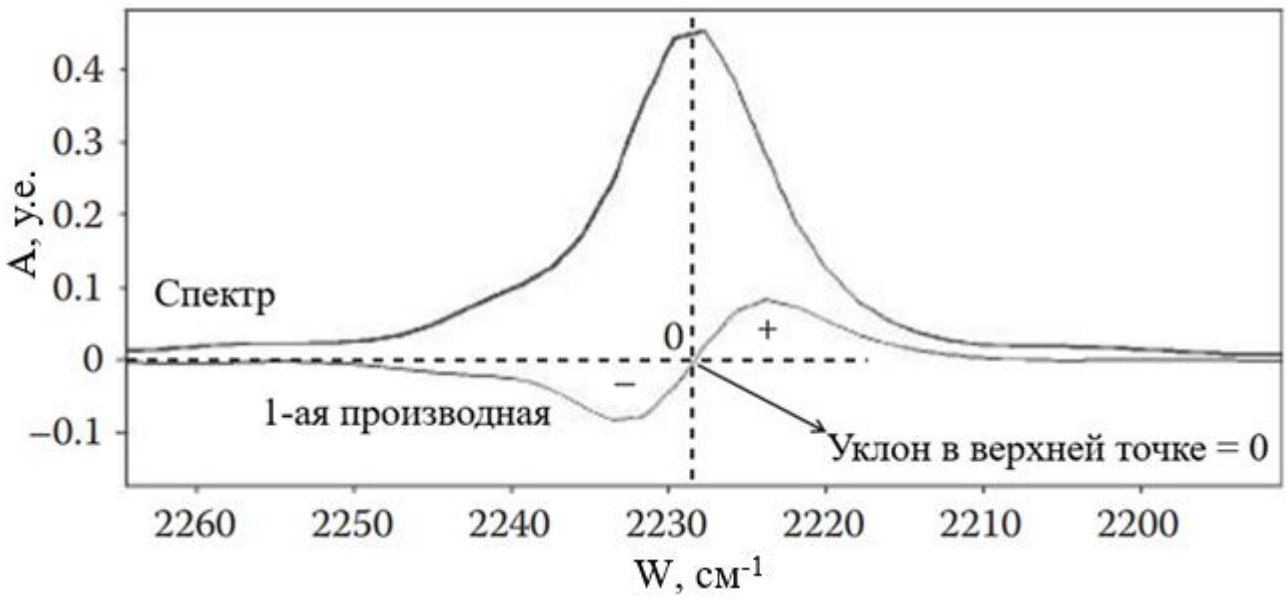


Рисунок 2.9 – Первая производная спектра

Упрощенный способ интерпретации спектральных производных представлен в таблице 2.1, где приведены данные произвольного спектра. Данные произвольного спектра были выбраны таким образом, что был бы нагляден эффект спектральной производной, которая будет применена на этот спектр.

Результирующая производная может быть присвоена либо средней точке между двумя точками (точнее), либо второй точке (проще). Эта производная отражает локальную скорость изменения, а не абсолютное поглощение, поэтому её значения обычно значительно меньше значений исходного спектра.

Ключевой особенностью первых производных является то, как они преобразуют спектральные пики [109]: для каждого исходного пика первая производная возрастает (положительный наклон) по мере увеличения поглощения, пересекает ноль в максимуме пика и затем падает (отрицательный наклон) по мере уменьшения поглощения. Такой «вверх–ноль–вниз» профиль позволяет более точно определять положение максимумов полос, разделять перекрывающиеся пики и выявлять слабые или следовые компоненты, которые в исходном спектре могут быть практически незаметны.

Таблица 2.1 – Пример данных произвольного спектра

Точка (x)	Значение волнового числа x, $см^{-1}$	Поглощение y, %
1	1000	0,10
2	1010	0,15
3	1020	0,18
4	1030	0,20
5	1040	0,23
6	1050	0,24
7	1060	0,28
8	1070	0,30

В таблице 2.2 приведено упрощенное представление применения функции первой производной на произвольные точки спектра.

Таблица 2.2 – Операция первой производной данных произвольного спектра

Интервал x	Среднее значение x, $см^{-1}$	Первая производная y'
1–2	1005	(0,15–0,10)/10 = 0,005
2–3	1015	(0,18–0,15)/10 = 0,003
3–4	1025	(0,20–0,18)/10 = 0,002
4–5	1035	(0,23–0,20)/10 = 0,003
5–6	1045	(0,24–0,23)/10 = 0,001
6–7	1055	(0,28–0,24)/10 = 0,004
7–8	1065	(0,30–0,28)/10 = 0,002

Даже если исходный спектр имеет монотонно возрастающий тренд, его производная всё равно отражает локальные изменения: участки с более быстрым ростом дают повышенные значения производной, а области с замедлением – пониженные. Перед вычислением производных обычно выполняют предварительное сглаживание, например с использованием фильтра Савицкого–Голея, поскольку численное дифференцирование усиливает шум и может приводить к выраженным флуктуациям.

В результате спектры первых производных позволяют лучше выделять пики, повышать разрешение перекрывающихся полос и снижать влияние базовой линии. Это делает их эффективным инструментом предварительной обработки в ИК-Фурье и других спектроскопических методах.

2.1.9.5 Деконволюция

В ряде случаев несколько узких полос накладываются друг на друга, формируя один широкий составной спектральный сигнал. В таких случаях деконволюция используется для определения количества и положения перекрывающихся полос, что позволяет повысить спектральное разрешение [110]. Процесс деконволюции сохраняет информацию о пиках, но изменяет их площади и формы. Основное преимущество деконволюции заключается в возможности получения новых функций, которые могут содержать важную информацию о составе образца.

Деконволюция применяется для анализа полос, ширина которых по своей природе превышает разрешение используемого прибора. Первым шагом является выбор участка спектра, содержащего интересующие полосы. К этой части спектра применяется обратное преобразование Фурье для получения результата, называемого кепстром. Полный процесс деконволюции показан на рисунке 2.10.

Кепстр по своей форме напоминает интерферограмму, но описывает не весь спектр, а только выбранный участок. Кепстры обладают рядом уникальных свойств.

Узкие инфракрасные полосы формируют кепстры с высокой амплитудой на «крыльях», тогда как широкие полосы дают кепстры с низкой амплитудой на этих участках. Основная идея деконволюции заключается в том, чтобы преобразовать кепстр широкой полосы так, чтобы он напоминал кепстр узкой полосы. Для этого амплитуда крыльев кепстра, полученного из широкой полосы, увеличивается путем умножения на показательную функцию. Затем модифицированный кепстр подвергается прямому преобразованию Фурье, что приводит к получению спектра с повышенным разрешением. Такой спектр содержит больше полос и/или более узкие полосы по сравнению с исходным спектром.

Подбор кривых решает ту же задачу, что и деконволюция, – определение положения и интенсивности нескольких перекрывающихся пиков, формирующих широкую спектральную особенность. Однако принцип решения отличается. Сначала исследуется интересующая широкая перекрывающаяся

область, и производится оценка количества пиков, их ширины, высоты, положения и формы. Для уточнения этой оценки могут использоваться спектр второй производной или результаты деконволюции.

После этого в программное обеспечение вводится первоначальная модель, включающая предположения о параметрах основных пиков. Затем алгоритм подбора методом наименьших квадратов изменяет и оптимизирует все параметры модели, чтобы минимизировать разницу между расчетным и экспериментальным спектрами. Подбор кривых – итеративный процесс, который иногда требует многократного запуска для достижения наилучшего соответствия.

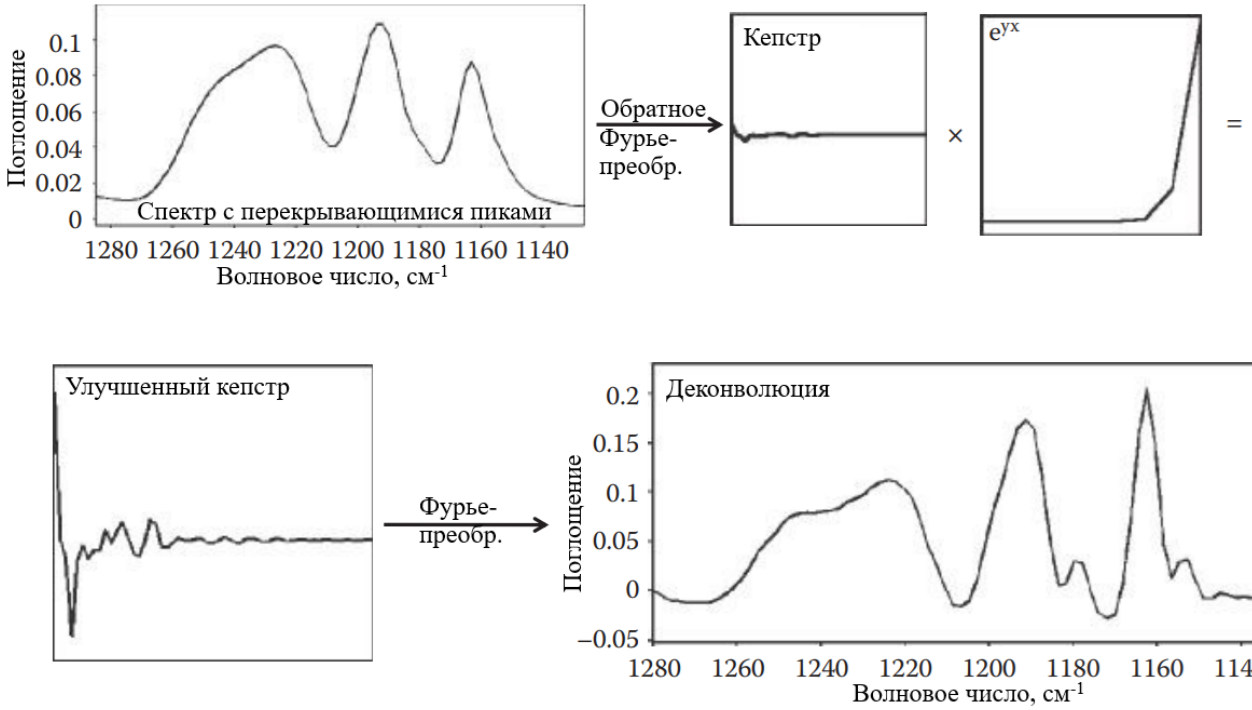


Рисунок 2.10 – Процесс деконволюции

Результатом процедуры является набор пиков с определёнными шириной, высотой, положением и формой, которые в совокупности должны воспроизводить исходный спектр с высокой точностью [111].

Метод деконволюции основан на предположении, что каждый спектральный пик можно описать определённой функцией формы – например, гауссовой, лоренцевой или их комбинацией (профиль Фойгта). На этой основе измеренный спектр представляется как сумма таких модельных пиков, параметры которых (положение, ширина и интенсивность) подбираются итеративно до достижения наилучшего совпадения с экспериментальными данными. Даже в тех случаях, когда отдельные полосы не различимы визуально, метод позволяет восстановить их наличие и оценить вклад каждого компонента.

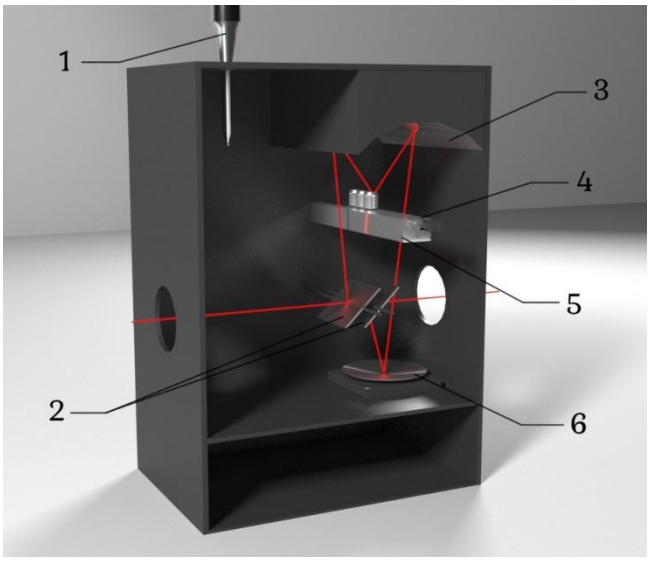
Деконволюция особенно полезна для разделения перекрывающихся полос, более точного определения интенсивностей и площадей пиков, а также выявления слабых или следовых компонентов, которые скрыты в исходном

спектре. При этом метод чувствителен к выбору числа и типа предполагаемых пиков – некорректные предположения могут приводить к искажённой интерпретации результатов. Существенную роль играет и предварительная обработка данных: коррекция базовой линии и сглаживание повышают устойчивость аппроксимации и снижают влияние шума.

В целом спектральная деконволюция позволяет существенно повысить разрешающую способность анализа и улучшить интерпретируемость сложных спектров, обеспечивая более точную качественную и количественную оценку состава образца.

2.2 Приставка диффузного отражения и разработка ячейки держателя углеводородных образцов

В рамках данной работы была разработана новая экспериментальная установка, которая может быть полезна при исследовании углеводородных веществ при низких температурах и атмосферном давлении с помощью метода диффузного отражения. Для проведения низкотемпературных исследований методом диффузного отражения при атмосферном давлении была в указанных условиях [112]. Основополагающей задачей было обеспечение возможности регулирования температуры образца (охлаждение и нагрев) в приставке диффузного отражения, которая представлена на рисунке 2.11.



1 – микрометрический винт; 2 – двухстороннее плоское зеркало; 3 – эллиптическое зеркало; 4 – выдвижной держатель образцов; 5 – направляющая; 6 – сферическое зеркало.

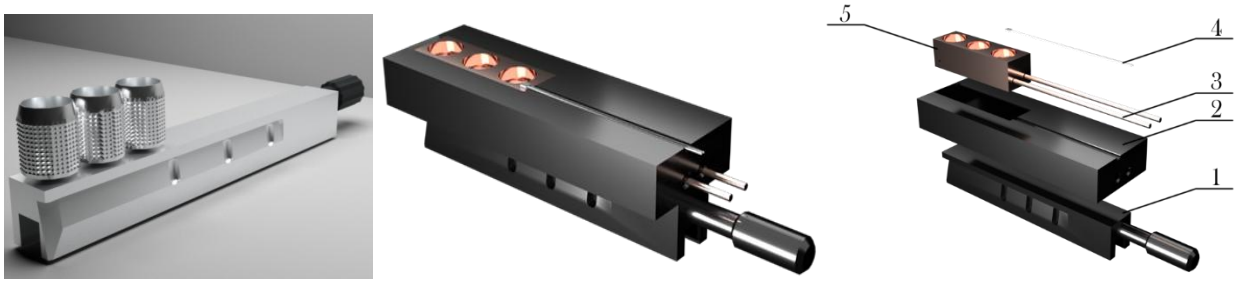
Рисунок 2.11 – Схематическое изображение приставки диффузного отражения [113]

Данная приставка и исследуемый образец размещаются в кюветном отделении спектрометра ФСМ 2203. Существенным параметром является достижение температур вплоть до 80 К. Метод диффузного отражения не требует сложной подготовки образца и позволяет работать с неровными или

шероховатыми неоднородными поверхностями и различными покрытиями, даже включая многие полимерные материалы. Существуют традиционные методы на пропускание излучения через тонкий слой материала и исследование поглощения, однако в случаях более толстых материалов необходим другой метод спектрального анализа, для этого и используется данный метод, которые может обеспечить получение любых видов образцов.

Главные компоненты этого приспособления состоят из зеркальной системы и выдвижного держателя образца, где размещаются испытуемые образцы, передвигающиеся путем перемещения направляющей вдоль горизонтальной оси. Микрометрический винт используется для изменения вертикального положения держателя образца и нахождения наибольшей интенсивности излучения. Излучение сперва проходит через входное отверстие и отражается от первой стороны плоского двухстороннего зеркала, затем направляется к эллиптическому зеркалу. Эллиптическое зеркало отражает луч на поверхность исследуемого образца, который расположен низкотемпературной ячейке. Далее данный луч отражается диффузным образом от поверхности образца и направляется к зеркалу в форме эллипса, отражается и направляется к сферическому зеркалу, затем к противоположной стороне ранее упомянутого двухстороннего плоского зеркала. После череды отражений от системы зеркал излучение поступает в детекторную камеру спектрометра ФСМ 2203.

Для обеспечения возможности работы при низких температурах была разработана низкотемпературная ячейка держателя образцов на основе стандартной модели [114]. Это связано с тем, что базовый держатель не предусматривает охлаждение и не предназначен для эксплуатации в условиях пониженных температур, тогда как модифицированная конструкция устраняет это ограничение. Стандартный и усовершенствованный варианты держателя показаны на рисунках 2.12 а), б) и в).



а) б) в)

1 – ручка держателя; 2 – теплоизолирующая крышка держателя; 3 – криогенная капиллярная система; 4 – датчик температуры (термопара); 5 – контейнер.

Рисунок 2.12 – Трехмерная модель выдвижного держателя – а) стандартный выдвижной держатель образцов, б) разработанный специализированный выдвижной держатель образцов в собранном виде, в) разработанный специализированный выдвижной держатель образцов в разобранном виде [115]

Разработанный держатель включает два основных материала – полилактид, который является разновидностью пластика с низкой теплопроводностью и высокой прочностью, и медь, являющийся очень активным теплопроводным металлом. Их выбор обусловлен различием теплопроводности: для меди она составляет 380–400 Вт/(м·К), тогда как для полилактида – 0,11–0,19 Вт/(м·К).

Для теплоизоляции ячейки использовался пластик полилактид, обладающий низкой теплопроводностью. Данный материал значительным образом снижает взаимодействие температуры внешней окружающей среды на медный стержень и, следовательно, исследуемые образцы внутри низкотемпературной ячейки.

Медь была использована в качестве материала для изготовления цилиндрических полостей, в которых размещаются образцы. Высокая теплопроводность меди способствует быстрому распределению температуры, формируемое криогенной капиллярной системой, по поверхности ячейки и образцам. Тот же инженерный подход был использован и для самих капилляров, по которым течет жидкий азот. Постоянная циркуляция жидкого азота по капиллярным трубкам охлаждает углеводородные образцы до низких температур, порядка 80 К. Благодаря плотному тепловому контакту между медными элементами (трубкой, стержнем и ячейками), а также высокой теплопроводности материала обеспечивается быстрое достижение заданной температуры.

Низкотемпературная термопара позволяет определять температуру образца. Термопара находится на поверхности ячейки и подключена к ПИД-регулятору LakeShore. Нагрев образцов реализуется прекращением подачи жидкого азота, что приводит к установлению теплового равновесия между системой и атмосферной вокруг. С помощью нагрева азота в сосуде Дьюара и образования тем самым избыточного давления, осуществляется циркуляция азота через капилляры. В результате жидкий азот выталкивается в криогенную капиллярную систему, тем самым охлаждая углеводородные образцы.

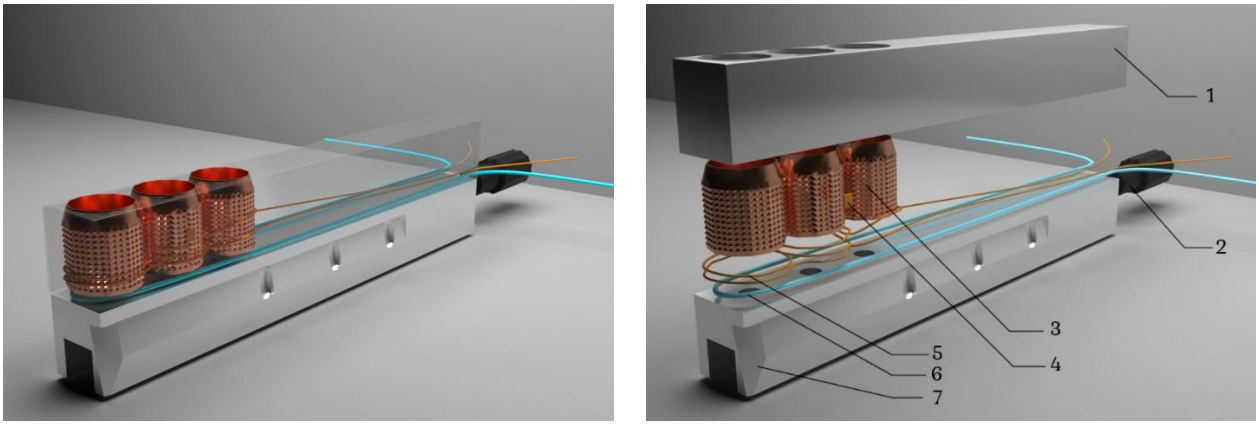
В предлагаемой установке результатом разработки является низкотемпературная измерительная ячейка приставки диффузного отражения для получения ИК-спектров поглощения веществ, позволяющая охлаждать исследуемый образец за счет капиллярной системы при атмосферном давлении.

Технический результат достигается тем, что ячейка приставки диффузного отражения оснащается капиллярной системой азотного охлаждения и датчиком контроля температуры, а отогрев образца осуществляется за счет теплопритока от окружающей нейтральной среды и регулировки мощности потока жидкого азота в процессе эксперимента. Низкотемпературная ячейка (держатель образцов), состоящая из основных частей в виде стержня с отверстиями под емкости для образцов, термодатчика для регистрации температуры, криогенной капиллярной системы и теплоизолирующей основы держателя, была разработана для приставки диффузного отражения серийного ИК-Фурье спектрометра ФСМ 2203 («Инфраспек», Россия, Санкт-Петербург). Закрепление держателя образцов с медной капиллярной системой происходил за счет пайки,

что обеспечивает высокую герметичность системы и устойчивость к перепадам температуры.

Стоит отметить, что кюветное отделение ИК-Фурье спектрометра заполняется газообразным азотом для создания нейтральной, инертной, ИК-неактивной среды, способствующей высокой интенсивности спектров и предотвращению нежелательной конденсации примесей воздуха, а также уменьшению их концентрации для более качественных спектральных снимков.

Более наглядный общий вид низкотемпературной измерительной ячейки приставки диффузного отражения (держателя образцов), позволяющей получать ИК-спектры в широком диапазоне температур (300 – 80) К с помощью ИК-Фурье спектрометра, показан на рисунках 2.13 а) и б).



а) б)

1 – теплоизолирующая крышка держателя; 2 – ручка держателя; 3 – контейнер; 4 – термодатчик (термопара); 5 – нагреватель; 6 – криогенная капиллярная система; 7 – теплоизолирующая основа держателя 97x10x11 мм.

Рисунок 2.13 – Низкотемпературная ячейка – а) держатель образцов в сборе, б) держатель образцов разобранный с выделением деталей [116]

Капиллярная криогенная система герметично соединена с одной стороны с медным держателем образцов, с другой стороны с сосудом Дьюара (с жидким азотом внутри), с которым соединен нагреватель мощностью 40 Вт. Контроль температуры осуществляется при помощи цифрового пропорционально-интегрально-дифференцирующего (ПИД) контроллера температуры «Lake Shore 325».

Отличие данной ячейки от аналогичных устройств заключается в следующих особенностях:

– В конструкции предусмотрена криогенная система охлаждения с точным температурным контролем, реализованным через ПИД-регулятор «Lake Shore 325».

– В отличие от близких по назначению систем, разработанная ячейка обеспечивает возможность последовательного измерения ИК-спектров трёх образцов в диапазоне температур от 300 К до 80 К при атмосферном давлении,

что делает устройство более универсальным и исключает необходимость дополнительной пробоподготовки между измерениями.

Предлагаемый криогенный измерительный модуль представляет собой специализированную установку для регистрации ИК-спектров поглощения методом диффузного отражения. Он работает при атмосферном давлении и обеспечивает контролируемый температурный диапазон от 80 К до 300 К, что позволяет исследовать термочувствительные материалы в широких условиях. Существенным преимуществом конструкции является сочетание криогенного температурного контроля и метода диффузного отражения, что расширяет возможности изучения фазовых переходов и термодинамических свойств веществ [117].

Таким образом, разработанная низкотемпературная измерительная ячейка для приставки диффузного отражения позволяет проводить исследования как твёрдых, так и жидких объёмных образцов в диапазоне 300–80 К при атмосферном давлении с минимальными требованиями к подготовке проб.

2.3 Криогенно-капиллярная система с низкотемпературной ячейкой и методика работы на ней

Установка криогенной капиллярной системы с низкотемпературной ячейкой имеет в своем арсенале сосуд Дьюара, предназначенного для подачи жидкого азота и охлаждения образцов до температуры 80 К при атмосферном давлении в низкотемпературной камере [118]. Общий вид установки представлен на рисунке 2.14.

Перед началом эксперимента необходимо убедиться в готовности системы к работе. В частности, должны быть выполнены следующие условия:

1) Сосуд Дьюара, подключенный к криогенной капиллярной системе, должен быть герметичен; обратный клапан – работоспособен, а показания манометра должны составлять не менее 41 кПа (6 psi).

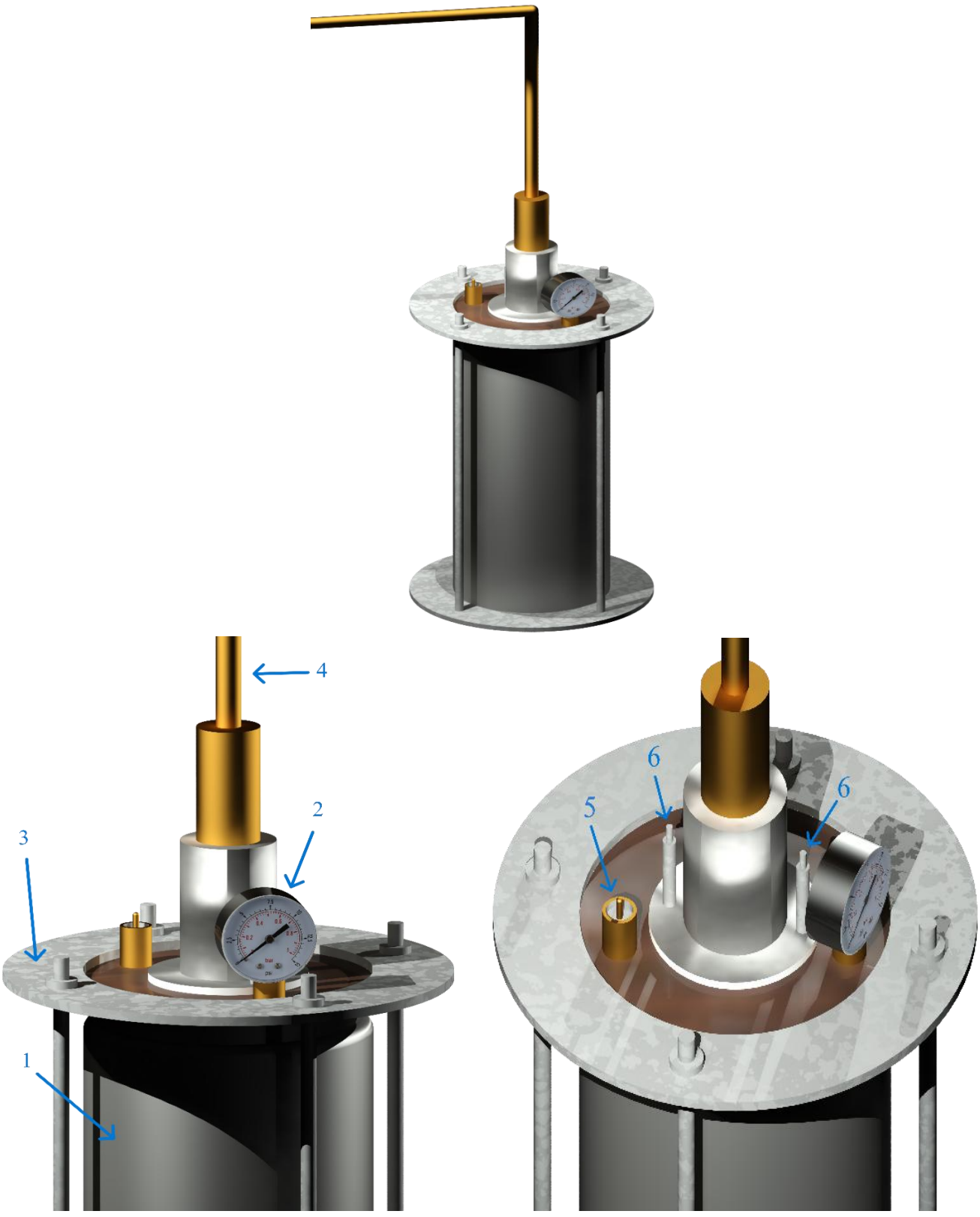
2) Напряжение, подаваемое на нагревательный элемент, должно обеспечивать нагрев жидкого азота внутри сосуда, что инициирует его циркуляцию по капиллярной системе за счет теплового расширения.

3) Должно быть исключено электрическое взаимодействие с другими металлическими частями установки во избежание короткого замыкания.

4) Термопара ПИД-регулятора LakeShore должна находиться в исправном рабочем состоянии.

5) Капилляры должны быть надежно покрыты теплоизоляционным материалом для минимизации теплопотерь при циркуляции азота.

В рамках работы была разработана не только криогенно-капиллярная установка с низкотемпературной ячейкой, но и методика измерений углеводородных материалов при низких температурах и атмосферном давлении, способствующие получению новых экспериментальных данных об их свойствах и поведении. Данный практический подход может быть использован для дальнейших исследований углеводородов, тем самым влияя на их применение в сфере теплоэнергетики.



1 – сосуд Дьюара (термос); 2 – манометра; 3 – система крепления; 4 – медный капилляр, покрытый теплоизоляционным покрытием; 5 – обратный клапан, для предотвращения превышения давления внутри колбы; 6 – электрические контакты для создания электрического соединения и подачи напряжения от нагревателя.

Рисунок 2.14 – Криогенная капиллярная система и сосуд Дьюара (термос)

Для хранения жидкого азота, температура кипения которого составляет 77 К (−196 °C), был использован сосуд Дьюара. Этого температурного уровня достаточно для охлаждения углеводородных образцов до порядка 80 К. Жидкий азот широко используется благодаря своей доступности, относительно низкой стоимости и простоте обращения. Дополнительным преимуществом является его химическая инертность, что особенно важно при проведении точных низкотемпературных измерений, где необходимо минимизировать возможное взаимодействие охлаждающей среды с исследуемыми веществами.

2.4 Устройство газификатора и принцип его работы

Специальное устройство азотной продувки в кювете спектрометра используется для обеспечения чистоты и стабильности эксперимента. Структура устройства представлена на рисунке 2.15. Образование инея или осаждение примесей воздуха на поверхности образцов непозволительно, поэтому необходимо создать такую среду, которая была бы инертной в ИК-диапазоне и одновременно предотвращала нежелательные осаждения. Для данных целей газообразный азот идеально подходит при исследовании в таких условиях. Кроме того, такая среда снижает влияние атмосферных компонентов и обеспечивает ИК-неактивные условия измерений, повышая воспроизводимость экспериментальных данных.

Следующим шагом методики эксперимента является подготовка вышеупомянутой системы продувки – газификатора, который включает обеспечение герметичности самого газификатора, заливка азота в сосуд газификатора, соединение его с кюветным отсеком спектрометра резиновым шлангом для обеспечения приставки диффузного отражения, внутри которой будет проходить ИК-излучение, инертной ИК-неактивной средой, что, кроме того, позволяет избежать осаждения паров воды на образцах при охлаждении. Данная установка предназначена для имитации атмосферного давления, но без участия воздуха, с одновременным исключением из него компонентов, которые могут быть активны в инфракрасной зоне, что препятствует качественному измерению.

Подготовка газификатора состоит из следующих этапов:

1 – Убедиться, что сосуд Дьюара газификатора пуст и готов к заполнению азотом, следя за тем, чтобы стрелка манометра (измерителя давления) показывала ноль, и только после этого открыть крышку сосуда.

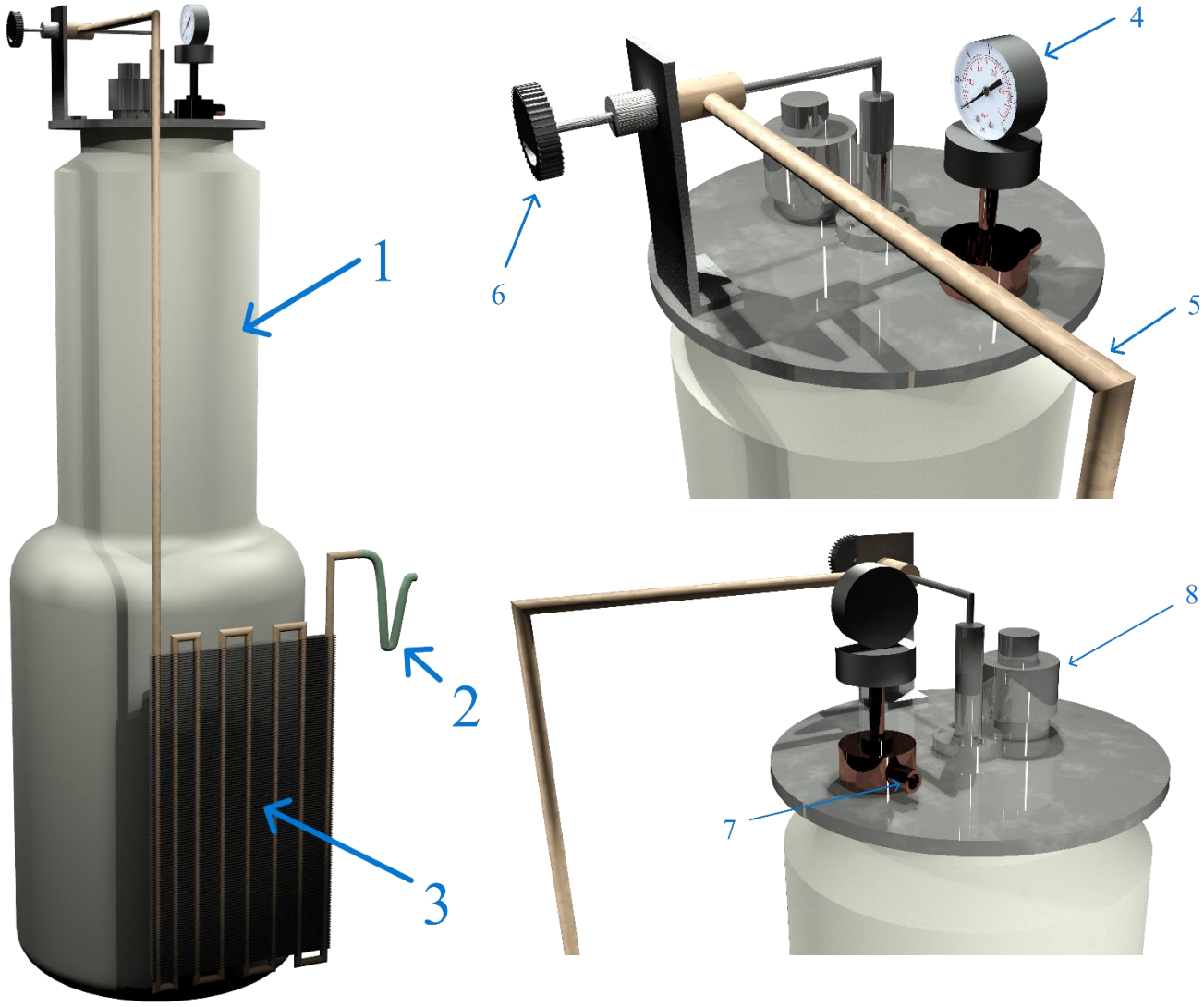
2 – Шланг должен быть надежно прикреплен к обоим выходам и не иметь отверстий, чтобы избежать утечек.

3 – Проверить все радиаторы на отсутствие инея, чтобы обеспечить качественный поток газообразного азота.

4 – Когда газификатор будет готов к заполнению, начать осторожно заливать азот в его сосуд из другого сосуда Дьюара.

5 – Плотно закрыть крышку сосуда и убедиться, что его манометр показывает некоторое дополнительное давление.

6 – Проверить выход шланга на беспрепятственный поток азота.



1 – сосуд предназначен для хранения азота, поскольку он также является сосудом Дьюара; 2 – шланг, подключенный к спектрометру, для обеспечения приставки диффузного отражения азотной инертной ИК-неактивной средой; 3 – радиаторы, которые предназначены для отведения холода и избегания образования инея по всей поверхности капилляров, тем самым помогая обеспечивать среду кюветного отделения спектрометра азотом только в газообразном состоянии; 4 – манометр, показывающий избыточное давление внутри сосуда, и помогающий рассчитать приблизительное время истощения азота; 5 – азотный капилляр; 6 – клапан (кран) для регулирования потока азота; 7 – обратный клапан; 8 – крышка для предотвращения утечки азота.

Рисунок 2.15 – Газификатор, генерирующий азот для инертной ИК-неактивной среды

2.5 Детали и ход эксперимента. Температурный ПИД-контроллер

При остановке циркуляции жидкого азота температура углеводородных образцов повышается, при возобновлении циркуляции – понижается. Для корректной интерпретации спектральных данных необходимо точно контролировать температуру образца во время измерений. Для определения температуры используется термопара типа E (хромель–константан), которую

можно подключить к ПИД-регулятору криогенной температуры LakeShore Model 325, представленному на рисунке 2.16.



Рисунок 2.16 – Стандартный интерфейс ПИД-регулятора криогенной температуры LakeShore Model 325

В интерфейсе контроллера можно задать начальную температуру, температуру помещения, тип термопары, выход (A или B) контакта термопары и т.д.

Контроллер обеспечивает два отдельных контура ПИД-регулирования. Алгоритм ПИД определяет выходной сигнал управления, учитывая заданное значение температуры и обратную связь от датчика управления. Благодаря широким параметрам настройки он совместим с большинством криогенных систем охлаждения и многими небольшими высокотемпературными печами. Высокоразрешающий аналого-цифровой преобразователь (АЦП) обеспечивает плавный выходной сигнал управления. Пользователи могут вручную устанавливать значения ПИД или использовать функцию автонастройки для автоматической настройки процесса.

Эксперимент по низкотемпературной ИК-спектроскопии углеводородных образцов начинается после подключения криогенной капиллярной системы к разработанному низкотемпературному модулю, находящемуся внутри приставки диффузного отражения и ИК-Фурье-спектрометра «ФСМ 2203». По мере снижения температуры углеводородного вещества снимаются спектры при каждых нескольких определенных температурах. После достижения минимальной температуры образцов (80 К), регистрируются инфракрасные спектры Фурье-преобразования и начинается процесс нагрева путем остановки потока азота и наступления термодинамического равновесия, далее регистрируются спектры образцов уже при нагреве. Получение спектров осуществляется использованием программного обеспечения FSpec, а обработка, анализ и улучшение качества – в программе Origin.

После подтверждения готовности всех необходимых установок и приборов, начинается эксперимент по изучению ИК-спектров исследуемых веществ

(углеводородных соединений) при низкой температуре (80 К) и атмосферном давлении.

Ход эксперимента состоит из следующих этапов:

Этап 1. Подготовка экспериментальной системы.

Газификатор и криогенная капиллярная система заполняются азотом с последующей проверкой герметичности всех соединений. Сначала выполняется сборка системы. Азотный газификатор подключается к входу кюветного отсека спектрометра с помощью резинового шланга, через который подаётся инертная среда. Криогенная капиллярная система соединяется с ПИД-регулятором температуры LakeShore 325 и термопарой типа E (хромель–константан), а также с нагревательным элементом через контактные зажимы. Нагреватель используется для создания дополнительного давления в сосуде Дьюара, что усиливает циркуляцию жидкого азота по капиллярам.

Этап 2. Формирование инертной атмосферы в кюветном отсеке

Кюветный отсек Фурье-спектрометра заполняется газообразным азотом через входной канал и дополнительно изолируется полипропиленовой и полиэтиленовой плёнками. Это позволяет создать стабильную ИК-неактивную азотную среду, необходимую для получения качественных спектров. При этом оставляется небольшой технологический зазор для перемещения микрометрического винта и работы выдвижного держателя образцов. Благодаря близкой молекулярной массе азота и воздуха поддержание такой атмосферы не вызывает существенных технических сложностей.

Этап 3. Подготовка образцов

В первую ячейку держателя помещается измельчённый KBr, спектр которого используется в качестве фонового для последующего вычитания атмосферных и инструментальных вкладов. Во вторую и третью ячейки загружаются исследуемые образцы. После этого держатель устанавливается в приставку диффузного отражения.

Этап 4. Настройка оптического положения

Для каждой ячейки подбирается положение максимального сигнала ИК-излучения путём регулировки вертикального микрометрического винта. После достижения оптимального положения настройка фиксируется. Регистрация спектров выполняется в программном обеспечении FSpec, а затем последующая обработка – в Origin.

Этап 5. Регистрация спектров при изменении температуры

Спектры регистрируются в диапазоне температур от комнатной (290–300 K) до температуры жидкого азота (~80 K). Температура контролируется ПИД-регулятором в режиме реального времени. На этапе охлаждения нагреватель используется для увеличения давления в системе и ускорения потока азота через капилляры. После достижения 80 K нагреватель отключается, поток азота уменьшается, и система выходит на тепловое равновесие. Далее при постепенном нагреве образца дополнительно фиксируются спектры в заданных температурных точках.

Этап 6. Завершение эксперимента и очистка системы.

После получения полного набора спектров держатель образцов извлекается, электрические соединения с сосудом Дьюара и термопарой отключаются. Кюветный отсек продувается азотом для удаления возможных остаточных паров углеводородов, что позволяет очистить внутренние элементы приставки диффузного отражения и спектрометра ФСМ2203.

Полученные спектры подлежат дальнейшему анализу и оформлению в виде результатов.

2.6 Методы предварительной обработки данных

Получение спектра в практических условиях часто подвержено экологическим и инструментальным отклонениям, которые вносят шум и помехи [119, 120]. Традиционные хемометрические методы требуют этапов предварительной обработки, таких как удаление шума, для улучшения отношения сигнал/шум. В данном исследовании для демонстрации возможности разработанной криогенной измерительной системы, была оценена ее производительность путем регистрации и анализа ИК-спектров образцов углеводородов (керосин, метанол, этанол) при температурах от 80 К до 100 К. Программное обеспечение OriginPro использовалось для предварительной обработки спектральных данных, которая включала нормализацию интенсивности спектров (коррекция базовой линии и нормализация площади), сглаживание (фильтр Савицкого–Голея) и анализ диапазона полос поглощения. Таким образом, зарегистрированные ИК-спектры углеводородных соединений обрабатывались с помощью OriginPro для обеспечения точности и сопоставимости при всех температурных условиях. Были выполнены следующие этапы предварительной обработки:

- Коррекция базовой линии: для устранения фонового дрейфа и эффектов рассеяния, вызванных оптикой прибора и шероховатостью поверхности образца, использовался алгоритм полиномиальной аппроксимации (порядков 3–5);
- Нормализация: спектры были нормализованы по единичной площади под кривой (нормализация площади), что позволило сравнить относительные интенсивности полос и минимизировать влияние количества образца или морфологии поверхности;
- Сглаживание: для снижения высокочастотного шума без искажения формы пиков был применен фильтр Савицкого-Голея с размером окна 11 точек и полиномом второго порядка.

2.7 Методология эксперимента

Спектры регистрировались каждые 5 градусов при нагревании от 80 до 100 К. На каждом этапе температура поддерживалась постоянной в течение 1–2 минут для обеспечения теплового равновесия. Время получения спектрального изображения составляло приблизительно 30 секунд на каждое сканирование, результаты трёхкратного повторения усреднялись для каждого условия. Расход жидкого азота составлял около 0,5 л/ч при активном охлаждении. Нагрев

осуществлялся пассивно, путем отключения нагрева азота, остановки его циркуляции и установления термодинамического равновесия с комнатой.

2.8 Исследуемые вещества

В качестве исследуемых углеводородов использовались керосин (марки «Держава» с максимальным содержанием серы не более 1,4% по ГОСТ 18499-73 (технический керосин), метанол («Honeywell», чистота ≥ 99,2%) и этанол (чистота ≥ 99,9%, осушенный, «SeccoSolv», Дармштадт, Германия). Перед измерениями все образцы фильтровали, герметично закрывали и хранили в жидком виде при температуре 4–5 °C для предотвращения испарения и загрязнения.

Подготовка исследуемого образца (этанол, керосин, метанол) включает всего несколько этапов: открытие герметично закрытого сосуда, набор 1 мл жидкости одноразовым шприцем, помещение её во вторую и третью ячейки (по 0,5 мл в каждую) и установка держателя в приставку диффузного отражения. Одноразовый шприц используется для отбора равных доз образцов для каждого эксперимента.

Образцы помещаются в ячейки, которые уже расположены в ИК-неактивную инертную среду, заполненную азотом с помощью газификатора, для обеспечения чистоты образца.

2.9 Применение установки в сфере теплоэнергетики

Замысел настоящей работы сформировался на основе стремления получить новые ИК-спектрометрические сведения о поведении и свойствах углеводородов при низких температурах и атмосферном давлении, что представляет собой практическую ценность для топливных систем теплоэнергетики, для которого было необходимо разработать установку, работающую при таких условиях [121]. Данный метод может быть использован для экспресс-идентификации компонентов топлива и других углеводородных соединений, входящих в его состав, а также для определения общей температуры замерзания топлива. При этом отсутствует необходимость применения вакуумных методов, требующих значительного времени для создания и стабилизации вакуума с целью обеспечения чистоты экспериментального анализа.

Разработанная установка имеет широкий спектр потенциальных применений и позволяет:

– проводить экспериментальное исследование поведения углеводородных топлив при температурах вплоть до 80 K, получая данные о структурной стабильности и энергетических характеристиках в условиях, приближённых к реальной эксплуатации теплоэнергетических объектов;

– использовать полученные результаты для оптимизации состава топлив и режимов их хранения в системах криогенного накопления и транспортировки на тепловых электростанциях и в автономных энергетических установках, снижая риск отказов оборудования и неполного сгорания;

– формировать базы данных низкотемпературных свойств топлив, применяемые при разработке нормативной и технической документации для энергетических предприятий, работающих в условиях холодного климата;

– поддерживать внедрение новых технических решений в отрасли, создавая основу для разработки энергоэффективных топливных композиций и расширения эксплуатационного диапазона углеводородных систем на базе экспериментальных и теоретических результатов.

Работа соответствует современным мировым направлениям исследований углеводородов методами ИК-спектроскопии при низких температурах [122–125], при этом представляет собой оригинальное техническое решение, подтверждённое рядом опубликованных работ. Основные ограничения вакуумных систем связаны с их высокой стоимостью, а также необходимостью применения жидкого гелия или мощных вакуумных установок, требующих значительного времени для выхода на рабочие режимы и поддержания вакуума.

Преимуществами предложенной разработки являются сравнительно низкая стоимость, использование жидкого азота в качестве охлаждающего агента, более простая конструкция и возможность проведения экспериментов при атмосферном давлении. Это особенно важно при исследовании летучих топлив, поскольку позволяет снизить их испарение, характерное для вакуумных условий.

Наличие патентов Республики Казахстан открывает возможности как для лицензирования технологии сторонним организациям, так и для организации собственного мелкосерийного производства с целью оснащения научных и исследовательских лабораторий. Разработанная установка также может быть использована для выполнения контрактных исследований для нефтегазовых компаний (например, KazMunayGas) с целью анализа топлив и углеводородных смесей в условиях, приближенных к реальным условиям эксплуатации.

2.10 Выводы по второй главе

Даны детализированные процедуры получения FTIR-спектров высокого разрешения, а также способы их обработки, в частности: описание ИК-спектроскопии и метода диффузного отражения с необходимыми математическими формулами; описание методов обработки спектров, таких как коррекция базовой линии, аподизация, деконволюция, сглаживание, вычисление производных, спектральное вычитание, с целью снижения шума и повышения точности.

Рассмотрена модифицированная криогенная капиллярная система с разработанной низкотемпературной ячейкой, интегрированная в приставку диффузного отражения Фурье-спектрометра ФСМ2203. Разработанная установка обеспечивает охлаждение углеводородных образцов при атмосферном давлении в инертной ИК-неактивной среде и позволяет получать качественные спектры в среднем ИК-диапазоне (400–4000 $см^{-1}$).

Подробно описаны конструкция и принцип функционирования системы охлаждения образцов до ~80 К, её интеграция со спектрометром и газификатором, обеспечивающим ИК-неактивную атмосферу в кюветном

отсеке. Охарактеризованы их основные функции и эксплуатационные особенности, а также технологические ограничения и требования к обеспечению стабильности параметров эксперимента. Показано, что установка может быть использована для исследования ИК-спектров при низких температурах и атмосферном давлении, а также имеет практическую ценность в качестве доказательства технологической реализуемости подобных экспериментов, что ранее было затруднено в связи со сложностью таких конструкций. Такая установка может служить исходной базой и прототипной платформой для дальнейшей разработки более точного и технологически совершенного криоспектроскопического оборудования.

Описаны методика эксперимента, алгоритм измерений и обработка данных, включая используемые образцы (этанол, керосин, метанол), условия их подготовки и последовательность экспериментальных процедур.

3 Результаты исследований на разработанной криоустановке и сравнение с результатами других авторов на примере углеводородов

3.1 Результаты регистрации спектров этанола

С использованием разработанной криоустановки были зарегистрированы ИК-спектры этанола в диапазоне волновых чисел от 2700 до 4000 $см^{-1}$ при атмосферном давлении в интервале температур 93–200 К [126]. На рисунке 3.1 представлено семейство полученных спектров и их температурная эволюция. Абсцисса соответствует значениям волнового числа (W, $см^{-1}$), ордината – безразмерному значению конечной интенсивности излучения, относительно входящего луча (I, %).

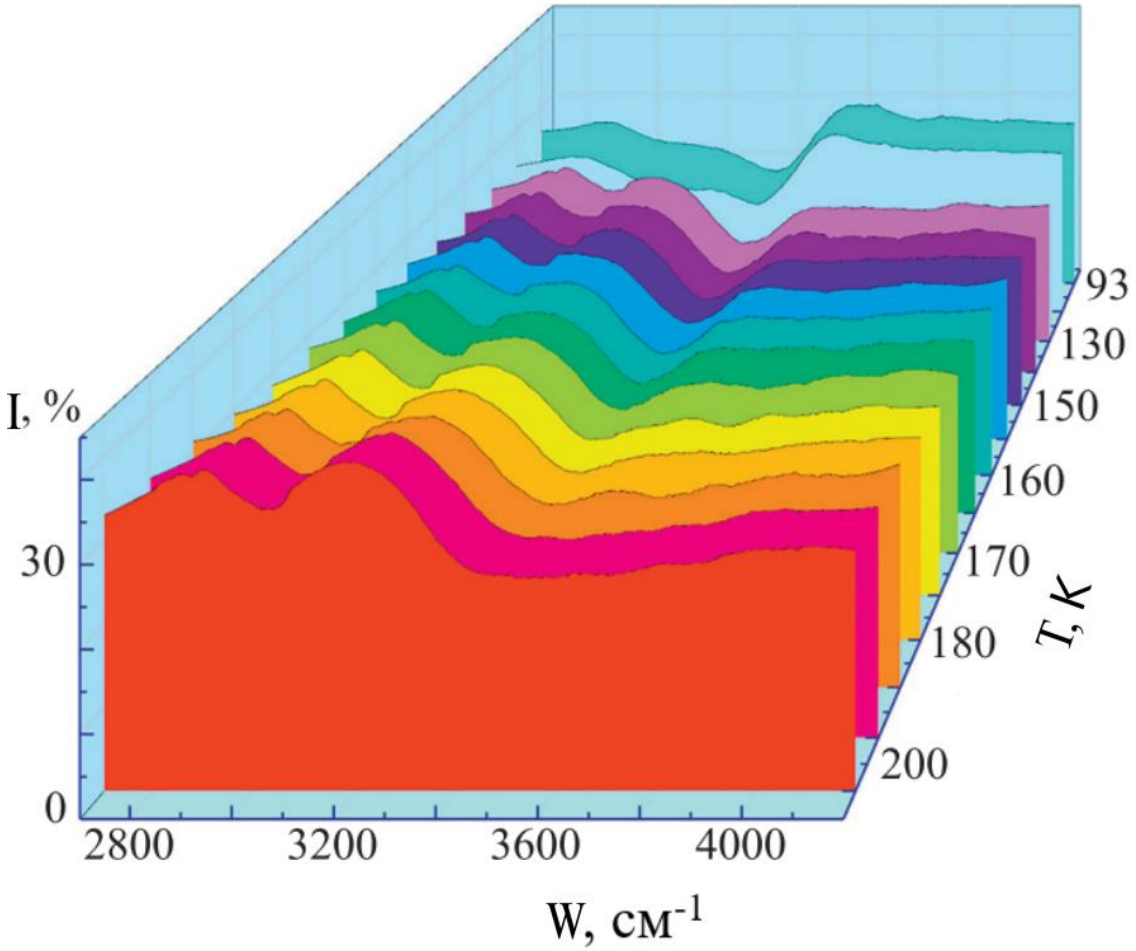


Рисунок 3.1 – Семейство ИК-спектров этанола в диапазоне температур 93–200 К

На рисунке 3.1 показано семейство ИК-спектров, которые были получены для этанола. Образец был помещен в измерительную ячейку разработанного низкотемпературного модуля при комнатной температуре, затем охлаждался с помощью криогенной капиллярной системы до 93 К. Далее проводился нагрев этанола от 93 К до комнатной температуры с параллельной регистрацией спектров. В реальности были получены данные вплоть до 300 К, однако интервал

между 200 и 300 К был исключен из рассмотрения ввиду отсутствия признаков выраженных изменений, обусловленных структурно-фазовым состоянием. Рабочий объем приставки диффузного отражения, в которой находилась низкотемпературная ячейка с образцами, непрерывно продувался газообразным азотом. Такая среда способствовала формированию инертной среды и предотвращения попадания посторонних примесей в область образца.

На семействе спектров рисунка 3.1 можно видеть температурно-зависимые изменения пика поглощения O-H вблизи 3600 $см^{-1}$, при 93 и 130 К. Наблюдается отчетливая полоса поглощения, однако ее интенсивность постепенно уменьшается и полностью исчезает при 200 К. Эта особенность указывает на то, что после охлаждения из жидкой фазы до 80 К образец не был полностью кристаллизован и, вероятно, содержал области структурного беспорядка. Даже в условиях относительно медленного охлаждения некоторые области вещества могут оказаться запертыми в метастабильных конфигурациях, препятствуя формированию полностью упорядоченной сети водородных связей. Эти неупорядоченные среды приводят к образованию слабо связанных водородными связями групп O–H, ответственных за высокочастотную полосу вблизи 3600 $см^{-1}$ [127]. Эта полоса соответствует метастабильной популяции слабо связанных водородными связями осцилляторов O–H, что характерно для «замороженного» беспорядка и подавляется по мере эволюции системы в сторону упорядоченной структуры водородных связей. При последующем нагреве молекулярная подвижность увеличивается, что позволяет осуществлять структурную перестройку и кристаллизацию, в то время как пик при 3200 $см^{-1}$, соответствующий группам с сильными водородными связями, возрастает и становится доминирующим [128]. По мере того, как молекулы занимают энергетически выгодные положения в кристаллической решетке, количество слабо связанных водородными связями групп O–H уменьшается, и соответствующая спектральная особенность исчезает. Спектр стабилизируется вблизи 150 К и впоследствии сопоставляется с данными, полученными методом PVD.

На рисунке 3.2 показаны ИК-спектры этанола (чистота ≥ 99,9%), полученные при помощи предлагаемого держателя образцов при температуре 150 К и атмосферном давлении (предлагаемая ячейка – зеленая линия), а также различие со спектром, полученным методом газофазного осаждения в вакууме (PVD – красная линия). Также на данном рисунке выделены области, соответствующие O-H и C-H колебаниям. Наличие всех характеристических пиков волновых чисел в выделенных областях говорит о том, что разработанный держатель образцов полностью работоспособен и позволяет получать ИК-спектры углеводородных топлив при низких температурах и атмосферном давлении [129].

В эксперименте с разработанной низкотемпературной ячейкой наблюдается гипсохромный сдвиг при 150 К относительно эксперимента в вакууме. Это обусловлено способом получения твердого образца, поскольку вакуумный образец получен методом PVD, а атмосферный – охлаждением жидкого этанола.

Несмотря на смещение наблюдаются пики в полосах поглощения от 2850 до 3000 $см^{-1}$ и от 2950 до 3050 $см^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям связи C–H этанола в экспериментах с PVD и с ячейкой соответственно, и от 3150 до 3400 $см^{-1}$ и от 3350 до 3400 $см^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям связи O–H в экспериментах с PVD и ячейкой соответственно.

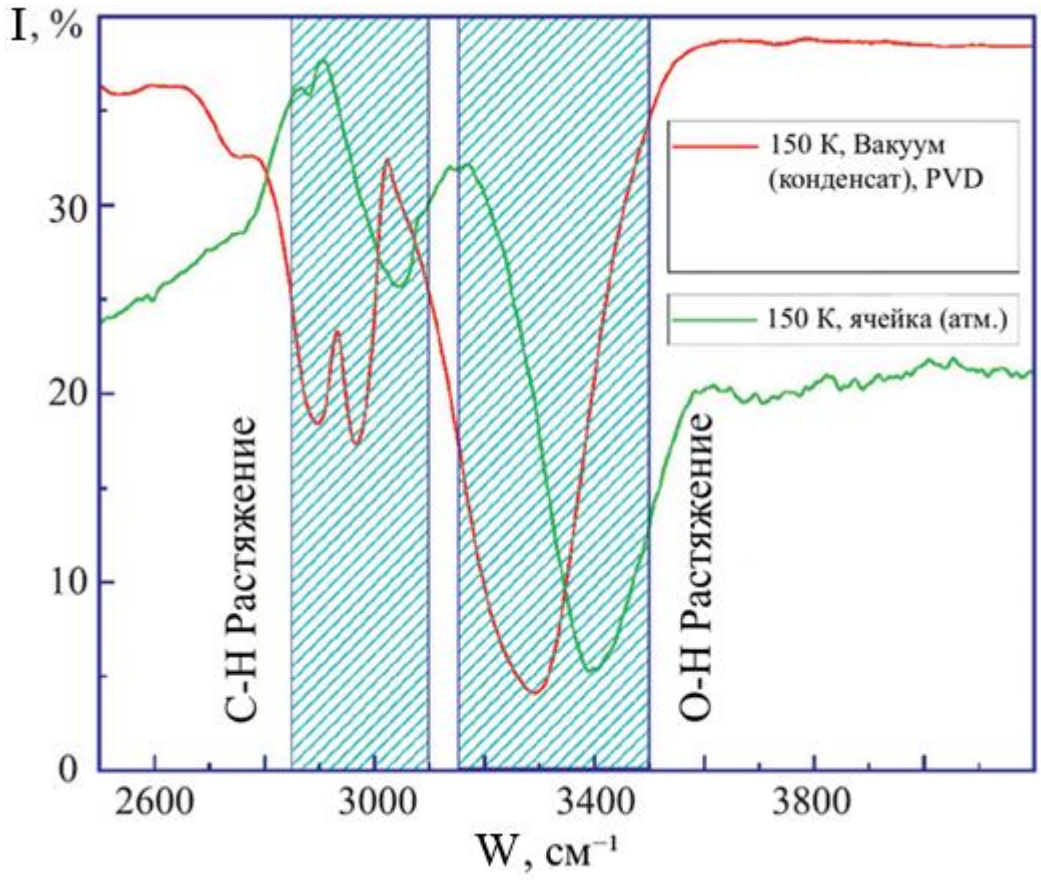


Рисунок 3.2 – ИК-спектры этанола из двух экспериментов

В таблице 3.1 представлено сравнение полуширины характеристических полос поглощения функциональных групп этанола C_2H_5OH, в частности, валентных колебаний C–H и O–H, результатов данного исследования с данными других ученых. Результаты данного исследования приведены с рассчитанной погрешностью.

В ИК-спектре этанола с преобразованием Фурье, как показано в таблице 3.1, наблюдается несколько характерных полуширин полос поглощения. Наиболее заметной является валентное колебание связи O–H, которое проявляется в виде широкой, интенсивной полосы 3350–3400 $см^{-1}$ с центром в 3375 $см^{-1}$. Ширина этой полосы объясняется обширными водородными связями между молекулами этанола, что приводит к образованию различных условий связи O–H и уширению пика. Интенсивность этой полосы напрямую отражает наличие гидроксильных групп и их водородно-связанной сети.

Согласно данным, представленным в таблице 3.1, результаты экспериментов данного исследования, проведённых при атмосферном давлении,

несколько отличаются от результатов экспериментов, выполненных в условиях вакуума. Диапазоны полос поглощения функциональных групп этанола имеют несколько более суженный характер, а также демонстрируют небольшие сдвиги относительно спектров, полученных в вакуумных экспериментах.

Таблица 3.1 – Сравнение результатов спектров этанола

№	Работы	Диапазон температур	Условие	Полуширина полосы С-Н растяжения, $см^{-1}$	Полуширина полосы О-Н растяжения, $см^{-1}$
1.	Terwisscha van Scheltinga J., et al (2018) [130]	Низкая (15-150 К)	Вакуум	2900	3250
2.	Reggie L. Hudson (2017) [131]	Низкая (10-155 К)	Вакуум	2978	3277
3.	P. Golub, et al (2013), [132]	Низкая (40-180 К)	Вакуум	2900	3250
4.	Наши результаты	Низкая (80-100 К)	Атмосферное давление	3000±1	3375±1

Наблюдаемые сужения и сдвиги обусловлены различиями в способе охлаждения этанола и механизме его кристаллизации. При атмосферном давлении охлаждение происходит из жидкой фазы с последующим постепенным переходом вещества в твёрдое состояние. В вакуумных же экспериментах, включающих осаждение паров вещества на предварительно охлаждённую подложку, пребывание образца углеводорода в жидкой фазе практически невозможно, поскольку вещество осаждается на подложку уже в виде аморфной или кристаллической структуры.

Таким образом, полученные спектры углеводородных образцов при атмосферном давлении позволяют лучше понять особенности поведения молекул топлив при низких температурах, что важно для будущих исследований топлив и эксплуатации при холодных условиях некоторых регионов планеты. Ранее такие данные было сложно получить и подтвердить экспериментально из-за отсутствия технологий регистрации ИК-спектров углеводородов при низких температурах в условиях атмосферного давления.

Полученные данные демонстрируют высокую воспроизводимость. Полуширина спектральных полос этанола в криогенном диапазоне 80–100 К хорошо согласуется с литературными данными, полученными в условиях низкотемпературного вакуума. Относительные отклонения между экспериментально полученными и эталонными значениями не превышают 4% (2,53% для С–Н и 3,56% для О–Н), что свидетельствует о высокой воспроизводимости параметров полос даже при различии условий проведения эксперимента (атмосферное давление и вакуум). Наблюдаемые особенности спектров отражают вклад спиртовых и углеводородных фрагментов молекулы этанола, проявляющих характерное динамическое поведение в ИК-диапазоне.

Совпадение положения и формы полос подтверждает надёжность используемой установки и корректность методики измерений.

Сравнение полученных результатов с данными вакуумных экспериментов проводилось по двум основным причинам. Во-первых, для выявления возможных различий в положении и форме полос функциональных групп углеводородов, а также для оценки влияния атмосферного давления на их спектральные характеристики. Во-вторых, это обусловлено ограниченным числом работ и недостатком данных о низкотемпературных ИК-спектрах углеводородов, полученных именно при атмосферном давлении.

Согласно таблице 3.1 и рисунку 3.2, этанол проявляет валентные колебания связи C–H, связанные с метильной (–CH_3) и метиленовой (–CH_2–) группами. Они проявляются в виде острых пиков средней интенсивности между 2950 и 3050 $см^{-1}$. Резкость и узость этих полос указывают на чётко определённое окружение связей C–H, типичное для насыщенных углеводородов.

Деформационные моды групп C–H в совокупности образуют чёткий спектральный «отпечаток пальца» этанола, позволяющий провести однозначную идентификацию данного вещества в случае многокомпонентной смеси. Как видно из сравнения с результатами других авторов, экспериментальные данные текущего исследования имеют хорошую воспроизводимость, так как у них также наблюдаются C-H колебания в указанных диапазонах при относительно близких низких температурах, однако их данные были получены при вакууме. Работоспособность криогенно-капиллярной установки с разработанной низкотемпературной ячейкой и новой методики эксперимента доказывается на основе данной воспроизводимости, так как эксперименты при вакууме зачастую являются сверхточными в плане получения данных благодаря высокой интенсивности сигнала и низкому уровню шума.

3.2 Характеристические пики керосина и сравнение с результатами других авторов

На рисунке 3.3 приведены ИК-спектры керосина при низких температурах, а также в процессе кристаллизации. На спектре, представленном на рисунке 3.3, наблюдаются характерные полосы поглощения функциональных групп керосина, включая валентные и деформационные колебания связей C–H. Также отмечается тенденция к смещению полосы валентных колебаний C–H вблизи области фазового перехода (кристаллизации), после достижения которого и при дальнейшем охлаждении очевидно различие в волновых числах при растяжении вышеупомянутой связи в молекуле керосина, то есть гипсохромный сдвиг [133].

Как видно из рисунка 3.3, можно заметить выраженный сдвиг вблизи 3200-3500 $см^{-1}$, называемый гипсохромным. Наблюдаемый сдвиг полосы 3200–3500 $см^{-1}$ в сторону более низких волновых чисел около ~226 К, связанный с частичной кристаллизацией керосина, согласуется с температурно-зависимыми изменениями молекулярной связи и межмолекулярных взаимодействий во время фазовых переходов в конденсированных материалах. Когда материал переходит из менее упорядоченного (стеклообразного или аморфного) состояния в

упорядоченную кристаллическую решетку, колебательные моды могут испытывать красное (батохромное) смещение в сторону низкой энергии, поскольку усиленная связь между соседними молекулами в твердой фазе эффективно снижает частоту колебаний коллективных движений по сравнению с более изолированными конфигурациями при более низких температурах. Аналогичные эффекты были отмечены в низкотемпературных ИК-спектроскопических исследованиях, где упорядочение решетки или фазовые переходы вызывают сдвиги частот колебаний из-за изменений локального окружения осцилляторов (например, изменения положения полос, связанные со структурным упорядочением, наблюдаемые в низкотемпературной ИК-спектроскопии органических твердых тел и других конденсированных систем). Таким образом, это температурно-зависимое красное смещение отражает усиление межмолекулярной связи и структурную реорганизацию, происходящие в начале кристаллизации керосина при криогенном охлаждении [134].

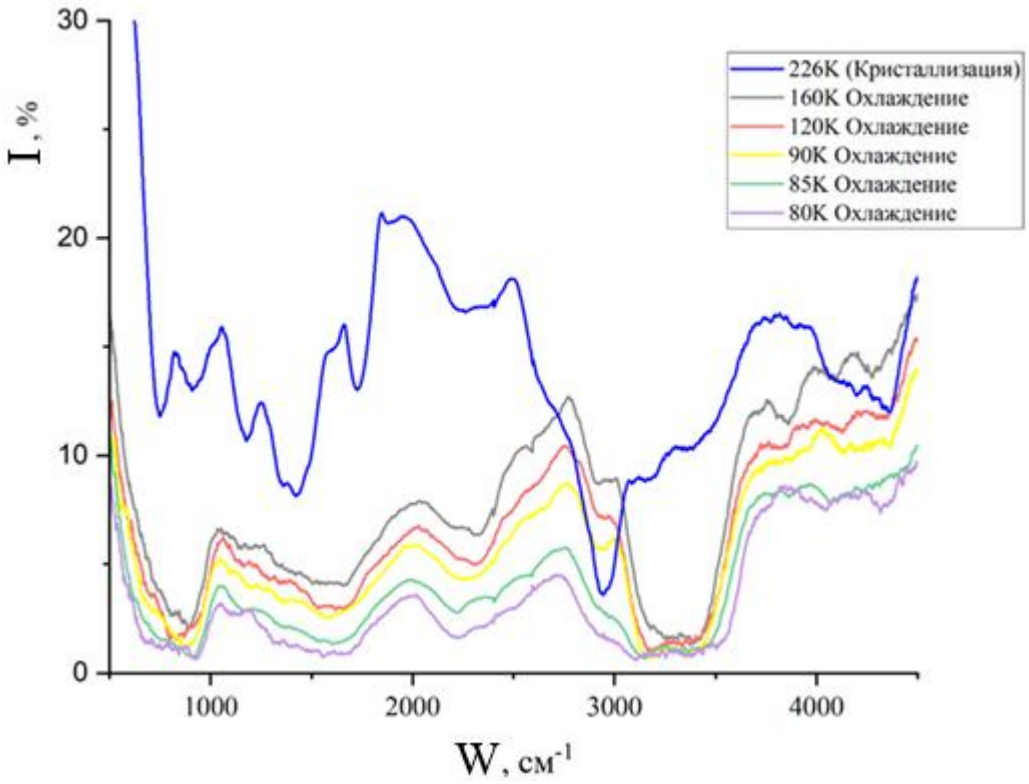


Рисунок 3.3 – Спектры керосина при охлаждении от комнатной температуры (показано только несколько температур)

На рисунке 3.4 приведены спектры керосина, полученные в работе [135], демонстрирующие схожие характеристические пики при тех же волновых числах, что и на рисунке 3.3, спектры которого были получены с использованием низкотемпературной ячейки. Сравнение результатов с данным графиком проводится относительно наличия характеристических пиков идентичных функциональных групп в обоих экспериментах и их расположения вдоль оси волновых чисел, и не связано с воздействием ультразвукового облучения, кроме

того, как видно из графика, данное облучение никак не способствовало изменению спектра.

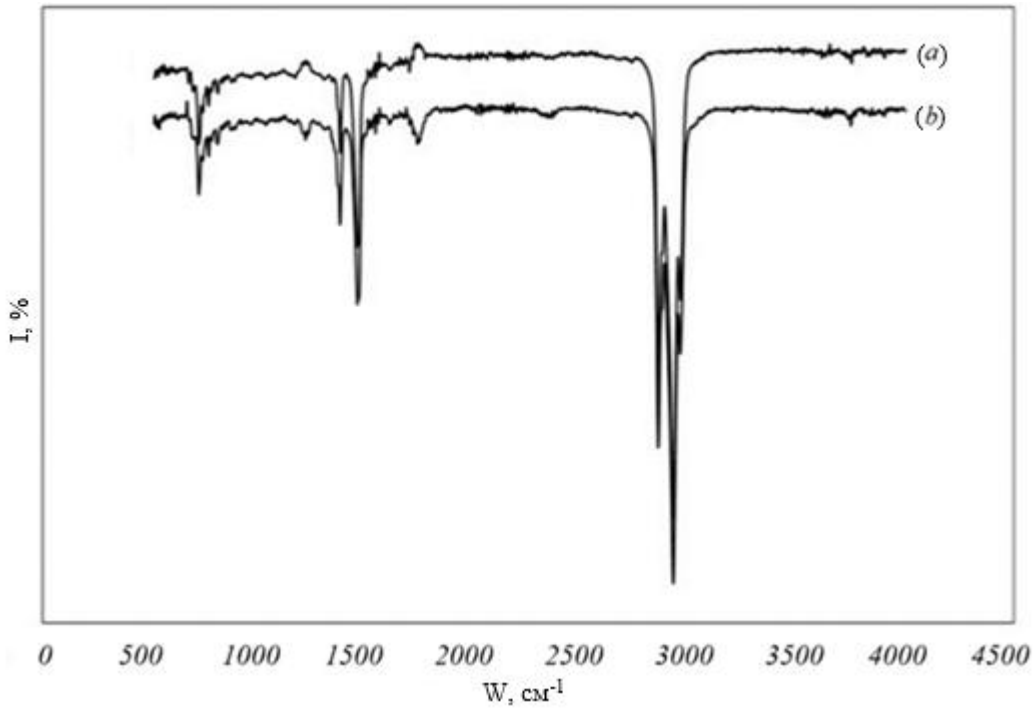


Рисунок 3.4 – ИК-спектры керосина (а) до и (б) после ультразвукового облучения

Спектры, полученные в работе [136] приведены на рисунке 3.5.

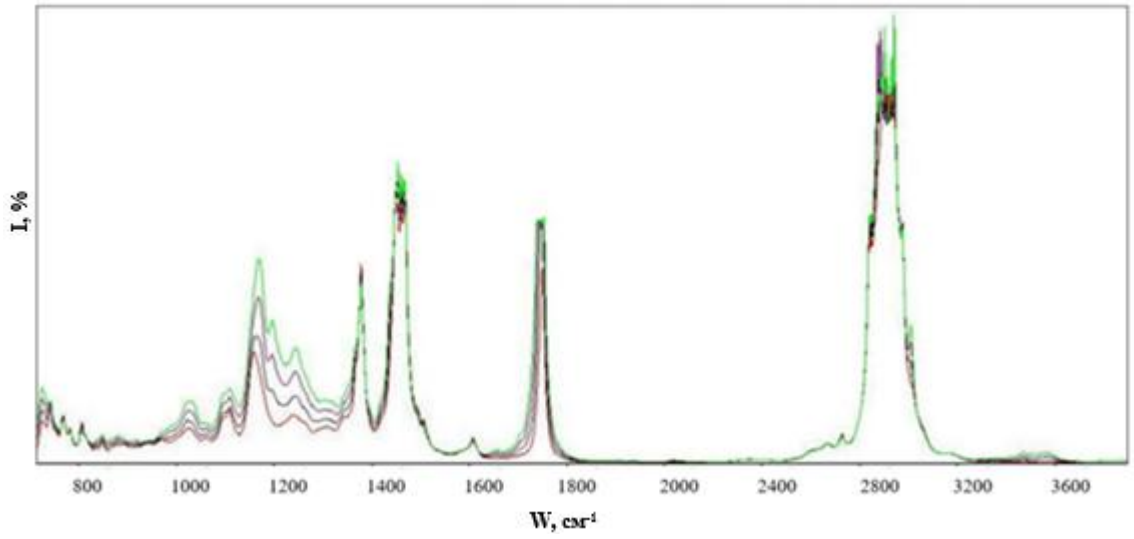


Рисунок 3.5 – ИК-спектры смеси керосина и биодизеля

Хотя керосин в этом исследовании смешан с биодизелем, полученным из отработанного подсолнечного масла, характеристические полосы поглощения, соответствующие FTIR-спектрам керосина, в частности колебаниям C-H,

отраженные на рисунке 3.3, присутствуют, что также подтверждает работоспособность метода измерения. Дополнительный пик, соответствующий длине волны 1750 $см^{-1}$, принадлежит растяжению C-O, поскольку в биодизеле присутствует кислород.

На рисунке 3.6 приведены FTIR-спектры одного из экспериментов с керосином, проведенного в работе [137]. Основное внимание на этом рисунке уделено образцу смеси керосина (керосин+бензин), который сравнивается с результатами данной работы. Наблюдаются те же характерные полосы поглощения, что и на рисунке 3.3, включая валентные колебания C–H в области 2800–3000 $см^{-1}$, деформационные колебания C–H (ножничные) при ~1500 $см^{-1}$, а также колебания C–H (качательные и внеплоскостные) в области ~800 $см^{-1}$. Несмотря на то, что керосин смешан с бензином, оба вещества представляют собой смеси углеводородов, которые состоят из двух элементов – углерода и водорода, характеристически полосы которых и рассматриваются в данной работе.

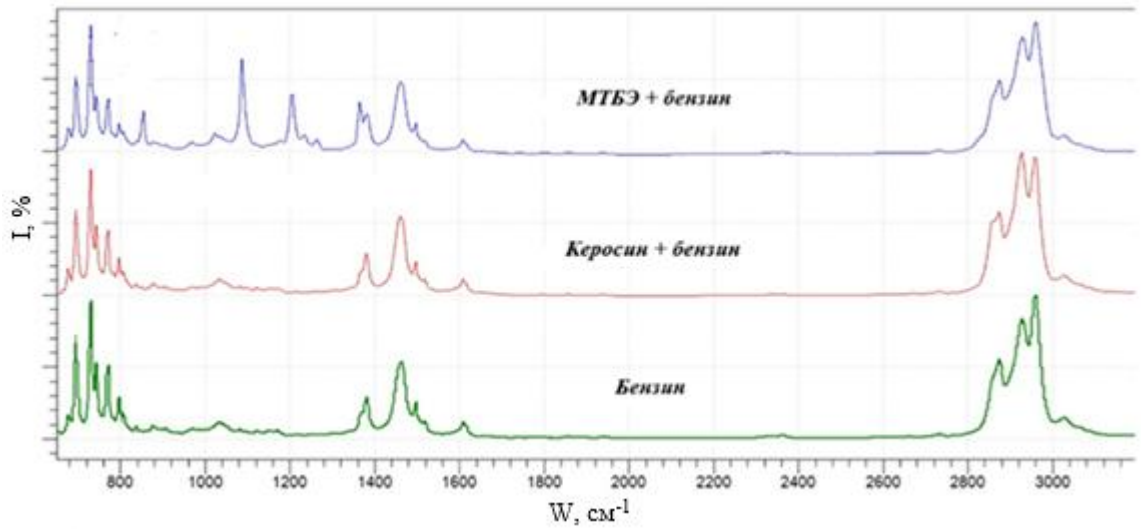


Рисунок 3.6 – Спектры ИК-Фурье образцов, смешанных с МТБЭ, керосином и бензином, при 650–3200 $см^{-1}$

Выраженный сдвиг, наблюдаемый относительно спектров других авторов, представлен как результат того, как охлаждаются образцы. Поскольку весь эксперимент проводится при атмосферном давлении, очевидно, что спектры отличаются от результатов других авторов, полученных в вакууме. В эксперименте среда, в которой находились образцы, была заполнена азотом, тогда как у других авторов образцы находились в вакууме практически без окружающей среды. Сдвиг обусловлен охлаждением исследуемого образца (керосина) из жидкой фазы в интервале температур 300–80 К с последующим фазовым переходом, что оказывает влияние на конечный вид FTIR-спектра.

В таблице 3.2. приведено спектральное сравнение характеристической полуширины полос керосина с результатами других авторов в данной области. Как видно из таблицы 3.2, экспериментальные данные спектров керосина

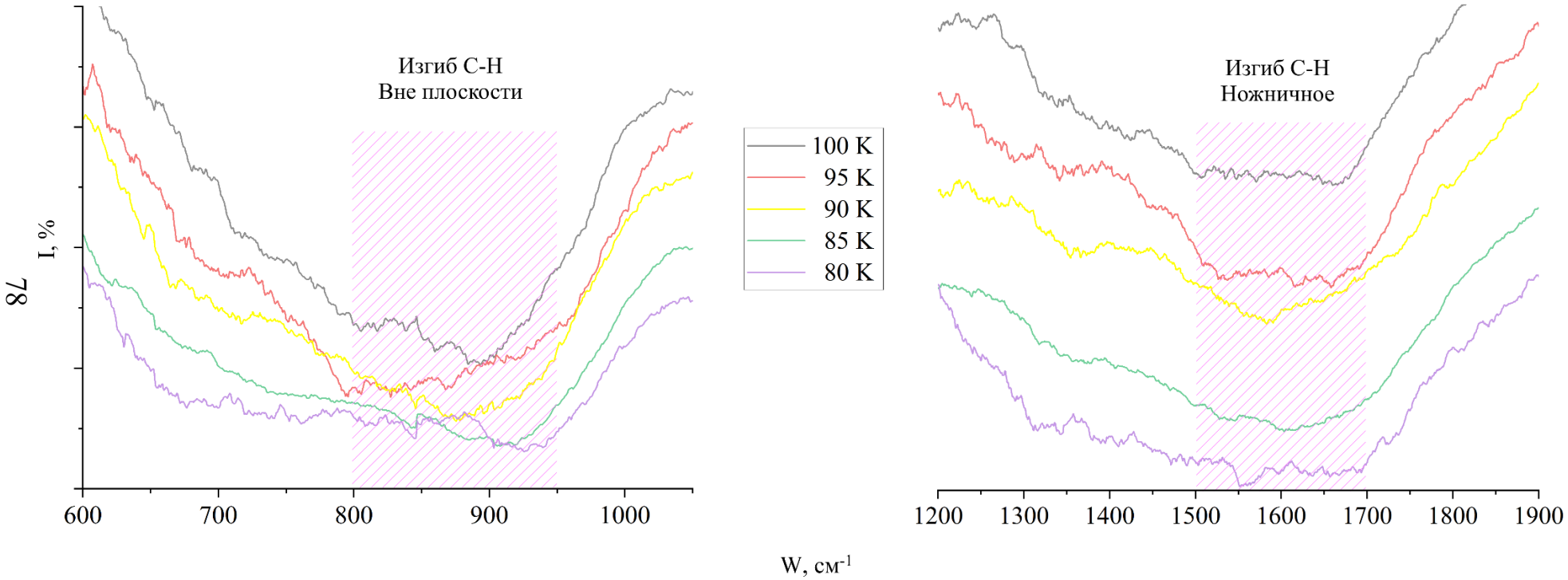
являются воспроизводимыми. Пики изгиба связей С-Н являются ярким примером активности функциональных групп керосина при воздействии ИК-излучения, поскольку они проявляют интенсивные колебания определенным образом (виды изгиба С-Н). В представленной таблице 3.2 видно, что пики С–Н связей керосина смещаются по сравнению с вакуумными экспериментами.

Таблица 3.2 – Сравнение результатов спектров керосина

№	Работы	Диапазон температур	Условие	Полуширина полосы С-Н изгиба (колебания маятниковое и вне плоскости), $см^{-1}$	Полуширина полосы С-Н изгиба (колебание ножничное), $см^{-1}$
1.	Dollah, A., Zainol Rashid, Z. et al (2018) [135]	Комнатная	Вакуум	725	1400
2.	Mirea, R., & Cican, G. (2024) [136]	Комнатная	Вакуум	725	1400
3.	Biaktluanga, L., Lalhruaitluanga, J. et al (2024) [137]	Комнатная	Вакуум	725	1500
4.	Наши результаты	Низкая (80 – 100 K)	Атмо-сферное давление	875±1	1600±1

Спектры, приведённые в работах, указанных в таблице 3.2, были получены в вакууме для обеспечения максимальной чистоты сигналов, однако керосин остаётся в жидкой фазе при комнатной температуре даже в вакууме. При охлаждении и последующей кристаллизации керосина при атмосферном давлении его ИК-спектроскопические характеристики изменяются, что отражено в таблице 3.2. Наблюдается небольшой сдвиг, обусловленный, прежде всего, агрегатным состоянием вещества при атмосферном давлении. Этот гипсохромный (синий) сдвиг в сторону большей энергии, проявляющийся в увеличении волнового числа и, соответственно, частоты колебаний С–Н связей, указывает на повышенную активность данных связей при атмосферном давлении даже после фазового перехода кристаллизации. В вакуумных условиях подобного эффекта не наблюдалось. Эти результаты ещё раз подтверждают, что поведение молекул углеводородных топлив при низких температурах и атмосферном давлении отличается от их поведения в вакууме, и это различие стало возможным зафиксировать благодаря разработанной низкотемпературной ячейке.

На рисунке 3.7 отражены спектры керосина. Воспроизводимость модов изгиба С–Н керосина демонстрируют небольшое различие по сравнению с литературными данными, полученными в условиях вакуума при комнатной температуре.



а) б)

Рисунок 3.7 – Характерные пики керосина при низких температурах

Эти различия объясняются комбинированным воздействием криогенной температуры, стабилизации фазы и атмосферного давления, которые значительно изменяют межмолекулярные взаимодействия и положения колебательных полос, так как при комнатной температуре керосин является жидкостью, а при низких (80-100 К) – твердым телом. Несмотря на это, наблюдаемые спектральные характеристики остаются согласованными в присвоении, что подтверждает достоверность разработанного метода измерения в невакуумных криогенных условиях.

В ИК-спектре керосина, состоящего преимущественно из линейных и разветвленных алканов, деформационные колебания связи C–H отчетливо наблюдаются в области «отпечатков пальцев» и дают информацию о структуре углеводородных цепей. Как показано на рисунках 3.7 а) и б), наиболее выраженное поглощение обусловлено ножничной деформацией метиленовых групп (–CH_2–) и их изгиб вне плоскости, которые проявляется в виде интенсивной полосы вблизи 1500-1700 $см^{-1}$ и 800-950 $см^{-1}$ соответственно. Эти полосы, как правило, четкие и высокоинтенсивные, что отражает обилие метиленовых групп в алканах C_{10}–C_{16}, входящих в состав керосина.

Относительная интенсивность этих изгибающих колебаний, особенно полосы 1500-1700 $см^{-1}$, часто используется как полуколичественный индикатор соотношения групп CH_2 и CH_3 и, таким образом, может дать представление о средней длине цепи и разветвленности углеводородной смеси.

Результаты данного эксперимента определили наличие характеристических пиков функциональных групп керосина, которые вполне воспроизводимы при сравнении с результатами других авторов, получившими данные в вакууме для маятникового и внеплоскостного колебания изгиба C-H, а также для ножничного колебания изгиба C-H. При этом в условиях атмосферного давления наблюдаются небольшие гипсохромные сдвиги, связанные с агрегатным состоянием керосина. Хорошо воспроизводимые многократно полученные результаты в условиях комнатной и низкой азотной температур говорят о незначительном, но влиянии температуры на колебания на примере керосина, что само по себе является доказательством схожести ИК-спектроскопических свойств керосина при различных условиях, так как FTIR-исследований керосина при одновременно атмосферном давлении и низких температурах было очень мало.

3.3 Обзор результатов эксперимента с использованием метанола

На рисунке 3.8 приводится спектр метанола с характеристическими пиками, на котором можно наблюдать ключевые характерные пики, соответствующие колебательным модам функциональных групп метанола, в частности, деформационные колебания CH_3 в диапазоне 1450-1550 $см^{-1}$, валентные колебания C-H в диапазоне 2840-2860 $см^{-1}$ и валентные колебания O-H в диапазоне 3200-3350 $см^{-1}$. Эти полосы соответствуют ключевым ИК-пикам метанола, в частности спиртовых и углеводородных групп [138].

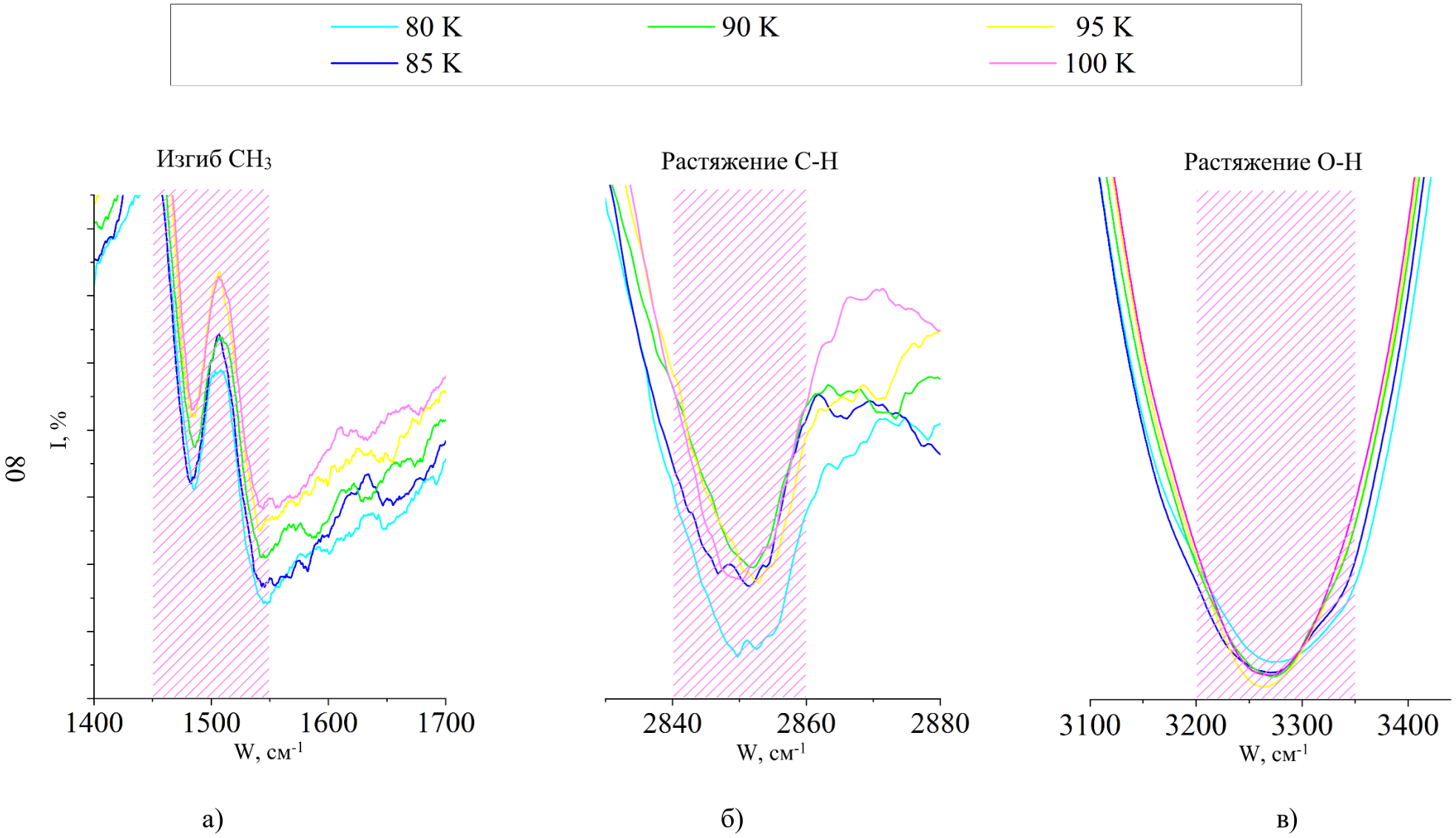


Рисунок 3.8 – Характерные пики метанола при низких температурах

В соответствии с рисунком 3.8 широкая полоса валентных колебаний связи O–H, резкий пик валентных колебаний связи C–H и четкие деформационные колебания связи CH_3 образуют четкий спектральный «отпечаток» метанола, позволяющий его идентифицировать и отличать от других спиртов и углеводородов. Валентные колебания связи O–H наблюдаются в виде широкой, интенсивной полосы 3200–3350 $см^{-1}$ с центром в 3275 $см^{-1}$, что типично для спиртов. Ширина этой полосы обусловлена водородными связями между молекулами метанола, которые создают распределение прочности связей O–H и колебательной энергии. Эта полоса обычно является одной из наиболее выраженных полос поглощения в спектре и служит прямым индикатором гидроксильной группы.

В таблице 3.3 приведено сравнение результатов данного исследования с результатами других авторов для метанола. Полосы поглощения характеристических колебаний, обнаруженные в работах [139-141], в основном соответствуют данному исследованию, в частности, деформационные колебания CH_3, валентные колебания C-H, валентные колебания O-H, хотя они были получены в вакууме и практически в том же температурном диапазоне.

Таблица 3.3 – Сравнение результатов спектров метанола

№	Работы	Диапазон температур	Условие	Полуширина полосы CH_3 изгиба, $см^{-1}$	Полуширина полосы C-H растяжения, $см^{-1}$	Полуширина полосы O-H растяжения, $см^{-1}$
1.	Hudson, Gerakines, & Yarnall (2024) [140]	Низкая (10 K)	Вакуум	1459	2952	3259
2.	Carrascosa et al. (2023) [141]	Низкая (30-135 K)	Вакуум	1458	3006	3250
3.	Luna et al. (2018) [142]	Низкая (20-60 K)	Вакуум	1460	2833	3250
4.	Наши результаты	Низкая (80 – 100 K)	Атмосферное давление	1500±1	2850±1	3275±1

Как показано в таблице 3.3, метанол демонстрирует характерный ИК Фурье-спектр, в котором доминируют сильные полосы поглощения (в таблице указаны полуширины полос), обусловленные его гидроксильными и метильными функциональными группами.

По данным таблицы 3.3 область валентных колебаний связи C–H проявляется в виде нескольких пиков в диапазоне 2840–2860 $см^{-1}$ и центром полуширины полосы в 2850 $см^{-1}$. Эти пики относительно острые и средней интенсивности, что отражает насыщенную углеводородную природу метильной группы. В области «отпечатка» метанол демонстрирует деформационные колебания CH_3. Асимметричная деформационная мода CH_3 проявляется вблизи

1450–1550 $см^{-1}$. Эти деформационные моды умеренно интенсивны и способствуют идентификации метильной группы в спектре.

Сдвиги полуширин полос поглощения, приведённые в таблице 3.3, связаны с влиянием атмосферного давления на поведение соответствующих функциональных групп молекулы метанола и могут указывать на незначительные изменения в динамике их колебаний. При этом сохранение самих характеристических полос и их интенсивности подтверждает воспроизводимость результатов и согласованность с данными, полученными другими исследователями.

Анализ полуширин спектральных полос метанола показывает хорошее совпадение с литературными значениями, полученными в условиях криогенного вакуума. Относительные отклонения не превышают 3% (2,81% для изгибных колебаний CH_3, 2,74% для валентных колебаний C–H и 0,68% для O–H) для всех рассмотренных колебательных мод, включая деформационные колебания CH_3, а также валентные колебания связей C–H и O–H.

На основе проведённого анализа сравнения можно утверждать, что в рамках данной работы подтверждается работоспособность разработанной установки, которая включает новый тип низкотемпературной ячейки и криогенно-капиллярную систему, при проведении экспериментов в диапазоне температур 300–80 К и при атмосферном давлении (101 325 Па, 1 атм).

3.4 Вычисление стандартной и расширенной неопределенности эксперимента

Оценка неопределённости измерений в данном исследовании основана на международном стандарте ISO/IEC 98–3:2008 «Руководство по выражению неопределённости измерений» (метод GUM), разработанном Международным объединённым комитетом по руководствам по метрологии (JCGM) [142-152].

В качестве измерительного прибора использовался спектрометр с приставкой диффузного отражения, анализ погрешности которого проводится в процессе регистрации и анализа ИК-спектров. Оценка комбинированной неопределенности спектральных измерений учитывает следующие источники: 1) Спектральное разрешение (U_r) – показатель, отвечающий за способность прибора различать пики; 2) Погрешность прибора, т.е. погрешность калибровки спектрометра (U_i); 3) Цифровой шум/нестабильность базовой линии (U_n) – влияние шума и нестабильности на результат; 4) Отклонение аппроксимации положения пика (U_a), возникающее при сглаживании пика. Также, при учете неопределенностей необходимо принять во внимание компонент чувствительности источника неопределенности от другой величины, имеющей непосредственную связь ввиду физической зависимости данных величин. Хотя чувствительность или компонент чувствительности и отсутствует в данном учете неопределенностей спектральных данных, она имеет место в оценке неопределенностей измерения температуры.

Согласно GUM, общая стандартная неопределенность определяется квадратным корнем из суммы квадратов (RSS), который представляет собой сумму вкладов всех источников неопределенности:

$$\Delta U = \sqrt{U_r^2 + U_i^2 + U_n^2 + U_a^2}. \quad (3.1)$$

Приняв во внимание все эти неопределенности и выполнив все расчеты, представляются вклады неопределенности, приведенные в таблице 3.4.

Таким образом, расширенная неопределенность определения положения полос поглощения в ИК-спектрах, полученных с помощью спектрометра, составляет ±0,936 $см^{-1}$ при доверительной вероятности 95%. Эту погрешность необходимо учитывать при интерпретации спектров.

Таблица 3.4 – Бюджет неопределенности анализа спектров

№	Источник неопределенности	Тип	Ед. изм.	Погрешность или стандартное отклонение	Распространение	Стандартная неопределенность с учетом распространения	Коэффициент чувствительности	Вклад неопределенности, $см^{-1}$
1.	Спектральное разрешение	B	$см^{-1}$	±0,125	Прямоугольное	±0,072	1	±0,072
2.	Погрешность прибора	B	$см^{-1}$	±0,500	Прямоугольное	±0,289	1	±0,289
3.	Цифровой шум/нестабильность базовой линии	A	$см^{-1}$	±0,200	Нормальное	±0,200	1	±0,200
4.	Отклонение аппроксимации положения пика	A	$см^{-1}$	±0,300	Нормальное	±0,300	1	±0,300
Общая стандартная неопределенность								±0,468
Расширенная неопределенность								±0,936

Также была выполнена оценка неопределенности термопары, измерительного устройства, подключенного к ПИД-регулятору, применяемого для регистрации температуры, представленная в таблице 3.5 [120].

Оценка неопределенности термопары заключается в определении вклада следующих источников: 1) Напряжение термопары (Y_v) – величина, сигнализирующая об отклонении измерения напряжения; 2) Тепловое сопротивление контакта (Y_c) – отклонение измерения температуры, обусловленное сопротивлением материала нагреванию/охлаждению в точке контакта; 3) Градиент температуры в стержне (Y_g) – отклонение, обусловленное

распределением температуры по медному стержню; 4) Флуктуация ПИД-регулятора (Y_f) – погрешность прибора:

$$\Delta Y = \sqrt{Y_v^2 + Y_c^2 + Y_g^2 + Y_f^2}. \quad (3.2)$$

Оценка неопределенностей измерения температуры имеет коэффициент чувствительности измерения напряжения, которая напрямую влияет на измерение температуры, так как измерение температуры осуществляется через термопару. В данном исследовании расширенный коэффициент неопределенности равен 2 (безразмерный) с доверительной вероятностью (надежностью) 95%.

Таблица 3.5 – Бюджет неопределенности измерения температуры

№	Источник неопределенности	Тип	Ед. изм.	Погрешность или стандартное отклонение	Распространение	Стандартная неопределенность с учетом распространения	Коэффициент чувствительности	Вклад неопределенности, К
1.	Напряжение термопары	B	мВ	±0,010	Прямоугольное	±0,006	dT/dV ≈ 40 К/мВ	±0,231
2.	Тепловое сопротивление контакта	B	К	±0,350	Прямоугольное	±0,202	1	±0,202
3.	Градиент температуры в стержне	A	К	±0,270	Прямоугольное	±0,156	1	±0,156
4.	Флуктуация ПИД-регулятора	B	К	±0,100	Нормальное	±0,100	1	±0,100
Общая стандартная неопределенность								±0,358
Расширенная неопределенность								±0,716

3.5 Обсуждение результатов исследования

Практическая ценность результатов исследования подтверждается возможностью использования метода для идентификации топлив [153]. В дальнейшем планируется автоматизация процесса криоспектроскопического анализа (создание автономной ячейки, способной охлаждать и сканировать образцы без участия оператора), а также распространение методики на другие виды топлива – бензин, дизельное топливо, авиационный керосин различных марок и их смеси.

Поскольку прикладное использование топлив осуществляется при атмосферном давлении, а нередко и в регионах крайнего Севера или зонах вечной мерзлоты, особенно актуально изучение их поведения в таких условиях.

Абсолютное большинство данных о ИК-спектроскопических свойствах этих топлив получено в вакууме, поэтому возникает необходимость в исследованиях их свойств при атмосферном давлении и низких температурах. Кроме того, спектроскопические методы, такие как FTIR, успешно используются для оценки физических и химических свойств топлив на основе воспроизводимости спектров и свойств [154]. Технология ИК-спектроскопии и метод исследования, предлагаемые в данной работе, позволяют идентифицировать компоненты в смесях топлив, и тем самым определить их свойства и устойчивость к замерзанию до и после эксплуатации, а также оценить надежность двигателей и оборудования, используемых в холодных регионах, чьи поломки могли быть вызваны ранним замерзанием топлива. Как показано в исследованиях, посвящённых замерзанию углеводородных топлив, температура кристаллизации и потери текучести существенно зависит от состава смеси и содержания высокомолекулярных компонентов, что в конечном итоге определяет рабочий температурный диапазон топлива в условиях холода [155]. Полученные результаты также важны для разработки новых присадок и добавок, способных снижать температуру застывания и предотвращать аварийные ситуации в теплоэнергетическом оборудовании арктических регионов. Связь между низкотемпературными свойствами и составом топлива дополнительно подтверждается исследованиями биоавиационных топлив [156]. В целом эти данные формируют основу для дальнейшего изучения углеводородных систем, направленного на оптимизацию их состава и эксплуатационных характеристик для применения в холодном климате и космических условиях.

Одним из ключевых результатов данной работы стало подтверждение возможности создания экспериментального оборудования, работающей при низких температурах и атмосферном давлении и которое может быть использовано для исследования углеводородных топлив на основе анализа их ИК-спектров. Это позволяет регистрировать молекулярные изменения топлива в условиях, максимально приближенных к реальным эксплуатационным режимам.

Результаты, полученные в данной работе, являются важными для информационного дополнения в теоретическом понимании углеводородов и топлив. Так как схожесть поведения ИК-спектроскопических свойств керосина в условиях вакуума и атмосферного давления при различных температурах, такие как характеристические пики и полосы поглощения инфракрасного излучения функциональными группами керосина при свойственных им колебательных модах, наличие пиков в тех же самых промежутках, таких как 850-900 $см^{-1}$ для С-Н изгиба маятникового и внеплоскостного колебания и 1500-1700 $см^{-1}$ для С-Н изгиба ножничного колебания, говорят о том, что такие сильные взаимодействия дипольных моментов с инфракрасным излучением сохраняют стабильность в широком диапазоне условий давления и температуры, что подтверждается сравнительным анализом с результатами других исследований, выполненных при вакуумных условиях и комнатной температуре. В отличие от них, данная работа включает эксперименты при низких температурах жидкого

азота и атмосферном давлении, что позволяет провести более детальное сопоставление. [157].

Также можно заметить, что в исследованиях керосина, этанола и метанола, температуры в экспериментах других авторов немного отличаются от температур, используемых в данном исследовании, а именно – керосин в работах других авторов находится при комнатной температуре, этанол находится в температурах чуть выше, чем в данном исследовании, а результаты для метанола соответствуют самым низким температурам. Из анализа совокупности экспериментальных условий можно сделать вывод, что полученные FTIR-спектры криогенного исследования углеводородных топлив демонстрируют те же полосы поглощения и характеристические пики, которые ранее наблюдались другими авторами, хотя и при отличающихся условиях эксперимента. Это указывает на устойчивость колебательных мод углеводородных молекул к инфракрасному излучению и подтверждается сопоставлением с литературными данными.

Полученные результаты в целом подтверждают работоспособность разработанной низкотемпературной ячейки для ИК-Фурье спектроскопии при атмосферном давлении. Спектры замороженных топлив при 80 K сохраняют хорошо выраженные полосы поглощения, их положение и относительную интенсивность, что позволяет идентифицировать различные виды топлива без предварительного нагрева.

Сравнение с данными вакуумных и комнатно-температурных исследований показывает несколько характерных особенностей. Во-первых, совпадение положения основных полос указывает на то, что атмосферное давление практически не влияет на сами колебательные моды углеводородов. Во-вторых, при низких температурах наблюдается сужение полос и повышение спектрального разрешения, что облегчает разделение перекрывающихся колебательных мод и более точную идентификацию компонентов сложных смесей, например керосина. В этом смысле метод сохраняет высокую информативность и надёжность даже без применения вакуума, расширяя область его практического применения.

С практической точки зрения такие результаты могут быть полезны при идентификации замороженных топлив в условиях Арктики, высокогорья или аварийных ситуаций, где важно проводить анализ без предварительного нагрева образца. Это снижает риск его изменения и повышает достоверность результатов. Кроме того, данные могут быть использованы при проектировании криогенных систем хранения и транспортировки углеводородов, где контроль состояния топлива при низких температурах имеет ключевое значение, а вакуумные условия не всегда применимы.

Сопоставление с вакуумными исследованиями также подчеркивает преимущество атмосферного давления: оно ближе к реальным эксплуатационным условиям и позволяет учитывать естественные межмолекулярные взаимодействия, не изменяя фундаментальные колебательные характеристики. При этом сохраняются основные полосы C–H,

O–H и ароматических структур, что подтверждает устойчивость спектральных признаков в широком диапазоне давлений и температур.

Анализ спектров различных углеводородов при 80 K дополнительно показывает, что интенсивность характеристических полос зависит от молекулярной структуры и длины углеводородной цепи. Уменьшение температуры приводит к сужению полос, что улучшает разрешение и позволяет выявлять следовые примеси и тонкие различия между компонентами топлива, что особенно важно при анализе многокомпонентных смесей.

В целом результаты подтверждают, что атмосферная низкотемпературная FTIR-спектроскопия сохраняет ключевую информативность метода и позволяет получать данные, сопоставимые с вакуумными исследованиями, при этом обеспечивая более прикладной и реалистичный режим измерений. Это свидетельствует о том, что молекулярные свойства сохраняются в условиях, близких к естественным, а идентификация топлива в замороженных образцах возможна без риска деградации или изменения состава.

3.6 Выводы по третьей главе

Представлены результаты FTIR-спектроскопического исследования колебательных спектров и поведения углеводородных топлив – этанола, керосина и метанола – при низких азотных температурах (до 80 K) и атмосферном давлении, что является принципиально новым режимом изучения данных веществ. Получены низкотемпературные спектры с чётко выраженными характеристическими полосами функциональных групп, соответствующими деформационным и валентным колебаниям связей O–H и C–H. Показаны новые спектральные данные для этанола, керосина и метанола, которые невозможно получить существующим традиционным методам. Выявлены изменения и сдвиги полос поглощения, связанные с колебаниями связей O–H и C–H.

Проведён сравнительный анализ экспериментальных спектров с данными других авторов, который выявил устойчивую воспроизводимость и подтвердил корректность полученных результатов.

В ходе исследования установлены новые особенности поведения углеводородных топлив в части их взаимодействия с ИК-излучением и поглощения в узких полосах колебательных мод. Эти результаты свидетельствуют о наличии устойчивого и воспроизводимого спектрального отклика углеводородов в характерных областях волновых чисел в диапазоне условий от комнатной температуры и атмосферного давления до криогенных температур и вакуума. Сопоставление спектров с данными других исследователей, проводивших аналогичные измерения, позволило выявить воспроизводимость результатов.

В рамках метрологической оценки были определены стандартные неопределённости всех входных параметров, а также рассчитаны расширенные неопределённости измерений волновых чисел (спектрометром) и температуры (термопарой) в соответствии с ISO/IEC 98-3:2008 (метод GUM). Полученные значения расширенной неопределённости составили ±0,936 $см^{-1}$ для

определения положения спектральных пиков и ±0,716 K для измерения температуры охлаждённых образцов.

Продемонстрирована стабильная работоспособность криогенной установки и применённой методики измерений, обеспечивающих точный температурный контроль при регистрации спектральных данных углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенного исследования была определена следующая совокупность результатов:

1 Низкотемпературная измерительная ячейка, разработанная на базе стандартного держателя образцов приставки диффузного отражения ИК Фурье-спектрометра, позволяет исследовать колебательные спектры углеводородных топлив и спиртов в среднем ИК-диапазоне при атмосферном давлении и низких температурах до (80,0 ± 0,7) K, достигаемых за счет использования разработанной криогенно-капиллярной системы. Новая установка имеет ряд преимуществ перед аналогичными оборудованиями, обозреваемыми и сравниваемыми в рамках данной работы, для получения высококачественных спектров за счет азотного газификатора, обеспечивающего инертную среду.

2 Работоспособность разработанной криогенной капиллярной системы с низкотемпературной ячейкой доказываются на основе экспериментальной апробации, обнаружившей наличие естественных характерных колебательных мод этанола (C_2H_5OH), керосина ($C_{12}H_{26}$) и метанола (CH_3OH) путем получения и исследования FTIR-спектров высокого разрешения (±0,9 $см^{-1}$).

3 ИК-спектры углеводородных топлив, полученные в криогенном диапазоне 80–100 K, выявили характерные полосы валентных колебаний O–H и C–H связей для C_2H_5OH, $C_{12}H_{26}$ и CH_3OH, а их воспроизводимость в районе 3-4% и согласие с литературными данными подтверждают работоспособность разработанного низкотемпературного модуля для получения репрезентативных результатов при атмосферном давлении.

Полнота решения поставленных задач

Необходимо отметить, что после осуществления исследований были выполнены и полностью решены следующие поставленные задачи:

– Разработан держатель образцов приставки диффузного отражения спектрометра, на его основе создана низкотемпературная ячейка для исследования колебательных спектров углеводородных топлив при низких температурах (до 80 K) и атмосферном давлении.

– Разработан газификатор для создания ИК-неактивной среды путем продувки внутреннего кюветного отделения диффузной приставки и тем самым достигнуто уменьшение шумов и увеличение интенсивности получаемого сигнала за счет отсутствия влаги, паров углекислого газа и других загрязнителей, препятствующих получению качественных спектров.

– Проведена апробация установки путем экспериментальных исследований с помощью криогенной капиллярной системы с низкотемпературной ячейкой и получены спектры среднего ИК-диапазона с полосами поглощения и характеристическими пиками функциональных мод углеводородных топлив.

– Сравнены полученные экспериментальные данные с результатами других ученых в этой области и подтверждена работоспособность низкотемпературной ячейки.

Рекомендации по применению результатов

Результаты, полученные в ходе диссертационной работы, могут быть использованы криоспектрометрическими лабораториями в качестве теоретических данных в рамках изучения углеводородных веществ при низких температурах и атмосферном давлении.

Научный уровень диссертационной работы

Исследования проводились в лаборатории криофизики и криотехнологий КазНУ им. аль-Фараби. Достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в высокорейтинговых зарубежных и отечественных научных журналах, а также патентами РК на полезную модель. Результаты работ докладывались на международных конференциях с участием иностранных ученых и исследователей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 He B.-Q., Shuai S.-J., Wang J.-X., He H. The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine // Atmospheric Environment. – 2003. – Vol. 37, No. 35. – P. 4965–4971.

2 Chen Z., He J., Chen H., Geng L., Zhang P. Comparative study on the combustion and emissions of dual-fuel common rail engines fueled with diesel/methanol, diesel/ethanol, and diesel/n-butanol // Fuel. – 2021. – Vol. 304. – 121360.

3 Gerdes K.R., Suppes G.J. Miscibility of ethanol in diesel fuels // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2001. – Vol. 40, No. 3. – P. 949–956.

4 Huang J., Wang Y., Li S., Roskilly A.P., Yu H., Li H. Experimental investigation on the performance and emissions of a diesel engine fuelled with ethanol–diesel blends // Applied Thermal Engineering. – 2009. – Vol. 29, No. 11–12. – P. 2484–2490.

5 Hansen A. Ethanol–diesel fuel blends – a review // Bioresource Technology. – 2005. – Vol. 96, No. 3. – P. 277–285.

6 Aydın F., Öğüt H. Effects of using ethanol-biodiesel-diesel fuel in single cylinder diesel engine to engine performance and emissions // Renewable Energy. – 2017. – Vol. 103. – P. 688–694.

7 Doğan O. The influence of n-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions // Fuel. – 2011. – Vol. 90, No. 7. – P. 2467–2472.

8 Giakoumis E.G., Rakopoulos C.D., Dimaratos A.M., Rakopoulos D.C. Exhaust emissions with ethanol or n-butanol diesel fuel blends during transient operation: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – Vol. 17. – P. 170–190.

9 Jin C., Yao M., Liu H., Lee C.F., Ji J. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. – Vol. 15, No. 8. – P. 4080–4106.

10 Atmanli A., Nadir Y. A comparative analysis of n-butanol/diesel and 1-pentanol/diesel blends in a compression ignition engine // Fuel. – 2018. – Vol. 234. – P. 161–169.

11 Zhang Z., Li J., Tian J., Dong R., Zou Z., Gao S., Tan D. Performance, combustion and emission characteristics investigations on a diesel engine fueled with diesel/ethanol/n-butanol blends // Energy. – 2022. – Vol. 249. – 123733.

12 Linton C., Granger A.D., Adam A.G., Steimle T.C. Hyperfine structure and Stark effect in the [18.0] 4 − X3Φ4 transition of iridium hydride, IrH and [18.2] 4 − X3Φ4 transition of iridium deuteride, IrD // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2014. – Vol. 304. – P. 37–42.

13 Lo J.I., Ghosh R., Lu H.C., Hung W.H., Cheng B.M. Vacuum-ultraviolet absorption spectra of icy C2H4 at 13–60 K // Frontiers in Astronomy and Space Sciences. – 2021. – Vol. 8. – 700641.

14 Koegl M., Vogler J., Zigan L. Spectral investigations of fluorescence tracers in automotive and aviation fuels under cryogenic conditions // Sensors. – 2024. – Vol. 24, No. 3. – 724.

15 Abplanalp M.J., Ralf I.K. Complex hydrocarbon chemistry in interstellar and solar system ices revealed: a combined infrared spectroscopy and reflectron time-of-flight mass spectrometry analysis of ethane (C2H6) and D6-ethane (C2D6) ices exposed to ionizing radiation // The Astrophysical Journal. – 2016. – Vol. 827, No. 2. – 132.

16 Babu B.K., Manohar Y.M., Singh S., Kumar Y.V. Fuel forensics: Recent advancements in profiling of adulterated fuels by ATR-FTIR spectroscopy and chemometric approaches // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2024. – Vol. 312. – 124049.

17 Kaplitz A.S., Schug K.A. Gas chromatography–vacuum ultraviolet spectroscopy in petroleum and fuel analysis // Analytical Science Advances. – 2023. – Vol. 4, No. 5–6. – P. 220–231.

18 Mirante F., Alves A.C., Julião D., Almeida P.L., Gago S., Valença R., Ribeiro J.C., De Castro B., Granadeiro C.M., Balula S.S. Large-pore silica spheres as support for samarium-coordinated undecamolybdophosphate: Oxidative desulfurization of diesels // Fuel. – 2020. – Vol. 259. – 116213.

19 Braga E., Damasceno L., Barros De Sousa Silva C., Silva L., Cavalcante M., Barreto C., Silva S., Murilo Tavares De Luna F., Bertini L., Nascimento T., Rios M. 1H NMR and UV-Vis as analytical techniques to evaluate biodiesel conversion and oxidative stability // Fuels. – 2024. – Vol. 5, No. 1. – P. 107–122.

20 Alam M.S., Zeraati-Rezaei S., Liang Z., Stark C., Xu H., MacKenzie A.R., Harrison R.M. Mapping and quantifying isomer sets of hydrocarbons (≥ C12) in diesel exhaust, lubricating oil and diesel fuel samples using GC × GC-ToF-MS // Atmospheric Measurement Techniques. – 2018. – Vol. 11, No. 5. – P. 3047–3058.

21 Ugbeh Johnson J., Carpenter M., Williams C., Pons J.-F., McLaren D. Complexities associated with nucleation of water and ice from jet fuel in aircraft fuel systems: A critical review // Fuel. – 2022. – Vol. 310. – 122329.

22 Lam J. K.-W., Hetherington J. I., Carpenter M. D. Ice growth in aviation jet fuel // Fuel. – 2013. – Vol. 113. – P. 402–406.

23 Brunton G., Willock R. R., Voisey M. A. The low temperature properties of aviation fuels // The Aeronautical Journal. – 1982. – Vol. 86, No. 858. – P. 313–319.

24 Shaalan N.M. An approach to fabricate nanomaterials using a closed low-temperature growth system // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – Vol. 328. – 129930.

25 Carrascosa H., Muñoz Caro G.M., Martín-Doménech R., Cazaux S., Chen Y.J., Fuente A. Formation and desorption of sulphur chains (H2S x and S x) in cometary ice: Effects of ice composition and temperature // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2024. – Vol. 533, No. 1. – P. 967–978.

26 Sokolov D.Y., Yerezhep D., Vorobyova O., Ramos M.A., Shinbayeva A. Optical studies of thin films of cryocondensed mixtures of water and admixture of nitrogen and argon // Materials. – 2022. – Vol. 15, No. 21. – 7441.

27 Sokolov D. Y., Yerezhep D., Vorobyova O., Golikov O., Aldiyarov A.U. Infrared analysis and effect of nitrogen and nitrous oxide on the glass transition of methanol cryofilms // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7, No. 50. – P. 46402–46410.

28 Yerezhep D., Akylbayeva A., Golikov O., Sokolov D.Y., Shinbayeva A., Aldiyarov A.U. Analysis of vibrational spectra of tetrafluoroethane glasses deposited by physical vapor deposition // ACS Omega. – 2023. – Vol. 8, No. 22. – P. 19567–19574.

29 Golikov O.Yu., Yerezhep D.E., Sokolov D.Yu. Researching carbon dioxide hydrates in thin films via FTIR spectroscopy at temperatures of 11–180 K // Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics. – 2023. – Vol. 23, No. 3. – P. 483–492.

30 Xu J., Liu Q., Zheng T., Xie M., Shen,H., Li Y., Guo F., Zhang Q., Duan M., Wu K.H. Comparing low-temperature NH3-SCR activity, operating temperature window and kinetic properties of the Mn-Fe-Nb/TiO2 catalysts prepared by different methods // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 356. – 129906.

31 Moody G., Kavir Dass C., Hao K., Chen C.-H., Li L.-J., Singh A., Tran K., Clark G., Xu X., Berghäuser G., Malic E., Knorr A., Li X. Intrinsic homogeneous linewidth and broadening mechanisms of excitons in monolayer transition metal dichalcogenides // Nature Communications. – 2015. – Vol. 6, No. 1. – 8315.

32 Golikov O.Yu., Yerezhep D., Sokolov D.Yu. Improvement of the automatic temperature stabilisation process in the cryovacuum unit // Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics. – 2023. – Vol. 23, No. 1. – P. 62–67.

33 Dillinger S., Mohrbach J., Hewer J., Gaffga M., Niedner-Schatteburg G. Infrared spectroscopy of N2 adsorption on size selected cobalt cluster cations in isolation // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17, No. 16. – P. 10358–10362.

34 Fadlelmoula A., Pinho D., Carvalho V.H., Catarino S.O., Minas G. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to analyse human blood over the last 20 years: A review towards lab-on-a-chip devices // Micromachines. – 2022. – Vol. 13, No. 2. – 187.

35 Han Y., Zhang A. Cryogenic technology for infrared detection in space // Scientific Reports. – 2022. – Vol. 12, No. 1. – 2349.

36 Bai M., Loh Z., Griffith D.W.T., Turner D., Eckard R., Edis R., Denmead O.T., Bryant G.W., Paton-Walsh C., Tonini M., McGinn S.M., Chen D. Performance of open-path lasers and Fourier transform infrared spectroscopic systems in agriculture emissions research // Atmospheric Measurement Techniques. – 2022. – Vol. 15, No. 11. – P. 3593–3610.

37 Benavides A., Benjumea P., Cortés F.B., Ruiz M.A. Chemical composition and low-temperature fluidity properties of jet fuels // Processes. – 2021. – Vol. 9, No 7. – 1184.

38 Rhasa D., Zellner R. Atmospheric oxidation of hydrocarbons // Free Radical Research Communications. – 1987. – Vol. 3, No 1–5. – P. 199–209.

39 Kipfer K.A., Galli A., Riedo A., Tulej M., Wurz P., Ligterink N.F.W. Complex Ice Chemistry: A comparative study of electron irradiated planetary ice analogues containing methane // Icarus. – 2024. – Vol. 410. – 115742.

40 Margenau H. Pressure shift and broadening of spectral lines // Physical Review. – 1932. – Vol. 40, No 3. – P. 387–408.

41 Zhang X., He A., Guo R., Zhao Y., Yang L., Morita S., Xu Y., Noda I., Ozaki Y. A new approach to removing interference of moisture from FTIR spectrum // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2022. – Vol. 265. – 120373.

42 Sung K., Toon G.C., Mantz A.W., Smith M.A.H. FT-IR measurements of cold C3H8 cross sections at 7–15 μm for Titan atmosphere // Icarus. – 2013. – Vol. 226, No 2. – P. 1499–1513.

43 Buckley P.I., Bowdle D.A., Newchurch M.J., Sive B.C., Mount G.H. Extractive FTIR spectroscopy with cryogen-free low-temperature inert preconcentration for autonomous measurements of atmospheric organics: 1: Instrument development and preliminary performance // Applied Optics. – 2015. – Vol. 54, No. 10. – P. 2908–2921.

44 Hudson R.L., Yarnall Y.Y. Infrared spectra and intensities of amorphous and crystalline allene // ACS Earth and Space Chemistry. – 2022. – Vol. 6, No. 5. – P. 1163–1170.

45 Al-Amin K., Kawsar Md., Mamun Md.T.R.B., Sahadat Hossain Md. Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: A review // Nanoscale Advances. – 2025. – Vol. 7, No 21. – P. 6677–6702.

46 Maria C. Application of FTIR spectroscopy in environmental studies / In: M. Akhyar Farrukh (Ed.) Advanced Aspects of Spectroscopy. – InTech, 2012. – 49–84.

47 Krebbers R., Van Kempen K., Lin Y., Meurs J., Hendriks L., Aben R., Paranaiba J.R., Fritz C., Veraart A.J., Khodabakhsh A., Cristescu S.M. Ultra-broadband coherent open-path spectroscopy for multi-gas monitoring in wastewater treatment // Environmental Science and Ecotechnology. – 2025. – Vol. 25. – 100554.

48 Hudson R.L., Yarnall Y.Y. Infrared spectra and optical constants of astronomical ices: IV. Benzene and pyridine // Icarus. – 2022. – Vol. 377. – 114899.

49 Hudson R.L., Ferrante R.F., Moore M.H. Infrared spectra and optical constants of astronomical ices: I. Amorphous and crystalline acetylene // Icarus. – 2014. – Vol. 228. – P. 276–287.

50 Campanale C., Savino I., Massarelli C., Uricchio V.F. Fourier transform infrared spectroscopy to assess the degree of alteration of artificially aged and environmentally weathered microplastics // Polymers. – 2023. – Vol. 15, No. 4. – 911.

51 Perez-Guaita D., Kuligowski J., Quintás G., Garrigues S., De La Guardia M. Atmospheric compensation in Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of clinical samples // Applied Spectroscopy. – 2013. – Vol. 67, No 11. – P. 1339–1342.

52 Giechaskiel B., Clairotte M. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for measurements of vehicle exhaust emissions: A review // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11, No. 16. – 7416.

53 Jia Y., Gao Y., Xu W., Wang Y., Yan Z., Chen K., Chen S. Improving signal-to-noise ratio of Raman measurements based on ensemble learning approach // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2025. – Vol. 417, No 3. – P. 641–652.

54 Schmitt T.D., Kuhn J., Kleinschek R., Löw B.A., Schmitt S., Cranton W., Schmidt M., Vardag S.N., Hase F., Griffith D.W.T., Butz A. An open-path observatory for greenhouse gases based on near-infrared Fourier transform spectroscopy // Atmospheric Measurement Techniques. – 2023. – Vol. 16, No. 24. – P. 6097–6110.

55 Zhang C., Zhu C., Turner A.M., Antonov I.O., Garcia A.D., Meinert C., Young L.A., Jewitt D.C., Kaiser R.I. Processing of methane and acetylene ices by galactic cosmic rays and implications to the color diversity of Kuiper Belt objects // Science Advances. – 2023. – Vol. 9, No. 22. – 6936.

56 Margenot A.J., Parikh S.J., Calderón F.J. Fourier-transform infrared spectroscopy for soil organic matter analysis // Soil Science Society of America Journal. – 2023. – Vol. 87, No 6. – P. 1503–1528.

57 Ahmed W., Osborne E.L., Veluthandath A.V., Senthil Murugan G. A rapid and simplified approach to correct atmospheric absorptions in infrared spectra // Analytical Chemistry. – 2024. – Vol. 96, No. 45. – P. 18052–18060.

58 Carnio B.N., Moutanabbir O., Elezzabi A.Y. Methodology for computing Fourier-transform infrared spectroscopy interferograms // Applied Optics. – 2023. – Vol. 62, No. 17. – P. 4518–4525.

59 Guo J., Zhang L., Liu S., Li B. Effects of hydrophilic groups of nonionic surfactants on the wettability of lignite surface: Molecular dynamics simulation and experimental study // Fuel. – 2018. – Vol. 231. – P. 449–457.

60 Yolchuyeva U., Japharova R., Khamiyev M., Alimardanova F. Investigation of Surakhani light crude oil compounds as a case study using modern spectroscopic techniques // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2024. – Vol. 14, No. 1. – P. 289–302.

61 Frimpong S.O., McLane N., Dietrich M., Bauer G.A., Baptiste M.R., Dodson L.G., Taylor M.K. Temperature-dependent structural dynamics in covalent organic frameworks observed by cryogenic infrared spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Vol. 26, No. 33. – P. 22252–22260.

62 Zasimov P.V., Volosatova A.D., Góbi S., Keresztes B., Tyurin D.A., Feldman V.I., Tarczay G. Infrared spectroscopy of the α-hydroxyethyl radical isolated in cryogenic solid media // The Journal of Chemical Physics. – 2024. – Vol. 160, No. 2. – 024308.

63 Balogun F., Wang-Alho H., Sirviö K., Mikulski M. FTIR analysis for determining stability of methanol–HVO blends for non-road engine application // Energies. – 2024. – Vol. 17, No. 16. – 3921.

64 Riley B.J., Lennard C., Fuller S., Spikmans V. An FTIR method for the analysis of crude and heavy fuel oil asphaltenes to assist in oil fingerprinting // Forensic Science International. – 2016. – Vol. 266. – P. 555–564.

65 Wu M., Qin Y., Qin Y., Xu N., Feng L. The effect of temperature on molecular structure of medium-rank coal via Fourier transform infrared spectroscopy // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 20. – 6746.

66 Mohammadi M., Khanmohammadi Khorrami M., Vatani A., Ghasemzadeh H., Vatanparast H., Bahramian A., Fallah A. Rapid determination and classification of crude oils by ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – Vol. 232. – 118157.

67 AlAbbad M., Gautam R., Romero E.G., Saxena S., Barradah E., Chatakonda O., Kloosterman J.W., Middaugh J., D'Agostini M.D., Sarathy S.M. TG-DSC and TG-FTIR analysis of heavy fuel oil and vacuum residual oil pyrolysis and combustion: Characterization, kinetics, and evolved gas analysis // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2023. – Vol. 148, No. 5. – P. 1875–1898.

68 Yermekova A., Tileuberdi Y., Seitkan A., Gabbassova A., Zhatkanbayev Y., Nurlybayeva A., Totenova N., Kotov S. Advanced spectroscopic characterization of synthetic oil from oil sands via pyrolysis: An FTIR, GC–MSD, and NMR study // Molecules. – 2025. – Vol. 30, No. 14. – 2927.

69 Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Lugovskoi A.A., Emel'yanov N.M. Liquid-nitrogen-cooled optical cell for the study of absorption spectra in a Fourier spectrometer // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2020. – Vol. 33, No. 4. – P. 393–399.

70 Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Lugovskoi A.A., Emelyanov N.M. Low-temperature cell for studying absorption spectra of greenhouse gases // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2019. – Vol. 32, No. 2. – P. 220–226.

71 Пат. 2305272 Российская Федерация, МПК G01N 21/03. ИК-спектрометрическая ячейка для определения малолетучих веществ в летучих жидкостях / Сапрыгин А.В., Голик В.М., Попков В.М., Ахметов М.Ф. – опубл. 27.08.2007. – 6 с.

72 Пат. RU 180097 U1 Российская Федерация, МПК G01N 23/083. Ячейка для лабораторной ИК- и рентгеноспектральной диагностики / Терещенко А.А., Гуда А.А., Будник А.П., Солдатов А.В. – опубл. 01.06.2018. – 8 с.

73 Пат. JP S60-135236 A Япония, МПК G01J 3/02. Low temperature cooling device for measuring infrared spectrum / Nanba H., Koukado K. – опубл. 18.07.1985. – 5 с.

74 Golikov O., Yerezhep D., Akylbayeva A., Sokolov D.Y., Korshikov E., Nurmukan A., Aldiyarov A. Cryovacuum setup for optical studies of astrophysical ice // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13, No. 1. – 21155.

75 Golikov O., Yerezhep D., Akylbayeva A., Sokolov D., Korshikov E., Aldiyarov A. Cryovacuum facilities for studying astrophysical ices // Low Temperature Physics. – 2024. – Vol. 50, No. 1. – P. 66–72.

76 Khan S.A., Khan S.B., Khan L.U., Farooq A., Akhtar K., Asiri A.M. Fourier transform infrared spectroscopy: Fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization // In: Sharma S.K. (Ed.) Handbook of Materials Characterization. – Cham: Springer International Publishing, 2018. – P. 317–344.

77 Griffiths P.R., De Haseth J.A. Fourier transform infrared spectrometry. 2nd ed. – Hoboken: Wiley-Interscience, 2007. – 560 p.

78 Choudhury A.K.R. Object appearance and colour // Principles of Colour and Appearance Measurement. – Elsevier, 2014. – P. 53–102.

79 Stewart E. Infrared spectroscopy: experimental methods and techniques. – New York: Marcel Dekker Inc., 1970. – 636 p.

80 Szymanski A. Theory and practice of infrared spectroscopy. – New York: Plenum Press, 1964. – 375 p.

81 Bates B. Fourier transform infrared spectroscopy // Science. – 1976. – Vol. 191, No. 4222. – P. 1253–1258.

82 Manning C.J., Griffiths P.R. Noise sources in step-scan FT-IR spectrometry // Applied Spectroscopy. – 1997. – Vol. 51, No. 8. – P. 1185–1192.

83 Hollas J.M. Modern spectroscopy. 4th ed., reprinted. – Hoboken: Wiley, 2010. – 480 p.

84 Smith B.C. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. – Florida: CRC Press, 1996. – 202 p.

85 Lin C.-H., Grant R.H., Heber A.J., Johnston C.T. Application of open-path Fourier transform infrared spectroscopy (Op-ftir) to measure greenhouse gas concentrations from agricultural fields // Atmospheric Measurement Techniques. – 2019. – Vol. 12, No. 6. – P. 3403–3415.

86 Wang Z., Liu F., Meng Y., Bian W., Zhao H., Duan C., Benson M.T., Li M., Liu B., Ding D.A comprehensive review of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) techniques in protonic ceramic cells (PCCs): current status and future perspective // eScience. – 2025. – Vol. 5, No. 5. – 100437.

87 Deng Y., Xu L., Jin L., Sun Y., Zhang L., Liu J., Liu W. Research and application of interferogram acquisition method for ground-based Fourier-transform infrared greenhouse gas spectrometer // Photonics. – 2025. – Vol. 12, No. 1. – 38.

88 Lagos M., Paredes R., Retamal C. Fourier transform spectrometry with Fourier analysis of the interferogram as just an optional tool // ACS Omega. – 2018. – Vol. 3, No. 12. – P. 18258–18262.

89 Reynolds R., Stauffer A.A note on a Fourier sine transform // Symmetry. – 2021. – Vol. 13, No. 10. – 1828.

90 Hong T., Yin J.-Y., Nie S.-P., Xie M.-Y. Applications of infrared spectroscopy in polysaccharide structural analysis: Progress, challenge and perspective // Food Chemistry: X. – 2021. – Vol. 12. – 100168.

91 Smith B.C. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. – Florida: CRC Press, 2011. – 207 p.

92 Zhu L., Jiang H., Zhu J., Lin L., Huang Y., Shi X., Liang Q., Zhao H. Hardware method for zero optical path difference position detection of FTIR spectrometer // Measurement: Sensors. – 2024. – Vol. 33. – 101153.

93 Ntokas K. F. F., Ungermann J., Kaufmann M. Norton-Beer apodization and its Fourier transform // Journal of the Optical Society of America A. – 2023. – Vol. 40, No. 11. – P. 2026–2035.

94 Codding E.G., Horlick G. Apodization and phase information in Fourier transform spectroscopy // Applied Spectroscopy. – 1973. – Vol. 27, No. 2. – P. 107–113.

95 Norton R.H., Beer R. New apodization functions for Fourier spectrometry // Journal of Optical Society of America. – 1976. – Vol. 66. – P. 259–264.

96 Brandt J., Mattsson K., Hassellöv M. Deep learning for reconstructing low-quality FTIR and Raman spectra: a case study in microplastic analyses // Analytical Chemistry. – 2021. – Vol. 93, No. 49. – P. 16360–16368.

97 Choong Y.-K. Fourier transform infrared and two-dimensional correlation spectroscopy for substance analysis // Fourier Transforms–High-tech Application and Current Trends / ed. by G. S. Nikolic, M. D. Cakic, D. J. Cvetkovic. – Rijeka: InTech, 2017. – P. 163–186.

98 Agustika D.K., Mercuriani I., Purnomo C.W., Hartono S., Triyana K., Iliescu D.D., Leeson M.S. Fourier transform infrared spectrum pre-processing technique selection for detecting PYLCV-infected chilli plants // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2022. – Vol. 278. – 121339.

99 Mokari A., Guo S., Bocklitz T. Exploring the steps of infrared (IR) spectral analysis: pre-processing, (classical) data modelling, and deep learning // Molecules. – 2023. – Vol. 28, No. 19. – 6886.

100 Sampaio P.S., Calado C.R.C. Potential of FTIR-spectroscopy for drugs screening against Helicobacter pylori // Antibiotics. – 2020. – Vol. 9, No. 12. – 897.

101 Zhu M., Yu B., Yao Z. Baseline correction of Fourier transform infrared spectroscopy signals based on cubic splines // Journal of Applied Mathematics and Computation. – 2025. – Vol. 8, No. 4. – P. 342–350.

102 Margenot A. J., Calderón F. J., Parikh S. J. Limitations and potential of spectral subtractions in Fourier-transform infrared spectroscopy of soil samples // Soil Science Society of America Journal. – 2016. – Vol. 80, No. 1. – P. 10–26.

103 Liberda D., Pięta E., Pogoda K., Piergies N., Roman M., Koziol P., Wrobel T. P., Paluszkiewicz C., Kwiatek W. M. The impact of preprocessing methods for a successful prostate cell lines discrimination using partial least squares regression and discriminant analysis based on Fourier transform infrared imaging // Cells. – 2021. – Vol. 10, No. 4. – 953.

104 Eilers P.H.C., Boelens H.F.M. Baseline correction with asymmetric least squares smoothing // Leiden University Medical Centre Report. – 2005.

105 Shen X., Ye S., Xu L., Hu R., Jin L., Xu H., Liu J., Liu W. Study on baseline correction methods for the Fourier transform infrared spectra with different signal-to-noise ratios // Applied Optics. – 2018. – Vol. 57, No. 20. – P. 5794–5802.

106 Zhao A.-X., Tang X.-J., Zhang Z.-H., Liu J.-H. The parameters optimization selection of Savitzky-Golay filter and its application in smoothing pretreatment for FTIR spectra // 2014 9th IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications (ICIEA). – 2014. – P. 516–521.

107 Yan C. A review on spectral data preprocessing techniques for machine learning and quantitative analysis // iScience. – 2025. – Vol. 28, No. 7. – Art. 112759.

108 Roy I.G. On computing first and second order derivative spectra // J. Comput. Phys. – 2015. – Vol. 295. – P. 307–321.

109 Rosales-Martínez O., Granda-Gutiérrez E. E., García-Hernández R. A., Alejo-Eleuterio R., Flores-Fuentes A. A. Spectral derivatives improve FTIR-based machine learning classification of plastic polymers // Modelling. – 2025. – Vol. 6, No. 4. – 115.

110 Sadat A., Joye I. J. Peak fitting applied to Fourier transform infrared and Raman spectroscopic analysis of proteins // Applied Sciences. – 2020. – Vol. 10, No. 17. – 5918.

111 Vazhnova T., Lukyanov D. B. Fourier self-deconvolution of the IR spectra as a tool for investigation of distinct functional groups in porous materials: Brønsted acid sites in zeolites // Analytical Chemistry. – 2013. – T. 85, No. 23. – P. 11291–11296.

112 Kenbay A., Yerezhep D., Aldiyarov A. Analysis and comparison of kerosene FTIR spectra using the developed cryogenic-capillary system with low-temperature cell // Recent Contributions to Physics. – 2024. – Vol. 91, No. 4. – P. 64-76.

113 Кенбай А.А., Ережеп Д.Е. Разработка ячейки для низкотемпературных измерений оптических свойств // Материалы международной конференции студентов и молодых учёных «Фараби әлемі», Алматы, Казахстан, 6–8 апреля 2022 г. – С. 256.

114 Кенбай А.А., Ережеп Д.Е., Голиков О.Ю., Алдияров А.У. Новая методика получения низкотемпературных ИК спектров углеводородных топлив при атмосферном давлении // Труды Международной научно-практической конференции «Satbayev International Conference 2024 (Сатпаевские Чтения – 2024). Интеграция науки и технологий: путь к устойчивому развитию», 12 апреля 2024 г. – С. 512–518.

115 Пат. 7284 Республика Казахстан. Низкотемпературная измерительная ячейка диффузного отражения в среднем ИК-диапазоне / Ережеп Д.Е., Алдияров А.У., Голиков О.Ю., Кенбай А.А.; патентообладатель Ережеп Д.Е. – № 2022/0443.2; заявл. 19.05.2022; опубл. 15.07.2022. – 5 с.

116 Пат. 9621 Республика Казахстан. Модернизированный держатель низкотемпературных образцов для ИК-спектроскопии / Кенбай А.А., Ережеп Д.Е., Алдияров А.У.; патентообладатель Кенбай А.А. – № 2024/0911.2; заявл. 19.07.2024; опубл. 25.07.2025. – 6 с.

117 Kenbay A.A., Golikov O.Yu., Aldiyarov A.U., Yerezhep D.E. Low-temperature cell for IR Fourier spectrometric investigation of hydrocarbon substances // Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics. – 2023. – Vol. 23, No. 4. – P. 696–702.

118 Kenbay A., Yerezhep D., Aldiyarov A. Development of low-temperature cell for IR Fourier-spectroscopy of hydrocarbon materials // Eurasian Physical Technical Journal. – 2025. – Vol. 22, No. 2 (52). – P. 88–96.

119 Xie M., Xu Q., Xie L., Li Y., Han B. Establishment and optimization of the three-band fluorometric indices for oil species identification: Implications on the optimal excitation wavelengths and the detection band combinations // Analytica Chimica Acta. – 2023. – Vol. 1280. – Art. 341871.

120 Zhang S., Li M., Li J. Waveconv-SLSTM-KET: a novel framework for the multi-task analysis of oil spill fluorescence spectra // Applied Sciences. – 2025. – Vol. 15, No. 6. – 3177.

121 Кенбай А.А., Ережеп Д.Е. Анализ спектрометрических измерений в области углеводородных топлив // Материалы международной конференции

студентов и молодых учёных «Фараби әлемі», Алматы, Казахстан, 6–8 апреля 2022 г. – С. 255.

122 Hudson R. L., Gerakines P. A., Yarnall Y. Y., Coones R. T. Infrared spectra and optical constants of astronomical ices: III. Propane, propylene, and propyne // Icarus. – 2021. – Vol. 354. – 114033.

123 Hudson R. L., Coleman F. M. Solid-state isomerization and infrared band strengths of two conformational isomers of cyclopropanecarboxaldehyde, a candidate interstellar molecule // ACS Earth and Space Chemistry. – 2019. – Vol. 3, No. 7. – P. 1182–1188.

124 Daly S. R., Tran K., Niemeyer K. E., Cannella W. J., Hagen C. L. Predicting fuel low-temperature combustion performance using Fourier-transform infrared absorption spectra of neat hydrocarbons // Fuel. – 2019. – Vol. 242. – P. 343–344.

125 Klingbeil A. E., Jeffries J. B., Hanson R. K. Temperature-dependent mid-IR absorption spectra of gaseous hydrocarbons // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2007. – Vol. 107, No. 3. – P. 407–420.

126 Kenbay A.A., Yerezhep D.E. Analysis of IR spectra in measuring the optical properties of hydrocarbon compounds at low temperatures, // Материалы международной конференции студентов и молодых учёных «Фараби әлемі», Алматы, Казахстан, 6–8 апреля 2023 г. – С. 206.

127 Jumabaev A., Absanov A., Hushvaktov H., Xudaykulov B. Raman and Fourier transform infrared spectra of C–H and O–H stretching vibrations in ethanol and its aqueous solutions. Experiment and ab-initio calculations // Uzbek Journal of Physics. – 2024. – Vol. 26, No. 1. – P. 13–19.

128 Katsyuba S. A., Gerasimova T. P., Spicher S., Bohle F., Grimme S. Computer-aided simulation of infrared spectra of ethanol conformations in gas, liquid and in CCl4 solution // Journal of Computational Chemistry. – 2022. – Vol. 43, No. 4. – P. 279–288.

129 Kenbay A.A. Spectroscopic analysis of materials at nitrogen temperature // Материалы II Международной конференции памяти академика Э.Г. Боос, Сборник тезисов 2ой Международной конференции по физике высоких энергий, материаловедению и нанотехнологиям (ICHEPMS 2024), 15–16 февраля 2024 г. – С. 102–103.

130 Terwisscha van Scheltinga J., Ligterink N. F. W., Boogert A. C. A., van Dishoeck E. F., Linnartz H. Infrared spectra of complex organic molecules in astronomically relevant ice matrices: I. Acetaldehyde, ethanol, and dimethyl ether // Astronomy & Astrophysics. – 2018. – Vol. 611. – A35.

131 Hudson R.L. An IR investigation of solid amorphous ethanol–Spectra, properties, and phase changes // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2017. – Vol. 187. – P. 82–86.

132 Golub P., Doroshenko I., Pogorelov V., Sablinskas V., Balevicius V., and Ceponkus J. Temperature evolution of cluster structures in ethanol // Dataset Papers in Science. – 2013. – Vol. 2013, No. 1. – 473294.

133 Кенбай А.А., Алдияров А.У., Ережеп Д.Е. Криогенная установка для FTIR-спектроскопического исследования поведения углеводородных

соединений при атмосферном давлении // Bulletin of Toraighyrov University. Energetics Series. – 2025. – No. 1. – P. 188–200.

134 Volkov D., Rogova O., Proskurnin M. Temperature dependences of IR spectra of humic substances of brown coal // Agronomy. – 2021. – Vol. 11, No. 9. – 1822.

135 Dollah A., Zainol Rashid Z., Hidayati Othman N., Nurliyana Che Mohamed Hussein S., Mat Yusuf S., Shuhadah Japperi N. Effects of ultrasonic waves during waterflooding for enhanced oil recovery // International Journal of Engineering and Technology. – 2018. – Vol. 7, No. 3.11. – P. 232-236.

136 Mirea R., Cican G. Theoretical assessment of different aviation fuel blends based on their physical-chemical properties // Engineering, Technology and Applied Science Research. – 2024. – Vol. 14, No. 3. – P. 14134–14140.

137 Biaktluanga L., Lalhruaitluanga J., Lalramnghaka J., Thanga H.H. Analysis of gasoline quality by ATR-FTIR spectroscopy with multivariate techniques // Results in Chemistry. – 2024. – Vol. 8. – 101575.

138 Turlybekova G., Kenbay A., Aldiyarov A., Korshikov Y., Lesbayev A., Nurmukan A., Yerezhep D. Cryogenic system for FTIR analysis of hydrocarbon fuels at low temperature and atmospheric pressure // Applied Sciences. – 2025. – Vol. 15, No. 14. – 7944.

139 Hudson R.L., Gerakines P.A., Yarnall Y.Y. Infrared spectroscopic and physical properties of methanol ices–Reconciling the conflicting published band strengths of an important interstellar solid // The Astrophysical Journal. – 2024. – Vol. 970, No. 2. – 108.

140 Carrascosa H., Satorre M.Á., Escribano B., Martín-Doménech R., Muñoz Caro G.M. Physical properties of methanol (CH_3OH) ice as a function of temperature: Density, infrared band strengths, and crystallization // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2023. – Vol. 525, No. 2. – P. 2690–2700.

141 Luna R., Molpeceres G., Ortigoso J., Satorre M.A., Domingo M., Maté B. Densities, infrared band strengths, and optical constants of solid methanol // Astronomy and Astrophysics. – 2018. – Vol. 617. – A116.

142 Wei M., Chong W., Cao J., Zhou T., Zheng D. Uncertainty evaluation for wind speed measurement part (1): ‘GUM method and Monte Carlo method’ // Flow Measurement and Instrumentation. – 2024. – Vol. 97. – 102607.

143 Haidara H., Bouchafra H., Saffaj T., Ihssane B. Intra-GUM comparisons for the estimation of measurement uncertainty: Application to a chromatographic assay of four statins in a dry form // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2023. – Vol. 224. – 115197.

144 ISO/IEC Guide 98-3:2008. Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). – Geneva: International Organization for Standardization, 2008. – 120 p.

145 Taylor B.N., Kuyatt C.E. NIST Technical Note 1297. Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results. – Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 1994. – 16 p.

146 Warsza Z.L., Puchalski J. Estimation of uncertainties in indirect multiparameter measurements of correlated quantities // 2019 12th International Conference on Measurement. – 2019. – P. 51–57.

147 Mana G., Pizzocaro M. The least informative distribution and correlation coefficient of measurement results // Metrologia. – 2021. – Vol. 58, No. 1. – 015012.

148 Aslam M. Clinical laboratory medicine measurements correlation analysis under uncertainty // Annals of Clinical Biochemistry: International Journal of Laboratory Medicine. – 2021. – Vol. 58, No. 4. – P. 377–383.

149 Jebali S., Bahri S., Latrous L. Estimation of measurement uncertainty and validation of RP-HPLC for simultaneous determination of five antihistamines in pharmaceutical formulations // Accreditation and Quality Assurance. – 2020. – Vol. 25, No. 2. – P. 147–159.

150 Dos Santos Junior J.J.P., Pereira R.G., De Mendonça A.J.S.M., Do Espirito Santo Filho D.M., Rosendahl-Avelino M., Gouveia J.M. Determination of density, isobaric thermal expansivity coefficient and isothermal compressibility coefficient correlations for n-dodecane and n-nonane, as a function of temperature and pressure // International Journal of Thermophysics. – 2022. – Vol. 43, No. 7. – P. 107.

151 Solaguren-Beascoa Fernández M. Evaluation of uncertainty in the measurement of the crack-tip stress field using photoelasticity // The Journal of Strain Analysis for Engineering Design. – 2019. – Vol. 54, No. 1. – P. 24–35.

152 Warsza Z.L., Puchalski J. Estimation of uncertainties of multivariable indirect measurements of two DC electrical circuits // Automation 2019 / edited by Roman Szewczyk et al. – Cham: Springer International Publishing, 2020. – Vol. 920. – P. 624–635.

153 Kenbay A.A., Yerezhep D.E. Low-temperature spectroscopy of hydrocarbons using kerosene as an example in cryogenic capillary system // Сборник тезисов международной конференции студентов и молодых учёных «Фараби әлемі», Алматы, Казахстан, 3–5 апреля 2025 г. – С. 144.

154 Wang Y., Ding Y., Wei W., Cao Y., Davidson D. F., Hanson R. K. On estimating physical and chemical properties of hydrocarbon fuels using mid-infrared FTIR spectra and regularized linear models // Fuel. – 2019. – Vol. 255. – 115715.

155 Bell D. C., Boehm R., Heyne J. S. Freezing point of hydrocarbon fuels from single species concentrations // Energy & Fuels. – 2025. – Vol. 39, No. 9. – P. 4221–4226.

156 Jeon H., Park J. Y., Ok M., Han G. B., Lee J. W., Kim J.-K. Analysis of the relationship between the low-temperature properties and distillation profiles of HEFA-processed bio-jet fuel // Sustainability. – 2023. – Vol. 15, No. 1. – 799.

157 Emtiaz S.M., Toriello F., He J., Vidali G. Infrared spectroscopic study of methane ice, pure and in mixtures with polar (H_2O) and nonpolar (N_2) molecules // The Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – Vol. 126, No. 12. – P. 1973–1979.