

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

© 2013 В.Л. Веснин, В.Г. Мурадов

Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН

Поступила в редакцию 10.07.2013

Проведены экспериментальные исследования зависимостей коэффициента поглощения от концентрации в бинарных смесях углеводородов и показано, что эта зависимость в различных типах смесей может иметь различную степень нелинейности. При концентрации ароматического углеводорода приблизительно до 30...40% возможна линейная аппроксимация этой зависимости. Показано, что наличие этого линейного участка может быть использовано для расчёта состава сложных углеводородных смесей по регрессионным уравнениям с коэффициентами, определёнными по результатам экспериментов только с бинарными смесями.

Ключевые слова: углеводород, инфракрасный спектр поглощения, нелинейность.

ВВЕДЕНИЕ

На предприятиях топливно-энергетического комплекса и нефтехимической промышленности весьма актуальной является задача определения состава различных углеводородных смесей. Спектроскопические методы анализа состава таких смесей представляют особый интерес виду удобства применения и быстроты выполнения.

При спектроскопическом определении состава смесей часто применяется метод множественной линейной регрессии. При этом предполагается, что зависимость коэффициента поглощения смеси от концентрации поглощающего свет вещества линейна [1]. В действительности эта зависимость может иметь более сложный характер, что требует выяснения возможного влияния нелинейной зависимости коэффициента поглощения от концентрации на результаты применения различных версий метода множественной линейной регрессии и установления границ применимости линейной модели в практически важных случаях.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как уже отмечалось, при обработке спектроскопических данных о сложных смесях часто применяется метод множественной линейной регрессии. Использование метода множественной линейной регрессии для определения состава таких смесей требует применения большого количества калибровочных смесей с известным составом, что сильно удорожает и усложняет практическое применение данного метода.

Поскольку сама суть метода линейной регрессии предполагает применение линейной модели для зависимости коэффициента поглощения от концентрации веществ в смеси, то это приводит к предположению о возможности расчёта коэффициентов регрессионных уравнений путём использования информации только о спектрах чистых углеводородов. Однако, в реальности попытки рассчитать коэффициенты регрессионных уравнений по спектрам чистых углеводородов в большинстве случаев оказываются безуспешными.

Таким образом, экспериментальные факты свидетельствуют о некотором противоречии – метод множественной линейной регрессии показывает вполне адекватные результаты в случае использования большого набора сложных калибровочных смесей, но применение заложенной в него линейной модели зависимости коэффициента поглощения от концентрации для непосредственного расчёта коэффициентов регрессионных уравнений по спектрам чистых углеводородов чаще всего приводит к неадекватным результатам.

Причиной этого противоречия является нелинейность зависимости коэффициента поглощения от концентрации веществ в содержащих ароматические углеводороды смесях. В то же время начальный участок этой зависимости, при концентрации ароматических углеводородов приблизительно до 30...40%, достаточно хорошо аппроксимируется прямой, но угловой коэффициент этой прямой отличается от того, который предсказывает вычисление линейной комбинации спектров чистых углеводородов. При этом концентрация ароматических углеводородов во многих практически важных смесях, в частности, автомобильных бензинах, находится в указанных выше пределах. Как следствие, применение калибровочных смесей для расчёта коэффициентов регрессионных уравнений приводит к «автома-

Веснин Владимир Леонидович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

E-mail: ufire-spectrum@yandex.ru

Мурадов Виталий Григорьевич, кандидат технических наук, профессор, старший научный сотрудник.

тическому» учёту реальных угловых коэффициентов прямых, а при расчёте коэффициентов регрессионных уравнений по спектрам чистых углеводородов такой учёт не производится.

Предполагая, что характер межмолекулярного взаимодействия в бинарных и в сложных смесях углеводородов различается достаточно мало, следует ожидать, что расчёт коэффициентов регрессионных уравнений по спектрам бинарных углеводородных смесей даст приблизительно тот же результат, что и расчёт коэффициентов по спектрам многокомпонентных смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

Эксперименты проводились на спектрофотометрическом комплексе, описанном в [2, 3]. С целью повышения отношения сигнал/шум оптический тракт комплекса дополнен линзовым конденсором.

Характерной особенностью использованной оптической схемы является расположение кюветы с исследуемым веществом, которая установлена не после, а до монохроматора. Исследуемое вещество в этом случае облучается светом галогенной лампы с широким спектром. Поскольку свой вклад в уровень оптического сигнала на определённых длинах волн могут вносить эффекты люминесценции исследуемых смесей, то размещение кюветы с исследуемой смесью после монохроматора может привести к получению других зависимостей коэффициента поглощения смеси от концентрации веществ, отличающихся от зависимостей, полученных в ходе проведённых в данной работе экспериментов.

Спектры поглощения регистрировались в области первых обертонов углеводородных групп CH , CH_2 , CH_3 ($\lambda = 1620...1800$ нм). Измерения проводились с дифракционной решеткой 750 штр/мм при ширинах входной и выходной щелей 0,3 мм. Использовались кюветы толщиной 1,07 мм, спектр поглощения рассчитывался по отношению к пустой кювете. Спектр регистрировался в 3500 точках, каждое измерение повторялось дважды и рассчитывался усредненный спектр поглощения с применением сглаживания зависимости коэффициента поглощения K_λ от λ по 21 точке; методика выбора числа точек сглаживания описана в работе [4]. При расчетах спектра проводилась нормировка сигнала спектрофотометра на длине волны $\lambda = 1620$ нм; процедура нормировки также описана в работе [4]. В этой же работе приведены примеры спектров поглощения чистых углеводородов и их смеси.

В ходе экспериментов исследованы спектры поглощения гептана, изооктана, бензола, толуола,

o-ксилола и *p*-ксилола, спектры поглощения бинарных смесей каждого из перечисленных ароматических углеводородов с каждым из неароматических, а также бинарные смеси гептана с изооктаном и бензола с толуолом. На завершающем этапе исследовались также сложные смеси, содержащие все шесть перечисленных выше углеводородов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 в качестве примера представлены графики зависимости коэффициента поглощения смеси изооктан–бензол в зависимости от концентрации бензола, полученные на различных длинах волн. Вблизи пика поглощения бензола поглощение смеси превышает предсказания линейной модели: на длине волны 1670,1 нм при концентрации бензола 50% эта разница составляет приблизительно $2,3 \text{ см}^{-1}$ (рис.1а). Зависимость коэффициента поглощения от концентрации может быть аппроксимирована кривой второго порядка (параболой).

На длине волны $\lambda \sim 1693,4$ нм поглощение смеси оказывается меньше предсказаний линейной модели (рис.1б). Поскольку вблизи $\lambda \sim 1695$ нм расположена изобестическая точка смеси изооктан-бензол [5], то абсолютное значение разности реального коэффициента поглощения смеси и коэффициента поглощения, предсказанного линейной моделью, оказывается невелико (около $-0,5 \text{ см}^{-1}$ при концентрации бензола 50%), хотя нелинейность зависимости выражена значительно заметнее, чем на рис. 1а. Аппроксимация этой зависимости возможна кривой третьего порядка.

Аналогичные эффекты обнаруживаются и в смесях *n*-гептана или изооктана с другими ароматическими компонентами (толуол или ксилолы), хотя нелинейность выражена слабее, чем в бензолосодержащих смесях (от $-0,3 \text{ см}^{-1}$ до $0,7 \text{ см}^{-1}$ при объёмной доле каждого из веществ 50%). Также наблюдается нелинейная зависимость коэффициента поглощения от концентрации в смеси бензола с толуолом (от $-0,5 \text{ см}^{-1}$ до $0,65 \text{ см}^{-1}$). В смеси *n*-гептана с изооктаном нелинейные эффекты зависимости коэффициента поглощения от концентрации весьма малы, наибольшее отклонение от линейной модели составляет около $0,1 \text{ см}^{-1}$.

При этом на графиках зависимостей коэффициента поглощения от концентрации обнаруживается начальный линейный участок, простирающийся приблизительно до 30% (для некоторых смесей – даже до 40%) концентрации ароматического углеводорода. Исключение составляет лишь области изобестических точек (шириной порядка 1 нм), где относительная нелинейность зависимости очень велика, но при этом очень малы абсолютные значения разностей коэффициентов поглощения.

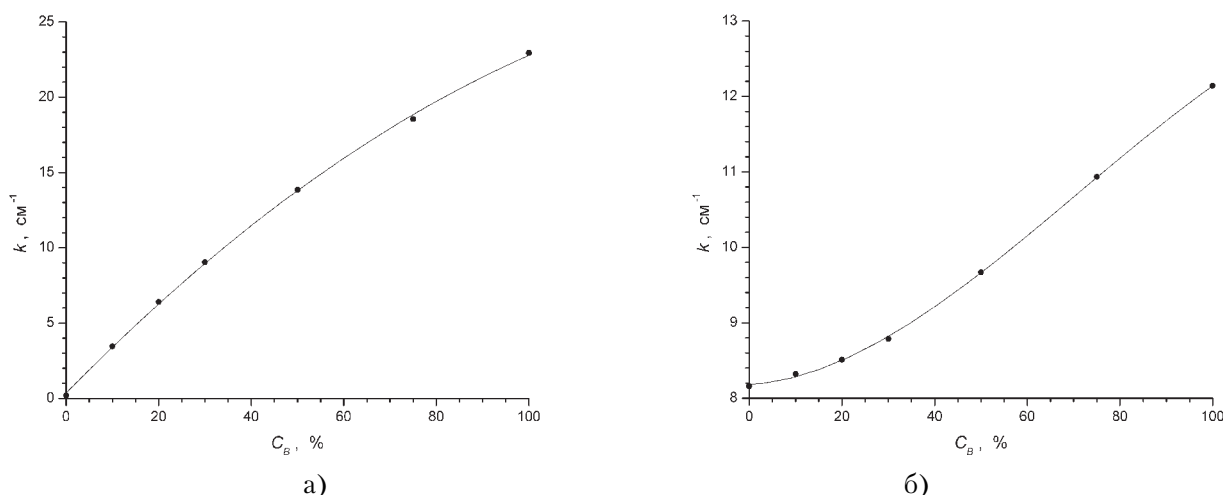


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения смеси изоктан–бензол от концентрации бензола на различных длинах волн:

а – $\lambda = 1670,1$ нм, б – $\lambda = 1693,4$ нм

С точки зрения задачи определения состава сложных углеводородных смесей наличие на зависимостях коэффициента поглощения от концентрации начального линейного участка означает, что во многих практически важных случаях, при концентрации ароматических углеводородов до 30...40%, применение линейной модели зависимости коэффициента поглощения от концентрации допустимо. Однако, коэффициент наклона этой линейной зависимости будет отличаться от вычисленного по линейной комбинации спектров чистых углеводородов.

Для выяснения вопроса о том, возможен ли при анализе многокомпонентных смесей расчёт коэффициентов уравнений линейной регрессии по спектрам бинарных смесей, проведены исследования спектров 3-, 4-, 5- и 6-компонентных углеводородных смесей. Всего было приготовлено и исследовано 19 многокомпонентных смесей (табл. 1).

Коэффициенты регрессионных уравнений вычислялись тремя способами.

При первом способе коэффициенты регрессионных уравнений рассчитывались по спектрам всех исследуемых многокомпонентных смесей, включая и ту смесь, состав которой рассчитывается.

При втором способе коэффициенты регрессионных уравнений рассчитывались по спектрам исследуемых многокомпонентных смесей, но та смесь, состав которой определяется, не использовалась при расчёте коэффициентов. Такой метод, называемый методом перекрёстной проверки, более соответствует реальной ситуации определения состава неизвестной смеси по данным набора многокомпонентных калибровочных смесей, поскольку на расчёт коэффициентов не влияют паспортные данные определяемой смеси.

При третьем способе для расчёта коэффициентов использовались спектры чистого гептана

и изоктана, бинарных смесей гептана и изоктана во всём диапазоне концентраций (25%, 50% и 75% изоктана в гептане) и бинарные смеси ароматического углеводорода с неароматическим. В связи с тем, что использовались два неароматических и четыре ароматических углеводорода, последних смесей получается восемь типов, в каждом из которых применялись концентрации ароматического углеводорода 10%, 20% и 30%. Таким образом, общее число калибровочных спектров равно 29. Важно отметить, что спектры бинарных смесей с концентрацией ароматического углеводорода порядка 50% и более, равно как и спектры чистых ароматических углеводородов, нельзя использовать при расчёте коэффициентов по описываемому способу.

Очевидно, следует ожидать, что результаты определения состава смесей по первому способу будут наиболее адекватно соответствовать их реальному составу. В то же время этот уровень точности не будет соответствовать реальным условиям исследования неизвестной смеси, поскольку в реальности спектр смеси с неизвестными паспортными данными не может быть использован при расчёте коэффициентов.

Как следствие, сравнение точности определения состава многокомпонентных смесей по первому набору коэффициентов и по набору коэффициентов, полученному по второму и третьему способам, позволит сделать вывод о том, насколько адекватно набор бинарных смесей может быть использован в качестве калибровочного набора для анализа многокомпонентных смесей.

Первоначальные значения длин волн для процедуры множественной линейной регрессии выбирались в области максимумов поглощения углеводородных групп CH , CH_2 , CH_3 . В дальнейшем к ним применялась процедура оптими-

Таблица 1. Паспортные данные многокомпонентных смесей (колонка П) и результаты определения их состава по регрессионным уравнениям с вычислением коэффициентов по всем спектрам многокомпонентных смесей (первый способ – колонки I), с вычислением коэффициентов по спектрам многокомпонентных смесей с исключением определяемой смеси (перекрёстная проверка, второй способ – колонки II), и с вычислением коэффициентов по спектрам бинарных смесей (третий способ – колонки III); в последней строке приведены среднеквадратические отклонения определённых значений от паспортных

| № | гептан | | | изооктан | | | бензол | | | толуол | | | о-ксилол | | | р-ксилол | | | толуол и ксилолы | | | | | | | | |
|----|--------|------|------|----------|------|------|--------|-----|-------|--------|------|------|----------|-------|-------|----------|-------|------|------------------|------|-------|-------|------|------|------|------|-----|
| | П | И | Ш | П | И | Ш | П | И | Ш | П | И | Ш | П | И | Ш | П | И | Ш | П | И | Ш | | | | | | |
| 1 | 40 | 40,2 | 40,7 | 29 | 28,6 | 27,6 | 28,4 | 1 | 1,00 | 0,99 | 0,77 | 20 | 19,8 | 19,3 | 19,9 | 0 | 0,34 | 1,2 | 1,0 | 10,1 | 10,3 | 9,5 | 30 | 30,2 | 30,8 | 30,5 | |
| 2 | 40 | 39,8 | 39,6 | 29 | 29,6 | 30,2 | 28,9 | 1 | 0,97 | 0,94 | 0,87 | 10 | 10,1 | 10,2 | 9,8 | 10 | 9,8 | 9,7 | 10,8 | 10 | 9,7 | 9,3 | 30 | 29,7 | 29,3 | 30,0 | |
| 3 | 40 | 40,4 | 40,6 | 40 | 39,5 | 39,2 | 38,7 | 0 | 0,06 | 0,09 | 0,02 | 5 | 5,2 | 5,3 | 5,5 | 10 | 9,9 | 9,9 | 9,5 | 5 | 5,0 | 5,1 | 20 | 20,1 | 20,1 | 20,1 | |
| 4 | 25 | 24,7 | 24,6 | 60 | 60,1 | 60,1 | 58,6 | 1 | 1,10 | 1,13 | 1,27 | 5 | 4,5 | 4,4 | 5,0 | 5 | 5,4 | 5,5 | 4,6 | 4 | 4,2 | 4,2 | 14 | 14,1 | 14,2 | 14,3 | |
| 5 | 25 | 25,1 | 25,2 | 52 | 51,6 | 50,9 | 50,4 | 0 | -0,04 | -0,11 | 0,21 | 3 | 3,2 | 3,6 | 3,2 | 10 | 10,4 | 10,9 | 9,9 | 10 | 9,8 | 9,4 | 23 | 23,4 | 23,9 | 23,2 | |
| 6 | 50 | 49,9 | 49,8 | 37 | 36,8 | 36,7 | 35,8 | 1 | 0,94 | 0,89 | 0,94 | 2 | 2,3 | 2,5 | 3,1 | 5 | 5,1 | 5,1 | 4,1 | 5 | 5,0 | 5,0 | 12 | 12,3 | 12,7 | 12,3 | |
| 7 | 50 | 49,7 | 49,0 | 18 | 18,4 | 19,3 | 18,0 | 0 | 0,06 | 0,20 | 0,13 | 2 | 1,8 | 1,3 | 2,8 | 15 | 14,8 | 14,3 | 13,5 | 15 | 15,3 | 16,0 | 32 | 31,9 | 31,5 | 31,4 | |
| 8 | 30 | 29,9 | 29,9 | 34 | 34,6 | 34,9 | 33,0 | 1 | 1,00 | 1,00 | 1,14 | 15 | 15,0 | 15,0 | 15,8 | 10 | 9,6 | 9,5 | 8,4 | 10 | 9,9 | 9,8 | 35 | 34,5 | 34,2 | 34,8 | |
| 9 | 30 | 30,2 | 30,4 | 35 | 35,1 | 35,2 | 33,5 | 0 | 0,01 | 0,01 | 0,22 | 15 | 14,7 | 14,4 | 15,7 | 10 | 10,4 | 10,6 | 8,4 | 10 | 9,6 | 9,4 | 35 | 34,6 | 34,4 | 34,8 | |
| 10 | 28,6 | 28,1 | 27,8 | 41,4 | 41,5 | 41,5 | 39,6 | 1,4 | 1,46 | 1,49 | 1,56 | 14,3 | 14,3 | 14,3 | 14,8 | 8,6 | 8,3 | 8,2 | 7,7 | 5,7 | 6,3 | 6,6 | 28,6 | 29,0 | 29,2 | 29,5 | |
| 11 | 28,6 | 28,6 | 28,6 | 42,8 | 42,3 | 42,1 | 40,9 | 0 | -0,05 | -0,09 | 0,08 | 14,3 | 14,5 | 14,6 | 15,6 | 8,6 | 9,0 | 9,2 | 6,8 | 5,7 | 5,7 | 5,7 | 28,6 | 29,1 | 29,4 | 29,3 | |
| 12 | 20 | 20,3 | 21,0 | 59 | 58,7 | 58,0 | 57,9 | 1 | 0,98 | 0,95 | 0,99 | 10 | 10,4 | 11,1 | 11,3 | 6 | 5,6 | 4,6 | 4,4 | 4 | 4,1 | 4,3 | 20 | 20,0 | 20,1 | 19,8 | |
| 13 | 20 | 19,8 | 19,5 | 60 | 60,3 | 60,6 | 59,2 | 0 | -0,01 | -0,03 | 0,09 | 10 | 10,1 | 10,2 | 11,0 | 6 | 5,8 | 5,6 | 4,2 | 4 | 4,1 | 4,3 | 20 | 20,0 | 20,0 | 20,1 | |
| 14 | 33 | 33,4 | 33,8 | 50 | 49,6 | 49,3 | 47,7 | 1,5 | 1,49 | 1,48 | 1,54 | 5,5 | 5,7 | 5,9 | 6,3 | 10 | 9,9 | 9,9 | 9,2 | 0 | -0,2 | -0,3 | 15,5 | 15,5 | 15,5 | 15,8 | |
| 15 | 33 | 33,5 | 35,1 | 50 | 49,5 | 47,9 | 48,2 | 1,5 | 1,44 | 1,26 | 1,62 | 5,5 | 5,8 | 6,6 | 6,5 | 0 | -0,07 | -0,3 | -1,1 | 10 | 9,9 | 9,5 | 15,5 | 15,6 | 15,7 | 15,9 | |
| 16 | 30 | 29,6 | 29,4 | 64 | 64,7 | 65,1 | 63,7 | 1 | 1,05 | 1,07 | 1,06 | 5 | 4,6 | 4,5 | 5,4 | 0 | 0,10 | 0,15 | -0,9 | 0 | -0,13 | -0,19 | 5 | 4,6 | 4,4 | 4,6 | |
| 17 | 30 | 29,8 | 29,5 | 65 | 65,4 | 66,0 | 64,1 | 0 | 0,02 | 0,05 | 0,14 | 5 | 5,1 | 5,2 | 5,2 | 0 | -0,24 | -0,6 | -0,9 | 0 | -0,08 | -0,18 | 5 | 4,8 | 4,4 | 4,8 | |
| 18 | 28,6 | 28,6 | 28,6 | 61 | 61,0 | 61,0 | 59,6 | 0,9 | 0,88 | 0,84 | 0,93 | 0 | -0,30 | -0,46 | -0,03 | 9,5 | 10,3 | 10,7 | 9,9 | 0 | -0,4 | -0,7 | 9,5 | 9,6 | 9,6 | 9,6 | |
| 19 | 28,6 | 28,8 | 28,8 | 30,1 | 61,8 | 61,7 | 60,3 | 0 | 0,00 | 0,01 | 0,17 | 0 | 0,00 | 0,00 | -0,03 | 9,5 | 8,9 | 8,5 | 8,4 | 0 | 0,6 | 0,9 | 1,1 | 9,5 | 9,4 | 9,5 | |
| S | | 0,28 | 0,7 | 1,1 | | 0,4 | 0,9 | 1,3 | | 0,05 | 0,10 | 0,14 | | 0,24 | 0,5 | 0,7 | | 0,4 | 0,7 | 1,2 | | 0,3 | 0,5 | | 0,28 | 0,5 | 0,4 |

зации, состоящая в подборе длины волны по минимуму среднеквадратических ошибок определения состава смесей. В результате оптимизации получен следующий набор длин волн: 1670,5, 1671,1, 1679, 1684, 1689, 1696, 1705, 1724 нм.

Результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 1. Их анализ показывает, что при переходе от первого способа ко второму ошибки определения состава смесей возрастают в два-три раза (последняя строка таблицы). Это свидетельствует о том, что в случае шести компонентов набор из 18 калибровочных смесей не может считаться достаточно полным. В то же время необходимо отметить, что даже ухудшившаяся точность остаётся в достаточных для практического применения рамках. Некоторые значения концентраций при расчёте по регрессионным уравнениям получаются отрицательными. На практике это означает, что измеренную концентрацию следует считать нулевой, но в таблице с целью анализа ошибок определения концентрации сохранены расчётные значения.

При переходе к расчёту коэффициентов по бинарным смесям наблюдается дальнейшее ухудшение точности, хотя и не столь значительное, как при переходе к процедуре перекрёстной проверки. Но в этом случае ухудшение точности связано уже не с неполнотой набора образцов, а с принципиальными проблемами, к числу которых могут относиться, например, остаточная нелинейность начального участка зависимости коэффициента поглощения от концентрации или некоторые различия межмолекулярного взаимодействия в бинарных и в сложных смесях. В пользу полноты набора образцов бинарных смесей свидетельствует тот факт, что изъятие из набора калибровочных образцов одной или даже нескольких бинарных смесей слабо сказывается на точности определения состава исследуемых смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных экспериментов показывают, что наличие на зависимости коэффициента поглощения от концентрации начального линейного участка может быть использовано для расчёта по результатам экспериментов с бинарными смесями коэффициентов регрессионных уравнений, позволяющих определять состав сложных углеводородных смесей. Использование такого метода расчёта коэффициентов приводит к возрастанию ошибок измерений, которые, тем не менее, остаются в достаточных для практических целей рамках: порядка 0,1...0,2% при определении малых (до 1,5%) концентраций бензола и порядка 1% при определении концентраций остальных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Honigs D.E., Hieftje G.M., Hirschfeld T.* A New Method for Obtaining Individual Component Spectra from Those of Complex Mixtures // *Applied Spectroscopy*, 1984, v.38, № 3, p.317-322.
2. *Веснин В.Л., Мурадов В.Г.* Спектрофотометрический комплекс на основе монохроматора МДР-41 для исследования спектров поглощения в диапазоне 400–1800 нм // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2008. Т.10. № 3. С.742-731.
3. *Веснин В.Л., Мурадов В.Г.* Универсальный спектрофотометрический комплекс на основе монохроматора МДР-41 // *Радиоэлектронная техника. Межвузовский сборник научных трудов*. Ульяновск: УЛГТУ, 2009. С.86-89.
4. *Веснин В.Л., Мурадов В.Г.* Анализ ароматических составляющих в много-компонентных смесях углеводородов методом инфракрасной спектроскопии с использованием множественной линейной регрессии // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2012. Т.79. №4. С.533-537.
5. *Веснин В.Л., Мурадов В.Г.* Изобестические точки в спектрах поглощения бинарных смесей изооктана, п-гептана, толуола и бензола // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2009. Т.76. № 5. С.677-681.

SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF COMPOSITE HYDROCARBON MIXTURES

© 2013 V.L. Vesnin, V.G. Muradov

Ulyanovsk Branch of the Institute of Radioengineering and Electronics named after V.A. Kotelnikov,
Russian Academy of Sciences

The experimental researches of relations of an absorption coefficient from concentration in binary hydrocarbon mixtures are executed and is shown, that this relation in different mixtures types can have a different degree of non-linearity. The linear approximating of this relation is possible at concentration of aromatic hydrocarbon approximately up to 30 ... 40 % . Is shown, that the presence of this linear part can be used for calculation of components concentrations in composite hydrocarbon mixtures on regressions equations with factors, established by results of experiments only with binary mixtures.

Keywords: hydrocarbon, infrared absorption spectrum, non-linearity.

Vladimir Vesnin, Candidate of Physics and Mathematics, Senior Research Fellow. E-mail: ufire-spectrum@yandex.ru
Vitaly Muradov. Candidate of Technics, Professor, Senior Research Fellow.