

ШТУЦЬ АНДРІЙ

Вінницький національний аграрний університет

<https://orcid.org/0000-0002-4242-2100>e-mail: shtuts1989@gmail.com**САФТЮК ЯРОСЛАВ**

Вінницький національний аграрний університет

<https://orcid.org/0009-0003-9730-7198>e-mail: groupyaruslav@gmail.com

ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ ІНСТРУМЕНТ ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОГО АНАЛІЗУ СІРКОВІСНИХ СПОЛУК НАФТОВИХ ПАЛИВ

У роботі розглянуто інфрачервону спектроскопію як інструмент підвищення надійності інтелектуального аналізу сірковмісних сполук нафтових палив. Застосування даного методу обґрунтовано як сучасного підходу до визначення вмісту сірки в нафтопродуктах, що поєднує високу точність вимірювань з можливістю експрес-аналізу без складної пробопідготовки.

Особливу увагу приділено обґрунтуванню застосування інфрачервоної спектроскопії в середньому ІЧ-діапазоні (4000–400 см⁻¹), дослідити можливість виявлення характерних смуг поглинання зв'язків S–H, C–S, S=O, SO₂ та S–S.

Запропоновано принципову схему оптичного аналізатора, що включає джерело випромінювання, систему фільтрів, кювету та детектори. Отримані експериментальні залежності між товщиною шару палива, оптичною густиною та пропусканням підтверджують лінійність закону Бугера–Ламберта–Бера, що є основою для кількісного аналізу.

Показано, що поєднання інфрачервоної спектроскопії та математичного апарату підвищує точність прогнозування фізико-хімічних характеристик палива та формує наукові передумови створення інноваційних інтелектуальних експрес-засобів моніторингу якості нафтопродуктів.

Ключові слова: нафтопродукти, сірка, інфрачервона спектроскопія, калібрувальні моделі, багатолінійна регресія, хеометрія, якість палива, екологічні стандарти, інтелектуальний аналіз.

SHTUTS ANDRII**SAFTIUK YAROSLAV**

Vinnitsia National Agrarian University

INFRARED SPECTROSCOPY AS A TOOL FOR ENHANCING THE RELIABILITY OF INTELLIGENT ANALYSIS OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS IN PETROLEUM FUELS

This paper examines the use of infrared spectroscopy as a modern and intelligent tool for determining sulfur-containing compounds in petroleum fuels. The relevance of this problem is emphasized, since excess sulfur in fuel leads to the formation of sulfur oxides that cause corrosion of engine components, shorten service life, and increase environmental impact. The analysis of the motor fuel market shows that some samples exceed DSTU 7687:2015, DSTU 7688:2015, and Euro-5 sulfur standards, confirming the need for fast and reliable express control methods.

Particular attention is paid to the mid-infrared range (4000–400 cm⁻¹), where fundamental vibrational bands of S–H, C–S, S=O, SO₂, and S–S bonds are observed. These spectral features serve as a basis for determining sulfur content. A schematic optical analyzer is proposed, consisting of a radiation source, optical filters, a cuvette, and detectors. The obtained dependencies between cell thickness, optical density, and transmittance confirm the linear nature of the Beer–Lambert–Bouguer law, which underlies quantitative optical analysis.

The study substantiates the use of chemometric approaches, particularly multilinear regression, for creating calibration and prediction models. The combination of IR spectroscopy with mathematical tools significantly improves accuracy and reproducibility, enabling rapid analysis without complex sample preparation.

It is concluded that infrared spectroscopy is a promising method for intelligent express analysis of gasoline and diesel fuels, ensuring high measurement reliability and environmental compliance. Further development involves enhancing calibration models, minimizing measurement errors, and introducing portable IR analyzers for on-site industrial applications.

Keywords: sulfur, petroleum fuels, infrared spectroscopy, calibration models, multiple linear regression, chemometrics, fuel quality, environmental standards, intelligent analysis.

Стаття надійшла до редакції / Received 06.10.2025

Прийнята до друку / Accepted 15.11.2025

Постановка проблеми

На сьогодні в усьому світі до автомобільних бензинів та дизельних палив спостерігаємо постійне зростання вимог щодо вмісту сірки. Так, згідно зі ДСТУ 7687:2015 для дизельного палива — ДСТУ 7688:2015. Обидва стандарти визначають допустимий рівень сірки у паливі на рівні не більше 10 ppm, що відповідає європейським вимогам стандарту Euro-5[3].

Комплексна характеристика палив потребує виконання багатьох аналізів, які вимагають розвиненої інфраструктури, кваліфікованого персоналу та великих обсягів проб [12]. Використання ж хеометричних методів на основі ІЧ-спектрів дає можливість швидко прогнозувати одразу кілька параметрів, використовуючи невеликий об'єм зразка (приблизно 10 мл) [13].

Розглянемо схему оптичного інфрачервоного аналізатора та проведемо розрахунки. Схема в залежності від завдань може містити додаткові елементи які будуть підвищувати швидкість, точність чи інші параметри [14]. Структурна схема оптично інфрачервоного аналізатора зображена на рис. 1.

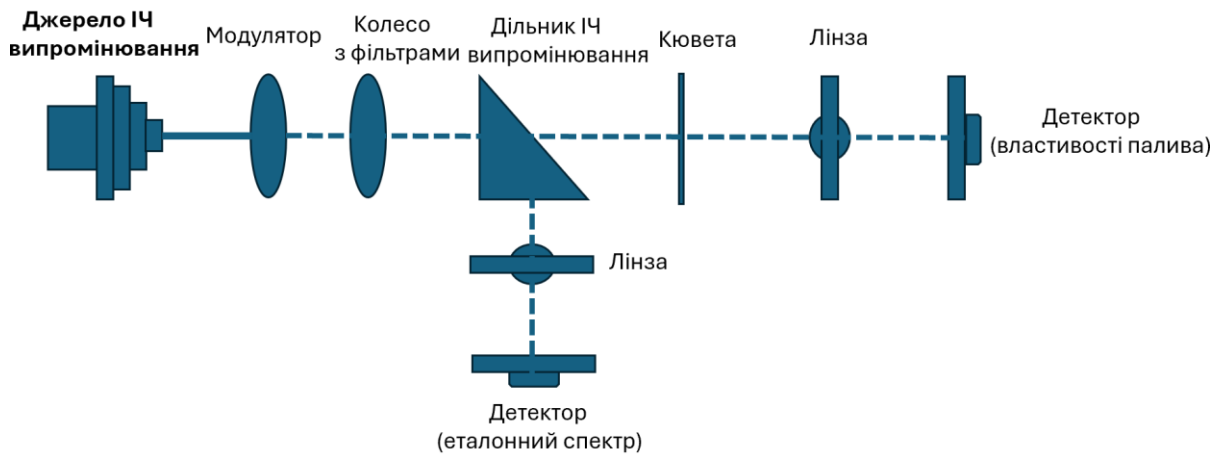


Рис. 1. Структурна схема оптично інфрачервоного аналізатора

Запропонована схема інфрачервоного аналізатора палива побудована на принципі формування та подальшої обробки ІЧ-випромінювання в середньому спектральному діапазоні. Джерело випромінювання слугує генератором електромагнітних хвиль у межах $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ - саме в цій області спостерігаються найбільш інтенсивні смуги поглинання, характерні для більшості вуглеводневих та сірковмісних сполук [15]. На першому етапі випромінювання проходить крізь обертове колесо-модулятор, яке перериває промінь і перетворює його на імпульсну послідовність. Дане рішення дозволяє підвищити співвідношення сигнал/шум.

Далі світловий потік потрібно пропустити через колесо з набором фільтрів. Кожен фільтр виділяє вузьку ділянку спектра, що відповідає певним коливальним модам хімічних зв'язків (наприклад, C–H, O–H, S=O). Завдяки цьому стає можливим селективний аналіз та формування індивідуального спектрального «портрета» досліджуваного зразка палива. Сфокусований лінзою промінь надходить до дільника, який розділяє його на дві складові: одна проходить через кювету зі зразком, інша потрапляє безпосередньо на еталонний детектор. Це дозволяє одночасно фіксувати контрольний та вимірюваний сигнали.

У кюветі, ІЧ-промінь взаємодіє з молекулами палива. Частина енергії поглинається функціональними групами органічних та сірковмісних сполук, що формує характерні спектральні смуги вказані в - таблиці 2.

Таблиця 2

Характерні смуги ІЧ-поглинання сірковмісних сполук [16].

Тип зв'язку / сполуки	Хвильове число, см^{-1}	Приклад сполук
S–H	2550–2600	меркаптани (R–SH)
C–S (алкільні сульфіді)	600-750	R–S–R'
S–S (дисульфіді)	500-550	R–S–S–R'
Ароматичні тіофени	700-900	бензо- та дибензотіофени
Сульфоксиди (R–S(=O)–R')	1030-1070	окислені сполуки
Сульфони (R–SO ₂ –R')	1290-1330; 1130-1160.	продукти окиснення

Детектор, розташований після кювети, реєструє змінений сигнал, який містить інформацію про склад проби, тоді як еталонний канал знімає базовий спектр для корекції. На виході ми отримуємо спектр показаний на рис. 2.

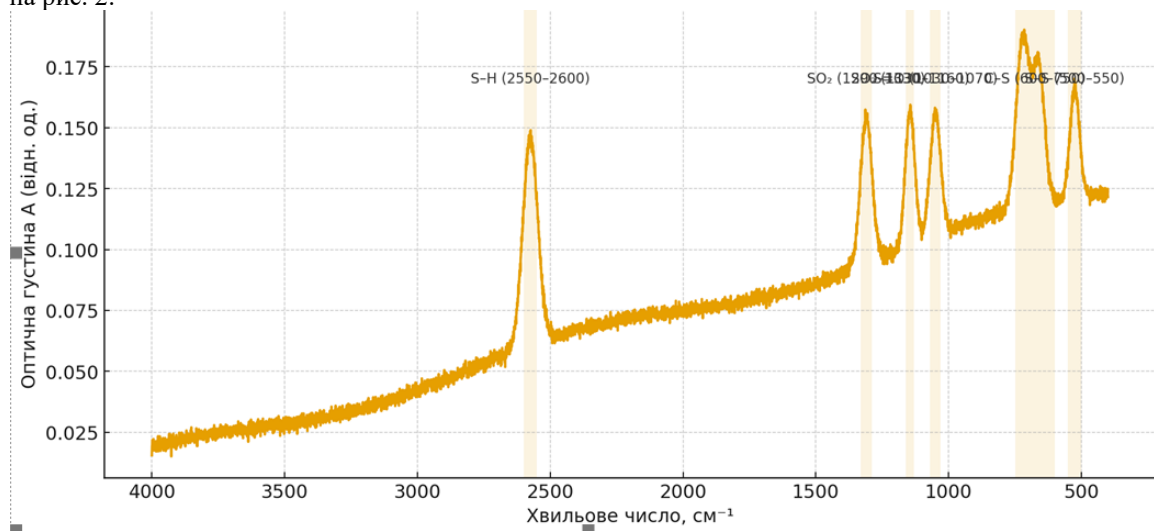


Рис. 2. ІЧ Спектр з характерними смугами сірковмісних сполук

Подальша обробка даних виконується програмним забезпеченням аналізатора, яке зіставляє сигнали з обох детекторів. У результаті формується повний інфрачервоний спектр досліджуваного зразка. Подальше використання хеометричних методів, зокрема багатолінійної регресії, дає змогу побудувати математичні моделі, які дозволяють прогнозувати фізико-хімічні властивості палива, вміст сірки, та інші не менш важливі характеристики на яких ми не будемо зупинятися.

Однак почати потрібно з залежності між інтенсивністю випромінювання та концентрацією сірковмісних сполук яка лежить в основі методу [17]:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (1)$$

де $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ — оптична густина;

ε — молярний коефіцієнт поглинання;

c — концентрація речовини, моль/л;

l — довжина оптичного шляху (кювети), см.

Відповідно опрацьованим джерелам, можна спинитися на таких значеннях коефіцієнтів [9, 10].

$\varepsilon = 1500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ Молярний коефіцієнт поглинання (ε) визначає, наскільки інтенсивно певна функціональна група молекули поглинає інфрачервоне випромінювання на конкретній частоті. Для сірковмісних сполук у середньому ІЧ-діапазоні ($4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$).

$l = 1 \text{ см}$, даний вибір товщини кювети $l = 1.0 \text{ см}$ зумовлений тим, що це є стандартне значення у більшості спектроскопічних досліджень середнього ІЧ-діапазону. Така товщина забезпечує оптимальний баланс між.

Щоб отримати концентрацію на рівні нормативу **5 - 10 ppm**, розрахуємо, яку оптичну густина потрібно спостерігати.

Спочатку знайдемо мольну концентрацію, що відповідає 5 ppm (масова частка):

$$c = \frac{\text{ppm} \cdot \rho}{M \cdot 10^6} = \frac{5 \cdot 800}{32.065 \cdot 10^6} \approx 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad (2)$$

де $M = 32.065 \text{ г/моль}$ — молярна маса S;

$\rho \approx 800 \text{ г/л}$ — маса 1 л палива (густина $\sim 0.8 \text{ г/мл}$).

Очікувана оптична густина буде становити:

$$A = 1500 \cdot 1.25 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \approx 0.1875; \quad (3)$$

Відповідне пропускання знаходиться в межах:

$$T = 10^{-A} = 10^{-0.1875} \approx 0.65. \quad (4)$$

Значення $T = 0.65$ означає, що через шар палива товщиною 1 см проходить лише 65% ІЧ-випромінювання, а решта поглинається зв'язками S—H.

Відповідно даним розрахункам побудуємо залежності оптичної густини від концентрації сірки при різних товщинах кювети рис. 3., та залежність пропускання інфрачервоного випромінювання від концентрації сірки рис. 4.

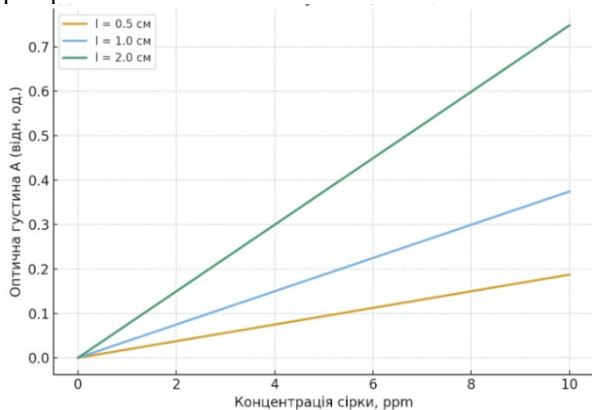


Рис. 3. Залежність оптичної густини від концентрації сірки при різних товщинах кювети

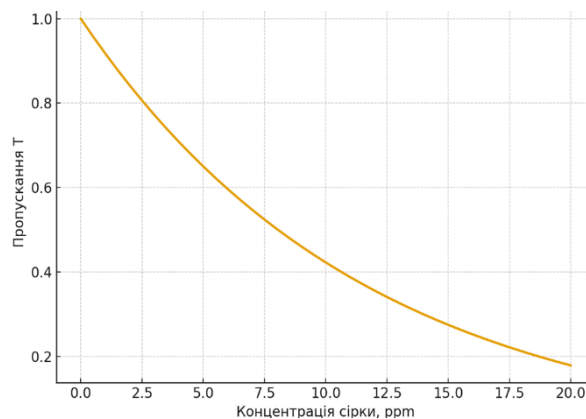


Рис. 4. Залежність пропускання інфрачервоного випромінювання від концентрації сірки

Відповідно з таких залежностей впливає:

- збільшення товщини кювети призводить до пропорційного зростання оптичної густини A. Це підтверджує лінійний характер залежності за законом Бугера–Ламберта–Бера.

- проходження інфрачервоного випромінювання T зменшується зі збільшенням концентрації сірки у паливі, що узгоджується з теоретичною моделлю.

- отримані залежності можуть бути використані для побудови калібрувальних моделей та вибору оптимальної товщини кювети при розробці експрес-методів контролю вмісту сірки у паливі.

Калібрувальні моделі для такого аналізу будуються за допомогою математичного апарату багатолінійної регресії [14]. Їх загальний вигляд описується рівнянням:

$$P_x = M_0 + M_1 F_{11} + M_2 F_{11} + \dots + M_z F_{1z} \quad (5)$$

де P_x - концентрація компонента або значення властивості x;

F_z - значення поглинання, отримане через фільтр z;

M_z - оцінений параметр для фільтра z , обчислений методом багатолінійної регресії;

M_0 - вільний член рівняння.

Коефіцієнти M_z та M_0 утворюють основу калібрувальної моделі, яка слугує для прогнозування значення параметра P_x за результатами вимірюної абсорбції F_z . Для побудови такої моделі формують систему рівнянь для кожного зразка калібрувальної вибірки. При цьому у рівняння підставляються відомі еталонні значення властивості P_x (залежна змінна) та відповідні значення абсорбції F_z (незалежні змінні).

Метод багатолінійної регресії використовується для підбору оптимальних коефіцієнтів M_z та M_0 , які найточніше описують взаємозв'язок між спектральними характеристиками та вимірюваними параметрами палива. Оптимальне рішення визначається шляхом мінімізації різниці між прогнозованими значеннями P_x і тими, що були встановлені за допомогою стандартних (референсних) методик.

У результаті для кожного зразка калібрувальної вибірки складається система рівнянь виду:

$$\begin{aligned} P_{x1} &= M_0 + M_1 F_{11} + M_2 F_{11} + \dots + M_z F_{1z} \\ P_{x2} &= M_0 + M_1 F_{21} + M_2 F_{22} + \dots + M_z F_{2z} \\ &\vdots \\ P_{xn} &= M_0 + M_1 F_{n1} + M_2 F_{n2} + \dots + M_z F_{nz} \end{aligned} \quad (6)$$

де n – кількість зразків у калібрувальній вибірці.

У матричній формі це можна записати як:

$$P = FM + \varepsilon \quad (7)$$

де P – вектор залежних змінних (відомі значення властивості за еталонними методами);

F – матриця незалежних змінних (значення абсорбції на кожному фільтрі);

M – вектор коефіцієнтів регресії, що підлягають визначенню;

ε – вектор похибок моделі.

Задача розв'язується методом найменших квадратів (МНК), який мінімізує суму квадратів відхилень між експериментальними та прогнозованими значеннями:

$$\min \sum_{xi}^{exp^{exp^2n}} (P \quad (8)$$

Аналітичний розв'язок для знаходження коефіцієнтів регресії має вигляд:

$$M = (F^T F)^{-1} F^T P \quad (9)$$

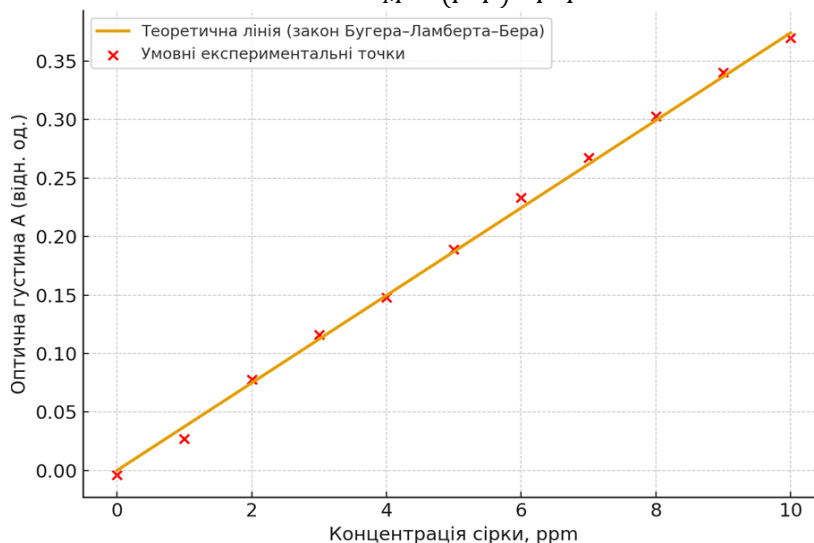


Рис. 5. Калібрувальна крива залежності оптичної густини від концентрації сірки

Отримані значення коефіцієнтів M_z і M_0 формують основу калібрувальної моделі. У подальшому ця модель використовується для прогнозування властивостей нових зразків палива на основі спектральних даних. Надійність та точність побудованої моделі перевіряють за кількома показниками: коефіцієнтом детермінації R^2 , що відображає ступінь відповідності між експериментальними та прогнозованими результатами; середньоквадратичною помилкою, яка характеризує відхилення прогнозів від еталонних значень; а також залишковою дисперсією, що показує рівень неврахованих похибок, калібрувальна крива залежності оптичної густини від концентрації сірки побудована на рис. 5.

Висновки

У проведеному дослідженні підтверджено ефективність інфрачервоної спектроскопії як інструмента підвищення надійності інтелектуального аналізу сірковмісних сполук у нафтових паливах. На основі отриманих результатів сформульовано такі висновки:

- підвищений вміст сірки у паливі призводить до утворення оксидів сірки під час згоряння, що негативно впливає на ресурс двигунів та спричиняє значні екологічні проблеми;
- доведено, що середній ІЧ-діапазон ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) є найбільш інформативним для виявлення характерних смуг поглинання функціональних груп S–H, C–S, S=O, SO_2 та S–S;

- запропонована принципова схема оптичного аналізатора підтвердила працездатність закону Бугера–Ламберта–Бера для низьких концентрацій сірки (5–10 ppm) та показала можливість кількісної оцінки через залежності оптичної густини й пропускання;
- встановлено, що поєднання ІЧ-спектроскопії з методами хеометрії (зокрема багатолінійною регресією) підвищує точність прогнозування фізико-хімічних параметрів палива, зменшує вплив завад та дозволяє створювати робочі калібрувальні моделі;
- практичні результати свідчать, що використання ІЧ-спектроскопії може суттєво скоротити час аналізу та обсяг проб, а також забезпечити можливість створення портативних приладів для промислового контролю бензинів і дизельних палив.

Література

1. Cramer J. A., Mirnaghi F. S., He J., et al. Ultra-low sulfur diesel classification with near-infrared (NIR). *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23, no. 3. P. 1578–1584. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef8007739>.
2. Результати перевірки бензину в українських мережах АЗС [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://expertise.in.ua/articles/cat/palne> (дата звернення: 01.10.2015).
3. Білинський Й. Й., Сахно О. М. Аналіз сучасних методів визначення сірки у вуглеводневих паливах. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2017. № 3. С. 100–108.
4. Білинський Й. Й., Городецька О. С., Кротеви́ч В. В. Огляд методів визначення вмісту сірки в нафтопродуктах. *Наукові праці ВНТУ*. 2014.
5. Капустян В. О., Сірецька І. О. Проблеми та перспективи розвитку ринку нафтопродуктів в Україні. *Молодий вчений*. 2018. № 5(57). С. 709–712.
6. Ковальський А. В., Голодніков Ф. А. Про підвищення рівня еколого-енергетичної безпеки України. *Економіка України*. 2000. № 10. С. 34–41.
7. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики : навч. посіб. для підготовки студентів вищих навч. закладів / Д. О. Мельничук, С. Д. Мельничук, В. М. Войціцький та ін. ; за ред. акад. Д. О. Мельничука. Київ : ЦП Компрінт, 2016. 289 с.
8. Mohammadi M., Khanmohammadi M., Vatanparast H., Karimi A. Classification and determination of sulfur content in crude oil samples by infrared spectrometry. *Infrared Physics & Technology*. 2022. Vol. 125. P. 104244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2022.104244>.
9. Nespeca M. G., Souza L. M., Santos J. V., et al. Rapid and simultaneous prediction of eight diesel quality parameters by mid-infrared spectroscopy. *Fuel*. 2018. Vol. 211. P. 701–709. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.081>.
10. De Peinder P., Vreuls R. J. J., Brinkman U. A. Th., Gooijer C. Sulfur speciation of crude oils by partial least squares. *Energy & Fuels*. 2010. Vol. 24, no. 6. P. 3322–3328. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef900908p>.
11. Zheng Q., Huang H., Zhu S., Qi B., Tang X. Quantitative and qualitative prediction of sulfur content in diesel by near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 2023. Vol. 31, no. 2. P. 63–73. DOI: <https://doi.org/10.1177/09670335231153960>.
12. Moura L. M., Santos M. C., Stradiotto N. R., et al. Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. *Talanta*. 2011. Vol. 85, no. 1. P. 50–55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.028>.
13. Li J., Chu X., Tian S. Determination of sulfur content of crude oil by infrared spectroscopy. *Acta Petrolei Sinica*. 2012. Vol. 28, no. 4. P. 663–668.
14. Naumann D. FT-infrared and FT-Raman spectroscopy in biomedical research. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2001. Vol. 36, no. 2–3. P. 239–298. DOI: <https://doi.org/10.1081/ASR-100106157>.

References

1. Cramer J. A., Mirnaghi F. S., He J., et al. Ultra-low sulfur diesel classification with near-infrared (NIR). *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23, no. 3. P. 1578–1584. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef8007739>.
2. Rezultaty perevirky benzynu v ukrainskykh merezhakh AZS [Elektronnyi resurs]. Rezhym dostupu: <https://expertise.in.ua/articles/cat/palne> (data zvernennia: 01.10.2015).
3. Bilynskiy Y. Y., Sakhno O. M. Analiz suchasnykh metodiv vyznachennia sirky u vuhlevodnykh palivakh. Visnyk Vinnytskoho politekhnichnoho instytutu. 2017. № 3. S. 100–108.
4. Bilynskiy Y. Y., Horodetska O. S., Krotevych V. V. Ohliad metodiv vyznachennia vmistu sirky v naftoproduktakh. Naukovi pratsi VNTU. 2014.
5. Kapustian V. O., Siretska I. O. Problemy ta perspektivy rozvytku rynku naftoproduktiv v Ukraini. Molodyi vchenyi. 2018. № 5(57). S. 709–712.
6. Kovalskiy A. V., Holodnikov F. A. Pro pidvyshchennia rivnia ekoloho-enerhetychnoi bezpeky Ukrainy. Ekonomika Ukrainy. 2000. № 10. S. 34–41.
7. Analitichni metody doslidzhen. Spektroskopichni metody analizu: teoretichni osnovy i metodyky : navch. posib. dlia pidhotovky studentiv vyshchykh navch. zakladiv / D. O. Melnychuk, S. D. Melnychuk, V. M. Voitsitskiy ta in. ; za red. akad. D. O. Melnychuka. Kyiv : TsP Komprynnt, 2016. 289 s.
8. Mohammadi M., Khanmohammadi M., Vatanparast H., Karimi A. Classification and determination of sulfur content in crude oil samples by infrared spectrometry. *Infrared Physics & Technology*. 2022. Vol. 125. P. 104244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2022.104244>.
9. Nespeca M. G., Souza L. M., Santos J. V., et al. Rapid and simultaneous prediction of eight diesel quality parameters by mid-infrared spectroscopy. *Fuel*. 2018. Vol. 211. P. 701–709. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.081>.
10. De Peinder P., Vreuls R. J. J., Brinkman U. A. Th., Gooijer C. Sulfur speciation of crude oils by partial least squares. *Energy & Fuels*. 2010. Vol. 24, no. 6. P. 3322–3328. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef900908p>.
11. Zheng Q., Huang H., Zhu S., Qi B., Tang X. Quantitative and qualitative prediction of sulfur content in diesel by near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 2023. Vol. 31, no. 2. P. 63–73. DOI: <https://doi.org/10.1177/09670335231153960>.
12. Moura L. M., Santos M. C., Stradiotto N. R., et al. Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. *Talanta*. 2011. Vol. 85, no. 1. P. 50–55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.028>.
13. Li J., Chu X., Tian S. Determination of sulfur content of crude oil by infrared spectroscopy. *Acta Petrolei Sinica*. 2012. Vol. 28, no. 4. P. 663–668.
14. Naumann D. FT-infrared and FT-Raman spectroscopy in biomedical research. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2001. Vol. 36, no. 2–3. P. 239–298. DOI: <https://doi.org/10.1081/ASR-100106157>.