

УДК 544.174.5;544.169

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КР-СПЕКТРОСКОПИИ В АНАЛИЗЕ НЕФТЕЙ, НЕФТЕПРОДУКТОВ, НЕФТЕНОСНЫХ ПОРОД И КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (ОБЗОР)

© 2023 г. Ю. В. Костина*, О. Ю. Русакова, Л. А. Михалицын, Г. Н. Бондаренко

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

** E-mail: julia@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию: 06.10.2022 г.

После доработки: 06.10.2022

Принята в печать: 30.12.2022

Обзор посвящен применению современного метода колебательной спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии), или раман-спектроскопии, для анализа различных объектов химии нефти: нефтей, нефтепродуктов, нефтеносных пород, катализаторов нефтехимических процессов и пр. В обзоре приведена интерпретация линий КР-спектров, характеризующих основные функциональные группы в составе нефтей и нефтепродуктов. Описаны условия регистрации КР-спектров (выбор лазера, спектральный диапазон) с целью получения качественных спектров для различных по химической структуре объектов исследования. Рассмотрены основные приемы снижения температуры образца и подавления флуоресценции при регистрации КР-спектров. Значительное внимание уделено методам математической обработки результатов при анализе термической зрелости нефти и нефтеносных пород, определения состава топливных смесей; приведены параметры, количественно описывающие степень зрелости нефтей и керогенов. Описаны примеры анализа экспериментально полученных данных и результатов квантово-химического моделирования при определении структуры полициклических углеводородов.

Ключевые слова: КР-спектроскопия; асфальтены; нефти и нефтепродукты; степень зрелости; кероген; структура катализаторов нефтехимических процессов; квантово-химические расчеты; полиароматические углеводороды

DOI: 10.53392/27823857-2023-3-1-2; EDN: VDFHRQ

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии), в отличие от комплементарного ему метода ИК-спектроскопии, широко распространился в аналитической практике в последние 10 лет. Открытие М. Флейшманом с сотрудниками явления поверхностно-усиленной спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS или ГКР) — резкое увеличение интенсивности сигнала комбинационного рассеяния от пиридина при контакте с шероховатой поверхностью серебряного электрода позволило преодолеть такие недостатки КР-спектроскопии, как низкая интенсивность сигнала, необходимость использования лазера и сопутствующая флуоресценция от образца [1]. На данный момент известно более 25 разновидностей (типов) метода КР-спектроскопии: спонтанная (или дальнепольная) рамановская спектроскопия (методы, основанные на рамановском рассеянии с использованием

обычной оптики дальнего поля); усиленная (или ближняя) рамановская спектроскопия (SERS, спектроскопия комбинационного рассеяния с усилением наконечника, или TERS, и др.); нелинейная рамановская спектроскопия; морфологически направленная рамановская спектроскопия. Обзоры последних лет, посвященные КР-спектроскопии, освещают именно аппаратное оформление и основные области применения [2–6].

Самый значимый качественный скачок в развитии практического применения КР-спектроскопии произошел в 90 гг. XX века, когда на смену двухступенчатому КР-спектрометру-спектрографу пришла технология совмещения КР-спектрометра с конфокальным микроскопом [7]. В последние 10 лет созданы методики определения компонентов при анализе соединений с неполярными группами, описано применение КР-спектроскопии при исследовании углеродных материалов (нанотрубок, гра-

фенов), биологических объектов, контроля качества кристаллов [2, 6], объектов культурного наследия. Доступность оборудования, особенно в портативном исполнении, перевела КР-анализаторы из области исследовательской аппаратуры в необходимые приборы, используемые в фармацевтических компаниях и производственных лабораториях, и обеспечила надежный входной и/или выходной контроль сырья и продукции.

Различные правила отбора (ограничения и запрет на переходы между уровнями квантово-механической системы с поглощением или излучением фотона) обуславливают комплементарность методов ИК- и КР-спектроскопии: изменение поляризуемости связей обеспечивает активность и интенсивность КР, а изменение дипольного момента — интенсивность полос поглощения в ИК-спектре [8, 9]. Иными словами, уникальность колебательной спектроскопии в анализе неорганических и органических веществ, их смесей и высокомолекулярных соединений обусловлена физическим смыслом частот колебаний системы, т. е. парным потенциалом взаимодействия между атомами. Условия достоверной регистрации спектров ИК и КР, следовательно, принципиально различны: рамановский эффект наблюдается в рассеянном свете от образца, а не в спектре поглощения образцом света, что определяет отсутствие специальной подготовки образца. Образцы можно измерять непосредственно во всех фазовых состояниях сред, а также через материалы, прозрачные в видимом свете (стекло, кварц).

Основные трудности при получении информативного КР-спектра образца заложены в самом методе: необходимость использования монохроматического источника излучения (т. е. с разрешением не хуже, чем 0.1 нм), расположение коллектора относительно направления лазерного луча при регистрации спектров жидких образцов под углом 90°, нагревание образцов падающим лучом лазера (до сотен градусов), наложение на спектр рассеяния спектра люминесценции [9]. С другой стороны, явные преимущества метода, такие как отсутствие пробоподготовки и хорошая теоретическая база колебательной спектроскопии, способствовали резкому росту числа публикаций, посвященных групповому анализу по спектрам рассеяния.

В анализе нефтепродуктов групповое определение состава, или так называемая классификация НАСА (в английской аббревиатуре SARA), включает анализ образца по четырем параметрам: насыщенные углеводороды (S), ароматические углеводороды (A), смолы (R) и асфальтены (A). Высокая специфичность спектроскопии КР по сравнению с методом ИК-спектроскопии ко вкладу неполярных

структур и возможность сочетания с теоретическими квантово-химическими расчетами позволяет углубленно изучать фазовый состав и структуру нефтепродуктов и нефтеносных пород, в том числе полициклических ароматических углеводородов; асфальтенов и керогенов; а также процессы деактивации каталитических систем при коксообразовании в их порах [7, 10]. Метод КР-спектроскопии находит применение при исследовании структуры катализаторов нефтехимических процессов — цеолитов и катализаторов на основе гетерополисоединений [9]. Эти направления практически не были отражены в обзорных статьях, в основном по причине наличия в современных лабораториях иных, зачастую более информативных и экспрессных методов. Так, состав бензиновых фракций надежно определяют газо-жидкостной хроматографией, анализ группового состава нефтей информативней и технически проще проводить методом ЯМР (^1H и ^{13}C), содержание конденсированных ароматических соединений можно оценить методом двумерной ГХ-МС. Использование метода КР-спектроскопии для анализа нефтеносных пород, наоборот, может быть очень актуально для геологических и геохимических исследований вследствие простоты аппаратного оформления КР-анализаторов, но на сегодняшний день четких критериев определения зрелости таких пород нет. Большое количество публикаций свидетельствует о продолжении работ в этом направлении, поиске критериев для создания экспрессных методик определения.

Цель работы — структурирование информации по применению метода КР-спектроскопии в анализе нефтей, нефтепродуктов и нефтеносных пород для определения основных тенденций развития исследований в этих направлениях.

ПРИМЕНЕНИЕ КР-СПЕКТРОСКОПИИ В АНАЛИЗЕ НЕФТЕЙ, НЕФТЕПРОДУКТОВ И НЕФТЕНОСНЫХ ПОРОД

Методические подходы и аппаратное оформление для подавления флуоресценции и снижения температуры исследуемого образца

При анализе нефтей и нефтепродуктов методом КР-спектроскопии основные трудности связаны с флуоресцентным фоном, индуцированным лазером, и фотодеградацией углеводородов (УВ) при лазерном возбуждении [11, 12]. При воздействии лазерного излучения возможно фотоповреждение исследуемого образца, поэтому увеличение мощности лазера не всегда приводит к хорошему качеству спектра.

Интенсивность сигналов КР обратно пропорциональна четвертому порядку длины волны лазера, то есть использование коротковолнового лазера приводит к появлению полос большей интенсивности по сравнению с длинноволновым ИК-лазером той же мощности [13].

Существует ряд подходов для подавления флуоресценции: возбуждение КР в ближнем ИК-диапазоне [14] и в дальней (коротковолновой) УФ-области [15–17], использование поляризационной КР-спектроскопии [18] и КР-спектроскопии со смещенными по длинам волн источниками возбуждения [19, 20], а также снижение мощности лазера наряду с увеличением времени накопления сигнала [11]. Рассмотрим эти подходы подробнее.

При анализе образцов нефти аккреционного комплекса Олимпийских гор полуострова Олимпик (штат Вашингтон, США) авторы применяли He–Ne-лазер видимого спектра с длиной волны 632.8 нм и мощностью 1 и 5 мВт, увеличивая время накопления сигнала (от 12 до 24 ч), что позволило минимизировать возникающую флуоресценцию [11]. Минимизировать фон флуоресценции при анализе полициклических ароматических углеводородов (ПАУВ) позволила КР-спектроскопия в ближнем ИК-диапазоне с использованием Nd:YAG-лазера с длиной волны 1064 нм, поскольку энергия квантов светового излучения на этой длине волны составляет только 46% от энергии при длине волны 488 нм. В этом случае энергии возбуждения было недостаточно для появления сильного фона флуоресценции, что дало возможность обнаружить комбинационное рассеяние [14]. Авторы работы [17] при анализе ПАУВ в угле обнаружили, что при возбуждении КР-лазером с длиной волны <260 нм (УФ-КР) наблюдается резонансное рамановское рассеяние и отсутствие фона флуоресценции в спектрах, поскольку длина волны лазера практически совпадает с максимумами поглощения УВ, которые находятся в коротковолновой УФ-области. Это подтвердилось и при анализе моно-, би- и полициклических ароматических УВ [15], битумов и образцов бензинов [16].

В работе [18] для анализа летучих компонентов пиролиза биомассы, в том числе алканов и полиароматических УВ, предложен метод, основанный на непрерывном изменении поляризации лазерного излучения. В результате рамановские сигналы модулируются (изменяются) во времени, в то время как неполяризованные сигналы, такие как флуоресценция, остаются неизменными. Данную методику реализовали при помощи установки на пути лазерного луча пластины из поляризационного материала, приводящей к сдвигу на 1/2 длины волны. Пластина может вращаться в диапазоне 0° – 45° и менять

поляризацию падающего луча от вертикальной к горизонтальной и обратно. Впоследствии сигналы КР отделяли от постоянных сигналов, то есть от флуоресценции.

На модельных системах (хлороформ с различным количеством лазерного красителя, добавленным для имитации флуоресцентных примесей) исследовали КР со смещенными по длинам волн источниками возбуждения (длины волны лазера) [19]. Сигналы КР проявляли спектральные сдвиги в соответствии с изменениями в энергии возбуждения, что позволило их отделить от эффекта флуоресценции.

Фотообесцвечивание образцов путем длительного воздействия лазерного излучения (в течение 30–120 мин) также привело к уменьшению фона флуоресценции при ГКР [21], хотя механизм фотообесцвечивания не совсем понятен при его частом применении на практике [21]. Предположительно, интенсивность флуоресцентного фона уменьшается во времени при облучении образца вследствие фотообесцвечивания (деградации) входящих в его состав флуорофоров [22]. Фотообесцвечивание возможно использовать отдельно от ГКР, для которого необходима наноструктурированная поверхность благородных металлов. Использование поверхностно-усиленной комбинационной спектроскопии также приводило к тушению флуоресценции при контакте молекул анализируемого вещества с наночастицами металла.

Полностью исключить флуоресцентный фон в КР-спектрах бензина позволило разбавление образцов *n*-пентаном с последующим добавлением активированного угля и фильтрованием [23]. При анализе остатков первичной переработки нефти (темных нефтепродуктов) разбавление образцов *n*-гептаном также приводило к снижению флуоресцентного фона, что позволило выявить область валентных колебаний С–Н-групп [24]. Обзор методов по минимизации фона флуоресценции представлен в работах [25–27], в которых также показана возможность дифференцирования КР-сигналов от фона флуоресценции путем возбуждения КР короткими импульсами, что обусловлено различными временами жизни флуоресценции (10^{-11} – 10^{-9} с) и комбинационного рассеяния (10^{-12} с). Кроме того, существуют методы математической обработки полученных КР-спектров, основанные на отличной от флуоресценции форме КР-линий [28, 29].

При регистрации КР-спектра образцов с низкой теплопроводностью нагревание их поверхности лазером может достигать сотен градусов. Описаны два способа решения этой проблемы в [9]. Первый — охлаждение образца, что не всегда эффективно вследствие низкой его теплопроводности; вто-

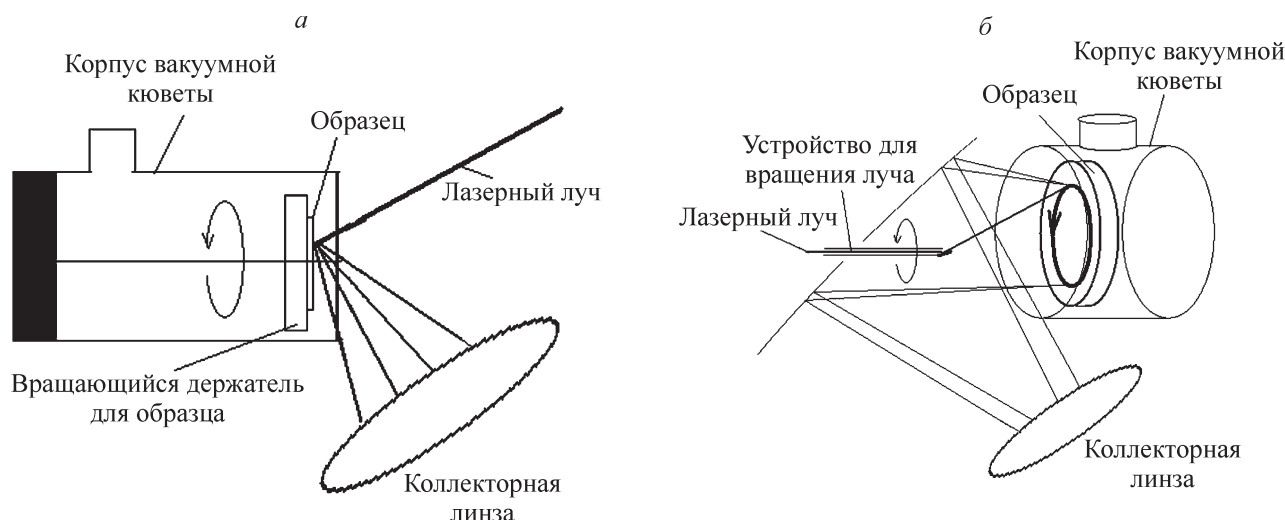


Рис. 1. Схемы регистрации КР-спектров с вращением образца (а) и вращением лазерного луча (б).
Источник — [9].

рой способ состоит в использовании вращающего образца или луча лазера, что увеличивает площадь облучения и время для рассеивания тепла от нагретых участков (рис. 1).

Отнесение частот колебаний в КР-спектрах нефтей и нефтепродуктов

Общие принципы интерпретации сигналов КР практически не зависят от природы анализируемого вещества, но точное отнесение сигналов к определенным типам колебаний в молекулах, а также отработка условий регистрации спектров нефтей и нефтепродуктов крайне полезны при создании собственных методик анализа образцов. Было установлено, что КР-линии в диапазоне 850–900 см⁻¹ отвечают колебаниям скелета в углеродных цепях (СН₂)_n, причем их положение зависит от длины цепи. Для циклоалканов характерны пики, относящиеся к пульсационным колебаниям (полносимметричным колебаниям цикла); при увеличении размера цикла происходит смещение пика в длинноволновую область (табл. 1). Следует отметить, что пульсационные колебания, которые являются наиболее характеристичными для циклических систем, не активны в ИК-спектрах, но легко идентифицируются в КР-спектрах [11, 30].

В данной области спектра также присутствуют линии, которые можно отнести к колебаниям углеродного скелета изопропиловой и *трет*-бутиловой структуры. Линии в спектральных областях 1470–1430 см⁻¹, 1175–1310 см⁻¹, 720–1060 см⁻¹ авторы [11] относят соответственно к ножничным, маятниковым и крутильным деформационным колеба-

ниям СН₂-группы насыщенных УВ. Сигналы при ~1000 см⁻¹ и ~1612 см⁻¹ являются указанием на присутствие в образцах ароматических УВ. В КР-спектрах нефти также обнаружены линии при ~2420, 2465 и 2570 см⁻¹, характерные для валентных колебаний S—H-группы.

Нельзя не отметить в этой главе применение индикаторных систем для определения методом спектроскопии ГКР алифатических сераорганических полиароматических гетероциклических соединений (ПАГС) и ПАУВ как маркеров качества нефтепродуктов [21, 31, 32]. В работах [21, 32] авторы разработали методику определения дибензотиофена (ДБТ) и его гомологов: дибензотиофен-5-сульфохлорида (ДБТО) и дибензотиофен-сульфона (ДБТО₂), а также ПАУВ (1-метилнафталина, аценафтена, фенантрена, флуорена, флуорантена и трифенилена) в многокомпонентных системах УВ (топлива различного качества, газойли и нефтяные фракции 160–340°С, 180–260°С, 200–380°С). Исследова-

Таблица 1. Положение линий полносимметричных колебаний цикла для ряда циклоалканов.
Источник — [11]

Соединение	Волновое число, см ⁻¹
Циклопропан	1188
Циклобутан	1001
Циклопентан	886
Циклогексан	802
Циклогептан	733
Циклооктан	703

ния, посвященные анализу различных ПАУВ, были и ранее, но они, в основном, ограничивались их определением либо в модельных системах, либо в полярных средах [14, 33–35], что делает работы [21, 32] исключительно полезными для практики анализа. В работах [21, 32] предложены индикаторные системы, основанные на образовании окрашенных комплексов с переносом заряда с π -акцепторами: 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (ДДХ), 2,3,5,6-тетрацианохинодиметаном (ТЦНХ), 2,4,5,7-тетранитрофлуореноном и тетрацианоэтиленом и использовании биополимерной подложки для ГКР. Для возбуждения КР использовали лазеры с длиной волны 632.8 и 514 нм и наноструктурированную серебряную поверхность подложек. Описаны характеристичные сигналы ДБТ: 770, 1027, 1072, 1137, 1236, 1321, 1480, 1558, 1601 см^{-1} (A_1 симметрия), 768, 938 см^{-1} (A_2 симметрия), 740, 770, 859, 940, 973 см^{-1} (B_1 симметрия), 704, 868, 1027, 1078, 1171, 1268, 1353, 1442, 1462, 1514, 1566, 1590 см^{-1} (B_2 симметрия). Пики при 1134 и 1350 см^{-1} отнесены авторами к колебаниям тиофенового кольца, 1650–1670 см^{-1} авторы атрибутируют валентными колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$ в ароматических фрагментах молекулы. Приведенная авторами иллюстрация убедительно доказывает, что при поверхностно-усиленном рамановском рассеянии интенсивность КР таких комплексов возрастала в 10^{10} – 10^{14} раз, что обуславливает возможность регистрации спектра одиночной молекулы и снижение предела обнаружения ПАГС (рис. 2). Предполагаемые причины

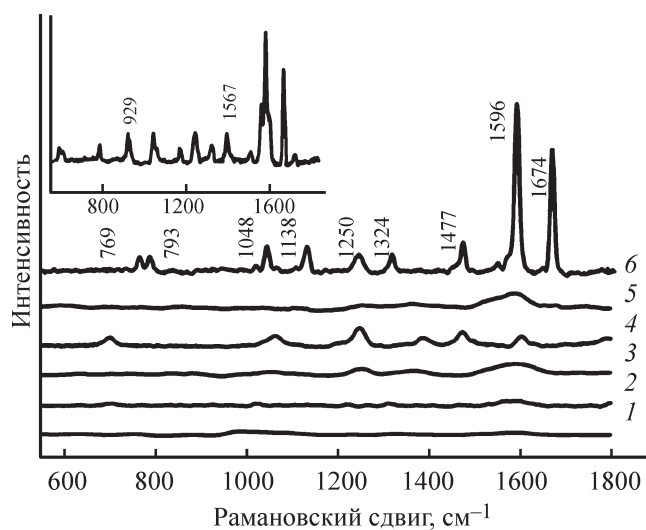


Рис. 2. Спектры КР (на стекле без хитозана) и ГКР (на наноструктурированной серебряной поверхности со слоем хитозана) для ДБТ (1×10^{-4} моль/л) и ДДХ (1×10^{-4} моль/л) и образованного ими комплекса с переносом заряда. Источник — [32].

возникновения этого эффекта подробно описаны в [36–38]: сигнал ГКР формируется вследствие гидрофобных взаимодействий между биополимерными молекулами с комплексами с переносом заряда в полимерном слое в неполярных средах, таких как продукты нефтепереработки.

Зависимость состава нефти от месторождения и сложный состав (более тысячи индивидуальных соединений [13]) требует проведения детального анализа и отнесения сигналов КР не «сырой» нефти, а ее фракций перегонки с заданным шагом температурных интервалов [10, 39–43]. В работе [39] рассмотрена область валентных колебаний алифатических и ароматических $\text{C}-\text{H}$ -групп в КР-спектрах нефти сорта Syncrude sweet blend, добываемой в Канаде, и шести ее фракций (30–82°C, 82–177°C, 177–249°C, 249–343°C, 343–399°C, 399–432°C). Для возбуждения КР использовали Nd:YAG-лазер с длиной волны 1064 нм и мощностью 40–100 мВт. Следует отметить, что КР-спектр фракции с $T_{\text{кип}} > 432^\circ\text{C}$ авторам не удалось зарегистрировать вследствие сильной фоновой флуоресценции. В области валентных колебаний алифатических $\text{C}-\text{H}$ -групп (2800–3000 см^{-1}) путем разложения экспериментальных спектральных контуров на составляющие с использованием функции Лоренца выделено одиннадцать линий: при ~2844, 2852, 2862 см^{-1} ($\nu_{\text{S}}(\text{CH}_2)$), ~2872, 2885 см^{-1} ($\nu_{\text{S}}(\text{CH}_3)$), ~2896 см^{-1} ($\nu_{\text{C}}(\text{H})$), ~2909, 2922, 2935 см^{-1} ($\nu_{\text{AS}}(\text{CH}_2)$), ~2956, 2965 см^{-1} ($\nu_{\text{AS}}(\text{CH}_3)$). В области валентных колебаний ароматических $\text{C}-\text{H}$ -групп аналогичным образом выделено четыре линии, детальное отнесение которых не приведено. Следует отметить, что данный подход является весьма упрощенным, в действительности количество сигналов в области 2800–3000 см^{-1} значительно превышает значение, полученное с помощью математической обработки спектра.

С увеличением температуры перегонки фракции происходит сдвиг максимумов линий алифатических и ароматических $\text{C}-\text{H}$ -групп в длинноволновую область спектра за исключением колебаний, относящихся к валентным антисимметричным колебаниям CH_3 -группы. С помощью вычисления суммарных интегральных интенсивностей линий валентных колебаний алифатических групп CH , CH_2 и CH_3 показано, что с ростом температуры перегонки фракции наблюдается увеличение относительного содержания CH_2 -групп и снижение содержания CH_3 -групп. Другими словами, при переходе от фракции 1 к фракции 6 происходит рост средней длины углеродных цепей алифатических углеводородов [39].

Авторами [40–43] рассмотрена возможность вычисления *степени ароматичности* нефтяных

фракций, используя суммарные интегральные интенсивности линий колебаний области $3000\text{--}3070\text{ см}^{-1}$ и $1550\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{аром}}(\text{CH})$ и $\nu_{\text{аром}}(\text{C}=\text{C})$ соответственно). Область $1550\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ характеризует ароматичность системы наилучшим образом, поскольку интенсивности линий валентных колебаний ароматических C—H-групп ($3000\text{--}3070\text{ см}^{-1}$) может достигать предельного значения при увеличении содержания ароматических соединений.

В серии статей авторов Michaelian, Zhang, Hall, Vulmer анализ областей КР-спектра $2750\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ и области «отпечатков пальцев» $200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ проведен для трех фракций перегонки нефти сорта Syncrude sweet blend — лигроиновой фракции ($<194^\circ\text{C}$ [42]), легкого ($195\text{--}343^\circ\text{C}$, [41]) и тяжелого газойля ($>343^\circ\text{C}$ [40]) с использованием при регистрации спектра Nd:YAG-лазера с длиной волны 1064 нм и мощностью 160 мВт и Ar⁺-лазера с длиной волны 514.5 нм и мощностью 500 мВт . Положение максимумов на КР-линиях отнесено к типам колебаний и сравнительной интенсивности (сильная, средняя, слабая, очень слабая, плечо), сведено в таблицы, которые представляют интерес как вариант атласа КР-линий. Авторы установили, что при переходе от лигроиновой фракции к тяжелому газойлю росла фоновая флуоресценция в длинноволновой области спектра ($<1000\text{ см}^{-1}$), что осложняло интерпретацию сигналов КР в данном диапазоне. Наиболее информативный спектр с наибольшим числом хорошо разрешенных линий удалось получить для лигроиновой фракции, при этом было определено, что моноциклическим, бициклическим и трициклическим ароматическим соединениям отвечают линии КР так называемых «дыхательных мод» при $\sim 1000\text{ см}^{-1}$, $\sim 1378\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1411\text{ см}^{-1}$ соответственно. Значения интенсивностей перечисленных линий зависели от условий возбуждения КР и длины волны используемого лазера, но отношение интегральных интенсивностей перечисленных пиков отвечало относительному содержанию моно-, би- и трициклических ароматических соединений. Наличие замещения в фенильной группе приводило к смещению линий КР в длинноволновую область. Подобный анализ также был проведен для двенадцати более легких ($195\text{--}343^\circ\text{C}$) и шести тяжелых ($343\text{--}524^\circ\text{C}$) фракциях нефти сорта Syncrude sweet blend [40, 41].

В работе [44] показана возможность идентификации моно- (бензол, толуол, ксилол) и бициклических ароматических соединений в образцах бензина и авиационного топлива с использованием источника возбуждения 514 нм при условии, что авиационное топливо содержит бициклические и моноциклические ароматические соединения в соотношении 8:1, тогда как бензин — моноциклические. Увеличение

октанового числа бензинов сопровождалось ростом интенсивности линий, отвечающих за моноциклические ароматические соединения (~ 1007 и 770 см^{-1}).

Особенности отнесения частот колебаний в КР-спектрах тяжелых нефтяных фракций

В работе [10] уточнена интерпретация сигналов КР средних и тяжелых фракций нефти с учетом содержания в них полициклических (>3 циклов) ароматических соединений [10]. Методом ИК- и КР-спектроскопии авторами было исследовано 6 разновидностей нефти западно-сибирского происхождения («87»–«89», «92», «360», «366»). При ширине фракций в $10\text{--}30^\circ\text{C}$ были исследованы фракции с началом температуры кипения, $^\circ\text{C}$: нефть «87» — 300, 320, 340, 360, 380, 400, 430, 450, 470, 490, 500, 520, 540, 560 (в дальнейшем указывали ее среднюю температуру); нефть «88» — 200, 230, 240, 250, 270, 290, 310, 330, 350, 370, 390, 400–430, 440, 460, 480, 490–500, 510, 530, 550; нефть «89» — 270, 290, 310, 330, 350, 370, 390, 400–430, 440, 460, 480, 490–500, 510, 530, 550; нефть «92» — суммарная фракция выше 320°C , очищенных масел фракций $380\text{--}420^\circ\text{C}$.

В качестве примера в табл. 2 приведено отнесение линий КР образца нефти «92». Для возбуждения КР использовали Nd⁺:YVO₄-лазер с длиной волны 1064 нм и максимальной мощностью 2 Вт . С повышением температуры кипения фракции в КР-спектрах наблюдали изменения, аналогичные рассмотренным выше: рост флуоресцентного фона, соотношения CH_2/CH_3 и относительной интенсивности линии $\sim 1606\text{ см}^{-1}$. В КР-спектрах нефтей «87» и «89» для фракций выше 340°C присутствовала линия высокой интенсивности при 1535 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям $\text{C}=\text{N}$ азоциклов.

Путем вычитания из спектра фракции 550°C (рис. 3, а) спектра очищенного нефтяного масла фракции $380\text{--}420^\circ\text{C}$, представленного преимущественно алкановыми УВ (рис. 3, б), удалось получить «истинный» профиль КР-спектра тяжелых полициклических ароматических соединений (рис. 3, в). Высокочастотное плечо выше 1400 см^{-1} соответствует трициклическим ароматическим УВ, локальный максимум при 1379 см^{-1} — бициклическим ароматическим УВ. Более тяжелые полициклические ароматические УВ дают вклад в диапазоне $1370\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ [10].

Анализ высокомолекулярных компонентов нефти — асфальтенов. Асфальтены — наиболее высокомолекулярные компоненты нефти, содержащие гетероатомы (N, O, S) и металлы (V, Fe, Ni и т. д.),

Таблица 2. Отнесение линий КР образца нефти «92». Источник — [10]

Линии КР-спектров, см ⁻¹	Предположительное отнесение преимущественного вклада колебаний
1001	Моноциклические ароматические углеводороды, «дыхательная мода»
1031	Валентные С–С-связи скелета + С(арил)
1062	Валентные С–С преимущественно <i>n</i> -алканов
1081	Валентные С–С скелета алканов и алкенов
1119	Валентные С–С скелета преимущественно <i>n</i> -алканов
1152	Валентные С–С скелета преимущественно изо-алканов
1203	Валентные С–С скелета
1244	Валентные С–С алканов, в т.ч. циклических + вклад части тяжелых (>3 циклов) полициклических ароматических УВ
1301	Деформационные –СН ₂ – алканов + вклад части тяжелых полициклических ароматических УВ
1334	Деформационные –СН ₂ –, –СН ₃ алканов + вклад части тяжелых полициклических ароматических УВ
1348	Вклад части тяжелых полициклических ароматических УВ + частично –СН ₃ деформ. алканов + валентные С–N азоциклов
1379	Бициклические ароматические УВ, «дыхательная мода» + частично –СН ₃ деформ. алканов + валентные С–N азоциклов
1407	Трициклические ароматические УВ, «дыхательная мода»
1439	Деформационные ножничные –СН ₂ – алканов
1456	Деформационные асимметричные –СН ₃
1535	Валентные связи С=N азоциклов
1577	Валентные связи С=C ароматических циклов
1606	Валентные связи С=C ароматических циклов
1633	Валентные связи С=C ароматических циклов

представляют собой кристаллоподобные структуры, подобные микрокристаллическому графиту, и имеют несовершенную гексагональную упаковку [45, 46]. С точки зрения генезиса нефти асфальтены — остатки непревратившегося в нефть керогена [46]. Асфальтены склонны к самоассоциации, флокуляции и осаждению. При нефтепереработке они полностью остаются в вакуумном остатке (гудроне) и образуют в нем агломераты, которые не растворяются в большинстве органических растворителей и нефтяных УВ [47]. В структуре асфальтенов можно выделить следующие общие черты: наличие полициклических конденсированных бензольных колец, циклоалканов, сульфных мостиков, алифатических боковых цепей, графитоподобных структур [48].

В работе [49] проведено сравнение поверхностно-усиленных КР-спектров асфальтенов и различных ПАУВ (коронен, перилен, хризен, пирен). Авторы использовали наноструктурированную золотую поверхность и лазер с длиной волны 514 нм, что позволило идентифицировать асфальтены в микро-

концентрациях менее 50 мкг/мл. Для коронена, перилена и пирена характерны сигналы КР при ~1367 и 1599 см⁻¹, аналогичные наблюдаемым в КР-спектрах асфальтенов.

Применение КР-спектроскопии для определения структурных параметров асфальтенов, а именно — среднего размера конденсированного полиароматического центра графитоподобной структуры (L_a) описано в [50–55]. Более высокие значения L_a способствуют агрегации асфальтенов: чем больше количество конденсированных колец в ароматическом центре, тем сильнее выражена склонность к самоассоциации и тем выше скорость осаждения [50, 55].

КР-спектры асфальтенов содержат спектральные линии первого (1000–1800 см⁻¹) и второго порядков (2000–3500 см⁻¹). В КР-спектрах асфальтенов в области первого порядка присутствуют два пика с наибольшей интенсивностью: ~1580 см⁻¹ (G-мода) и ~1350 см⁻¹ (D1-мода). G-мода отвечает за колебания sp^2 -гибридизованных атомов углерода в поли-

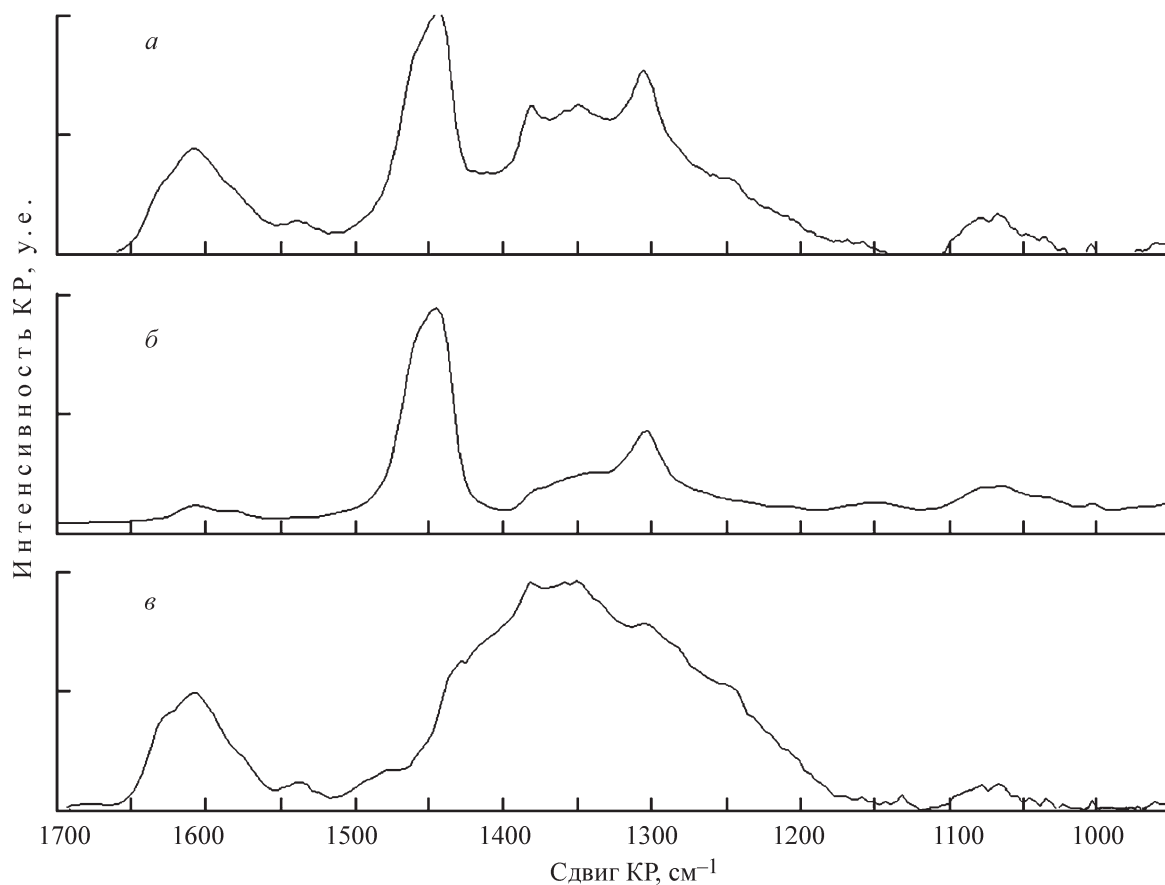


Рис. 3. Корректированные Фурье-КР-спектры проб фракции 550°C нефти «87» (а), очищенного нефтяного масла фракции 380–420°C (б), и их разностный спектр с компенсацией по пику 1440–1460 см⁻¹ (в). Источник — [10].

ароматических структурах и боковых углеродных цепях [45, 56], D1-мода соответствует колебаниям sp^3 -гибридизованных атомов углерода поликонденсированной ароматической структуры, искаженной внеплоскостными дефектами или гетероатомами [45]. Она связана с вибрационными состояниями на границе микрокристаллических структур, например на периферии ароматических систем асфальтенов [50]. На положение и интенсивность пика D1 влияет ряд факторов: 1) интенсивность растет с увеличением доли краевых атомов [45] и доли шестичленных ароматических углеродных циклов [56]; 2) снижение размеров ароматических кластеров приводит к смещению максимума пика в область более высоких частот [56]; 3) присутствие в графеновых слоях не только шестичленных ароматических углеродных циклов снижает интенсивность D1-пика и увеличивает его ширину [56]. Следует отметить, что на положение пика влияет и мощность источника возбуждения КР: увеличение мощности приводит к смещению D1 в область более высоких частот [56, 57]. Например, в КР-спектре крупнокристаллического графита при использовании лазера с длиной

волны 788 нм пик D1 расположен при 1338 см⁻¹, однако при переходе к лазеру с длиной волны 488 нм происходит его смещение до 1320 см⁻¹ [58]. А монослойный углерод, графен, характеризуется узким D1-пиком полушириной около 40 см⁻¹ с максимумом около 1350 см⁻¹ при возбуждении на линии 514.5 нм аргонового лазера [59].

В КР-спектрах асфальтенов также могут присутствовать сигналы при ~1150, ~1200, 1500 и 1620 см⁻¹. Наличие пика при 1150 см⁻¹ указывает на низкую пространственную организацию молекул. Появление пика D3 при ~1500 см⁻¹ связывают с наличием дефектов в ароматических слоях, таких как тетраэдрический атом углерода [51]. Пик D2 при 1620 см⁻¹ проявляется как плечо пика G и отвечает за колебания, обусловленные внедрением графеноподобной структуры вблизи конденсированных ароматических колец [45, 60]. Пик D4 при ~1200 см⁻¹ предположительно отвечает за C—C- и C=C-колебания в полиеновых структурах [51]. Спектральные линии второго порядка, как правило, неразрешенные и очень широкие и проявляются как обертоны пика D1 при ~2710 см⁻¹ [50].

Анализ графитоподобных структур. В 1970 г. Tuinstra F. и Koeing J. L. соотнесли средний размер графитоподобного фрагмента L_a с отношением интегральных интенсивностей пиков G и D1 [61]:

$$(I_{D1}/I_G) = C(\lambda)/L_a,$$

где коэффициент C для лазера с длиной волны 514.5 нм составляет $\sim 44 \text{ \AA}$ [62].

Коэффициент C вычислен методом наименьших квадратов исходя из значений L_a , полученных с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), и соответствующих значений I_{D1}/I_G КР-спектров (рис. 4). Коэффициент C используют для вычисления среднего размера графитоподобного фрагмента при известных значениях интенсивностей пиков G и D1.

Следует отметить, что данное уравнение может быть использовано только при условии, что пик G лежит в диапазоне $1570\text{--}1610 \text{ см}^{-1}$ [51, 63].

Расчет параметра L_a для асфальтенов был проведен авторами [50–55]. Для возбуждения КР использовали лазеры с длинами волн 325 нм [52], 473 [53, 54], 488 [50], 514.5 [51], 532 нм [55]. Для расчета интегральных интенсивностей пиков G и D1 проводили разделение перекрывающихся сигналов КР путем разложения спектрального контура на три (D1, D2, G) и девять составляющих (D1, D2, G, D3, D4, 1277, 1330, 1435, 1791 см^{-1}) с помощью функций Гаусса и Лоренца, а также их комбинации. Наилучшее соответствие достигнуто путем разложения спектрального контура на три составляющие — D1,

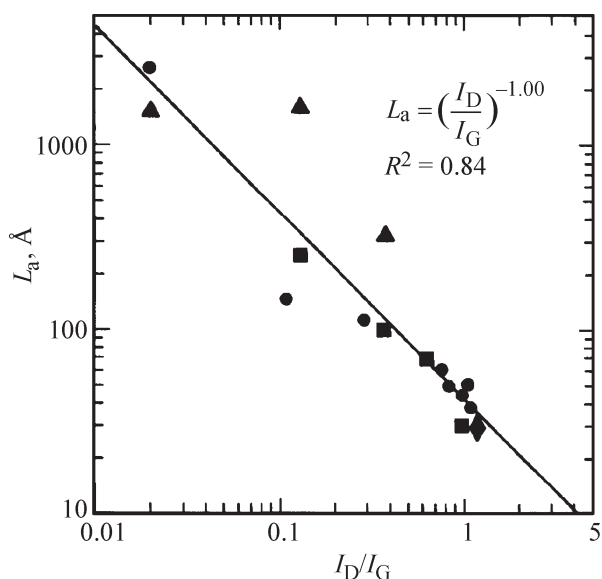


Рис. 4. Корреляция I_{D1}/I_G и среднего размера графитоподобного фрагмента $L_a(\text{Å})$, полученного с помощью рентгеноструктурного анализа. Источник — [62].

D2 и G с использованием функции Гаусса. Значения параметров L_a сравнили с результатами РСА для асфальтенов нефтяного месторождения Хасси–Мессауд (Алжир) [51]; при этом диаметр графитоподобного фрагмента, вычисленного по уравнению (1), составил 17.83 \AA , что хорошо коррелировало с данными, полученными РСА (17.58 \AA).

При расчете L_a для асфальтенов нефтяного месторождения Колумбии также разделяли спектральный контур в области первого порядка на три компоненты (D1, D2, G). Аналогично предыдущему варианту, такой подход показал хорошее соответствие с результатами РСА: по данным КР-спектроскопии L_a составило 10.15 \AA , а по данным РСА — 9.79 \AA [54].

Авторы [64] показали возможность расчета L_a с использованием интегральной интенсивности пиков КР в области второго порядка: при 2715 см^{-1} (обертон пика D1) и при 3189 см^{-1} (обертон пика G) на примере двух образцов асфальтенов (рис. 5). Полученные значения диаметра графитоподобного фрагмента (13 \AA и 17 \AA) оказались выше значений L_a , вычисленных с помощью отношения интегральных интенсивностей пиков G и D1 (I_{D1}/I_G) (10 \AA и 11 \AA).

В работе [50] на примере легкой, средней и тяжелой нефтей Кувейта и тяжелой нефти сорта Мауа показано, что L_a асфальтенов легких нефтей на $\sim 50\%$ выше L_a тяжелых нефтей, что объясняет склонность асфальтенов к агрегации и осаждению при концентрации не более 1%.

Анализ термической зрелости нефти по фракции асфальтенов и флюидным включениям. Понятие «термической зрелости» нефти отражает изменение распределения ее составных компонентов в результате воздействия высоких температур [65] и коррелирует со степенью катагенетической пре-

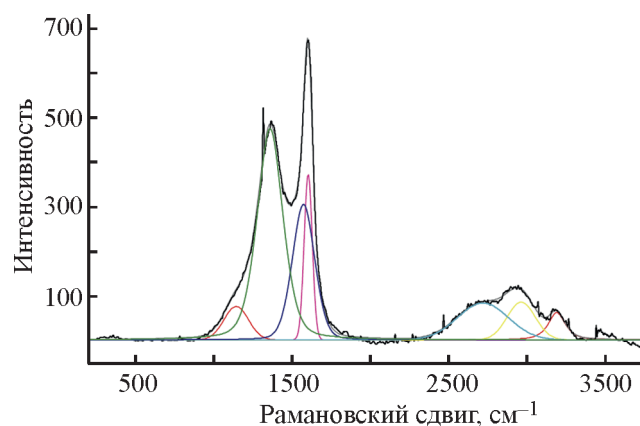


Рис. 5. КР-спектр асфальтена и результат разложения спектральной линии на составляющие с помощью комбинации функций Гаусса и Лоренца. Источник — [64].

образованности исходного ОВ нефтематеринской породы [66, 67]. Следует отметить, что общее понятие «катагенез нефтей» включает два различных процесса: процесс стадийного разрушения и выделения флюидов из нефтематеринского ОВ; термokatалитические процессы преобразования уже образовавшейся нефти [68]. Для оценки термической зрелости нефтей преимущественно используют полициклические биомаркеры стеранового и гопанового ряда, гетероатомные биомаркеры (ароматические сернистые и азотистые соединения), а также показатели, основанные на распределении ароматических соединений [69, 70].

Авторы [71] впервые провели анализ термической зрелости образцов нефти Персидского залива по КР-спектрам фракции асфальтенов и сопоставили полученные результаты с принятыми критериями, характеризующими показатели зрелости, содержание серы, азота, насыщенных и ароматических фракций, а также расчетной отражательной способностью витринита.

Для возбуждения КР использовали лазер с длиной волны 532 нм. После разложения КР-спектров на четыре составляющие (используя функцию Гаусса) использовали следующие параметры: для пиков D1 и G — полуширина, разница между волновыми числами их максимумов (RBS), отношение интенсивностей; помимо этого, рассчитывали отношение интегральных интенсивностей пиков D1/G и D1/(D1 + D2 + G). Показано, что с ростом термической зрелости нефти происходит увеличение параметра RBS, уменьшение полуширины пика G и отношения интенсивностей и площадей D1/G.

Анализ состава флюидных включений также позволил получить информацию о происхождении нефти и уровне ее термической зрелости, а также отследить пути ее миграции [72]. Методом КР-спектроскопии были изучены флюидные включения непосредственно в осадочной породе без нарушения ее целостности [11, 73–77]. Размер лазерного пятна может составлять до 1–2 мкм, что позволяет проводить анализ индивидуальных фаз, в том числе и газообразных [78–80]. Линии в КР-спектрах, характерные для основных компонентов флюидных включений, представлены в работах [76, 81, 82]. Положение линий в КР-спектрах, относящихся к газообразным компонентам, зависит от плотности и давления компонентов во включениях [83]. Так, с ростом давления и плотности происходит смещение в длинноволновую область спектра линии при $\sim 2917 \text{ см}^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям –СН в метане [72, 84].

В работе [73] проведено исследование флюидных включений карбонатных пород разреза

скважин Северо-Останинского месторождения. Методом КР-спектроскопии с использованием диодного лазера с длиной волны возбуждения 785 нм и мощностью 15 мВт во флюидных включениях обнаружено кероген-содержащее ОВ с пиками в КР-спектре при 1187, 1243, 1348, 1525 и 1587 см^{-1} . Пики в области 1150–1265 см^{-1} характерны для ОВ, содержащего кероген, или сильно разупорядоченного углеродсодержащего материала, однако они отсутствуют в чисто графитовых или сильно обугленных образцах. Происхождение пика при 1187 см^{-1} авторы объясняют колебаниями $\text{C}_{\text{аром}}-\text{C}_{\text{алиф}}$ ароматических эфиров, а также С—С и СН в ароматических кольцах. Кероген-содержащее вещество также удалось обнаружить в галитах (соляная шахта Клодава, Польша) с использованием ионного аргонового лазера благодаря присутствию в КР-спектрах линий 1364 и 1587 см^{-1} [85].

Авторы [75] для возбуждения КР использовали лазер с длиной волны 785 нм. Для устранения фоновой флуоресценции образцы осадочных пород, отобранные из бассейна Аравийского моря, готовили специальным образом с красителем Waxolineblue, подавляющим флуоресценцию, который добавляли вместе со смесью смолы и отвердителя. Подобная методика позволяет идентифицировать преимущественно низкомолекулярные соединения, не относящиеся к УВ [86]. Во флюидных включениях обнаружены бензол и бромбензол (606, 1010, 1310, 1486, 1580 см^{-1}); циклогексан (786, 3245 см^{-1}), карбонилсульфид (2055 см^{-1}), азот (2331 см^{-1}), диоксид серы (524 см^{-1}), сероводород (2580 см^{-1}), монооксид углерода (2143 см^{-1}) [75].

В работе [78] для минимизации флуоресценции при исследовании флюидных включений авторы использовали возбуждение КР в УФ-области и лазер с длиной волны 244 нм. Флюидные включения, содержащие метан, исследовали с помощью аргонового лазера с длиной волны 514 нм. По особенностям КР-спектров выделено шесть типов газовых и газо-жидких флюидных включений, содержащих следующие типы соединений: 1) метан; 2) метан, вода; 3) ароматические и насыщенные УВ; 4) ароматические и насыщенные УВ, вода; 5) алкены; 6) битум.

Авторы [87] обнаружили, что ионный аргоновый лазер с длиной волны 244 нм приводит к фотохимическому изменению структуры флюидных включений. Кроме того, в КР-спектрах однозначно отнести удалось только пики, соответствующие метану и ПАУВ. При исследовании флюидных включений для минимизации флуоресценции применяют также возбуждение КР в ближней ИК-области [88].

Вернемся к работе [11], в которой помимо нефти были проанализированы углеводородные включения

аккреционного комплекса Олимпийского полуострова (Вашингтон). Авторы провели подробное отнесение линий в КР-спектрах включений, соответствующие колебаниям алканов (C_nH_{2n+2} , где $4 < n < 10$) и циклоалканов (C_nH_{2n} , где $4 < n < 8$). В отличие от образцов нефти, спектры включений не содержат пиков, характерных для бензола и замещенного бензола, что авторы связывают с различной миграционной историей нефти и флюидных включений аккреционного комплекса.

Включения УВ в соляных куполах, которые могут быть связаны с месторождениями нефти и газа («битуминозные соли», цвет варьируется от светло- до темно-коричневого), исследованы методом КР-спектроскопии в ряде работ [85, 89–91]. Так, анализ различных фрагментов включений в галите (соляная шахта Клодава, Польша) пока-

зал, что ОВ распределено во включениях не равномерно по объему, а формирует тонкую пленку на их стенках [91]. КР-спектры были получены с использованием лазера 785 нм низкой мощности (0.5–1.5 мВт) и конфокальной апертуры размером 1–2 мкм (рис. 6).

КР-спектроскопия в анализе нефтеносных пород на примере колебания связи керогенов

Нефтегазоматеринская порода представляет собой осадочную породу, содержащую ОВ. Наиболее важные параметры ОВ — концентрация в осадочной породе и его качество (тип керогена и степень преобразования) [92]. В литературе кероген определяют как нерастворимую в органических растворителях часть ОВ [93–96] или все твердое ОВ, содержащееся

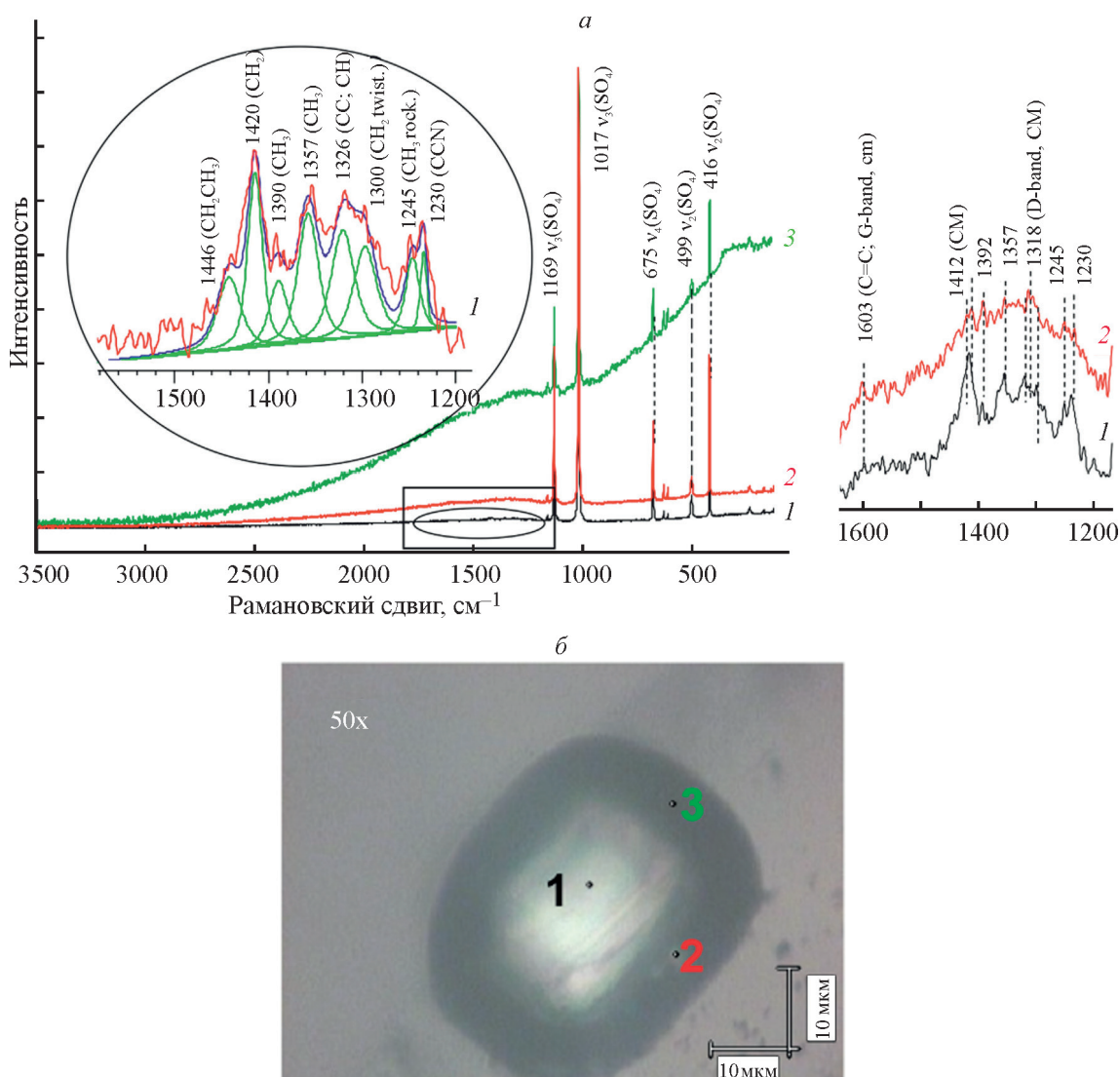


Рис. 6. КР-спектры фрагментов флюидного включения (а) и его изображение, полуполученное с использованием 50-ти кратного объектива (б). Нумерация спектров соответствует нумерации точек их регистрации. Источник — [91]

в горных породах [92]. Для определения степени преобразования, или метаморфизма, обычно используют отражательную способность витринита в воздухе (R_a) или в масле (R_o), а также максимальную температуру выхода жидких УВ (T_{max}), полученную методом пиролиза Rock-Eval [95]. Однако оба метода имеют некоторые ограничения: значения T_{max} менее надежны в случае высоkozрелых образцов, а фрагменты витринита могут отсутствовать или давать в некоторых случаях заниженные значения [97, 98].

Структурные изменения керогена в процессе его созревания представлены тремя последовательными стадиями диагенеза, катагенеза и метагенеза [99]. Диагенез ($\sim 0.2 < R_o < 2$) сопровождается снижением доли гетероатомов, преимущественно за счет образования углекислого газа и воды. Катагенез ($\sim 2 < R_o < 10$) — основная стадия формирования нефти и газа из керогенов, в течение которой преобладают процессы деалкилирования и ароматизации. На стадии метагенеза происходят дальнейшие преобразования молекулярной структуры остаточных керогенов с образованием графитоподобных структур и, в конечном итоге, графита [96, 99]. КР-спектры керогенов содержат области первого ($1800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) и второго ($2500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) порядков. Область второго порядка в КР-спектрах керогенов низкой степени зрелости ($R_o < 1.89\%$) представляет собой широкий пик низкой интенсивности со слабо выраженным максимумом при $\sim 2890\text{ см}^{-1}$ (рис. 7). С ростом степени преобразования ($R_o \geq 1.89\%$) в КР-спектрах начинают регистрироваться пики при $2670\text{--}2705$, $2890\text{--}2945$, $3180\text{--}3215\text{ см}^{-1}$ [100]. Дальнейшее созревание керогена сопровождается смещением пика

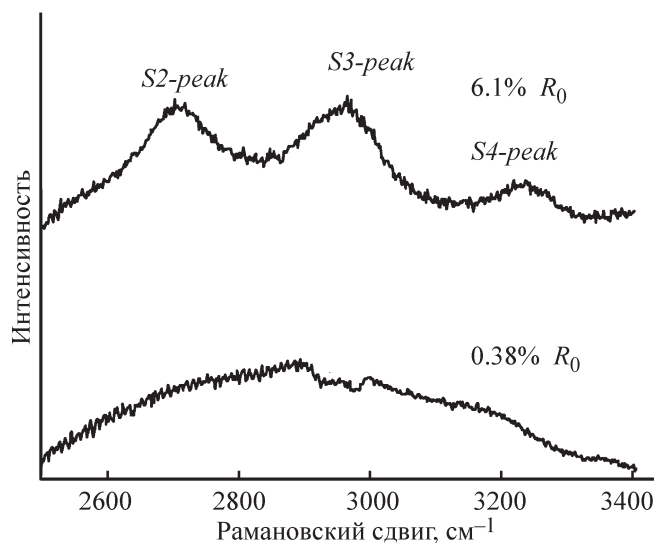


Рис. 7. Спектральная область второго порядка для керогенов различной степени зрелости: $R_o = 6.1\%$ и $R_o = 0.38\%$. Источник — [100].

S3 (предположительно $\nu_{(C-H)}$ [101]) при $\sim 2890\text{ см}^{-1}$ и S4 при $\sim 3248\text{ см}^{-1}$ в коротковолновую область [100]. Авторы [92] отмечают наличие обертона пика D1 высокой интенсивности (S1) при 2700 см^{-1} и двух обертонов низкой интенсивности при 2930 и 3220 см^{-1} .

В области первого порядка для керогенов высокой степени преобразованности характерны D1 ($\sim 1350\text{ см}^{-1}$), D2 ($\sim 1620\text{ см}^{-1}$) и G ($\sim 1600\text{ см}^{-1}$) пики [90, 96] (рис. 8, а). G-мода отвечает за колебания sp^2 -гибридизованных атомов углерода в кристаллической решетке графита, появление D1 и D2 мод относят к наличию дефектов упаковки, аналогичному

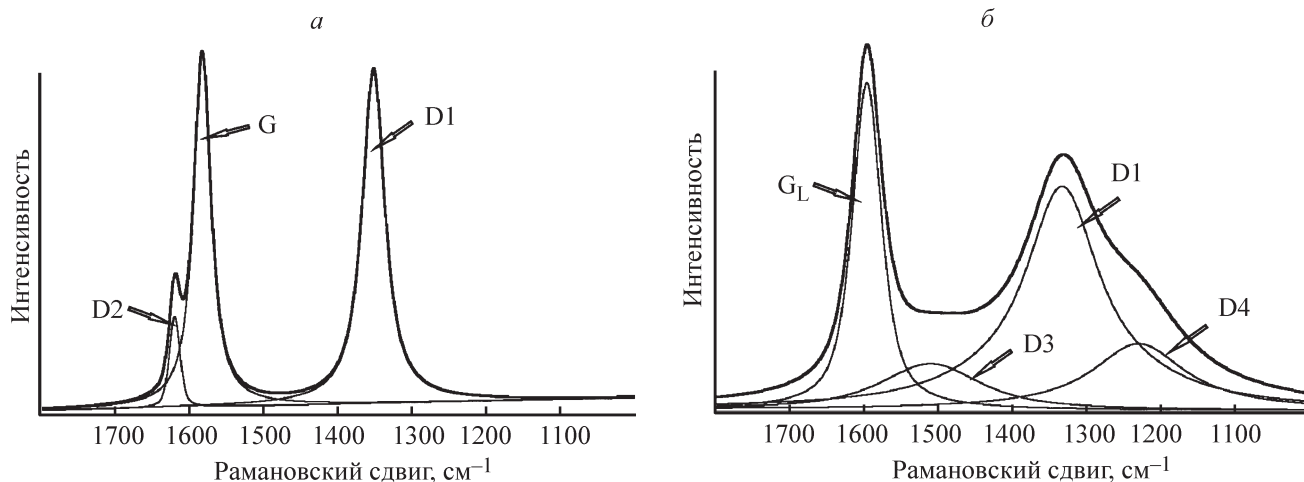


Рис. 8. Пример КР-спектров ОВ совместно с математическим разложением: а — высокая степень зрелости ($>350^\circ\text{C}$); б — низкая степень зрелости ($<350^\circ\text{C}$). Источник — [90].

рассмотренному ранее для асфальтенов [90, 96, 102, 103]. Авторы [104] отмечают также наличие D4 и D5 пиков низкой интенсивности при 1150 и 1250 см^{-1} соответственно, которые относят к колебаниям СН в алифатических углеродных цепях.

КР-спектр керогенов низкой степени зрелости более сложный и может содержать до 10 пиков в области первого порядка [104–106], отнесение которых не всегда однозначно (рис. 8, б). Пики G и D2 становятся неразличимы и образуют один широкий пик G_L [90]. Авторы [106] выделяют шесть дополнительных пиков помимо G_L и D1 при: ~1160, 1270, 1440, 1480, 1550 и 1700 см^{-1} . В работе [105] приведено восемь дополнительных пиков при: ~960–900, 1060, 1185, 1220, 1380, 1465, 1540 и 1700 см^{-1} . Сигналы КР в спектральной области 960–800 см^{-1} авторы относят к скелетным колебаниям С—С в алканах и циклоалканах; при ~1060 см^{-1} — к деформационным колебаниям СН ароматических колец; пики при ~1185 и 1220 см^{-1} соответствуют колебаниям $S_{\text{аром}}-S_{\text{алиф}}$ в алкилароматических эфирах и колебаниям С—С в гидроароматических углеводородах. Пики при 1540, 1465 и 1380 см^{-1} отнесены к полициклическим аренам с 3–5 конденсированными бензольными кольцами; при 1700 см^{-1} — к валентным колебаниям карбонильной группы. Следует отметить, что сигналы КР при 960–800, 1060, 1185 и 1220 см^{-1} также могут быть вызваны деформационными колебаниями СН ароматических колец [105]. Авторы [98] также относят D1 пик к «дышащей» моде sp^2 -атомов углерода в ароматических структурах, содержащих шесть и более конденсированных бензольных колец.

Рост степени преобразованности керогенов сопровождается изменением параметров их КР-спектров в области первого порядка, а именно: смещением D1-пика в длинноволновую область [98, 102, 105], снижением интенсивности и полуширины G-пика [93, 96, 99, 105], а также ростом отношения интенсивностей и интегральных площадей пиков D1 и G ($I(D1)/I(G)$, $A(D1)/A(G)$) [93, 96, 99, 100, 105, 107]. Для образцов низкой степени зрелости также происходит ослабление интенсивностей сигналов КР при 1700, 1500–1570, 1500–1450, ~1250; 1100–1200 см^{-1} с их последующим исчезновением из спектра [98].

Подобные изменения спектральных характеристик делают возможным применение метода КР-спектроскопии для оценки степени преобразования ОБ с предварительной калибровкой с использованием минералогических критериев (R_0 или T_{max}) [108–110].

Создание методик определения степени зрелости методом КР-спектроскопии включает в себя

следующие этапы: разложение спектрального профиля в области первого порядка на составляющие с использованием функций Лоренца, Гаусса и их комбинации; вычисление различных спектральных параметров КР-спектров; поиск наилучшей корреляции полученных параметров с экспериментальными значениями T_{max} или R_0 .

Помимо отношения интенсивностей и площадей пиков D1 и G, а также полуширины пика G, используют множество других спектральных параметров, например отношения полуширины D1 и G [98, 99], интенсивностей $D1/(D1 + G)$, $D5/(G + D2)$, $D1/(G + D2)$, $(D4 + D5)/(G + D2)$ [100], $D1/(D1 + D2 + G)$ [99, 111]. Авторы [112] в зависимости от степени преобразования ОБ предложили семь различных методик математического разложения КР-спектров на составляющие с вычислением наиболее подходящего спектрального параметра, преимущественно основываясь на полуширине пиков после разложения исходных на составляющие (рис. 9).

Авторы [113] разработали программное обеспечение для автоматизированного вычисления спектральных параметров на примере ОБ низкой степени зрелости, в основе которого лежит рандомизированный итерационный алгоритм. Коррекцию базовой линии проводили с помощью полиномиальной функции; разложение спектрального контура на составляющие — с использованием комбинации функций Гаусса и Лоренца. Данная методика адаптирована под лазеры с длинами волн 488, 633 и 785 нм. Программное обеспечение было также использовано в работе [106] для нефтеносных керогенов типа II ($0.25 \leq R_0 \leq 1.85$). В работе [98] предложен хемометрический подход для анализа спектральных данных с использованием метода главных компонент с проекцией на латентные структуры.

Поскольку с ростом степени преобразования происходит смещение пика D1 в коротковолновую область при практически неизменном положении пика G, в качестве параметра степени зрелости керогена предложено использовать «фактор разделения пиков G и D1», т. е. разницу их волновых чисел (RBS) [93], аналогично асфальтенам. Для керогенов типа II при $R_0 = 0.42$ RBS составляет 206 см^{-1} ; при $R_0 = 1.5$ RBS составляет 239 см^{-1} . Для керогенов типа III при $R_0 = 0.63$ RBS составляет 220 см^{-1} ; при $R_0 = 1.56$ RBS равно 240 см^{-1} . Данная корреляция подтвердилась для керогенов типа IIc $0.39 \leq R_0 \leq 0.93$ [102], с $0.6 \leq R_0 \leq 4$ [111] и II-S с $0.81 < R_0 < 1.40$ [114, 115]. Использование значения RBS вместо параметров КР-спектров, полученных путем разложения спектрального профиля на различное число компонентов, более предпочтительно, поскольку

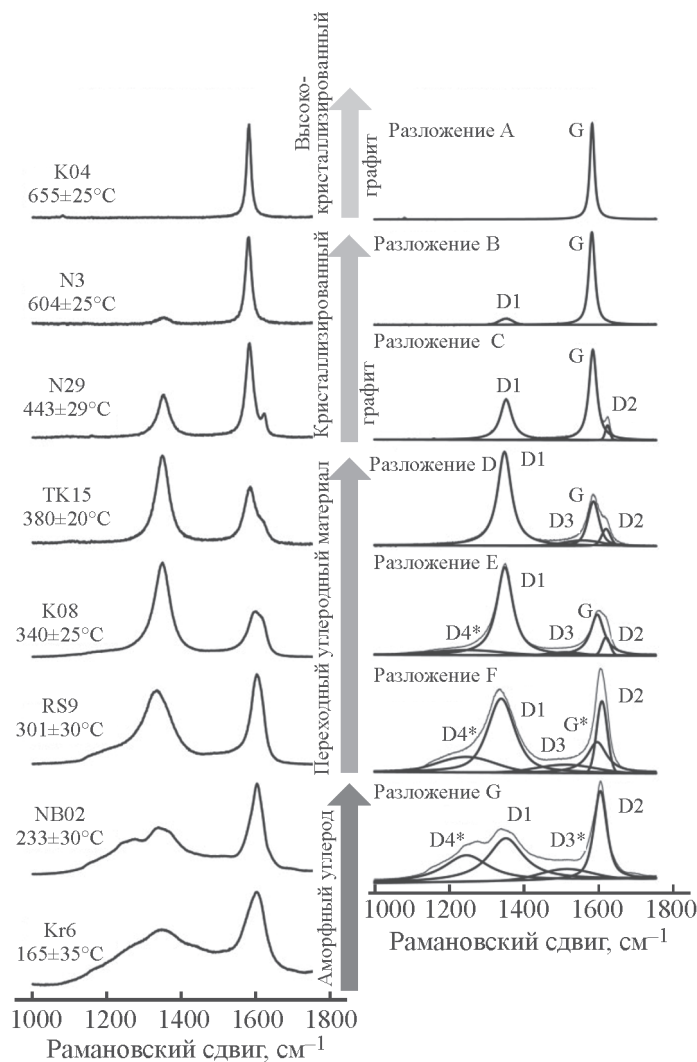


Рис. 9. КР-спектры ОВ различной степени метаморфизма углеродистого материала (УМ) и соответствующая методика математического разложения сигналов КР. Источник — [112].

минимизирует риск некорректной математической обработки.

Методом КР совместно с методом ИК-спектроскопии проведен анализ 41 образца керогенов типа I, II, III из морских, озерных и угольных месторождений ($0.2\% \leq R_o \leq 2.7\%$) [92]. Для возбуждения КР использовали лазер с длиной волны 532 нм и максимальной мощностью 25 мВт. Проведена корреляция между коэффициентом отражения витринита с параметрами RBS «G–D» КР-спектров и отношением интегральных интенсивностей полос поглощения при 2923 и 2953 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям CH_2 и CH_3 групп в ИК-спектрах (R_{CH}), соответственно. В ИК-спектрах более зрелых образцов ($1.2 \leq R_o$) наблюдается значительное падение интенсивности полос поглощения валентных колебаний CH_2 - и CH_3 -групп, что приводит к росту ошибки определения параметра R_{CH} . Для КР-спек-

тров образцов низкой степени зрелости ($1.2 > R_o$) характерен высокий фон флуоресценции, что влияет на корректное определение параметра RBS. Таким образом, метод ИК-спектроскопии показал наилучшее соответствие для образцов низкой степенью зрелости ($R_o < 1.2\%$) в связи с быстрым ростом R_{CH} , в то время как КР-спектроскопия лучше описывает образцы с $1.2 < R_o$ вследствие возрастания доли графитоподобных структур.

Кроме того, в работах [116, 117] показана возможность применения метода КР-спектроскопии при оценке модуля упругости керогенов.

Высокая фоновая флуоресценция ограничивает широкое применение КР-спектроскопии при анализе керогенов в главной зоне нефтеобразования, так называемом «нефтяном окне» [106], когда происходят новообразования УВ и рост их содержания в породах микронфити. Для минимизации флуо-

ресценции авторы [118] предлагают использовать ультрафиолетовую резонансную КР-спектроскопию и лазер с длиной волны 244 нм.

Подводя итог первой главы, можно отметить, что к настоящему времени метод КР-спектроскопии продолжает развиваться в анализе нефти и нефтепродуктов и нефтеносных пород и востребован вследствие практически отсутствия трудоемкой пробоподготовки образцов и доступности КР-анализаторов. Разработаны и успешно применяются методы и подходы подавления флуоресценции, приведено отнесение частот в КР-спектрах к типам колебаний и типу гибридизации атома С в анализируемых образцах, предложены и обоснованы подходы к созданию методик определения степени зрелости нефтеносных пород (керогена) по фактору разделения пиков G и D1 (разнице волновых чисел). Совместно с результатами исследования применения различных подложек для ГКР варианты метода КР-спектроскопии могут успешно применяться как базовые аналитические методы при создании тест-систем для группового анализа нефтепродуктов.

ПРИМЕНЕНИЕ КР-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Исследование структуры цеолитов

Цеолиты — кристаллические пористые алюмосиликаты с трехмерной каркасной структурой, состоящей из основных строительных блоков — тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$, вершины которых соединены с помощью атомов кислорода [119], нашли широкое применение в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности в качестве компонентов каталитических систем процессов каталитического крекинга, гидрокрекинга, конверсии метанола и ацетона в олефины, трансалкилирования, олигомеризации и многих других [120]. При анализе цеолитов методом КР-спектроскопии для

снижения фона флуоресценции широко применяют лазеры с длинами волн ультрафиолетовой области спектра [121–126].

В КР-спектрах цеолитов область $\sim 300\text{--}600\text{ см}^{-1}$ содержит пики наиболее высокой интенсивности, положение которых непосредственно связано со структурой, а именно — с размером кольца или числом атомов Si/Al в минимальном замкнутом цикле связей [127]. Для цеолитов, содержащих четное число колец, характерен пик при $\sim 500\text{ см}^{-1}$. Присутствие сигналов КР в области $390\text{--}460\text{ см}^{-1}$ соответствует нечетному числу колец [128]. Спектральные области $1300\text{--}1100$ и $850\text{--}750\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным антисимметричным и симметричным колебаниям групп $[\text{Si—O—Si}]$ соответственно. Следует отметить, что интенсивность пиков $\nu_{\text{as}}(\text{Si—O—Si})$ в КР-спектрах крайне мала по сравнению с ИК-спектрами (рис. 10) [129, 130].

Сигнал КР при 745 см^{-1} отвечает за колебания мостиковых брэнстедовских кислотных центров [124]. Данное отнесение авторы подтвердили при помощи дейтериеобмена, натриево-ионного обмена в MFI-цеолите, а также добавлением основания Брэнстеда (NH_3). Интенсивность данного сигнала растет с увеличением доли атомов Al и является показателем степени деалюминирования. Подробное отнесение линий в области $\sim 1000\text{--}300\text{ см}^{-1}$ приведено в табл. 3 [128], где T обозначает тетраэдрический атом (Al, Si, P).

Мониторинг синтеза цеолита Y методом КР-спектроскопии проведен в работе [127]. Особенно внимательно рассмотрена область $300\text{--}550\text{ см}^{-1}$, характеризующая 4, 6, 8-, 10- и 12-циклические ядра. Линия 450 см^{-1} отнесена к колебаниям 8-циклических ядер, что позволило показать преобладание в твердой фазе при зарождении кристаллов цеолита и их росте тетрациклических и гексациклических алюмосиликатных ядер.

В работе [128] с применением 3D КР-картирования проведено исследование изменений в структуре цеолита ZSM-5 при моделировании условий гидро-

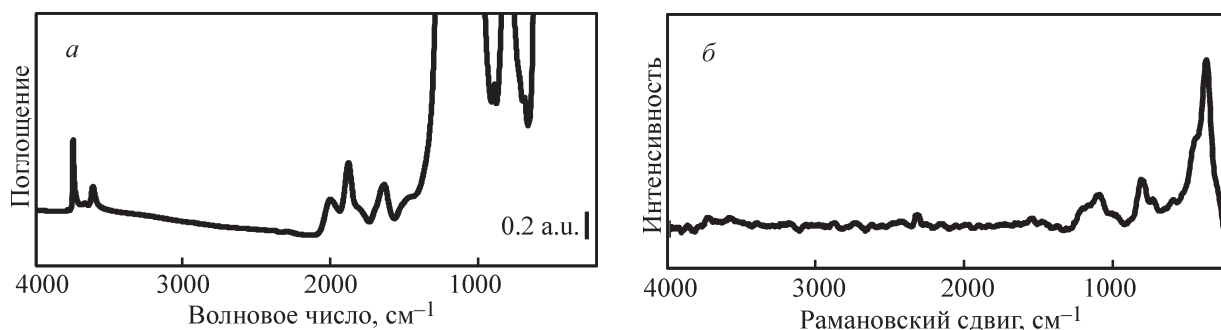


Рис. 10. Сравнение ИК-спектра H-ZSM-5 цеолита (а) и его КР-спектра ($\lambda = 244\text{ нм}$) (б). Источник — [130].

Таблица 3. Отнесение линий КР цеолитов. Источник — [128]

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение	Волновое число, см ⁻¹	Отнесение
294	$\delta(\text{T-O-T})$ 6MR	617	D4R
360	$\delta(\text{D6R})$	673	$\delta(\text{Si-O-Al})$
380	$\nu_s(\text{T-O-T})$	723	$\nu_s(\text{T-O})$
408	$\delta(\text{O-T-O})$	745	$\nu(\text{Si-O-Al})$
438	$\nu(\text{Si-O-Si})$	800	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$
454	$\delta(\text{O-Si-O(Al)})$	814	$\nu_{t,as}(\text{T-O})$
470	$\delta(\text{Si-O})$	832	(Al6-O)
548	D5R	890	$\delta(\text{O-Si-H})$
590	$\nu_s(\text{Al-O-Si})$	901	$\nu_m(\text{D6R})$
598	$\nu(\text{Al-O-Si})$	967	$\delta_m, \nu_m(\text{T-O})$

Примечание: T — Al, Si; D#R, #MR — количество колец (4, 5 или 6); M — колебания кольца; D — двойные колебания кольца.

крекинга. Предложено отнесение пиков при 814 и 832 см⁻¹ присутствию атомов Al вне цеолитного каркаса и показано, что интенсивность пиков при 454 и 470 см⁻¹, отвечающих идеальной структуре цеолита ZSM-5, снижается в процессе гидрокрекинга. Именно применение 3D-картрирования подтвердило постепенное снижение доли атомов Al при переходе от внешней поверхности кристалла к его центру и рост гетерогенности с формированием дефектных участков в цеолите в больше степени наблюдается в приповерхностных областях образца.

КР-спектроскопию применяли при исследовании процессов деактивации цеолита, вызванных коксообразованием в его порах [122, 123, 125, 131]. Показано, что коксообразование в цеолитах различной структуры протекает по различным механизмам. Например, в цеолите ZSM-5 происходит адсорбция олефинов и ароматических углеводородов, в то время как в цеолите USY преобладают полициклические ароматические углеводороды.

Катализаторы на основе гетерополисоединений

В процессах гидропереработки (гидроочистки и гидрокрекинга) нефтяных фракций наиболее широко используют катализаторы на основе универсальной композиции Co(Ni)Mo(W)S, нанесенные на оксидный носитель [132, 133]. Методы приготовления катализаторов гидропереработки с использованием пропитки предварительно приготовленного носителя позволяют получать катализаторы с повышенной активностью в сочетании с высокой механической прочностью и требуемой формой гранул, что и применяется в современных промышленных процессах

[133]. КР-спектроскопия дает возможность проводить мониторинг стадий синтеза гетерогенных катализаторов при пропитке, сушке, прокаливании и сульфидировании, а также процессов коксообразования, происходящих на его поверхности [134–137]; также возможна идентификация типа структуры (Кеггина или Андерсона) гетерополисоединений в пропиточном растворе и на поверхности носителя [138].

Для соединений на основе Mo и W характерны пики высокой интенсивности в КР-спектрах при 800–1000 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям Me–O и O–Me–O, причем их положение зависит от структуры гетерополи- и изополианионов [139, 140]. Образование и распад гетерополианиона структуры Кеггина H₂P₂Mo₁₁CoO₄₀⁵⁻ внутри пор Al₂O₃, который служит прекурсором активной фазы катализатора гидродесульфирования CoMoS₂/γAl₂O₃, определяли по наличию сигналов КР при 1008, 971, 954, 886, 816 см⁻¹, что позволило найти оптимальные условия для образования H₂P₂Mo₁₁CoO₄₀⁵⁻ из растворов [NH₄]₆Mo₇O₂₄, Co(NO₃)₂·6H₂O и 85% H₃PO₄ (P/Mo = 0.15, pH 4 или добавление к пропиточному раствору лимонной кислоты). Установлен механизм распада гетерополианиона вследствие взаимодействия фосфата с поверхностью оксида алюминия с образованием H_xMo₇O₂₄^{(6-x)-} и [Co(H₂O)₆]²⁺, что тоже стало возможным исходя из результатов анализа структуры методом КР [141]. Условия (концентрации компонентов пропиточного раствора; продолжительность и температура высушивания), при которых может быть получен катализатор с активным компонентом на внешней поверхности «egg-shell» и внутри носи-

теля «egg-yolk» получены в результате рассмотрения стадий высушивания $\text{CoMo-Al}_2\text{O}_3$ и анализа с помощью рамановского картирования структурных изменений вдоль поперечного среза катализатора в зависимости от этих стадий [142].

В работе [143] проведено исследование влияния добавления различных хелатирующих агентов, таких как нитрилотриуксусная, этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА), лимонная и винная кислоты, в пропиточный раствор на состав и морфологию CoMoS активной фазы. Методом КР-спектроскопии с использованием лазера 632.8 нм установлено присутствие CoMo_6 или AlMo_6 гетерополисоединений типа Андерсона на поверхности носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при добавлении в пропиточный раствор ЭДТА и нитрилотриуксусной кислот. Идентификацию проводили по наличию длинноволнового плеча 901 см^{-1} пика высокой интенсивности при $\sim 949\text{--}953\text{ см}^{-1}$, относящегося к симметричным колебаниям Mo=O в гетерополианионе $\text{H}_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ [144].

В работе [145] получены КР-спектры оксидной и сульфидной форм $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора с атомным соотношением $\text{Co}/(\text{Mo} + \text{Co})$ равным 0.36 после добавления MoO_3 в соотношении 4% (СМ1), 8% (СМ2) и 12% (СМ3) мас. % с использованием He-Cd-лазера с длиной волны 325 нм и Nd-YAG-лазера с длиной волны 532 нм (рис. 11), что позволило получить КР-спектры катализаторов без фона флуоресценции вследствие резонансного рамановского эффекта в ультрафиолетовой области.

Пик низкой интенсивности при $\sim 569\text{ см}^{-1}$ в КР-спектрах оксидных форм авторы относят к колебаниям Al-O в Mo-O-Al , тем самым подтверждая наличие взаимодействия с поверхностью носителя, которое приводит к более высокой ка-

талитической активности. Следует отметить, что в работе [145] данный пик приписывают валентным колебаниям Co-O-Mo . При переходе от $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ к $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в КР-спектре сульфидных форм происходит уширение пика при $403\text{--}408\text{ см}^{-1}$ и его смещение в длинноволновую область, что авторы связывают с более высокой степенью деформации и искажений мультислойной MoS_2 структуры и фазы CoMoS ; причем величина сдвига данного пика коррелирует с селективностью по гидродесульфированию.

Метод КР-спектроскопии в комплексе с методами ИК-, УФ- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии применяют при исследовании процессов регенерации дезактивированных катализаторов [146]. После окислительной регенерации катализатора для удаления углеродистых отложений и последующей обработки раствором лимонной кислоты и триэтиленгликолем методом КР-спектроскопии обнаружен цитратный комплекс $[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$, характерный для свежего $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора.

Методом КР-спектроскопии с использованием лазера 632.8 нм проведен анализ влияния носителя (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, мезаструктурированный силикатный материал SBA5) на структуру активной фазы CoMo -катализаторов [147]. В КР-спектрах оксидных форм $\text{CoMo}/\text{SBA5}$ и $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обнаружен пик при 952 см^{-1} , относящийся к симметричным колебаниям связи Mo=O в полимерных кластерах, подобным октамолибдатам или гептамолибдатам. Наличие данного пика в КР-спектрах говорит о частичном сохранении структуры прекурсора оксидной формы после нанесения на кремниевый носитель, что в свою очередь приводит к росту дисперсности активной фазы.

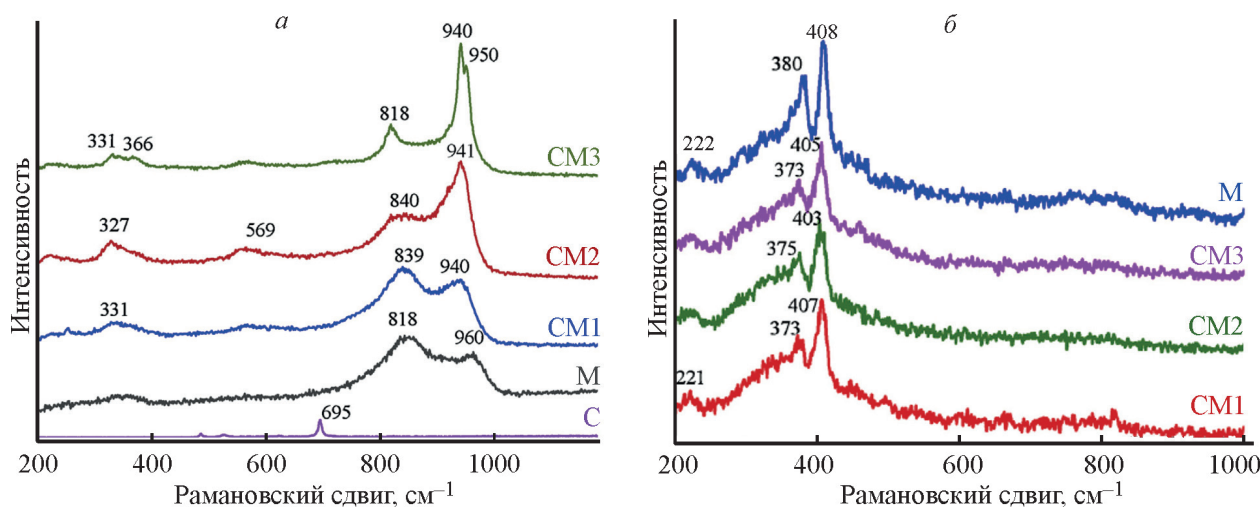


Рис. 11. КР-спектры оксидных (а) и сульфидных (б) форм $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (СМ1–СМ3), $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (М) и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (С) (лазер 325 нм). Источник — [145].

Влияние добавления фосфора в качестве промотора в пропиточный раствор на структуру прекурсора активной фазы $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора установлено в работе [148]. Для возбуждения КР использовали лазер с длиной волны 1064 нм. Добавка фосфора приводит к уширению пиков при $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям $\text{Mo}=\text{O}$. Вместе с тем, контур спектральных сигналов становится более сложным, что авторы связывают с возможным образованием комплексов $(\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23})_6^-$ или $\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}^{5-}$.

В работе [149] показано, что введение фосфора и бора в качестве промоторов в пропиточный раствор для синтеза $\text{NiMoP(B)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов также приводит к изменению контура спектральных полос, отвечающих за колебания $\text{Mo}=\text{O}$, и росту интенсивности пика при $\sim 950\text{ см}^{-1}$. Данный пик авторы связывают с октаэдрическими фрагментами, содержащими $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, а его интенсивность — с силой взаимодействия активной фазы катализатора и носителя. Авторы [150] провели анализ структуры прекурсоров активной фазы NiMoP -катализаторов в пропиточном растворе и после нанесения на носитель с использованием лазера с длиной волны 780 нм. При малом содержании фосфора ($\text{P}/\text{MoO}_3 = 0.063$) пропиточный раствор содержит преимущественно гетерополисоединения со структурами $\text{Ni}_x\text{H}_{6-2x}[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]$, $\text{Ni}_x\text{H}_{7-2x}[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]$ или $\text{Ni}_x\text{H}_{3-2x}[\text{PMo}_9\text{O}_{31}]$ и $\text{Ni}_x\text{H}_{3-2x}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Однако с ростом доли фосфора в растворе наблюдается только гетерополисоединение со структурой $(\text{Ni}_x\text{H}_{6-2x}[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}])$.

Авторами [151] методом КР-спектроскопии с использованием Nd:YAG -лазера с длиной волны 532 нм проведен мониторинг стадий синтеза гетерогенных катализаторов гидроочистки общей формулы $\text{Mo(W)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а именно, подтверждение синтеза гетерополиоксидов $\text{H}_4[\text{SiMonW}_{12-n}\text{O}_{40}]$ ($n = 1, 3, 6, 9$) со структурой Кеггина. После высушивания пропиточного раствора на поверхности носителя наблюдается сдвиг пика при 1007 см^{-1} ($\nu_s(\text{Mo(W)}-\text{O})$) в длинноволновую область, что свидетельствует о наличии взаимодействия между оксидом молибдена и поверхностью носителя.

В работе [152] рассмотрено влияние температуры кальцинации, типа металлического прекурсора, присутствия примесей и коксообразования на структуру катализаторов CoMo(P) на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и NiW на алюмосиликате (SA). Для возбуждения КР использовали лазер с длиной волны 514 нм. При эксплуатации катализатора происходит изменение структуры активной фазы и появление углеродистых отложений на поверхности, что приводит к его дезактивации и укорачивает срок службы [152,

153]. Методом КР-спектроскопии проведен анализ углеродистых отложений на поверхности дезактивированных катализаторов [152–155].

Анализ отношений интенсивностей пиков D и G (I_D/I_G) в КР-спектрах $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -гетерогенных катализаторов гидрокрекинга вакуумного остатка проведен после 1600 ч эксплуатации этих каталитических систем, имеющих сферическую или цилиндрическую морфологию. Степень графитизации углеродистых отложений в сферическом катализаторе ($I_D/I_G = 0.86$) ниже по сравнению с цилиндрическим ($I_D/I_G = 0.84$), что авторы соотнесли с его более высокой стабильностью при гидрокрекинге [156].

По спектральным параметрам КР-спектров дезактивированных катализаторов риформинга $\text{Pt-Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проведен расчет размера содержащихся в углеродистых отложениях графитовых кристаллитов, который составил 30 \AA [153]. Для возбуждения КР использовали лазер с длиной волны 785 нм и максимальной мощностью 45 мВт. В КР-спектрах присутствовали узкий G-пик при 1592 см^{-1} и широкий D-пик при 1330 см^{-1} , а также его длинноволновое плечо при 1260 см^{-1} , которые авторы отнесли к деформационным колебаниям $\text{C}-\text{N}$ и присутствию гидрогенизированных углеродистых отложений.

Нельзя не упомянуть и монографию [9], в которой всесторонне рассмотрено применение спектроскопических методов при анализе катализаторов. В работе приведены примеры использования КР-спектроскопии при анализе структуры катализаторов, идентификации образования поверхностных комплексов при адсорбции различных соединений, определения наличия кислотных центров на поверхности катализаторов. Например, методом КР-спектроскопии исследован катализатор парциального окисления различных органических веществ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. Сигналы КР при 141, 191, 281, 406, 526, 695 и 993 см^{-1} относят к колебаниям кристаллов оксида ванадия и наблюдаются при монослойном покрытии оксида алюминия оксидом ванадия. Линия при 1027 см^{-1} соответствует колебаниям $\text{V}=\text{O}$ -связи, линию при 860 см^{-1} относят к мостиковым связям $\text{V}-\text{O}-\text{Al}$. Методом КР-спектроскопии изучена адсорбция изотопа $^{18}\text{O}_2$ на катализаторе FeH/MFI . Линию при 603 см^{-1} относят к $^{18}\text{O}_2^{2-}$, линию при $\sim 1090\text{ см}^{-1}$ — к $^{18}\text{O}_2^{2-}$ поверхностных пероксидов и супероксидов. Методом КР-спектроскопии исследованы катализаторы ZrO_2 , PZrO_2 , ZrO_x , PZrO_x при адсорбции пиридина. Сигналы КР в области $1035, 998\text{ см}^{-1}$ относят к водородно-связанному пиридину. Линии в области $1024, 1004\text{ см}^{-1}$ относят к пиридину, связанному с брэнстедовским кислотным центром. Линии в области $1036, 1017\text{ см}^{-1}$ относят

к пиридину, связанному с льюисовским кислотным центром. Кроме того, КР-спектроскопия незаменима при исследовании структуры координационного окружения катионов переходных металлов, внедренных в оксидную решетку, и позволяет зарегистрировать линии, обусловленные колебаниями фрагментов MeO из координационного окружения катиона. Также в монографии приведено подробное сопоставление методов оптической спектроскопии (ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье диффузного отражения, КР-спектроскопия, спектроскопия в ультрафиолетовом и видимом диапазонах, люминесценция) при решении различных задач, стоящих перед гетерогенным катализом.

Необходимо упомянуть, что КР-спектроскопию применяют и для обнаружения неорганических веществ, например продуктов коррозии трубопроводов (гетита α -Fe(OOH), магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3) под воздействием нафтеновых кислот — основных агрессивных веществ кислой нефти [157]. При анализе оксидов железа авторы использовали Nd-YAG-лазер с длиной волны 532 нм. Линии в КР-спектре при 243, 299, 385 и 479 cm^{-1} соответствуют гетиту, при 690 cm^{-1} — магнетиту, линию при 1326 cm^{-1} авторы относят к гематиту.

КР-спектроскопия показала себя незаменимым методом при анализе структурных изменений катализаторов на основе неорганических оксидов в процессе химических реакций, не только констатируя сам факт наличия тех или иных связей металл-кислород, но и помогая установить механизм их возникновения при коксообразовании, зависимость механизма от структуры цеолита, а также при идентификации кислотных центров, влиянии добавок-промоутеров и т.п.

ХЕМОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Хемометрика — синтетическая дисциплина, находящаяся на стыке химии и математики, охарактеризованная Д. Массартом как химическая дисциплина, в которой применяют математические, статистические и другие методы, основанные на формальной логике, для построения или отбора оптимальных методов измерения и планов эксперимента, а также для извлечения наиболее важной информации при анализе экспериментальных данных [158]. Такой подход удобен при обработке больших наборов данных со множеством переменных (например, характеристики КР-спектров в зависимости от состава образцов, давления, температуры других параметров).

Хемометрические методы совместно с методом КР-спектроскопии позволяют проводить экспресс-анализ показателей качества и состава нефтяных систем в ходе технологических процессов: современные методики экспресс-анализа базируются на хемометрическом принципе сопоставления данных стандартного лабораторного и спектрального анализа путем построения градуировочных моделей. Данные спектрального анализа являются косвенной характеристикой информации, заключенной в референтных данных, измеренных стандартным лабораторным методом [159]. При построении градуировочных зависимостей применяют методы многомерного анализа, такие как метод главных компонент (МГК), проекции на латентные структуры (ПЛС), множественная линейная регрессия, регрессия на главные компоненты, метод опорных векторов [12, 158, 160].

Одним из критериев точности градуировочной зависимости служит среднеквадратичная ошибка валидации или проверки (RMSEV), которую в некоторых работах [161] также обозначают как среднеквадратичную ошибку предсказания (RMSEP):

$$RMSEV, RMSEP = \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_V} (y_i - \hat{y}_i)^2}{N_V} \right)^{1/2},$$

где N_V — количество образцов проверочного набора, y_i — референтные значения анализируемого параметра, \hat{y}_i — предсказанные по градуировочному уравнению значения анализируемого параметра.

Многомерный анализ анализа КР-спектров подробно описан в [162, 163] и его проводят в предназначенном для автоматизации процесса обработки сложных сигналов программном обеспечении, содержащем пакет хемометрики: Matlab [161, 164–168], InfometrixPirouette [169–171], GRAMS/32 [172].

Хемометрические методы совместно с дисперсионной и Фурье-КР-спектроскопией применяют для определения октанового числа бензинов и давления насыщенных паров по Рейду [169], марки топлива [165], содержания различных компонентов и добавок в бензине (метанол, этанол, бензол, этилбензол, толуол, скипидар) [166, 170, 171, 173], параметров авиационного топлива (вязкость, доля ароматических углеводородов, температура вспышки по Абелю–Пенскому, начальная и конечная температура выкипания) [161]. Очевидность применяемых методов обработки результатов анализа для исследователей, специализирующихся в области аналитической химии, не настолько тривиальна для

практики описания нефтехимических процессов, чтобы исключить их краткое описание в настоящем обзоре, поэтому авторы приведут несколько примеров методических подходов к созданию методик определения органических компонентов в смесях различного назначения методом КР-спектроскопии.

В работе [164] показана возможность количественного определения (мас. %) дизельного топлива, неэтилированного бензина и неэтилированного бензина высшего качества в топливных смесях. Проведено сравнение двух калибровочных моделей, построенных с помощью методов проекции на латентные структуры и регрессии на главные компоненты. При регистрации КР-спектров использовали лазер с длиной волны 1064 нм и мощностью 1.5 Вт. Исходные данные для каждой градуировки получены из КР-спектров 29 калибровочных образцов, включающих чистые топлива, 18 двухкомпонентных смесей, 8 трехкомпонентных смесей. Диапазон концентраций каждого компонента составил 0–100 мас.%. Для построения градуировок использовали как полный рабочий спектральный диапазон ($3200\text{--}200\text{ см}^{-1}$), так и отдельные области спектра (I — $1078\text{--}978\text{ см}^{-1}$ ($\delta_{\text{аром}}$), II — $1698\text{--}1298\text{ см}^{-1}$ (δ_{CH_2}), III — $3078\text{--}2778\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-H}}$)). Использование метода проекций на латентные структуры и комбинации спектральных областей I, II, III оказалось предпочтительным и позволило получить наименьшую ошибку RMSEV (мас. %), которая составила 5.7 (неэтилированный бензина), 5.2 (неэтилированный бензин высшего качества) и 1.6 (дизельное топливо).

В работе [170] проведено количественное определение бензола, толуола и этилбензола в концентрациях до 16 мас. % в топливе методом КР-спектроскопии с удаленным оптоволоконным зондом в сочетании с методом проекций на латентные структуры. Для возбуждения КР использовали лазер с длиной волны 805 нм и мощностью 50 мВт. Градуировочный набор включал 38 растворов, содержащих (мас. %) 4.04% *n*-ксилола, 5.07% *o*-ксилола, 4.07% *m*-ксилола, 10.39% *n*-гексана, 30.5% *n*-октана, 21.78% *n*-нонана и 24.04% 2,2,4-триметилпентана, а также бензол, толуол и этилбензол в диапазонах концентраций 0–16 мас. %. Построение регрессионных моделей исходя из спектральных областей ($505\text{--}570$, $594\text{--}640$, $761\text{--}850$, $966\text{--}1059$, $1134\text{--}1241\text{ см}^{-1}$) за счет удаления нерелевантной информации (шума и неинформативных областей спектра) привело к минимальным значениям RMSEV (мас. %), которые составили 0.297, 0.406 и 0.374 при прогнозе концентраций бензола; этилбензола и толуола соответственно. График в координатах «известно–предсказано» градуировочной модели для прогноза концентраций этилбензола представлен на рис. 12.

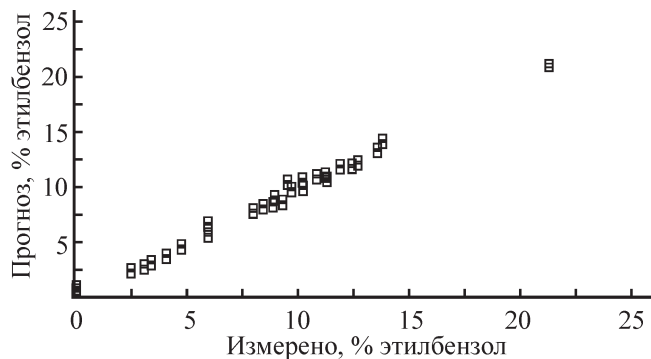


Рис. 12. График «известно–предсказано» градуировочной модели для прогноза концентраций (мас. %) этилбензола; ось *y* — прогноз, ось *x* — референтные значения. Источник — [170].

В работе [169] построены градуировочные зависимости с использованием метода проекций на латентные структуры, позволяющие определить октановое число бензинов (исследовательское, моторное, октановое число АК1) и давление насыщенных паров по Рейду. Регистрацию КР-спектров проводили с использованием лазера с длиной волны 852 нм и мощностью 50 мВт. Градуировочный набор для построения модели включал 130 образцов бензинов, набор для проверки градуировки — 75 образцов. Референтные значения октановых чисел и давления насыщенных паров по Рейду были получены в соответствии со стандартом ASTM (методы D2699, D2700, D323) и лежали в диапазоне 79.95–99.40 и 40–100 кПа, соответственно. RMSEV модели составила 0.54 для определения октанового числа и 5.1 кПа для давления насыщенных паров по Рейду. График «известно–предсказано» полученной мо-

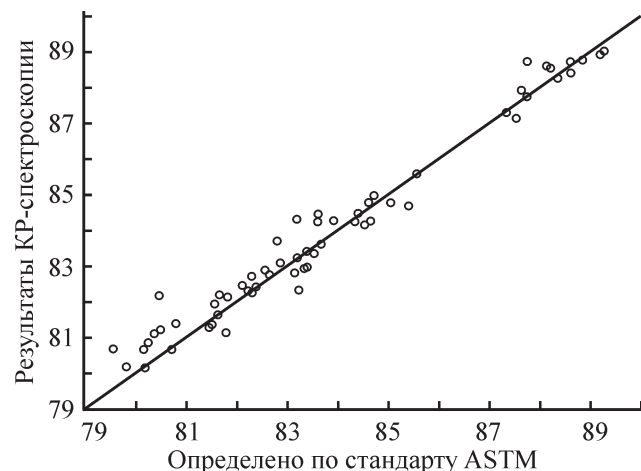


Рис. 13. График «известно–предсказано» градуировочной модели для прогноза моторного октанового числа; ось *y* — прогноз, ось *x* — референтные значения. Источник — [169].

дели для моторного октанового числа приведен на рис. 13.

В работе [173] методом главных компонент (МГК) и проекций на латентные структуры (ПЛС) с предобработкой КР-спектров (первая производная, фильтр Савицкого-Голея; отобранные интервалы длин волн $1745\text{--}333\text{ см}^{-1}$) проведены классификация топлива по производителю (рис. 14) и количественное определение примесей, таких как этанол, метанол, толуол, и скипидар. КР-спектры регистрировали при длине волны лазера 785 нм с мощностью 32 и 48 мВт . При построении МГК-модели использовали 19 образцов бензинов трех производителей. Для прогноза концентраций примесей построены градуировочные зависимости по КР-спектрам 120 образцов с добавками этанола, метанола, толуола, и скипидара в объемных долях от 2.5 до 25% . Применение интервального ПЛС и ПЛС с генетическим алгоритмом привело к минимальной среднеквадратичной ошибке проверки, которая составила 0.325 , 0.351 , 1.510 , $0.461\text{ об.}\%$ при количественном определении этанола, метанола, толуола и скипидара, соответственно.

В работе [161] метод фурье-КР-спектроскопии совместно с многомерным анализом применяют для определения параметров авиационного топлива (вязкость, доля ароматических углеводородов, температура вспышки по Абелю-Пенскому, начальная и конечная температура выкипания). Референтные значения данных параметров получены в соответствии со стандартом ASTM (методы D 445, D 1319, IP 170, D 86). КР-спектры регистрировали в спектральном диапазоне $3500\text{--}70\text{ см}^{-1}$ при длине

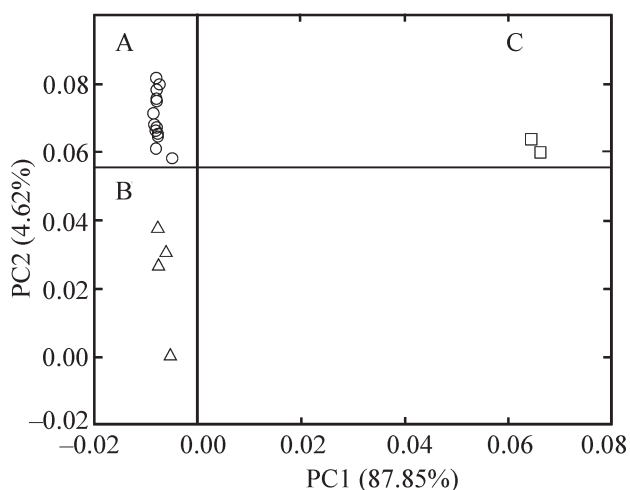


Рис. 14. График пар счетов ГК1–ГК2 («карта образцов») МГК-модели.

○, △, □ — производители А, В, С, соответственно. Источник — [173].

волны лазера 1064 нм и мощности 300 мВт . При построении многомерной модели методом проекции на латентные структуры исходя из КР-спектров 100 образцов топлив использовали: 1) полный рабочий спектральный диапазон; 2) отдельные области, содержащие сигналы КР высокой интенсивности ($1158\text{--}1541\text{ см}^{-1}$ и $2698\text{--}3180\text{ см}^{-1}$); 3) область $193\text{--}1699\text{ см}^{-1}$. Использование спектральной области $193\text{--}1699\text{ см}^{-1}$ и предварительное нормирование спектров привело к наименьшим значениям RMSEV, которые составили 1.9 , 2.3 , 2.8°C , 0.19 сСт и 0.7% для температуры вспышки, начальной и конечной температуры выкипания, вязкости и доли ароматических углеводородов, соответственно [161].

Бензол и замещенные (алкил- и алкенил-) ароматические УВ могут быть обнаружены в многокомпонентных смесях углеводородов с точностью не менее $\pm 0,31\text{ об.}\%$ с использованием методов многомерного анализа и КР-спектроскопии ближней ИК-областис удаленным оптоволоконным зондом [171]. Регистрацию КР-спектров проводили при длине волны лазера 805 нм и 1064 нм . Референтные значения концентраций получены методом газожидкостной хроматографии. Показано, что использование при регрессионном анализе спектральной области $1630\text{--}700\text{ см}^{-1}$ при длине волны лазера 805 нм и $3601\text{--}184\text{ см}^{-1}$ при длине волны лазера 1064 нм приводит к наименьшим значениям RMSEV. Оптимальные параметры построения градуировочных моделей (количество образцов известного состава и главных компонент) и соответствующие ошибки валидации приведены в табл. 4.

С использованием метода проекций на латентные структуры на примере лигроиновой фракции нефти показана возможность определения некото-

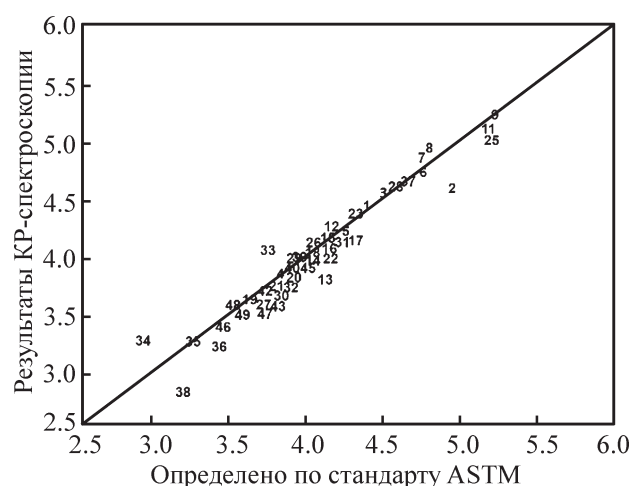


Рис. 15. График «известно–предсказано» для параметра вязкости. Ось ординат — прогноз, ось абсцисс — референтные значения. Источник — [161].

Таблица 4. Оптимальные параметры при построении градуировочной модели. Источник — [171]

Соединение	Лазер 805 нм			Лазер 1064 нм		
	количество образцов	ГК	SEV (об.%)	количество образцов	ГК	RMSEV (об.%)
Бензол	83	11	0.093	169	10	0.0319
Толуол	83	7	0.505	168	7	0.2408
Этилбензол	83	11	0.2	170	11	0.0201
<i>o</i> -Ксилол	83	5	0.248	170	8	0.04
<i>m</i> -Ксилол	83	11	0.310	170	11	0.0402
<i>p</i> -Ксилол	83	11	0.126	170	10	0.0223

Примечание. ГК — количество главных компонент при построении модели.

рых физико-химических параметров, а, именно, ее плотности относительно плотности воды, а также доли ароматических и нафтеновых углеводородов, парафина, бензола, циклопентана [172]. Референтные значения концентраций получены методом газовой хроматографии, значения плотности определены ареометром при 15.6°C. Проведен анализ 50 КР-спектров, зарегистрированных при длине волны лазера 1064 нм. Для построения градуировочной модели выбрано три спектральных области: 1) 3200–2500 см⁻¹, 2) 1700–190 см⁻¹, 3) 3200–2500 и 1700–190 см⁻¹, а также различное число главных компонент. Определены оптимальные параметры для построения градуировочной модели (табл. 5).

График в координатах «известно–предсказано» построенной градуировочной модели с оптимальными параметрами представлен на рис. 16.

В работе [167] на основе 67 образцов нефти месторождения Колумбии с известным составом разработана методика SARA-анализа (определение содержания насыщенных углеводородов, ароматических соединений, смол и асфальтенов) и определения коксового остатка по Конрадсону с использованием КР-спектроскопии и метода проекции на латентные структуры (ПЛС-модель), референтные

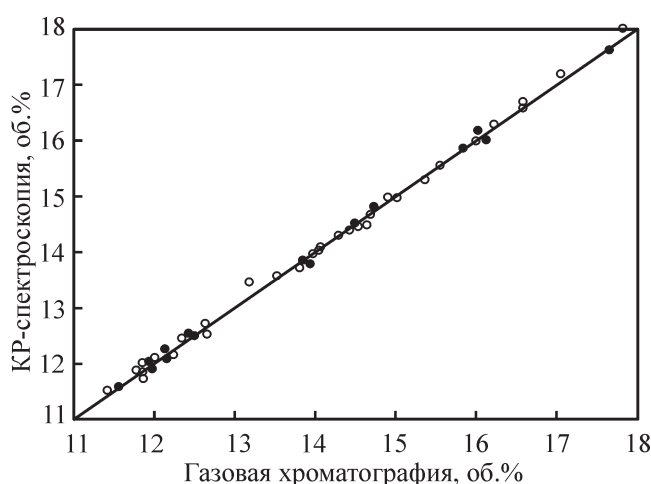


Рис. 16. График «известно–предсказано» градуировочной модели для прогноза доли ароматических углеводородов, об. %: ось *y* — прогноз, ось *x* — референтные значения. Обучающий (○) и проверочный (●) наборы. Источник — [172].

значения которых получены в соответствии со стандартом ASTM (методы D4124-09, D2700-03, D4530-11) (рис. 17). КР-спектры регистрировали в области 4000–400 см⁻¹ при длине волны лазера 532 нм.

Таблица 5. Оптимальные параметры при построении градуировочной модели. Источник — [172]

Компонент, об.%	ГК	Спектральный диапазон, см ⁻¹	RMSEV
Парафины	5	3200–2500	0.265
Нафтены	4	3200–2500	0.23
Ароматика	6	3200–2500	0.099
Бензол	4	1700–190	0.073
Циклопентан	3	3200–2500	0.025
Относительная плотность (10 ⁻⁴)	6	3200–2500 и 1700–190	3.4

Примечание. ГК — количество главных компонент.

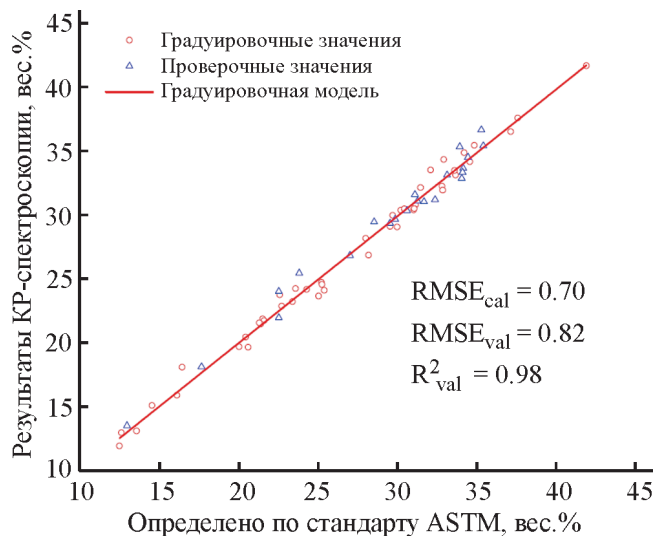


Рис. 17. Проверка ПЛС-модели в координатах «известно–предсказано». Градуировочный (○) и проверочный (Δ) наборы. Источник — [167].

45 образцов нефти использовали для построения модели, 22 образца для перекрестной проверки. Среднеквадратичная ошибка проверки составила (мас. %) 0.82 (насыщенные УВ), 1.11 (ароматические УВ), 1.12 (смолы), 0.97 (асфальтены), 0.88 (коксовый остаток по Конрадсону).

Способ повышения качества градуировочных зависимостей на примере определения некоторых свойств нефти (плотность в градусах API ($^{\circ}$ API), отношение водорода к углероду) представлен в работе [168]. Авторы используют совмещенные спектры (рис. 18), полученные методами КР-, ИК- и ЯМР-спектроскопии с последующей обработкой

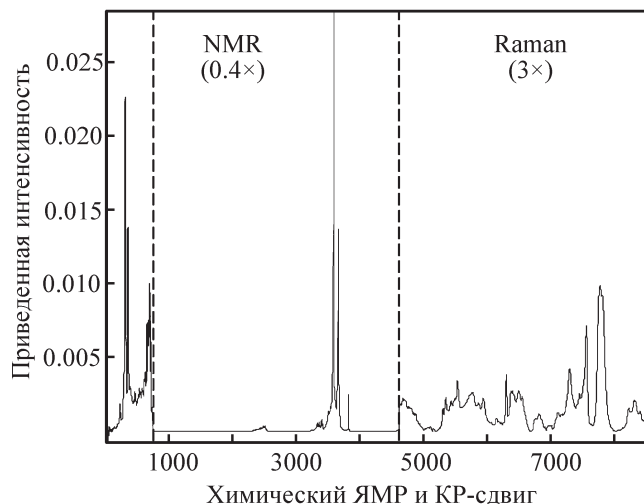


Рис. 18. Совмещенные ИК-, КР-, ЯМР-спектры нефти. Источник — [168].

объединенной матрицы данных методом проекции на латентные структуры. Референтные значения прогнозируемых параметров определены согласно стандарту ASTM. Калибровочный набор включал 15 образцов нефти пяти месторождений. ЯМР, КР- и ИК-спектры предварительно нормированы по интегральной интенсивности. Среднеквадратичная ошибка предсказания (RMSEP) при анализе совмещенных спектров составила 0.237° API и 0.030 для прогноза плотности и отношения водорода к углероду, соответственно.

На рис. 19 в координатах «известно–предсказано» представлены результаты градуировок, по-

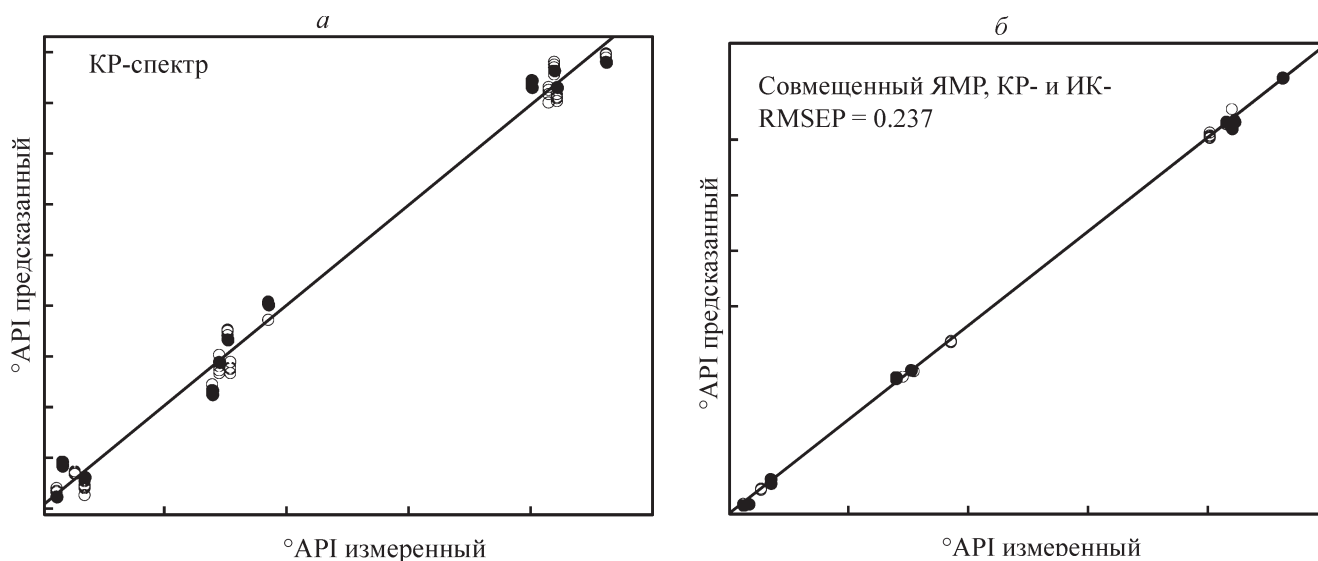


Рис. 19. Проверка градуировочной модели, построенной исходя из КР-спектров (а) и из совмещенных ИК-, КР-, ЯМР-спектров (б). Предсказанные (●) и измеренные (○) значения. Источник — [168].

строенных на основании данных КР-спектров (а) и совмещенных ИК-, КР-, ЯМР-спектров (б).

Преимущество метода (отсутствие специальной пробоподготовки) при анализе смесей сложного состава и переменной матрицы (топлива), особенно при содержании вязких и высококипящих компонентов (нефти, асфальтены, битумы) и методические работы по повышению качества градуировочных зависимостей с использованием комплементарных спектральных методов расширяет возможности стандартных хемометрических приемов при разработке методик (в том числе экспресс-тестов) определения заданных компонентов в матрицах различного физического состояния и фазового состава одним методом на одном приборе без разнообразия расходных материалов для проведения анализа.

СОЧЕТАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ АНАЛИЗЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

К математическим подходам КР-спектроскопии с некоторой натяжкой можно отнести и квантово-химическое моделирование. Работ в этой области не так много, как в вышеописанных применениях, вследствие сложности сопоставления результатов теоретических расчетов и экспериментальных исследований любых вышеописанных объектов. Действительно, расчет структуры одиночных молекул, а также пути реакции с изменением дипольного момента связей может сопровождаться результатами ИК-спектроскопии с соотношением частот теоретического колебательного и волновых чисел экспериментального спектров. При хорошо выбранной и обоснованной модели применение сочетания экспериментальных и теоретических методов колебательной спектроскопии дает результаты, хорошо объясняющие изменение физико-химических характеристик в зависимости от структуры даже для полимерных объектов. КР-спектроскопия не так широко представлена в литературе, как база для теоретических расчетов, однако хорошо развитая теория колебательных спектров [174–176] позволяет применять квантово-химические подходы и к расчетам теоретических КР-спектров.

Авторы [177] провели квантово-химический расчет теоретических колебательных спектров моделей полициклических ароматических углеводородов с последующим сравнением с экспериментальным поверхностно-усиленным КР-спектром асфальтена. Для расчета использовали гибридный метод функционала плотности (DFT/B3LYP) в базисном наборе

6-31G(d) в программном пакете Gaussian09. Было обнаружено, что наилучшее соответствие теоретических и экспериментальных спектров наблюдается для модели ПАУВ с 8 сопряженными ароматическими кольцами. Линии при 1627, 1590, 1358, 1298 и 1242 см^{-1} , наблюдаемые в экспериментальном КР-спектре, присутствуют и в теоретическом колебательном спектре данной модели. Полученные данные согласуются со структурой асфальтенов с сопряженными ароматическими кольцами.

В работе [178] рассмотрена возможность определения структуры макромолекул (асфальтенов, битумов, вакуумного остатка от дистилляции), а также представления их молекулярной структуры в виде линейной комбинации известных молекулярных фрагментов. Для этого был проведен квантово-химический расчет теоретических колебательных ИК- и КР-спектров малых молекул (нафталин, антрацен, фенантрен, хризен, пирен, флуорантен, *n*-алканы $\text{C}_8\text{--C}_{12}$) и 20 макромолекул ПАУ, состоящих из различных комбинаций малых молекул. Расчет проводили методом DFT в базисе B3LYP/6-311G. Колебательные частоты макромолекул (независимые переменные или предикторы) и соответствующие колебательные частоты малых молекул (зависимые переменные) исследовали методом линейной регрессии. Полученные коэффициенты регрессии для каждого молекулярного фрагмента использовали в качестве показателя его относительного содержания в макромолекуле. Теоретические методы колебательной спектроскопии совместно с многомерным анализом позволили установить структуры 80% ароматических групп, присутствующих в макромолекулах ПАУ.

Заключение

Исключительность метода КР-спектроскопии обусловлена крайне малом влиянии на процесс и результаты измерений толщины образца, отсутствием специальной пробоподготовки, возможностью регистрировать КР-спектры образцов в стеклянных (кварцевых) ампулах и пластиковых упаковках (не допуская загрязнения образца при контакте с воздухом лаборатории). К недостаткам метода до сих пор можно отнести флуоресценцию и разрушение образца при высокой мощности лазера. Предложенные в настоящем обзоре варианты практических приемов по уменьшению флуоресценции, выбору лазера и времени интеграции в зависимости от типа образца, варианты применения ГКР при анализе нефтепродуктов и способам обработки результатов анализа, а также уникальность при определении структурных изменений при межмолекулярных взаимодействиях определяют выбор КР-спектро-

скопии как информативного и точного метода при анализе широкого круга объектов исследования. Доступность и простота КР-анализаторов и методик определения типа гибридизации атома углерода позволяют использовать их при анализе углеродных материалов. Применение КР-спектроскопии при анализе органических и неорганических компонентов нефтей и нефтепродуктов позволяет установить не только структуру соединений, входящих в состав аналитических объектов, но и такие важные для практического применения параметры, как степень зрелости нефтей и нефтеносных пород, о чем свидетельствует рост числа публикаций в журналах геохимического профиля. Комплементарный ИК-спектроскопии, метод КР значительно дополняет сведения о содержании ароматических и алифатических фракций в нефтях, нефтепродуктах и керогенах, позволяет анализировать флюидные включения, полициклические конденсированные ароматические структуры, а также сульфидные мостики и соединения азота без разрушения образца. Применение КР-спектроскопии для определения среднего размера конденсированного полиароматического центра графитоподобной структуры асфальтенов по параметрам спектральных полос (отношение интегральных интенсивностей, полуширина, расстояние между максимумами D и G-пиков) показало хорошее соответствие с результатами, полученными методом рентгеноспектрального анализа, позволило установить пороговую концентрацию асфальтенов для их агрегации и осаждения, предложить параметры определения термической зрелости нефти, коррелирующими с результатами, полученными методом пиролиза Rock-Eval. Отнесение линий в КР-спектрах и анализ их изменений позволяет установить структуру брэнстедовских и льюисовских кислотных центров цеолитных катализаторов, процессы и механизм деактивации каталитических систем при коксообразовании в их порах, структурные изменения при фазовых переходах и полиморфных состояниях анализируемых веществ, особенно если такие состояния связаны с частотами в дальней инфракрасной области, которые трудно изучать другими методами. Безусловно, в таких исследованиях перспективен подход с сочетанием теоретических квантово-химических расчетов моделей с экспериментальными данными реальных объектов исследований.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Костина Юлия Вадимовна, д.х.н, доцент
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5494-7687>

Русакова Ольга Юрьевна, к.х.н.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7607-7627>

Михалицын Леонид Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0227-8220>

Бондаренко Галина Николаевна, д.х.н, г.н.с.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3826-1009>

Список литературы

1. *Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J.* Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // *Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 26. N 2. P. 163–166. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
2. *Andrea Orlando, Filippo Franceschini, Cristian Muscas, Solomiya Pidkova, Mattia Bartoli, Massimo Rovere, Alberto Tagliaferro.* A Comprehensive Review on Raman Spectroscopy Applications // *Chemosensors.* 2021. V. 9. N 9. P. 262–290. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9090262>
3. *Paul Rostron, Safa Gaber, Dina Gaber.* Raman Spectroscopy, a review // *Intern. J. of Engineering and Technical Research (IJETR).* 2016. V. 6. N 1. P. 2454–4698.
4. *Robin R. Jones, David C. Hooper, Liwu Zhang, Daniel Wolverson and Ventsislav K. Valev.* Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers // *Nanoscale Research Letters.* 2019. V. 14. #231. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3039-2>
5. *Nisha Ahlawat.* Raman spectroscopy: a review // *Intern. J. of Computer Science and Mobile Computing (IJCSMC).* 2014. V. 3. N 11. P. 680–685
6. *Xin Zhang, Qing-Hai Tan, Jiang-Bin Wu, Wei Shi, Ping-Heng Tan* Review on the Raman spectroscopy of different types of layered materials // *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 6435–6450. <https://doi.org/10.1039/c5nr07205k>
7. *Колесов Б. А.* Прикладная КР-спектроскопия. Отв. ред. Н. В. Суровцев. Новосибирск: Изд-во СО РАН (Ин-т неорг. химии А.В. Николаева; Новосиб. нац. исслед. гос. ун-т.), 2018. 392 с.
8. *Пентин Ю. А., Кураמיшина Г. М.* Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 2008. 398 с.
9. *Паукитис Е. А.* Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Ч. 2. Учеб. пособие. Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2012. 99 с.
10. *Купцов А. Х., Арбузова Т. В.* Исследование тяжелых фракций нефти методом Фурье-спектроскопии КР ближнего ИК-диапазона // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 3. С. 214–222 [*Kuptsov A. K., Arbuzova T. V.* A study of heavy fractions by Fourier-transform near-infrared

- Raman spectroscopy // *Petrol. Chem.* 2011. V. 51. N 3. P. 203–211.
<https://doi.org/10.1134/S0965544111020083>.
11. *Orange D., Knittle E., Farber D., Williams Q.* Raman spectroscopy of crude oil and hydrocarbons fluid inclusions: a feasibility study // *The Geochem. Soc. Special Publication.* 1996. V. 5. P. 65–81.
 12. *Kiefer J.* Recent advances in the characterization of gaseous and liquid fuels by vibrational spectroscopy // *Energies.* 2015. V. 8. N 4. P. 3165–3197.
<https://doi.org/10.3390/en8043165>
 13. *Kiefer J., Corsetti S.* Raman and Infrared spectroscopy of crude oil and its constituents. In book: *Analytical characterization methods for crude oil and related products.* Ed. by A.K. Shukla. John Wiley & Sons Ltd, 2018. P. 245–269.
<https://doi.org/10.1002/9781119286325.ch9>
 14. *Schrader B.* Raman spectroscopy of mineral oil products. Part I: NIR/FT-Raman spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Appl. Spectrosc.* 1991. V. 45. N 8. P. 1230–1232.
<https://doi.org/10.1366/0003702914335760>
 15. *Loppnow G. R., Shoute L., Schmidt K. J., Savage A., Hall R. H., Bulmer J. T.* UV Raman spectroscopy of hydrocarbons // *Phil. Trans. R. Soc. B: Biol. Sci.* 2004. V. 362. P. 2461–2476.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1449>
 16. *Shoute L. C. T., Schmidt K. J., Hall R. H., Webb M. A., Rifai S., Abel P., Arboleda P. H., Savage A., Bulmer J. T., Loppnow G. R.* UV Raman spectroscopy of oilsands-derived bitumen and commercial petroleum products // *Appl. Spectrosc.* 2002. V. 56. N 10. P. 1308–1313.
<https://doi.org/10.1366/000370202760354777>
 17. *Rumelfanger R., Asher S. A., Perry M. B.* UV resonance Raman characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal liquid distillates // *Appl. Spectrosc.* 1988/ V. 42. N 2. P. 267–271.
<https://doi.org/10.1366/0003702884428365>
 18. *Kim H., Gong M., Kristensson E., Ehn A., Alden M., Brackman C.* Time-resolved polarization lock-in filtering for background suppression in Raman spectroscopy of biomass pyrolysis // *Combustion and Flame.* 2021. V. 224. P. 219–224.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.12.011>
 19. *Shreve A. P., Cherepy N. J., Mathies R. A.* Effective rejection of fluorescence interference in Raman spectroscopy using a shifted excitation difference technique // *Appl. Spectrosc.* 1992. V. 46. N 4. P. 707–711.
<https://doi.org/10.1366/0003702924125122>
 20. *Cooper J. B., Abdelkader M., Wiseb K. L.* Sequentially shifted excitation Raman spectroscopy: novel algorithm and instrumentation for fluorescence-free Raman spectroscopy in spectral space // *Appl. Spectrosc.* 2013. V. 67. N 8. P. 973–984.
<https://doi.org/10.1366/12-06852>
 21. *Еремина О. Е.* Определение полициклических ароматических соединений и биогенных аминов в объектах сложного состава методом спектроскопии гигантско-го комбинационного рассеяния. Дисс. соиск. к.х.н. МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет. М., 2018.
 22. *Дарвин М. Е., Брандт Н. Н., Ладеманн Ю.* Фотообесцвечивание как метод повышения точности измерений концентрации каротиноидов в коже человека методом КР-спектроскопии // *Оптика и спектроскопия.* 2010. Т. 109. № 2. С. 235–240.
 23. *Ahmadjian M., Brown C. W.* Petroleum identification by laser Raman spectroscopy. *Anal. Chem.* 1976. V. 48. N 8. P. 1257–1259. <https://doi.org/10.1021/ac50002a049>
 24. *Chung H., Ku M. S.* Comparison of Near-Infrared, Infrared, and Raman spectroscopy for the analysis of heavy petroleum products // *Appl. Spectrosc.* 2000. V. 54. N 2. P. 239–245.
<https://doi.org/10.1366/0003702001949168>
 25. *Wei D., Chen S., Liu Q.* Review of fluorescence suppression techniques in Raman spectroscopy // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2015. V. 50. N 5. P. 387–486.
<https://doi.org/10.1080/05704928.2014.999936>
 26. *Cooper J., Abdelkader M. F., Wise K.* Method and apparatus for acquiring Raman spectra without background interferences // *Patent USA № US8570507B1*, 2013. 16 p.
 27. *Zhang Z. M., Chen S., Liang Y. Z., Liu Z. X., Zhang Q. M., Ding Li. X., Ye F., Zhou H.* An intelligent background-correction algorithm for highly fluorescent samples in Raman spectroscopy // *J. of Raman spectroscopy.* 2010. V. 41. N 6. P. 659–669. <https://doi.org/10.1002/jrs.2500>
 28. *Hasegawa T., Nishijo J., Umemura J.* Separation of Raman spectra from fluorescence emission background by principal component analysis // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 317. N 6. P. 642–646.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01427-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01427-X)
 29. *Zhang D., Ben-Amotz D.* Enhanced chemical classification of raman images in the presence of strong fluorescence interference // *Appl. Spectrosc.* 2000. V. 54. N 9. P. 1379–1383.
<https://doi.org/10.1366/0003702001951066>
 30. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ин. Литературы, 1963. 590 с.
 31. *Hansen S. B.* The application of Raman spectroscopy for analysis of multi-component systems. 2000. PhD thesis.
 32. *Сидоров А. В.* Химически модифицированные нанокompозиты на основе серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния маркеров нефтепродуктов. Дисс. к.х.н. МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет. М., 2016. 220 с.
 33. *Stewart S. D., Fredericks P. M.* Fourier transform surface-enhanced Raman scattering for the detection and identification of polyaromatic hydrocarbons // *J. of Raman Spectroscopy.* 1995. V. 26. N 8–9. P. 629–635.
<https://doi.org/10.1002/jrs.1250260808>
 34. *Xie Y., Wang X., Han X., Song W., Ruan W., Liu J., Zhao B., Ozaki Y.* Selective SERS detection of each polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in a mixture of five kinds of PAHs // *J. of Raman spectroscopy.* 2011. V. 42. N 5. P. 945–950. <https://doi.org/10.1002/jrs.2818>

35. Xiaofeng S., Xia Y., Xinmin Z., Lizhen M., Xu Z., Chunyan W., Jun M. Ultrasensitive detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water using three-dimensional SERS substrate based on porous material and pH 13 gold nanoparticles // *J. Ocean Univ. China*. 2019. V. 18. N 6. P. 1523–1531. <https://doi.org/10.1007/s11802-019-3911-9>
36. Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy // *Rev. Mod. Phys.* 1985. V. 57. N 3. P. 783–826. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.783>
37. Schluecker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Concepts and chemical applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. N 19. P. 4756–4795. <https://doi.org/10.1002/anie.201205748>
38. Fateixa S., Aogueira H., Trindade T. Hybrid nanostructures for SERS: materials development and chemical detection // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 21046–21071. <https://doi.org/10.1039/C5CP01032B>
39. Zhang S. L., Michaelian K. H., Bulmer J. T., Hall R. H., Hellman J. L. Fourier transform Raman spectroscopy of fuels: curve-fitting of C–H stretching bands // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1996. V. 52. N 11. P. 1529–1540. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(96\)01688-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(96)01688-1)
40. Michaelian K. H., Hall R. H., Bulmer J. T. FT-Raman and photoacoustic infrared spectroscopy of Syncrude heavy gas oil distillation fractions // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2003. V. 59. N 4. P. 811–824. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00240-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00240-8)
41. Michaelian K. H., Hall R. H., Bulmer J. T. FT-Raman and photoacoustic infrared spectroscopy of syncrude light gas oil distillation fractions // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2003. V. 59. N 13. P. 2971–2984. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00126-4](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00126-4)
42. Michaelian K. H., Zhang S. L., Hall R. H., Bulmer J. T. Fourier transform Raman spectroscopy of Syncrude Sweet Blend distillation fractions: the 200–1800 cm⁻¹ region // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2003. V. 59. N 5. P. 895–903. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00223-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00223-8)
43. Michaelian K. H., Zhang S. L., Hall R. H., Bulmer J. T. Fourier transform Raman spectroscopy of Syncrude sweet blend distillation fractions derived from Athabasca bitumen // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2001. V. 57. N 1. P. 73–81. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00333-4](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00333-4)
44. Clarke R. H., Chung W. M., Wang Q., DeJesus S. T., Sezerman U. Determination of aromatic composition of fuels by laser Raman spectroscopy // *J. Appl. Spectrosc. in Material Science*. 1991. V. 1437. P. 198–204. <https://doi.org/10.1117/12.45146>
45. Zuo P., Qu S., Shen W. Asphaltene: separations, structural analysis and applicatios // *J. Energy Chem.* 2019. V. 34. P. 186–207. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.10.004>
46. Галимова Г. А., Юсупова Т. Н., Ибрагимова Д. А., Якунов И. Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // *Вестник технологического университета. Казань*. 2015. Т. 8. № 20. С. 60–64.
47. Speight J. G. Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, resins and the structure of petroleum // *Oil & Gas Science and Technology Rev. IFP*. 2004. V. 59. N 5. P. 467–477. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004032>
48. Payzant J. D., Lown E. M., Strausz O. P. Structural units of Athabasca asphaltene: the aromatics with a linear carbon framework // *Energy Fuels*. 1991. V. 5. N 3. P. 445–453. <https://doi.org/10.1021/ef00027a015>
49. Alabi O. O., Edilbi A. N. F., Brolly C., Muirhead D., Parnell J., Stacey R., Bowden S. A. Asphaltene detection using surface enhanced Raman scattering // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 7152–7155. <https://doi.org/10.1039/C5CC00676G>
50. Ok S., Rajasekaran N., Sabti M. A., Joseph G. A. Спектроскопический анализ асфальтенов нефти на молекулярном уровне // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 4. С. 520–528. <https://doi.org/10.31857/S0028242120040115> [Ok S., Rajasekaran N., Sabti M. A., Joseph G. A. Spectroscopic analysis of crude oil asphaltenes at molecular level // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. N 7. P. 802–809. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070117>].
51. Bouhadda Y., Bormann D., Sheu E., Bendedouch D., Krallafa A., Daaou M. Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction // *Fuel*. 2007. V. 86. N 12–13. P. 1855–186. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.006>
52. Yunus N. M., Wilfred C. D., Man Z. Characterization of asphaltenes from the Middle East crude oil // *AIP Conference Proceedings*. 2016. V. 2016. N 1. P. 020090-1–020090-7. <https://doi.org/10.1063/1.5055492>
53. Abdallah W. A., Yang Y. Raman spectrum of Asphaltene // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. N 11. P. 6888–6896. <https://doi.org/10.1021/ef301247n>
54. Poveda Jaramillo J. C., Molina Velasco D. R., Bohorques Toledo N. A., Torres M. H., Leon E. A. Chemical characterization of the asphaltenes from Colombian Colorado light crude oil // *CT&F*. 2016. V. 6. N 3. P. 105–122. <https://doi.org/10.29047/01225383.12>
55. Riedeman J. S., Kadasala N. R., Wei A, Kenttama H. I. Characterization of asphaltene deposits by using mass spectrometry and Raman spectroscopy // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. N 2. P. 805–809. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02002>
56. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. N 20. P. 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
57. Matthews M. J., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Endo M. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. N 10. P. 6585–6588. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59>

58. *Schmidt Mumm A., Inan S.* Microscale organic maturity determination of graptolites using Raman spectroscopy // *Intern. J. Coal Geol.* 2016. V. 162. P. 96–107. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.05.002>
59. *Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec ., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K.* Raman Spectrum of graphene and graphene layers // *Physic. Review Letters.* 2006. V. 97. N 18. P. 187–401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
60. *Ferrari A. C.* Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid State Commun.* 2007. V. 143. N 1–2. P. 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
61. *Tuinstra F., Koenig J. L.* Raman spectrum of graphite // *Chem. Phys.* 1970. V. 53. N 3. P. 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>
62. *Knight D. S., White W. B.* Characterization of diamond films by Raman spectroscopy // *J. Mater. Res.* 1989. V. 4. N 2. P. 385–393. <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0385>
63. *Ferrari A. C., Robertson J.* Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2004. V. 362. P. 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>
64. *Bouhadda Y., Fergoug T.* Second order Raman spectra of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene // *Fuel.* 2008. V. 87. P. 3481–3482. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.018>
65. Толковый словарь английских геологических терминов. Под ред. Дж.А., Джексона, Н.В. Межеловского. М.: МЦГК Геокарт, 2002. 546 с.
66. *Пунанова С. А., Виноградова Т. Л.* Геохимические особенности зрелых углеводородных систем и показатели их распознавания // *Геохимия.* 2016. № 9. С. 852–859.
67. *Чухмахчев А. В., Виноградова Т. Л., Агафонова З. Г., Гордадзе Т. И., Чухмахчев В. А.* Бензотиофены — высокомолекулярные показатели катагенеза углеводородных систем // *Геология нефти и газа.* 1995. № 7. С. 32–37.
68. *Гончаров И. В.* Об оценке катагенеза нефтей // *Известия ТПУ.* 2000. Т. 3. Вып. 1. С. 182–188.
69. *Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А.* Новый показатель зрелости в органическом веществе Доманиковых отложений // *Геология и геофизика.* 2021. № 2. С. 187–196.
70. *Антипенко В. Р., Голубина О. А., Гончаров И. В., Носова С. В., Рокосов Ю. В.* Состав продуктов гидротермального превращения природного асфальтита // *Известия ТПУ.* 2005. Т. 308. № 6. С. 122–127.
71. *Sadeghtabaghi Z., Rabbani A. R., Hemmati-Sarapardeh A.* Experimental evaluation of thermal maturity of crude oil samples by asphaltene fraction: Raman spectroscopy and X-ray diffraction // *J. Petrol. Sci.* 2021. V. 199. N 108269. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108269>
72. *Tian T., Yang P., Ren Z., Fu D., Zhou S., Yang F., Li J.* Hydrocarbon migration and accumulation in the Lower Cambrian to Neoproterozoic reservoirs in the Micangshan tectonic zone, China: New evidence of fluid inclusions // *Energy Reports.* 2020. V. 6. P. 721–733. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.03.012>
73. *Краснощечкова Л. А., Гарсия Б. А. С., Белозеров В. Б.* Состав флюидных включений по КР-спектрам в палеозойских карбонатных породах северо-останинского месторождения, Западная Сибирь // *Известия Томского политех. ун-та.* 2019. Т. 330. № 3. С. 187–203. <https://doi.org/10.18799/24131830/2019/3/178>
74. *Балицкий В. С., Пентелей С. В., Пиронон Ж., Баррес О., Балицкая Л. В., Сеткова Т. В.* Фазовые состояния водно-углеводородных флюидов при повышенных и высоких температурах и давлениях в связи с выяснением форм и максимальных глубин нахождения нефти в земных недрах // *Докл. РАН.* 2016. Т. 466. № 4. С. 454–458. <https://doi.org/10.7868/S0869565216040162>
75. *Jayanthi J. L., Nandakumar V., Anoop S. S.* Feasibility of a 785 nm diode laser in Raman spectroscopy for characterizing hydrocarbon-bearing fluid inclusions in Mumbai Offshore Basin, India // *Петкжд. Geosci.* 2017. V. 23. N 3. P. 369–375. <https://doi.org/10.1144/petgeo2016-071>
76. *Zhang N., Tian Z. J., Leng Y. Y., Wang H. T., Song F. Q., Meng J. H.* Raman characteristics of hydrocarbon and hydrocarbon inclusions // *Sci. China Earth Sci.* 2007. V. 50. N 8. P. 1171–1178. <https://doi.org/10.1007/s11430-007-0078-9>
77. *Chen Y., Steele-MacInnis M., Ge Y., Zhou Z., Zhou Y.* Synthetic saline-aqueous and hydrocarbon fluid inclusions trapped in calcite at temperatures and pressures relevant to hydrocarbon basins: a reconnaissance study // *Mar. Petrol. Geol.* 2016. V. 76. P. 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.05.015>
78. *Chen Y., Wang X., Bodnar R. J.* UV Raman spectroscopy of hydrocarbon-bearing inclusions in rock salt from the Dongyingsag, Easter China // *Org. Geochem.* 2016. V. 101. P. 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.08.010>
79. *Dubessy J., Buschaert S., Lamb W., Pironon J., Thierry R.* Methane-bearing aqueous fluid inclusions: Raman analysis, thermodynamic modelling and application to petroleum basins // *Chem. Geol.* 2001. V. 173. N 1. P. 193–205. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00275-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00275-8)
80. *Frezzotti M. L., Tecce F., Casagli A.* Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *J. Geochem. Explor.* 2012. V. 112. P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.009>
81. *Azbej T., Severs M. J., Rusk B. G., Bodnar R. J.* In situ quantitative analysis of individual H₂O–CO₂ fluid inclusions by laser Raman spectroscopy // *Chem. Geol.* 2007. V. 237. P. 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.06.025>
82. *Brunsgaard Hansen S., Berg R. W., Stenby E. H.* How to determine the pressure of a methane-containing gas mixture by means of two weak Raman bands, $\nu(3)$ and $2\nu(2)$ // *J. Raman Spectrosc.* 2002. V. 33. № 3. P. 160–164. <https://doi.org/10.1002/jrs.813>

83. *Burke E. A. J.* Raman microspectrometry of fluid inclusions // *Lithos*. 2001. V. 55. T 1–4. P. 139–158. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(00\)00043-8](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00043-8)
84. *Brunsgaard Hansen S., Berg R. W., Stenby E. H.* Raman spectroscopic studies of methane–ethane mixtures as a function of pressure // *Appl. Spectrosc.* 2001. V. 55. T 6. P. 745–749. <https://doi.org/10.1366/0003702011952442>
85. *Weselucha-Birczynska A., Tobola T., Natkaniec-Nowak L.* Raman microscopy of inclusions in blue halites Vib // *Spectrosc.* 2008. V. 48. P. 302–330. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.05.005>
86. *Volk H., George S. C.* Using petroleum inclusions to trace petroleum systems — A review // *Org. Geochem.* 2019. V. 129. P. 99–123. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.01.012>
87. *Bourdet J., Burruss R. C., Bodnar R. J., Eadington P. J.* Assessment of UV-Raman for analysis of petroleum inclusions. European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XXI). Austria, 9–11 August. 2011. Abstract Volume. P. 50.
88. *Pironon J., Sawatzki I., Dubessy J.* NIR FT-Raman microspectroscopy of fluid inclusions: comparisons with VIS Raman and FT-IR microspectroscopies // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55. N 12. P. 3885–3891. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90083-H](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90083-H)
89. *Tobola T., Botor D.* Raman spectroscopy of organic matter and rare minerals in the Klodawa Salt Dome (Central Poland) cap-rock and Triassic cover – Indicators of hydrothermal solution migration // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2020. V. 231. N 118121. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118121>
90. *Tobola T.* Raman spectroscopy of organic, solid and fluid inclusions in the Oldest Halite of LGOM area (SW Poland) // *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2018. V. 189. P. 381–392. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.08.024>
91. *Weselucha-Birczynska A., Tobola T.* Hydrocarbon alteration in the bituminous salt of the Klodawa Salt Dome (Central Poland) // *Mar. Petrol. Geol.* 2016. V. 75. P. 325–340. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.04.026>
92. *Bonoldi L., Di Paolo L., Flego C.* Vibrational Spectroscopy assessment of kerogen maturity in organic-rich source rocks // *Vibr. Spectr.* 2016. V. 87. P. 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.08.014>
93. *Kelemen S. R., Fang H. L.* Maturity trends in Raman spectra from kerogen and coal // *Energy Fuels*. 2001. V. 15. N 3. P. 653–658. <https://doi.org/10.1021/ef0002039>
94. *Tuschel D.* Raman Spectroscopy of Oil Shale. Spectroscopy. 2013. V. 28. N 3. P. 1–5.
95. *Кожевникова Е. Е.* Геология и геохимия нефти и газа. Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет. 2020. 90 с.
96. *Jehlicka J., Urban O., Pokorny J.* Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks // *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2003. V. 59. N 10. P. 2341–2352. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00077-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00077-5)
97. *Carr A. D.* Suppression and retardation of vitrinite reflectance. Part 1. Formation and significance for hydrocarbon generation // *J. Petrol. Geol.* 2000. V. 23. N 3. P. 313–343. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.2000.tb01022.x>
98. *Bonoldi L., Frigerio F., Di Paolo L., Savoini A., Barbieri D., Grigo D.* Organic matter maturity profile of a well case study by combination of Raman spectroscopy and principal component analysis — partial least squares regression (PCA–PLS) chemometric methods // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. N 9. P. 8955–8965. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01093>
99. *Du J., Geng A., Liao Z., Cheng B.* Potential Raman parameters to assess the thermal evolution of kerogens from different pyrolysis experiments // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2014. V. 107. P. 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.007>
100. *Spoetl C., Houseknecht D. W., Jaques R. C.* Kerogen maturation and incipient graphitization of hydrocarbon source rocks in the Arkoma Basin, Oklahoma and Arkansas: a combined petrographic and Raman spectrometric study // *Org. Geochem.* 1998. V. 28. N 9–10. P. 535–542. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00021-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00021-7)
101. *Yui T. F., Huang E., Xu J.* Raman spectrum of carbonaceous material: a possible metamorphic grade indicator for low-grade metamorphic rocks // *J. Metamorph. Geol.* 1996. V. 14. N 2. P. 115–124. <https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.1996.05792.x>
102. *Khatibi S., Ostadhassan M., Aghajanzpour A.* Raman spectroscopy: An analytical tool for evaluating organic matter // *J. Oil Gas Petrochem. Sci.* 2018. V. 1. N 1. P. 28–33. <https://doi.org/10.30881/jogps.00007>
103. *Beysac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J. N.* Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // *J. Metamorphic Geol.* 2002. V. 20. N 9. P. 859–871. <https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2002.00408.x>
104. *Ferralis N., Matys E. D., Knoll A. H., Hallmann C., Summons R. E.* Rapid, direct and non-destructive assessment of fossil organic matter via micro-Raman spectroscopy // *Carbon*. 2016. V. 108. P. 440–449. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.07.039>
105. *Schito A., Romano C., Corrado S., Grigo D., Poe B.* Diagenetic thermal evolution of organic matter by Raman spectroscopy // *Org. Geochem.* 2017. V. 106. P. 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.12.006>
106. *Hackley P. C., Lünsdorf N. K.* Application of Raman spectroscopy as thermal maturity probe in shale petroleum systems: insights from natural and artificial maturation series // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. N 11. P. 11190–11202. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02171>
107. *Rahl J. M., Anderson K. M., Brandon M. T., Fassoula C.* Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks:

- calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece // *Earth & Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 240. N 2. P. 339–354.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.055>
108. *Lupo J. S., Fritz L. P., Parris T. M., Hackley P. C., Sobotky L., Eble C. F., Schlaegle S.* Assessment of thermal maturity trends in Devonian–Mississippian source rocks using Raman spectroscopy: limitations of peak-fitting method // *Front. Energy Res.* 2017. V. 5. Article 24. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2017.00024>
 109. *Филиппов Н. Н.* Рамановская спектроскопия как метод изучения глубоко углефицированного органического вещества. Часть 1. Основные направления использования. Труды Карельского научного центра РАН, 2014. № 1. С. 115–134.
 110. *Goryl M., Banasik K., Smolarek-Lach J., Marynowski L.* Utility of Raman spectroscopy in estimates of the thermal maturity of Ediacaran organic matter: An example from the East European Craton // *Geochem. J.* 2019. V. 79. P. 467–474.
<https://doi.org/10.1016/j.chemer.2019.06.001>
 111. *Sauerer B., Craddock P. R., Aljohani Mo. D., Alsamadony K. L., Abdallah W.* Fast and accurate shale maturity determination by Raman spectroscopy measurement with minimal sample preparation // *Intern. J. Coal Geol.* 2017. V. 173. P. 150–157.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.02.008>
 112. *Kouketsu Y., Mizukami T., Mori H., Endo S., Aoya M., Hara H., Nakamura D., Wallis S.* A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width // *Isl. Arc.* 2014. V. 23. N 1. P. 33–50.
<https://doi.org/10.1111/iar.12057>
 113. *Lünsdorf N. K., Lünsdorf J. O.* Evaluating Raman spectra of carbonaceous matter by automated, iterative curve-fitting // *Intrn. J. Coal Geol.* 2016. V. 160–161. P. 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.04.008>
 114. *Al-Hajeri M., Sauerer B., Furmann A., Amer A., Akbar H., Abdallah W.* Maturity estimation for Type II-S kerogen using Raman spectroscopy — A case study from the Najmah and Makhul formations in Kuwait // *Intrn. J. Coal Geol.* 2020. V. 217. P. 103317. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103317>
 115. *Al-Hajeri M., Sauerer B., Furmann A., Amer A., Al-Khamiss A., Abdallah W.* Organic petrography and geochemistry of the prolific source rocks from the Jurassic Najmah and Cretaceous Makhul Formations in Kuwait — Validation and expansion of Raman spectroscopic thermal maturity applications // *Intern. J. Coal Geol.* 2021. V. 236. P. 103654–103670.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103654>
 116. *Khatibi S., Ostadhassan M., Tuschel D., Gentzis T., Bubach B., Carvajal-Ortiz H.* Raman spectroscopy to study thermal maturity and elastic modulus of kerogen // *Intern. J. Coal Geol.* 2018. V. 185. P. 103–118.
<https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.11.008>
 117. *Khatibi S., Ostadhassan M., Tuschel D., Gentzis T., Carvajal-Ortiz H.* Evaluating molecular evolution of kerogen by Raman spectroscopy: correlation with optical microscopy and rock-eval pyrolysis // *Energies.* 2018. V. 11. N 6. P. 1406–1425.
<https://doi.org/10.3390/en11061406>
 118. *Quirico E., Bonal L., Montagnac G., Beck P., Reynard B.* New insights into the structure and formation of coals, terrestrial and extraterrestrial kerogens from resonant UV Raman spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2020. V. 282. P. 156–176.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.05.028>
 119. *Бушуев Ю. Г.* Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2011. 104 с.
 120. *Родионова Л. И., Князева Е. Е., Коннов С. В., Иванова И. И.* Перспективы применения наноразмерных цеолитов в нефтехимии: синтез и каталитические свойства (обзор) // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 3. С. 333–349.
<https://doi.org/10.1134/S0028242119030134>
[Rodionova L. I., Knyazeva E. E., Konnov S. V., Ivanova I. I. Application of Nanosized Zeolites in Petroleum Chemistry: Synthesis and Catalytic Properties (Review) // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. P. 455–470.
<https://doi.org/10.1134/S0965544119040133>]
 121. *Dutta P. K., Shieh D. C., Puri M.* Raman spectroscopic study of the synthesis of zeolite Y // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. N 9. P. 2332–2336.
<https://doi.org/10.1021/j100293a025>
 122. *Li C., Stair P. C.* Ultraviolet Raman spectroscopy characterization of coke formation in zeolites // *Catal.* 1997. V. 33. N 1–3. P. 353–360.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00120-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00120-4)
 123. *Chua Y. T., Stair P. C.* An ultraviolet Raman spectroscopic study of coke formation in methanol to hydrocarbons conversion over zeolite H-MFI // *J. Catal.* 2003. V. 213. N 1. P. 39–46.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00026-X)
 124. *Signorile M., Bonino F., Damin A., Bordiga S.* UV-Raman fingerprint of Bronsted sites in MFI zeolites: a useful marker in dealumination detection // *J. Phys. Chem.* 2016. V. 120. N 32. P. 18088–18092.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05520>
 125. *Li J., Xiong G., Z. Feng, Z. Liu Z., Q. Xin Q., Li. C.* Coke formation during the methanol conversion to olefins zeolites studied by UV Raman spectroscopy // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2000. V. 39. N 1–2. P. 275–280.
[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00204-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00204-3)
 126. *Guo Q., Feng Z., Li G., Fan F., Li C.* Finding the «missing components» during the synthesis of TS1 zeolite by UV resonance raman spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. N 6. P. 2844–2848.
<https://doi.org/10.1021/jp310900a>
 127. *Dutta P. K., Rao K. M., Park J. Y.* Correlation of Raman spectra of zeolites with framework architecture // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. N 17. P. 6654–6656.
<https://doi.org/10.1021/j100170a050>

128. *Attila O., King H. E., Meirer F., Weckhuysen B. M.* 3-D Raman Spectroscopy of Large Zeolite ZSM-5 Crystals // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. N 29. P. 7158–7167. <https://doi.org/10.1002/chem.201805664>
129. *Bordiga S., Lamberti C., Bonino F., Travert A., Thibault-Starzyk F.* Probing zeolites by vibrational spectroscopies // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. N 20. P. 7262–7341. <https://doi.org/10.1039/C5CS00396B>
130. *Signorile M.* In situ and operando characterization of zeolite-based catalysts by means of Raman spectroscopy. PhD Thesis. Universita Studi di Torino. 2017. 155 p.
131. *Beato P., Schachtl E., Barbera K., Bonino F., Bordiga S.* Operando Raman spectroscopy applying novel fluidized bed micro-reactor technology // *Catal.* 2013. V. 205. P. 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.030>
132. *Томина Н. Н., Пимерзин А. А., Мусеев И. К.* Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // *Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*. 2008. Т. LII. № 4. С. 41–52.
133. *Перейма В. Ю.* Синтез и исследование нанесенных NiW катализаторов гидропереработки нефтяных фракций. Дисс.... к.х.н. ИК СО РАН. Новосибирск, 2017. 137 с.
134. *Luck F., Viez F.* Preparation of hydrotreating catalysts by kneading. Characterization of the oxidic phase by laser Raman, X-ray photoelectron and UV-visible spectroscopies // *Structure and Reactivity of Surface*. 1989. P. 611–623. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60722-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60722-3)
135. *Nikulshina M., Kokliukhin A., Mozhaev A., Nikulshin P.* CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts prepared from single Co₂Mo₁₀-heteropolyacid at extremely high metal loading // *Catal. Commun.* 2019. V. 127. P. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.05.003>
136. *Bergwerff J. A., Visser T., Leliveld B. R. G., Rossenaar B. D., de Jong K. P., Weckhuysen B. M.* Envisaging the physicochemical processes during the preparation of supported catalysts: raman microscopy on the impregnation of Mo onto Al₂O₃ extrudates // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. N 44. P. 14548–14556. <https://doi.org/10.1021/ja040107c>
137. *Tayeba K. B., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Bonduelle-Skrzypczak A., Bertoncini F.* Active phase genesis of NiW hydrocracking catalysts based on nickel salt heteropolytungstate: comparison with reference catalyst // *Appl. Catal. B. Environ.* 2012. V. 126. P. 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.025>
138. *Tayeba K. B., Lamonier C., Lancelot C., Fournier M., Payen P., Bertoncini F., Bonduelle A.* Preparation of new oxidic precursors based on heteropolyanions for efficient hydrocracking catalysts // *C. R. Chimie*. 2009. V. 12. N 6–7. P. 692–698. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.10.020>
139. *Sadayuki H., Hiritaka N., Tadahuru U.* Raman studies on the identification of isopolymolybdates in aqueous solution // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997. V. 70. P. 631–637. <https://doi.org/10.1246/bcsj.70.631>
140. *Ostromecki M. M., Burcham L. J., Wachs I. E., Ramani N., Ekerdt J. G.* The influence of metal oxide additives on the molecular structures of surface tungsten oxide species on alumina: I. ambient conditions // *J. Mol. Catal. A: Chem.* V. 132. N 1. P. 43–57. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00226-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00226-4)
141. *Bergwerff J. A., van de Water L. G. A., Visser T., de Peinder P., Leliveld B. R. G., de Jong K. P., Weckhuysen B. M.* Spatially resolved raman and UV-visible-NIR spectroscopy on the preparation of supported catalyst bodies: controlling the formation of H₂PMo₁₁CoO₄₀ — inside Al₂O₃ pellets during impregnation // *Chem. Eur. J.* 2005. V. 11. P. 4591–4601. <https://doi.org/10.1002/chem.200500116>
142. *van de Water L. G. A., Bergwerff J. A., Leliveld B. G., Weckhuysen B. M., de Jong K. P.* Insights into the preparation of supported catalysts: a spatially resolved raman and UV-Vis spectroscopic study into the drying process of CoMo/γ-Al₂O₃ catalyst bodies // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. N 30. P. 14513–14522. <https://doi.org/10.1021/jp051037e>
143. *Nikulshin P. A., Ishutenko D. I., Mozhaev A. A., Maslakov K. I., Pimerzin A. A.* Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions // *J. Catal.* 2014. V. 312. P. 152–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.014>
144. *Nikulshin P. A., Mozhaev A. V., Pimerzin A. A., Konovalov V. V., Pimerzin A. A.* CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared on the basis of Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and cobalt citrate: effect of Co/Mo ratio // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.028>
145. *Hui Y., Qiherima, Xu G.-T., Li H.-F., Lu L.-J.* Study of oxidic and sulfided selective hydrodesulfurization catalysts for gasoline using Raman spectroscopy // *Chin. Chem. Lett.* 2013. V. 24. N 12. P. 1041–1044. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2013.07.009>
146. *Budukva S. V., Klimov O. V., Uvarkina D. D., Chesalov Yu. A., Prosvirin I. P., Larina T. V., Noskov A. S.* Effect of citric acid and triethylene glycol addition on the reactivation of CoMo/γ-Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Catal.* 2016. V. 329. P. 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.017>
147. *Kokliukhin A., Nikulshina M., Sheldaisov-Meshcheryakov A., Mozhaev A., Nikulshin P.* CoMo hydrotreating catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ and SBA-15 prepared from single Co₂Mo₁₀-heteropolyacid: in search of self-promotion effect // *Catal. Lett.* 2018. V. 148. N 9. P. 2869–2879. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2480-7>
148. *Vatutina Y. V., Klimov O. V., Stolyarova E. A., Nadeina K. A., Danilova I. G., Chesalov Y. A., Gerasimov E. Y., Prosvirin I. P., Noskov A. S.* Influence of the phosphorus addition ways on properties of

- CoMo-catalysts of hydrotreating // *Catal.* 2019. V. 329. P. 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.005>
149. *Soltanali S., Mashayekhi M., Mohaddecy S. R. S.* Comprehensive investigation of the effect of adding phosphorus and/or boron to NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst in diesel fuel hydrotreating // *Process Saf. Environ. Prot.* 2020. V. 137. P. 273–281. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.033>
 150. *Yin H.-I., Zhou T., Liu Y., Chai Y., Liu C.* Study on the structure of active phase in NiMoP impregnation solution using laser raman spectroscopy. Effect of phosphorous content // *J Fuel Chem. Technol.* 2010. V. 38. N 6. P. 705–709. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60005-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60005-4)
 151. *Kokliukhin A., Nikulshina M., Mozhaev A., Lancelot C., Blanchard P., Mentre O., Marinova M., Lamonie C., Nikulshin P.* The effect of the Mo/W ratio on the catalytic properties of alumina supported hydrotreating catalysts prepared from mixed SiMo₆W₆ and SiMo₉W₃ heteropolyacids // *Catal.* 2021. V. 377. P. 100–113. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.050>
 152. *Digne M., Marchand K., Bourges P.* Monitoring hydrotreating catalysts synthesis and deactivation using Raman spectroscopy // *Oil Gas Sci. Technol.* 2007. V. 62. N 1. P. 91–99. <https://doi.org/10.2516/ogst:2007008>
 153. *Bare S. B., Vila F. D., Charochak M. E., Prabhakar S., Bradley W. J., Jaye C., Fischer D. A., Hayashi S. T., Bradley S. A., Rehr J. J.* Characterization of coke on a Pt-Re/ γ -Al₂O₃ reforming catalyst: an experimental and theoretical study // *ACS Catal.* 2017. V. 7. N 2. P. 1452–1461. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02785>
 154. *Cao Z., Zhang X., Xu C., Huang X., Wu Z., Peng C., Duan A.* Selective hydrocracking of light cycle oil into high-octane gasoline over bi-functional catalysts // *J. Energy Chem.* 2021. V. 52. P. 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.055>
 155. *Santolalla-Vargas C. E., Santes V., Gomez E., Sanchez-Minero F., Romero-Ibarra I., Goiz O., Lartundo-Rojas L., Diaz L., Luna-Ramirez R., de los Reyes J. A., Valdes O. U.* In situ reactivation of spent NiMoP/ γ -Al₂O₃ catalyst for hydrodesulfurization of straight-run gas oil // *Catal.* 2019. V. 329. P. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.015>
 156. *Zhu H., Mao Z., Liu B., Yang T., Feng X., Jin H., Peng C., Yang C., Wang J., Fang X.* Regulating catalyst morphology to boost the stability of Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst for ebullated-bed residue hydrotreating // *Green Energy Environ.* V. 6. N 2. P. 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.05.001>
 157. *Dias H. P., Dixini P. V., Almeida L. C. P., Vanini G., Castro E. V. R., Aquije M. F. V., Gomes A. O., Moura R. R., Lacerda V., Vaz B. G., Romao W.* Evidencing the crude oil corrosion by raman spectroscopy, atomic force microscopy and electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry // *Fuel.* 2015. V. 139. P. 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.065>
 158. *Родионова О. Е., Померанцев А. Л.* Хемометрика: достижения и перспективы // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. N 4. С. 302–321. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH003599>
 159. *Филатов В. М.* Разработка хемометрических методик экспресс-анализа показателей качества и состава нефтяных систем с применением метода ближней инфракрасной спектроскопии. Дисс. ... к. техн. наук. РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина. М., 2010. 117 с.
 160. *Шараф М. А., Иллман Д. Л., Ковальски Б. Р.* Хемометрика. Пер. с англ. Л.: Химия, 1989. 272 с.
 161. *Andrade J. M., Garrigues S., de la Guardia M., Gomez-Carracedo M., Prada D.* Non-destructive and clean prediction of aviation fuel characteristics through Fourier transform-Raman spectroscopy and multivariate calibration // *Anal. Chim. Acta.* 2003. V. 482. N 1. P. 115–128. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00195-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00195-8)
 162. *Pelletier M. J.* Quantitative analysis using Raman spectrometry // *J. Appl. Spectrosc.* 2003. V. 57. N 1. P. 20–42. <https://doi.org/10.1366/000370203321165133>
 163. *Cooper J. B.* Chemometric analysis of Raman spectroscopic data for process Chemom. Intell. Lab. Syst. 1999. V. 46. N 2. P. 231–247. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(98\)00174-9](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(98)00174-9)
 164. *Seasholtz M. B., Archibald D. D., Lorber A., Kowalski B. R.* Quantitative Analysis of liquid fuel mixtures with the use of Fourier transform near-IR Raman spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 1989. V. 43. N 6. P. 1067–1072. <https://doi.org/10.1366/0003702894203985>
 165. *Li S., Dai L.-K.* Classification of gasoline brand and origin by Raman spectroscopy and a novel R-weighted LSSVM algorithm // *Fuel.* 2012. V. 96. P. 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.001>
 166. *Li J., Dai L.* A hard modeling approach to determine methanol concentration in methanol gasoline by Raman spectroscopy // *Sens. Actuators B Chem.* 2012. V. 173. P. 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.012>
 167. *Florez M. A., Guerrero J. E., Cabanzo R., Mejia-Ospino E.* SARA analysis and conradson carbon residue prediction of colombian crude oils using PLSR and Raman spectroscopy // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2017. V. 156. P. 966–970. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.06.007>
 168. *Dearing T. I., Thompson W. J., Rechsteiner C. E., Marquardt B. J.* Characterization of crude oil products using data fusion of process. Raman, Infrared, and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra // *J. Appl. Spectrosc.* 2011. V. 65. N 2. P. 181–186. <https://doi.org/10.1366/10-05974>
 169. *Flecher P. E., Welch W. T., Albin S., Cooper J. B.* Determination commercial of octane numbers and Reid vapor pressure in gasoline using dispersive fiber-optic Raman spectroscopy. *Spectrochim // Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1997. V. 53. N 2. P. 199–206. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)83026-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(97)83026-0)

170. *Flecher P. E., Cooper J. B., Vess T. M., Welch W. T.* Remote fiber optic raman analysis of benzene, toluene, and ethylbenzene in mock petroleum fuels using partial least squares regression analysis. *Spectrochim // Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1996. V. 52. N 10. P. 1235–1244.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(96\)01660-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(96)01660-1)
171. *Cooper J. B., Flecher Jr. P. E., Welch W. T.* Hydrocarbon analysis and control by Raman spectroscopy // US Patent N 5.684.580. 1997. P. 36.
172. *Ku M.-S., Chung H.* Comparison of Near-infrared and Raman spectroscopy for the determination of chemical and physical properties of naphtha // *J. Appl. Spectrosc.* 1999. V. 53. N 5. P. 557–564.
<https://doi.org/10.1366/0003702991946910>
173. *Ardila J. A., Soares F. L. F., Farias M. A., Carneiro R. L.* Characterization of gasoline by Raman spectroscopy with chemometric analysis. *Anal. Lett.* 2017. V. 50. N 7. P. 1126–1138.
<https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1210616>
174. *Грибов Л. А.* Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука. 1977. 240 с.
175. *Грибов Л. А., Дементьев В. А.* Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
176. *Грибов Л. А., Баранов В. И.* Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига, 2006. 480 с.
177. *Andrews A. B., Wang D., Marzec K. M., Mullins O. C., Crozier K. B.* Surface enhanced Raman spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and molecular asphaltenes // *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 620. N 20. P. 139–143.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.12.014>
178. *Obiosa-Maife C.* Prediction of the molecular structure of ill-defined hydrocarbons using vibrational, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy // Thesis Master of Science. University of Alberta. 2009. P. 100