

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-366-374

УДК 543.421/.424; 66.914

Оценка количественного состава ингибиторов гидратообразования по их инфракрасным спектрам

Юлия Сергеевна Кожевина¹✉, Татьяна Николаевна Носенко²,
Майя Валерьевна Успенская³

^{1,2,3} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ leta-x@mail.ru✉, <https://orcid.org/0009-0006-1359-1235>

² tnnosenko@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4159-133X>

³ mv_uspensskaya@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>

Аннотация

Введение. Предложен метод для определения концентраций активных компонентов в ингибиторе термодинамического типа действия по его инфракрасному спектру. Актуальность метода обусловлена его экспрессностью и высокой степенью селективности в сравнении с традиционными подходами определения количественного состава растворов органических соединений. **Метод.** В работе предложено использовать метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Метод позволяет определять концентрации веществ в растворах. Однако определение концентраций веществ в смесях, содержащих более трех компонентов, усложняется особенно в растворах органических соединений в силу наличия перекрывающихся областей колебаний характеристических групп. Для решения задачи определения концентрации веществ в многокомпонентных растворах использован регрессионный метод проекции на латентные структуры, который относится к хемометрическим методам анализа и получил распространение как метод количественного прогнозирования. Выборка для построения калибровочных зависимостей в рамках используемого метода включала в себя спектры растворов, полученные в режиме нарушенного полного внутреннего отражения. **Основные результаты.** Построены модели для определения концентраций веществ в четырехкомпонентном водно-спиртовом растворе. Определяемые вещества: вода, метанол, этанол, этиленгликоль. Подтверждена эффективность работы построенных моделей с обучающей выборкой, включающей спектры образцов с минимальной предварительной обработкой — коррекцией базовой линии. Определен оптимальный набор обучающей выборки для получения результата с минимально возможной погрешностью при условии компонентности образцов в обучающей выборке, не превышающей $n - 1$, где n — определяемое количество веществ. Обучение модели на выборке, состоящей из инфракрасных спектров двух- и трехкомпонентных растворов, обеспечивает предсказание концентрации веществ с погрешностью до 10%. **Обсуждение.** Предложенный метод позволит проводить экспресс-анализ состава термодинамических ингибиторов гидратообразования. Результаты работы могут найти применение в нефтепромышленной химии для оценки ингибирующей способности ингибиторов гидратообразования, используемых для предотвращения образования газогидратов при добыче, подготовке или транспортировке углеводородного сырья.

Ключевые слова

ингибиторы гидратообразования, газогидраты, инфракрасная спектроскопия, метод проекции на латентные структуры, хемометрические методы анализа

Благодарности

Работа была выполнена при поддержке Центра химической инженерии Университета ИТМО.

Ссылка для цитирования: Кожевина Ю.С., Носенко Т.Н., Успенская М.В. Оценка количественного состава ингибиторов гидратообразования по их инфракрасным спектрам // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 3. С. 366–374. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-366-374

Assessment of the quantitative composition of hydrate formation inhibitors by their infrared spectra

Iuliia S. Kozhevina¹✉, Tatiana N. Nosenko², Mayya V. Uspenskaya³

^{1,2,3} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ leta-x@mail.ru✉, <https://orcid.org/0009-0006-1359-1235>

² tnnosenko@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4159-133X>

³ mv_uspenskaya@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>

Abstract

An approach is proposed to determine the concentrations of active components in a thermodynamic type inhibitor based on its infrared spectrum. The relevance of the proposed method is due to its expressiveness and high degree of selectivity in comparison with traditional approaches for determining the quantitative composition of solutions of organic compounds. It is proposed to use the method of infrared spectrometry with Fourier transform. The method allows you to determine the concentrations of substances in solutions. However, the determination of concentrations of substances in mixtures containing more than three components is complicated, especially in solutions of organic compounds due to the presence of overlapping oscillation regions of characteristic groups. To solve the problem of determining the concentration of substances in multicomponent solutions, the regression method of projection onto latent structures was used, which belongs to chemometric analysis methods and has become widespread as a method of quantitative forecasting. The sample for the construction of calibration dependencies within the framework of the method used included the spectra of solutions obtained in the mode of disturbed total internal reflection. Models have been constructed to determine the concentrations of substances in a four-component aqueous alcohol solution. Substances to be determined: water, methanol, ethanol, ethylene glycol. The effectiveness of the constructed models with a training sample, including spectra of samples with minimal preprocessing — correction of the baseline, has been confirmed. The optimal set of training samples has been determined to obtain a result with the minimum possible error, provided that the component content of the samples in the training sample does not exceed $n - 1$, where n is the determined amount of substances. Training the model on a sample consisting of spectra of two- and three-component solutions provides prediction of the concentration of substances with an error of up to 10 %. The proposed method will allow rapid analysis of the composition of thermodynamic inhibitors of hydrate formation. The results of the work can be used in oilfield chemistry to assess the inhibitory ability of hydrate formation inhibitors used to prevent the formation of gas hydrates during the extraction, preparation or transportation of hydrocarbons.

Keywords

hydrate formation inhibitors, gas hydrates, Fourier-transform infrared spectroscopy, projection on latent structures, chemometric methods of analysis

Acknowledgements

The study was facilitated through the provision of materials and resources by the Center for Chemical Engineering of the ITMO University.

For citation: Kozhevina Iu.S., Nosenko T.N., Uspenskaya M.V. Assessment of the quantitative composition of hydrate formation inhibitors by their infrared spectra. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 366–374 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-3-366-374

Введение

Природные газы, входящие в состав добываемого, перерабатываемого и транспортируемого углеводородсодержащего сырья, имеющие размеры молекул 0,38–0,7 нм, в соединении с водой способны образовывать снегоподобные скопления в промышленном оборудовании — газовые гидраты.

Внедряясь в полости решетки, образованной молекулами воды при конкретных термобарических условиях, сопровождающих промысловые процессы, молекулы газа стабилизируют кристаллическую решетку, вследствие чего образуется смесь, выделяемая в виде твердого осадка [1–4]. Превентивные меры в части образования и отложения гидратов основаны на применении физических и химических методов. Обеспечение температурного и барического режимов в области нестабильности гидратной фазы, изоляционные покрытия оборудования и трубопроводов, установка греющих кабелей, удаление воды из потока жидких или газовых углеводородов относят к физическим методам [5]. Химические вещества, применя-

емые для удаления или предотвращения гидратных отложений, ингибиторы гидратообразования, вводят в поток углеводородов для смещения условий трехфазного равновесия — устойчивого существования гидратов в сторону более низких температур и высоких давлений (в случае применения термодинамических реагентов). Кинетические ингибиторы взаимодействуют с поверхностью гидрата и предотвращают существенный рост кристаллов на период, превышающий срок существования свободной воды в трубопроводе. По причине низких применяемых дозировок ингибиторы не оказывают влияния на термодинамические условия образования газовых гидратов. Они замедляют процесс нуклеации зародышей газовых гидратов и кристаллизации уже образовавшихся кристаллов гидратов за счет адсорбции на границе раздела вода–гидрат в течение периода времени, обусловленного переохлаждением раствора. Также известен класс антиагломерантов, препятствующих скоплению сформированных кристаллов гидратов. Соответственно, разные типы действия ингибиторов представлены различными веществами [6]. Эффективность действия ингибитора оценивают

по тому, как в его присутствии изменяются параметры гидратообразования. Как правило, для определения эффективности ингибирующего действия реагентов, предотвращающих гидратообразование, рассчитывают величину снижения температуры начала гидратообразования или степень переохлаждения [7]. Возрастание данной величины говорит об увеличении эффективности ингибитора гидратообразования. При условии равенства давлений в исходной системе и в системе с ингибитором величина снижения равновесной температуры гидратообразования зависит только от концентрации активных веществ в составе ингибирующего реагента [8]. В промышленных масштабах концентрации активных веществ в коммерческих составах ингибиторов гидратообразования определяются широкими диапазонами, а не точными значениями. Вследствие этого оценить ингибирующий эффект реагента затруднительно. Для его оценки проводятся длительные лабораторные испытания, требующие привлечения высококвалифицированного персонала и дорогостоящего оборудования. Потому актуально привлечение экспрессных методик определения концентрации действующих веществ в ингибиторах гидратообразования для возможности проведения оценки их ингибирующей способности. В случае применения термодинамических ингибиторов гидратообразования проводится количественная оценка состава многокомпонентных водно-спиртовых растворов. Среди известных методов жидкостного анализа широкое распространение получили оптические методы, для реализации которых зачастую требуется меньшее количество материальных ресурсов, чем, например, для хроматографического анализа [9]. Для наблюдения характеристических полос компонентов исследуемых водно-спиртовых растворов подходит инфракрасная (ИК) фурье-спектроскопия. Наиболее подходящим методом ИК спектроскопии для анализа водосодержащих смесей является метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Получение ИК спектров НПВО позволяет отказаться от процесса пробоподготовки.

Общеизвестными методами определения концентрации вещества в растворе по его ИК спектру являются методы градуировочного графика, добавок, сравнения. Перечисленные методы ограничены в части многокомпонентности, а также требуют дополнительных измерений. Последнее время приобретают популярность хемометрические регрессионные методы анализа спектральных данных с целью определения концентраций веществ в различных системах. Известно применение хемометрических алгоритмов для анализа лекарственных препаратов [10, 11], а также мониторинга содержания газообразных загрязняющих веществ в атмосферном воздухе [12]. В работах [13, 14] предложены способы обработки спектральных данных, выделения целевых сигналов, формирования обучающих выборок для повышения точности результатов применения хемометрических алгоритмов в анализе лекарственных и поливитаминных препаратов до шести составляющих.

Целью настоящей работы является возможность формирования количественного состава многокомпонентных водно-спиртовых растворов с применением

обработки их ИК спектров хемометрическими методами без пробоподготовки и дополнительной обработки/анализа спектральных данных.

Материалы и методы

Для достижения поставленной цели в рамках работы были приготовлены водные растворы метанола, этанола и этиленгликоля, а также их смесей. Указанные вещества относятся к водорастворимым полярным органическим соединениям, это типичные компоненты ингибиторов гидратообразования термодинамического действия. В основе процесса ингибирования лежит нарушение жидкокристаллической структуры воды и изменение энергии межмолекулярных связей. В двухкомпонентную систему газ–вода вводится третий активный компонент, который изменяет условия термодинамического равновесия между молекулами воды и газа. При этом имеется определенная зависимость между концентрацией раствора ингибитор–вода и температурой гидратообразования. Раствор углекислого газа в воде представляет собой типичный пример раствора неполярного вещества в сильнополярном растворителе. Взаимодействие между молекулами газа и воды обусловлено слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Молекулы газа располагаются в пустотах, образованных структурой жидкой воды. Ввод ингибитора в воду, насыщенную газом, резко уменьшает растворимость газа в воде, что объясняется структурой молекулы ингибиторов. Основные применяемые ингибиторы гидратообразования термодинамического действия можно разделить на два класса: неорганические соли (электролиты) и органические вещества [15]. В настоящей работе подробно рассмотрены органические вещества, как антигидратные компоненты термодинамических ингибиторов гидратообразования, которые чаще всего применяются на практике. Соли в чистом виде, как правило, не применяются для ингибирования гидратов природных газов, так как уже содержатся в составе попутнодобываемых вод [16–18]. Органические вещества, используемые в качестве термодинамических ингибиторов гидратообразования, представлены в основном спиртами (одно- и двухатомными). Сущность процесса ингибирования спиртами образования гидратов газов подобна, как и при ингибировании электролитами, т. е. изменяются структурные соотношения чистой воды и энергии межмолекулярных связей как в объеме воды, так и в переходном слое на поверхности раздела раствор–газ и, как следствие, уменьшается упругость паров воды. Однако влияние спиртов несколько отличается от влияния электролитов. Если электролиты в любой концентрации понижают температуру гидратообразования, то спирты при определенных давлениях и малых концентрациях увеличивают эту температуру, а при высоких концентрациях ее понижают. Вероятно, идет частичное замещение пустот в структуре воды радикалом $-\text{CH}_3$, с одновременным усилением кладратообразования с молекулами газа по соседним вакантным пустотам. Возможно, этот эффект имеет кооперативный характер. Известно, что рост гидратной цепи способствует организации льдоподоб-

ной структуры по соседству с органической молекулой [15]. В ряде работ [19–23] также отмечено ускорение гидратообразования при содержании спиртов в водных растворах в концентрациях 0,5–3 мол.%. Одни исследователи предполагают, что этот эффект проявляется в результате усиления взаимной растворимости [20], другие объясняют это тем, что молекулы спирта являются зародышами гидратной структуры [21]. Согласно [24], с ростом концентрации спирта в водном растворе увеличивается количество водородных связей между молекулами. С увеличением концентрации спиртов в воде наблюдается нарушение структурной организации воды и клатратообразующих агрегатов и, как следствие, уменьшение вероятности гидратообразования. С увеличением концентрации спирта структура спиртового раствора приближается к наиболее упроченной структуре самой воды. С повышением концентрации число разорванных водородных связей сокращается и в структуре раствора отсутствуют вакансии для гидрофобных молекул газа [15]. Спирты образуют с водой более прочные конгломераты и препятствуют взаимодействию воды с углеводородами, т. е. являются конкурентами газа в части формирования гидратов. Спирты и вода взаимно растворяются, снижая содержание свободной воды в газе, в результате чего происходит сдвиг равновесных условий образования гидратов в область их неустойчивого состояния. В итоге добавление термодинамического ингибитора в водный раствор сокращает область температур и давлений, при которых может образовываться гидрат. В таком случае для образования гидратов в водном растворе ингибитора требуется сочетание более высоких давлений и более низких температур, чем в растворе, не содержащем ингибитор.

Известно, что оптические методы позволяют качественно и количественно оценить состав исследуемых веществ, к которым, в частности, относится ИК спектроскопия, позволяющая регистрировать уникальные для каждого вещества колебательные спектры. Одним из методов анализа образцов при проведении спектроскопии в ИК области с преобразованием Фурье является спектроскопия НПВО — метод, который позволяет получить данные о составе и структуре объекта исследования. В отличие от метода пропускания длина оптического пути не зависит от толщины образца.

В рамках данной работы были записаны ИК спектры веществ, входящие в составы термодинамических ингибиторов: метанола, этанола, этиленгликоля и воды, а также двух- и трехкомпонентных водных растворов указанных веществ с концентрацией 20–80 % по объему. Всего было записано 35 спектров. Запись спектров проводилась в среднем ИК диапазоне 4000–600 см⁻¹ в режиме НПВО на Фурье-спектрометре BRUKER Tensor 37 на кристалле KBr с алмазным напылением. Количество сканирований — 16, спектральное разрешение 2 см⁻¹.

В процессе регистрации ИК спектров подготовленных составов учитывалась их высокая степень летучести. С целью поддержания неизменной концентрации летучих компонентов в измеряемом образце в процессе записи спектра исследуемый образец непрерывно поступал на поверхность кристалла приставки НПВО.

Для всех записанных ИК спектров в программном пакете OPUS 7.5 была проведена корректировка базовой линии, а также векторное нормирование.

Задача определения концентрации вещества в растворе по ИК спектру является стандартной химической задачей. Однако определение концентраций веществ в смесях, содержащих более трех компонентов, усложняется особенно в растворах органических соединений в силу наличия перекрывающихся областей колебаний характеристических групп. В этом случае возможно применение следующего хемометрического подхода: рассмотрим смесь из многих составляющих — смесь, состоящую из полезного сигнала, т. е. вещества, концентрацию которого необходимо определить, и шума — всех остальных веществ, составляющих смесь. Для полезного сигнала построим калибровочную зависимость от всевозможных сочетаний всех веществ, входящих в шум, с помощью регрессионного метода проекций на латентные структуры (ПЛС1), получая регрессионную зависимость для одного вещества. Так поступим с каждой составляющей смеси. При таком подходе к определению концентрации веществ в смеси количество этих составляющих может быть любым.

В работе была создана выборка ИК спектров для используемых в настоящее время ингибиторов гидратообразования, представляющая собой набор из четырех веществ. Для веществ методом ПЛС1 были построены калибровочные зависимости. Каждая калибровочная зависимость определяет концентрацию одного из четырех веществ, составляющих смесь, рассматривая остальные в качестве шума. Таким образом, имея ИК спектр раствора из четырех составляющих и проведя его обработку с помощью четырех регрессионных моделей определим концентрацию вещества в растворе.

Выполним анализ обработанных спектральных данных в программном пакете The Unscrambler 9.7 регрессионным методом ПЛС1. Данный метод является хемометрическим и получил распространение как метод количественного прогнозирования. Метод ПЛС1 основан на разложении двух матриц: матрицы параметров X (предикторов), описывающей набор данных, например, ИК спектров, а также матрицы с некоторой зависимой величиной Y , значение которой нужно прогнозировать, например, с концентрацией какого-либо компонента в исследуемом растворе. Первая латентная переменная выбирается так, чтобы ковариация выбранной переменной с величинами предикторов была максимальна. Информация, связанная с первой латентной переменной, вычитается как из исходных предикторов, так и из зависимой величины. Вторая латентная переменная выбирается ортогонально первой и представляет собой направление максимальной ковариации между остатками предикторов и остатками зависимой величины. Высокая доля объясненной дисперсии содержит качественную информацию о ковариации между матрицами, в то время как низкая объясненная дисперсия может указывать на случайные измерения и шум в данных.

Этот метод объединяет в себе подходы метода главных компонент и множественной регрессии. Таким образом, на первом этапе ПЛС1 выделяет набор скрытых факторов, которые объясняют максимально возможное

количество ковариаций между независимыми X и зависимыми Y переменными, далее на этапе регрессии предсказываются значения зависимых переменных с использованием декомпозиции независимых переменных.

Результаты и обсуждение

Для полученных ИК спектров водно-метанольных растворов с увеличением концентрации метанола наблюдается уменьшение интенсивности полос валентных колебаний гидроксильных ОН-групп в диапазоне волновых чисел $3600\text{--}3060\text{ см}^{-1}$ (пик в области 3300 см^{-1}) и деформационных колебаний связанных ОН-групп молекул воды в области $1650\text{--}1637\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания гидроксильной группы в области 3300 см^{-1} не являются характерными только для воды, так как эти группы имеются и в молекулах спиртов, и в молекулах воды. При этом соответственно увеличивается интенсивность группы пиков в интервале $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ (2950 см^{-1} , $2840\text{--}2830\text{ см}^{-1}$), которая соответствует валентным колебаниям связей С–Н, а также пиков при волновом числе 1110 см^{-1} деформационных колебаний гидроксильной группы спиртов; при волновом числе 1023 см^{-1} , соответствующей полосе поглощения валентных колебаний связи С–О. В области деформационных колебаний связей С–Н ($1450\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) также наблюдается увеличение интенсивности. Для примера полученные ИК спектры водно-метанольных растворов представлены на рисунке.

Спектры водно-этанольных растворов имеют аналогичную тенденцию к увеличению интенсивности полос валентных колебаний (3300 см^{-1}) гидроксильных ОН-групп и деформационных колебаний связанных ОН-групп молекул воды (1640 см^{-1}) и уменьшению интенсивности в областях проявления валентных колебаний CH_n -группировок ($2970\text{--}2880\text{ см}^{-1}$). Однако в отличие от метанольных растворов, здесь появляются колебания группы $-\text{CH}_2$ в области спектра около 2920 см^{-1} . Деформационные колебания группы $-\text{OH}$ в данном случае зарегистрированы при волновом числе 1088 см^{-1} , валентные колебания связи С–О — при 1040 см^{-1} . Также у этанольных растворов, в отличие от метанольных, появляются колебания углеводородного скелета при волновом числе 880 см^{-1} [25].

Гликоли относятся к двухатомным спиртам, поэтому в спектрах их водных растворов интенсивность высокочастотной полосы 3300 см^{-1} выше, чем метанольных и этанольных растворах. С увеличением концентрации этиленгликоля, как в случаях с метанолом и этанолом, уменьшается интенсивность в спектральных областях $3600\text{--}3060\text{ см}^{-1}$ и $1650\text{--}1637\text{ см}^{-1}$. Соответственно, увеличивается интенсивность двух четко выраженных полос колебаний групп $-\text{CH}$ в CH_2 (2935 см^{-1} и 2875 см^{-1}), деформационных колебаний гидроксильной группы спиртов (1080 см^{-1}), валентных колебаний связи С–О (1030 см^{-1}) и деформационных (880 см^{-1} , 860 см^{-1}).

Спектры водных растворов гликоль-метанол от 20 до 60 % об. с увеличением спиртовой части имеют сходный с описанным выше характер изменения. При концентрации воды 20 % об. с увеличением концентрации метанола и соответствующем уменьшении кон-

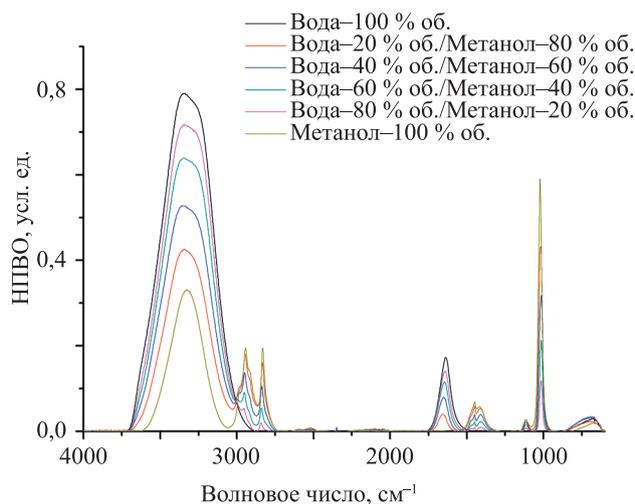


Рисунок. Инфракрасные спектры водно-метанольных растворов с различной концентрацией метанола

Figure. Infrared spectra of water-methanol solutions with different methanol concentrations

центрации этиленгликоля с шагом в 20 % об. в районе 3300 см^{-1} наблюдается равномерное уменьшение интенсивности и одновременное смещение пика в коротковолновую область примерно на $16\text{--}20\text{ см}^{-1}$.

Также интенсивность пиков спектра уменьшается при волновых числах, соответствующих симметричным колебаниям группы $-\text{CH}_3$ (2880 см^{-1}), деформационным колебаниям гидроксильной группы спиртов (1088 см^{-1}) и углеродного скелета (880 см^{-1} , 860 см^{-1}). Интенсивность пиков полученных ИК спектров наблюдается в области волновых чисел, соответствующих асимметричным колебаниям группы $-\text{CH}_2$ (2830 см^{-1}), валентных колебаний связи С–О (1020 см^{-1}). В области волновых чисел 2950 см^{-1} , 1650 см^{-1} интенсивность ИК спектров одинаковая. У ИК спектров водных растворов гликоль-этанол отличается область 2950 см^{-1} : равномерно уменьшается интенсивность с увеличением концентрации этанола. Обратная зависимость появляется при волновом числе 2880 см^{-1} , а при 2830 см^{-1} колебания отсутствуют в отличие от ИК спектров гликоль-метанольных водных растворов.

Предлагаемая методика измерения концентрации компонентов в многокомпонентном растворе состоит в последовательном определении концентрации каждого из них методом ПЛС1. Следовательно, для каждого из определяемых компонентов была построена регрессионная модель, где в качестве независимых переменных использовался набор волновых чисел ИК спектров всех образцов, а в качестве зависимых (прогнозируемых) величин — значение концентрации данного компонента в образце.

Построены и проанализированы модели с различными составами обучающей выборки:

модель 1 — включены ИК спектры каждого из исследуемых веществ: воды, метанола, этанола и этиленгликоля;

модель 2 — ИК спектры двухкомпонентных растворов: водных растворов выбранных спиртов

с концентрацией 20–90 %; ИК спектры трехкомпонентных растворов: водных растворов спиртов с содержанием воды 20–60 % и содержанием каждого из компонентов в количестве 40 % или 20 % от объема раствора;

модель 3 — ИК спектры одно-, двух- и трехкомпонентных составов.

С целью исследования влияния обработки ИК спектра на качество работы построенных моделей выполним анализ параметров качества моделей, содержащих ИК спектры, у которых была скорректирована базовая линия и моделей, содержащих ИК спектры со скорректированной базовой линией и проведенным векторным нормированием.

Качество созданной модели оценим по метрикам RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) — среднеквадратичное отклонение прогноза, RMSEC (Root Mean Square Error of Calibration) — среднеквадратичное отклонение градуировки и R-Square — доля дисперсии зависимых переменных Y , объясняемая моделью. В данной работе в качестве метрик для оценки модели были взяты RMSEP и R-Square.

Параметры построенных моделей для каждого из веществ с корректировкой только базовой линии ИК спектров и с корректировкой базовой линии и векторным нормированием представлены в табл. 1.

По данным табл. 1 можно сделать вывод, что качество моделей, использующих обучающую выборку из

Таблица 1. Параметры построенных моделей с обучающей выборкой из ИК спектров
Table 1. Parameters of the constructed models with a training sample from IR spectra

Вещества в составе смеси	Процент объясненной дисперсии		RMSEP	R-Square	Количество компонент в модели
	по X	по Y			
со скорректированной базовой линией					
Модель 1					
Вода	95	100	0,05	0,99	2
Метанол	93	98	7	0,97	2
Этиленгликоль	94	100	0,43	0,99	2
Этанол	93	96	8	0,96	2
Модель 2					
Вода	92	98	1,48	0,99	4
Метанол	91	98	0,8	0,99	10
Этиленгликоль	92	98	1,45	0,99	4
Этанол	89	98	1,54	0,99	4
Модель 3					
Вода	93	98	1,63	0,99	7
Метанол	91	97	0,97	0,99	11
Этиленгликоль	93	98	2,3	0,99	5
Этанол	90	98	1,18	0,99	7
с корректировкой базовой линии и векторным нормированием					
Модель 1					
Вода	86	99	29,59	0,53	2
Метанол	89	97	55,35	-0,63	2
Этиленгликоль	64	98	68,03	-1,47	2
Этанол	81	93	92,97	-3,61	2
Модель 2					
Вода	84	95	2,16	0,99	4
Метанол	87	96	0,54	0,99	10
Этиленгликоль	75	92	1,95	0,99	4
Этанол	71	89	2,58	0,99	4
Модель 3					
Вода	83	91	1,66	0,99	7
Метанол	87	95	1,18	0,99	11
Этиленгликоль	73	90	3,1	0,99	5
Этанол	80	84	3,3	0,98	7

ИК спектров образцов только с корректировкой базовой линии — выше, чем моделей, у которых спектры в обучающей выборке были дополнительно подвергнуты векторной нормировке. Таким образом, дополнительная нормировка ИК спектров приводит к ухудшению предсказательных характеристик моделей, поэтому для дальнейшего рассмотрения в работе выбраны модели, где спектры скорректированы только по базовой линии.

В процессе обучения моделей определен оптимальный набор образцов в обучающей выборке, который позволяет рассчитывать концентрацию составляющих веществ с относительной погрешностью не более 10 % объема. Для этого у моделей, включающих спектры со скорректированной базовой линией, оценивались метрики RMSEP и R-Square. Затем проводилась проверка корректности работы построенных моделей по данным, полученным в ходе вычислительного эксперимента. Вычислительный эксперимент проводился не только для составов, содержащих двух- и трехкомпонентные растворы, но и для растворов, содержащих все четыре компонента, несмотря на то что в обучающих выборках спектры четырехкомпонентных составов отсутствовали.

Выяснено влияние состава обучающей выборки на предсказательную способность построенных моделей для определения концентрации в четырехкомпонентном растворе по его ИК спектру.

Был приготовлен тестовый раствор 1 составом: вода — 40 %, метанол — 20 %, этиленгликоль — 20 %, этанол — 20 % и снят его ИК спектр. Концентрации тестового четырехкомпонентного раствора 1 определены

с помощью моделей с различным составом обучающих выборок. Полученные значения приведены в табл. 2.

Аналогично определены концентрации тестового четырехкомпонентного раствора 2, имеющего состав: вода — 40 %, метанол — 10 %, этиленгликоль — 20 %, этанол — 30 % (табл. 2).

По результатам, полученным на основании табл. 2, выполнен анализ состава обучающей выборки, который дает возможность построить модель, определяющую концентрацию с наилучшей точностью. При включении в обучающую выборку ИК спектров только каждого из исследуемых веществ модель 1 определяет концентрацию с относительной погрешностью в среднем 10–35 %. В случае, если обучающая выборка состоит из двух- и трехкомпонентных растворов (модель 2), определение концентраций происходит с точностью, не превышающей 10 %. При этом обучающая выборка, состоящая из ИК спектров каждого из исследуемых веществ, а также из двух- и трехкомпонентных растворов (модель 3), обеспечивает результат с такой же точностью. Очевидно, что включение в обучающую выборку ИК спектров каждого из исследуемых веществ в случае определения концентраций веществ в четырехкомпонентном растворе не повышает точность определения значений концентрации. В связи с этим, а также учитывая тот факт, что на практике концентрация термодинамических ингибиторов в технологическом оборудовании не достигает крайних значений (близких к нулю и к 100 %), оптимально использовать модель с обучающей выборкой из двух- и трехкомпонентных компонентных растворов.

Таблица 2. Рассчитанные концентрации тестовых растворов 1 и 2, полученные с применением моделей, обученных на различных составах обучающих выборок

Table 2. Calculated concentrations of test solutions No. 1 and No. 2 obtained using models trained on various compositions of training samples

Состав тестового раствора	Концентрация в тестовом растворе, % об.	Концентрация, рассчитанная по модели, % об.	Относительная погрешность, %	Концентрация в тестовом растворе, % об.	Концентрация, рассчитанная по модели, % об.	Относительная погрешность, %
	Тестовый раствор 1			Тестовый раствор 2		
Модель 1						
Вода	40	51	27,5	40	51	27,5
Метанол	20	18	10	10	12	20
Этиленгликоль	20	13	35	20	13	35
Этанол	20	18	10	30	27	10
Модель 2						
Вода	40	40	0	40	40	0
Метанол	20	20	0	10	11	10
Этиленгликоль	20	20	0	20	20	0
Этанол	20	18	10	30	28	6,7
Модель 3						
Вода	40	40	0	40	40	0
Метанол	20	20	0	10	11	10
Этиленгликоль	20	20	0	20	20	0
Этанол	20	18	10	30	28	6,7

Заключение

Показана возможность определения концентрации компонентов в четырехкомпонентном водно-спиртовом растворе по инфракрасному спектру, полученному методом нарушенного полного внутреннего отражения. Подтверждена эффективность работы построенных моделей с обучающей выборкой, включающей спектры образцов с минимальной предварительной обработкой — корректировкой базовой линии. Определен оптимальный набор обучающей выборки для экспрессного определения состава термодинамических ингибиторов — при построении модели методом ПЛС1 использование обучающей выборки, состоящей из инфракрасных спектров двух- и трехкомпонентных растворов, предсказание концентрации компонентов осуществля-

ется с погрешностью до 10 %. Предлагаемый метод определения концентрации спиртов в многокомпонентном водном растворе по сравнению с аналогами является более экспрессным за счет снятия инфракрасных спектров методом нарушенного полного внутреннего отражения (отсутствует пробоподготовка) и применения минимальной обработки спектральных данных перед включением их в обучающую выборку для построения хемометрической модели. Аналогичная процедура подготовки инфракрасных спектров выполнена для образцов с целью осуществления предиктивного анализа концентраций входящих в исследуемый раствор компонентов. Результаты данной работы можно использовать для экспресс-анализа состава термодинамических ингибиторов гидратообразования для оценки их ингибирующей способности.

Литература

1. Makogon Y.F. Natural gas hydrates – A promising source of energy // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2010. V. 2. N 1. P. 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2009.12.004>
2. Якуцени В.П. Газогидраты – нетрадиционное газовое сырье, их образование, свойства, распространение и геологические ресурсы // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. 2013. Т. 8. № 4. С. 2.
3. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Особенности гидратообразования одно- и многокомпонентных газов // *Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. 2016. Т. 15. № 20. С. 232–239. <https://doi.org/10.15593/2224-9923/2016.20.3>
4. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Гидраты: монография. Краснодар: Издательский дом - Юг, 2014. 460 с.
5. Грицишин Д.Н., Квон В.Г., Истомин В.А., Минигулов Р.М. Технологии предупреждения гидратообразования в промысловых системах: проблемы и перспективы // *Газохимия*. 2009. № 10. С. 32–40.
6. Ворожцова Ю.С., Носенко Т.Н., Успенская М.В. Определение типа действия ингибиторов гидратообразования по их инфракрасным спектрам // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2023. Т. 23. № 4. С. 669–675. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-4-669-675>
7. Semenov A.P., Medvedev V.I., Gushchin P.A., Vinokurov V.A. Kinetic inhibition of hydrate formation by polymeric reagents: Effect of pressure and structure of gas hydrates // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2016. V. 51. N 6. P. 679–687. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0658-5>
8. Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Расчет эффективности одно- и многокомпонентных антигидратных реагентов // *Записки Горного института*. 2019. Т. 238. С. 423–429. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.4.423>
9. Полуэктов П.О., Исаков А.Н., Горшунова С.В., Трекина Н.П. Спектрофотометрический метод определения метилурацила // *Современные технологии: актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXIX Международной научно-практической конференции*. 2019. С. 14–16.
10. Cornejo-Báez A.A., Peña-Rodríguez L.M., Álvarez-Zapata R., Vázquez-Hernández M., Sánchez-Medina A. Chemometrics: a complementary tool to guide the isolation of pharmacologically active natural products // *Drug Discovery Today*. 2020. V. 25. N 1. P. 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2019.09.016>
11. Challa S., Potumarthi R. Chemometrics-based process analytical technology (PAT) tools: applications and adaptation in pharmaceutical and biopharmaceutical industries // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2013. V. 169. N 1. P. 66–76. <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9950-y>
12. Kugeiko M.M., Baravik A.A. Determination of the concentration of CO₂ and H₂O vapor under conditions of overlapping spectral lines // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. V. 2127. P. 012042. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2127/1/012042>

References

1. Makogon Y.F. Natural gas hydrates — A promising source of energy. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2010, vol. 2, no. 1, pp. 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2009.12.004>
2. Yakutseni V.P. Gas hydrates — unconventional gas sources, their formation, properties, distribution and geological resources. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya I Praktika*, 2013, vol. 8, no. 4, pp. 2. (in Russian)
3. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Features of single and multicomponent gas hydrates formation. *Bulletin of PNRPU. Geology. Oil & Gas Engineering & Mining*, 2016, vol. 15, no. 20. pp. 232–239. <https://doi.org/10.15593/2224-9923/2016.20.3>
4. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. *Hydrates*. Krasnodar. Jug Publ., 2014, 460 p. (in Russian)
5. Gritcishin D.N., Kvon V.G., Istomin V.A., Minigulov R.M. Technologies for the prevention of hydrate build-up in field-based systems: challenges and opportunities. *Gazohimiya*, 2009, no. 10, pp. 32–40. (in Russian)
6. Vorozhtsova Iu.S., Nosenko T.N., Uspenskaya M.V. Determination of the action type of hydrate formation inhibitors by their infrared spectra. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 4, pp. 669–675. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-4-669-675>
7. Semenov A.P., Medvedev V.I., Gushchin P.A., Vinokurov V.A. Kinetic inhibition of hydrate formation by polymeric reagents: Effect of pressure and structure of gas hydrates. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2016, vol. 51, no. 6, pp. 679–687. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0658-5>
8. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Efficiency estimation of the single- and multicomponent anti-hydrate reagents. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol. 238, pp. 423–429. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.4.423>
9. Poluektov P.O., Isakov A.N., Gorshunova S.V., Trekina N.P. Determination of diacetophenonylselenide in solutions with microorganisms by hplc with a uv detector. *Modern technologies: current issues, achievements and innovations. Collection of articles of the XXIX International Scientific and Practical*, 2019, pp. 14–16. (in Russian)
10. Cornejo-Báez A.A., Peña-Rodríguez L.M., Álvarez-Zapata R., Vázquez-Hernández M., Sánchez-Medina A. Chemometrics: a complementary tool to guide the isolation of pharmacologically active natural products. *Drug Discovery Today*, 2020, vol. 25, no. 1, pp. 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2019.09.016>
11. Challa S., Potumarthi R. Chemometrics-based process analytical technology (PAT) tools: applications and adaptation in pharmaceutical and biopharmaceutical industries. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013, vol. 169, no. 1, pp. 66–76. <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9950-y>
12. Kugeiko M.M., Baravik A.A. Determination of the concentration of CO₂ and H₂O vapor under conditions of overlapping spectral lines. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2127, pp. 012042. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2127/1/012042>

13. Шелпакова А.С. Применение методов множественной линейной регрессии и проекции на латентные структуры в спектrophотометрическом анализе многокомпонентных смесей: лекарственных и витаминных препаратов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Омск, 2010. 162 с.
14. Силаев Д.В. Спектrophотометрический анализ многокомпонентных систем с использованием хемометрических алгоритмов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Саратов, 2023. 138 с.
15. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
16. Nasrifar K., Moshfeghian M. Computation of equilibrium hydrate formation temperature for CO₂ and hydrocarbon gases containing CO₂ in the presence of an alcohol, electrolytes and their mixtures // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2000. V. 26. N 1-4. P. 143–150. [https://doi.org/10.1016/s0920-4105\(00\)00028-0](https://doi.org/10.1016/s0920-4105(00)00028-0)
17. Bishnoi P.R., Dholabhai P.D. Equilibrium conditions for hydrate formation for a ternary mixture of methane, propane and carbon dioxide, and a natural gas mixture in the presence of electrolytes and methanol // *Fluid Phase Equilibria*. 1999. V. 158–160. P. 821–827. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(99\)00103-x](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(99)00103-x)
18. Paez J.E., Blok R., Vaziri H., Islam M.R. Problems in gas hydrates: practical guidelines for field remediation // *Proc. of the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*. 2001. <https://doi.org/10.2118/69424-ms>
19. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
20. Краснов А.А., Клименок Б.В. Исследование кинетики процессов клатрации методом изохрон // *Нефтехимия*. 1973. Т. 13. № 4. С. 592–595.
21. Маленко Э.В. Исследование условий образования и разрушения гидратов природного газа и изучение ингибирующего влияния неэлектролитов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. М., 1979. 168 с.
22. Barrer R.M., Ruzicka D.J. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 4. Kinetics of clathrate phases // *Transactions of the Faraday Society*. 1962. V. 58. P. 2262–2271. <https://doi.org/10.1039/tf9625802262>
23. Yousif M.H., Dorshow R.B., Young D.B. Testing of hydrate kinetic inhibitors using laser light scattering technique // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1994. V. 715. N 1. P. 330–340. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1994.tb38845.x>
24. Soper A.K., Finney J.E. Hydration of methanol in aqueous solution // *Physical Review Letters*. 1993. V. 71. N 26. P. 4346–4349. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.4346>
25. Клименко Л.С., Нехорошев С.В., Нехорошева А.В., Нехорошева Д.С., Тагизаде Х.Б. Аналитический контроль метилового спирта в водных средах методом ИК-спектроскопии // *Научный медицинский вестник Югры*. 2018. № 3(17). С. 35–40. <https://doi.org/10.25017/2306-1367-2018-17-3-35-40>
13. Shelpakova A.S. *Application of multiple linear regression methods and its projection onto latent structures in the spectrophotometric analysis of multicomponent mixtures: pharmaceutical and vitamin preparations*. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Omsk, 162 p. (in Russian)
14. Silaev D.V. *Spectrophotometric analysis of multicomponent systems using chemometric algorithms*. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Saratov, 2023, 138 p. (in Russian)
15. Makogon Iu.F. *Natural gas hydrates*. Moscow, Nedra Publ., 1974, 208 p. (in Russian)
16. Nasrifar K., Moshfeghian M. Computation of equilibrium hydrate formation temperature for CO₂ and hydrocarbon gases containing CO₂ in the presence of an alcohol, electrolytes and their mixtures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2000, vol. 26, no. 1-4, pp. 143–150. [https://doi.org/10.1016/s0920-4105\(00\)00028-0](https://doi.org/10.1016/s0920-4105(00)00028-0)
17. Bishnoi P.R., Dholabhai P.D. Equilibrium conditions for hydrate formation for a ternary mixture of methane, propane and carbon dioxide, and a natural gas mixture in the presence of electrolytes and methanol. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, vol. 158–160, pp. 821–827. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(99\)00103-x](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(99)00103-x)
18. Paez J.E., Blok R., Vaziri H., Islam M.R. Problems in gas hydrates: practical guidelines for field remediation. *Proc. of the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 2001. <https://doi.org/10.2118/69424-ms>
19. Byk S.Sh., Makogon Iu.F., Fomina V.I. *Gas hydrates*. Moscow, Himija Publ., 1980, 296 p. (in Russian)
20. Krasnov A.A., Klimenok B.V. Investigation of the clathration processes kinetics using the isochron method. *Neftekhimiya*, 1973, vol. 13, no. 4, pp. 592–595. (in Russian)
21. Malenko E.V. *Investigation of the conditions for the formation and destruction of natural gas hydrates and the study of the inhibitory effect of non-electrolytes*. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences. Moscow, 1979, 168 p. (in Russian)
22. Barrer R.M., Ruzicka D.J. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 4. Kinetics of clathrate phases. *Transactions of the Faraday Society*, 1962, vol. 58, pp. 2262–2271. <https://doi.org/10.1039/tf9625802262>
23. Yousif M.H., Dorshow R.B., Young D.B. Testing of hydrate kinetic inhibitors using laser light scattering technique. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1994, vol. 715, no. 1, pp. 330–340. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1994.tb38845.x>
24. Soper A.K., Finney J.E. Hydration of methanol in aqueous solution. *Physical Review Letters*, 1993, vol. 71, no. 26, pp. 4346–4349. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.4346>
25. Klimenko L.S., Nekhoroshev S.V., Nekhorosheva A.V., Nekhorosheva D.S., Tagi-zade K.B.O. Analytical control of methyl alcohol in water environments by IK spectroscopy method. *Nauchnyj medicinskij vestnik Jugry*, 2018, no. 3(17), pp. 35–40. (in Russian). <https://doi.org/10.25017/2306-1367-2018-17-3-35-40>

Авторы

Кожевина Юлия Сергеевна — аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57215118092](https://orcid.org/0009-0006-1359-1235), <https://orcid.org/0009-0006-1359-1235>, leta-x@mail.ru

Носенко Татьяна Николаевна — кандидат технических наук, доцент, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57190940294](https://orcid.org/0000-0003-4159-133X), <https://orcid.org/0000-0003-4159-133X>, tnnosenko@itmo.ru

Успенская Майя Валерьевна — доктор технических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 6602189454](https://orcid.org/0000-0003-2510-2639), <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>, mv_uspenskaya@itmo.ru

Authors

Iuliia S. Kozhevina — PhD Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57215118092](https://orcid.org/0009-0006-1359-1235), <https://orcid.org/0009-0006-1359-1235>, leta-x@mail.ru

Tatiana N. Nosenko — PhD, Associate Professor, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57190940294](https://orcid.org/0000-0003-4159-133X), <https://orcid.org/0000-0003-4159-133X>, tnnosenko@itmo.ru

Mayya V. Uspenskaya — D.Sc., Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 6602189454](https://orcid.org/0000-0003-2510-2639), <https://orcid.org/0000-0003-2510-2639>, mv_uspenskaya@itmo.ru

Статья поступила в редакцию 01.03.2024

Одобрена после рецензирования 25.04.2024

Принята к печати 29.05.2024

Received 01.03.2024

Approved after reviewing 25.04.2024

Accepted 29.05.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»