

<https://doi.org/10.15407/ggcm2024.193-194.113>

УДК 550.43:553.97

Мирослава ЯКОВЕНКО¹, Юрій ХОХА²

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна,
e-mail: ¹myroslavakoshil@ukr.net; ²khoha_yury@ukr.net

**ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ
ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОРФУ
(родовище Гончари, Львівська область)**

Розглянуто використання методів інфрачервоної спектроскопії ближнього (*англ.* NIR – near-infrared reflectance) та середнього (*англ.* MIR – mid-infrared reflectance) діапазону для аналізу торфу, що дозволяє отримати інформацію про структуру органічної речовини на рівні функціональних груп.

Дослідження проводили на зразках торфу, відібраних з вертикальної колонки/розрізу (0–140 см) родовища Гончари (Львівська область). За результатами аналізу ідентифіковано спектри хімічних сполук, серед яких домінують такі функціональні групи: гідроксильні, метиленові, метильні та ароматичні.

Проведений аналіз ділянок ІЧ-спектрограм досліджуваного торфу показав, що спектроскопія середньої інфрачервоної області (400–4000 см⁻¹) є значно інформативнішою порівняно зі спектрометрією ближнього інфрачервоного діапазону (3900 до 7400 см⁻¹). Це свідчить про те, що середній інфрачервоний діапазон є більш ефективним для виявлення та ідентифікації хімічних сполук у торфі.

Оцінено можливість та ефективність використання методів інфрачервоної спектроскопії ближнього та середнього інфрачервоного діапазону для аналізу хімічного складу торфу та отримання інформації про структуру органічної речовини на рівні функціональних груп.

Виявлено, що методи MIR та NIR можуть бути використані та ефективно застосовані в комплексі з іншими методами як аналітичний інструмент для моніторингу якості торфу, одночасного вимірювання кількох параметрів якості та його подальшого використання в різних галузях промисловості і розробки екологічно чистих технологій.

Ключові слова: торф, мінеральний та органічний склад, інфрачервона спектроскопія, ближня інфрачервона спектроскопія, середня інфрачервона спектроскопія, функціональні групи.

Вступ. *Інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія)* завдяки високій чутливості, швидкості аналізу та доступності інструментарію для інтерпретації результатів є одним із найбільш потужних інструментальних аналітичних методів у молекулярній спектроскопії. Дослідження спектра поглинання або відбиття речовиною випромінювання в ІЧ-діапазоні широко використовується

як у фундаментальних, так і прикладних дослідженнях для вивчення структури та хімічного складу речовин різної природи, зокрема органічних сполук (Stark et al., 1986). За певних умов дослідження речовин або їхніх сумішей у цьому діапазоні надає інформацію і про фізичні властивості об'єкта, що аналізується.

Перевагами ІЧ-спектроскопії перед іншими методами молекулярної спектроскопії є отримання інформації про структуру органічної речовини на рівні функціональних груп, швидкість аналізу та можливість дослідження речовин без складної пробопідготовки. Саме тому метод ІЧ-спектроскопії є оптимальним для вивчення органічних компонентів торфу, ґрунту, слабо метаморфізованого вугілля та подібних геологічних об'єктів, значна частка яких представлена нерегулярними органічними полімерами, насамперед гуміновими кислотами (ГК).

Незважаючи на наявність терміна «кислоти» у назві, кислотний характер ГК зумовлений рухливістю водню в поліфенольних ядрах, що є основою їхньої структури. Базовою структурною одиницею ГК є гідрооксикарбонові ароматичні кислоти, меншою мірою в структурі присутні ароматичні поліконденсовані ядра, які включають оксигено-, сульфуро- та нітрогеновмісні гетероцикли, а також полісахариди з β-етерним зв'язком між мономерами.

Аналіз літератури засвідчує, що досліджень торфу з родовищ Львівщини методом ІЧ-спектроскопії раніше не проводили. Натомість у розвинутих країнах ця методика набула значного поширення при інтерпретації технічних властивостей торфу загалом та його компонентів зокрема. До прикладу, структура гумінових кислот, виокремлених вилуговуванням, досліджена в багатьох роботах (Rice & MacCarthy, 1991; Tsutsuki & Kuwatsuka, 1978; Yonebayashi & Hattori, 1988). За результатами аналізу масиву експериментальних даних, насамперед спектрів ІЧ-відбиття (ATR FT-IR), встановлено, що ГК складаються зі з'єднаних карбонільними, алкановими чи етерними мітками ароматичних структур, у яких водень частково заміщений карбоксильними або гідроксильними групами. Серед інших атомарних груп виявлена достатньо велика кількість спиртового гідроксилу. Також у структурі гумінових кислот наявні уроніві кислоти, гексози та амінокислоти.

Торф є поширеною в помірному вологому кліматі корисною копалиною органічного походження, яка характеризується значною неоднорідністю, зумовленою складним вихідним матеріалом із природною варіацією ботанічного походження, хімічного і фізичного складу. Він являє собою високомолекулярну багатокомпонентну біополімерну гідрофільно-ліпофільну систему з широким спектром функціональних груп, високим вмістом вуглецю та інших компонентів, які можуть бути використані в різних галузях промисловості. ІЧ-спектроскопія є оптимальним методом дослідження подібних структур, оскільки дозволяє оцінити мінеральний та органічний склад, а також технологічну якість торфу. Методи ІЧ-спектроскопії базуються на взаємодії інфрачервоного випромінювання зі зразком у режимах поглинання, пропускання, відбивання і розсіювання випромінювання. Вони дають змогу отримати інформацію про молекулярні зв'язки і функціональні групи, тобто, визначати структуру молекули, її хімічний склад, момент інерції, величини сил, що діють між атомами в молекулі, відстань між молекулами тощо (Cross, 1960).

Інфрачервоний спектр поглинання характеризується унікальністю щодо індивідуальних сполук і меншою мірою – щодо сумішей. Індивідуальні сполуки мають ІЧ-спектр, який є «відбитком пальця» молекули. Детальний аналіз дозволяє встановити наявність стереоізометрії та інші «тонкі» властивості складних органічних молекул. Відомо, що положення піків поглинання характерне для окремих груп атомів, а його інтенсивність прямо пропорційна їхній концентрації в речовині. Для деяких фундаментальних частот вимірювання інтенсивності поглинання може дати інформацію про кількість даного компонента в складі зразка (Миرونюк, 2017; Bellamy, 2013). Поглинання випромінювання речовиною кількісно описується законом Бугера–Ламберта–Бера, а спектр являє собою залежність пропускання (T), поглинання (A), відбиття (R) чи оптичної густини (D) від довжини хвилі (нм або см^{-1}).

Діапазон інфрачервоного випромінювання $100\text{--}12\,500\text{ см}^{-1}$ поділяють на декілька областей (Юрченко та ін., 2021):

- дальня ІЧ область – $100\text{--}400\text{ см}^{-1}$;
- середня – $400\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$;
- ближня – $4\,000\text{--}12\,500\text{ см}^{-1}$.

У дальню ІЧ область зазвичай потрапляють коливання зв'язку C–Me. Цей діапазон не становить для нас інтересу через відсутність таких зв'язків у досліджуваному об'єкті.

У середній інфрачервоній області (від 400 до $4\,000\text{ см}^{-1}$) присутні так звані фундаментальні частоти. Особливість цього діапазону полягає в можливості його безпосередньої інтерпретації, оскільки спектру поглинання кожної фундаментальної частоти відповідає конкретна функціональна група або серія груп, які спричинюють комплексний кумулятивний ефект, що проявляється зміщенням фундаментальної частоти. До прикладу, у діапазоні $1\,720\text{ см}^{-1}$ є гострий інтенсивний пік, який відповідає коливальній частоті карбонільної групи (C=O). Багато функціональних груп проявляються серіями ліній поглинання, які відповідають різним реакціям груп на енергетичний вплив ІЧ-випромінювання.

Останнім часом напрям досліджень речовин та їхніх сумішей методом ближньої інфрачервоної (БІЧ) спектроскопії набув швидкого розвитку, що зумовлено розвитком хемометрії – галузі обчислювальної математики, яка призначена для обробки складних спектрів, що не мають безпосереднього зв'язку з будовою молекули. У діапазоні БІЧ наявні частоти поглинання, які відповідають першим трьом обертонам фундаментальних частот та комбінованій ділянці в діапазоні $2\,000\text{--}2\,450\text{ нм}$. Ця ділянка має унікальні властивості, які ми не описуватимемо, зауважимо лише, що хемометрія дозволяє аналізувати спектри в цій ділянці і отримувати дані про кількісний та якісний склад зразка, навіть якщо це нерегулярний полімер чи суміш органічних речовин із зовсім різних класів, до прикладу вуглеводнів, протеїнів та ліпідів.

Найбільш інформативною для безпосереднього аналізу є середня ІЧ область, яка дає змогу ідентифікувати органічні сполуки або визначати їхню структуру. Цю область можна розділити на дві частини:

1) $500\text{--}1\,500\text{ см}^{-1}$ – так звана область відбитків пальців, область валентних коливань простих зв'язків: C–C, C–N, C–O, і деформаційних коливань

простих зв'язків: C–H, O–H, N–H. Інтенсивність ліній поглинання в цьому діапазоні індивідуальна для кожної конкретної органічної сполуки;

2) 1 500–4 000 cm^{-1} – область функціональних груп або характеристичних смуг:

– 1 500–2 500 cm^{-1} – область валентних коливань кратних зв'язків: C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N; діапазон 1 500–1 800 cm^{-1} використовується для вивчення внутрішньомолекулярних взаємодій;

– 2 500–4 000 cm^{-1} – область валентних коливань простих зв'язків: O–H, N–H, C–H, S–H.

ІЧ-спектри будь-якої речовини складаються зі смуг двох типів – характеристичні і нехарактеристичні:

– характеристичним – відповідають валентні коливання певних груп атомів, зв'язків і не залежать від впливу всієї молекули (кожна група атомів має свою індивідуальну частоту поглинання). Серед них C–H, O–H, N–H, C=O, C=C, C≡N тощо;

– нехарактеристичним – відповідають смуги валентних та деформаційних коливань, які не належать до конкретних груп атомів або зв'язків, до прикладу, смуги коливання зв'язків C–C, C–N усієї молекули, а не окремих фрагментів. Тому навіть невеликі зміни в структурі молекули можуть призвести до істотних змін вигляду спектра. Цю частину ІЧ-спектра називають областю «відбитків пальців».

Область «відбитків пальців» в ІЧ-спектрах використовують для підтвердження характеристичних смуг та визначення груп із важких атомів або великої кількості легких атомів. Проте опис частот у цій ділянці спектра може бути складним через можливість накладання нехарактеристичних смуг, що зменшує точність ідентифікації. Це вимагає залучення додаткової інформації про природу досліджуваної речовини.

Основні характеристичні смуги поглинання розташовані в короткохвильовій (високочастотній) частині спектра частот та довжин хвиль основних коливань молекул (ν), які мають діапазон від 4 000 до 1 430 cm^{-1} та від 2,5 до 7 μm (довжина хвиль). Сьогодні найактивніше використовують спектроскопію середнього інфрачервоного відбиття (MIR, ІЧ фур'є-спектроскопію, FT-IR), яка внаслідок оригінального синтезу нових досягнень в оптиці, механіці, електроніці, у лазерній та обчислювальній техніці забезпечує високу чутливість та точність вимірювань і дозволяє досліджувати широкий спектральний діапазон (400–4 000 cm^{-1}).

Спектроскопія ближнього інфрачервоного відбиття (NIR, 4 000–12 500 cm^{-1}), на відміну від IR, FT-IR, не потребує високошвидкісного обладнання, і прилади можуть бути виконані в портативному корпусі. Такі прилади придатні для проведення вимірювань у польових умовах. Серед переносних приладів IR та FT-IR можна згадати хіба що серію ExoScan, яку виробляє компанія Agilent. Ціна цих приладів не менша, ніж настільних, а їхня експлуатація пов'язана зі значними незручностями.

У табл. 1 наведені деякі характеристики середньої (MIR) та ближньої (NIR) інфрачервоної спектроскопії.

Виклад основного матеріалу. *Відбір проб та методи досліджень.* Проби торфу були відібрані з керна на глибині 0–140 см (родовище Гончари,

Т а б л и ц я 1. Деякі характеристики середньої (MIR) та ближньої (NIR) інфрачервоної спектроскопії (*A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes, 2013*)

Характеристики	Середня інфрачервона спектроскопія (MIR)	Ближня інфрачервона спектроскопія (NIR)
Довжина хвилі	400–4 000 cm^{-1}	4 000–12 500 cm^{-1}
Зв'язки	полярні зв'язки, такі як C=O, C–O, C–F	Н-вмісні зв'язки, такі як C–H, O–H, N–H, S–H
Смуги поглинання за рахунок	поглинене випромінювання (базова вібрація)	поглинене випромінювання (обертони та комбінації)
Поглинання	слабке	слабке
Смуги поглинання	добре розділені, які можна віднести до певних хімічних груп	ряд смуг перекриваються
Інтенсивність сигналу	добра	добра
Кількісна оцінка	$\log I_0/I \sim$ концентрація (закон Ламберта–Бера)	$\log I_0/I \sim$ концентрація (закон Ламберта–Бера)
Умови збудження	зміна дипольного моменту	зміна дипольного моменту
Вибірковість	висока	низька, вимагає калібрування та хемометрії
Інтерференція (перешкоди)	Вода	Вода, фізичні властивості (розмір зразка, форма та твердість)
Розмір частки	залежний	залежний
Пробопідготовка	понижена (крім ослабленого повного відбиття)	немає
Глибина проникнення випромінювання у зразок	мала (менш ніж 0,1 мм)	висока (до 5 мм і навіть більше)

Львівська область). Інтервали відбору: 0–20, 20–40, 40–60, 60–80, 80–100, 100–120 та 120–140 см. Поклад торфу в стані розроблення, ґрунтово-рослинний шар знятий і проведені меліораційні роботи. Система меліорації сягає глибини 4 м (підшови).

Аналітичні проби торфу тривалого зберігання з кожного інтервалу були висушені за кімнатної температури без прямого потрапляння сонячного світла, подрібнені до розміру частинок, що проходять крізь сито з отворами діаметром 5 мм, і розтерті в ступці.

У лабораторних умовах за стандартами ДСТУ визначали вологість (Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського Української академії аграрних наук, 2008) та зольність (Технічний комітет стандартизації «Ґрунтознавство», 2016) усіх досліджуваних зразків торфу. Для кожного інтервалу відібраних зразків торфу аналітичні визначення цих показників проводили із трикратною повторюваністю, результати усереднювали.

Зняття інфрачервоних спектрів проведено за допомогою приладів:

– ІЧ-Фур'є-спектрометр *PerkinElmer UATR Two* (Національний університет «Львівська політехніка», аналітик канд. хім. наук, доцент С. Хом'як) у діапазоні значень частоти від 400 до 4 000 cm^{-1} (середня інфрачервона область);

– ІЧ-спектрометр ближнього поглинання *NeoSpectra (Si-Ware System)* з використанням програмного забезпечення *SpectroMOST MicroTM*: для кожного інтервалу відібраного торфу знято п'ять повторних спектрів у діапазоні значень частоти 3950–7500 см⁻¹ (Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, аналітики: д-р геол. наук Ю. Хоха, канд. геол. наук М. Яковенко), які надалі були усереднені.

Постановка проблеми, мета статті. Мета роботи полягає в проведенні ІЧ-спектроскопічних досліджень відібраних зразків торфу у вертикальному розрізі (глибина 0–140 см) з родовища Гончари Львівської області за допомогою інструментальних аналітичних методів інфрачервоної спектроскопії (середня і ближня інфрачервона область), щоб встановити особливості хімічного групового складу, мінеральної, органічної складової торфу. Це дозволить оцінити якість торфу та розглянути можливість його подальшої експлуатації в різних галузях промисловості.

Результати проведених досліджень. *Геотехнологічні характеристики торфу.* Досліджувані зразки торфу характеризуються незначною вологістю, яка коливається в межах від 17 до 19,66 %, із середнім значенням 18,22 % (табл. 2). Найбільш вологим є торф з інтервалів 20–40 см ($W^a = 19,66\%$) та 40–60 см ($W^a = 19,02\%$). Невисока дисперсія та невелика варіабельність у значеннях вологості зразків торфу з глибиною очевидно зумовлена структурою його мікро- та мезопор.

Зольність торфу виявилася низькою (див. табл. 2), у середньому 9,2 % (від 8,40 до 10,21 %). Це пояснюється як незначною кількістю неорганічних компонентів, що надійшла разом із рослинним матеріалом, так і незначним впливом зовнішніх процесів на торф'яний пласт, таких як відсутність мінерального наносу та слабка мінералізація підземних вод, які живлять торф'яний поклад, та впливом річкових розливів. Найвищі значення зольності спостерігаються в інтервалах 40–60 см ($A^a = 10,21\%$) та 20–40 см ($A^a = 9,82\%$).

Т а б л и ц я 2. Загальні геотехнологічні характеристики досліджуваних зразків торфу та статистичні характеристики їхнього розподілу

№ з/п	Глибина відбору, см	Волога аналітична (W^a , %)	Зольність аналітична (A^a , %)
1	0–20	18,19	8,40
2	20–40	19,66	9,82
3	40–60	19,02	10,21
4	60–80	18,16	8,84
5	80–100	17,97	8,97
6	100–120	17,53	9,34
7	120–140	17,01	8,75
	<i>Min</i>	17,01	8,40
	<i>Max</i>	19,66	10,21
	<i>Середнє</i>	18,22	9,19
	<i>Медіана</i>	18,16	8,97
	<i>Дисперсія</i>	0,79	0,41
	<i>Стандартне відхилення</i>	0,89	0,64
	<i>Коефіцієнт варіації</i>	4,87	6,95

Таблиця 3. Кореляційна матриця основних геотехнологічних характеристик досліджуваних зразків торфу

	Глибина, см	W^a , %	A^a , %
Глибина, см	1,00		
W^a , %	-0,77	1,00	
A^a , %	-0,14	0,66	1,00

Примітка: **жирний шрифт** – кореляція значуща за рівня $p < 0,05$.

Щоб встановити структуру взаємозв'язків між досліджуваними параметрами, які впливають на зміну один одного, ми використали метод кореляційного аналізу (табл. 3), який показав від'ємний високий тісний кореляційний зв'язок ($r = -0,77$) між вологістю торфу і глибиною його залягання: чим більша глибина відбору проби торфу, тим менша його вологість. Щодо показників вологості та зольності торфу, то спостерігаємо позитивну кореляцію, проте вона не є значущою (сила зв'язку $r = 0,66$).

Визначені аналітичні значення показника зольності підтвердили, що досліджуваний торф родовища Гончари придатний для використання у найрізноманітніших галузях промисловості: як сировина для виготовлення різних видів продукції та речовин для хімічної, нафтогазової, енергетичної і медичної промисловості. Він також може слугувати сировиною для виробництва органічно-мінеральних аміачних добрив для сільського господарства та аграрного комплексу.

ІЧ-спектри торфу. Для аналізу, оцінки та розшифрування одержаних ІЧ-спектрів торфу ідентифіковано смуги поглинання в середньому інфрачервоному діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} та ближньому інфрачервоному діапазоні 4000–7500 cm^{-1} , встановлюючи приналежність кожної з них до певних атомних угруповань, речовин певного класу, хімічних сполук, шляхом порівняння виражених смуг поглинання з даними літературних джерел (Burns & Ciurczak, 2008; Mistry, 2009; Szymanski & Erickson, 1970). Ми характеризували лише виражені максимуми поглинання, оскільки інші можна ідентифікувати як шуми.

Середня інфрачервона спектроскопія (MIR). Обробка результатів ІЧ досліджень торфу в середньому інфрачервоному діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} . Результати проведених ІЧ досліджень торфу (глибина відбору 0–140 см, родовище Гончари, Львівська обл.) у середньому інфрачервоному діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} наведено в табл. 4 та на рис. 1–3.

У спектрах середньої інфрачервоної області (від 400 до 4000 cm^{-1}) досліджуваних семи зразків торфу (глибина відбору 0–140 см) виявлено 21 інтенсивну смугу поглинання органічних сполук (див. табл. 4, рис. 1) з такими довжинами хвиль (усереднені, cm^{-1}): 1030,76; 1229,12; 1377,41; 1510,11; 1576,865; 2848,985; 2917,24; 3261,435; 3639,325; 3661,635; 3681,075; 3720,235; 3793,9; 3813,825; 3830,34; 3848,305; 3860,78; 3878,445; 3897,37; 3914,295; 3929,05. Зазначимо, що серед виявлених смуг поглинання є вісім піків, які чітко простежуються у всіх семи зразках торфу (cm^{-1}): 3897,37; 3848,31; 3793,90; 3720,24; 3261,44; 2917,24; 1576,87; 1030,76.

Т а б л и ц я 4. Результати ІЧ досліджень торфу в середньому інфрачервоному діапазоні частот 400–4000 см⁻¹ (глибина відбору 0–140 см, родовище Гончари, Львівська обл.)

№ п/п	Частота (см ⁻¹) смуги		інтервал відбору		інтервал відбору		інтервал відбору		інтервал відбору		інтервал відбору		інтервал відбору												
	Усередне на	мін	max	кількість проб	κ (cm ⁻¹)	Υ (%)	κ (cm ⁻¹)	Υ (%)	κ (cm ⁻¹)	Υ (%)	κ (cm ⁻¹)	Υ (%)	κ (cm ⁻¹)	Υ (%)											
1	3929,05	3929,05	3929,05	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—											
2	3914,30	3914,27	3914,32	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—											
3	3897,37	3897,3	3897,44	7	1	3897,34	88,1	1	3897,3	86,03	1	3897,39	83,03	2	3897,44	79,77	2	3897,37	80,16	3	3897,37	79,42			
4	3878,45	3878,39	3878,5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
5	3860,78	3860,7	3860,86	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
6	3848,31	3847,13	3849,48	7	2	3847,13	90,33	3	3847,96	89,5	4	3848,59	89,3	4	3848,98	88,2	5	3849,22	85,16	5	3849,37	85,23			
7	3830,34	3830,31	3830,37	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
8	3813,83	3813,76	3813,89	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
9	3793,90	3793,87	3793,93	7	3	3793,91	91,51	5	3793,87	91,53	7	3793,94	92,29	7	3793,87	91,81	8	3793,88	89,5	8	3793,93	90,59	9	3793,88	90,03
10	3720,24	3719,92	3720,55	7	4	3720,63	93,87	6	3719,99	94,93	8	3720,24	96,48	8	3719,92	96,55	9	3720,64	94,46	9	3720,55	96,11	10	3720,45	95,72
11	3681,08	3680,99	3681,16	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
12	3661,64	3661,42	3661,85	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
13	3639,33	3638,93	3639,72	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
14	3261,44	3247	3275,87	7	5	3275,87	84,61	7	3254,83	85,87	12	3248,36	88,24	12	3247	86,5	13	3247,84	85,89	13	3261,25	87,94	14	3257,14	89,11
15	2917,24	2916,46	2918,02	7	6	2917,48	86,14	8	2917,04	87,94	13	2918,02	88,48	13	2917	86,9	14	2916,46	84,96	14	2916,68	86,58	15	2916,99	88,08
16	2848,99	2848,79	2849,18	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
17	1576,87	1563,37	1590,36	7	7	1587,25	75,67	9	1563,37	77,17	14	1574,68	75,4	15	1588,99	77,55	16	1590,17	78,14	16	1590,36	77,52			
18	1510,11	1509,21	1511,01	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
19	1377,41	1376,59	1378,23	3	8	1376,59	76,82	10	1376,75	78,25	15	1378,23	76,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
20	1229,12	1221,65	1236,59	6	9	1236,59	76,97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
21	1030,76	1030,1	1031,42	7	10	1031,02	70,07	11	1030,76	74,04	17	1031,42	72,03	17	1030,49	71,76	18	1030,77	69,62	19	1030,77	71,56	20	1030,1	70,18

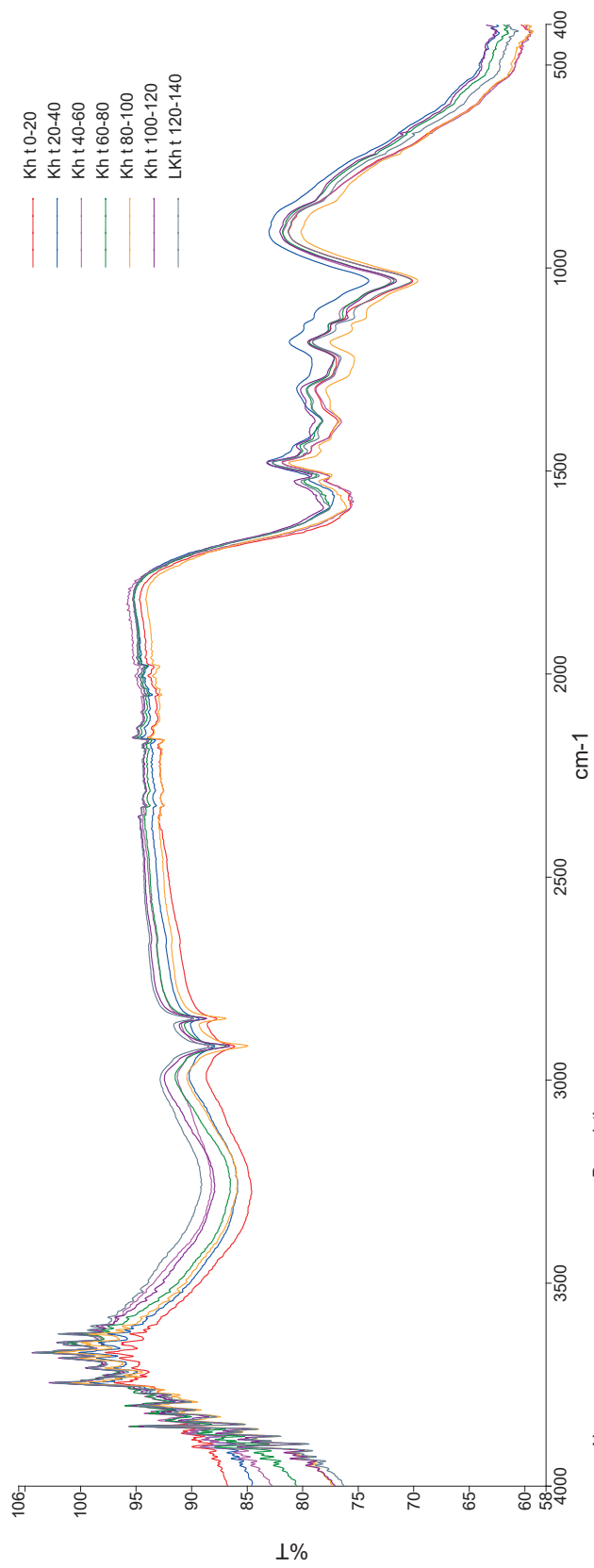


Рис. 1. ІЧ-спектрограма середньої інфрачервоної області (від 400 до 4000 cm^{-1}) досліджуваних зразків торфу (глибина відбору 0–140 см, родо-вище Гончари, Львівська обл.)

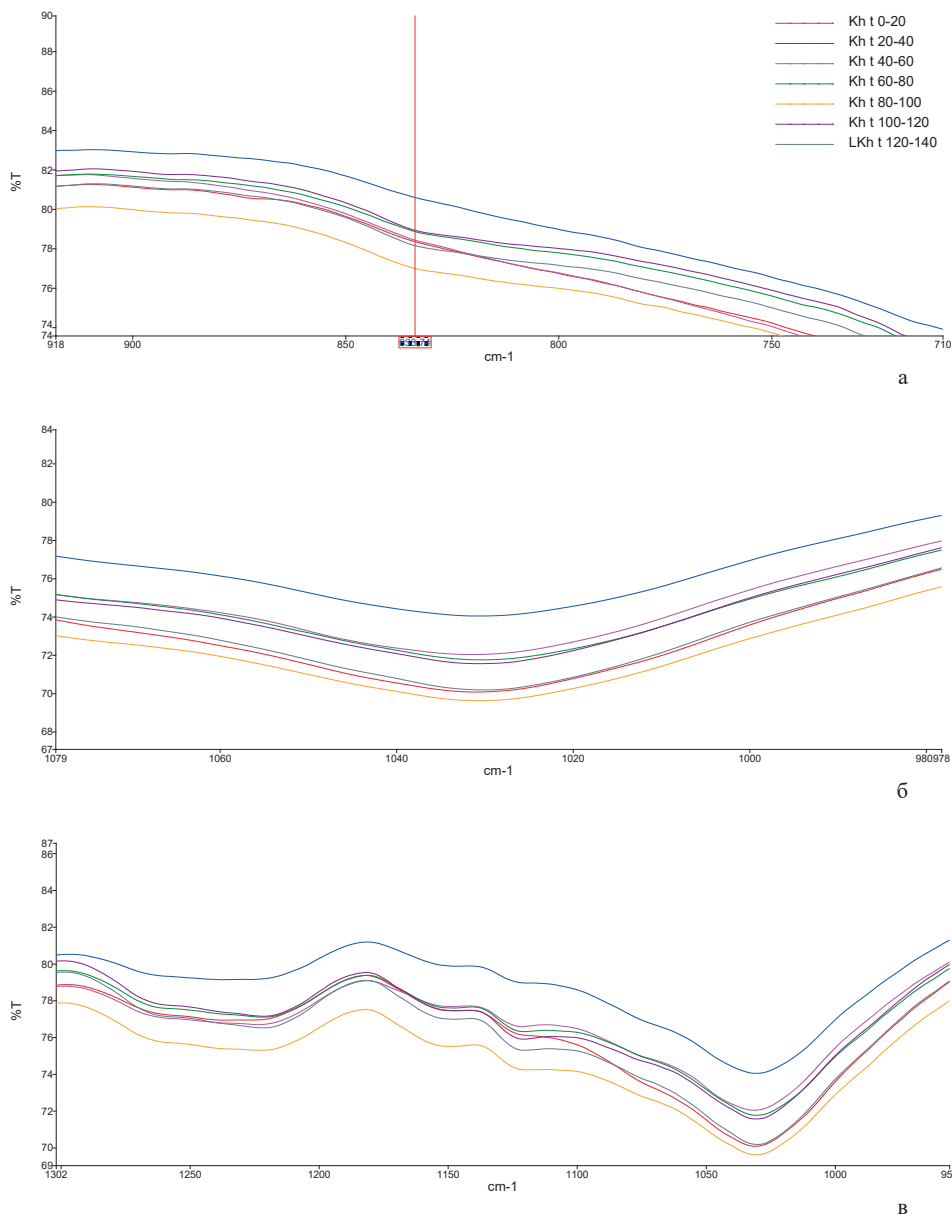


Рис. 2. ІЧ-спектрограма середньої інфрачервоної області (від 710 до 1300 cm^{-1}) досліджуваних зразків торфу (глибина відбору 0–140 см, родовище Гончари, Львівська обл.)

У всіх ІЧ-спектрах відібраних зразків торфу спостерігаються характерні смуги поглинання, що свідчать про багатофункціональність їхніх складових. Цікавий той факт, що найбільша кількість виражених піків є на глибині 80–140 см (з максимумом в інтервалі 120–140 см), їхня менша кількість – 40–80 см, і найменша 0–40 см (з мінімумом в інтервалі 0–20 см). Тобто, із глибиною в досліджуваних зразках торфу кількість розмаїтих органічних сполук збільшується.

За результатами аналізів ІЧ-спектрів середньої інфрачервоної області (від 710 до 1300 cm^{-1}) зразків досліджуваного торфу виявлено наявність

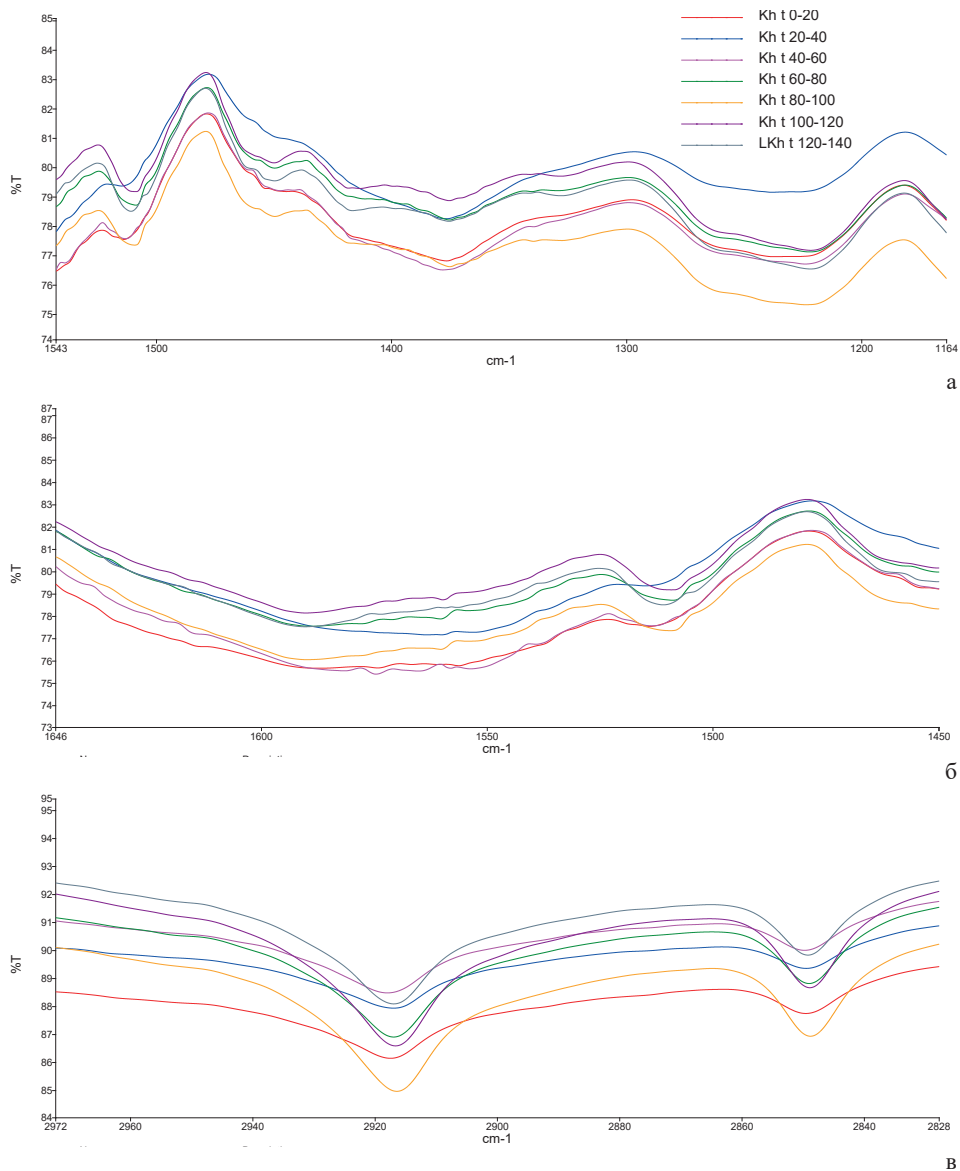


Рис. 3. ІЧ-спектрограма середньої інфрачервоної області (від 1164 до 2970 cm^{-1}) досліджуваних зразків торфу (глибина відбору 0–140 см, родовище Гончари, Львівська обл.)

характерних смуг поглинання та відповідно проведена їхня ідентифікація за літературними даними (Burns & Ciurczak, 2008; Mistry, 2009; Szymanski & Erickson, 1970):

1) в області *менш ніж 1 000 cm^{-1}* (див. рис. 2, а) проявляється кілька слабких смуг у діапазоні 833,74 cm^{-1} . Зазвичай їх не використовують для ідентифікації фрагментів органічних сполук через вплив численних мінеральних домішок або сорбційних комплексів. Проте невеликий пік в області 834 cm^{-1} може свідчити про присутність ароматичних структур, що є характерним деформаційним коливанням СН-групи ароматичних сполук;

2) наявність вуглеводних структур підтверджує смуга $1030,76\text{ см}^{-1}$ ($1031,42\text{--}1030,1\text{ см}^{-1}$), яка простежується на всій глибині (див. табл. 4, рис. 2, б, в) із максимумами інтенсивності смуг поглинання в інтервалі 20–40 см та мінімумами – 80–100 см. Ця смуга відповідає деформаційним коливанням –ОН спиртових, також характерна для СО-вуглеводів, циклічних і алифатичних ефірів;

3) широка, хоча і не дуже інтенсивна, смуга поглинання в зоні $1229,12\text{ см}^{-1}$ (6 проб; $1221,7\text{--}1236,6\text{ см}^{-1}$) спостерігається в усьому інтервалі, крім глибини 20–40 см (див. табл. 4, рис. 2, в, 3, а). Максимальна інтенсивність смуг поглинання спостерігається в інтервалі глибин 100–120 см, мінімальна – 80–100 см. Чітко виражені смуги поглинання відповідають характеристичним валентним та деформаційним коливанням алканів. Крім того, очевидно є наявність фенольного гідроксилу та карбонільної групи, яка, імовірно, є складовою естерів (складних ефірів) та насичених карбонових кислот. Також на спектрограмі спостерігаються смуги поглинання етерів (простих ефірів). Це дозволяє дійти висновку про наявність одразу багатьох структур: алканових ланцюгів ($-(\text{CH}_2)_n-$), фенолів (С–ОН), простих ефірів ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), карбонільної групи (С–О);

4) виражена смуга $1377,41\text{ см}^{-1}$ (3 проби, $1376,6\text{--}1378,2\text{ см}^{-1}$) на ІЧ-спектрограмі проявляється в інтервалі глибин від 0 до 60 см досліджуваних зразків торфу – це інтенсивні характеристичні деформаційні коливання метильної CH_3 групи в насичених ланцюгах алканів: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, С–Н (алкіл) метил (див. табл. 4, рис. 3, а). Смуги області $1378,23\text{--}1376,59\text{ см}^{-1}$ можуть бути також валентними коливаннями груп бензоїдних структур (С=С ароматичні). Максимальний кількісний вміст є в зразках торфу з інтервалу глибин 100–120 см, а мінімальний – 120–140 см;

5) на ІЧ-спектрограмі добре виражені смуги $1510,11\text{ см}^{-1}$ (2 проби, $1509,2\text{--}1511\text{ см}^{-1}$) та $1576,87\text{ см}^{-1}$ (7 проб, $1563,4\text{--}1590,4\text{ см}^{-1}$) – область валентних коливань кратних зв'язків – груп ароматичних сполук із подвійними зв'язками (С=С, С=О) та потрійними (С≡С): перші ($1509,21\text{--}1511,011\text{ см}^{-1}$) – області валентних коливань неконденсованих ароматичних сполук, що містять атоми кисню та азоту; другі ($1563,37\text{--}1590,36\text{ см}^{-1}$) – діапазон валентних коливань груп бензоїдних структур (С=С ароматичні). По всьому інтервалу (0–140 см) відібраних проб торфу виражені піки в області $1563,4\text{--}1590,4\text{ см}^{-1}$ (див. табл. 4, рис. 3, а, б) відповідають характеристичному коливанню кільця в ароматичних структурах (1577 см^{-1}), так само, як і сусідній пік поглинання ($1510,11\text{ см}^{-1}$), виявлений в інтервалі глибин 100–140 см. Серед ароматичних структур слід очікувати переважний вміст монозаміщених бензолів. Максимальні піки припадають на глибину відбору торфу 100–120 см;

б) добре виражені на ІЧ-спектрограмі смуги поглинання, які відповідають характеристичним валентним коливанням СН метильної ($-\text{CH}_3$) та метиленової ($-\text{CH}_2$) груп в алканах, присутні в межах діапазонів $2848,99\text{ см}^{-1}$ (4 проби, $2848,8\text{--}2849,2\text{ см}^{-1}$) та $2917,24\text{ см}^{-1}$ (7 проб, $2916,5\text{--}2918\text{ см}^{-1}$) (див. табл. 4, рис. 3, в). Перший діапазон спостерігається тільки для інтервалу глибин 60–140 см, тоді як останній виявлено на всій глибині (0–140 см). Максимальний вміст за інтенсивністю поглинання піків зафіксований в інтервалах глибин 120–140 і 40–60 см;

7) спостерігається широка смуга поглинання в області коливань від 3 261,44 до 3 929,05 cm^{-1} (див. табл. 4, рис. 1) з максимумом поглинання (98–99 % T) у діапазоні 3 639,33–3 681,08 cm^{-1} (5 проб, глибина 40–140 см). Це смуги валентних коливань гідроксильних груп (–OH), пов'язаних міжмолекулярними водневими зв'язками (у складі фенолів, спиртових та карбоксильних груп).

Максимальна інтенсивність смуг поглинання в ІЧ-спектрах торфу, відібраного з вертикальної колонки/розрізу (0–140 см) з родовища Гончари (Львівська область), характерна для гідроксильних груп, метиленових і метильних та ароматичних груп.

У вертикальному розрізі досліджуваних зразків торфу виявлені такі закономірності щодо кількісної оцінки органічних сполук за результатами аналізів ІЧ-спектрів середньої інфрачервоної області:

– зразки торфу з глибини залягання 80–100 см вирізняються смугами основних ідентифікованих груп органічних сполук (гідроксильних, метиленових і метильних та ароматичних груп) з мінімумами поглинання майже всіх ідентифікованих груп органічних сполук;

– найбільша кількість смуг з максимальною інтенсивністю поглинання органічних груп властива торфу з інтервалів глибин 100–120 см, далі 40–60 і 120–140 см.

Ближня інфрачервона спектроскопія (NIR). Результати проведених ІЧ досліджень торфу (глибина відбору 0–140 см, родовище Гончари, Львівська обл.) у ближньому інфрачервоному діапазоні частот 3 900–7 400 cm^{-1} наведено на рис. 4, 5. Інфрачервоні спектри всіх досліджуваних зразків подібні за інтенсивністю спектральних ліній.

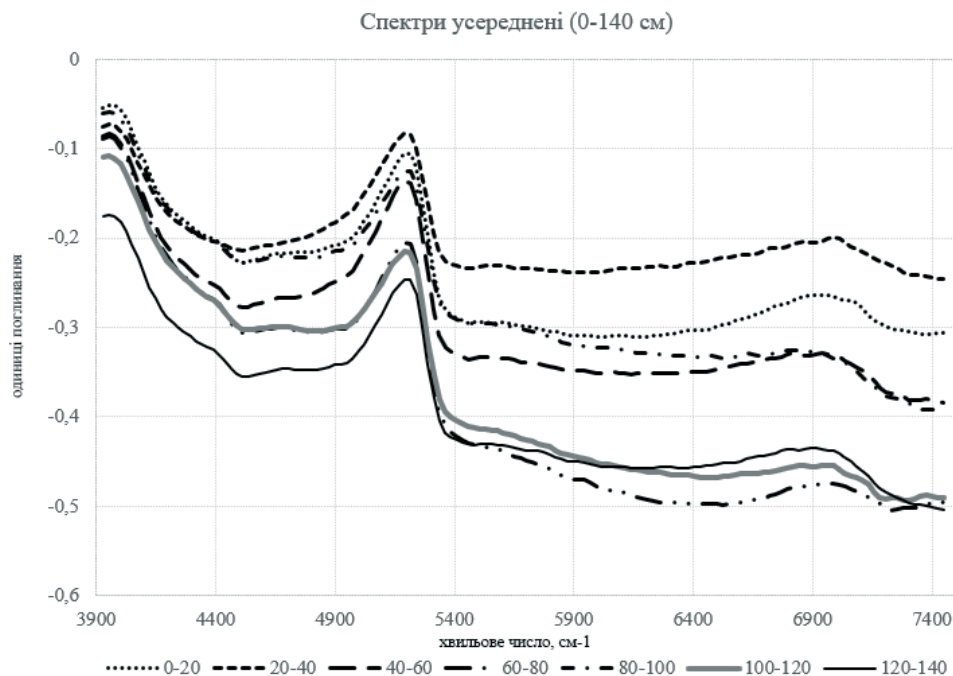


Рис. 4. ІЧ-спектрограма ближньої інфрачервоної області (від 3 900 до 7 400 cm^{-1}) досліджуваних зразків торфу (глибина відбору 0–140 см, родовище Гончари, Львівська обл.)

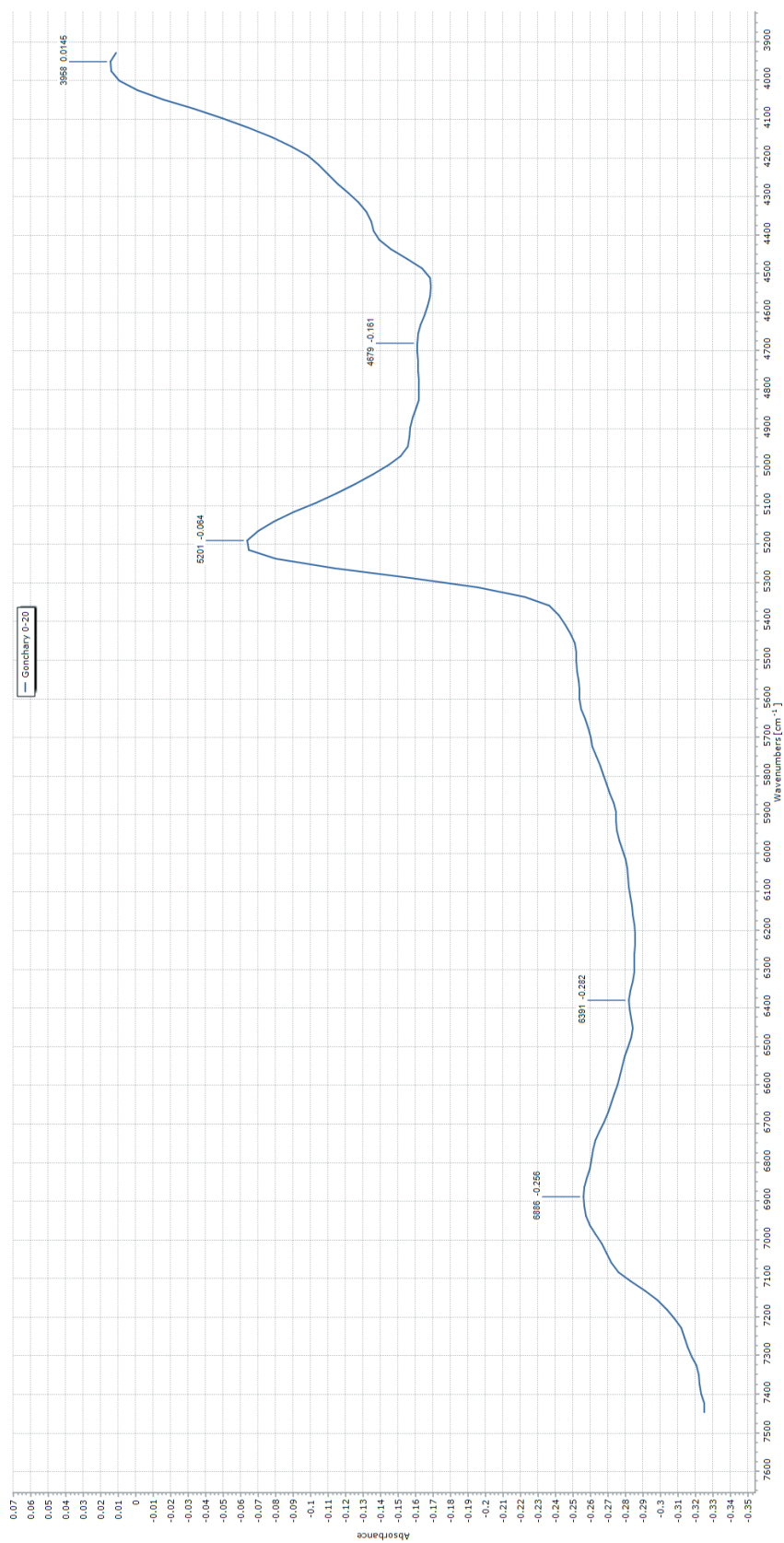


Рис. 5. ІЧ-спектрограма усередненого спектра ближньої інфрачервоної області (від 3 900 до 7 400 см⁻¹) досліджуваних зразків торфу (глибина відбору 0–140 см, родовище Гончари, Львівська обл.)

На ІЧ-спектрограмі усередненого спектра ближньої інфрачервоної області досліджуваних зразків торфу (див. рис. 5) виявлено 5 піків (інтенсивні смуги поглинання) органічних сполук (див. рис. 4, 5) з такими довжинами хвиль (усереднені, cm^{-1}): 3 958, 4 679, 5 201, 6 391, 6 886. Проте найбільш інтенсивні спектральні максимуми відповідають довжині хвилі $5\,201\text{ cm}^{-1}$. Джерелом цієї смуги є вода, також свій внесок дає гідроксильна група. Спектральні максимуми на довжині хвилі $5\,201\text{ cm}^{-1}$ розміщені в такій послідовності з глибиною відбору торфу (від більшої до меншої інтенсивності), cm : 20–40, 0–20, 80–100, 40–60, 60–80, 100–120, 120–140. При цьому спектральні максимуми, що відповідають глибинам 20–40 та 0–20 cm , суттєво більші за інтенсивністю, ніж у зразків торфу з глибини 100–120, 120–140 cm (див. рис. 4). З цього можна висновити, що вологість у торфі з глибиною зменшується, що цілком відповідає даним з табл. 2.

Більш докладні відомості про склад торфу NIR надає при застосуванні хемометричних методів аналізу спектра. Цьому будуть присвячені наші наступні роботи.

Висновки і перспективи подальших досліджень:

1. Інфрачервона спектроскопія є ефективним інструментом для дослідження торфу, що надає інформацію про його хімічний склад і структуру органічної речовини на рівні функціональних груп. Застосовані методи MIR і NIR ІЧ-спектроскопії генерують узгоджені моделі PLS з хорошими прогностичними можливостями.

2. Безпосередній візуальний аналіз ділянок ІЧ-спектрограм досліджуваного торфу показав значно більшу інформативність ІЧ спектроскопії середньої інфрачервоної області ($400\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$), на відміну від ближнього інфрачервоного діапазону частот (від $3\,900$ до $7\,400\text{ cm}^{-1}$).

3. За результатами інфрачервоної спектроскопії ближнього та середнього інфрачервоного діапазону торфу, відібраного з вертикальної колонки/розрізу (0–140 cm) родовища Гончари (Львівська область), ідентифіковано спектри хімічних сполук, серед яких у найбільшій кількості представлені: органічні сполуки гідроксильних груп, метиленових і метильних та ароматичних груп.

4. Перевагою методу порівняно з іншими інструментальними методами дослідження є також його швидкість та експресність: загальний час, необхідний для підготовки та аналізу зразків торфу, становив менш ніж 5 хв, а не 10–16 год, які необхідні, щоб визначити технічні характеристики торфу еталонними методами.

5. Враховуючи результати, методи MIR та NIR можуть бути використані та ефективно застосовані в комплексі з іншими методами як аналітичний інструмент для моніторингу якості торфу, одночасного вимірювання кількох параметрів якості, а відтак його експлуатації в різних галузях промисловості та розробки екологічно чистих технологій.

Вище описані результати можуть бути критерієм для оцінки якості торфу та його подальшої експлуатації в тих чи інших галузях промисловості, придатності використання торфу як сировини для одержання різних видів продукції та речовин для потреб хімічної та нафтогазовидобувної промисловості, енергетики, медицини, для виробництва звичайних органічно-мінеральних

аміачних добрив аграрного комплексу та сільського господарства. Так, ідентифіковані характеристичні смуги разом із відомостями про інтенсивність можуть слугувати стандартом/критерієм для контролю якості у виробничому процесі перероблення торфу.

- Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського Української академії аграрних наук. (2008). *Меліоранти ґрунту та середовища росту. Готування проб до хімічного та фізичного аналізу, визначення вмісту сухої речовини, вмісту вологи та лабораторно ущільненої насипної щільності (EN 13040:1999, IDT) (ДСТУ EN 13040:2005)*.
- Миронюк, О. В. (Уклад.). (2017). *Інструментальні методи хімічного аналізу*. Київ: НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського».
- Технічний комітет стандартизації «Ґрунтознавство». (2016). *Якість ґрунту. Визначення зольності торфу і торфового ґрунту (ДСТУ 7942:2015)*.
- Юрченко, О. М., Кормош, Ж. О., Савчук, Т. І., & Корольчук, С. І. (2021). *Методичні рекомендації до вивчення теми «Інфрачервона спектроскопія» з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини»*. Луцьк.
- Bellamy, L. J. (2013). *The infra-red spectra of complex molecules*. Springer Science & Business Media.
- Burns, D. A., & Ciurczak, E. W. (Eds.). (2008). *Handbook of near-infrared analysis* (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420007374>
- Cross, A. D. (1960). *An introduction to practical infra-red spectroscopy*. Butterworths Scientific Publications.
- A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes*. (2013). Herisau: Metrohm AG.
- Mistry, B. D. (2009). *A handbook of spectroscopic data – chemistry (UV, IR, PMR, 13CNMR and Mass Spectroscopy)*. Oxford Book Company.
- Rice, J. A., & MacCarthy, P. (1991). Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry*, 17(5), 635–648. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90006-6)
- Stark, E., Luchter, K., & Margoshes, M. (1986). Near-infrared analysis (NIRA): A technology for quantitative and qualitative analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, 22(4), 335–399. <https://doi.org/10.1080/05704928608060440>
- Szymanski, H. A., & Erickson, R. E. (1970). *Infrared Band Handbook: Vol. 1. 4240–999 cm⁻¹/ Vol. 2. 999–29 cm⁻¹* [Electronic resource]. Boston, MA: Springer US: Imprint: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-6069-8>
- Tsutsuki, K., & Kuwatsuka, S. (1978). Chemical studies on soil humic acids: II. Composition of oxygen-containing functional groups of humic acids. *Soil Science and Plant Nutrition*, 24(4), 547–560. <https://doi.org/10.1080/00380768.1978.10433134>
- Yonebayashi, K., & Hattori, T. (1988). Chemical and biological studies on environmental humic acids: I. Composition of elemental and functional groups of humic acids. *Soil Science and Plant Nutrition*, 34(4), 571–584. <https://doi.org/10.1080/00380768.1988.10416472>

Стаття надійшла:
21.05.2024 р.

Myroslava YAKOVENKO¹, Yurii KHOKHA²

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals
of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine,
e-mail: ¹myroslavakoshil@ukr.net; ²khoha_yury@ukr.net

**USE OF INFRARED SPECTROSCOPY METHODS
FOR RESEARCH OF PEAT
(Honchary deposit, Lviv Region)**

The problems of peat analysis using near-infrared reflectance (NIR) and mid-infrared reflectance (MIR) spectroscopy methods are considered.

Infrared spectroscopic researches of selected peat samples in a vertical section (depth 0–140 cm) from the Honchary deposit of the Lviv Region were carried out using instrumental analytical methods of infrared spectroscopy (near-infrared reflectance, NIR and mid-infrared reflectance, MIR) in order to determine the characteristics of the chemical group composition, mineral and organic components of peat to assess the quality of peat and its further exploitation in various industries.

As a result, the spectra of chemical compounds were identified, among which the largest number are: hydroxyl, methylene, methyl and aromatic groups.

Direct analysis of infrared spectrogram sections of the studied peat showed significantly greater informativeness of IR spectroscopy in the mid-infrared range (400–4000 cm⁻¹) in contrast to the mid-infrared frequency range (from 3900 to 7400 cm⁻¹).

The possibility and effectiveness of using near- and mid-infrared spectroscopy methods to analyze the chemical composition of peat and obtain information on the structure of organic matter at the level of functional groups has been assessed.

The advantage of this method in comparison with other instrumental research methods is also its speed and expressivity – the total time required for the preparation and analysis of peat samples was less than 5 minutes compared to 10–16 hours required for determining the content of moisture, proteins, lipids and ash by reference standard methods.

Near-infrared reflectance (NIR) and mid-infrared reflectance (MIR) spectroscopy methods can be used and effectively applied in combination with other methods as an analytical tool for peat quality monitoring, simultaneous measurement of several quality parameters and its further use in various industries and development of environmentally friendly technologies.

Keywords: peat, mineral and organic composition, infrared spectroscopy, near-infrared spectroscopy, mid-infrared spectroscopy, functional groups.