Міністерство освіти і науки України
Карпатський національний університет імені Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

першого (бакалаврського) рівня вищої освіти на тему:

Методи виявлення нафтопродуктів в об'єктах довкілля

Студента 4 курсу, групи Х-41
спеціальності 102 Хімія
Хоми І.М.

Науковий керівник:
доцент кафедри хімії,
к.т.н. Федорченко С.В.,

Рецензент:
доцент кафедри хімії,
к.т.н. Хацевич О.М.

Івано-Франківськ -2026

Зміст

1.1 Вступ …… 3
1.2 Мета і завдання дослідження …… 4
1.3 Огляд наукової літератури …… 5
1.4 Склад нафти…… 5
1.5 Типові хімічні реакції……..…. 9
1.6 Значення хімічних реакцій у ультрафіолетовій спектроскопії … 13
2. Теоретичні основи УФ-спектроскопії …… 16
2.1 Підготовка проб і методика вимірювань…..…… 19
2.2 Ультрафіолетові світлодіоди (UV-LED) у спектроскопії …… 25
2.3 Особливості світллодіодів…… 30
2.4 Збір і зберігання проб…… 31
3. Обладнання…… 32
3.1 Протоколи вимірювання…… 32
3.2 Ціни на основне аналітичне обладнання (орієнтовно, долари США)…… 36
Висновки …… 41
Список використаної літератури…… 43

Хома І.М. "**Методи виявлення нафтопродуктів в об'єктах довкілля**". – Дипломна робота за спеціальністю **102 – "хімія".** – Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2026. – 46 с.

Дипломна робота являє собою рукопис, у якому подано огляд літератури про методики визначення нафтопродуктів в об'єктах довкілля, використання правильного методу визначення в залежності від вартості та точності, приведені зразки методик.

Дипломна робота складається з розділів, висновків, і списку використаних джерел інформації. Вміст роботи викладено на 46 сторінці, бібліографічний опис містить 52 найменування.

Ключові слова: ультрафіолетова спектроскопія, нафтопродукти, ультрафіолетові світлодіоди (UV-LED), ароматичні вуглеводні, спектри поглинання, нафта, асфальтени, якісний аналіз, кількісний аналіз, контроль якості палива.

Khoma I.M. "Methods for detecting petroleum products in environmental objects".

Diploma thesis in specialty 102 – "chemistry". – Carpathian National University named after Vasyl Stefanyk. – Ivano-Frankivsk, 2026. – 46 p.

The diploma thesis is a manuscript that presents a review of the literature on methods for determining petroleum products in environmental objects, the use of the correct method of determination depending on the cost and accuracy, and examples of methods are given.

The diploma thesis consists of chapters, conclusions, and a list of sources of information used. The content of the work is set out on 46 pages, the bibliographical description contains 52 titles.

Keywords: UV spectroscopy, petroleum products, ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs), aromatic hydrocarbons, absorption spectra, crude oil, asphaltenes, qualitative analysis, quantitative analysis, fuel quality control.

ВСТУП

Актуальність. Нафтопродукти – складні багатокомпонентні суміші, що містять вуглеводні різного класу (парафіни, нафтени, ароматичні, смоли, асфальтени) та домішки (сірка, азот, метали). Контроль їх якості та складу є критично важливим для промисловості та екології. Ультрафіолетова (УФ) спектроскопія вважається перспективним швидким методом аналізу нафтопродуктів, здатним відрізняти насичені та ненасичені фракції по характерним смугах поглинання. На відміну від дорогих ГХ/МС чи складних ІЧ-методів, УФ-спектроскопія відрізняється простотою обладнання й високою швидкістю вимірювання. Проте спектри нафтопродуктів дуже багатокомпонентні, що ставить складні завдання для інтерпретації і калібрування методу. [1, 8]

Ця робота присвячена всебічному аналізу методів УФ-спектроскопії для дослідження нафтопродуктів. Мета дослідження – розробити комплексну методику кількісного та якісного аналізу нафтопродуктів за допомогою УФ-спектроскопії, поставити гіпотези про зв’язок спектральних характеристик з хімічним складом. Обґрунтування методів містить огляд літератури та стандартів (ASTM, ISO, DSTU), що стосуються УФ-спектроскопічного аналізу. Теоретично УФ-спектроскопія ґрунтується на електронних переходах у ненасичених та ароматичних системах із урахуванням закону Бера–Ламберта ($A=\varepsilon cl$). При розробці методики враховано вплив розчинника, матричні ефекти та необхідність обробки спектрів (корекція базової лінії, похідні,).

Метою даної роботи є: систематизація та аналіз сучасних методик виявлення нафтопродуктів у навколишньому середовищі, оцінка їхніх аналітичних можливостей, переваг і обмежень, а також обґрунтування доцільності поєднання різних методів у системі екологічного моніторингу.

Завданнями роботи є: – охарактеризувати нафтопродукти як забруднювачі довкілля; – розглянути класифікацію методів їх визначення;

Проаналізувати наявну літературу та стандарти з теми УФ-спектроскопії нафтопродуктів; узагальнити теоретичні основи УФ-аналізу, визначити ключові параметри (молярний коефіцієнт ε та інші; описати методики підготовки проб (розведення, фільтрація, фракціонування) та налаштування спектрофотометра (лампи, кювети, діапазон λ); порівняти результати з іншими методами (ГХ-МС, ІЧ, флуориметрія), узагальнити стандартні вимоги та обмеження методу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол 2 від 21.09.2025 р.)

Обґрунтованість та ступінь достовірності отриманих результатів і зроблених висновків забезпечуються залученням актуальних літературних джерел та використанням сучасних інформаційних технологій для систематизації й узагальнення теоретичних матеріалів.

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні огляду літературних джерел, присвячених моніторингу забруднення нафтопродуктами об'єктів довкілля, аналізі та обговоренні результатів досліджень, формулюванні висновків і підготовці тексту рукопису.

Структура та об'єм роботи. Дипломна робота включає вступ, розділ з оглядом літератури, експериментальну частину, висновки та список використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 46 сторінок і містить 52 посилань на літературні джерела.

1.4 Склад нафтопродуктів. Хімічні формули сполук

Нафтопродукти — це складні багатокомпонентні суміші органічних речовин, які отримують із нафти в процесі її переробки. Їхній точний склад не є сталим, оскільки він залежить від походження нафти, способу переробки та подальшого очищення. До основних груп сполук у складі нафтопродуктів належать алкани, циклоалкани, ароматичні вуглеводні, а також невеликі кількості сірко-, азото- й кисневмісних сполук.

Алкани (парафінові вуглеводні)

Алкани становлять значну частину легких і середніх нафтопродуктів, зокрема бензину, гасу та дизельного палива. Це насичені ациклічні вуглеводні із загальною формулою: $C_nH_{2n}+2$

Приклади:

- метан — **CH_4**
- етан — **C_2H_6**
- пропан — **C_3H_8**
- бутан — **C_4H_{10}**
- пентан — **C_5H_{12}**
- гексан — **C_6H_{14}**
- октан — **C_8H_{18}**
- декан — **$C_{10}H_{22}$**

Алкани відзначаються низькою реакційною здатністю, але легко окиснюються за жорстких умов. [2]

Циклоалкани (нафтени)

Циклоалкани — це насичені циклічні вуглеводні, які мають загальну формулу: C_nH_{2n}

Приклади:

- циклопропан — **C_3H_6**
- циклобутан — **C_4H_8**
- циклопентан — **C_5H_{10}**
- циклогексан — **C_6H_{12}**
- метилциклогексан — **C_7H_{14}**

Ці сполуки часто трапляються в бензинових і дизельних фракціях та впливають на їхню густину, температуру кипіння і стабільність. [3]

Ароматичні вуглеводні

Ароматичні сполуки є дуже важливою складовою нафтопродуктів, особливо бензинових фракцій. Вони містять бензенове кільце та мають характерні

спектральні властивості, що мають велике значення для ультрафіолетової спектроскопії.

Приклади:

- бензен — **C_6H_6**
- толуен — **C_7H_8**
- етилбензен — **C_8H_{10}**
- ксилени — **C_8H_{10}**
- нафталін — **$C_{10}H_8$**
- антрацен — **$C_{14}H_{10}$**
- фенантрен — **$C_{14}H_{10}$**

Ароматичні вуглеводні легко поглинають ультрафіолетове випромінювання, тому саме вони найчастіше визначають УФ-активність нафтопродуктів.

Ненасичені вуглеводні

У деяких нафтопродуктах, особливо після крекінгу, можуть міститися алкени та алкіни. Приклади:

- етен — **C_2H_4**
- пропен — **C_3H_6**
- бутен — **C_4H_8**

Алкіни.

Приклад:

- етин — **C_2H_2**

Такі сполуки є більш реакційноздатними, ніж алкани, і можуть брати участь у полімеризації та окисненні.

Сірковмісні сполуки

У складі нафти й нафтопродуктів часто присутні сполуки сірки, які знижують якість палива та спричиняють корозію.

Приклади:

- сірководень — **H_2S**
- меркаптани (тіоли) — **R-SH**

- сульфіди — **R-S-R′**
- дисульфіди — **R-S-S-R′**
- тіофен — **C_4H_4S**

Ці речовини мають велике значення для екологічного контролю та очищення палива. [47]

Азотовмісні сполуки

Азотовмісні компоненти трапляються у невеликих кількостях, але можуть впливати на стабільність і токсичність нафтопродуктів.

Приклади:

- піридин — **C_5H_5N**
- хінолін — **C_9H_7N**
- індол — **C_8H_7N**

Такі сполуки часто належать до гетероциклічних ароматичних речовин.

Кисневмісні сполуки

Кисневмісні компоненти зазвичай утворюються під час окиснення або містяться в малих кількостях природно.

Приклади:

- феноли — **C_6H_5OH**
- спирти — **R-OH**
- альдегіди — **R-CHO**
- кетони — **R-CO-R′**
- карбонові кислоти — **R-COOH**

У нафтопродуктах ці сполуки можуть бути продуктами старіння або окиснення.

Смоли та асфальтени

Окрім окремих низькомолекулярних сполук, нафтопродукти можуть містити високомолекулярні фракції — смоли та асфальтени. Вони не мають чітких сталих формул, оскільки є сумішами багатьох структур. Здебільшого це поліциклічні ароматичні системи з гетероатомами сірки, азоту й кисню. [5]

Узагальнення складу нафтопродуктів

Отже, типовий склад нафтопродуктів включає:

- **алкани**
- **циклоалкани**
- **ароматичні вуглеводні** — бензен, толуен, ксилени, нафталін
- **ненасичені сполуки** — алкени, алкіни
- **сірко-, азото- і кисневмісні сполуки**
- **смоли та асфальтени**

Саме співвідношення цих компонентів визначає основні властивості нафтопродуктів: леткість, в'язкість, густину, температуру займання, стабільність під час зберігання та спектральні характеристики. [4, 6]

Класи сполук у складі нафтопродуктів, їх формули та аналітичне значення

Клас сполук	Загальна формула	Приклади сполук	Значення в аналізі (зокрема УФ-спектроскопії)
Алкани (парафіни)	CnH2n+2	CH_4, C_2H_6, C_6H_{14}, C_8H_{18}	Практично не поглинають УФ; використовуються як фон або розчинники
Циклоалкани (нафтени)	CnH2n	C_5H_{10}, C_6H_{12} (циклогексан)	Слабке поглинання; впливають на базову лінію спектра
Ароматичні вуглеводні	CnH2n−6	C_6H_6, C_7H_8, $C_{10}H_8$ (нафталін)	Інтенсивне УФ-поглинання ($\pi\rightarrow\pi^*$); ключові для якісного та кількісного аналізу
Алкени (олефіни)	CnH2n	C_2H_4, C_3H_6	Помірне УФ-поглинання; показник нестабільності палива
Алкіни	CnH2n−2	C_2H_2	Слабке або помірне УФ-поглинання; рідко присутні
Сірковмісні сполуки	R–SH, R–S–R′	H_2S, C_4H_4S (тіофен)	Впливають на спектр; можуть давати побічні піки, важливі для екологічного контролю
Азотовмісні сполуки	R–NH_2, гетероцикли	C_5H_5N (піридин), C_9H_7N (хінолін)	Поглинають УФ; можуть перекривати спектри ароматичних сполук
Кисневмісні сполуки	R–OH, R–CHO, R–COOH	C_6H_5OH, CH_3CHO, CH_3COOH	Дають $n\rightarrow\pi^*$ переходи; свідчать про окиснення нафтопродуктів

Клас сполук	Загальна формула	Приклади сполук	Значення в аналізі (зокрема УФ-спектроскопії)
Смоли	Невизначена (високомолекулярні)	Складні поліциклічні структури	Викликають розширення спектральних смуг, підвищують фонове поглинання
Асфальтени	Невизначена (поліароматичні)	Високомолекулярні комплекси	Сильне поглинання в УФ і видимій області; впливають на точність вимірювань

Для нафтопродуктів характерні такі типи хімічних реакцій: окиснення; заміщення; приєднання; термічні перетворення; полімеризація та конденсація. Найбільш реакційноздатними є :ненасичені вуглеводні (алкени, дієни); ароматичні сполуки; гетероатомні компоненти. [2, 43, 45]

1.5 Окиснювальні процеси. Автоокиснення нафтопродуктів

Автоокиснення є одним із найважливіших процесів, що відбувається при контакті нафтопродуктів з киснем повітря під час зберігання. [19, 20]

Механізм автоокиснення має радикальний характер і включає такі стадії:

1. Ініціація:

$$RH \rightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet}$$

2. Розвиток ланцюга:

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$$

3. Обірвання ланцюга:

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R - R$$

У результаті утворюються:

- гідропероксиди;
- альдегіди;
- кетони;
- органічні кислоти.

Ці продукти спричиняють:

- погіршення експлуатаційних властивостей палива;
- утворення смол і осадів;
- зміну спектральних характеристик в ультрафіолетовій області.

Каталітичне окиснення

Каталітичне окиснення використовується у промислових процесах переробки нафти. Загальне рівняння:

$$R - CH_3 + O_2 \rightarrow R - COOH$$

Процес відбувається за участю каталізаторів (метали, оксиди металів) і застосовується для:

- отримання органічних кислот;
- очищення нафтопродуктів;
- модифікації складу палива.

Реакції заміщення

Електрофільне заміщення в ароматичних сполуках

Ароматичні вуглеводні вступають у реакції електрофільного заміщення, які широко використовуються в аналітичній та органічній хімії.

Нітрування:

$$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Галогенування:

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

Ці реакції мають значення для:

- якісного визначення ароматичних компонентів;
- дослідження складу нафтопродуктів.

Реакції приєднання

Гідрування

Реакції приєднання характерні для ненасичених вуглеводнів.

$$R - CH = CH_2 + H_2 \rightarrow R - CH_2 - CH_3$$

Гідрування застосовується для:

- стабілізації нафтопродуктів;
- зниження вмісту реакційноздатних сполук;
- покращення якості палива.

Галогенування ненасичених сполук

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br - CH_2Br$$

Реакція використовується як якісна проба на наявність подвійних зв’язків.

Термічні перетворення. Крекінг

Крекінг — це процес термічного або каталітичного розщеплення важких вуглеводнів.

$$C_{16}H_{34} \rightarrow C_8H_{18} + C_8H_{16}$$

Основні види:

- термічний крекінг;
- каталітичний крекінг.

Мета процесу — отримання легших фракцій (бензину, газів).

Піроліз

Піроліз відбувається при високих температурах без доступу кисню.

Продукти:

- алкени;
- ароматичні сполуки;
- водень.

Полімеризація та смолоутворення

Ненасичені вуглеводні можуть вступати в реакції полімеризації:

$$nCH_2 = CH_2 \rightarrow (-CH_2 - CH_2-)_n$$

Ці процеси призводять до:

- утворення смол;
- появи відкладень у паливних системах;
- погіршення якості нафтопродуктів.

Реакції гетероатомних сполук. Сірковмісні сполуки

$$R - SH + O_2 \rightarrow R - SO_3H$$

Наслідки:

- корозія обладнання;
- утворення токсичних продуктів;
- екологічна небезпека.

Азотовмісні сполуки

Азотовмісні компоненти можуть:

- окиснюватися;
- утворювати смолисті речовини;
- впливати на стабільність палива.

1.6 Значення хімічних реакцій у ультрафіолетовій спектроскопії

Ультрафіолетова спектроскопія є чутливим методом аналізу нафтопродуктів, оскільки багато їх компонентів мають характерні електронні переходи.

Основні типи переходів:

- π → π* (ароматичні сполуки);
- n → π* (карбонільні групи).

Хімічні реакції, особливо окиснення, призводять до:

- появи нових функціональних груп;
- зміщення максимумів поглинання;
- зміни інтенсивності спектрів.

Це дозволяє:

- оцінювати ступінь старіння нафтопродуктів;
- визначати вміст ароматичних компонентів;
- контролювати якість палива.

Хімічні реакції нафтопродуктів відіграють ключову роль у формуванні їх властивостей та зміні складу під час експлуатації. Найбільш значущими є процеси окиснення, полімеризації та термічного розкладу, які впливають на стабільність і якість продуктів. [20, 21, 22]

Розуміння механізмів цих реакцій є необхідною умовою для:

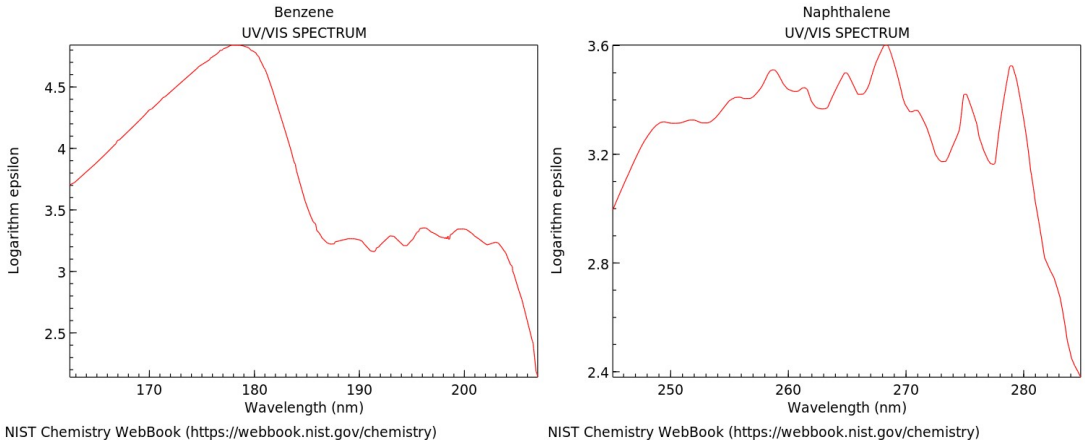
- правильного вибору методів аналізу;
- інтерпретації результатів ультрафіолетової спектроскопії;
- підвищення ефективності контролю якості нафтопродуктів.

Зразки нафтопродуктів готуються шляхом фільтрації, розведення в органічних розчинниках (без УФ-поглинання) та, за потреби, фракціонування (наприклад, адсорбційне відділення ароматичних сполук). Інструментальна частина включає подвійний УФ-Vis спектрофотометр із дейтерієвою та вольфрамовою лампами, детектор фотомножник (або кремнієвий фотодіод) та кварцові кювети (10 мм) для пропускання коротких хвиль

У процедуру вимірювання входять калібрування (мінімум 5 концентраційних точок стандарту), перевірка лінійності (R^2>0.999), визначення меж виявлення (LOD) та кількісного визначення (LOQ), повторюваності та відтворюваності (тричі повторювані виміри стандартних розчинів

Обробка спектрів виконується за допомогою програмного забезпечення: проведено фонове вирахування, корекцію базової лінії (для усунення розсіювання чи плаского фону), диференційну фільтрацію та за необхідності деконволюцію перекритих смуг. Мультиваріантний аналіз (хемометричні PCA, PLS) застосовується для класифікації зразків та побудови прогнозних моделей за всім спектром. Аналіз спектрів дозволяє інтерпретувати отримані смуги. Наприклад, моноароматичні вуглеводні (напр. бензол) мають різкі смуги при $\lambda \approx 180–200$ нм; спектр бензолу з

основною смугою π→π* близько 180 нм (ε~10^4) (див. рис. низу). Зі збільшенням кон'югації (поліароматичні системи) поглинання зсувається в сторону більших довжин хвиль: наприклад, нафталін має інтенсивні смуги близько 260–280 нм. (див. рисунок). [5, 6]



Гетероатомні ароматичні сполуки (тіофени тощо) дають власні смуги (часто у 250–300 нм), а поліциклічні ароматичні утворюють вузькі смуги у видимій УФ при ~410 нм. Електронні смуги наведених класів можуть перекриватися, тому якісна і кількісна інтерпретація базується на виділенні найбільш характерних смуг та застосуванні комп'ютерного аналізу цього спектра.

УФ-спектроскопія широко застосовується в нафтовій галузі для ідентифікації ненасичених компонентів. Наприклад, у літературних джерелах згадується, що УФ-методи високочутливі до слідів ароматичних сполук у насичених пробах. Однак присутність гетероатомів (S, N, O) та полярних домішок у пробі значно підвищує загальне УФ-поглинання і може викликати похибки в аналізі. Відповідно до інструкцій та рекомендацій Concawe (Європейської асоціації нафтових компаній), УФ-спектроскопію найчастіше використовують для якісного виявлення ненасичених зв'язків (ароматичних,

алкенових), тоді як для кількісного аналізу в складних сумішах вона обмежена через однакові спектри різних нафтопродуктів. Concawe наводить таблицю λ-max для ароматичних сполук: моноаромати мають смуги у 190–210 нм, діаромати – 220–230 нм, поліаромати (>2 кілець) – 250–275 нм. Інші дослідження підтверджують ці закономірності: як показали Banda-Cruz та співавт. (2016), спектр сирої нафти містить три основні сигнали – близько 230 нм (сполуки з бензольним ядром), 260 нм та 410 нм (смуга порфіринів).

Важливе місце посідає використання похідних спектроскопії та хемометричних методів. Fritz і Urschel (2000) запропонували методику підвищення селективності УФ-вимірювань шляхом застосування перших і других похідних спектра разом із алгоритмами ПЦА і ПШ регресії. Це дозволяє компенсувати нерівномірність базової лінії та виділяти окремі компоненти в змішаних спектрах, досягаючи меж чутливості на рівні десятків мкг/л. В оглядових праці зазначено, що УФ-детектори у ГХ (наприклад, вакуумний УФ спектрометр) можуть забезпечити адитивні спектри багатьох компонентів, але за звичайних умов стосуються лише групових оцінок небагатьох класів сполук. У порівнянні з іншими технологіями, УФ-прямо не замінює ГХ-МС чи ІЧ, але надає доповнення у вигляді швидкого скринінгу ненасиченості і наявності специфічних забруднень.

Офіційні стандарти застосовують УФ-методи здебільшого для специфічних завдань. ASTM D2269-10 (ідентичний USP-NF) описує процедуру розчинення стандарту нафаліну (7.0 мг/л) та зразка у ізооктані/гексані для виміру поглинання при 275 нм. В Україні аналогом є ДСТУ ISO 20846:2009 (метод УФ-флуоресценції для вимірювання вмісту сірки в авто-паливі) Інші стандарти (ASTM, ISO, EN) для вмісту у паливах використовують ГХ (наприклад, ДСТУ EN 12916:2006 – HPLC- або ІЧ-спектроскопію (ДСТУ EN 238:2008 – бензол за ІЧ-поглинанням). [7, 8, 9, 10]

2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ УФ-СПЕКТРОСКОПІЇ

УФ-спектроскопія базується на електронних переходах між молекулярними орбіталями. Для ненасичених та ароматичних зв'язків характерні π→π* переходи з енергією, що відповідає діапазону 190–400 нм. Прикладом є бензол: його класичний спектр містить головну смугу π→π* біля 180 нм. Зі збільшенням кон'югації (полиароматичні системи) відбувається зсув смуг до довших хвиль. Ненасичені кетони, нитросполуки дають n→π* смуги, а гетероатоми (O, N, S) можуть вводити додаткові особливості (напр. похідні ароматичні сульфіди мають λ-max близько 260–280 нм). Молярна екстинція ε характеризує інтенсивність смуги і описується законом Бера–Ламберта: A=E*C*L.

Де A – абсорбція, c – концентрація, l – довжина поглинаючого шару, ε – молярний коефіцієнт екстинції (л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$). Наприклад, ε бензолу ≈10^4 l/mol·cm, що забезпечує сильні смуги при малій концентрації. Для кювет стандартного ходу 1 см закон Бера–Ламберта лінійно зв'язує оптичну щільність і концентрацію до певного порогу (зворотний зв'язок в спектрофотометрах зазвичай дає коректні лінійності A до ~1.5–2 одиниць).

Ефекти розчинника. Полярність розчинника може зсувати смуги (ефект збудженого стану): для бензолу у полярних середовищах λ-max зсувається у гіпсохромну сторону порівняно з неполярними (тому для аналізу використовують неполярні розчинники – гексан, циклохексан). Комплекси багатокомпонентної матриці створюють накладення смуг та розсіювання, що потребує попередньої фільтрації проби. При обробці спектра необхідно враховувати фонове випромінювання (лампа, фон зразка), тому на початку

виміру виконують зняття базового (пустотного) спектра. Зсув і згладжування базової лінії усувають цифровим фільтром або похідними спектра. При наявності сильного фону (інтерферуючі домішки) застосовують математичні методи деконволюції або калібрування з урахуванням фонового внеску. [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]

Підготовка проб і методика вимірювань

Вибір розчинника та обробка проби

Зразки рідких нафтових продуктів (бензини, дизельне паливо, мастильні оливи) мають високу в’язкість та розчиняються у неполярних розчинниках. Для УФ-аналізу рекомендують використовувати чистий гексан або циклохексан (спектрально прозорі до ~200 нм), а також для специфічних завдань – ізооктан (USP проба для бензину). Перед вимірюванням зразок фільтрують через мікрофільтр (0.45–0.22 мкм) для видалення часток, що спричиняють розсіяння. Для складних сумішей можливе фракціонування: наприклад, виділення ароматичних вуглеводнів адсорбцією на сілікагелі з кислотним обробленням або кип’ятінням. Приклад: для аналізу «білих» мінеральних олив по ASTM D2269-10 зразок (25 мл) змішують з 25 мл гексану та 5 мл ДМСО, інтенсивно струшують та відстоюють. У нижньому шарі концентруються ароматичні забруднювачі, які потім повторно екстрагують гексаном. Отриманий екстракт (3 мл) поміщають у кварцову кювету з 10 мм ходом. Для порівняння готують проби з додаванням еталонної речовини (нафталену 7 мг/л у ізооктані) та бланк (розчинник з ДМСО без зразка). Цей приклад демонструє важливість стандарту: за нормою USP щільність нафталену визначається по Оптичній щільності при 275 нм. [26]

Спектрофотометр і налаштування

Для УФ-діапазону (190–400 нм) використовують подвійний (двоканальний) спектрофотометр із дейтерієвим джерелом випромінювання та фотопоножником як детектор (для підвищеної чутливості). Типові прилади

(Agilent Cary 3500, Shimadzu UV-2600 і т.п.) забезпечують сканування 200–350 нм з кроком ~1 нм і шириною смуги 1–2 нм. Наприклад, у наданих даних параметри були: діапазон 260–350 нм, інтеграційний час 0.1 с, крок 1 нм, ширина смуги 2 нм. Контйнером для зразка служать кварцові кювети об’ємом 3–5 мл з прозорістю у всьому УФ-діапазоні; стандартно беруть шлях 10 мм, але при дуже високому поглинанні можна застосовувати коротші кювети (2–5 мм).

Перед вимірюванням вирівнюють обидва канали спектрофотометра (нулювання з пустотним кюветом). Режим сканування можна вибирати лінійний (залежність A(λ)) або фіксований (спостереження за зміною A при даному λ по часу). Часто аналіз проводять у режимі вимірювання у максимумі смуги (наприклад, вимір поглинання при 260 або 275 нм для ароматичних сполук). Для кращої стабільності краще використовувати двоканальний прилад з автоматичним компенсаційним включенням.

Ефекти розчинника і матриці. Полярність розчинника може зсувати смуги (ефект збудженого стану): для бензолу у полярних середовищах λ-max зсувається у гіпсохромну сторону порівняно з неполярними (тому для аналізу використовують неполярні розчинники – гексан, циклохексан). Комплекси багатокомпонентної матриці створюють накладення смуг та розсіювання, що потребує попередньої фільтрації проби. При обробці спектра необхідно враховувати фонове випромінювання (лампа, фон зразка), тому на початку виміру виконують зняття базового (пустотного) спектра. Зсув і згладжування базової лінії усувають цифровим фільтром або похідними спектра. При наявності сильного фону (інтерферуючі домішки) застосовують математичні методи деконволюції або калібрування з урахуванням фонового внеску. [27]

2.1 Підготовка проб і методика вимірювань

Вибір розчинника та обробка проби

Зразки рідких нафтових продуктів (бензини, дизельне паливо, мастильні оливи) мають високу в’язкість та розчиняються у неполярних розчинниках.

Для УФ-аналізу рекомендують використовувати чистий гексан або циклохексан (спектрально прозорі до ~200 нм), а також для специфічних завдань – ізооктан (USP проба для бензину). Перед вимірюванням зразок фільтрують через мікрофільтр (0.45–0.22 мкм) для видалення часток, що спричиняють розсіяння. Для складних сумішей можливе фракціонування: наприклад, виділення ароматичних вуглеводнів адсорбцією на силікагелі з кислотним обробленням або кип'ятінням. Для кількісного аналізу необхідно скласти калібрувальні графіки «поглинання – концентрація» для досліджуваних показників. Зазвичай розчиняють чисті представники класів (наприклад, бензол, нафталін, тіофен тощо) у тому ж розчиннику, що й проба. Приклад: у ASTM D2269-10 готують стандарт нафталену 7.0 мг/л та декілька менших концентрацій. Кожну концентрацію вимірюють тричі; отримані A усереднюють і будують R^2 криву. Лінійність зазвичай перевіряють за допомогою коефіцієнта детермінації (R^2>0.995) та аналізу залишків. Межі виявлення (LOD) і кількісного визначення (LOQ) оцінюють за стандартним підходом. Зазвичай для УФ-методів LOD вимірюють на рівні 10–100 мкг/л органічного аналізату (залежно від довжини ходу та чутливості приладу)

Точність (прецизійність) визначається повторними вимірами однієї і тієї ж проби або стандарту. Наприклад, для дослідження білих олив було зроблено три незалежні підготовки проби (25 мл оливи) та три вимірювання кожної

Відновлюваність зразка за нормальних умов повинна бути не гірше 5% (відносне стандартне відхилення RSD). З точності пов'язаною точністю (accuracy) стежать через дослід випадкових внесень еталону або порівняння з іншими методами (хроматографія).

Валідацію проводять згідно з рекомендаціями ISO 4259 та ISO 10370: оцінюють межі детекції, опорну лінійність, відтворюваність між лабораторіями (якщо можливо). Типовий протокол валідації включає

побудову щонайменше трьох калібрувальних кривих, проведення контрольних мір за довірчими інтервалами, перевірку на предмет матричних інтерференцій (наприклад, вимір спиртового розчину vs водний).

Приклад: для аналізу «білих» мінеральних олив по ASTM D2269-10 зразок (25 мл) змішують з 25 мл гексану та 5 мл ДМСО, інтенсивно струшують та відстоюють. У нижньому шарі концентруються ароматичні забруднювачі, які потім повторно екстрагують гексаном. Отриманий екстракт (3 мл) поміщають у кварцову кювету (10 мм) ходом. Для порівняння готують проби з додаванням еталонної речовини (нафталену 7 мг/л у ізооктані) та бланк (розчинник з ДМСО без зразка). Цей приклад демонструє важливість стандарту: за нормою USP щільність нафталену визначається по Оптичній щільності при 275 нм. [28]

Спектрофотометр і налаштування

Для УФ-діапазону (190–400 нм) використовують подвійний (двоканальний) спектрофотометр із дейтерієвим джерелом випромінювання та фотомножником як детектор (для підвищеної чутливості). Типові прилади (Agilent Cary 3500, Shimadzu UV-2600 і т.п.) забезпечують сканування 200–350 нм з кроком ~1 нм і шириною смуги 1–2 нм. Наприклад, у наданих даних параметри були: діапазон 260–350 нм, інтеграційний час 0.1 с, крок 1 нм, ширина смуги 2 нм. Приймачем служать кварцові кювети об’ємом 3–5 мл з прозорістю у всьому УФ-діапазоні; стандартно беруть шлях 10 мм, але при дуже високому поглинанні можна застосовувати коротші кювети (2–5 мм). Перед вимірюванням вирівнюють обидва канали спектрофотометра. Режим сканування можна вибирати лінійний (залежність A(λ)) або фіксований (спостереження за зміною A при даному λ по часу). Часто аналіз проводять у режимі вимірювання у максимумі смуги (наприклад, вимір поглинання при 260 або 275 нм). Для кращої стабільності краще використовувати двоканальний прилад. [14, 21]

Обробка спектральних даних та хемометрія

Після вимірювання спектрів необхідно виконати числову обробку. Корекція базової лінії здійснюється шляхом підгінки поліномом нульового або першого порядку, що усуває повільні флуктуації фону. У разі накладання смуг доцільно розглядати похідні спектра: перші та другі похідні виділяють піки та компенсують фоновий внесок. Далі використовують математичну декомпозицію: якщо спектр містить кілька хромофорів, можна апроксимувати експериментальний спектр як суму часткових спектрів, отриманих з розділених фракцій або модельних сумішей.

Для багатовимірної інформації застосовують методи хемометрії. PCA (метод головних компонент) допомагає класифікувати типи проб (наприклад, сортування нафтопродуктів за типом сировини за формою УФ-спектра). PLS-регресія дозволяє будувати предикційні моделі: матриця інтенсивностей усіх λ входить як X, а складові – як Y. Це особливо корисно, коли пряме виділення інтенсивності смуги не дає необхідної точності. Як показали Vogt et al. (2000), з використанням перших похідних спектрів та ШП-регресії можна досягти LOD на рівні 10 μг/л у водному середовищі. Таким чином, повний аналітичний сигнал формується не однією смугою, а комбінацією інформації по всьому спектру та її похідних, що підвищує селективність. [1, 2, 3, 4, 5, 6,]

Застосування

Контроль якості палив та олив. Наприклад, для визначення чистоти фармацевтичних олив використовують метод ASTM D2269: УФ-моніторинг вмісту нафталену. Абсорбція при 275 нм вимірюється стосовно еталону (відповідно Фармакопея). Застосоване обладнання – UV-Vis спектрофотометр з кварцовим кюветовим блоком (10 мм). Інший приклад – швидкий скринінг бензину на араматичний індекс: за A254 (абсорбція при 254 нм) судять про відносний вміст ароматичних сполук (приблизно відповідає ASTM D1319 чи D2007 методам по ГХ).

Виявлення нафтових забруднень у воді. УФ-спектроскопія з довгою кліткою (10–100 см) дозволяє виявляти низькі концентрації ароматичних гідрокарбонів у стічних водах. За допомогою похідних спектрів та калібрування ПЛС встановлено межі детекції на рівні 10–50 мкг/л. Це важливо для екологічного моніторингу (наприклад, за EPA методами нафтопродуктів). Порівняльно з гравіметричним визначенням TPH методи УФ-ФЛ підвищують вибірковість, але чутливість сильно залежить від природи вуглеводневого еталону.

Контроль за адсорбційними властивостями та віком палив. Зміни спектра (поява нових смуг чи інтенсивніша смуга окиснених продуктів при ~300–350 нм) можуть свідчити про присутність продуктів старіння палива. В окремих дослідженнях УФ-спектри дизелю під високим тиском чи температурою показували поступове збільшення фону за рахунок утворення напівнасичених систем (покриваєни смуги 280–320 нм) (див. патентні описи і США EPA). Хоча УФ-методи не основні для детального аналізу старіння, вони здатні оперативно показати тенденції (наприклад, перехід бензолу в більш поліциклічні форми).

Розробка каталізаторів та хімічних добавок. Оскільки багато каталізаторів чутливі до присутності ароматичних сполук (деактивуються), УФ-аналіз бензолів та нафталенів у фурані, каталізаторах чи добавках також застосовується у дослідженнях. [39]

Порівняння УФ-методу з іншими аналітичними методами

Газова хроматографія з мас-спектрометрією (ГХ-МС). Дає детальне розщеплення компонентів та їх ідентифікацію, високу чутливість і точність. Однак потребує складної підготовки проб, часового розділення, дорогого обладнання. УФ-метод простіший і швидший, але не здатен ідентифікувати окремі компоненти. УФ дає інформацію сукупного характеру (групи ароматичних сполук), тоді як ГХ-MS – про конкретні молекули.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ). ІЧ-методи (FTIR, ATR-FTIR) також швидкі, дають функціональні групи (C–H, C=C, =C–H аром., C=O тощо). Однак, як зауважує Concawe, IR-спектри різних нафтопродуктів часто дуже схожі, а слабші смуги неповних зв'язків роблять кількісний аналіз ароматичних сполук неточним. УФ набагато чутливіший до ароматичних кілець (смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ набагато інтенсивніші, ніж, наприклад, присутність 1600 $см^{-1}$ в ІЧ). Тому ІЧ більше підходить для загальної функціональної діагностики, а УФ – для оцінки сумарних ароматичних/олефінових концентрацій. [21]

Флуоресцентна спектроскопія. Дуже чутлива до ароматичних та поліароматичних сполук (особливо поліциклічних) – використовується для екологічних тестів (ПАУ у воді, витоку олив). Однак флуоресценція сильно залежить від хімічного середовища, може бути нелінійною і не дозволяє легко кількісно визначити суміш. УФ-спектроскопія не вимагає люмінесценції зразка, робить вимірення простішим. З іншого боку, органічний сірковмісний контент не дає сильного сигналу УФ, для цього застосовують спеціальні реакції: наприклад, ASTM D5453/D7183 (УФ-флуоресценція SO_2) перетворює усі S-сполуки в SO_2 і фіксує його флуоресценцію.У звичайному УФ-спектрі сирого палива сигнали S-компонентів зазвичай нерозрізнені. [13, 38]

Метод	**Що вимірює**	**Переваги**	**Недоліки**
УФ-спектроскопія	Сукупне поглинання ароматичних сполук, олефінів	Швидка, проста підготовка, дешеве обладнання, сенситивна до ароматичних сполук	Обмежена специфічність, розшифровка суміші потребує деконволюції, похибки від домішок (гетероатоми)
ІЧ-спектроскопія	Функціональні групи (C–H, C=C, C=O тощо)	Мінімальна обробка зразка, швидко реагує на групи	Слабкі смуги ароматичних сполук, схожі спектри для різних проб
ГХ-МС	Ідентифікація та квант. розподіл компонентів	Максимальна селективність, детекція низьких концентрацій	Складна підготовка, дорогий прилад, тривала аналітика

Метод	Що вимірює	Переваги	Недоліки
Флуоресценція	Ароматичні/ПАУ (шкідливі)	Надзвичайна чутливість до ПАУ, високий сигнал від слідів	Залежить від структури і середовища, труднощі з калібруванням
УФ-флуоресценція	Весь S → SO_2 флуоресценція	Вимірює сумарний вміст сірки	Потребує повного спалювання, вартісне обладнання

Нормативні вимоги

Регулювання методів аналізу нафтопродуктів здійснюється стандартами ISO, ASTM, EN, а в Україні – DSTU (ДСТУ) та міждержавними ГОСТ. У сфері УФ-аналізу нафтопродуктів особливою увагою користуються стандарти для визначення вмісту сірки: наприклад, ДСТУ ISO 20846:2009 (аналог ASTM D5453) – метод ультрафіолетової флуоресценції для бензинів. Для контрольного визначення ароматичних забруднень існують стандарти фармакопеї (USP/NF) та методики ASTM (D2269) для білих масел. Загальноприйняті правила валідації аналітичних методів викладені в ISO 4259 (точність методів) та ISO 10370. Українська нормативна база містить перелік стандартів, які підтверджують відповідність палив технічним регламентам. Серед них – стандарти на методи спектроскопії: ДСТУ ISO 20846:2009 «Нафтопродукти. Визначення сірки УФ-флуоресценцією», ДСТУ EN 238:2008 (метод ІЧ визначення бензолу), ДСТУ EN 13016-1:2012 (тиск пари), ДСТУ EN 12916:2006. Зазначена нормативна база не містить окремих методик УФ-спектроскопії ароматичних сполук, оскільки вважається, що груповий аналіз краще робити хроматографією. Втім, стандарти підтверджують, що розробка нових методів (як-от УФ-сканування) має проходити процедуру валідації та порівняння з існуючими національними методами. [44]

Обмеження і джерела похибок

До основних обмежень УФ-методу належать

Перехресне перекриття смуг. УФ-смуги ароматичних сполук дуже широкі та накладаються, що ускладнює виділення окремих компонентів. Матричні ефекти (присутність C–O чи N–H фрагментів) додають додаткове поглинання. Як відзначено, домішки гетероатомних сполук різко підвищують базове поглинання і змінюють інтенсивність смуг, створюючи систематичні помилки.

Порушення закону Бера–Ламберта. На великих концентраціях через розсіювання світла (особливо в мутних або в'язких пробах) та лінійні інструментальні обмеження $A = \ln(I_0/I)$ стає нелінійною. Тому зразки розбавляють до рівня $A<1.5$.

Спектральний шум і нестабільність лампи. Із часом інтенсивність лампи може падати, виникає шум при високих поглинаннях. Для мінімізації використовують двоканальне вимірювання і стежать за чистотою кювет (запобігаючи адсорбції забруднень на стінках).

Стрей-лайт (розсіяне світло). У спектрофотометрі частково відбувається пропуск неідентифікованих коротких хвиль (стоп-смуга). При дуже сильному поглинанні ($A>3$) це дає залишковий «хвіст» сигналу. Сучасні прилади намагаються мінімізувати цей ефект, але слід контролювати лінійність (уникати дуже сильного поглинання).

Інтерференція розчинника. Деякі розчинники мають власний спектр (наприклад, спирти; і певні хлоровані розчинники поглинають у 220–240 нм). Обирають неінтерферуючий розчинник (гексани, циклахексан), але можливе внесення фонового поглинання, що вимагає точного бланкування.

Вплив температури. Зміна температури зразка змінює розчинність компонентів та спектральний розподіл (0.2–0.5 нм на 10°C), тому рекомендовано контролювати температуру проби (20–25°C).

У цілому, точність УФ-методу обмежена похибками фонового спектра та вимагає корекції на завади. Для підвищення достовірності рекомендується використовувати внутрішні стандарти або сполуки-аналоги, а також

додаткові методи контролю (напр., порівняння з ІЧ чи ГХ на довірчих інтервалах). [30]

2.2 Ультрафіолетові світлодіоди (UV-LED) у спектроскопії

Нове покоління джерел УФ-світла – ультрафіолетові світлодіоди – стає все актуальнішим у хімічному аналізі. Види UV-LED: існують три основні класи: UV-A (~315–400 нм), UV-B (~280–315 нм) і UV-C (~100–280 нм). Найчастіше для аналізу застосовують UV-A (наприклад, 365–405 нм) та UV-C (~260–280 нм) джерела, які доступні у вигляді LED-модулів. Спектр світлодіода є квазі-монохроматичним (FWHM ~10–50 нм). Наприклад, типове УФ-LED з піком 395 нм має ширину смуги ~14 нм. Спектри та потужність: Випромінювання LED-концентроване у вузькій смузі. Вихідна потужність залежить від типу і розміру чіпа. HP UV-LED 3 W (365 нм) може давати ~900 мВт оптичної потужності при струмі 600 мА. У діапазоні UV-C при ~275 нм існують LED з оптичною потужністю від декількох мВт до сотень мВт. Наприклад, компанія Luminus пропонує UV-C LED 270–280 нм з виходом від 3 мВт до 480 мВт. Інші приклади: модуль 275 нм з 30 мВт вихідною потужністю, 308 нм LED 38–68 мВт, а спектрально-вузький 260–270 нм LED генерують ~90–100 мВт. Таким чином, потужність UV-LED часто менша, ніж у газорозрядної лампи, але вона стрімко зростає з розвитком технології. [48]

Стабільність і ресурс: LED мають відносно низький оптичний дрейф у коротко- і середньостроковій перспективі (декілька відсотків протягом сотень годин). Потенційний термін служби у світлодіодів значно перевищує газорозрядні лампи: звичайні лампи (ртутні, дейтерієві) мають ресурс ~500–2000 год, тоді як UV-LED розраховані на ~20 000–50 000 год роботи. Дослідження показують, що LED деградують поступово через нагрів корпусу і старіння наповнювача, але при якісній тепловіддачі ця деградація повільна. За даними Arques et al. (2015), середній час до виходу з ладу UV-LED у циклічному режимі вдвоє–утричі перевищує безперервний режим. Крім того,

LED не потребують тривалого прогріву: вони практично відразу виходять у робочий режим зі стабільним випромінюванням. [16]

Термічне управління: УФ-LED сильно випромінюють тепло через низький ККД (особливо UV-C <5%). Тому для надійної роботи потрібний радіатор і регульований драйвер струму. Перегрів прискорює деградацію, тому при експериментах з високими струмами слід слідкувати за температурою та застосовувати термічне керування (наприклад, подача максимального струму – імпульсами). [26, 31]

Модуляція та синхронізація: Однією з переваг є можливість електричної модуляції (вмикання/вимикання в режимі Імпульсу). Це дозволяє реалізувати методи часової роздільної флуориметрії (тобто спостерігати відгук проби з запізненням відносно імпульсу LED) або підвищувати чутливість при слабких сигналах. Для калібрування вимірювань у імпульсному режимі треба забезпечити стабільне усереднення сигналу. [23, 24]. Вихід UV-LED легко передавати через оптоволокно за допомогою оптичних лінз або коннекторів. OLED-детектори широко використовують оптичні волокна для підведення світла до потоку аналізу. Для УФ це можливо за умови використання UV-прозорого волокна (кварцове) з малим загасанням. Перевага волоконних з'єднань – віддалене розташування джерела від проби, зниження впливу тепла та УФ-випромінювання на навколишні прилади. [25, 50]

Переваги UV-LED:

1. Компактність і портативність: LED-джерела мініатюрні та легкі, що дозволяє створювати портативні УФ-спектрометри.
2. Швидкий запуск: немає затримки на прогрів, що прискорює виміри.
3. Низька енергоспоживаність: потребують постійного струму низької напруги (10–20 В), на відміну від десятків кВ для D_2-лампи.
4. Тривалий ресурс: десятки тисяч годин роботи, що знижує витрати на заміну джерел.

5. Висока селективність по λ: вузька смуга діапазону дозволяє спеціалізовані вимірювання (наприклад, лише 280 nm для певної домішки).
6. Легкість модуляції: вмикаються швидко для імпульсних методів.

Недоліки UV-LED:

1. Обмежена потужність: хоча вона зростає, поточні LED дають менше випромінювання, ніж лампи, тому для сильно поглинаючих зразків може знадобитися використання коротких кювет або збільшення інтеграції.
2. Обмежена спектральність: кожен LED випромінює лише у вузькому діапазоні, тому для аналізу широкого діапазону довжин хвиль потрібні декілька LED або інтегровані масиви (мульти-LED системи).
3. Теплові вимоги: потужні UV-LED генерують значне тепло, тому корпус приладу повинен забезпечувати ефективне охолодження.
4. Складність калібрування: через нестабільність спектру в часі і залежність від температури кожен LED може потребувати окремої перевірки перед виміром. [48, 49]

Порівняння з традиційними джерелами. У таблиці наведено ключові відмінності:

Параметр	**Дейтерієва/ртутна лампа**	**УФ-LED**
Діапазон λ	безперервний 190–400 нм	Дискретні піки (напр. 275, 365 нм)
Оптична потужність	десятки–сотні мВт (за 1 см²)	десятки–сотні мВт (залежить від LED)
Стабільність	висока (дрейф <0.5% за годину)	помірна (дрейф декілька % за сотні годин)
Ресурс (живучість)	~2000 год (при критерії 50% потужності)	~20 000–50 000 год
Вартість	висока (джерело + блок розпалу)	відносно низька (LED + простий драйвер)
Ширина смуги (FWHM)	~2 нм (за щілиною спектрометра)	~10–40 нм

Параметр	Дейтерієва/ртутна лампа	УФ-LED
Час прогріву	~5–10 хв (для стабільності)	миттєве (вимір відразу після включення)
Габарити	великі (скляна лампа, блок)	дуже компактні

Тип LED	Довжина хвилі (нм)	Потужність (мВт)	Корпус/охолодження	Застосування
UVA LED	~365–405	~600–1000	SMD з радіатором	Загальна УФ-аналітика
UVB LED	~280–315	~30–100	SMD	Спеціалізований аналіз
UVC LED	~250–280	~10–100	SMD (з охолодженням)	Дезінфекція, детектори



Позначення та маркування:

- На зображенні нанесені червоні стрілки з підписами:
  - **“1: 395 NM”** — позначає ультрафіолетовий світлодіод з довжиною хвилі 395 нм.
  - **“2: 365 NM”** — інший УФ-світлодіод із коротшою довжиною хвилі (365 нм), який зазвичай дає більш “глибоке” ультрафіолетове випромінювання.
  - **“3: A Fuse”** — вказує на запобіжник (елемент захисту електричного кола).

Текст під зображенням пояснює функцію:

- Запобіжник (A Fuse) служить для захисту інших світлодіодів у схемі.

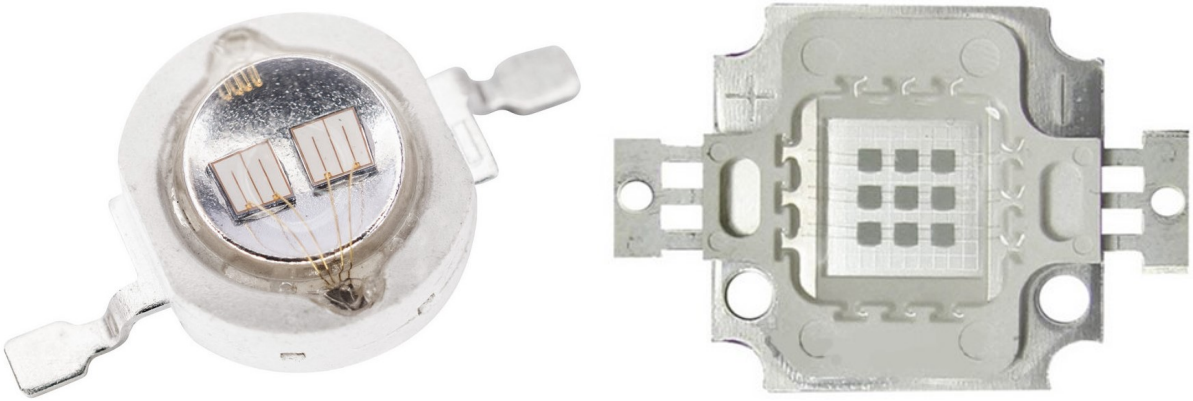
- Якщо один із світлодіодів виходить з ладу, запобіжник перериває або контролює струм таким чином, щоб інші світлодіоди продовжували працювати нормально.

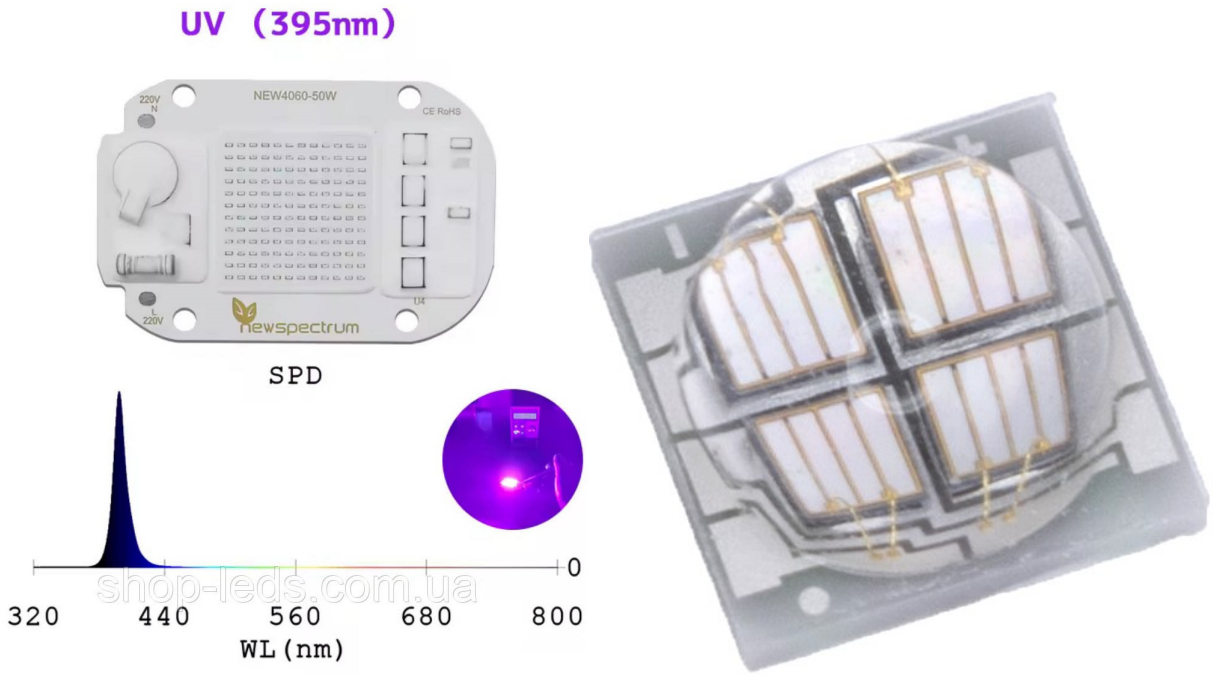
Технічна інтерпретація:

- Це приклад багатохвильового УФ-джерела світла (365 нм і 395 нм).
- Такі комбінації часто використовують у:
  - ультрафіолетовій спектроскопії,
  - аналізі нафтопродуктів (для виявлення ароматичних сполук),
  - флуоресцентному контролі.

2.3 Особливості:

- Різні довжини хвиль дозволяють досліджувати різні типи речовин, оскільки вони по-різному поглинають або випромінюють світло.
- Наявність захисного елемента підвищує надійність пристрою. [29, 32]





Збір і зберігання проб

Для аналізу нафтопродуктів проби збирають у чисті скляні ємності з щільними кришками, аби уникнути випаровування летких компонентів. Зберігають їх у темряві при кімнатній температурі або у холодильнику при +4°C (за необхідності захисту від світла). Для газолінових і дистилятів використовують окремі ємності, щоб уникнути перехресного забруднення. Рекомендована об’ємна кількість проби – 50–100 мл.

Підготовка проб

Фільтрація: Перед аналізом пробу фільтрують через мембранний фільтр (0.45–0.22 μм) для видалення механічних домішок і емульсій.

Розведення: Використовується розчинник без УФ-абсорбції. Для УФ-аналізу підходять неполярні розчинники: циклогексан, n-гексан, ізооктан. Розчинник повинен забезпечувати повне розчинення проби. При високому поглинанні (A>1.5) зменшують концентрацію (розведення 1:10 і більше) або використовують коротку кювету (≤5 мм).

Екстракція ароматичних сполук (при потребі): Щоб виміряти низький вміст ароматичних сполук у насиченому фоні, застосовують селективні екстракції. Наприклад, кислотне оброблення: до проби додають

концентровану сірчану кислоту (1:1), витримують, потім виділяють органічний шар (сірчаний реагент поглинає алкени). Потім органічний шар екстрагують гексаном, виділяючи ароматичні компоненти. Також використовують силікагелеве очищення: гексанову екстракцію пропускають через силікагель (сильні сорбенти) для відділення ароматичних сполук.

Приклад (біла олива): Згідно ASTM D2269, білу оливу (25 мл) змішують з 25 мл гексану і 5 мл диметилсульфоксиду, інтенсивно струшують і відстоюють. Відокремлений гексановий екстракт збирають для УФ-аналізу [5, 14, 26]

3. Обладнання

Спектрофотометр: Подвійний UV-Vis з дейтерієвою лампою для УФ (190–400 нм) та вольфрамовою – для видимої області. Детектор – фотомножник (PMT) або фотодіод. Резольвінг – ширина смуги 1–2 нм (залежить від приладу)

Кювети: Кварцові кювети зі шляхом 10 мм для УФ (мінімум 3 мл). При дуже високому поглинанні використовують кювети 2–5 мм або спеціальні короткі. Кювети повинні бути чистими, без подряпин і містити однаковий рівень розчину.

Джерела випромінювання: Дейтерієва лампа (низькотискова) – спектр до ~190 нм. Для UV-LED: можуть використовувати UV-A (~365 нм) або UV-C (~254–280 нм). УФ-LED підключають до драйвера постійного струму, встановлюють перед кюветою (між LED та зразком). Якщо спектрофотометр

одноабсолютний (не сканер), забезпечують селективну установку LED для фіксованих довжин хвиль. Для стендової версії LED можна закріпити в боковій частині приладу з направленням на кювету.

Для передачі світла від LED до зразка можна використовувати кварцеве оптоволокно або лінзу-конденсор. Важливо, щоб при використанні LED геометрія потоку була відтворювана (однакове положення кювети). Температуру проби підтримують на рівні 20–25°C (наприклад, у зовнішній термостат 25°C) для уникнення змін розчинності компонентів. [17, 19]

Протокол вимірювання

Підготовка приладу: Увімкнути спектрофотометр, виставити необхідні параметри сканування (наприклад, 200–350 нм з кроком 1 нм). Налаштувати пропускну здатність (не менше 1–2 нм) і інтеграційний час (0.1–0.5 с на точку). Дочекатися стабілізації джерела (прибл. 5 хв для дейтерієвої лампи). Вставити в порожній відділ кювету з чистим розчинником (той самий, що і для зразків). Виміряти та занулити базову лінію (Background). Це видаляє фонове поглинання лампи і розчинника. Перенести пробу у кювету (звичайно 3–4 мл в кюветі 10 мм) і вставити у прилад. Запустити сканування (або вимір у вибраних λ). Зібрати спектр від 190 (або 200) до 350–400 нм. Повторити вимір тричі (з очищенням кювети) для статистики. Якщо використовується УФ-LED, зазвичай вимірюють фіксованими довжинами хвиль. Наприклад, ввімкнути LED 254 нм і виміряти поглинання, потім LED 365 нм для іншого класу. Обов’язково фіксувати струм і напругу LED, забезпечити охолодження (радіатор). Бланкування у LED-режимі здійснюють аналогічно (розчинник без зразка).

Контроль стабільності джерела: Через кожні 20–30 хв повторюють вимір стандартного розчину для перевірки зміни інтенсивності лампи/LED. Рекомендується фіксувати оптичну щільність стандарту на одну довжину хвилі протягом дня.

Безпека: УФ-випромінювання шкідливе для очей і шкіри. Навіть LED з довжиною хвилі у діапазоні UVA можуть завдати стресу сітківці при яскравому світлі, а UVB/UVC спричиняють опіки і загрожують рогівці ока. Рекомендується використовувати захисні окуляри з фільтрами для УФ (клас ANSI Z87.1 UV), рукавички та екранування робочої зони. Важливо дотримуватися норм ICNIRP: наприклад, гранична щільність потоку для UV-A (~350–370 нм) складає десятки мВт/м² за годину, а для UV-B/C – значно менша. Завжди слід уникати прямого зорового контакту з LED та застосовувати екранування або відбивачі. У промисловому середовищі доцільно встановлювати бленди та джойстер-контролери, які вимикають LED при відкритті камери. [42]

Калібрувальні криві. Готують серію еталонних розчинів відомої концентрації ароматичного маркеру (напр., бензол, нафталін) у тому ж розчиннику. Типово 5–7 точок в діапазоні відповідних концентрацій (напр. 0.1–10 мг/л). Вимірюють оптичну щільність при λ-мах даної сполуки. Побудова A(λ) vs c дає пряму лінію (лінійність $R^2 \geq 0.995$).

Точність і повторюваність: Для кожної точки калібрування роблять ≥3 паралельних виміри (RSD ≤ 5%). Для перевірки точності використовують метод стандарт-додавання: до зразка додають відомий об’єм стандартного розчину і дивляться відновлення аналіту (95–105%). Також при можливості виконують міжлабораторний контроль – обмінюються тестовими зразками між лабораторіями.

Контрольні зразки та журнали: Відповідно до SOP ведуть журнал вимірів (дата, оператор, номер зразка, концентрації, результати). В окремий журнал вносять калібрувальні дані (концентрації, A, R^2), результати зміри стандартів та бланків. В усіх записах вказують дату та прізвище виконуючого.

Обробка даних. Корекція базової лінії: Автоматична або ручна підгонка поліномом (або spline) низького порядку, щоб виключити дрейф основи

спектра і реверс-рефлексію. Це усуває фонові коливання від лампи або розчинника.

Згладжування і похідні. Для усунення шуму застосовують фільтр Савіцкі-Голея або фур'є-перетворення. Перша похідна спектра використовується у випадках, коли смуги накладені на фон – вона покращує роздільність піків. Друга похідна може використовуватись для виділення слабких піків за сильного фону.

Якщо в спектрі є наближені піки кількох сполук, їхня сумарна смуга може бути розділена методом найменших квадратів (Хемометрія: PCA (метод головних компонент) застосовується для класифікації типів проб за формою повного спектра. PLS-регресія моделює залежність концентрації від сукупності виміряних абсорбцій в декількох точках спектра. Це важливо, коли прямий піковий аналіз дає великі похибки через інтерференцію.

Інтерпретація спектрів і класи сполук. Бензол, толуол, ксилоли – інтенсивні смуги ~180–200 нм. Поліциклічні ароматичні сполуки: Нафталін, антрацен, фенантрен – смуги 250–300 нм. Кожне додаткове бензольне кільце зміщує максимуми до більших λ. Ненасичені алкени/нафтени: Слабкі відгуки у 200–230 нм; їх важко розрізнити на фоні ароматичних сполук.

Інші: Полярні домішки (сірковмісні гетероцикли) дають фони за суміжними зонами, що може вплинути на результати (похибка)

Труднощі та помилки

Змішування смуг: У суміші ароматичних сполук смуги накладаються, ускладнюючи вимір. Щоб мінімізувати, слід підбирати найбільш характерні піки або застосовувати метод похідних/хемометрії.

Домішки: Гетероатоми і додаткові групи збільшують фоновий шум. Щоб уникнути, використовують селективне очищення зразка та методи "стандарт-додавання". При сильному поглинанні нижче 210 нм в спектрометрі може з'явитися артефакт. Рекомендується контролювати лінійність (оптична щільність <2) та використовувати посилені бланки.

Інструментальні: Для ламп – зниження інтенсивності з часом. Для LED – нагрівання та спад яскравості з робочим часом. Необхідно регулярно перевіряти робочі показники і замінювати джерела після ресурсу (2–3 тис. год для ламп, 20–50 тис. год для LED).

Загальні: Вібрації, коливання температури, погане центрування кювет можуть впливати на результат. Контроль якості та регламентовані SOP допомагають мінімізувати ці фактори.

Контроль якості та документація. Ведеться журнал аналізів із зазначенням дати, номера проби, оператора, умов вимірювання та результатів. Для калібрувальних даних складається окремий протокол (значення концентрації та A). Всі процедури (SOP) мають бути описані, затверджені та вільно доступні персоналу. Перевірку точності проводять щонайменше раз на зміну блоків приладу та при зміні стандартів. Міжлабораторні тести підтверджують надійність.

У звіті проаналізовано капітальні (CAPEX) та експлуатаційні (OPEX) витрати для обладнання й реактивів, необхідних для УФ-спектроскопії нафтопродуктів в Україні. Подано кошториси для трьох сценаріїв: (A) базова лабораторія з бенчтоп UV-Vis спектрофотометром та дейтерієвою лампою, (B) портативна UV-LED система зі світлодіодним детектором і оптоволоконним підключенням, (C) розширена лабораторія (преміальний спектрофотометр з LED-масивом та автосамплером). Для кожного сценарію наведено повний перелік витрат (пристрої, аксесуари, реактиви, витратні матеріали, ПЗЗ, сервіс, доставка) і оцінено їхні ціни (грн чи USD/EUR на 2026 рік). Виконано аналіз джерел постачання (вітчизняні дистриб’ютори vs закордон), очікуваний термін експлуатації (наприклад, лампа D_2 ~2000 год, LED >20000 год), витрати на обслуговування і терміни поставки. У розрахунках враховано додаткові витрати (ПДВ/митні збори, доставку, гарантійне обслуговування). Для кожного типу обладнання чи реактиву зазначено приблизну вартість та джерело інформації. Наприклад, портфель

UV-Vis спектрофотометра бюджетного рівня (Biobase UV-1100) на українському ринку становить близько 2400 €, а моделі ULAB або OPTIZEN – від 60 000 до 170 000 грн (≈1700–4900 USD). UV-LED-модулі 365 нм типово коштують $500–600 (люміносні моделі 20–30 Вт), а UV-C LED (≈275 nm) можна придбати по $40–100 за штуку. Фотодетектори (PMT Hamamatsu) мають ціновий діапазон від ~$500 до $2500. Кварцові кювети 10 мм – близько 200–300 USD/шт. Оптоволоконні кабелі (100–300 USD/м), безперервні потоки (flow cell, кварцова) – $600–3200. Силовий блок лампи і драйвери LED – по $100–500 залежно від моделі. Спектральні розчинники (гексан, циклогексан) по $90–100 за 1 л, ізооктан (сертифікований) може сягати $160–930/L. Еталони: бензол ≥99% ($100/L), нафталін і стандартні суміші – від кількох десятків до сотень доларів. Інші реагенти (ДМСО, фільтри, силікагель) недорогі. ПЗЗ і обслуговування: декалібрування лампи – ~$500–1000 кожні ~2 роки, LED – заміна за 10+ років. У звіті наведені деталізовані таблиці: таблиця витрат обладнання, таблиця витрат на витратні матеріали, а також зведені бюджети по сценаріях (CAPEX та річний OPEX). Також включені графіки закупівельних процедур (мермейд-діаграма) і календарний план (Gantt). Наприкінці – рекомендації щодо закупівель (пріоритезація місцевих постачальників, сервісних контрактів) і стислий чекліст поінційного аналізу вартості та продуктивності (лампа vs LED).

3.2 Обладнання: характерні витрати

Спектрофотометри UV-Vis (бенчтоп): Ціни на сучасні моделі починаються від ≈60–80 тис. грн (~1700–2300 USD) за прості однопроменеві прилади (наприклад, ULAB 101 – 60 886 грн), та ≈100–170 тис. грн (3000–4800 USD) за подвійні (наприклад, ULAB 102UV – 121 772 грн, ULAB 108UV – 169 611 грн). Преміум-серії (Cary, Optizen) можуть сягати $8–12 тис. (300–400 тис. грн). Одна із пропозицій: Biobase UV-1100 (двохламповий, 200–1100 нм) – 2400 € (96 тис. грн). Типовий вітчизняний дистриб'ютор – ТОВ «Хімлаборреактив», «Свій Прилад», «Armator» та ін. Гарантія 1–2 роки,

ресурс лампи ≈2000 год. Сервіс – заміна джерел ($500–1000 за лампу), калібрування щорічно ($300).

Портативні LED-спектрометри: Можуть бути представлені невеликими підсистемами з оптоволокном та комп'ютером. Ціни сильно варіюють. Наприклад, комерційний портативний UV-спектрофотометр з OLED-екраном – 2–3 тис. дол. (Armator: 2400 € за модель Biobase). Цей сегмент найчастіше полягає зі світлодіодних модулів та фотодетектора. Окремі UV-LED модулі для 365 нм (20–30 Вт) на сайтах дистриб'юторів – ≈$500–600; UV-C LED (270–280 нм, 20–100 мВт) – $40–100. Фірмові системи типу Ocean Optics/HPMA – від $5–10 тис. Детектори у складі (Фемток etc.) – $200–1000.

Джерела світла: Дейтерієві лампи (~200–250 нм) – $350–2300 залежно від моделі. Ртутні лампи (Hg, 254 нм) – $100–300. LED-модулі: 365 нм 3W – ~$50–100; 10W – ~$300; 30W – ~$500; 275 nm UV-C LED – <$100. Очікуваний ресурс: лампа D_2 ≈2000 год (2–3 роки), LED >20 000 год (≈>10 років).

Детектори: PMT (Hamamatsu C9665 тощо) – 300–2500 USD. Фотодіоди – значно дешевші (~$10–$100), але з меншим динамічним діапазоном. Багато комерційних систем використовують кремнієві фотодіодні масиви (ціни від $1000).

Кювети та оптика

Кварцові кювети 10 мм (~3,5 мл) – близько $200–300 за штуку. Кювети з коротким ходом (2–5 мм) – $150–250. Полістиролові (PS) для видимого – від 500 грн (≈$15, місцеві дистриб'ютори). Оптоволоконні з'єднувачі (кварцеве волокно, SMA-конектори) – $100–300/м (наприклад, 400–600 грн/м в Україні). Flow-cell (кварцева проточна кювета): промислові моделі – дорогі: Agilent list ~$3177, менш відомі – ~$600.

Аксесуари

Блок живлення для LED (диммер, драйвер) – $50–200 залежно від потужності; радіатори (алюмінієві для LED) – $30–100; оптичні стійки/монтажі – $20–100.

Джерела та дистриб'ютори: Лампи і деталі можна купувати у Hamamatsu (Японія), Osram (Німеччина), Thorlabs (США); LED – Luminus (США), Nichia (Японія). Обладнання – офіційні дистриб'ютори (Shimadzu, PerkinElmer, Jasco) або локальні постачальники (Labomed, Adam, LabTech, Лабораторія Сервіс). У регіоні доступні також бюджетні бренди (Ulab, Biobase, AGILENT-стилі ламі). Типовий час постачання – 1–3 місяці для спецобладнання (доставка з-за кордону). ПДВ 20% і мита (~5%) додаються при імпорті (за корисціями, вартості понад 1000 USD).

Витратні матеріали та реагенти

Органічні розчинники. Spectral-grade n-гексан, циклогексан, ізооктан – по $90–100/л. Сертифікований ізооктан (суміш для октанового числа) – $160–930/л. Реактиви: Фільтрувальні мембрани (PVDF/PES 0.22–0.45 μm, 47–50 мм) – $0.5–1/шт. Силікагель (1–5 кг) – ~$30–80/кг.

Стандарти: Бензол ≥99% (ACS) – ≈$100/L. Натрію нітрат, нітрит, нафталін ≥99% – ~ $50–100/кг. Готові стандартні розчини аренів (Sigma CRM) – ~$25/флакон (1 мг/мл). Для валідації: сертифіковані суміші ароматичних вуглеводнів (Agilent, Dr. Ehrenstorfer) – сотні доларів за набір.

Інше: – лабораторні окуляри ~ $10–20; рукавички (100 шт) ~ $10–20; маски $5. Витратні кювети (прості PS 10 мм, 100 шт) – 600–800 грн ($20).

Розрахунки бюджетів

LED-спектрометр (портативний, включно з джерелом і датчиком) оцінено в $3000–$5000 (≈110–180 тис. грн). Оптоволоконна система та flow-cell – додатково $1000 (36 тис. грн). CAPEX ≈150–220 тис. грн. OPEX: LED-

модулі (~$500 раз на 10 років), реактиви (2 тис. грн), мінімальний сервіс ($100) – Annual OPEX ≈ 10–15 тис. грн.

Висококласний UV-Vis (Optizen/QX чи Cary, дво- або трьохпроменевий), LED-LED масив (multi-wavelength), автоінжектор, термостатичні комірки, а також GC-MS (для порівняння складу). CAPEX: спектрофотометр ~$10–12k ($360–430 тис. грн); LED-блоки (кілька по $500) + автоSampler ($3k), GC-MS ($50–100k; 1.8–3.6 млн грн). Загалом понад 2 млн грн. OPEX: значні через обслуговування GC-MS та регламентний сервіс (прибл. 100–200 тис. грн/рік), витратні при GC (газ, стандарти), плюс $1000 на 2 роки на лампи.

Категорія	**Приклад**	**Ціна (грн)**	**Ціна (USD)**	**Термін (років)**	**Постачальник**
UV-Vis спектрофотометр	Ulab 101	60 886	~1,700	5-10	Хімлаборреактив (дистр.)
UV-Vis (з UV лампою)	Ulab 102UV	121 772	~3,400	5-10	Хімлаборреактив
Більш потужний UV-Vis	Optizen Alpha	400 108	~11,000	10+	HLR (дистр.)
LED-спектрофотометр	(портативний)	100 000-140 000	3000–5000	5-10	
LED-модуль 365nm 20W	Luminus CBM-120	~14 200	~327	10+	Mouser, Future Elec
LED-модуль 275nm (UVC)	Luminus XFM-5050-UV	~2 000 (44.85$)	~45	10+	Future Elec
Детектор PMT	Hamamatsu C10709 + PSU	66 300 (1450$)	1450	5+	Edmund Optics, Hamamatsu
Кварцова кювета 10 мм	Shimadzu Standard	10 800 (225$)	225	10+	Shimadzu, local lab supply
Кварцова кювета 5 мм	(Shimadzu Macro Cell)	6000–8000	150–200	10+	Thermo Fisher, Shimadzu
Оптоволоконний кабель	Silica 600 μm, 2 м	~10 000	250	10+	Thorlabs, Avantes
Flow-cell (кварцова)	Agilent Cary 50/UV-Vis Flowcell	120 000–320 000	3200	5+	Agilent
Термостат комірки	(Fisher)	20 000–40 000	600–1200	5+	Fisher, Huber

Співвідношення витрат лампа vs LED (TCO за 5 років)

Дейтерієва лампа D_2: ціна ≈$500 (18 000 грн), ресурс ~2000 год (≈2 роки при щоденному 8-годинному використанні). За 5 років ~2 заміни = $1000. UV-LED: модуль 365 нм 20 Вт – $527 (≈19 000 грн), ресурс >20000 год (>10 років), практично одна покупка за 5 років.

Рекомендації з закупівель

Пріоритезація постачальників: Віддавати перевагу офіційним дистриб'юторам (Shimadzu, PerkinElmer, LabTech, AIP тощо) або затвердженим локальним сервісам (ТОВ "Хімлаборреактив", "Свій Прилад", "Armator"). Це забезпечить гарантію, навчання та сервіс.

Гарантія і сервіс: Узгодити мінімум 2 роки гарантії на обладнання, а також наявність сервісного контракту (оновлення ламп, калібрування). Для імпортних замовлень слід також враховувати строки доставки (1–3 міс.), вартість доставки, митних платежів (≈10–15% вартості), та можливі курсові ризики.

Локалізація: Деякі компоненти (розчинники, витратні матеріали,) краще замовляти у вітчизняних представників. Це скорочує витрати на доставку і час очікування.

Навчання: За можливості, включити у договір навчання оператора і сервісного інженера роботи з приладом (особливо для складних систем чи оснащення LED-систем).

Постійний контроль: Вести журнали обслуговування (коли змінена лампа, калібрування), звіти з валідації та журнал зразків. Це допоможе планувати витрати (наприклад, заміну лампи) заздалегідь.

ВИСНОВКИ

1. У ході опрацювання теми встановлено, що ультрафіолетова спектроскопія є одним із важливих методів дослідження нафтопродуктів, оскільки вона дозволяє виявляти наявність ароматичних, ненасичених і деяких гетероатомних сполук, які найбільше впливають на спектральні характеристики зразків. Саме ці компоненти формують основне поглинання в УФ-діапазоні та є інформативними для якісного й кількісного аналізу.
2. Показано, що склад нафтопродуктів є багатокомпонентним і змінюється залежно від походження сировини, способу переробки та умов зберігання. Найбільшу частку зазвичай становлять аліфатичні та нафтенові вуглеводні, тоді як ароматичні сполуки, хоча їх вміст може бути меншим,

мають вирішальне значення для УФ-спектроскопічного контролю через високу здатність до поглинання ультрафіолетового випромінювання.

3. Встановлено, що хімічні реакції нафтопродуктів, насамперед окиснення, полімеризація, термічні перетворення та утворення смолисто-асфальтенових речовин, суттєво впливають на якість палива, його стабільність і спектральні властивості. Це пояснює необхідність регулярного аналітичного контролю під час виробництва, транспортування та зберігання.
4. Окремо підкреслено, що розвиток сучасних джерел ультрафіолетового випромінювання, зокрема УФ-світлодіодів, розширює можливості спектроскопічного аналізу. Порівняно з традиційними ламповими джерелами, УФ-LED мають менші габарити, вищу енергоефективність, триваліший ресурс роботи та кращу придатність для портативних аналітичних систем.
5. Аналіз літературних джерел показав, що для нафтопродуктів найчастіше застосовують спектроскопічні методики, які базуються на реєстрації поглинання або флуоресценції в діапазоні, чутливому до ароматичних фрагментів та продуктів окиснення. Це робить УФ-спектроскопію доцільною для контролю якості, виявлення домішок, оцінки ступеня старіння та порівняння складу різних зразків.
6. Отже, ультрафіолетова спектроскопія є ефективним, швидким і відносно доступним методом аналізу нафтопродуктів. Її практична цінність полягає в можливості оперативно оцінювати хімічний склад, виявляти зміни в структурі компонентів і підвищувати точність контролю якості паливно-мастильних матеріалів.

Список використаної наукової літератури.

1. Abbas, O., et al. (2012). *Spectroscopic Analysis of Petroleum Products*.
2. Ancheyta, J. (2011). *Modelado y Simulación de Procesos de Refinación*.
3. Andersen, S. I., et al. (2012). *Asphaltene Stability*. Energy & Fuels.
4. API Technical Report (2016). *Oil Characterization Methods*.
5. ASTM D2008. *Standard Test Method for Aromatics in Petroleum Products*.
6. ASTM D7066-04. *Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbons by UV Spectroscopy*.
7. Banda, E. E., et al. (2016). *Crude Oil UV Spectroscopy and Light Scattering*. https://www.researchgate.net/publication/303745588_Crude_oil_UV_spectroscopy_and_light_scattering_characterization?utm_source=chatgpt.com

8. Banda-Cruz, E. E. (2016). *UV Spectroscopy and Light Scattering*. https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10916466.2016.1161646?utm_source=chatgpt.com
9. Banda-Cruz, E. E. (2020). *Derivative UV Spectroscopy of Asphaltenes*. https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10916466.2020.1776730?utm_source=chatgpt.com
10. Banda-Cruz, E. E., et al. (2017). *Characterization of Crude Oils by UV Spectroscopy*. https://www.intechopen.com/chapters/56405?utm_source=chatgpt.com
11. Banda-Cruz, E. E., et al. (2021). *Derivative UV-Vis Spectroscopy of Crude Oil and Asphaltene Solutions*.
12. Bastow, T., et al. (1997). *Ultraviolet Spectroscopy for Oil-in-Water Analysis*.
13. Baszanowska, E., & Otremba, Z. (2016). *Fluorometry for Petroleum Detection*.
14. https://link.springer.com/article/10.1186/s41476-016-0018-4?utm_source=chatgpt.comBills, M. V., et al. (2020). *Handheld UV Fluorescence Spectrophotometer*. https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32364941/?utm_source=chatgpt.com
15. Borges, B., et al. (2014). *Caracterización de asfaltenos*. http://ve.scielo.org
16. Bhattarai, T., Ebong, A., & Raja, M. Y. A. (2024). *A Review of Light-Emitting Diodes and Ultraviolet Light-Emitting Diodes and Their Applications*. Photonics.
    MDPI Photonics review
17. Cataldo, F., et al. (2012). *Infrared Spectroscopy of Petroleum Fractions*.
18. Cooper, J. B. (1999). *Raman Spectroscopy in Petroleum Industry*.
19. Fernández, C., et al. (2009). *Biodegradación de suelos contaminados con petróleo*.
20. Gary, J. H., & Handwerk, G. E. (2007). *Petroleum Refining: Technology and Economics*.
21. Hollas, J. M. (2004). *Modern Spectroscopy*. Wiley.
22. Kilpatrick, P. K. (2012). *Asphaltene Aggregation in Petroleum Systems*. Energy & Fuels.
23. Kneissl, M., Seong, T.-Y., Han, J., & Amano, H. (2019). *The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies*. Nature

Photonics.

Nature Photonics review

24. Li, J., Gao, N., Cai, D., et al. (2021). *Multiple fields manipulation on nitride material structures in ultraviolet light-emitting diodes*. Light: Science & Applications.

Nature article on UV LEDs

25. Liu, D., Cho, S. J., Park, J., et al. (2017). *229 nm UV LEDs using p-type silicon for increased hole injection*. ArXiv 229 nm UV LED paper

26. López, D. (2013). *Espectroscopía UV-Vis aplicada al petróleo*.

27. Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2008). *Petroleomics*. PNAS.

28. Martínez, M. (2015). *Análisis espectroscópico de hidrocarburos*.

29. Milner, P., Zubialevich, V. Z., Singh, S. M., et al. (2025). *Temperature-dependent investigation of polarisation doping in 330 nm ultraviolet light-emitting diodes*.

ArXiv polarization doping paper

30. Morgan, T. J., et al. (2014). *Limitations of UV-Fluorescence in Hydrocarbon Detection*. https://pure.kfupm.edu.sa/en/publications/on-the-limitations-of-uv-fluorescence-spectroscopy-in-the-detecti?utm_source=chatgpt.com

31. Mullins, O. C. (2010). *The Asphaltenes*. Springer.

32. Nicolau, T., Gomes Filho, N., Padrão, J., & Zille, A. (2022). *A Comprehensive Analysis of the UVC LEDs' Applications and Decontamination Capability*. Materials. MDPI UVC LED analysis

33. Páramo, U. (2016). *Aplicaciones de espectroscopía en petroquímica*.

34. Quintero, K., et al. (2014). *Caracterización de crudos por espectroscopía IR*. http://ve.scielo.org

35. Radke, M. (1987). *Advances in Petroleum Geochemistry*.

36. Ramírez, J. (2012). *Caracterización de hidrocarburos aromáticos*.

37. Rivera, J. L. (2017). *Estudio espectral de crudos pesados*.

38. Ryder, A. G. (2002). *Fluorescence Analysis of Crude Oils*. https://journals.sagepub.com/doi/10.1366/0003702021954287?utm_source=chatgpt.com

39. Sarlak, M., et al. (2024). *UV–Vis Spectroscopy in Oil-Water Systems*. https://link.springer.com/article/10.1007/s11242-024-02140-6?utm_source=chatgpt.com
40. Shoute, L. C. T., et al. (2002). *UV Raman Spectroscopy of Petroleum Products*.
41. Skoog, D. A., et al. (2014). *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage.
42. Song, K., Mohseni, M., & Taghipour, F. (2016). *Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review*. Water Research. ScienceDirect UV-LED review
43. Speight, J. G. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press.
44. Speight, J. G. (2016). *Handbook of Petroleum Analysis*. Wiley.
45. Speight, J. G. (traducción). *Química del petróleo*.
46. Steglich, M., et al. (2010). *Electronic Spectroscopy of PAHs*.
47. Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer.
48. Yeh, N., & Chung, J.-P. (2015). *Light-emitting diodes' light qualities and their corresponding scientific applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. ScienceDirect LED applications review
49. Zhang, Y., Allerman, A., Krishnamoorthy, S., et al. (2015). *Enhanced Light Extraction in Tunnel Junction Enabled Top Emitting UV LEDs*. ArXiv light extraction study
50. Zhang, Y., Krishnamoorthy, S., Akyol, F., et al. (2017). *Tunnel-injected sub-260 nm ultraviolet light emitting diodes*. ArXiv UV LED study