

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ: 8. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МЕТОДА ПРОБОПОДГОТОВКИ

К.Г. Панкратова, к.х.н., В.И. Щелоков, к.х.н., Г.А. Ступакова, к.б.н., ВНИИА, А.В. Стрепетова, ОАО «Мосинжпроект»

Показано, что различные методы подготовки проб к анализу (растирание почвы вручную, растирание в ручной ступке и размол в мельнице) могут применяться для градуировки БИК-анализатора при определении содержания нефтепродуктов в почве. Для проб, содержащих низколетучие нефтепродукты, должны использоваться специальные шаровые мельницы, пригодные для низкотемпературного измельчения в герметических рабочих камерах (криомельницы).

Ключевые слова: нефтепродукты, БИК-спектроскопия, загрязнение почв, биоразложение.

Настоящая работа является продолжением исследований по применению диффузной отражательной спектроскопии в ближней ИК-области для оценки загрязнения почв нефтепродуктами, проводимых в ВНИИА [1–7].

Цель исследования оценить влияние метода подготовки проб на определение степени загрязнения почв нефтепродуктами методом БИК-спектроскопии.

В связи с летучестью отдельных компонентов нефтепродуктов и их возможным биоразложением, обычные методики предварительной подготовки проб для агрохимических анализов, включающие высушивание почвы до воздушно-сухого состояния, часто при повышенной температуре, и размол ее в мельнице с негерметичной рабочей камерой, могут оказаться неприменимыми для почвы, загрязненной нефтепродуктами. С другой стороны, анализ влажных проб также представляет определенные трудности, связанные с влиянием воды на спектральные свойства почв. Степень измельчения анализируемых проб также оказывает существенное влияние на результаты анализа методом БИК-спектроскопии.

Методика. Исследования проводили на массивах проб дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы со средним содержанием гумуса 1,9%, отобранных в Москве на экспериментальном поле ТСХА. Отбор проб почв проводили в соответствии с ГОСТом 17.4.4.02-84. Почва была высушена до воздушно-сухого состояния, остаточная (гигроскопическая) влажность составила 0,9%.

Использовали три метода подготовки почвы: растирание вручную, растирание в ручной ступке, размол в мельнице.

В первом случае почву рассыпали на полиэтиленовой пленке и крупные куски разминали пестиком. Затем отбирали посторонние включения (корни, камни, стекло и др.), и почву растирали руками или пестиком и просеивали сквозь сито с размером отверстий 2 мм. Во втором случае после отбора посторонних включений почву растирали в ступке и просеивали сквозь сито с отверстиями 2 мм. В третьем случае почву измельчали в почвенной мельнице, снабженной ситом с размером отверстий 2 мм. В качестве нефтепродукта использовали моторное масло М-10Г2К по ГОСТу 8581-78.

Для оценки влияния метода подготовки проб на точность измерения содержания нефтепродукта в почве были подготовлены три массива проб, загрязненных нефтепродуктом, с использованием различных методов пробоподготовки: ручное измельчение, растирание в ступке и измельчение в почвенной мельнице.

Для определения содержания нефтепродуктов были рассчитаны уравнения регрессии, которые использовали для измерения содержания нефтепродукта в независимых пробах почвы, подготовленных соответствующим методом, но включенных в градуировочный массив. Данные

статистической обработки результатов измерений приведены в таблице 1. В ней указаны стандартное отклонение полученных значений от линии регрессии, систематический сдвиг (среднее арифметическое отклонение от линии регрессии), исправленное стандартное отклонение (рассчитанное после введения корректировки уравнения на величину систематического сдвига), число проб почвы, использованных для проверки уравнения и коэффициент корреляции.

1. Результаты статистической обработки результатов измерений независимых проб

Метод подготовки проб почвы	Отклонение			Число проб
	стандартное	систематическое	исправленное стандартное	
Вручную	0,04	0	0,04	28
В ступке	0,05	-0,01	0,05	10
В мельнице	0,03	0,01	0,03	10

Примечание. Коэффициент корреляции равен 0,999

Результаты и их обсуждение. Полученные результаты показали, что любой из исследованных методов подготовки проб теоретически может применяться для градуировки ИК-анализатора при определении содержания нефтепродуктов в почве. Однако следует иметь в виду, что при загрязнении почвы летучими углеводородами измельчение в открытой мельнице может привести к их потерям. Поэтому измельчение в мельнице можно использовать для подготовки проб только при отсутствии легколетучих нефтепродуктов в пробах. Если измельчение в мельнице требуется для гомогенизации почвы, необходимо использовать специальные шаровые мельницы, пригодные для низкотемпературного измельчения в герметических рабочих камерах.

Далее были проведены исследования точности определения содержания нефтепродукта в почве в случае использования различных методов пробоподготовки при градуировке прибора и последующем анализе неизвестных проб.

Результаты статистической обработки полученных данных приведены в таблице 2. Для каждого массива проб приведены: стандартное отклонение полученных результатов от истинного содержания нефтепродукта в почве (S); величина систематического сдвига (систематической ошибки) результатов (sd) и стандартное отклонение, рассчитанное после введения поправки на систематический сдвиг (Sd); уравнение, рассчитывающее содержание нефтепродукта с поправкой на сдвиг и поворот уравнения регрессии ($H_{ик,исп}$) и стандартное отклонение после введения поправки (Sc); число проб в анализируемом массиве.

Результаты показали, что при анализе проб почвы, подготовленных с использованием иного метода, чем при проведении градуировки прибора, стандартные отклонения полученных величин от истинных значений колебались от 0,1 до 2%, систематическая погрешность изменялась от -1,84 до +1,68%. Наибольшие различия наблюдались при сравнении проб, размолотых в мельнице, с растертыми вручную или в ступке. На рисунке в качестве примера приведены результаты анализа проб, растертых вручную (А) и размолотых в мельнице (Б), по градуировке, проведенной по пробам, растертым в ступке.

Введение поправки на систематическую погрешность уменьшало стандартное отклонение до 0,05–1,12%. Таким образом, введение этой поправки не всегда существенно снижает погрешность определения содержания нефтепродукта в почве. Однако после введения поправки на сдвиг и поворот линии регрессии отклонения исправленных величин от истинных значений уменьшаются существенно: стандартное отклонение снижается до 0,05–0,31%.

2. Данные статистической обработки результатов измерений при использовании различных методов подготовки проб для градуировки и последующего анализа

Подготовка проб	Стандартное отклонение (S), %	Поправка на сдвиг		Поправка на сдвиг и поворот	
		сист. сдвиг (ds), %	испр. станд. откл. (Sd), %	поправочное уравнение	испр. станд. откл. (Sc), %
Градуировка на пробах почв, растертых вручную					
В ступке	0,11	-0,05	0,10	$N_{\text{ик. исп}} = 1,11N_{\text{ик}} - 0,11$	0,06
В мельнице	0,59	0,26	0,59	$N_{\text{ик. исп}} = 0,59N_{\text{ик}} + 0,47$	0,06
Градуировка на пробах почв, растертых в ступке					
Вручную	0,09	0,03	0,08	$N_{\text{ик. исп}} = 0,96N_{\text{ик}} + 0,02$	0,07
В мельнице	2,02	1,68	1,12	$N_{\text{ик. исп}} = 0,43N_{\text{ик}} + 0,15$	0,05
Градуировка на пробах почв, размолотых в мельнице					
В ступке	1,64	-1,56	0,51	$N_{\text{ик. исп}} = 2,45N_{\text{ик}} + 1,71$	0,31

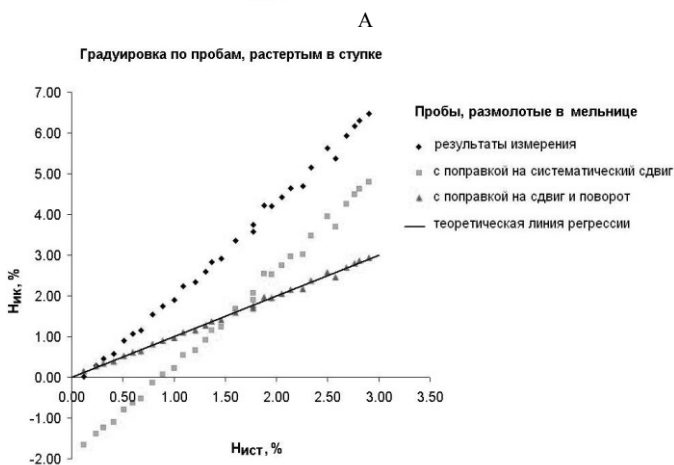
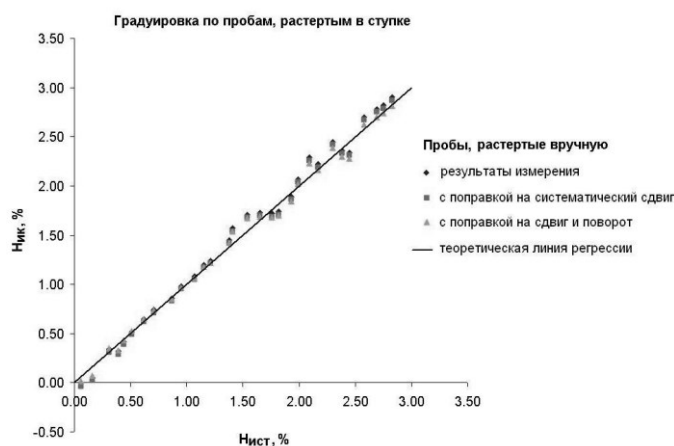


Рис. Результаты анализа проб, растертых вручную (А) и размолотых в мельнице (Б), по градуировке, проведенной по пробам, растертым в ступке

Литература

- Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 1. Основные предпосылки использования БИК-спектроскопии для оценки загрязнения почв // Плодородие. – 2012. – №2. – С.49-50.

Вручную	1,89	-1,84	0,43	$N_{\text{ик.исп}} = 2,03N_{\text{ик}} + 2,21$	0,19
---------	------	-------	------	--	------

Примечание. Число проб – 30.

Таким образом даже при использовании различных методов пробоподготовки при градуировке ИК-анализатора и последующем анализе неизвестных проб, введение поправки на сдвиг и поворот линии регрессии позволяет уменьшить погрешность определения содержания нефтепродукта в почве до величин, сравнимых с теми, которые достигаются при использовании единого метода подготовки проб с близкими уровнями влажности.

С учетом полученных результатов, разработаны рекомендации по подготовке проб почвы для анализа загрязнения нефтепродуктами методом БИК-спектроскопии.

Рекомендуемая процедура подготовки проб почвы для анализа на содержание нефтепродуктов включает следующие основные операции:

высушивание почвы до воздушно-сухого состояния (на воздухе или в сушильном шкафу для проб, не содержащих легколетучие нефтепродукты, и в эксикаторе над осушителем для проб, содержащих легколетучие нефтепродукты);

удаление посторонних включений;

измельчение ручное в ступке или в лабораторной мельнице для проб, не содержащих легколетучие нефтепродукты или в криомельнице для проб, содержащих легколетучие нефтепродукты);

выделение навески для анализа.

- Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 2. Оценка влияния влажности почвы // Плодородие. – 2012. – №3. – С. 42-43.
- Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 3. Оценка влияния гранулометрического состава почв // Плодородие. – 2012. №4 С. 53-54.
- Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 4. Оценка влияния агрохимических свойств почв // Плодородие. – 2012. – №5. – С. 43-45.
- Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 5. Оценка влияния типовых различий между почвами // Плодородие. – 2012. – №5. – С. 41-42.
- Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 6. Влияние содержания гумуса в почвах // Плодородие. – 2013. – №1. – С. 36-37.
- Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 7. Возможность определения индивидуальных нефтепродуктов при их совместном присутствии в почве // Плодородие. – 2013. – №2. – С. 47-48.
- ГОСТ 17.4.4.02-84 "Охрана природы. Почва. Методы отбора и подготовки проб почвы для химического, бактериологического и гельминтологического анализа".

DETERMINATION OF OIL PRODUCTS IN THE SOIL BY NIR SPECTROSCOPY: 8. ASSESSMENT OF THE EFFECT OF SOIL PREPARATION

K.G. Pankratova¹, V.I. Shchelokov¹, G.A. Stupakova¹, A.V. Strepetova²

¹Pryanishnikov Research Institute of Agricultural Chemistry, Russian Academy of Agricultural Sciences, ul. Pryanishnikova 31a, Moscow, 127550 Russia E-mail: kgpan@yandex.ru

²OAO Mosinzhproekt, Sverchkov per. 4/1, Moscow, 101990 Russia

It was shown that the NIR analyzer could be calibrated for the determination of oil products in the soil using soil samples prepared by manual trituration, grinding in a hand mortar, or milled in a mill. Special ball mills (cryomills) should be used for milling soil samples containing volatile oil products. Recommendations were developed for sample preparation to the determination of oil products.

Keywords: soil contamination, oil products, NIR spectroscopy, sample preparation.