ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ:

1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

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

Описаны принципы диффузной отражательной спектроскопии в ближней инфракрасной области спектра и перспективы использования этого метода для оценки загрязнения почв нефтепродуктами.

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

В последние годы проблема нефтяных загрязнений становится все более актуальной. Большинство земель в России в разной мере загрязнены нефтепродуктами.

Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами приводит к многочисленным отрицательным последствиям:

нарушается экологическое равновесие в почвенной системе;

происходит изменение морфологических, физико-химических и химических характеристик почвенных горизонтов;

изменяются водно-физические свойства почв;

нарушается соотношение между отдельными фракциями органического вещества почвы, в частности между липидной и гумусовой составляющими;

создается опасность вымывания нефтепродуктов из почвы и вторичного загрязнения грунтовых и поверхностных вод [1].

Проведение ремедиационных мероприятий и выбор оптимального метода ремедиации требуют предварительной оценки уровня загрязнения.

Наиболее сложным является определение концентрации нефтяного загрязнения, хотя разработано большое количество методик и приборов для экологического мониторинга нефтепродуктов [2].

Основные методы количественного химического анализа, применяемые в настоящее время для определения нефтепродуктов в почвах в лабораториях АПК, – гравиметрический [3], ИК-спектроскопический [4] и флуориметрический [5]. Общими принципами этих методов являются извлечение суммы неполярных и малополярных углеводородов из образца органическим растворителем и определение их концентрации в экстракте после очистки его от примесей на хроматографической колонке, одним из указанных методов.

В ВНИИА проводят исследования по применению диффузной отражательной спектроскопии в ближней ИК-области для оценки загрязнения почв нефтепродуктами. Основные отличия этого метода – отсутствие стадии экстракции и очистки экстракта от полярных соединений, поскольку проводят измерения света, отраженного от поверхности твердой пробы (а не прошедшего через экстракт), подготовка которой сводится к очистке от посторонних включений и измельчению.

Метод диффузной отражательной спектроскопии в ближней инфракрасной области спектра находит все большее применение для оценки показателей качества пищевых, сельскохозяйственных и других продуктов и материалов.

Ближняя инфракрасная (БИК) область спектра (от 800 до 2500 нм, или 12800 и 4000 см$^{-1}$) содержит менее интенсивные (обычно в 10–100 раз) и более широкие полосы, чем в других спектральных областях. Отнесение пиков к индивидуальным вибрациям, как правило, невозможно. Несмотря на это, именно БИК-спектроскопия в ближней области нашла широкое количественное применение, благодаря электронной обработке данных.

Современные БИК-анализаторы, работающие под управлением встроенных процессоров или подключаемых компьютеров, обеспечивают исключительную простоту выполнения анализов. Процесс пробоподготовки (если он есть) сводится к измельчению пробы. Основное требование – стандартизация процесса измельчения пробы для обеспечения одинакового распределения частиц по размерам при градуировке и аналитических измерениях. Измельченную (или зернистую) пробу помещают в кювету прибора, измерение длится 1–2 мин, в зависимости от используемой модели БИК-анализатора.

Преимущества, связанные с минимальной подготовкой образца, неразрушаемостью пробы, быстротой и точностью анализа в сочетании с исключением токсичных химических реагентов и проблем удаления отходов, делают БИК-спектроскопию притягательной альтернативой традиционным химическим аналитическим методам.

Приборы, основанные на методе БИК-спектроскопии (БИК-анализаторы), различаются: по используемой технологии (работающие в режиме пропускания и диффузного отражения, сканирующие и фильтровые и т.д.), области применения (анализируемые продукты и компоненты), способу использования (лабораторные, поточные, переносные), требованиям к подготовке пробы (необходимость размола исследуемого материала, ограничения по размеру частиц, по влажности анализируемого материала, объему пробы и др.).

Однако за внешней простотой приборов и ее применения скрывается исключительная сложность процессов измерений и обработки их результатов. БИК-спектроскопия – вторичный метод, требующий градуировки приборов по базовому (стандартному) методу анализа и использования мультивариантных математических (хемометрических) способов обработки данных.

В связи с трудностью отнесения полос к определенным функциональным группам, существенную роль приобретает статистическая обработка данных. Методы обработки спектральной информации и градуировки БИК-анализаторов достаточно сложны и трудоемки. Поскольку перекрывание обертонов различных порядков приводит к тому, что любая информация представлена в спектре неоднократно, для расчетов используют не только пики, но и любые значимые изменения в спектрах. Выбор оптимального набора аналитических длин волн и метода математической обработки оптических данных зависит от конкретного вида продукции и измеряемых показателей и представляет собой довольно сложную методическую задачу.

Градуировочное уравнение БИК-анализатора имеет вид:

$$[H] = \sum_{i=1}^{n} K_i C_i + K_0 ,$$

где $[H]$ – содержание нефтепродукта в почве, %, K_i,K_0– градуировочные коэффициенты; C_i – значение оптического сигнала, измеренное на длине волны λ_i; n – число аналитических длин волн.

Градуировочные уравнения рассчитывали с использованием следующих спектральные сигналов:

This document was created using SOLID CONVERTER PDF To remove this message, purchase the product at www.SolidDocuments.com

(а) $C_i = D_i = log\ 1/R_i$ (где R_i – относительный коэффициент отражения) – оптическая плотность, измененная на длине волны λ_i,

(б) $C_i = dD_i = d(log\ 1/R_i)$ – первая производная оптической плотности, измененная на длине волны λ_i,

(в) $C_i = d^2D_i = d^2(log\ 1/R_i)$ – вторая производная оптической плотности, измененная на длине волны λ_i.

Оптическая плотность $D_i = log\ 1/R_i$ является единственным видом сигнала, который используют в анализаторах, содержащих интерференционные фильтры для выделения аналитических длин волн, а также в отечественных анализаторах Спектран и Инфраскан. В сканирующих приборах можно также использовать в расчетах производные оптической плотности. Как правило, используют только первую и вторую производные, поскольку при вычислении производных более высоких порядков абсолютные значения слишком малы, что приводит к увеличению влияния шума.

Абсолютные величины измеряемых оптических сигналов почв находятся в диапазоне десятых долей единиц оптической плотности, а значения производных изменяются в диапазоне сотых долей. Спектры оптической плотности отдельных проб почв сдвинуты относительно друг друга даже внутри одного почвенного типа. Этот сдвиг, зависящий в основном от гранулометрического состава конкретной пробы, вносит добавочную вариацию в свойства почвенной матрицы при расчете содержания нефтепродукта в почве. При расчете значений производных этот сдвиг почти полностью исчезает: спектры почв нормируются по гранулометрическому составу. Поэтому более тесная корреляция с содержанием нефтепродукта наблюдается обычно при использовании производных оптической плотности в качестве оптического сигнала почв. Однако при переходе от оптической плотности к производным также уменьшаются абсолютные различия между спектрами, вызванные присутствием определяемого компонента (нефтепродукта) в почве, что ведет к снижению чувствительности определения. Поэтому мы не рассматривали производные порядка выше, чем 2.

Для построения градуировочных характеристик использовали: методы пошаговой множественной линейной регрессии (Stepwise Multiple Linear Regression, SMLR) и дробных наименьших квадратов (Partial Least Squares Method, PLSM).

Метод пошаговой множественной линейной регрессии позволяет построить уравнение линейной регрессии по спектральным данным, полученным на нескольких (аналитических) длинах волн. Число длин волн (не менее 2 и обычно не более 6) позволяет использовать полученные уравнения в приборах Инфрапид-61, не подключенных к внешнему компьютеру, а использующих только встроенный процессор малой мощности. По методу дробных наименьших квадратов рассчитывают уравнение регрессии, исходя из спектра анализируемого материала во всем диапазоне длин волн используемого прибора (например, 1300–2400 нм для Инфрапида-61). Число коэффициентов (аналитических длин волн) в таком уравнении значительно больше, для чего требуется использование мощного программного обеспечения, а это возможно только при подключении прибора к внешнему компьютеру.

Исследования проводили с использованием сканирующих БИК-анализаторов диффузного отражения: Pacific Scientific 6250, NIRSystems 6500 и Инфрапид-61 (Labor-MIM, Венгрия). Программное обеспечение приборов позволяло исследовать алгоритмы обработки данных, полученных как при сканировании всего БИК-диапазона, так и на отдельных длинах волн (в том числе используемые в моделях БИК-анализаторов с интерференционными фильтрами).

Объекты исследования – почвы различных подтипов, различающихся по гранулометрическому составу, а также по уровням содержания гумуса и элементов минерального питания растений.

В качестве нефтепродуктов использовали: автомобильный бензин летний этилированный А-76 (по ГОСТ 2084–77), керосин технический (по ГОСТ 18499-73), дизельное топливо летнее Л-0 2-40 (по ГОСТ 305-82) и моторное масло М-10Г2К (по ГОСТ 8581-78).

Предварительные исследования показали наличие корреляции между спектральными свойствами почв и содержанием в них нефтепродуктов [6].

Поскольку в БИК-диапазоне все компоненты анализируемого материала воздействуют не на отдельные области, а на весь спектр, это приводит к существенному влиянию матрицы пробы. В связи с этим необходимы предварительные исследования влияния различных свойств материала и условий анализа на результаты. При оценке степени загрязнения почв нефтепродуктами основными факторами, которые могут влиять на точность анализа, являются: влажность почвы, ее гранулометрический состав, содержание гумуса и питательных элементов (фосфор, калий, кальций, магний), типовая принадлежность, а также способ подготовки проб к анализу и метод градуировки прибора, включая составление градуировочного массива проб и выбор аналитических длин волн и алгоритма обработки оптических данных. Результаты исследования влияющих факторов будут приведены в последующих обзорах.

Литература

1. *Временные* методические рекомендации по контролю загрязнения почв. Часть II. Москва. Гидрометеоиздат – 1984.
2. Леоненко И.И., Антонович В.П., Андрианов А.М., Безлуцкая И.В., Цымбалюк К.К. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор) // Методы и объекты химического анализа, 2010, т.5, №2.- С 58-72.
3. ПНД Ф 16.1.41-04. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом.- М., 2004.
4. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии.- М., 2005.
5. ПНД Ф 16.1:2.21-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02".- М., 2007.
6. Сазонов Ю.Г., Панкратова К.Г., Щелоков В.И. Оценка загрязнения почв нефтепродуктами с использованием диффузной отражательной ИК-спектроскопии // Агрохимия. – 2004. – № 12. – С. 51-58.

DETERMINATION OF OIL PRODUCTS IN THE SOIL BY NIR SPECTROSCOPY: 1. PREMISES FOR THE USE OF NIR SPECTROSCOPY TO ASSESS SOIL CONTAMINATION

K.G. Pankratova[1], V.I. Shchelokov[1], G.A. Stupakova[1], A.V. Strepetova[2]

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

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

The main principles of NIR spectroscopy were exposed, and its promises for the assessment of soil contamination with oil products were described.

Keywords: soil contamination, oil products, NIR spectroscopy.

This document was created using SOLID CONVERTER PDF To remove this message, purchase the product at www.SolidDocuments.com