

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ:

2. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ

К.Г. Панкратова, В.И. Щелоков, Г.А. Ступакова, А.В. Стрепетова, ВНИИА

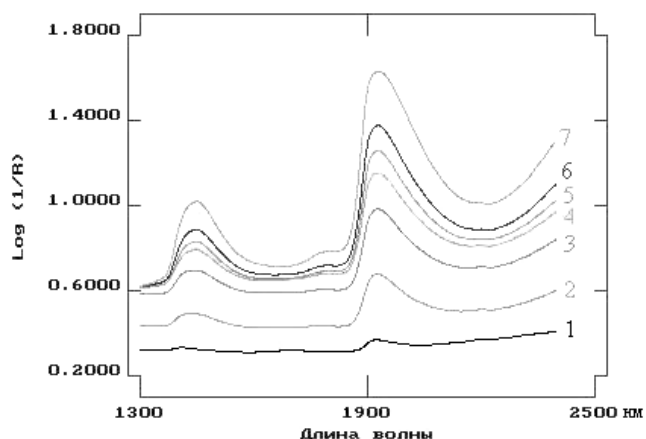
Показано, что проведение градуировки на сухих пробах почвы приводит к снижению точности определения содержания нефтепродукта во влажных пробах. Ошибка измерения может быть снижена при градуировке прибора с использованием влажных проб почвы либо корректировке существующей градуировки по массиву влажных проб.

Ключевые слова: нефтепродукты, БИК-спектроскопия, градуировка, влажность почвы.

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

Влажность почвы может существенно влиять на результаты определения содержания нефтепродуктов, поскольку вода сильно поглощает излучение в БИК-области [2, 3]. В то же время, сушка почвы до воздушно-сухого состояния в процессе подготовки проб к анализу может приводить к потере летучих компонентов нефтепродуктов.

Спектры проб почвы с разным содержанием влаги приведены на рисунке 1. Можно видеть, что по мере увеличения влажности спектр почвы претерпевает существенные изменения. Кроме того, при приближении влажности почвы к 15% последняя становится липкой и крайне неудобной для проведения анализа.



Содержание воды в пробах почвы:
1% (1), 5% (2), 10% (3), 15% (4), 20% (5), 25% (6), 30% (7).

Рис. 1. Спектры проб почвы разной влажности

Исследования по влиянию влажности на точность определения содержания нефтепродуктов в почве проводили на массивах проб светло-каштановой тяжелосуглинистой почвы со средним содержанием гумуса 1,87%, отобранной в Волгоградской области. В качестве нефтепродукта использовали летнее дизельное топливо ЛД-0 2-40 по ГОСТ 305-82.

К каждой пробе почвы добавляли рассчитанное количество нефтепродукта. Пробу тщательно перемешивали, и спектры загрязненных проб снимали на БИК-анализаторе Инфрарид-61 (Лабор-МИМ, Венгрия).

Для оценки влияния влажности на результаты измерений подготовили три массива проб, загрязненных нефтепродуктом, в разных диапазонах влажности. Первый диапазон примерно соответствовал воздушно-сухой почве, второй – средней влажности почвы 8% и третий – средней влажности 12%. Для равномерного распределения влажности между пробами

и отсутствия корреляции между содержанием нефтепродукта и влажностью, содержание влаги в конкретных пробах определяли с использованием таблицы случайных чисел. Общая характеристика массивов проб, использованных в работе, приведена в таблице.

Массивы проб светло-каштановой почвы с разным содержанием влаги и нефтепродукта

Массив проб	Категория влажности	Диапазон влажности	Нефтепродукт
		%	
1	Низкая	1,0–3,9	0,1–4,2
2	Средняя	7,7–10,3	0,1–4,0
3	Высокая	12,7–15,4	0,2–3,8

На рисунке 2 показано стандартное отклонение, характеризующее вариацию спектров почвы вследствие изменения содержания компонентов (воды и нефтепродукта) для массива проб высокой влажности. Видно, что области максимальной вариации спектров, связанной с изменением содержания воды (А) и нефтепродукта (Б), существенно различны. Это дает основание предполагать, что влияние воды на определение содержания нефтепродукта в почве может оказаться меньше, чем можно ожидать из данных, приведенных на рисунке 1.

Было рассчитано градуировочное уравнение для определения содержания нефтепродукта в почве с использованием градуировочных проб низкой влажности (1,0-3,9%), которое затем использовалось для измерения содержания нефтепродукта в пробах почвы средней (7,7-10,3%) и высокой (12,7-15,4%) влажности.

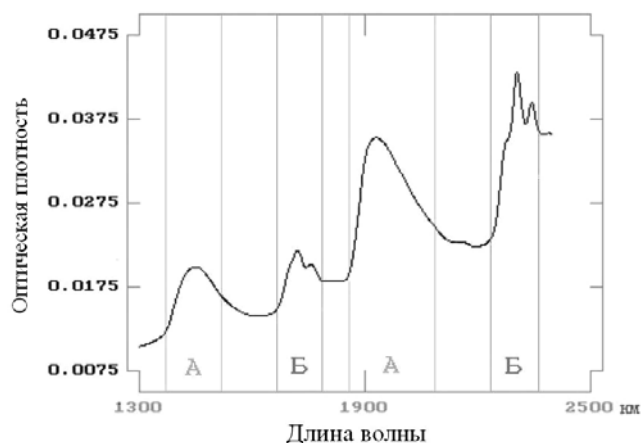


Рис. 2. Стандартное отклонение массива проб почвы высокой влажности, загрязненных нефтепродуктом. Области максимальной вариации, связанной с изменениями содержания воды и нефтепродукта, обозначены буквами А и Б, соответственно

Исследования показали, что проведение градуировки БИК-анализатора для определения содержания нефтепродукта в почве с использованием сухих образцов приводит к существенному снижению точности при анализе пробы более высокой влажности. Результаты приведены на рисунке 3 (проведенная под углом 45° линия, соответствует теоретической линии регрессии). Среднеквадратическое отклонение результатов измерения от истинного содержания нефтепродукта в почве увеличилось с 0,10 до 0,44% для почвы средней влажности и до 0,82% – высокой влажности.

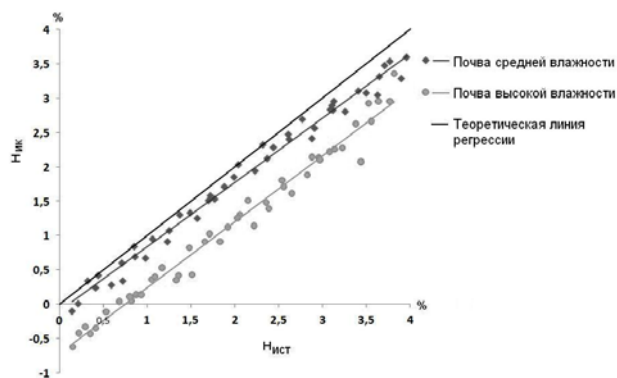


Рис. 3. Результаты определения содержания нефтепродукта в почве более высокой влажности по градуировочному уравнению, полученному на пробах почвы низкой влажности

Однако, поскольку наблюдаемое увеличение погрешности определения содержания нефтепродукта связано с систематическим сдвигом и/или поворотом линии регрессии, ошибку можно снизить введением соответствующей корректировки по результатам анализа контрольных проб почвы в широком диапазоне влажности. Так, введение поправки на систематический сдвиг ($-0,41\%$ для проб почвы средней и $-0,80\%$ высокой влажности) снизило величину среднеквадратического отклонения до $0,17$ и $0,16\%$ для проб почвы средней и высокой влажности, соответственно.

Для проверки влияния включения в градуировочный массив влажных проб на результаты последующего анализа все пробы почвы с разным содержанием влаги разделили на два массива с одинаковыми диапазонами и распределениями влаги в почве. Один из них был использован для градуировки прибора, а другой – для проверки точности полученного уравнения.

Полученные результаты показали (рис. 4), что включение влажных проб в градуировочный массив существенно снижает ошибку анализа при последующем определении содержания нефтепродукта: стандартное отклонение результатов измерения от истинного содержания нефтепродукта в почве составило $0,10$; $0,07$ и $0,11\%$ для проб почвы низкой, средней и высокой влажности, соответственно.

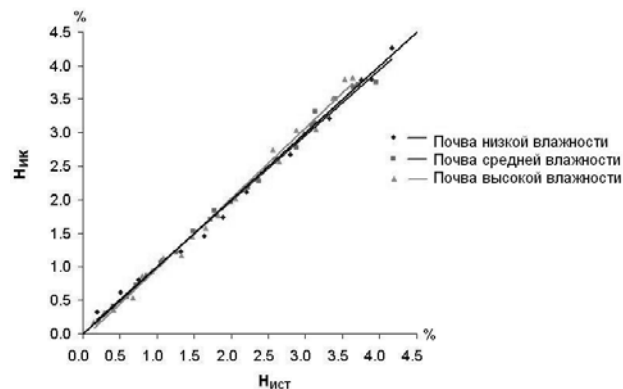


Рис. 4. Результаты определения содержания нефтепродукта в почве высокой влажности по градуировочному уравнению, полученному на пробах почвы всех уровней влажности

Следовательно, влияние влажности почвы на результаты измерения содержания нефтепродукта в почвах методом БИК-спектроскопии может быть устранено (или значительно уменьшено) включением влажных проб в градуировочный массив БИК-анализатора. В этом случае влажность не влияет на точность определения содержания нефтепродукта в анализируемой почве.

Таким образом, показано, что влажность почвы влияет на точность определения содержания нефтепродукта методом БИК-спектроскопии. Проведение градуировки на сухих пробах почвы приводит к снижению точности определения содержания нефтепродукта во влажных пробах. Ошибку измерения можно снизить при градуировке прибора с использованием влажных проб почвы либо корректировке существующей градуировки по массиву влажных проб.

Литература

1. 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. – №1. – С. 49-50.
2. Büning-Pfaue H. Analysis of water in food by near infrared spectroscopy // Food Chem. – 2003. – V. 82. – P. 107–115.
3. Reeves J.B. Efforts to quantify changes in near-infrared spectra caused by the influence of water, pH, ionic strength, and differences in physical state // Appl. Spectrosc. – 1995. – V. 49. – No. 2. – P. 181–187.

DETERMINATION OF OIL PRODUCTS IN THE SOIL BY NIR SPECTROSCOPY: 2. ASSESSMENT OF THE EFFECT OF SOIL MOISTURE

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

²ОАО Мосинзпроект, Sverchkov per. 4/1, Moscow, 101990 Russia

It was shown that soil moisture interfered with the determination of oil products in the soil. The calibration of NIR-analyzer using dry soil samples deteriorated the accuracy of measuring the content of oil products in wet soil samples. The error of determination could be reduced by including wet samples into the calibration set or by correcting the calibration using wet samples.

Keywords: soil, oil products, NIR spectroscopy, calibration, soil moisture.