

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ:

### 7. ВОЗМОЖНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В ПОЧВЕ

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

*Показано, что БИК-анализаторы могут использоваться для раздельного определения индивидуальных углеводородов (керосина, дизельного топлива и моторного масла) при их совместном нахождении в почве. Однако для этого необходимо проводить градуировку прибора на пробах почвы, содержащих все углеводороды, которые могут находиться в анализируемой почве. БИК-анализатор, проградуированный по одному нефтепродукту, будет определять суммарное содержание нефтепродуктов в почве.*

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

Настоящая работа является продолжением исследований по применению диффузной отражательной спектроскопии в ближней ИК-области для оценки загрязнения почв нефтепродуктами, проводимых в ВНИИА [1–6].

Цель исследований - оценка возможности определения индивидуальных нефтепродуктов при их совместном присутствии в почве.

В настоящее время сложные и длительные методы анализа степени загрязнения почвы нефтепродуктами позволяют определять либо суммарное содержание нефтепродуктов, либо содержание конкретных классов химических соединений (например, ароматических) в нефтепродуктах.

Исследования возможности определения содержания отдельных нефтепродуктов (керосина, дизельного топлива, моторного масла) при их совместном присутствии в почве проводили на серой лесной слабоподзоленной тяжелосуглинистой почве (агрохимические характеристики почвы приведены в [5]) и трех типах коммерческих нефтепродуктов: керосин технический по ГОСТу 18499-73, дизельное топливо летнее Л-0 2-40 по ГОСТу 305-82 и моторное масло М-10Г2К по ГОСТу 8581-78.

Расчетные количества нефтепродуктов добавляли к пробам почвы, тщательно перемешивали, и их спектры снимали на БИК-анализаторе.

С целью исследования возможности раздельного определения нефтепродуктов при их совместном нахождении в почве были приготовлены массивы проб почвы, содержащие следующие нефтепродукты: (1) керосин, (2) дизельное топливо, (3) моторное масло, (4) керосин + дизельное топливо, (5) керосин + моторное масло, (6) дизельное топливо + моторное масло, (7) керосин + дизельное топливо + моторное масло.

Градуировочные уравнения рассчитывали с использованием двух методов [1]: пошаговой множественной линейной регрессии (SMLR) и дробных наименьших квадратов (PLSM).

Обработка результатов измерений спектральных показателей проб почвы, содержащих различное количество нефтепродуктов, позволила получить градуировочные уравнения

для определения каждого из них (керосин, дизельное топливо и моторное масло), а также их суммарного содержания.

Для оценки погрешности определения содержания конкретного нефтепродукта в зависимости от присутствия других нефтепродуктов, проведена статистическая обработка результатов измерений. Результаты обработки для расчета градуировки методом дробных наименьших квадратов представлены в таблице.

В первой графе таблицы указано, какие нефтепродукты присутствуют в массиве проб:

только керосин (К), дизельное топливо (Д), или моторное масло (М);

два компонента (К+Д, К+М или Д+М; при этом определяемым является нефтепродукт, указанный первым, например, керосин в массиве К+Д или дизельное топливо в массиве Д+К);

три компонента (К+Д+М);

любой из компонентов [Н(1)];

любые два из компонентов [Н(2)];

все три компонента [Н(3)];

все эти массивы объединены в один (все).

В графах 2; 3 и 4 приведены: коэффициент корреляции между истинными величинами содержания определяемого компонента и величинами, полученными на приборе (R), стандартное отклонение от линии регрессии, полученное для данного массива проб (SEP), и среднее значение систематической ошибки, характеризующее данный массив проб (Ss) при анализе по единому градуировочному уравнению, полученному с использованием проб, содержащих как отдельные нефтепродукты, так и их смеси. Знак \* обозначает, что систематическая ошибка статистически значима.

В графе 5 приведено уравнение, вводящее поправки на поворот и сдвиг линии регрессии для данного массива проб ( $Y = aX + b$ , где Y – значение, полученное после введения поправок на сдвиг и поворот линии регрессии для данного массива, X – значение, полученное по общему уравнению.), а в графе 6 – стандартная ошибка после введения поправок на сдвиг и поворот уравнения регрессии (SE). Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Во всех случаях отмечены высокие значения коэффициента корреляции и относительно низкие значения стандартных отклонений.

Метод дробных наименьших квадратов дает в общем лучшие результаты, чем пошаговая множественная линейная регрессия (данные не приведены в таблице для экономии места). Однако эти различия невелики, и оба метода могут считаться приемлемыми для математической обработки спектральных данных.

# Результаты статистической обработки результатов измерений

Компоненты	R	SEP	Ss	Уравнение Y = aX + b	SE, %
		%			
Керосин					
K	0,99	0,12	0,01	Y = 0,99X + 0,02	0,12
K+Д	0,94	0,15	-0,04	Y = 0,91X + 0,04	0,14
K+М	0,95	0,13	0,00	Y = 1,08X – 0,07	0,13
K+Д+М	0,97	0,11	-0,01	Y = 0,91X + 0,06	0,10
Все	0,99	0,14	0,00	Y = 1,00X + 0,00	0,14
Дизельное топливо					
Д	0,95	0,19	0,08	Y = 1,06X + 0,01	0,17
Д+К	0,92	0,20	0,04	Y = 0,96X + 0,08	0,20
Д+М	0,95	0,17	0,02	Y = 0,84X + 0,18	0,14
Д+К+М	0,95	0,15	-0,08	Y = 1,00X – 0,08	0,13
Все	0,93	0,19	0,00	Y = 1,00X + 0,00	0,19
Моторное масло					
М	0,99	0,04	0,01	Y = 1,00X + 0,00	0,05
М+К	0,99	0,07	0,02	Y = 1,02X – 0,00	0,07
М+Д	0,99	0,06	-0,04*	Y = 0,98X – 0,02	0,04
М+К+Д	0,98	0,09	-0,01	Y = 0,95X + 0,03	0,08
Все	0,99	0,08	-0,01	Y = 0,98X + 0,01	0,08
Сумма нефтепродуктов					
H(1)	0,99	0,06	-0,01	Y = 1,00X + 0,00	0,06
H(2)	0,99	0,06	0,02	Y = 1,00X + 0,03	0,06
H(3)	0,99	0,06	-0,01	Y = 1,00X – 0,03	0,06
Все	0,99	0,06	0,00	Y = 1,00X + 0,00	0,06

Для каждого индивидуального нефтепродукта получены близкие значения погрешности при определении его количества в пробах, содержащих только этот нефтепродукт или смесь его с другими. Так, при использовании метода дробных наименьших квадратов стандартное отклонение равно 0,12% для проб почвы, содержащих только керосин, и 0,11–0,15% для проб, содержащих также дизельное топливо, моторное масло или оба эти продукта одновременно. Для дизельного топлива соответствующие величины составляют 0,19 и 0,15–0,20%, а для моторного масла – 0,4 и 0,6–0,9%. Ошибка определения суммарного содержания нефтепродуктов не зависит от соотношения отдельных нефтепродуктов в пробе (0,6% для любого массива).

Сопоставление погрешности определения отдельного нефтепродукта и содержания других нефтепродуктов, присутствующих в анализируемой пробе почвы, показало отсутствие корреляции и, следовательно, влияния уровня содержания сопутствующих компонентов на ошибку измерения в качестве примера на рисунке 1 показана погрешность определения содержания моторного масла в присутствии дизельного топлива и керосина).

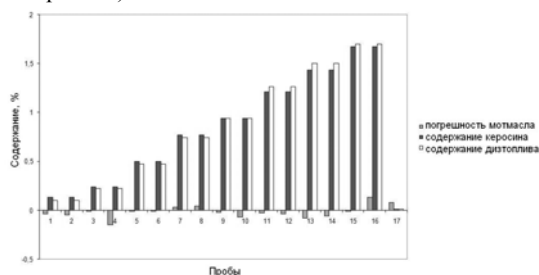


Рис. 1. Погрешность определения содержания моторного масла в присутствии дизельного топлива и керосина

Показано также, что присутствие других нефтепродуктов в анализируемых пробах почвы не вызывает систематических погрешностей: значения средней систематической ошибки для отдельных массивов проб не превышают 0,1% и практически все статистически несутельственны.

В то же время, если для градуировки прибора по одному из нефтепродуктов использовали пробы почвы, содержащие только этот продукт, присутствие в анализируемых пробах других нефтепродуктов приводило к существенным ошибкам определения. В качестве примера на рисунке 2 показаны результаты измерений количества керосина в пробах почвы, содержащих керосин, дизельное топливо и моторное масло БИК-анализатором, проградуированным по пробам, содержащим только керосин.

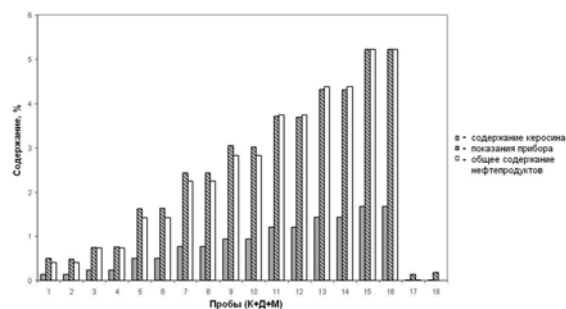


Рис. 2. Содержание керосина, суммарное содержание нефтепродуктов и показания ИК-анализатора для проб, содержащих керосин, дизельное топливо и моторное масло

Таким образом, содержание индивидуальных нефтепродуктов в почве может быть определено в присутствии других нефтепродуктов, если градуировку прибора проводили на массивах проб, имеющих соответствующие компоненты. При этом необязательно, чтобы каждая проба содержала все нефтепродукты. Специальное исследование показало, что прибор, проградуированный для измерения суммарного содержания нефтепродуктов по пробам, в каждой из которых содержался только один из них (керосин, дизельное топливо или моторное масло), давал хорошие результаты для проб, содержащих эти продукты одновременно.

Полученные результаты также показали, что прибор, проградуированный по одному нефтепродукту, практически определяет суммарное содержание всех нефтепродуктов в пробе. Это объясняется тем, что данные нефтепродукты имеют весьма похожие спектры в БИК-области (рис. 3). Поэтому, когда градуировку проводят по одному из них, программа градуировки выбирает длины волн, для которых характерна наибольшая корреляция с концентрацией определяемого вещества, а это длины волн, общие для всех определяемых нефтепродуктов, в то время как раздельная градуировка прибора по индивидуальным нефтепродуктам, одновременно присутствующим в пробе, наоборот, рассчитывается по тем длинам волн, которые соответствуют различиям в составе определяемых нефтепродуктов.

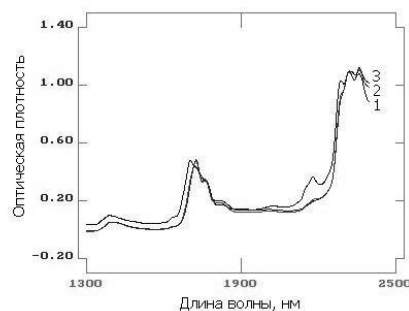


Рис. 3. Спектры керосина (1), дизельного топлива (2) и моторного масла (3)

Таким образом, проведенные исследования показали, что БИК-анализаторы могут использоваться для раздельного определения индивидуальных углеводородов при их совместном нахождении в почве. Однако для этого необходимо проводить градуировку прибора на пробах почвы, содержащих все углеводороды, которые могут находиться в анализируемой почве. БИК-анализатор, проградуированный по одному нефтепродукту, будет определять суммарное содержание нефтепродуктов в почве.

*Литература:* 1. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрелетова 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. 2. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 2. Оценка влияния влажности почвы // Плодородие. – 2012. – №3. – С. 42-43. 3. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 3.

Оценка влияния гранулометрического состава почв // Плодородие. – 2012. – №4. – С.53-54. 4. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 4. Оценка влияния агрохимических свойств почв // Плодородие. – 2012. – №5. – С. 43-45. 5. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-

спектроскопии: 5. Оценка влияния типовых различий между почвами // Плодородие. – 2012. – №5. – С.41-42. 6. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Игнатьева Е.Э., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 6. Оценка влияния содержания гумуса в почве // Плодородие. – 2013. – №1. – С. 36-37.

**Determination of oil products in the soil by NIR spectroscopy: 7. Determination of individual oil products simultaneously present in the soil**  
**K.G. Pankratova<sup>1</sup>, V.I. Shchelokov<sup>1</sup>, G.A. Stupakova<sup>1</sup>, A.V. Strepetova<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>*ОАО Мосинзхпроект, Sverchkov per. 4/1, Moscow, 101990 Russia*

*It has been shown that NIR spectroscopy can determine the contents of individual oil products (kerosene, diesel oil, and motor oil) simultaneously present in the soil, when the NIR analyzer is calibrated using soil samples containing all oil products that could be present in the soil to be analyzed. The analyzer calibrated using soil samples containing a single oil product will determine total oil products in the soil.*

*Keywords: soil contamination, individual oil products, NIR spectroscopy.*