

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ: 10. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ГРАДУИРОВКЕ БИК-АНАЛИЗАТОРА

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

Проведены исследования основных факторов, влияющих на определение содержания нефтепродуктов в почвах. На основании полученных результатов разработаны рекомендации по градуировке БИК-анализатора и определению содержания нефтепродуктов в почвах методом БИК-спектроскопии.

Ключевые слова: нефтепродукты, БИК-анализатор, БИК-спектроскопия, загрязнение почвы.

Во ВНИИА проводят исследования по применению диффузной отражательной спектроскопии в ближней инфракрасной (БИК) области для оценки загрязнения почв нефтепродуктами [1–9]. Процедура анализа проста и занимает несколько минут. Однако за внешней простотой приборной техники и ее применения скрывается исключительная сложность процесса измерений и обработки их результатов [1]. БИК-спектроскопия является вторичным методом, требующим градуировки приборов по базовому (стандартному) методу и использования сложных способов математической обработки спектральных данных.

Поскольку каждый компонент воздействует на весь спектр образца, для БИК-спектроскопии характерно сильное влияние свойств матрицы на точность анализа. Это влияние можно уменьшить двумя способами: включением в градуировочный массив проб материала с максимальным диапазоном изменения каждого влияющего параметра либо проведением анализа в условиях, исключающих это влияние. Примером первого метода может служить градуировка БИК-анализаторов фирмами-изготовителями с использованием огромных массивов градуировочных проб для того, чтобы включить в него все возможные вариации состава зерна (около 40 тыс. проб при градуировке прибора Infrac 1241 по целному зерну пшеницы [10]). Второй метод используют в основном для исключения влияния такого внешнего фактора как температура: в инструкции к прибору указывают рабочие условия, при которых влияние температуры скомпенсировано.

При оценке степени загрязнения почв нефтепродуктами основными факторами, которые могут влиять на точность анализа, являются: влажность почвы, ее типовой и гранулометрический состав, содержание гумуса и питательных элементов, а также способ подготовки проб к анализу и метод градуировки прибора. Для оптимизации процесса градуировки БИК-анализатора проведены исследования основных факторов, влияющих на определение содержания нефтепродуктов в почвах.

Проведение градуировки на сухих пробах почвы, с одной стороны, 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 [2].

С другой стороны, различия в гранулометрическом составе дерново-подзолистых почв не влияют на точность определения содержания нефтепродуктов в почвах [3], также как и на обеспеченность почвы Р, К, Са и Mg [4]. Анализ степени загрязнения почв одного типа нефтепродуктами на БИК-анализаторах можно проводить по единому градуировочному уравнению, полученному для общего массива проб почв с различными гранулометрическим составом и обеспеченностью почвы Р, К, Са и Mg.

Использование единой градуировки для всех типов почв позволит оценить степень загрязнения почв нефтепродуктами

без предварительного анализа их типовой принадлежности. Однако результаты не будут точными из-за существенно различных свойств почвенных матриц [5]. Раздельная градуировка для двух групп почв (органоминеральных и органических) позволяет получить лучшие результаты. Использование локального градуировочного уравнения для конкретной почвы может улучшить точность последующего определения степени ее загрязнения нефтепродуктами.

Исследования гумуса показали, что увеличение его содержания в почве до 5% и более влияет на точность определения содержания нефтепродуктов в почвах. Для исключения влияния гумуса следует проводить градуировку БИК-анализатора во всем диапазоне его содержания в анализируемых пробах [6].

Было также установлено, что БИК-спектроскопию можно использовать для раздельного определения индивидуальных углеводов 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 [7].

Для градуировки БИК-анализатора при определении содержания нефтепродуктов в почве могут применяться различные методы измельчения проб (растирание почвы вручную, растирание в ручной ступке и размол в мельнице). Однако один и тот же метод следует использовать как при градуировке прибора, так и при последующем анализе неизвестных почв. Для проб, содержащих легколетучие нефтепродукты, должны применяться специальные шаровые мельницы, пригодные для низкотемпературного измельчения в герметических рабочих камерах (криомельницы) [8].

С учетом полученных результатов, разработаны рекомендации по подготовке проб почвы для анализа загрязнения нефтепродуктами методом БИК-спектроскопии в зависимости от степени их летучести.

Схема подготовки проб почвы, содержащих легколетучие нефтепродукты, приведена на рисунке.

Подготовка проб, не содержащих легколетучие продукты, отличается от приведенной схемы тем, что пробы можно сушить на воздухе или даже в сушильном шкафу и измельчать в лабораторной мельнице.

Измерение содержания нефтепродуктов в почвах налагает специфические требования на конструкцию БИК-анализатора:

БИК-анализатор должен работать в режиме диффузного отражения (работа в режиме пропускания с почвой невозможна);

БИК-анализатор должен быть сканирующим прибором (для получения информации во всем анализируемом диапазоне длин волн);

диапазон длин волн БИК-анализатора должен включать область максимальной вариации, связанной с изменениями содержания нефтепродуктов (1650–1800 и/или 2250–2400 нм). К числу БИК-анализаторов, пригодных для определения загрязнения почв нефтепродуктами, относятся следующие приборы: NIRSystems модели 4250, 4500, 5000, 6500, SY-3650-II, 3665-II, DS2500 (Foss); DA 7200 (Pertin); SpectraStar 2200 и 2400 (Unity Scientific); Infracid-61 (LaborMIM). Из отечественных приборов, предполагается возможность использо-

вания разрабатываемого прибора Инфраскан-210 (Экан).

Градуировка БИК-анализатора для определения содержания нефтепродуктов в почвах существенно зависит от свойств почвы и типа нефтепродукта, поэтому нельзя рекомендовать конкретный метод математической обработки спектральных сигналов для получения градуировочного уравнения. В каждом конкретном случае следует проводить градуировку прибора с использованием нескольких наиболее перспективных методов обработки спектральных сигналов и методов построения градуировочного уравнения. Окончательный выбор уравнения основан на результатах анализа массива независимых проб, не использованных для градуировки [9].

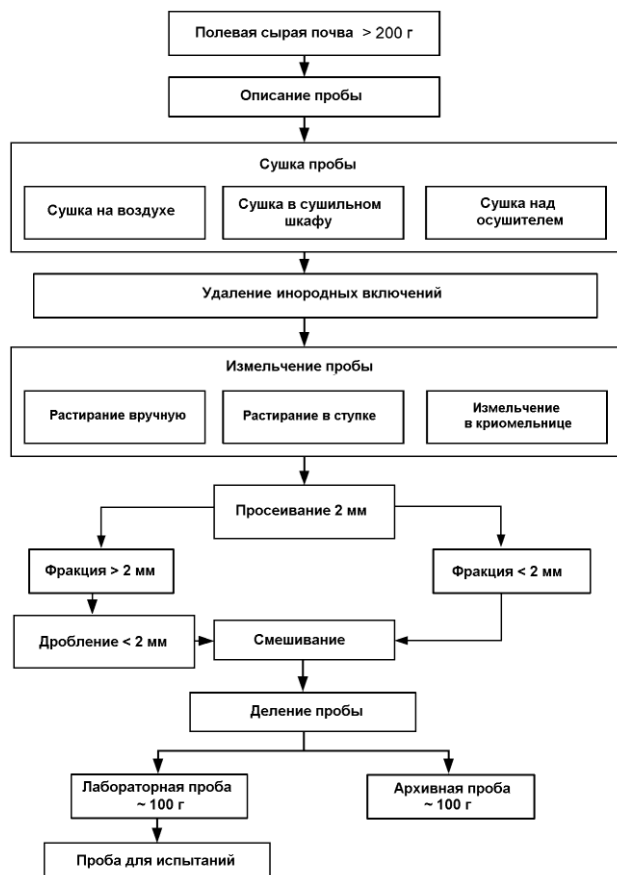


Рис. Схема подготовки проб почвы, содержащих легколетучие нефтепродукты

Процедуру градуировки БИК-анализатора для определения загрязнения почв нефтепродуктами проводят в следующей последовательности:

1. Составляют градуировочный и проверочный массивы проб почвы, загрязненных нефтепродуктами (с учетом всех типов вариаций). При отсутствии достаточного количества загрязненных проб допускается готовить пробы с помощью добавления рассчитанного количества нефтепродуктов в почву. Для одновременного определения различных типов нефтепродуктов (например, моторного масла и дизельного топлива) градуировочный массив должен включать пробы, одновременно содержащие оба определяемых нефтепродукта.
2. Определяют содержание нефтепродуктов в пробах почвы аттестованным методом (весовым по ПНД Ф 16.1.41-04, ИК-спектроскопическим по ПНД Ф 16.1.2.2.22-98 или флуориметрическим по ПНД Ф 16.1.21-98).
3. Снимают БИК-спектры проб почвы, включенных в градуировочный массив.

DETERMINATION OF OIL PRODUCTS IN THE SOIL BY NIR SPECTROSCOPY: 10. RECOMMENDATIONS FOR CALIBRATION PROCEDURE

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

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

4. Строят градуировочное уравнение (включая выбор алгоритма обработки оптических данных и аналитических длин волн) по градуировочному массиву проб.

5. Проверяют градуировочное уравнение по проверочному массиву проб.

Периодически проверяют уравнение по дополнительным наборам проб. Для проверки градуировочного уравнения отбирают 9 случайных проб из тех, которые должны анализировать.

Для описания качества градуировки и предсказания используют основные статистические параметры [11].

Стандартная ошибка калибровки (SEC) представляет собой величину, характеризующую отклонения образцов из градуировочного набора проб от значений, рассчитанных по градуировочному уравнению.

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum (X_i - Y_i)^2}{(N - p - 1)}}$$

где X_i – предсказанное значение i -той пробы в градуировочном массиве; Y_i – действительное значение i -той пробы в градуировочном массиве; N – число проб в градуировочном массиве; p – число независимых переменных в градуировочном массиве.

При проверке градуировочного уравнения по проверочному массиву проб рассчитывают стандартную ошибку предсказания (SEP).

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum (X_i - Y_i)^2}{(N - 1)}}$$

где X_i – предсказанное значение i -той пробы в проверочном массиве; Y_i – действительное значение i -той пробы в проверочном массиве; N – число проб в проверочном массиве.

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. – №2. – С. 49-50.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 5. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 5. Оценка влияния типовых различий между почвами // Плодородие. – 2012. – №6. – С. 41-42.
6. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 6. Оценка влияния содержания гумуса в почвах // Плодородие. – 2013. – №1. – С. 36-37.
7. 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.
8. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 8. Оценка влияния метода пробоподготовки // Плодородие. – 2013. – №3. – С. 34-35.
9. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрепетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 9. Методы расчета градуировочного уравнения. // Плодородие. – 2013. – №4. – С. 45-46.
10. Persson J.A. and Sjödin. Efficiency all the way from grain to flour // In Focus. – 2004/ No. 1. – P. 4-5.
11. Davies A.M.C., Fearn T. Back to basics: calibration statistics // Spectroscopy Europe. – 2006. – V.18 (2). – P. 31-32.

<<http://www2.qta.com/clientimages/43916/pdfs/r2rmsepexplanation.pdf>>.

The main factors interfering with the determination of oil products in soils have been studied, and recommendations for the calibration of NIR-analyzer and the measurement of oil products in soils were developed.

Keywords: soil contamination, oil products, NIR analyzer, calibration.