

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ:

9. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ГРАДУИРОВОЧНОГО УРАВНЕНИЯ БИК-АНАЛИЗАТОРА

К.Г. Панкратова, к.х.н., В.И. Щелоков, к.х.н., Г.А. Ступакова, к.б.н., А.В. Стренетова

Показано, что градуировка БИК-анализатора для определения содержания нефтепродуктов в почвах существенно зависит от свойств почвы и типа нефтепродуктов, поэтому оптимальный алгоритм обработки оптического сигнала и метод расчета градуировочного уравнения должны быть определены непосредственно в процессе градуировки прибора.

Ключевые слова: нефтепродукты, БИК-спектроскопия, БИК-анализатор, чернозем, градуировочное уравнение.

Настоящая работа является продолжением исследований по применению диффузной отражательной спектроскопии в ближней ИК-области для оценки загрязнения почв нефтепродуктами, проводимых в ВНИИА [1–8]. Предмет настоящего исследования – методы расчета градуировочного уравнения БИК-анализатора для определения степени загрязнения почв нефтепродуктами.

Существенным фактором, определяющим точность анализа почвы, является градуировка БИК-анализатора по массиву

проб, подготовленному соответствующим образом. Однако проблема составления градуировочного массива проб для БИК-анализаторов еще не нашла окончательного решения. Метод составления градуировочного массива существенно зависит от типа анализируемого продукта и требуемой точности анализа и должен выбираться в зависимости от конкретных условий.

Проведены экспериментальные исследования по градуировке БИК-анализатора для определения содержания нефтепродуктов в почве с использованием проб чернозема оподзоленного, выщелоченного, типичного и южного, отобранного в Курской, Пензенской, Белгородской, Саратовской, Липецкой, Тамбовской и Воронежской областях и Республике Адыгея. Агрохимическая характеристика используемых проб почвы приведена в таблице 1.

В качестве нефтепродукта использовали моторное масло М-10Г2К по ГОСТ 8581-78.

1. Агрохимические характеристики исследуемых почв

Чернозем	рН _{КСl}	Н _{гидр}	Гумус, %	P ₂ O ₅	K ₂ O	Ca	Mg
				мг/кг		мг-экв/100 г	
Выщелоченный	4,7–6,9	0,6–5,9	0,8–8,5	6–541	59–800	13,7–150,0	2,7–5,5
Типичный	5,1–7,0	0,5–4,8	4,1–8,0	12–252	85–694	18,2–92,0	1,9–5,7
Оподзоленный	4,8–6,2	1,0–7,1	2,6–8,2	32–1159	63–363	13,7–21,1	2,6–5,1

Разработана методика и проведены экспериментальные исследования по оптимизации градуировочного массива (98 проб чернозема оподзоленного, выщелоченного, и типичного) и моторного масла в качестве нефтепродукта. Исследовали следующие типы распределения содержания нефтепродуктов в градуировочном массиве, содержащем 50 проб: случайное (соответствующее использованию случайных проб для градуировки), равномерное (специально подобранный массив, содержащий равное число проб в каждом интервале содержания нефтепродукта), нормальное (соответствующее наиболее распространенному в природе распределению случайных величин) и рычаговое (с максимальным числом проб на концах исследуемого диапазона).

Были рассчитаны уравнения регрессии для определения содержания нефтепродуктов с применением двух методов расчета: пошаговая множественная линейная регрессия (SMLR) и метод дробных наименьших квадратов (PLSM) [1]. Полученные уравнения использовали для измерения содержания нефтепродукта в независимых пробах почвы, которые не были включены в градуировочный массив. Данные статистической обработки результатов измерений приведены в таблице 2.

2. Статистическая обработка результатов измерения независимых проб с использованием уравнений, рассчитанных по различным градуировочным массивам

Распределение	Метод расчета	Коэффициент корреляции	Стандартное отклонение, %	Число проб
Случайное	PLSM	0,97	0,20	43
	SMLR	0,98	0,19	43
Равномерное	PLSM	0,97	0,17	44
	SMLR	0,97	0,19	43
Нормальное	PLSM	0,97	0,26	43
	SMLR	0,98	0,19	43
Рычаговое	PLSM	0,97	0,19	44
	SMLR	0,98	0,15	44

Приведенные результаты показывают, что стандартные отклонения результатов измерений, полученных с использова-

нием исследуемых градуировочных уравнений, различаются незначительно – от 0,15 до 0,26%, независимо от использованного метода расчета и распределения проб в градуировочном массиве.

Таким образом, при использовании достаточного количества проб в градуировочном массиве (не менее 50) распределение нефтепродукта в них не существенно и любой из исследованных типов распределения теоретически может применяться для градуировки БИК-анализатора при определении содержания нефтепродуктов в почве. Однако, если это возможно (например, при использовании искусственно загрязненных проб для градуировки), равномерное распределение нефтепродукта по всему диапазону измерения предпочтительно.

Далее были проведены экспериментальные исследования по выбору оптимальной процедуры градуировки БИК-анализатора с использованием 75 проб чернозема оподзоленного, выщелоченного, типичного и моторного масла М-10Г2К по ГОСТ 8581-78, а также дизельного топлива Л-0 2-40 по ГОСТ 305-82 в качестве нефтепродуктов.

Поскольку не существует общепринятого алгоритма обработки оптических сигналов и метода градуировки БИК-анализаторов и выбор алгоритма расчета градуировочного уравнения является частью процесса градуировки, уравнения регрессии для определения содержания нефтепродуктов были рассчитаны по 50 пробам почв для дизельного топлива, моторного масла и суммарных нефтепродуктов с использованием 10 алгоритмов обработки оптических сигналов и двух методов расчета: SMLR и PLSM [1].

Полученные статистические характеристики могут служить для предварительной оценки градуировочных уравнений. При выборе лучшего уравнения предпочтение отдают уравнениям с минимальными значениями стандартного отклонения, максимальными значениями коэффициента корреляции и максимальным числом проб. Поскольку процесс градуировки включает кросс-валидацию (последовательное исключение единичных проб из градуировки и использование их для проверки), еще большее внимание уделяют минималь-

ным значениям стандартного отклонения с максимальными значениями коэффициента корреляции для кросс-валидации.

Однако окончательное решение принимают по результатам анализа отдельного массива независимых проб. Поэтому полученные 30 уравнений применяли для расчета содержания нефтепродукта в остальных 25 пробах массива, не использованных в градуировке.

По результатам статистической обработки данных, значения стандартного отклонения результатов измерений, полученных с использованием исследуемых градуировочных уравнений, колебались от 0,27 до 0,42% для моторного масла, от 0,30 до 0,39 для дизельного топлива и от 0,23 до 0,31% для суммарных нефтепродуктов при расчете методом PLSM; от 0,30 до 0,47% для моторного масла, от 0,29 до 0,38 для дизельного топлива и от 0,25 до 0,43% для суммарных нефтепродуктов при расчете методом SMLR.

Из этих результатов видно, что метод дробных наименьших квадратов, который использует значительно больший объем спектральной информации (116–119 аналитических длин волн), чем пошаговая множественная регрессия (1–5 аналитических длин волн), дает несколько лучшие результаты. При этом в случае пошаговой множественной регрессии не наблюдается прямой связи между величиной погрешности и количеством используемых аналитических длин волн: минимальные величины стандартного отклонения получены для уравнений, содержащих 5 длин волн для моторного масла, 1 длину волны для моторного масла и 3 длины волны для суммарных нефтепродуктов. Однако известно, что уравнения, включающие одну аналитическую длину волны, чрезвычайно нестабильны. Поэтому для оценки содержания дизельного топлива в почвах было выбрано другое градуировочное уравнение с близкими метрологическими характеристиками.

Сравнение статистических характеристик градуировочных уравнений для разных типов нефтепродуктов также показывает, что градуировочные уравнения для суммарных нефтепродуктов в целом имеют лучшие параметры, чем уравнения для моторного масла и дизельного топлива. Это вполне объяснимо с физической точки зрения, поскольку моторное масло и дизельное топливо являются сложными смесями нефтепродуктов, содержащими гомологи или даже одинаковые органические соединения, которые трудно различимы по спектральным параметрам при совместном присутствии. Кроме того, метрологические характеристики уравнений для моторного масла лучше, чем для дизельного топлива, что может быть связано с большей летучестью последнего.

Характеристики выбранных уравнений приведены в таблице 3, отклонения отдельных проб от теоретической линии регрессии показаны на рисунке.

3. Характеристики выбранных уравнений для расчета содержания нефтепродуктов в черноземах

Нефтепродукт	Коэффициент корреляции	Стандартное отклонение, %
Дизельное топливо	0,775	0,30
Моторное масло	0,889	0,27
Суммарные нефтепродукты	0,964	0,23

Примечание. Оптический сигнал – d^2D , метод расчета – PLSM.

Таким образом, полученные результаты показывают, что градуировка БИК-анализатора для определения содержания нефтепродуктов в почвах существенно зависит от свойств почвы и типа нефтепродуктов. 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 построения градуировочного уравнения. Окончательный выбор уравнения основывается на результатах анализа массива независимых проб, не использованных для градуировки. Оптимальный алгоритм обработки оптического сигнала и метод расчета градуировочного уравнения зависят от градуировочного и проверочного массивов проб и должны определяться непосредственно в процессе градуировки прибора.

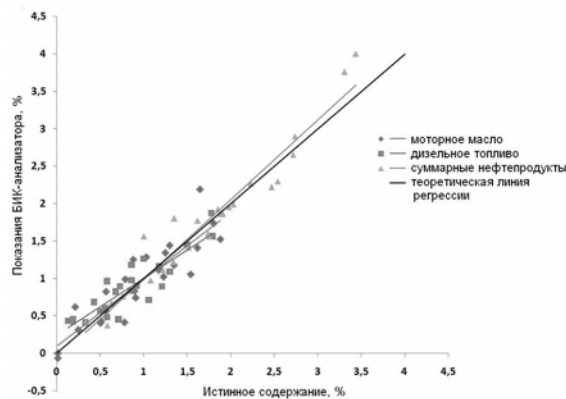


Рис. 1. Отклонения результатов измерения содержания нефтепродуктов от теоретической линии регрессии

Полученные результаты позволили разработать методическое пособие по градуировке прибора для определения загрязнения почв нефтепродуктами методом БИК-спектроскопии.

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. – №6. – С. 41-42.
6. Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Ступакова Г.А., Стрелетова 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., Стрелетова 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., Стрелетова А.В. Определение содержания нефтепродуктов в почве методом БИК-спектроскопии: 8. Оценка влияния метода пробоподготовки // Плодородие. – 2013. – №3. – С. 34-35.

DETERMINATION OF OIL PRODUCTS IN THE SOIL BY NIR SPECTROSCOPY: 9. CALCULATION OF CALIBRATION EQUATION FOR NIR-ANALYZER

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

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

It has been shown that the calibration of NIR analyzer for the determination of oil products in soils significantly depends on soil properties and oil product nature. Therefore, an optimal algorithm for processing optical signals and a method for calculating the calibration equation should be determined during the calibration of the instrument.

Keywords: soils, oil products, NIR spectroscopy, calibration curve.

