

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ:

3. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ

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

Показано, что различия в гранулометрическом составе дерново-подзолистых почв не влияют на точность определения содержания нефтепродуктов в почвах. Анализ степени загрязнения дерново-подзолистых почв нефтепродуктами на БИК-анализаторах может проводиться по единому градуировочному уравнению, полученному для общего массива проб почв с различным гранулометрическим составом.

Ключевые слова: гранулометрический состав, нефтепродукты, БИК-анализаторы, спектроскопия.

Настоящая работа является продолжением исследований по применению диффузной отражательной спектроскопии в ближней ИК-области для оценки загрязнения почв нефтепродуктами, проводимых во ВНИИА [1, 2]. Предметом настоящего исследования явилась оценка влияния гранулометрического состава дерново-подзолистых почв на определение степени их загрязнения нефтепродуктами методом БИК-спектроскопии.

Самым существенным количественным фактором БИК-спектра является размер частиц пробы. Количество света, рассеянного и поглощенного частицей, зависит от ее размеров [3] и отражение почв уменьшается с увеличением размера частиц [4, 5].

Для коррекции влияния размера частиц во многих анализаторах используют производные (чаще всего, первую или вторую) спектральной кривой, описывающей оптическую плотность анализируемого материала. На рисунке 1 (А, Б) приведены спектры оптической плотности и первой производной оптической плотности четырех субтипов дерново-подзолистой почвы. Из рисунка видно, что вычисление производной оптической плотности позволяет нормировать пробы по отношению к размеру частиц (исчезает вертикальный сдвиг кривых).

Исследование влияния гранулометрического состава дерново-подзолистых почв на точность определения содержания нефтепродуктов (дизельного топлива и моторного масла) в почве проводили на массивах проб тяжело-, средне-, легко-суглинистых и супесчаных дерново-подзолистых почв, отобранных в Подольском, Наро-Фоминском и Раменском районах Московской области с использованием БИК-анализатора Инфрапид-61.

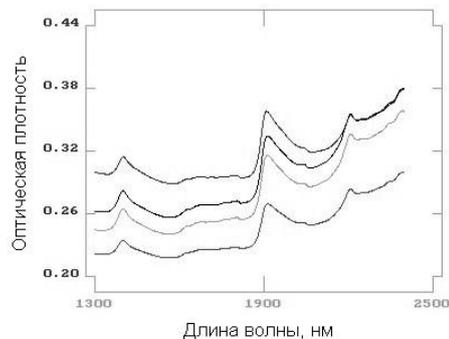
В качестве нефтепродуктов использовали дизельное топливо летнее Л-0 2-40 по ГОСТ 305-82 и моторное масло М-10Г2К по ГОСТ 8581-78.

К каждой пробе почвы добавляли рассчитанное количество нефтепродукта. Пробу тщательно перемешивали, и спектры загрязненных проб снимали на БИК-анализаторе.

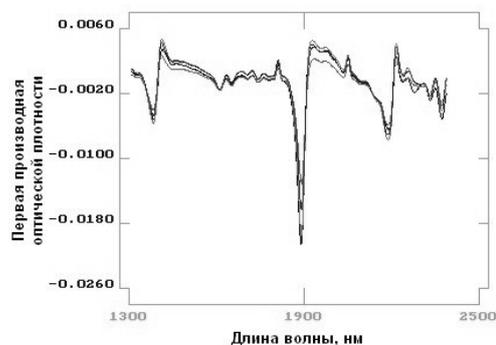
Обработка результатов измерений спектральных показателей проб почвы, содержащих различное количество нефтепродуктов (дизельного топлива и моторного масла), позволила получить градуировочные уравнения (уравнения регрессии, связывающие спектральные характеристики загрязненных почв с содержанием в них нефтепродуктов) для определения каждого из них.

Для построения градуировочных характеристик использовали метод пошаговой множественной линейной регрессии (SMLR) и метод дробных наименьших квадратов (PLSM).

Расчеты показали, что использование первой производной оптической плотности в качестве оптического сигнала давало уравнения с лучшими статистическими характеристиками.



А – Оптическая плотность



Б – Первая производная оптической плотности

Рис. 1. Средние спектры супесчаной легко-, средне- и тяжело-суглинистой почвы

Методом пошаговой множественной линейной регрессии были получены следующие градуировочные уравнения:

– для содержания дизельного топлива в почве, %, [D]
 $[D] = 2,62 - 1008 dD(1668) + 225,6 dD(1920) + 341,8 dD(2196),$

где $dD(\lambda)$ – первая производная оптической плотности почвы, измеренная на длине волны λ ;

– для содержания моторного масла в почве, %, [M]
 $[M] = 1,83 - 624,9 dD(1680) - 677,8 dD(1704) + 92,24 dD(1920) + 388,0 dD(2148),$

где $D(\lambda)$ – оптическая плотность почвы, измеренная на длине волны λ (следует отметить, что использование другой почвы может привести к другим оптимальным значениям аналитических длин волн, поскольку выбор аналитических длин волн зависит не только от определяемого компонента, но и от свойств матрицы).

Оптимальные градуировочные уравнения, рассчитанные методом дробных наименьших квадратов, имели следующий вид:

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

где [H] – содержание нефтепродукта (дизельного топлива, D, или моторного масла, M) в почве, %;

K_0, K_i – градуировочные коэффициенты;

$C_i = dD_i$ – первая производная оптической плотности, измеренная на длине волны λ_i ;

n – число аналитических длин волн = 90.

Для оценки влияния гранулометрического состава почвы на результаты определения содержания нефтепродуктов на БИК-анализаторе проведена статистическая обработка результатов измерений. Результаты обработки представлены в таблице.

В таблице приведены: коэффициент корреляции между истинными величинами содержания определяемого компонента и величинами, полученными на приборе, стандартное отклонение от линии регрессии, полученное для данной почвы, и среднее значение систематической погрешности, характеризующее массив проб данной почвы при анализе по единому градуировочному уравнению, полученному с использованием проб всех почв, а также число проб, использованных для вычислений.

Результаты статистической обработки результатов измерений

Почва	Коэф. корр.	Станд. откл., %	Сист. сдвиг, %	Число проб
Метод дробных наименьших квадратов				
<i>Дизельное топливо</i>				
Тяжелосуглинистая	0,99	0,09	0,02	30
Среднесуглинистая	0,99	0,13	0,01	30
Легкосуглинистая	0,99	0,12	-0,01	28
Супесчаная	0,98	0,17	0	28
Все почвы	0,99	0,13	0,00	116
<i>Моторное масло</i>				
Тяжелосуглинистая	0,99	0,08	-0,02	30
Среднесуглинистая	0,99	0,06	0,03	30
Легкосуглинистая	0,99	0,12	-0,01	28
Супесчаная	0,99	0,12	0,01	28
Все почвы	0,99	0,10	0,00	116
Метод пошаговой множественной линейной регрессии				
<i>Дизельное топливо</i>				
Тяжелосуглинистая	0,99	0,16	-0,02	30
Среднесуглинистая	0,96	0,24	0,02	30
Легкосуглинистая	0,98	0,14	0,02	28
Супесчаная	0,98	0,19	0,02	28
Все почвы	0,97	0,19	0	116
<i>Моторное масло</i>				
Тяжелосуглинистая	0,99	0,12	-0,05	30
Среднесуглинистая	0,98	0,16	0,04	30
Легкосуглинистая	0,98	0,16	-0,01	28
Супесчаная	0,99	0,13	0,02	28
Все почвы	0,98	0,14	0	116

Отклонения показаний БИК-анализатора от истинных значений содержания нефтепродуктов в дерново-подзолистых почвах различного гранулометрического состава при градуировке прибора методом дробных наименьших квадратов приведены на рисунке 2 (А, Б). Из таблицы и рисунков видно, что при использовании первой производной оптической плотности в качестве оптического сигнала гранулометрический состав почвы не оказывает существенного влияния на результаты определения: значения стандартного отклонения от линии регрессии разных подтипов почв несущественно различаются между собой, а величины систематического сдвига между ними статистически незначимы.

Таким образом, показано, что различия в гранулометрическом составе дерново-подзолистых почв не влияют на точность определения содержания нефтепродуктов в почвах.

DETERMINATION OF OIL PRODUCTS IN THE SOIL BY NIR SPECTROSCOPY: 3. ASSESSMENT OF THE EFFECT OF SOIL TEXTURE

K.G. Pankratova¹, V.I. Shchelokov¹, G.A. Stupakova¹, A.V. Strepetova²

¹*Pryanishnikov Research Institute of Agricultural Chemistry, Russian Academy of Agricultural Sciences, ul. Pryanishnikova 31a, Moscow, 127550 Russia*

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

It was shown that differences in the texture of soddy-podzolic soils had no effect on the determination of oil products. A universal calibration of NIR analyzer for soil subtypes with different textures can be used for the determination of oil products.

Keywords: soil, texture, oil products, NIR spectroscopy.

Анализ степени загрязнения дерново-подзолистых почв нефтепродуктами на БИК-анализаторах может проводиться по единому градуировочному уравнению, полученному для общего массива проб почв с различным гранулометрическим составом.

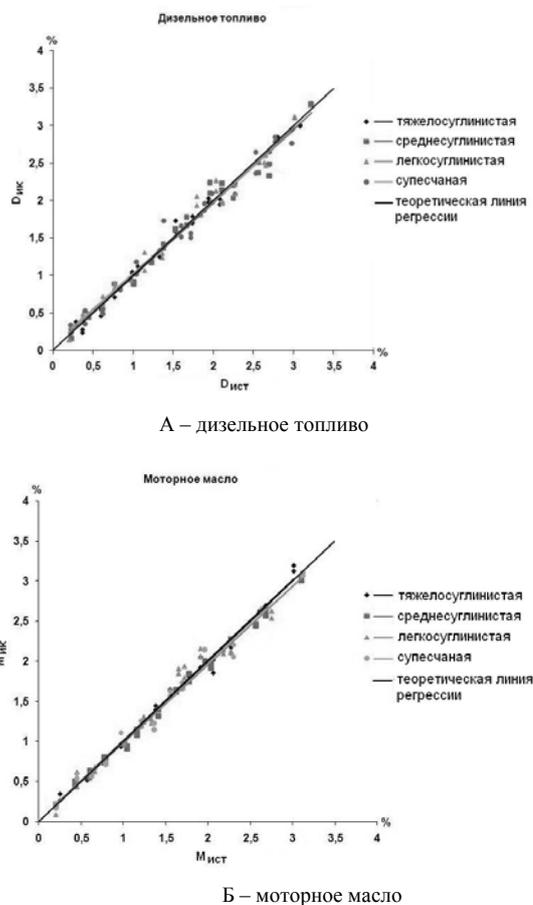


Рис. 2. Отклонения показаний БИК-анализатора от истинных значений содержания нефтепродуктов в дерново-подзолистых почвах (градуировка методом дробных наименьших квадратов)

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 // *Агрохимия*. – 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 // *Агрохимия*. – 2012. – №3. – С. 42-43.
3. *Hapke B.* Introduction to the Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy // New York: Cambridge University Press, 1993. 469 p.
4. *Baumgardner M.F., Stoner, E. R., M. F. Baumgardner, L. L. Biehl, and B. F. Robinson.* Atlas of Soil Reflectance Properties. Research, Bulletin 962. // Agriculture Experiment Station, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 1980.
5. *Baumgardner, M.F., Stoner E.R., Silva L.F., Biehl L.L.* Reflectance properties of soils // *Adv. Agron.* – 1985. – V. 38. – No.1. – P. 44.