

Определение микро- и ультрамикроколичеств нефтепродуктов в минеральных водах

А.И. Гончаров, О.Л. Буткова

ВНИИ пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности

Во многих странах минеральные воды широко используют как в качестве прохладительных напитков, так и для лечения в курортно-рекреационных зонах и за их пределами.

В нашей стране качество минеральных вод регламентирует ГОСТ 13273–88 «Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. Общие технические условия» [1]. Этот документ устанавливает классификацию вод по ионно-солевому составу, минерализации, некоторым биологически активным элементам и ограничивает содержание вредных и нежелательных компонентов. Величину концентраций вредных для здоровья компонентов в минеральных водах лимитирует СанПиН 2.3.2-1078 [2].

Содержание некоторых компонентов, ухудшающих качество минеральных вод, например, нефтепродуктов (НП), в России пока не регламентировано. Они являются одними из наиболее распространенных поллютантов, негативное влияние которых на качество вод достоверно установлено в количестве даже 0,01 мг/л.

Качество некоторых минеральных питьевых столовых вод соответствует требованиям, предъявляемым к питьевым водам высшей категории, расфасованным в емкости [3]. Использование таких вод в качестве питьевых влечет за собой необходимость контроля за содержанием НП.

В соответствии с мировыми стандартами [4] в минеральных водах содержание НП не допускается.

Существующие методы массового анализа позволяют определять в водах не менее 0,02 мг/л НП, при этом погрешность определения может достигать 100 %.

В международных правилах [4] сформулировано общее требование к пределу обнаружения аналитических методик, используемых для контроля нормируемых компонентов в пищевой продукции. Этот предел составляет половину установленного норматива.

Официальные методики в нашей стране [5, 6] и за рубежом [7] для определения НП в водах рекомендуют использовать метод инфракрасной спектроскопии.

Метод основан на выделении НП экстракцией неполярным экстрагентом, хроматографическом отделении полярных веществ на колонке с оксидом алюминия и регистрации инфракрасного (ИК) спектра в области валентных колебаний С-Н-связей (2700–3100 см⁻¹) при волновом числе 2926 см⁻¹. Так как основную часть нефтей и товарных НП составляют углеводороды, структурными составляющими которых и являются СН-группы, этот метод дает наиболее полную информацию об их содержании в водах [8].

Как правило, НП определяют, используя инфракрасные спектрофотометры класса «для рутинных анализов». Воспроизводимость измерения спектрофотометрического сигнала на приборах этого класса не превышает 0,2% пропускания, что соответствует 0,001 единиц оптической плотности.

При определении концентраций 0,02 мг/л и менее регистрируемая в процессе анализа оптическая плотность так мала, что спектрофотометрический сигнал скрыт шумами, составляющими погрешности измерений.

Применение для рутинных определений спектрофотометров, обеспечивающих меньшую погрешность измерения, в настоящее время не рационально, из-за высокой стоимости приборов такого класса.

Более приемлемы математические способы обработки спектрофотометрического сигнала с целью освобождения его от шумов — так называемое «сглаживание».

Наиболее распространенный метод сглаживания — алгоритм Савицкого—Голея [9]. Метод основан на разделении зарегистрированного спектра на отрезки и последующем его представлении на этих отрезках полиномами *n*-й степени, рассчитанными по методу наименьших квадратов, причем формального критерия выбора длины отрезков и параметров полиномов нет. В результате использования этого алгоритма деформируются формы полос поглощения и уменьшается спектральное разрешение, что приводит к изменению вида спектра и ошибкам при измерении поглощения.

Деформация спектра растет с уменьшением измеряемого сигнала. Из-за этого с понижением концентраций нефтепродуктов менее 0,02 мг/л применение сглаживания сигнала существующими математическими методами не позволяет уменьшить погрешность определения.

Для решения задачи определения микро- и ультрамикроколичеств НП в водах мы предложили применить новый метод математической обработки малого спектрофотометрического сигнала. В основу метода было положено аппроксимирование всего спектра поглощения в области 3100–2700 см⁻¹ без разделения его на отрезки, таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений рассчитанного спектра от зарегистрированного была минимальной.

Метод основан на следующих принципах:

измеряемой величиной является поглощение, вызванное валентными С-Н колебаниями в СН₂- и СН₃-группах, причем форма и положение полос поглощения углеводородов в этой области мало зависят от конкретного вещества;

из-за малых межмолекулярных взаимодействий оптическая плотность инфракрасного спектра смеси углеводородов в растворе четыреххлористого углерода подчиняется принципу аддитивности.

Это дает возможность аппроксимировать спектр анализируемых НП алгебраической суммой спектров базового набора, формируемого из индивидуальных углеводородов и товарных НП.

Для каждой точки спектра можно записать линейное уравнение:

$$\begin{aligned} SA_{i,1} X_i &= B_{i,1} \\ SA_{i,2} X_i &= B_{i,2} \\ \dots & \dots \\ SA_{i,j} X_i &= B_{i,j}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $A_{i,j}$ — оптическая плотность *i*-того спектра базового набора при *j*-том волновом числе; X_i — вклад *i*-того спектра базового набора в аппроксимируемый спектр; $B_{i,j}$ — зарегистрированная оптическая плотность спектра, подвергнутого математической обработке, при *j*-том волновом числе; *i* — число спектров в базовом наборе; *j* — число волновых чисел, при которых измеряется оптическая плотность спектра (число абсцисс спектра).

Так как погрешности измеряемого сигнала подчиняются закону нормального распределения, искомый спектр расположен внутри «шумовой дорожки» таким образом, что сумма квадратов его отклонений от зарегистрированного спектра минимальна.

Для нахождения спектра необходимо решить переопределенную систему линейных уравнений (1) относительно X_i ,

умножить на полученные решения спектры базового набора и произвести их суммирование.

Базовый набор должен содержать спектры: углеводородов, наиболее близких к спектрам распространенных НП — например, пентан и цетан; углеводородов, позволяющих компенсировать доминирующий вклад какой-либо группы, например, изооктан (доминирующая CH_3 -группа) и циклогексан (доминирующая CH_2 -группа); непредельных углеводородов, так как положение полос поглощения CH_2 - и CH_3 -групп в спектрах предельных и непредельных углеводородов различны; ароматических углеводородов для моделирования спектра поглощения в области $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$.

Для достижения большей точности аппроксимирования необходимо регистрировать базовые спектры с минимальными погрешностями и представлять каждый базовый спектр идеальной, лишенной шумов математической кривой в виде суммы кривых Гаусса и/или Лоренца.

Известно, что такое представление неоднозначно, но это не имеет значения, так как целью является лишь идеализация спектра [10].

В качестве вычислительного аппарата был использован модифицированный метод Грамма–Шмидта [11, 12]. Созданная на его основе сервисная программа была включена в систему программ для работы с научной графикой «Scientific Interactive Graphics» («SIG») [13].

Для проведения исследований готовили растворы индивидуальных углеводородов — пентана, гексана, гептана, октана, нонана, декана, цетана, изо-октана, циклогексана, 1-октена, бензола, толуола, этилбензола, кумола, псевдокумола, орто- и пара-ксилолов, стирола; товарных нефтепродуктов — вазелинового и машинного масел, бензина, уайт-спирита. В качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод.

Инфракрасные спектры растворов индивидуальных углеводородов, товарных и моделируемых нефтепродуктов регистрировали в области $3200\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer модели 580В с воспроизводимостью по ординате 0,2% Т. Число точек в спектре и, соответственно, число линейных уравнений в системе 1001.

Для перечисленных веществ определяли коэффициенты градуировочных функций.

Все ИК-спектры идеализировали, представляя суммой кривых Гаусса и Лоренца с помощью системы программ для работы с научной графикой «SIG» [13] и каталогизировали. В дальнейшем из созданного каталога формировали различные базовые наборы.

Погрешность предлагаемого метода исследовали на модельных смесях неф-

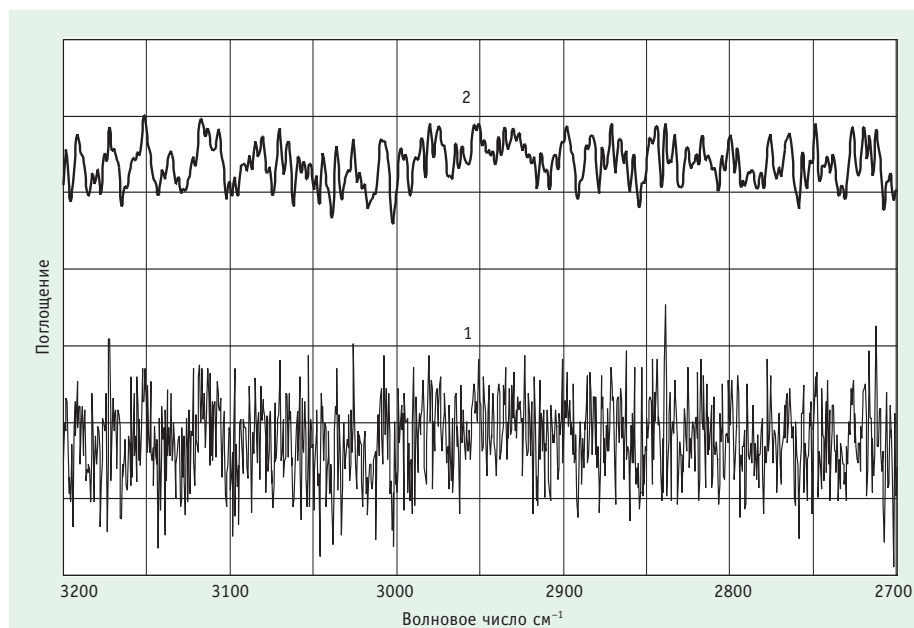


Рис.1. Зарегистрированный ИК-спектр смеси микроконцентраций пентана и цетана в растворе четыреххлористого углерода:

1 — до математической обработки;
2 — после сглаживания по алгоритму Савицкого–Голея

тепродуктов. В качестве моделей использовали индивидуальные углеводороды и их смеси, товарные нефтепродукты, нефть и выветренную нефть и углеводороды, экстрагированные из вод по известным методикам [5, 6]. Провели более 300 модельных экспериментов.

Для оценки погрешности регистрировали инфракрасные спектры растворов модельных веществ с концентрациями, достаточными для получения значений оптических плотностей, регистрируемых с минимальной погрешностью — до 0,8 ед.

Затем растворы разбавляли до концентраций, при которых расчетная максимальная оптическая плотность в указанной области не превышала 0,001, что соответствовало содержанию нефтепродуктов менее 0,005 мг/л. Регистрировали ИК-спектры разбавленных растворов и подвергали их математической обработке предложенным методом.

Оптические плотности полученных спектров разбавленных растворов углеводородов умножали на коэффициент разведения и сравнивали со спектрами неразбавленных растворов.

По разнице оптических плотностей спектров неразбавленных растворов и аппроксимированных спектров определяли погрешность предложенного метода.

Так как ошибки вычислений при решении систем линейных уравнений растут с увеличением числа компонентов базового набора [11, 12] аппроксимацию начинали с малокомпонентных систем с известными составляющими.

При аппроксимировании спектра одного известного компонента были полу-

чены спектры, полностью совпадающие с реальными даже в том случае, когда концентрация вещества не превышала до 0,0005 мг/л. При этом разница оптических плотностей реального и аппроксимированного спектров не превышала 2%.

В качестве двухкомпонентных систем в эксперименте использовали спектры смеси пентана и цетана — аналогов бензина и дизельного топлива — при максимальном значении оптической плотности 0,001. Расчет проводили в двух вариантах. В первом варианте базовые спектры пентана и цетана аппроксимировали суммой кривых Лоренца, во втором базовые спектры регистрировали с относительными шумами 0,15% и математически не обрабатывали.

Зарегистрированный ИК-спектр этой смеси до математической обработки представлен на рис. 1. Для наглядности спектр «растянут» по ординате умножением на постоянный множитель. Как видно из рисунка, математическая обработка — сглаживание — спектра этой смеси по алгоритму Савицкого–Голея привела к получению спектра, мало отличающегося от исходного.

Математическая обработка того же спектра по предложенному нами методу позволила воссоздать спектр, совпадающий со спектром этой смеси при больших концентрациях (рис. 2). При этом разность величин оптической плотности аппроксимированного и реального спектров при 2926 см^{-1} , не превышала 3%. Определенная в эксперименте погрешность количественного содержания индивидуальных углеводородов [9] со-

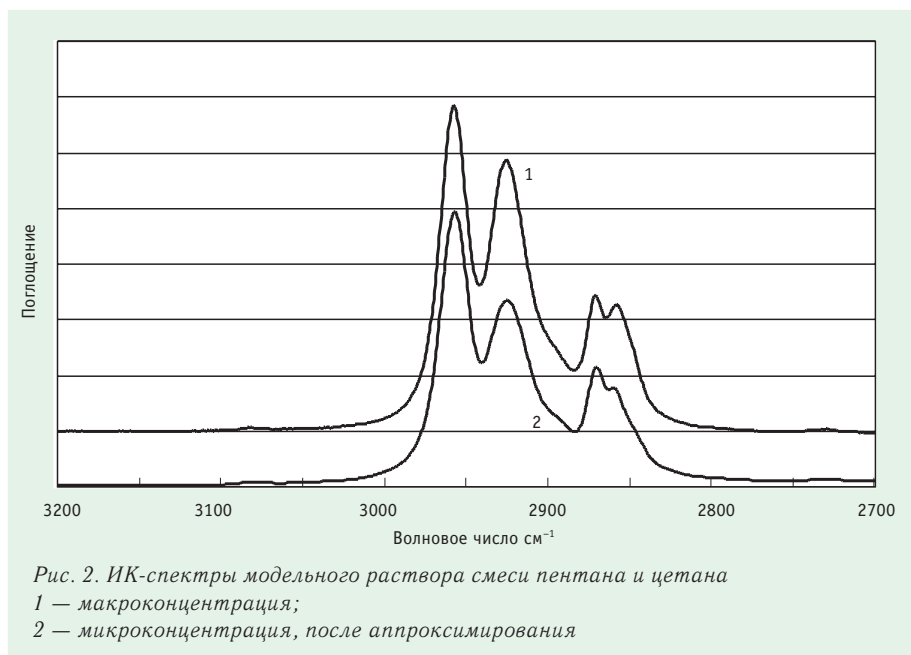


Рис. 2. ИК-спектры модельного раствора смеси пентана и гексана
1 — макроконцентрация;
2 — микроконцентрация, после аппроксимирования

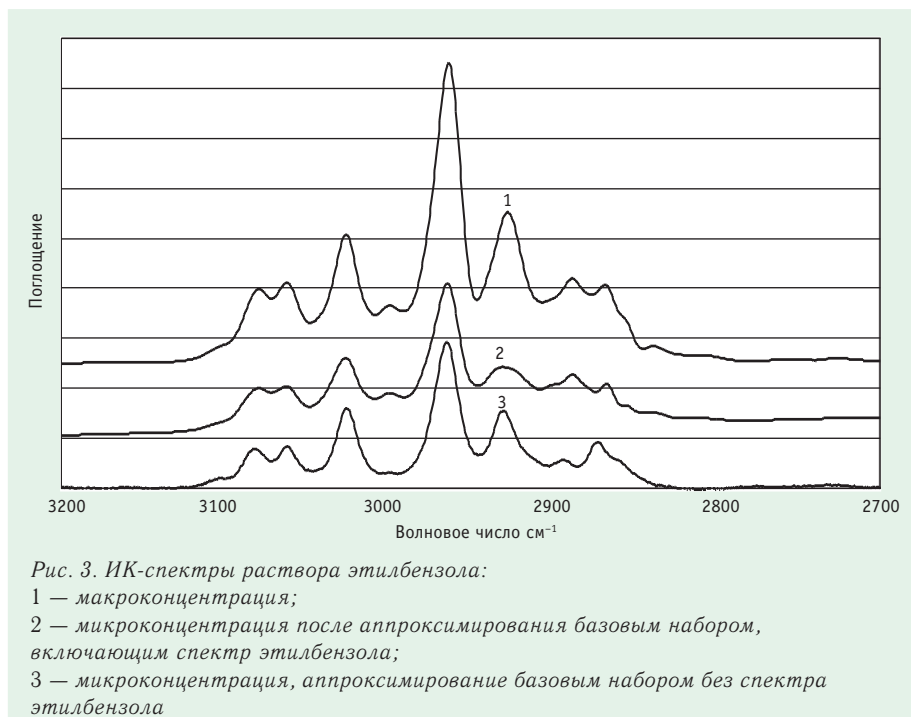


Рис. 3. ИК-спектры раствора этилбензола:
1 — макроконцентрация;
2 — микроконцентрация после аппроксимирования базовым набором, включающим спектр этилбензола;
3 — микроконцентрация, аппроксимирование базовым набором без спектра этилбензола

ставляла 4% для пентана и 14% для гексана.

Аппроксимация спектра смеси пентана и гексана с помощью базового набора, состоящего из спектров без их идеализации, приводила к увеличению погрешности количественного определения до 26% для пентана и 70% для гексана, при этом погрешность определения оптической плотности возрастала до 10%.

Сравнение полученных данных свидетельствует о необходимости идеализации спектров базового набора с помощью представления их суммами кривых Гаусса и Лоренца.

При увеличении числа компонентов в смеси погрешность количественного определения отдельных компонентов, как и следовало ожидать, возрастала по мере уменьшения концентраций, но аппроксимированный спектр совпадал с реальным, причем ошибка определения оптической плотности увеличивалась незначительно.

Погрешности количественного определения углеводородов в 4-компонентной смеси и определения оптической плотности аппроксимированного спектра приведены в табл. 1. В качестве модели использовали раствор смеси углеводородов, имеющих сложные перекрывающиеся

спектры — толуол, о- и п-ксилолы и стирол с весовым соотношением 1:1:1:1.

Как видно из таблицы, ошибка определения оптической плотности и, соответственно, суммарного определения углеводородов, равная произведению оптической плотности на градуировочный коэффициент, в 4-компонентной смеси не превысила 5%.

При аппроксимировании спектров неизвестных углеводородов базовый набор формируют из спектров, полностью перекрывающих область валентных колебаний С-Н групп.

Необходимое количество спектров в базовом наборе можно установить в результате вычислительного эксперимента.

В настоящее время возможности программы позволяют оперировать с базовым набором из 18 компонентов. Эксперимент показал, что достаточно 12 компонентов, спектры которых удовлетворяют вышеперечисленным требованиям. Такой набор позволяет успешно аппроксимировать сложные спектры углеводородов, отсутствующих в базовом наборе.

На примере сложного спектра этилбензола, состоящего из 10 перекрывающихся полос и приведенного на рис. 3, показано, что аппроксимируемый спектр практически совпадает со спектром, зарегистрированным при высоких значениях оптических плотностей, причем погрешность измерения оптической плотности не превышает 5%.

По данным газовой хроматографии [14, 15], нефтепродукты, экстрагированные из вод, могут содержать сотни различных углеводородов. Но их ИК-спектры менее сложны, чем спектр этилбензола, и состоят, в большинстве случаев, из четырех перекрывающихся полос поглощения.

Так как задача аппроксимации состоит в воспроизведении кривой спектра, а не расчета концентраций компонентов, простой спектр должен успешно аппроксимироваться вне зависимости от состава смеси.

Результаты такой аппроксимации ИК-спектров нефтепродуктов, экстрагированных при анализе пробы поверхностных вод проиллюстрированы на рис. 4.

В этом случае концентрация нефтепродуктов превысила 0,5 мг/л, что позволило зарегистрировать спектр с высокими значениями оптических плотностей. После разбавления экстракта в 300 раз зарегистрировали спектр полученного раствора. Полученный в результате математической обработки спектр совпал с исходным, причем разность оптических плотностей не превысила 5%.

Во всех модельных экспериментах с разбавленными растворами, оптическая плотность которых составляла не менее 0,001 ед., уровень погрешности также не превышал 5%.

Снижение концентрации нефтепродуктов в пробе и, соответственно, уменьшение оптической плотности спектра приводят к увеличению отличий аппроксимируемого спектра от реального, однако даже при концентрации 0,0008–0,0006 мг/л спектры подобны, и погрешность измерения оптической плотности не превышает 20–30%.

При дальнейшем разбавлении растворов погрешности определения и отличия аппроксимированного спектра от истинного увеличиваются. Поэтому мы ограничили применение предложенного метода концентрациями НП на уровне 0,005 мг/л.

Предложенный математический аппарат, в силу формальных причин, должен аппроксимировать любой, в том числе и нулевой спектрофотометрический сигнал, как смесь углеводородов.

При математической обработке идеального нулевого сигнала, полученного путем вычитания спектра из самого себя, программа приписывает всем спектрам базового набора нулевые значения и формирует спектр с нулевой оптической плотностью во всей измеряемой области.

Однако в реальных условиях нулевой сигнал представлен шумами. В этом случае математическая обработка приводит к получению «спектра», лишённого физического смысла, причем «спектры», аппроксимируемые с помощью различных базовых наборов, существенно отличаются друг от друга.

Результаты аппроксимации спектров растворов, не содержащих НП, представлены на рис. 5.

При анализе реальных вод такие результаты были получены при определении нефтепродуктов в минеральных водах «Перрье», «Нарзан» и «Малаховская».

Выполненные исследования показывают, что предложенный метод позволяет проводить измерение оптических плотностей на уровне 0,001, что соответствует содержанию нефтепродуктов в пробе 0,005 мг/л с погрешностью не более 5%.

Несомненное достоинство метода — возможность осуществления рутинных анализов без использования уникального оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 13273–88 «Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. Общие технические условия».
- Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов СанПиН 2.3.2-1078-0.1 — М.: Минздрав РФ, 2002.
- Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1116-02. — М.: Минздрав РФ, 2002.
- Codex Alimentaris, Codex Stan 108–1981, Rev. 1-1997, изм. 2001.

| Концентрация, мг/л | Погрешности определения, % | |
|--------------------|----------------------------|----------------------|
| | количественного* | оптической плотности |
| 1.200 | 5–15 | 3 |
| 0.240 | 20–30 | 3 |
| 0.048 | 50–70 | 4 |
| 0.008 | 80–100 | 5 |

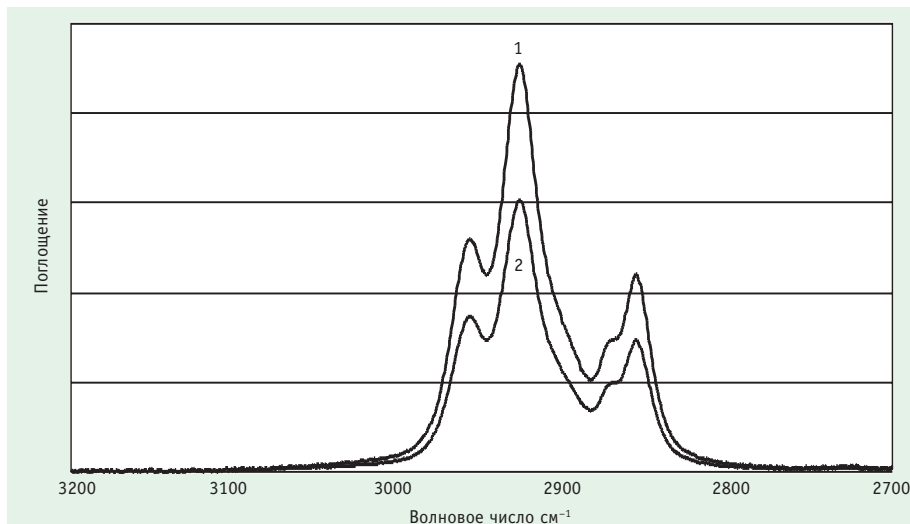


Рис. 4. ИК-спектры нефтепродуктов, экстрагированных при анализе вод: 1 — макроконцентрация; 2 — микроконцентрация после аппроксимирования

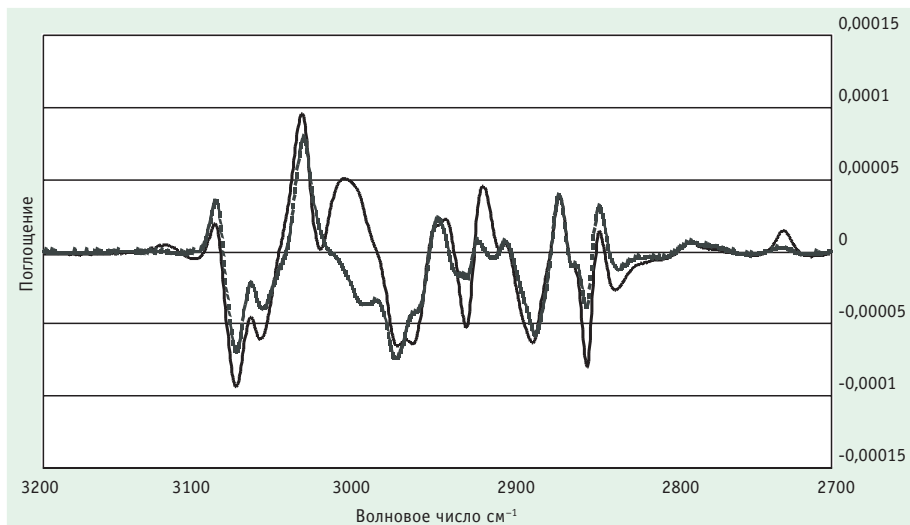


Рис. 5. Аппроксимирование ИК-спектра раствора, не содержащего нефтепродуктов, различными базовыми наборами

- Гончаров А.И., Буткова О.Л. Массовая концентрация нефтепродуктов в питьевых минеральных столовых, лечебно-столовых, лечебных водах. Методика выполнения измерений. Свидетельство 301-174–98 о метрологической аттестации. Комитет РФ по стандартизации, метрологии и сертификации. ВНИИ Метрологической службы.
- РД.52.24.476–95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в водах ИК-фотометрическим методом. — Ростов-на-Дону, 1995.
- Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. — М.: 1995, стр. 367 (ИСО 9377-2).
- Бродский Е.С., Калинин Г.А., Гончаров А.И., Клюев Н.А. Оценка правильности определения нефтепродуктов в воде и почве флуориметрическим методом. Заводская лаборатория, т. 68, №10, стр. 66, 2002
- Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. — Л.: Химия, 1986.
- Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшберг М.Е. Безэталоный молекулярный спектральный анализ. Теоретические основы. — М., Едиториал УРСС, 2002.

11. *Лаусон Ч., Хенсон Р.* Численное решение задач метода наименьших квадратов. — М.: Наука, 1986.
12. *Голуб Д., Ван Лоун Ч.* Матричные вычисления. — М.: Мир, 1999.
13. *Некрасов А.Н., Ющенко В.С.* Scientific Interactive Graphics. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 960503, Российское агентство по правовой охране программ для ЭВМ, баз данных и топологий интегральных схем.
14. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. — СПб., 2000.
15. *Бродский Е.С., Лукашенко И.М. и др.* Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды с помощью газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. ЖАХ, т. 57, № 6, стр.592–596.