

# КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

**Ю. Н. Бельшина, кандидат технических наук;**  
**М. А. Телегин;**  
**С. В. Шарапов, кандидат технических наук, доцент.**  
**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Представлена методика молекулярной люминесценции, используемая для количественной оценки содержания нефтяных углеводородов в почвенных отложениях. Предлагаемая методика базируется на использовании прибора НПО «Люмекс» – «ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА» и позволяет проводить групповой анализ люминесцирующих нефтяных компонентов почвенных отложений и донных осадков, включая ПАУ и смолисто-асфальтеновые компоненты.

*Ключевые слова:* почвенные отложения, химический анализ, молекулярная люминесценция, нефтяные углеводороды

Флуоресцентный (люминесцентный) метод определения нефтепродуктов, вошедший в справочники и руководства ЮНЕСКО, основан на измерении суммарной флуоресценции полициклических ароматических углеводородов при длине волны 360 нм с калибровкой по хризену [1]. Имеется методика определения суммарного содержания нефтепродуктов в почве, внесенная в российский Государственный реестр и основанная на измерении люминесценции алкилбензолов [2]. Данным методом определяют также содержание смолисто-асфальтеновых компонентов нефтепродуктов [3]. Метод молекулярной люминесценции не позволяет определять всю сумму нефтепродуктов, поскольку он нечувствителен к нелюминесцирующим парафино-нафтеновым углеводородам, составляющим подавляющую часть нефти. Поэтому данный метод не является арбитражным, однако имеются рекомендации по его применению в качестве оценочного с проведением периодической калибровки путем параллельного анализа одним из арбитражных методов [3]. Безусловным преимуществом данного метода является очень низкий предел определения, ориентировочно на порядок ниже предела определения иными методами. Им можно фиксировать следовые количества различных нефтепродуктов, не улавливаемые никаким иным способом.

Методика молекулярной люминесценции, используемая в настоящей работе для количественной оценки содержания нефтяных углеводородов в почвенных отложениях, существенно модернизирована по сравнению с методикой НПО «Люмекс», внесенной в государственный реестр аттестованных методик и допущенной для целей государственного экологического контроля (ПНД Ф 16.1.21-98) [2]. В отличие от методики НПО «Люмекс», ориентированной только на установление валового содержания моноароматических углеводородов, методика, предлагаемая в настоящей работе, базируется на более совершенном приборе НПО «Люмекс» – «ФЛЮОРАТ-02-ПАНОРАМА» и позволяет проводить групповой анализ люминесцирующих нефтяных компонентов почвенных отложений и донных осадков, включая ПАУ и смолисто-асфальтеновые компоненты [4–6].

Многие химические эксперименты включают измерение какой-либо зависимой, распределенной по нормальному закону переменной ( $Y$ ) как функции независимой, контролируемой переменной ( $X$ ). Чаще всего с такой ситуацией приходится иметь дело в исследовании кинетики реакций, когда  $Y$  может быть концентрацией продукта, а  $X$  обычно представляет собой параметр, известный с большой точностью. Анализ таких данных называется регрессионным анализом, а прямая или другая графическая зависимость, полученная при этом, называется линией (или графиком) регрессии.

В большинстве случаев между переменными  $Y$  и  $X$  пытаются найти линейную зависимость; в этом случае функция (линия регрессии), описывающая зависимость между данными, должна иметь вид

$$Y = ax + b, \quad (1)$$

где  $Y$  – зависимая, распределенная по нормальному закону переменная;  $x$  – контролируемая переменная.

Если определить наилучшие значения тангенса наклона прямой и величины отрезка  $b$ , отсекаемого прямой на оси  $Y$ , можно предсказывать значение  $Y$  при любом  $X$  с минимальной вероятной ошибкой. Можно показать, что максимальную вероятность совпадения с истинной линейной зависимостью имеет такая линия, для которой сумма квадратов отклонений значений  $Y$ , взятых по этой «наилучшей» линии, от соответствующих экспериментальных значений  $Y$  минимальна. Такой критерий, называемый методом наименьших квадратов, позволяет определить величины  $a$  и  $b$ , характеризующие прямую линию, которая дает наиболее точное соответствие с экспериментальными данными.

Подобно тому, как стандартное отклонение является мерой вариации рассеяния относительно арифметического среднего, стандартная ошибка аппроксимации представляет собой меру вариации рассеяния относительно линии регрессии. Стандартная ошибка аппроксимации равна среднему квадратичному отклонению величины  $Y$  от линии регрессии и является мерой точности аппроксимации, выполненной по методу наименьших квадратов. Отклонения от величины  $Y$  часто называют остаточными отклонениями относительно линии регрессии, а стандартная ошибка аппроксимации рассматривается как стандартное остаточное отклонение [7,8].

Точность измерений можно выразить несколькими способами, одним из которых является указание абсолютной величины отклонения результата измерения. Отклонением результата называется разность между конкретным измеряемым значением и средним арифметическим из всех таких значений:

$$O = X_i - \bar{X}, \quad (2)$$

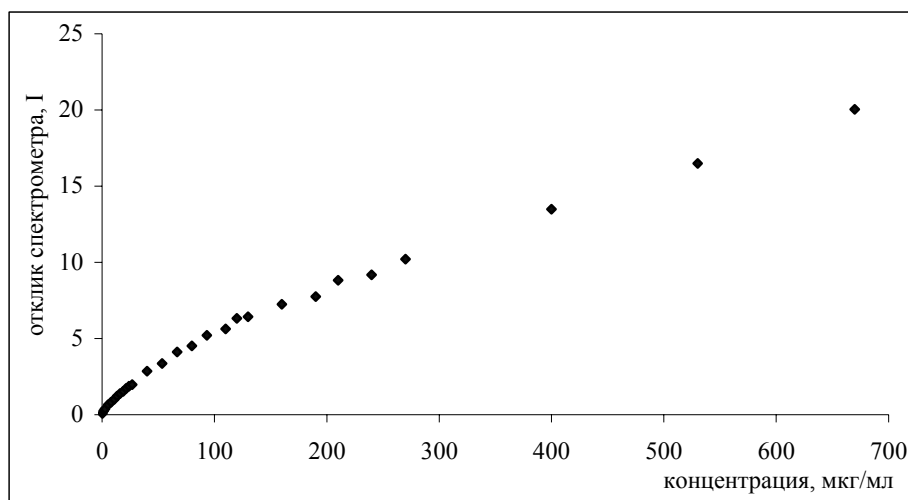
где  $O$  – отклонение результата,  $X_i$  – измеренное значение,  $\bar{X}$  – среднее значение.

Количественный химический анализ основывается в большинстве случаев на построении калибровочных графиков. Для этого используется эталонная смесь или различные индивидуальные вещества. От выбора калибровочной смеси напрямую зависят результаты молекулярного спектрального анализа. В настоящей работе калибровка проводилась по двум нефтепродуктам – автомобильному бензину АИ-92 и моторному маслу М-8Г.

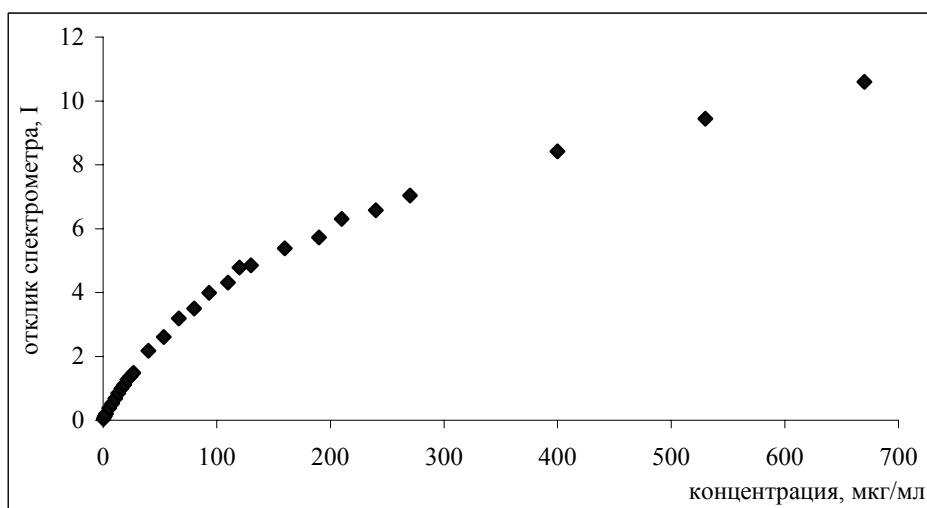
В качестве метода обработки результатов наблюдений применен регрессионный анализ. Было проведено исследование регрессионной зависимости между величинами, полученными по результатам прямых наблюдений. Предполагается, что одна из величин  $Y$  (отклик спектрометра) имеет некоторое распределение вероятностей при фиксированном значении  $x$  (концентрация нефтепродукта) другой. Результаты наблюдений рассматриваются как независимые случайные величины с одинаковыми дисперсиями и математическими ожиданиями. Выбор модели регрессии определяется предположениями о форме зависимости  $Y$  от  $x$ . Предварительное представление о форме графика зависимости  $Y$  от  $x$  можно получить по расположению точек на диаграмме рассеяния. Если расположение этих точек близко к прямолинейному, то можно использовать в качестве приближения линейную регрессию.

Далее подробно рассматривается построение и анализ калибровочного графика, построенного по эталонному веществу бензин АИ-92. Интегральные интенсивности люминесценции оценивались во всем изученном диапазоне длин волн и в диапазонах длин волн люминесценции, соответствующих определенным группам люминесцирующих компонентов. Из количественного анализа исключили спектральный диапазон 280-330 нм (моноароматические углеводороды), поскольку прямые измерения показали, что диапазон изменения значений выхода люминесценции в этом интервале для выбранных эталонных жидкостей очень мал и вследствие этого мало информативен.

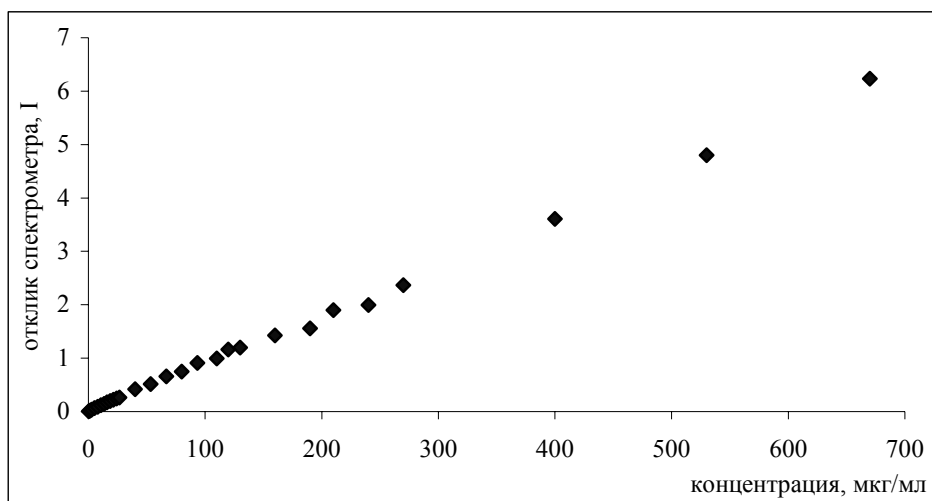
На рис. 1–4 приводятся поля рассеяния измеренных значений интегральной интенсивности люминесценции растворов бензина АИ-92 в ЧХУ в различных спектральных интервалах.



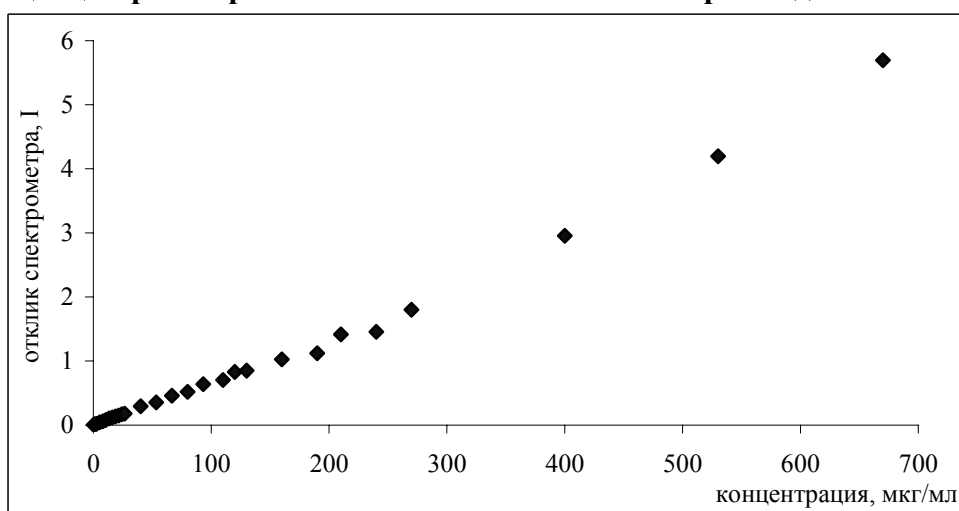
**Рис. 1. Поле рассеяния значений интегральной интенсивности люминесценции растворов бензина в ЧХУ в спектральном интервале 280-480 нм**



**Рис. 2. Поле рассеяния значений интегральной интенсивности люминесценции растворов бензина АИ-92 в ЧХУ в интервале длин волн 320-400 нм**



**Рис. 3. Поле рассеяния значений интегральной интенсивности люминесценции растворов бензина АИ-92 в ЧХУ в интервале длин волн 390-420 нм**



**Рис. 4. Поле рассеяния значений интегральной интенсивности люминесценции растворов бензина АИ-92 в ЧХУ в интервале длин волн 420-480 нм**

Товарные нефтепродукты, в частности автомобильные топлива, представляют собой сложные смеси компонентов с различными способностями люминесцировать [9]. При повышении концентрации нефтепродукта доминирующий вклад в суммарную люминесценцию вносят на каждом этапе разные компоненты. При этом наблюдается рост интегральной интенсивности люминесценции во всем диапазоне концентраций, вплоть до самых высоких значений. Наибольший разброс значений отклика спектрометра наблюдается естественно в суммарном спектральном диапазоне. Предварительная визуальная оценка полей рассеяния точек замеров люминесценции позволяет использовать в качестве приближения линейную регрессию (линейную аппроксимацию). Наименее приближено к линейному виду поле рассеяния значений люминесценции в спектральном диапазоне 320-400 нм. В то же время этот интервал изучения очень важен для селективного анализа полиароматических углеводородов.

На рисунках 5-8 приведены зависимости измеренной интегральной люминесценции растворов бензина АИ-92 в ЧХУ от концентрации нефтепродукта в различных спектральных интервалах. На указанных графиках проведены аппроксимационные прямые и показаны аппроксимационные функции, а также величины достоверности аппроксимации ( $R^2$ ).

В уравнении аппроксимационной зависимости множитель перед значением показателя концентрации ( $x$ ) означает тангенс угла наклона аппроксимационной прямой и интерпретируется как чувствительность анализа. Свободный член в уравнении характеризует точку пересечения аппроксимационной прямой с осью значений интенсивности

флуоресценции и интерпретируется как нижний предел обнаружения нефтепродукта в пробе.  $R^2$  – значение достоверности аппроксимации. В табл. 1 сведены показатели чувствительности, нижнего предела обнаружения и достоверности линейной аппроксимации градуировочных графиков для всех изученных спектральных диапазонов люминесценции в полном диапазоне концентраций нефтепродукта.

Таблица 1. Результаты регрессионного анализа градуировочных графиков зависимости измеренной люминесценции от концентрации бензина АИ-92 во всем диапазоне изученных концентраций для различных спектральных диапазонов люминесценции

Спектральный диапазон, нм	Чувствительность, отклик/концентрация	Нижний предел обнаружения		Достоверность аппроксимации
		Отклик спектрометра	Концентрация, мкг/мл	
280–480	0,03	1,39	16	0,97
320–400	0,02	1,36	24	0,88
390–420	0,01	0,01	0,3	0,99
420–480	0,01	-0,09	0,0	0,98

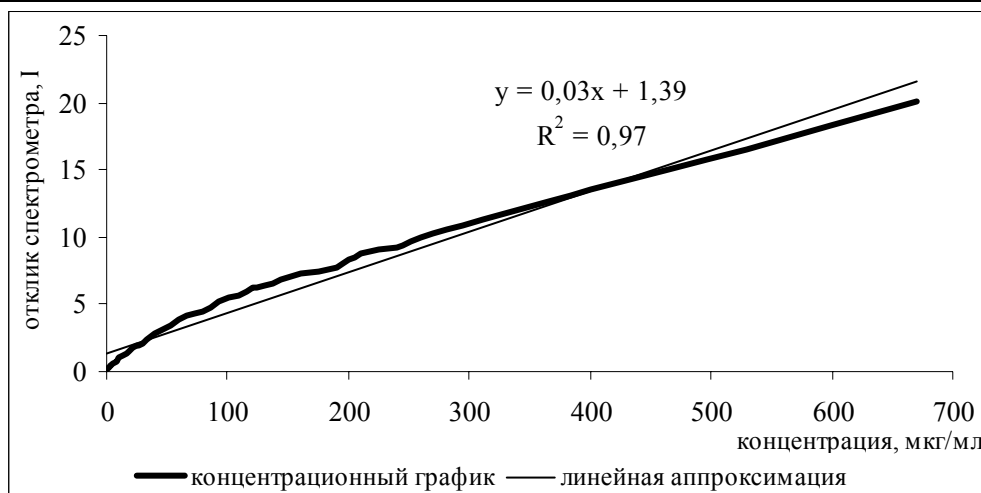


Рис. 5. Калибровочный график зависимости измеренной интегральной люминесценции растворов бензина АИ-92 в ЧХУ от концентрации нефтепродукта в спектральном интервале 280-480 нм

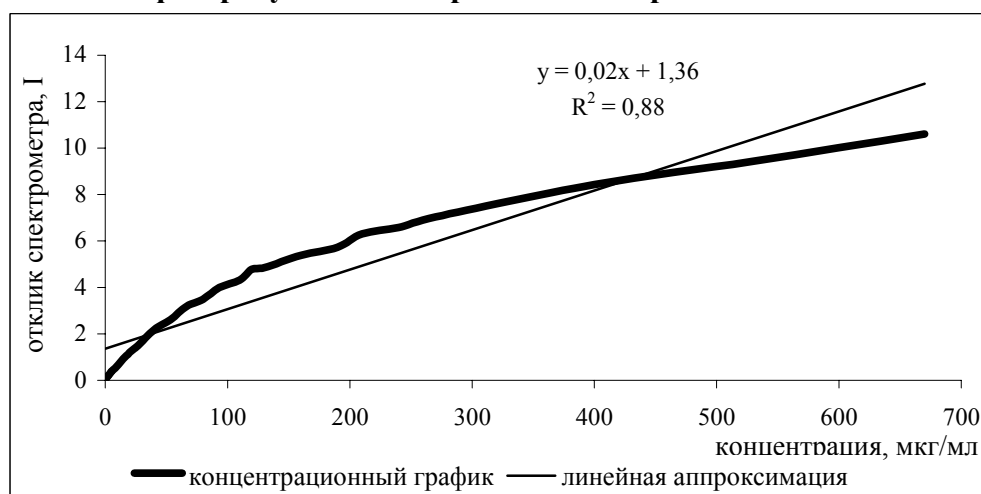
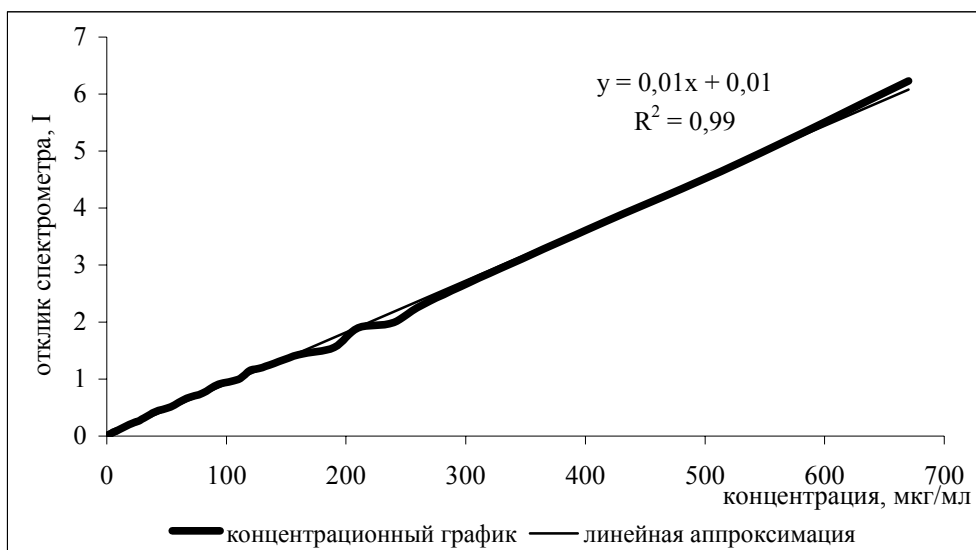
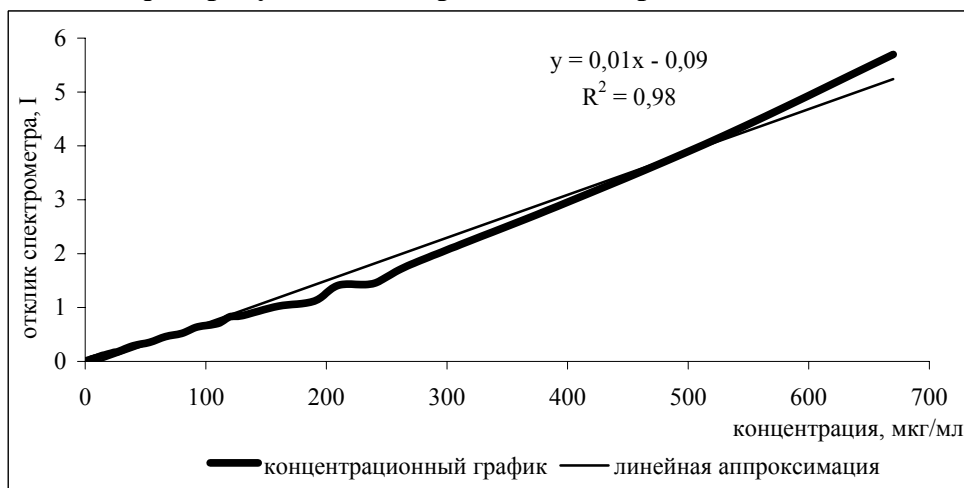


Рис. 6. Калибровочный график зависимости измеренной интегральной люминесценции растворов бензина АИ-92 в ЧХУ от концентрации нефтепродукта в спектральном интервале 320-400 нм



**Рис. 7. Калибровочный график зависимости измеренной интегральной люминесценции растворов бензина АИ-92 в ЧХУ от концентрации нефтепродукта в спектральном интервале 390-420 нм**



**Рис. 8. Калибровочный график зависимости измеренной интегральной люминесценции растворов бензина АИ-92 в ЧХУ от концентрации нефтепродукта в спектральном интервале 420-480 нм**

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. Достоверность аппроксимации в целом имеет высокие значения. Наименьшую величину, как и предполагалось про результатам визуального анализа полей рассеяния значений интегральной интенсивности люминесценции, имеет достоверность аппроксимации в спектральном диапазоне 320-400 нм. Чувствительность анализа наиболее высока во всем спектральном диапазоне. Относительно высокую чувствительность имеет и градуировочная кривая, построенная по интегральной люминесценции в диапазоне 320-400 нм. Однако для этих градуировочных зависимостей очень высокие значения имеют нижние пределы обнаружения нефтепродукта, что существенно ограничивает возможности их количественного анализа. В то же время градуировочные графики, построенные по спектральным диапазонам 390-420 и 420-480 нм, позволяют изучать диапазон концентраций практически от нулевого значения, однако чувствительность количественного анализа по этим графикам очень низка.

Таким образом, линейная аппроксимация во всем диапазоне концентраций в любом из выбранных спектральных диапазонов показывает неприменимость построенных градуировочных графиков для количественного анализа нефтепродуктов. Визуально на суммарных градуировочных графиках намечаются точки перегиба. Дальнейший анализ калибровочных кривых проведен по пути разбивания концентрационного диапазона на отдельные участки, ограничиваемые этими точками. Точки перегиба концентрационного

графика устанавливались путем последовательного пошагового добавления к градуировочной зависимости значений люминесценции при увеличении концентрации. Анализ вновь построенных кривых методом линейной аппроксимации позволил выбрать три диапазона концентраций, в которых все параметры линейной аппроксимации имеют приемлемые значения (табл. 2–4).

В диапазоне низких концентраций наблюдаются самые высокие значения достоверности аппроксимации. Предел обнаружения при этом самый низкий, что позволяет проводить количественные измерения при очень низких значениях концентрации. При средних концентрациях сохраняются высокие значения достоверности аппроксимации. Чувствительность остается на том же уровне, что и при низких концентрациях. Несколько возрастают значения нижнего предела обнаружения.

**Таблица 2. Результаты регрессионного анализа градуировочных графиков зависимости измеренной люминесценции от концентрации бензина АИ-92 в диапазоне низких концентраций (0 – 50мкг/мл) для различных спектральных диапазонов люминесценции**

Спектральный диапазон, нм	Чувствительность, отклик/концентрация	Нижний предел обнаружения		Достоверность аппроксимации
		Отклик спектрометра	Концентрация, мкг/мл	
280–480	0,07	0,22	1,1	0,99
320–400	0,05	0,08	1,0	0,99
390–420	0,01	0,01	0,3	0,99
420–480	0,01	0,01	0,2	0,99

**Таблица 3. Результаты регрессионного анализа градуировочных графиков зависимости измеренной люминесценции от концентрации бензина АИ-92 в диапазоне средних концентраций (50 – 120мкг/мл) для различных спектральных диапазонов люминесценции**

Спектральный диапазон, нм	Чувствительность, отклик/концентрация	Нижний предел обнаружения		Достоверность аппроксимации
		Отклик спектрометра	Концентрация, мкг/мл	
280–480	0,04	1,19	13	0,98
320–400	0,03	1,04	16	0,98
390–420	0,01	0,03	2,7	0,98
420–480	0,01	-0,01	0,0	0,98

**Таблица 4. Результаты регрессионного анализа градуировочных графиков зависимости измеренной люминесценции от концентрации бензина АИ-92 в диапазоне высоких концентраций (120 – 700мкг/мл) для различных спектральных диапазонов люминесценции**

Спектральный диапазон, нм	Чувствительность, отклик/концентрация	Нижний предел обнаружения		Достоверность аппроксимации
		Отклик спектрометра	Концентрация, мкг/мл	
280-480	0,02	3,24	52	0,99
320-400	0,01	3,9	93	0,98
390-420	0,01	-0,13	0,0	0,99
420-480	0,01	-0,53	0,0	0,99

В диапазоне высоких концентраций значения нижнего предела обнаружения становятся выше, чем при рассмотрении всего концентрационного диапазона, что ограничивает возможности количественного анализа. Для индивидуальных ПАУ существует верхний предел количественного обнаружения компонентов по спектрам люминесценции.

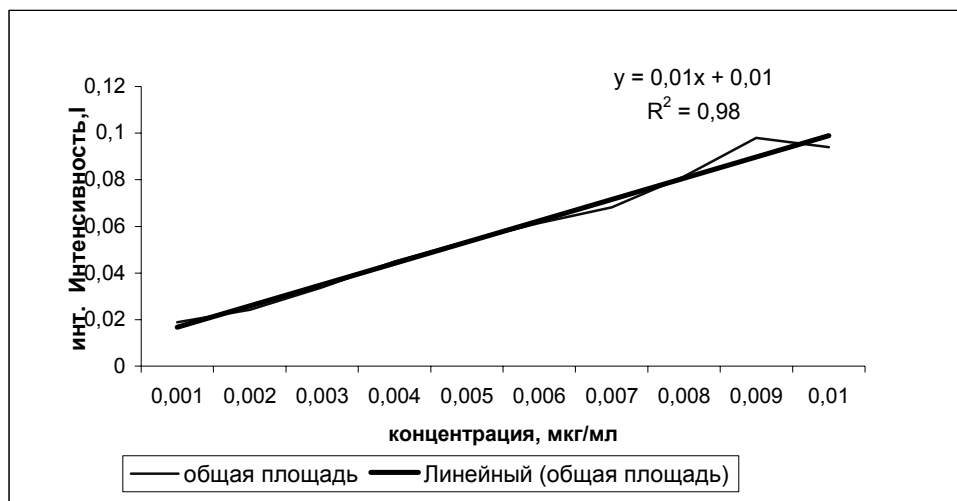
Это связано с концентрационным гашением люминесценции. Известно, что на высоких концентрациях интенсивность люминесценции падает и выходит из линейного диапазона, в котором корректен количественный анализ [10]. Также снижается достоверность аппроксимации. То есть имеются ограничения применения люминесцентного количественного анализа для концентрированных растворов.

Аналогичным образом проанализирован градуировочный график, построенный по эталонному веществу – моторному маслу М-8Г (рис.9-11). В настоящей работе моторное масло использовано только для определения количественного содержания техногенного нефтяного загрязнения. Диагностика по моторному маслу в настоящей работе не проводилась. Поэтому рассмотрен только градуировочный график во всем спектральном диапазоне.

В таблице 5 сведены показатели чувствительности, нижнего предела обнаружения и достоверности линейной аппроксимации градуировочных графиков для всех изученных спектральных диапазонов люминесценции в полном диапазоне концентраций нефтепродукта.

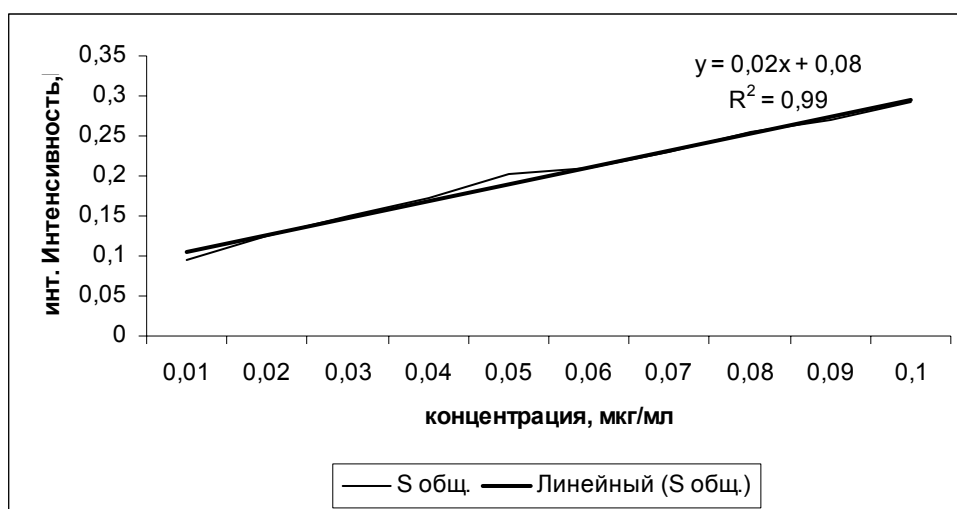
**Таблица 5. Результаты регрессионного анализа градуировочных графиков зависимости измеренной люминесценции от концентрации моторного масла М-8Г во всем диапазоне измеренных концентраций для спектрального диапазона люминесценции 280-480нм**

Исходная к-ция, мкг/мл	Спектральный диапазон, нм	Чувствительность отклик/к-ция	Нижний предел обнаружения		Достоверность аппроксимации
			Отклик спектрометра	К-ция, мкг/мл	
0,001–0,01	280–480	0,01	0,01	0,01	0,98
0,01–0,1		0,02	0,08	0,01	0,99
0,1–1,0		0,10	0,27	0,01	0,96

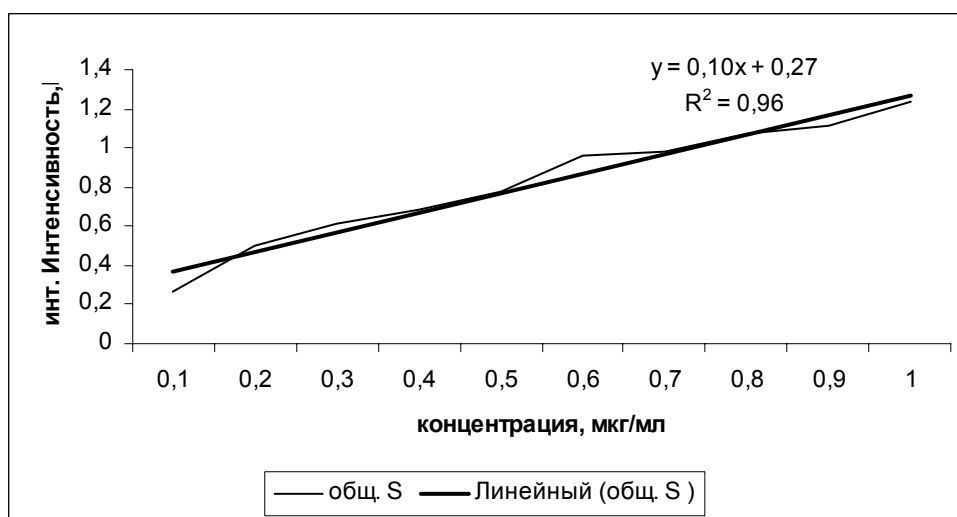


**Рис. 9. Калибровочный график зависимости измеренной интегральной люминесценции растворов моторного масла М-8Г в ЧХУ от концентрации нефтепродукта в спектральном интервале 280-480 нм; 0,001 ÷ 0,01 мкг/мл**





**Рис. 10. Калибровочный график зависимости измеренной интегральной люминесценции растворов моторного масла М-8Г в ЧХУ от концентрации нефтепродукта в спектральном интервале 280-480 нм; 0,01 – 0,1 мкг/мл**



**Рис. 11. Калибровочный график зависимости измеренной интегральной люминесценции растворов моторного масла М-8Г в ЧХУ от концентрации нефтепродукта в спектральном интервале 280-480 нм; 0,1 – 1,0 мкг/мл**

Необходимо отметить, что во всех диапазонах концентраций значения достоверности аппроксимации больше 0,95.

В диапазоне 320-400 нм, соответствующем индивидуальным ПАУ, также сохраняется высокая достоверность. Разбивание на концентрационные интервалы, как и в случае с бензином, позволило улучшить показатели чувствительности и нижнего предела обнаружения. В таблице 6 приведены показатели, установленные для бензина АИ-92 и моторного масла М-8Г. Предложенным путем можно оценить достоверность концентрационных кривых зависимости отклика спектрометра от концентрации нефтепродукта в любых выбранных диапазонах концентраций.

**Таблица 6. Основные метрологические оценочные характеристики спектров люминесценции моторного масла М-8Г и бензина АИ-92**

Наименование вещества	Концентрация, мкг/мл	Чувствительность, отклик/к-ция	Нижний предел обнаружения, отклик прибора	R <sup>2</sup>	Среднее квадратичное отклонение
Моторное масло М-8Г	0,001 – 0,01	0,01	0,01	0,98	0,04
	0,01 – 0,1	0,02	0,08	0,99	0,06
	0,1 – 1,0	0,10	0,27	0,96	0,03
Бензин АИ-92	0 – 40	0,07	0,23	0,99	0,05
	50 – 120	0,04	1,12	0,99	0,04
	120 – 650	0,02	3,22	0,99	0,05

Использование регрессионного анализа при количественной оценке содержания нефтепродуктов в почвенных отложениях позволило выделить в общем диапазоне концентраций нефтепродуктов в почвах три участка с различными значениями чувствительности анализа и нижнего предела обнаружения нефтепродуктов. Анализ регрессионных уравнений, полученных на основе калибровочных кривых, построенных в различных спектральных интервалах, позволяет проводить селективный количественный анализ различных групп компонентов нефтепродуктов. Такой подход значительно расширяет возможности количественного люминесцентного анализа в широком диапазоне концентраций, ограничивавшиеся обычно только низкими значениями концентраций нефтепродуктов.

### **Литература**

1. Руководство по мониторингу нефти и растворенных и диспергированных нефтяных углеводородов в морских водах и на пляжах // Справочники и руководства ЮНЕСКО. – 1984. – №13. – 34 с.
2. ПНД Ф 14.1:2:4.128-98. Методика выполнения измерений массовых концентраций нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе жидкости Флюорат-02.
3. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М., 1984. – 448 с.
4. Галишев М. А. Комплексная методика исследования нефтепродуктов, рассеянных в окружающей среде при анализе чрезвычайных ситуаций (монография) /Под ред. В.С. Артамонова. – СПб., 2004. – 166 с.
5. Галишев М. А., Чешко И. Д. Обнаружение и экспертное исследование остатков горючих жидкостей – средств поджога //Пожаровзрывобезопасность. – 2004. – № 3.
6. Галишев М. А., Шарапов С. В., Тарасов С. В., Пак О. А. Экспертная диагностика инородных горючих жидкостей – инцидентов горения в автотранспортных средствах и объектах городской среды // Пожаровзрывобезопасность.–2004.– №4.
7. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л., 1984. – 168 с.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М., 1976. – 541 с.
9. Товарные нефтепродукты. Свойства и применение: Справочник –2-е изд., перераб. и доп./ Под ред. В. М. Школьниковой.– М., 1978.
10. Левшин Л. В., Салецкий А. М. Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция. – М., 1989. – 272 с.