

ТОЧНОСТЬ ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ОЦЕНОК СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ИХ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ ПРИ РАЗНЫХ СПОСОБАХ ИЗМЕРЕНИЯ ОБОБЩЕННОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА

М.А. Федорова, С.В. Усова, В.И. Вершинин

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
Российская Федерация, 644077, г. Омск, Мира, 55а
vyvershinin@yandex.ru

Поступила в редакцию 18 декабря 2013 г.,
после доработки – 29 января 2014 г.

Проблема. Для оценки суммарного содержания (c_{Σ}) углеводородов (УВ) в природных и сточных водах их экстрагируют, очищают экстракт от неуглеводородных компонентов, измеряют обобщенный сигнал в ИК-области спектра и находят интегральный показатель «содержание нефтепродуктов» (c^*) в пересчете на стандартное вещество. Погрешность $\delta c = (c^* - c_{\Sigma}) / c_{\Sigma}$ должна зависеть от способа измерения сигнала, но систематически этот вопрос ранее не исследовался.

Эксперимент. Готовили модельные смеси алканов, циклоалканов и алкиларенов в CCl_4 . Обобщенные сигналы смесей измеряли методом одноволновой ИК-спектроскопии (Фурье-спектрометр FT-801) и методом ИК-фотометрии (концентраномер ИКН-025 с интерференционными светофильтрами). Во всех случаях рассчитывали c^* в пересчете на смесь Симарда и сравнивали значения δc , полученные при разных способах измерения сигнала.

Результаты. В обоих случаях значения δc статистически значимы и хорошо воспроизводимы. При прочих равных условиях ИК-фотометрические измерения в области 3.3-3.5 мкм вели к более правильным оценкам суммарного содержания УВ, чем одноволновая ИК-спектроскопия при 3.42 мкм. Преимущество одноволновой ИК-спектроскопии по сравнению с ИК-фотометрией – более низкие пределы обнаружения.

Обсуждение результатов. Независимо от способа измерения сигнала, погрешность δc возникает в основном из-за несовпадения состава анализируемой смеси и состава стандартного вещества, а также из-за разной чувствительности определения различных УВ. Это предположение подтверждается возможностью прогнозирования δc с учетом состава исследуемой смеси и коэффициентов поглощения ее компонентов. Нивелирование чувствительности определения разных УВ при измерении их сигнала с помощью концентрамера приводит к более точным оценкам суммарных содержаний. На основании литературных данных о спектрах поглощения УВ в ИК-области предложен вероятный механизм нивелирующего эффекта. В «*Заключении*» охарактеризованы теоретическая и прикладная значимость проведенного исследования.

Ключевые слова: гидрохимический анализ, интегральные показатели, нефтепродукты, погрешности анализа, ИК-спектроскопия, ИК-фотометрия, концентрамеры, пределы обнаружения.

Федорова Марина Анатольевна – аспирант ОмГУ.
Области научных интересов – ИК-фотометрия, гидрохимический анализ.
Автор 5 опубликованных работ.

Усова Светлана Владимировна – доцент кафедры аналитической химии ОмГУ, кандидат педагогических наук.

Области научных интересов – ИК-спектроскопия, гидрохимический анализ, газовая хроматография, методика преподавания аналитической химии.
Автор 15 опубликованных работ.

Вершинин Вячеслав Исаакович – зав. кафедрой аналитической химии ОмГУ, доктор химических наук, профессор.

Области научных интересов – анализ неразделенных смесей органических соединений; математические аспекты химического анализа; история, методология и методика преподавания аналитической химии.

Автор более 180 опубликованных работ, в том числе ряда монографий, учебников и патентов.

Введение

Суммарное содержание углеводов в природных и сточных водах обычно находят в пересчете на стандартное вещество $X_{ст}$, в виде интегрального показателя «нефтепродукты» (hydrocarbon index) [1-4]. Для этого экстрагируют присутствующие в пробе углеводороды (УВ) и отделяют их от неуглеводородных компонентов. Оптическую плотность очищенного экстракта измеряют в ИК-области спектра. Обобщенный аналитический сигнал создается С-Н связями метильных и метиленовых групп, присутствующих в молекулах всех УВ, кроме незамещенных аренов. Градуировочный график строят по растворам $X_{ст}$ в CCl_4 . Как правило, в качестве $X_{ст}$ применяют смесь Симарда, содержащую гексадекан, изооктан и бензол. Найденное по графику значение интегрального показателя (c^*) считают равным суммарному содержанию УВ (c_z). Ряд факторов может привести к отличию c^* от c_z [5, 6], то есть к возникновению погрешности δc , включающей как случайную, так и систематическую составляющие:

$$\delta c = (c^* - c_z) / c_z \quad (1)$$

По установленным в России нормативам, величина δc по модулю не должна превышать 20 % отн. [7], но на практике возможны гораздо большие погрешности, особенно если углеводородные смеси в пробе и стандарте сильно различаются по групповому составу [8]. В этом случае на величину δc должен влиять способ измерения обобщенного аналитического сигнала. Обычно в анализе вод применяют два способа: ИК-спектрометрию и ИК-фотометрию. В первом случае измеряют оптическую плотность при одной [9, 10] или нескольких [11] длинах волн с помощью прецизионных фурье-спектрометров. Во втором случае [12] используют концентратомеры АН-2, КН-2, ИКН-025 и их аналоги. Эти приборы усредняют сигнал в некотором диапазоне длин волн, выделенном интерференционным светофильтром. Регистрировать ИК-спектры с помощью концентратомеров нельзя. Очевидна аналогия концентратомеров с фотоэлектроколориметрами, которые измеряют сигналы, усредненные в некотором диапазоне длин волн в видимой области спектра. Для контроля загрязнения водоемов нефтепродуктами в США и Евросоюзе преимущественно применяют ИК-спектрометрию, в России и КНР – ИК-фотометрию. Аналитические возможности этих методов при оценке суммарного содержания углеводов в водах должны различаться, но литературные данные противоречивы (см. обзор [8]). Систематическое изучение этого вопроса ранее не проводилось.

Цель исследований – сравнить чувствительность, прецизионность и правильность ИК-спектрометрических и ИК-фотометрических оценок суммарного содержания УВ в их модельных смесях. Для этого готовили смеси индивидуальных УВ в CCl_4 , упрощенно моделируя состав очищенных экстрактов из природных и сточных вод. Известно, что в таких экстрактах содержатся десятки углеводов, которые преимущественно относятся к классам алканов, циклоалканов и алкилированных аренов [13, 14]. В некоторых экстрактах присутствуют небольшие количества смол, асфальтенов и других малополярных соединений. Мы составляли модельные смеси из индивидуальных алканов, циклоалканов и алкиларенов. В состав каждой смеси входило от 2 до 5 углеводов. Оптическую плотность смесей измеряли при 3.42 мкм (одноволновая ИК-спектрометрия) и в диапазоне 3.3-3.5 мкм (ИК-фотометрия), а затем сравнивали полученные результаты.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Растворы индивидуальных УВ и их смеси готовили по точным навескам реактивов х.ч., разбавляя их CCl_4 до заданного объема. Суммарное содержание УВ в растворах (смесях) составляло от 5 до 140 мг/л, отношения массовых концентраций разных УВ не превышали 10 : 1. Было приготовлено и проанализировано несколько десятков смесей разного состава. Каждую смесь готовили и фотометрировали по три раза, результаты усредняли.

С помощью фурье-спектрометра ФТ-801 регистрировали спектры поглощения растворов и измеряли оптическую плотность (A) при 3.42 мкм, используя кювету из ZnSe с толщиной слоя $l = 5.00$ см. Раствором сравнения служил чистый растворитель. Градуировки строили по 5-7 растворам каждого УВ, а затем рассчитывали уравнения регрессии вида $A_i = a_i + b_i C_i$, используя метод наименьших квадратов. Значения b_i пропорциональны удельным коэффициентам поглощения углеводов (K_i). Для оценки суммарного содержания УВ в смесях применяли единую градуировку, построенную тем же способом с помощью растворов смеси Симарда (ГСО 7822-2000) в тетрагидрометане.

С помощью однолучевого ИК-фотометра (концентратомера) ИКН-025 измеряли A^* – оптическую плотность, усредненную в области 3.3-3.5 мкм. При этом используется опорный сигнал при 3.0 мкм. Толщина слоя раствора $l = 4.70$ см. Величину A^* находили по формуле $A^* = 10^{-3} \Phi$, где Φ – показания по фотометрической шкале, с учетом фонового погло-

щения. О чувствительности определения разных УВ судили по значениям b_i . Для оценки суммарного содержания УВ в смесях величину c^* находили по шкале концентраций, после настройки прибора по раствору смеси Симарда. Аддитивность сигналов проверяли с помощью статистических критериев, как описано в работе [15]; воспроизводимые и значимые отклонения от аддитивности для изученных смесей выявлены не были. Результаты анализов обрабатывали по Стьюденту ($n = 3, P = 0.95$). Систематические погрешности оценки c_z рассчитывали по формуле (1). Пределы обнаружения всех УВ находили, применяя 3S-критерий:

$$(C_i)_{\min} = 3S_i / b_i, \quad (2)$$

где S_i – выборочное стандартное отклонение при измерении оптической плотности повторно приготовленных растворов i -го углеводорода (X_i).

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения индивидуальных углеводородов. На рис. 1 показаны спектры поглощения некоторых УВ, растворенных в CCl_4 . В области 3.3-3.5 мкм поглощают и алканы, и циклоалканы, и алкиларены. При одинаковой концентрации разных УВ соответствующие пики различаются по высоте и площади, а также по положению в шкале длин волн. При этом пики остаются в рабочем диапазоне прибора ИКН-025.

Прецизионность определения углеводородов. Повторные измерения оптической плотности одного и того же раствора с помощью обоих приборов при $0.02 < A < 1.8$ приводят к коэффициентам вариации, не большим 1%. Для ФТ-801 $S_r < 0.3\%$, для ИКН-025 $S_r < 0.8\%$. Существенный вклад в случайную погрешность анализа модельных смесей должны вносить операции взятия навесок, измерения объемов и другие операции, не связанные с измерением A или A^* . Поэтому в случае анализа повторно приготовленных смесей одинакового номинального состава коэффициенты вариации существенно возрастали, доходя иногда до 3-4%. Случайные погрешности результатов анализа ре-

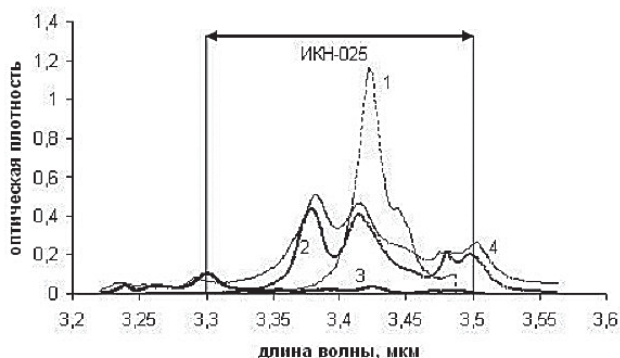


Рис. 1. Спектры поглощения растворов циклогексана (1), н-гексана (2), толуола (3) и смеси Симарда (4) в CCl_4 . Концентрации растворов примерно равны 30 мг/л. Выделен диапазон работы концентратометра ИКН-025

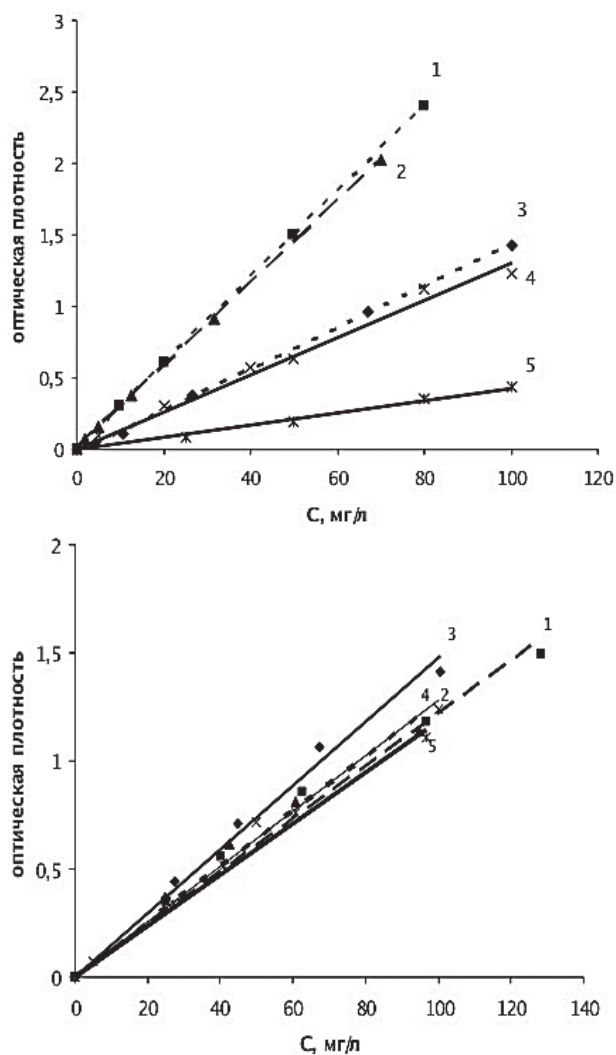


Рис. 2. Градуировочные графики одних и тех же УВ на ФТ-801 при 3,42 мкм (вверху) и на ИКН-025 (внизу). 1 – тетрадекан, 2 – циклогексан, 3 – н-гексан, 4 – смесь Симарда, 5 – изооктан

альных гидрохимических объектов могут быть еще большими, в основном их будут определять операции пробоотбора, экстракционного извлечения и сорбционной очистки экстракта, а не способ измерения сигнала. Очевидно, ИК-фотометрические и ИК-спектрометрические методики анализа природных и сточных вод должны иметь близкие характеристики прецизионности.

Чувствительность определения разных УВ. Для всех исследованных УВ градуировочные графики линейны вплоть до 140 мг/л, независимо от способа измерения сигнала. Коэффициенты корреляции превышают 0.99, фоновое поглощение статистически не значимо. Коэффициенты чувствительности (b_i), как и удельные коэффициенты поглощения (K_i) разных УВ, достоверно различаются. Для алканов и циклоалканов «веер градуировок» более выражен в случае ИК-спектрометрии (рис. 2). Значения K_i некоторых УВ, измеренные охарактеризованными выше способами, приведены нами в статье [16]. Более высокая чувствительность и лучшая сходимость измерений по сравне-

Таблица 1

Пределы обнаружения некоторых УВ при разных способах измерения аналитического сигнала

Аналит	C_{\min} , мг/л	
	ФТ-801	ИКН-025
толуол	0.76	1.9
п-ксилол	0.39	1.2
кумол	0.09	0.80
мезитилен	0.39	0.82
циклогексан	0.05	0.23
н-тетрадекан	0.05	0.24
н-декан	0.05	0.30
изооктан	0.20	0.28
н-гексан	0.10	0.25
смесь Симарда	0.15	0.48

нию с ИК-фотометрией приводят к более низким пределам обнаружения (C_{\min}) одних и тех же соединений (табл. 1).

Найденные пределы обнаружения углеводородов в тетрахлорметановых растворах полезно сопоставить с величиной ПДК нефтепродуктов в водах. Для водоемов рыбохозяйственного назначения ПДК равна 0.05 мг/л [2-4]. Считаем, что для надежного количественного определения УВ их суммарная концентрация в экстракте должна на порядок превышать C_{\min} для $X_{\text{ст}}$. Тогда простые расчеты приводят к следующим выводам:

- Ни ИК-спектрометрия, ни ИК-фотометрия не позволяют определять УВ на уровне ПДК, а тем более в менее загрязненных водах, без экстракционного или сорбционного концентрирования;
- Количественное определение УВ на уровне ПДК с применением одноволновой ИК-спектрометрии требует концентрирования УВ в 20-30 раз;

Таблица 2

Сопоставление погрешностей, возникающих при использовании разных способов оценки суммарного содержания УВ в некоторых модельных смесях

Смесь	Соотношение	Доля толуола, % отн.	δC , %	
			ФТ-801	ИКН-025
циклогексан – толуол	3 : 1	25	77	11
	1 : 1	50	16	-6
	1 : 3	75	-35	-33
н-гексан – толуол	3 : 1	25	-3	9
	1 : 1	50	-31	-39
	1 : 3	75	-57	-61
н-гексан – циклогексан	3 : 1	0	52	44
	1 : 1	0	76	43
	1 : 3	0	100	30
н-гексан – циклогексан – толуол	2 : 3 : 1	17	64	24
	1 : 2 : 1	25	43	15
	1 : 1 : 1	33	26	8
	1 : 1 : 3	60	-23	-22

в) ИК-фотометрическое определение УВ на уровне ПДК требует их предварительного концентрирования в 50-100 раз. Это отвечает указаниям разработчиков ряда методик, которые рекомендуют перевести сумму УВ из 1.0 литра воды в 10.0 (или 25.0) мл тетрахлорметана [12].

Правильность определения суммарного содержания УВ. По нашим данным, результаты анализа смесей алканов, выраженные в пересчете на смесь Симарда, примерно соответствуют действительному суммарному содержанию этих УВ, независимо от способа измерения сигнала и от соотношения компонентов. Так, анализ смеси, содержащей 33 % н-гексана и 67 % изооктана, приводит к значениям $\delta C = -8.3\%$ (для ФТ-801) и к $\delta C = 2.5\%$ (для ИКН-025). Очевидно, оба способа измерения сигнала позволяют приблизительно правильно оценить суммарное содержание алканов, и смесь Симарда вполне отвечает этой задаче. Приблизительно правильные результаты получали и в ходе анализа смесей, содержащих, кроме алканов, небольшие количества циклоалканов или алкиларенов (меньше 10 % отн.). Намного большие погрешности возникают в случае анализа смесей, содержащих сопоставимые количества углеводородов *разного типа*. Рассмотрим в качестве примера результаты анализа смесей, включающих н-гексан, циклогексан и толуол (табл. 2). Суммарное содержание УВ в этих смесях составляло 95-105 мг/л. Выявленные погрешности по модулю иногда превышали 50 %. Они имели систематический характер, поскольку при повторном приготовлении и фотометрировании смесей сохраняли свой знак и величину ($\pm 10\%$ отн.). То же наблюдалось и при разбавлении смесей, то есть выявленные погрешности являются мультипликативными.

Сравнение результатов анализа смесей разного состава *при одном и том же способе измерения* позволяет выявить следующие закономерности.

Знак погрешности и ее величина зависят от группового состава смеси, но не прямо, а косвенно, с учетом коэффициентов поглощения. Даже при сильном отличии группового состава исследуемой и калибровочной смесей их удельные коэффициенты поглощения ($K_{\text{и}}$ и $K_{\text{ст}}$) могут случайно совпасть, в этом случае анализ даст правильные результаты. Но обычно несовпадение состава этих смесей приводит к неравенству $\delta C \neq 0$. От способа измерения сигнала знак погрешности δC не зависит, а ее абсолютная величина зависит.

Увеличение доли толуола или других алкиларенов приводит к росту отрицательной или снижению положительной погрешности. Этого и следовало ожидать: независимо от способа измерения сигнала алкиларены имеют в данной области спектра намного меньшие коэффициенты поглощения, чем алканы или циклоалканы (рис. 1). Зная механизм возникновения погрешности, знак и величину δC можно прогнозировать.

3. При неизменном содержании аренов величина δC растет по мере роста содержания циклоалканов, так как при 3.42 мкм циклоалканы определяются с несколько большей чувствительностью, чем алканы или смесь Симарда. Однако это заметно лишь в случае ИК-спектрометрических измерений.

Сравнение результатов анализа одних и тех же смесей при разных способах измерения сигнала показывает, что в большинстве случаев оценки c_{Σ} , полученные с помощью фурье-спектрометра ФТ-801 путем измерения сигнала на выбранной длине волны, оказываются менее правильными, чем полученные с помощью концентратомера ИКН-025. Этот факт кажется парадоксальным, но его легко объяснить в рамках постепенно складывающейся теории интегральных показателей [8, 17-19].

Прогнозирование погрешностей. Допустим, что погрешности при оценке суммарного содержания углеводородов в пересчете на стандартное вещество $X_{ст}$ возникают только из-за несовпадения коэффициентов поглощения всех или некоторых компонентов анализируемой смеси с коэффициентом поглощения $X_{ст}$ в тех же условиях

$$K_i = \sum K_i R_i \neq K_{ст}, \quad (3)$$

где K_i – коэффициенты поглощения аналитов в выбранных условиях, R_i – массовая доля i -го аналита в исследуемой смеси. Как показано в работе [17], в этом случае знак и величину систематической погрешности можно прогнозировать по формуле:

$$\delta C = (\sum K_i R_i / K_{ст}) - 1. \quad (4)$$

В качестве примера в табл. 3. приведены результаты прогнозирования погрешностей при оценке суммарного содержания УВ в смесях н-гексана и толуола с разным соотношением компонентов. Для этих смесей погрешности, возникающие при использовании одноволновой ИК-спектрометрии и ИК-фотометрии, приблизительно одинаковы. В обоих случаях прогнозы, полученные по формуле (4), оказались близкими к реальным значениям погрешностей, что подтверждает высказанные предположения о причинах появления последних. При этом причины появления систематических погрешностей для ИК-фотометрии и одноволновой ИК-спектрометрии одинаковы. Точность прогнозов снижается из-за неучтенного в формуле (4) влияния случайных погрешностей.

В работе [18] показано, что независимо от качественного и количественного состава исследуемых смесей, предельная погрешность оценки суммарного содержания однотипных аналитов в смесях заданного типа теоретически равна

$$|\delta C_{max}| = T - 1, \quad (5)$$

где $T = (K_{i max}) / (K_{i min})$, а K_{max} и K_{min} – коэффициенты чувствительности для аналитов, определяемых в данных условиях с максимальной и минимальной чувствительностью. При оптимальном выборе стан-

Таблица 3

Прогнозирование погрешностей (δC , %) при определении суммарного содержания УВ в смесях

Смесь	Соотношение компонентов	ФТ-801		ИКН-025	
		прогноз по (4)	эксперимент	прогноз по (4)	эксперимент
н-гексан + толуол	3 : 1	- 5	-3	- 23	-9
	1 : 1	-32	-31	- 44	-39
	1 : 3	-58	-57	- 66	-61

дартного вещества систематические погрешности значительно снижаются:

$$|\delta C_{max}| = (T - 1)/(T + 1). \quad (6)$$

В любом случае справедливо правило: чем больше параметр T , то есть чем шире «веер градуировок» при определении индивидуальных аналитов, тем большими по модулю могут оказаться систематические погрешности анализа единичных смесей. Как видно из рис. 2, метод одноволновой ИК-спектрометрии приводит к более широким веерам градуировок. Значения T , найденные по выборке, включавшей 10 разных УВ (в том числе циклоалканы и алкиларены), для ФТ-801 составляют 16.3 единицы, а для ИКН-025 – 7.6 единиц. Следовательно, метод одноволновой ИК-спектрометрии должен давать менее правильные оценки суммарных содержаний, чем ИК-фотометрия. Это соответствует данным, приведенным в табл. 2.

Возникает естественный вопрос – почему коэффициенты поглощения индивидуальных УВ при использовании метода одноволновой ИК-спектрометрии варьируют сильнее, чем при определении тех же УВ методом ИК-фотометрии? Как показано нами в работе [16], в случае ИК-фотометрии коэффициенты поглощения индивидуальных УВ в основном зависят от числа С-Н связей в метильных и метиленовых группах соответствующих углеводородов, приходящихся на единицу их массы. В случае одноволновой ИК-спектрометрии соответствующая корреляция выражена гораздо слабее. Дело в том, что полосы поглощения С-Н связей несколько сдвигаются при переходе от одного соединения к другому (внутри интервала 3.3-3.5 мкм). Так, переход от циклогексана к метилциклопентану сдвигает максимум полосы поглощения С-Н связей примерно на 50 см⁻¹ в сторону меньших длин волн. В результате при том же числе С-Н групп величина K_i при 3.42 мкм снижается вдвое [20]. Небольшие сдвиги полос поглощения ведут к непредсказуемым изменениям коэффициентов поглощения при любой заданной длине волны, но мало влияют на коэффициенты поглощения УВ при усреднении оптической плотности в некотором интервале длин волн.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования подтверждают неочевидное для многих аналитиков различие между суммарными содержаниями однотипных аналитов и их приблизительными оценками – интегральными показателями, выраженными в пересчете на $X_{ст}$. В данном случае речь идет о различии между суммарным содержанием УВ в модельной смеси (c_{Σ}) и величиной c^* , найденной по поглощению модельной смеси в ИК-области спектра. Известно, что различие между c_{Σ} и c^* тем больше, чем ближе состав стандарта к составу исследуемой пробы [5,8]. Это важное правило подтвердилось и в данной работе (табл. 3). Однако в данной работе выявлен и второй фактор, влияющий на величину δC , а именно – способ измерения обобщенного аналитического сигнала. Оказалось, что при прочих равных условиях ИК-фотометрические измерения ведут к достоверно меньшим значениям δC , чем измерения при фиксированной длине волны 3.42 мкм, поскольку во втором случае коэффициенты поглощения разных УВ различаются сильнее. Сделанное нами предположение о причинах этого эффекта основано на литературных данных. Обнаружение и объяснение подобных эффектов весьма важно в теоретическом отношении.

В практическом отношении важны следующие выводы.

1. Как ИК-фотометрия, так и одноволновая ИК-спектрометрия могут использоваться для оценки суммарного содержания УВ в природных и сточных водах. Однако оба метода (особенно одноволновая ИК-спектрометрия) ведут к неточным оценкам суммарных содержаний. В случае модельных смесей, содержащих разнотипные УВ, величина δC может достигать до 80 % отн. Такие же (и даже большие – за счет пробоподготовки) погрешности будут возникать в случае анализа природных и сточных вод. Имеющиеся в литературе данные о точности соответствующих методик гидрохимического анализа [3, 4] представляются недостоверными, слишком оптимистичными. Отметим, что правильность таких методик проверяют лишь способом стандартных добавок, используя в качестве добавки стандартное вещество и не учитывая состав смеси УВ в исследуемой воде.

2. Области применения сопоставляемых методик анализа должны различаться. Анализировать слабозагрязненные природные воды лучше более чувствительным (по сравнению с ИК-фотометрией) методом ИК-спектрометрии. Добиваться снижения систематических погрешностей в этом случае следует путем подбора оптимального стандартного вещества. Отметим, что состав сточных вод трудно предсказуем, и подобрать для них калибровочную смесь довольно трудно. Для анализа сильно загрязненных сточных вод лучше использовать менее чувствительный, но более устойчивый к вариациям состава пробы метод ИК-фотометрии.

3. Для получения надежных данных об углеводородном загрязнении водоемов надо не только правильно выбирать стандартные вещества, но и нивелировать коэффициенты поглощения разных УВ в ИК-области, а они зависят от способа измерения. Поэтому следует обратить внимание на те методики, в которых аналитические сигналы углеводородов измеряют с помощью фурье-спектрометров на *нескольких* разных длинах волн, с последующей математической обработкой полученных результатов [11]. Можно уверенно предположить, что многоволновая ИК-спектрометрия должна сочетать в себе преимущества обоих методов, сопоставленных в настоящей статье (более высокую чувствительность ИК-спектрометрии и слабое влияние состава пробы на результат анализа, характерное для ИК-фотометрии). Перспективен и предложенный в работе [21] способ определения суммарного содержания нефтепродуктов, основанный на измерении интегральных интенсивностей (площадей под спектральной кривой). При этом точность многоволновой ИК-спектрометрии применительно к смесям известного состава ранее не проверяли. Результаты такой проверки будут рассмотрены нами в следующей статье.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания вузам (2014 г.). Авторы благодарят С.С. Волкову, А.И. Кудрявцева, Е.П. Дулетова и В.П. Клиндухова за ценные советы при обсуждении плана и/или результатов настоящего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984. 448 с.
2. Бродский Е.С., Савчук С.А. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды // Ж. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 12. С. 1238-1251.
3. Петров С.И., Тюлягина Т.Н., Василенко П.А. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65, № 9. С. 3-19.
4. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды / И.И. Леоненко [и др.] // Методы и объекты хим. анализа. 2010. Т. 5, № 2. С. 58-72.
5. Семенов А.Д., Страдомская А.Г., Павленко Л.Ф. Количественное определение нефтепродуктов в природных водах // Методы анализа природных и сточных вод. Проблемы аналитической химии. Т. V. М.: Наука, 1977. С. 203-221.
6. Кленкин, А.А. Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 2. С. 31-35.
7. ГОСТ РФ 27384 – 2002. ВОДА. Нормы погрешности изменений показателей состава и свойств. Утверждено 27.03.2008 N 64-ст. М.: 2008. 4 с.
8. Вершинин В.И., Антонова Т.В., Федорова М.А. Надежность интегральных показателей как оценок суммарных содержаний углеводородов и фенолов в природных

и сточных водах // Заводская лаборатория. Диагности-ка материалов. 2013. Т. 79, № 10. С. 3-12.

9. ASTM D7066 - 04(2011) Standard Test Method for dimer/trimer of chlorotrifluoroethylene (S-316) recoverable oil and grease and nonpolar material by infrared determination. [Электронный ресурс]: <http://www.astm.org/Standards/D7066.htm> (дата обращения 26.02.2014)

10. РД 52.10.243-92 Руководство по химическому анализу морских вод. Утверждено Комитетом по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды 28.04.1992. Л.: Гидрометеоиздат. 171 с.

11. ГОСТ 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов. М.: Госиздат России. 15 с.

12. ПНД Ф 14.1:2.4.168-2000. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с использованием концентратомера КН-2. Утверждено Госкомитетом РФ по охране окружающей среды 17.03.2000. [Электронный ресурс]: http://www.opengost.ru/iso/13_gosty_iso/13060_gost_iso/1306050_gost_iso (дата обращения 26.02.2014).

13. Другов Ю.А., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. СПб.: Анатолия. 2000. 250 с.

14. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты. СПб.: АНО НПО «Мир и семья», 2003. 904 с.

15. Аддитивна ли оптическая плотность смесей в ИК-области? / С.В. Усова [и др.] // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 1. С. 78-86.

16. Усова С.В., Федорова М.А., Вершинин В.И. Прогнозирование коэффициентов поглощения и систематических погрешностей при ИК-фотометрическом определении суммарного содержания углеводов в природных и сточных водах // Методы и объекты химического анализа. 2013. Т. 8, № 4. С. 186-193.

17. Baena J.R., Valcarcel M. Total indices in analytical sciences // Trends in Analytical Chemistry. 2003. V. 22, № 10. P. 641-646.

18. Вершинин В.И., Бриленок Н.С., Цюпко Т.Г. Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Погрешность оценки суммарного содержания аналитов с учетом их коэффициентов чувствительности // Ж. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 715-720.

19. Методология анализа неразделенных смесей. Пределы погрешности при оценке суммарного содержания аналитов в пересчете на стандартное вещество / В.И. Вершинин [и др.] // Ж. аналит. химии. 2013. V. 68, № 6. С. 535-543.

20. Hastings S.H., Watson A.T., Williams R.A. Determination of hydrocarbon functional groups by infrared spectroscopy // Anal. Chem. 1952. V. 24, № 4. P. 612-615.

21. Определение нефтепродуктов в водах на основе ИК-Фурье спектрального комплекса и измерения интегральных интенсивностей полос поглощения / Р.П. Шагидуллин [и др.] // Ж. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 3. С. 250-256.

THE ACCURACY OF IR-SPECTROMETRIC ESTIMATIONS FOR TOTAL HYDROCARBON CONCENTRATION OF MODEL MIXTURES WITH DIFFERENT METHODS TO MEASURE THE GENERALIZED ANALYTICAL SIGNAL

M.A. Fedorova, S.V. Usova, V.I. Vershinin

*Dostoevsky Omsk State University
55A Mira pr., Omsk, 644077, Russian Federation
vyvershinin@yandex.ru*

Problem. To evaluate the total concentration (c_{Σ}) of hydrocarbons (HCs) in natural and waste waters it is necessary to extract all HCs, separate them from non-HC substances and measure the generalized signal in the certain IR spectral region. Then one may to determine total HC index (c^*) recalculated to the certain standard substance. The error $\delta c = (c^* - c_{\Sigma}) / c_{\Sigma}$ has to depend on the method of signal measuring but no systematic investigations of this problem were early conducted.

Experiment. The model mixtures of alkanes, cycloalkanes and alkylarenes in CCl_4 were prepared. Two methods of generalized signal measuring were used. Namely, one-wave IR-spectrometry (FT-801 Fourier-spectrometer) and IR-photometry (concentratometer IKN-025 with interference filters). The total HC index was determined for each sample, the same standard (Simard mixture) was used for all determinations. The both estimations for each sample were compared.

Results. For both methods resulting δc -values are repeatable and significant. The measurement of the average absorbance near 3.3-3.5 μm by IKN-025 concentratometer leads to more accurate (± 20 -30 % rel.) estimations of the total hydrocarbon content than the measurement of the monochromatic absorbance near 3.42 μm by the FT-801 Fourier-spectrometer (errors to the point of 80 % rel.), with other equal conditions. The one-wave IR spectrometry in comparison with IR-photometry has the only benefit - low LODs of hydrocarbons.

Discussion. Irrespective of the way to measure the signal, the error δc arises mainly because the real mismatch of standard and model mixtures in composition exists. The other factor is the inequality of the absorption coefficients for different HCs. This hypothesis is confirmed, as we are able to predict δc -values taking into the consideration the absorption coefficients and the composition of mixtures to

investigate. The leveling of these absorption coefficients for various HCs leads to more reliable estimations for c_{Σ} . The probable mechanism for absorption coefficients leveling is proposed on the basis of spectral data. Evidently, the multiwave IR-spectrometry and integral intensities measuring have to show the best accuracy of hydrocarbon content estimations and the low LODs simultaneously. In the "Conclusion" the fundamental and applied significances of the investigation are characterized.

Key words: aqueous analysis, total indices, petroleum products, one wave IR spectrometry, IR photometry, concentratometers, errors of the analysis, limits of detection.

REFERENCES

- Lurie Iu.Iu. Analiticheskaia khimiia promyshlennykh stochnykh vod [The analytical chemistry of industrial waste waters]. Moscow, Khimiia Publ., 1984. 448 p. (in Russian).
- Brodsky E.S., Savchuk S.A. Determination of petroleum products in environmental objects. *Journal of Analyt. Chem.*, 1998, vol. 53, no. 12, pp. 1070-1082.
- Petrov S.I., Tiuliagina T.N., Vasilenko P.A. [Determination of oil products in objects of environment (review)]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials], 1999, vol. 65, no. 9, pp. 3-19 (in Russian).
- Leonenko I.I., Antonovich V.P., Andrianov A.M., Bezlutckaya I.V., Tsybaliuk K.K. [Methods for the determination of petroleum products in water and other environmental objects]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis], 2010, vol. 5, no. 2, pp. 58-72 (in Russian).
- Semenov A.D., Stradomskaia A.G., Pavlenko L.F. [Quantitative determination of petroleum products in natural waters]. *Metody analiza prirodnykh i stochnykh vod. Problemy analiticheskoi khimii. T.V.* [Methods of analysis of natural and waste waters. Problems of analytical chemistry. V.5]. M., Nauka Publ., 1977, pp. 203-221 (in Russian).
- Klenkin A.A., Pavlenko L.F., Temerdashev Z.A. [Some methodic aspects of estimation of oil pollution level for water ecosystems]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials], 2007, vol. 73, no. 2, pp. 31-35 (in Russian).
- GOST RF 27384 – 2002. VODA. Normy pogreshnosti izmerenii pokazatelei sostava i svoistv. Utverzhdeno 27.03.2008 N 64-st [State Standard 27384 – 2002. Water. Error normatives for measured indices related to the composition and properties of waters. Stated 27.03.2008 № 64-st]. M., Gosizdat Rossii, 2008. 4 p. (in Russian).
- Vershinin V.I., Antonova T.V., Fedorova M.A. [Total index reliability for estimation of integral content of hydrocarbons and phenols in natural and waste waters. The review]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials], 2013, vol.79, no. 10, pp. 3-12. (in Russian).
- ASTM D7066 – 04 (2011). Standard Test Method for dimer/trimer of chlorotrifluoroethylene (S-316) recoverable oil and grease and nonpolar material by infrared determination. <http://www.astm.org/Standards/D7066.htm>.
- RD 52.10.243-92. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu morskikh vod. Utverzhdeno 28.04.1992.* [Standard 52.10.243-92. Manual for the chemical analysis of sea waters. Stated 28.04.1992]. Leningrad, Gidrometeoizdat, 171 p. (in Russian).
- GOST 51797-2001. Voda pit'evaia. Metod opredeleniia sodержaniia nefteproduktov [State Standard 51797-2001. Drinking water. Method to determine the petroleum products content]. Moscow, Gosizdat Rossii. 15 p. (in Russian).
- PND F 14.1:2:4.168-2000. *Metodika vypolneniia izmerenii massovoi kontsentratsii nefteproduktov v probakh pit'evykh, prirodnykh i ochishchennykh stochnykh vod metodom IK-spektrifotometrii s ispol'zovaniem kontsentratomera KN-2.* [Standard 14.1:2:4.168-2000. Method of measurement for petroleum products mass concentration in drinking, natural and waste waters with KN-2 concentratomer]. http://www.opengost.ru/iso/13gosty_iso/13060_gost_iso/1306050_gost_iso (in Russian).
- Drugov J.S., Rodin A.A. *Ekologicheskie analizy pri razlivakh nefi i nefteproduktov* [Ecological analysis at crude oil and oil products spills]. St.Peterburg.: Anatolia Publ. 2007. 250 p. (in Russian)
- Pokonova J.V. *Neft' i nefteprodukt* [Crude Oil and Oil products]. St.Peterburg: «Mir i sem'ia» (World and Family). 2003. 904 p.
- Usova S.V., Bogza Y.P., Goncharov D.S., Vershinin V.I. [Is absorbance in the mid-infrared region additive?] *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2011, vol.15, no. 1, pp. 78-86 (in Russian).
- Usova S.V., Fedorova M.A., Vershinin V.I. [Prediction of absorption coefficients and systematic errors for total hydrocarbons determination by IR-photometry]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza*. [Methods and objects of chemical analysis], 2013, vol. 8, no. 4, pp.186-193 (in Russian).
- Baena J.R., Valcarcel M. Total indices in analytical sciences. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, vol. 22, no.10, pp. 641-646.
- Vershinin V.I., Brilenok N.S., Tsytko T.G. Methodology of the spectrophotometric analysis of organic mixtures: error of estimating total analyte concentrations taking into account their sensitivity coefficients. *Journal of Analyt. Chem.* 2012, vol. 67, no 7, pp. 649-654.
- Vershinin V.I., Kuleshova M.P., Isachenko N.A., Shiligin P.V. Methodology of analysis of unseparated mixtures: error limits in estimating the total analyte concentration recalculated to a standard substance. *Journal of Analyt. Chem.* 2013, vol. 68, no. 6, pp. 477-485. DOI: 10.1134/S1061934813060154
- Hastings S.H., Watson A.T., Williams R.A. Determination of hydrocarbon functional groups by infrared spectroscopy. *Anal. Chem.*, 1952, vol. 24, no. 4, pp. 612-615.
- Shagidullin R.R., Avvakumova L.V., Doroshkina G.M. Determination of petroleum products in water by measuring integral intensities of vCH absorption bands with a Fourier-transform IR spectrophotometric complex. *Journal of Analyt. Chem.*, 2002, vol. 57, no. 3, pp. 203-209.