

Ю.А. Поплавский, В.И. Сердюков, Л.Н. Сеница, А.П. Щербаков

Спектрофотометрический анализ углеводов в почве

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 15.09.2004 г.

На базе спектрофотометрического анализатора растворов СА-2, разработанного в Институте оптики атмосферы СО РАН, создан лабораторный макет широкополосного спектрофотометра-анализатора для регистрации жидкой экстракции углеводов из почвы. Регистрируются несколько спектральных диапазонов поглощения углеводов: область фундаментальных переходов 3–4 мкм, где спектры поглощения углеводов характеризуются большими значениями коэффициента поглощения, а также область обертонов 1,8–2,5 и 0,8–1,6 мкм, где поглощение различными углеводородными группами хорошо разделяется. Использование широкого спектрального диапазона, высокая чувствительность измерений и оперативность спектрофотометра дают возможность перекрыть большой динамический диапазон измеряемых концентраций (3–4-го порядка) и обеспечить достаточную селективность по групповому и фракционному составу.

Введение

На российском рынке отечественных средств измерения концентрации нефтепродуктов ИК-спектроскопия представлена или интегрально-полосовыми, или дифференциально-фильтровыми спектрофотометрами (по рекламе их известно около 10, в том числе ИКН-025). Они с высокой воспроизводимостью и точностью могут измерять концентрацию государственных стандартных образцов (ГСО) и близкие к ним по составу и спектральным параметрам растворы, и на этих же образцах эти приборы и калибруются (иногда всего лишь на одной длине волны; например КН-2 на длине волны 3,42 мкм). Однако их использование практически невозможно для контроля группового состава углеводов при «старении» нефтяных разливов, при изменении их состава с течением времени и при необходимости в реальных условиях перекрытия большого динамического диапазона измеряемых концентраций.

Для количественного и качественного анализа нефтепродуктов, загрязняющих почву, необходимо:

- определить фракционный и групповой состав загрязняющих почву нефтепродуктов;
- решить концентрационную спектроскопическую задачу для многокомпонентных смесей с возможностью перекрытия большого динамического диапазона измеряемых концентраций.

В настоящей работе в широком спектральном диапазоне для ускорения анализа и снижения ошибочной идентификации состава реальных многокомпонентных смесей применялись современная математическая обработка данных и математическая статистика в сочетании с методами теории распознавания образов. Это позволило корректно анализировать многомерные данные, т.е. использовать максимум содержащейся в анализируемом спектре информации, тем самым снижать шумы, повышать воспро-

изводимость измерений при многократном анализе и т.д. Получение спектральных характеристик, создание банков данных, поиск информативных признаков в спектрах и их производных, построение функциональных зависимостей анализа количественного состава проводились в автоматическом режиме с помощью оригинальной диалоговой системы для анализа спектров. Описанные выше отличительные особенности данного анализатора выгодно отличают его от аналогичных отечественных и зарубежных приборов.

1. Спектрометрический анализатор растворов

Для количественного и качественного анализа жидкостей применен подход, заключающийся в использовании современной математической обработки спектральных данных в сочетании с методами теории распознавания образов.

В предлагаемом решении заложены три принципиально важных подхода [1]:

1. Реализуется быстрое сканирование спектра, которое не требует механической настройки на определенную длину волны, а обеспечивает за один оборот дифракционной решетки (0,2–2 с) регистрацию всего спектрального диапазона.

2. Осуществляется компьютерная коррекция регистрируемого спектра, что обеспечивает высокие точностные характеристики спектрофотометра.

3. Обработка информации производится с применением программного обеспечения на основе оригинальных алгоритмов и методов теории распознавания образов, что позволяет использовать зарегистрированную картину как спектральный образ, определяющий состояние объекта, например октановое число бензина.

В спектрофотометре применена широко используемая схема дифракционного спектрофотометра Черни–Тэрнера (рис. 1).

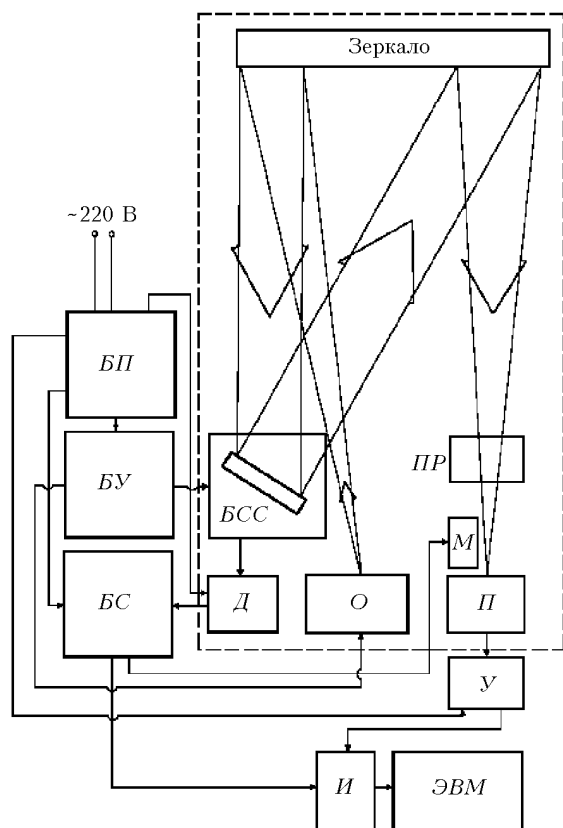


Рис. 1. Функциональная блок-схема прибора для анализа жидкостей

В спектрофотометр, содержащий источник света *О*, фотоприемник *П*, блок подачи пробы *ПР*, дифракционную решетку с инерционным узлом вращения *БСС*, светодиодный индикатор конечного положения дифракционной решетки *М*, блок

управления *БУ*, дополнительно введены датчики углового положения дифракционной решетки *Д*, блок синхронизации *БС*, усилитель *У*, блок питания *БП*, интерфейс с аналого-цифровым преобразователем *И*. Дифракционная решетка, вращаясь на платформе узла вращения со скоростью 0,5–5 Гц и обладая большой инерционностью, имеет высокую стабильность угловой скорости вращения для каждого последующего перемещения между определенными угловыми положениями, по которым производится экстраполяционная нормировка спектрального сигнала, попадающего на фотоприемник.

Введение датчиков углового положения дифракционной решетки и блока синхронизации позволяет программно практически исключить влияние нестабильности вращения дифракционной решетки при регистрации спектров без применения высокоточных механических узлов вращения. Нестабильность вращения решетки программно контролируется ЭВМ с помощью датчиков углового положения дифракционной решетки и корректируется ЭВМ после получения спектрального сигнала. ЭВМ определяет коэффициент коррекции и производит перемасштабирование однократных выходных сигналов в шкале частот.

Ниже приведены основные технические характеристики спектрометра.

Спектральный диапазон, мкм	0,2–3,4
Фотометрическая точность	0,001
Воспроизводимость установки длин волн, нм	0,1
Время регистрации спектра, с	0,1–1
Максимальная скорость сканирования спектра, нм/с	3000
Габариты, мм	400 × 330 × 180
Масса, кг	10
Потребляемая мощность, Вт	<70

Общий вид спектрофотометрического анализатора приведен на рис. 2.

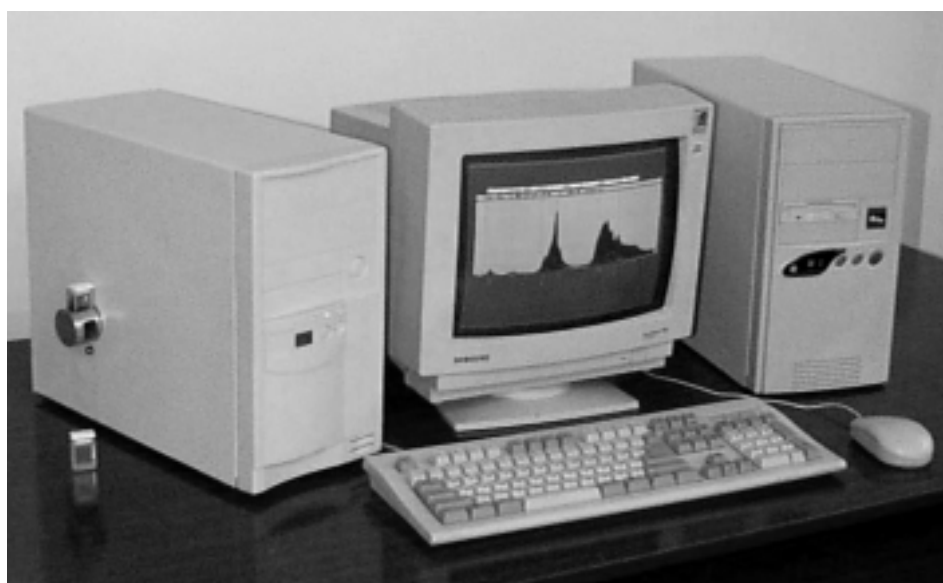


Рис. 2

Оригинальная диалоговая система для анализа спектров [2] позволяет пользователю самостоятельно выявлять наличие связи между регистрируемыми спектрами и искомым параметром жидкости (например, нефтепродуктов), создавать банки данных, проводить автоматический поиск функциональной зависимости между набором спектральных кривых образцовых растворов и определяемым параметром. При этом существенно ускоряется анализ и значительно снижается вероятность ошибочной интерпретации при работе с реальными многокомпонентными смесями.

Практическое использование разработанного подхода позволяет существенно повысить чувствительность применяемых спектральных приборов и дает возможность сделать их пригодными для самых различных задач: от измерения малых концентраций поглощающих примесей в жидкостях до определения типа анализируемого вещества и различных параметров многокомпонентных смесей.

Интеллектуальный спектрофотометрический анализатор жидкости одновременно определяет несколько параметров жидкости, например для бензинов: фракционный состав, октановые числа (исследовательское и моторное), плотность, показатель преломления, диэлектрическую проницаемость, содержание воды и др., при наличии для каждого из них модельного банка данных; осуществляет логический режим работы; относит жидкость к определенному классу; сравнивает анализируемую жидкость с образцовой (стандартизированной); определяет содержание микропримесей в растворах, применяя известные стандартные или специально разработанные методики.

2. Общая характеристика спектров углеводородов в ближней ИК-области в рамках исследования группового и фракционного состава нефтепродуктов

Для контроля загрязнения почвы нефтепродуктами при ее рекультивации и установления связи с возможным источником загрязнения и временем, прошедшим с момента разлива, определение группового и фракционного состава нефтепродуктов является основной задачей. При решении этой сложной задачи для определения общих закономерностей в спектрах поглощения углеводородов на начальном этапе был выбран спектральный диапазон от 0,8 до 1,6 мкм. Для отработки методик и алгоритмов определения группового и фракционного состава нефтепродуктов использовались чистые углеводороды и их смеси. Спектры некоторых чистых углеводородов приведены на рис. 3,а. Обзорные спектры на рис. 3,а представляют собой

набор полос, соответствующих второму и третьему обертонам CH_x -групп, колебаниям $\text{C}-\text{C}$ -связей и смешанным частотам.

Приведем некоторые наиболее общие характерные особенности в спектрах углеводородов на примере присутствующих в них CH_x -групп, которые являются определяющими для большинства свойств нефтепродуктов. На рис. 3,б,в приведены фрагменты из обзорных спектров рис. 3,а, соответствующих диапазонам 1,10–1,25 мкм для второго обертона и 0,85–0,95 мкм для третьего обертона CH_x -групп. Из рис. 3,б,в видно, что фрагменты имеют сходство, являются информативными и могут быть использованы для анализа композиционного состава смеси.

На рис. 3,г представлены спектры бензола (1), толуола (2) и изооктана (3) в диапазоне второго обертона CH_x -групп. Соотношение содержаний CH - и CH_3 -групп в них составляет 6/6–0/6, 6/7–1/7, 0/8–7/8. Соответственно этому увеличивается относительная интенсивность более длинноволнового максимума (1,19 мкм) при переходе к углеводородам, содержащим большее число CH_3 -групп. В спектре бензола (1), имеющем только ароматические CH -группы, соответствующий им максимум находится в коротковолновой области (1,135 мкм).

На рис. 3,д в этом же диапазоне приведены спектры нормальных парафинов: гексана (4), гептана (5) и нонана (6). Соотношение содержаний CH_3 - и CH_2 -групп в них составляет 2/5–3/5, 2/6–4/6, 2/9–7/9. Соответственно этому увеличивается относительная интенсивность более длинноволнового максимума (1,21 мкм) при переходе к более тяжелым углеводородам, содержащим большее число CH_2 -групп, и уменьшается интенсивность максимума, соответствующего CH_3 -группе (1,19 мкм). Следует заметить, что для реальных нефтепродуктов за счет их многокомпонентности (парафинов, изопарафинов, ароматики, нафтенов, олифенов, непредельных углеводородов и др.) в спектрах возникают еще более разнообразные (многомерные) различия.

В подтверждение этого в качестве примера на рис. 3,е приведены спектры поглощения трех бензинов с разных нефтеперерабатывающих предприятий, полученных различными способами, но характеризующиеся одним значением исследовательского октанового числа, равного 88.

Подобные различия в спектрах реальных многокомпонентных смесей не позволяют однозначно определять параметры нефтепродуктов при использовании обычных регрессионных методов анализа. Поэтому средства работы с исходными спектральными кривыми с целью получения из них максимальной информации должны строиться в сочетании с методами серьезного логического анализа, включающего методы кибернетики и теории распознавания образов.

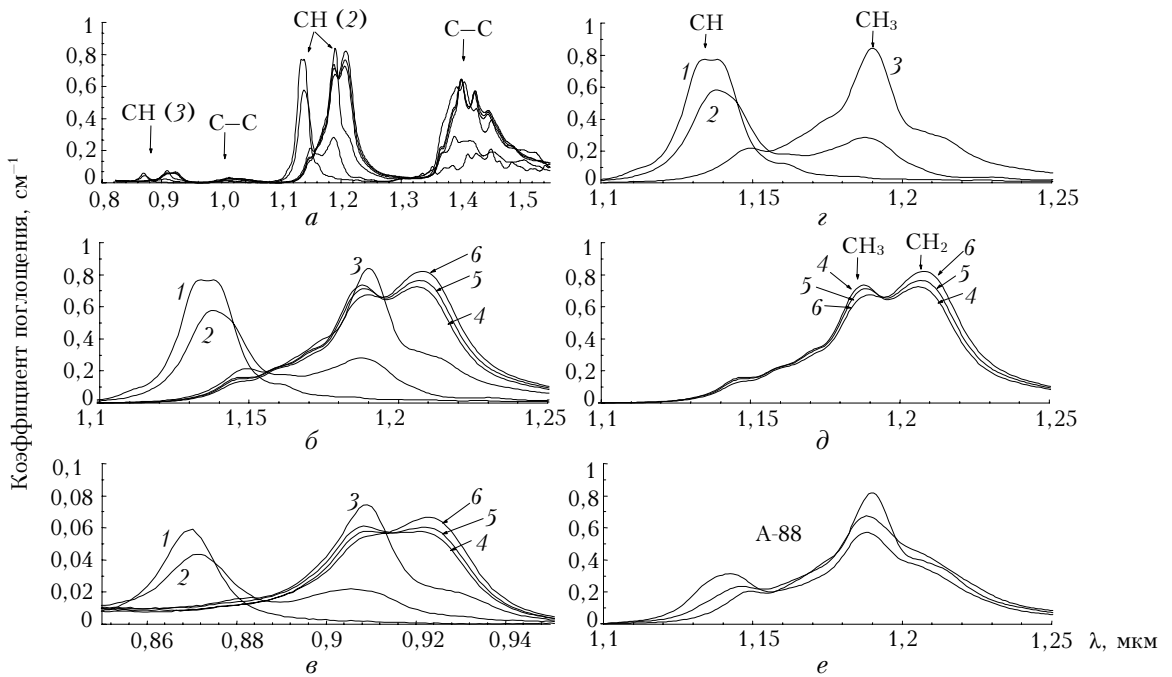


Рис. 3. Примеры ИК-спектров, зарегистрированных на спектрофотометрическом анализаторе: *a* — обзорные спектры; *б, в, г, д* — фрагменты спектров чистых углеводородов (бензол (1), толуол (2), изооктан (3), гексан (4), гептан (5), нонан (6)); *е* — спектры бензинов А-88 с разных заводов

3. Оценка диапазона измеряемых концентраций

Для оценки динамического диапазона измеряемых концентраций и исследования чувствительности анализатора растворов использовался спектральный интервал 1,7–3,4 мкм. Калибровочные растворы с разными концентрациями углеводородов были приготовлены путем экстракции нефти и мазута из торфа и почвы. Регистрация спектров проводилась во всем выбранном спектральном диапазоне. На рис. 4 представле-

ны фрагменты нескольких спектров контрольных растворов.

Осям абсцисс соответствуют значения длин волн в мкм, а ординатам — пропускание калибровочных растворов в оптической кювете толщиной 1 см. Каждому спектру соответствует процентная по массе концентрация нефтепродуктов в торфе или почве.

Из рис. 4 видно, что анализатор позволяет обнаружить в почве нефтепродукты на уровне $10^{-4}\%$. При использовании нескольких спектральных диапазонов (например, 2,3 и 3,2 мкм) анализатор обеспечивает большой динамический диапазон (10^5) измерения концентрации нефтепродуктов в почве.

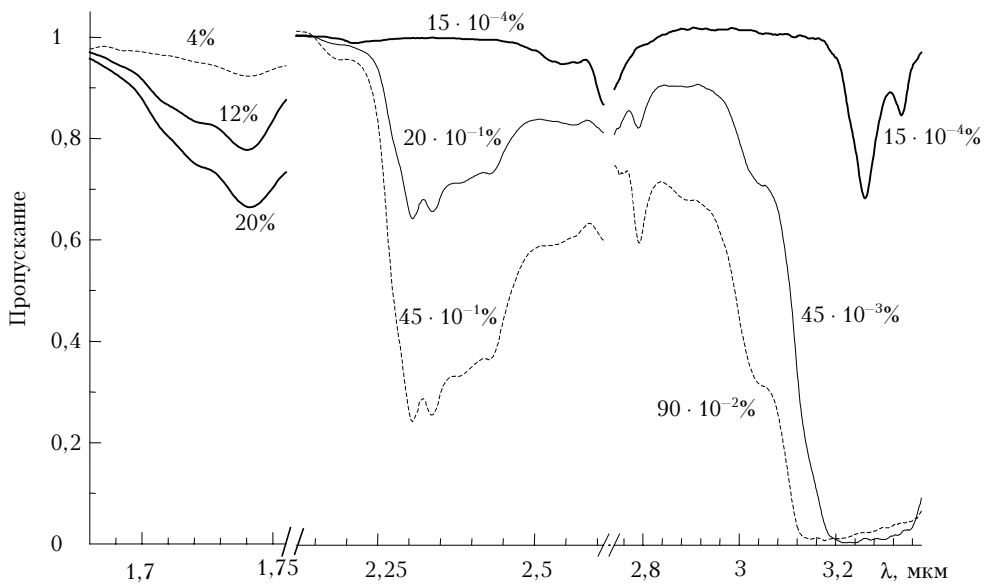


Рис. 4

Заклучение

Были проанализированы зарегистрированные спектры «градуировочных» смесей, и установлены соответствия между их ИК-спектрами и известными количественными характеристиками нефтепродуктов. Описанный выше спектроскопический экспресс-метод позволяет достигать хороших результатов при восстановлении параметров нефтепродуктов по их спектрам в ИК-области, а также устанавливать функциональные зависимости между набором спектральных кривых образцовых растворов и величиной определяемого параметра. Это указывает на перспективность дальнейшего развития данного метода для решения широкого круга ис-

следовательских и прикладных задач, в том числе контроля загрязнения почвы нефтепродуктами при ее рекультивации и определения связи с возможным источником загрязнения и временем, прошедшим с момента разлива.

Работа выполнена при поддержке РФФИ по проекту № 03-03-96808.

1. Поплавский Ю.А., Сердюков В.И., Сеница Л.Н., Щербаков А.П. Спектрометр для анализа жидкостей // Наука производству. 2003. Т. 65. № 9. С. 26–27.
2. Поплавский Ю.А., Сердюков В.И., Сеница Л.Н., Щербаков А.П. Спектрофотометрический анализатор нефтепродуктов // Наука производству. 2003. Т. 65. № 9. С. 24–25.

Yu.A. Poplavskiy, V.I. Serdyukov, L.N. Sinitza, A.P. Shcherbakov. **Spectrophotometric analysis of hydrocarbon in the soil.**

For measurements of the liquid extraction of hydrocarbons from the soil, a laboratory model of the broadband spectrophotometer – analyzer has been constructed on the basis of the SA-2 spectrophotometric solution analyzer, developed in the Institute of Atmospheric Optics SB RAS. Several spectral ranges of hydrocarbon absorption were registered: 3–4 μm region of fundamental transitions, where hydrocarbon absorption spectra are characterized by large values of the absorption coefficient, and the 1.8–2.5 μm and 0.8–1.6 μm overtone regions where absorption by different hydrocarbon groups is well separated. The use of a wide spectral range, high measurement sensitivity and efficacy of the spectrophotometer allowed covering a wide dynamic range of measured concentrations (3–4 orders) and providing sufficient selectivity in the type content and the fraction composition.