

УДК 543.422.3-76 : 547.21

Для цитирования: Аналитика и контроль. 2015. Т. 19, № 1. С. 69-76.

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.1.011

Многоволновая ИК-спектметрия как способ оценки суммарного содержания углеводородов

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

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

*Адрес для переписки: Усова Светлана Владимировна, E-mail: ucova@mail.ru

Поступила в редакцию 8 ноября 2014 г., после исправления – 10 декабря 2014 г.

Проблема. Чтобы оценить суммарное содержание (c_{Σ}) углеводородов (УВ) в природных или сточных водах, их экстрагируют, измеряют обобщенный сигнал (A_{Σ}) в ИК-области спектра и находят показатель «содержание нефтепродуктов» (c^*) в пересчете на стандартное вещество $X_{\text{ст}}$. Погрешность определения $\delta c = (c^* - c_{\Sigma}) / c_{\Sigma}$ нередко превышает 50 % отн. Считают, что измерение сигнала при n аналитических длинах волн ($n > 1$) повышает точность оценки c_{Σ} , но исследования в этой области не проводились. **Эксперимент.** Готовили смеси алканов, циклоалканов и аренов в CCl_4 , моделируя состав очищенных экстрактов. ИК-спектры регистрировали с помощью фурье-спектрометра FT-801. Поглощение каждой смеси измеряли тремя способами: 1 - при 2930 cm^{-1} ; 2 - при 2930, 2960 и 3030 cm^{-1} ; 3 - при 2855, 2930, 2960 и 3030 cm^{-1} . Обобщенный сигнал вычисляли, суммируя результаты измерений при разных аналитических длинах волн (АДВ) по заранее выведенным формулам, включающим весовые коэффициенты. Показатель c^* рассчитывали по градуировкам вида $A_{\Sigma} = f(c_{\Sigma})$; во всех случаях $X_{\text{ст}}$ – смесь Симарда. Нашли и сравнивали значения δc при разных способах измерения A_{Σ} . Чтобы объяснить выявленные закономерности, сопоставляли удельные коэффициенты поглощения разных УВ для каждого способа измерения A_{Σ} . **Результаты.** При переходе от одноволновой к многоволновой спектметрии сходимость результатов незначительно уменьшается, пределы обнаружения УВ растут, а коэффициенты поглощения индивидуальных УВ достоверно сближаются. Значения δc во всех случаях статистически значимы. Обобщающий их параметр $RMSEP$ снижается в ряду (1) > (2) > (3). Методика (3) обеспечивает требуемую стандартами РФ точность оценки c_{Σ} ; даже для проб с высоким содержанием аренов $\delta c < 15$ % отн. **Обсуждение результатов.** Эксперимент показал, что одновременное использование нескольких АДВ при измерении аналитического сигнала действительно повышает точность оценки суммарного содержания УВ. Этот эффект объясняется нивелированием чувствительности определения разных УВ, например, алканов и аренов. Дальнейшее снижение погрешностей (при том же наборе АДВ) требует отказа от применения одномерных градуировок вида $A_{\Sigma} = f(c_{\Sigma})$. Если применять многомерную градуировку, заранее построенную по спектрам множества модельных углеводородных смесей (методика 3а), значения δc не превышают 8 % отн. В этом случае для большинства модельных смесей систематическая составляющая общей погрешности оказывается статистически незначимой. В «**Заключении**» охарактеризованы теоретическая значимость полученных результатов и перспективы их использования в гидрохимическом анализе.

Ключевые слова: гидрохимический анализ, интегральные показатели, суммарное содержание углеводородов, многоволновая ИК-спектметрия, систематические погрешности.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 1, pp. 69-76.

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.1.011

The multiwave IR-spectrometry as the tool for total hydrocarbons estimations

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

Dostoevsky Omsk State University (OmGU), 55A Mira pr., Omsk, 644077, Russian Federation

*Corresponding author: Svetlana V. Usova, E-mail: ucova@mail.ru

Submitted 8 November 2014, received in revised form 10 December 2014

Problem. To evaluate the total concentration (c_{Σ}) of hydrocarbons (HCs) in natural or waste waters, it is possible to extract all HCs and to measure the generalized analytical signal in the certain IR spectral region. Then the total TPH index (c^*) can be determined in terms of the certain standard substance X_{st} . The error of this estimation $\delta c = (c^* - c_{\Sigma}) / c_{\Sigma}$ often exceeds 50 % rel. Specialists believe that the transition to multiwavelength signal measurement using n analytical wavelength values ($n > 1$) improves the accuracy of c_{Σ} estimations. No systematic investigations of this problem were conducted earlier. **Experiment.** The model mixtures of alkanes, cycloalkanes and arenes in CCl_4 were prepared to simulate the composition of refined extracts. IR-spectra were registered with FT-801 Fourier-spectrometer. The absorbance of each mixture was measured by three methods: (1) – only with 2930 cm^{-1} ; (2) – with $2930, 2960$ and 3030 cm^{-1} ; (3) – with $2855, 2930, 2960$ and 3030 cm^{-1} . The generalized signal was calculated for each mixture by summation of the measurands for different analytical wavelength values (AWV). Corresponding formulae with weighting factors were derived beforehand by the technique of least squares. The total index value (c^*) was determined by the calibration curve $A_{\Sigma} = f(c_x)$, and Simard mixture was used as X_{st} in all cases. Calculated δc values for standard methods (1) and (2) were compared with the data obtained using the new method (3). To interpret the results, the absorbance factors were compared for certain individual HCs. **Results.** The precision of generalized signals slightly decreases when the number of AWV grows. Simultaneous LODs are raised and the absorbance factors for individual HCs are leveled. The errors of c_{Σ} evaluation via c^* for all methods are statistically significant but they diminish when n grows. RMSEP parameter decreases with the methods line (1) > (2) > (3). Standard methods (1) and (2) do not provide the level of the result accuracy which is necessary according to Russian standards. The new multiwavelength method (3) provides the estimation accuracy which is required. For this method δc values do not exceed 15 % in modulo, even for mixtures with the high content of arenes. **Discussion.** Our experiment showed that the simultaneous use of some AWVs really provides more reliable c_{Σ} estimations. The main reason for this effect is the leveling of the absorption coefficients for various HCs, particularly for alkanes and arenes. Subsequent reduction of systematic errors may be secured if we will not use the univariate calibration curves. The multivariate calibration, obtained from the training set of the spectral data (method 3a), leads to accurate c_{Σ} estimations. In this case δc values do not exceed 8 %, and for the most part of model mixtures systematic errors are not statistically significant. In **“Conclusion”** the fundamental significances of obtained results and perspectives of their application in aqueous analysis are discussed.

Key words: aqueous analysis, total indices, total content of hydrocarbons, multiwave IR spectrometry, systematic errors.

Введение

Суммарное содержание (c_{Σ}) углеводородов (УВ) в природных и сточных водах обычно находят, экстрагируя сумму УВ и измеряя поглощение очищенного экстракта в ИК-области. При этом индивидуальные УВ не разделяют, а их обобщенный сигнал пересчитывают на стандартное вещество $X_{ст}$. Как правило, в качестве $X_{ст}$ используют смесь Симарда [1]. Найденная по градуировочному графику величина c^* является интегральным показателем состава («содержание нефтепродуктов», «hydrocarbon index», «ТРН»). По величине c^* суммарное содержание УВ оценивают с погрешностью δc

$$\delta c = (c^* - c_{\Sigma}) / c_{\Sigma}, \quad (1)$$

которая по модулю нередко превышает 50 % отн. [2]. Основные причины появления этой погрешности (преимущественно систематической): а) несоответствие состава $X_{ст}$ составу смеси УВ в экстракте; б) разная чувствительность спектрометрического определения индивидуальных УВ, особенно алканов и аренов. Наиболее опасно одновременное действие обоих факторов [3].

На величину δc влияет способ измерения аналитического сигнала, создаваемого разнотипными С-Н связями, присутствующими в молекулах УВ [4]. Применяя *одноволновую ИК-спектрометрию*,

оптическую плотность экстракта измеряют при 2930 см^{-1} [5], иногда при 1730 см^{-1} [6]. Однако в этих условиях незамещенные арены практически не поглощают ИК-излучение, а алкиларены поглощают гораздо слабее, чем алканы и циклоалканы [7]. Начиная с 1980-х годов, для оценки c_{Σ} применяют *и многоволновую ИК-спектрометрию*, при этом измеряют оптическую плотность экстракта при нескольких (n) аналитических длинах волн (**АДВ**) [8-10]. Обобщенный сигнал УВ вычисляют по формулам вида $A_{\Sigma} = \sum k_i A_i$, где k_i – заранее установленные весовые коэффициенты, A_i – поглощение на i -ой АДВ. Показатель c^* находят по одномерной градуировке $A_{\Sigma} = f(c_x)$.

Увеличение числа АДВ может повысить точность спектрометрического анализа многокомпонентных смесей, хотя при неудачном выборе АДВ и в некоторых других случаях этого не происходит [11]. Точность оценки суммарного содержания углеводородов методами многоволновой ИК-спектрометрии требует экспериментальной проверки, но этот вопрос ранее специально не изучали. Мы анализировали одни и те же модельные смеси УВ по разным методикам (вплоть до $n = 4$), а затем сопоставляли полученные данные. Конечная цель наших исследований – разработка экспрессной и точной методики спектрометрического определения суммы УВ в неразделенных смесях, в частности, в экстрактах из природных и сточных вод.

Таблица 1

Состав некоторых модельных углеводородных смесей

Номер смеси, j	Массовые доли компонентов, %											c_{Σ} , мг/дм ³
	Г	ИО	Д	ГД	Б	Т	ОК	К	А	ЦП	ЦГ	
1	10.0	0.00	10.1	0.00	24.9	0.00	20.0	0.00	0.00	15.0	20.0	50.0
2	0.00	15.0	0.00	20.0	0.00	5.40	0.00	0.00	4.80	29.8	25.0	27.6
3	4.80	0.00	20.1	0.00	10.1	0.00	20.0	0.00	0.00	5.11	39.9	26.2
4	0.00	10.2	0.00	24.7	0.00	44.6	0.00	0.00	5.00	15.5	0.00	10.8
5	14.8	0.00	30.2	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	10.0	40.0	25.3
6	0.00	29.8	0.00	30.0	10.5	0.00	0.00	0.00	0.00	24.8	4.91	51.3
7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	35.5	0.00	4.90	5.00	39.4	15.2	77.6

Материалы и методика исследований

Растворы индивидуальных УВ и их смеси готовили по точным навескам реактивов «х.ч.», добавляя CCl_4 до нужного объема, как описано в предыдущем сообщении [4]. Было приготовлено 35 смесей разного качественного состава, содержащих от 4 до 6 индивидуальных УВ (алканы, циклоалканы, арены); примером могут быть смеси, охарактеризованные в табл. 1. Условные обозначения: бензол (Б), толуол (Т), антрацен (А), о-ксилол (ОК), кумол (К); *n*-гексан (Г), гексадекан (ГД); *n*-декан (Д); изооктан (ИО); циклопентан (ЦП); циклогексан (ЦГ). За 100 % принята суммарная концентрация УВ в каждой смеси, составлявшая от 10 до 80 мг/дм³. В обучающую выборку вошли 25 случайно выбранных смесей, в тест-выборку – остальные смеси.

Спектры поглощения полученных растворов регистрировали в области 2750-3150 см⁻¹ с помощью ИК-фурье-спектрометра ФТ-801. Использовали кювету из ZnSe с толщиной слоя $l = 5.00$ см. Раствор сравнения – чистый растворитель. Оптическую плотность растворов измеряли при четырех АДВ, получая набор значений A_j . Все измерения повторяли трижды, заново готовя растворы. Применяли следующие способы измерения обобщенного сигнала:

- в **методике 1** ($n = 1$) измеряли A_1 при $\nu_1 = 2930$ см⁻¹, а затем полагали $A_{\Sigma} = A_1$;

- в **методике 2** ($n = 3$) измеряли A_1 при $\nu_1 = 2930$ см⁻¹, A_2 при $\nu_2 = 2960$ см⁻¹ и A_3 при $\nu_3 = 3030$ см⁻¹. Величину A_{Σ} рассчитывали по рекомендуемой в стандарте [8] формуле

$$A_{\Sigma} = 0.19A_1 + 0.12A_2 + 1.12A_3; \quad (2)$$

- в **методике 3** ($n = 4$) дополнительно измеряли A_4 при $\nu_4 = 2855$ см⁻¹. Обобщенный сигнал рассчитывали по формуле

$$A_{\Sigma} = 0.127A_1 + 0.288A_2 + 2.55A_3 + 0.134A_4. \quad (3)$$

При выводе формулы (3) коэффициенты при A_j рассчитывали, как описано в следующем разделе.

Одномерные градуировки вида $A_{\Sigma} = a + bc_x$ строили по 5-7 растворам смеси Симарда (ГСО 7822-2000) в CCl_4 , измеряя A_{Σ} вышеуказанными способами. Соответствующие регрессии рассчитывали методом наименьших квадратов (МНК). Пользуясь полученными градуировками, находили значения c^* для смесей из тест-выборки. Анализ каждой смеси по каждой методике повторяли трижды, результаты обрабатывали по Стьюденту ($P = 0.95$). Погрешности оценки c_{Σ} во всех случаях рассчитывали по формуле (1). Погрешность анализа смесей по одной и той же методике характеризовали обобщенно, используя принятый в хемометрике параметр $RMSEP$ (root mean squared error of prediction) [12]:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (c_j^* - c_{\Sigma j})^2}{m}}, \quad (4)$$

где m – объем выборки, c_j^* и $c_{\Sigma j}$ – найденное и действительное содержание УВ в j -ой смеси.

Пределы обнаружения УВ рассчитывали, применяя 3S-критерий:

$$c_{\min} = 3S/b, \quad (7)$$

где S – выборочное стандартное отклонение для данной методики измерений сигнала, при повторном приготовлении растворов $X_{\text{стр}}$.

Одномерные градуировки строили и для некоторых индивидуальных УВ. Их удельные коэффициенты поглощения (K) должны зависеть как от способа измерения сигнала, так и от природы УВ. Для определения этих коэффициентов готовили по 3-4 раствора каждого УВ на 5-7 концентрационных уровнях, измеряли значения A_{Σ} всех растворов, как описано выше, рассчитывали значения K , а затем статистически обрабатывали данные, полученные для данного УВ по данной методике.

Различия в чувствительности определения разных УВ характеризовали параметром T (отношение наибольшего и наименьшего коэффициентов поглощения при данном способе измерения A_{Σ}).

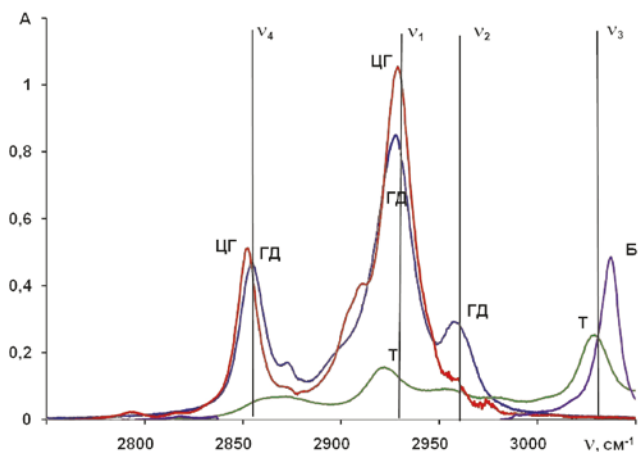


Рис. 1. Спектры некоторых индивидуальных УВ: обоснование выбора АДВ. Концентрации, мг/дм³: ЦГ – 31.4; ГД – 29.5; Б – 94.2; Т – 88.0

Результаты и их обсуждение

Выбор АДВ. На рис. 1 показаны спектры поглощения некоторых УВ, растворенных в CCl_4 . При проведении измерений при 2930 см^{-1} сигнал создается в основном валентными колебаниями С-Н связей метиленовых групп в молекулах алканов, циклоалканов и алкиларенов. Дополнительные измерения при 2960 см^{-1} позволяют учесть вклад метильных групп; CH_2 -группы циклоалканов в этой области почти не поглощают. Измерения в области 3030 см^{-1} позволяют учесть вклад С-Н связей в молекулах аренов. Однако «трехволновая» спектрометрия (методика 2) не учитывает сильное поглощение метиленовых и метиновых групп в области $2850\text{--}2872\text{ см}^{-1}$ [7]. Дополнительные измерения при 2855 см^{-1} могли уточнить оценку c_{Σ} .

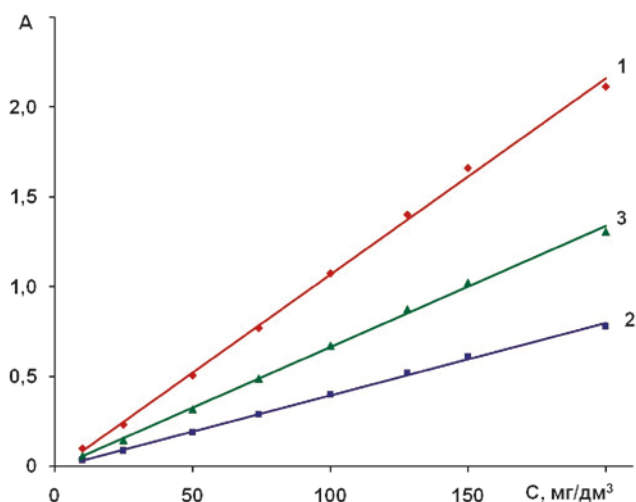


Рис. 2. Одномерные градуировочные зависимости для разных способов измерения обобщенного аналитического сигнала углеводородов:

1 – одноволновая спектрометрия, методика (1), 2 – трехволновая спектрометрия, методика (2), 3 – четырехволновая спектрометрия, методика (3). Все градуировки построены по растворам стандартной смеси Симарда в CCl_4

Расчет весовых коэффициентов для методики (3). По данным, полученным для смесей из обучающей выборки, составляли переопределенную систему линейных уравнений вида

$$c_j = \sum A_{ij} Z_j, \quad (6)$$

где A_{ij} – оптическая плотность раствора j -ой смеси при i -ой длине волны; Z_j – регрессионные коэффициенты, зависящие от удельных коэффициентов поглощения компонентов при той же длине волны. Индекс i принимает целочисленные значения от 1 до 4, индекс j – от 1 до 25. После подстановки числовых значений c_j и A_{ij} в (6) получили систему из 25 линейных уравнений, которую решали с помощью пакета программ Unscrambler Client 9.8 [13]. Решением являются МНК-оценки регрессионных коэффициентов (далее Z_j). Их подстановка в (6) приводит к многомерной градуировке, позволяющей рассчитывать c^* без вычисления A_{Σ}

$$c^* = 17.0A_1 + 38.7A_2 + 342A_3 + 18.0A_4. \quad (7)$$

Для гидрохимических лабораторий более привычна двухэтапная схема расчетов, предполагающая вычисление A_{Σ} по спектру экстракта и последующий расчет c^* (в пересчете на стандартную смесь) по заранее построенному одномерному градуировочному графику. Такие методики описаны в ряде нормативных документов (см. обзор [14]). Очевидно, при расчете обобщенного сигнала весовые коэффициенты (k_i) должны быть пропорциональны значениям Z_i

$$k_i = t Z_i. \quad (8)$$

Чтобы значения A_{Σ} для всех модельных смесей попадали в область, где результаты измерений хорошо воспроизводимы ($0.05 < A_{\Sigma} < 2.0$), мы приняли пересчетный коэффициент t равным 0.00745. Подставляя числовые значения k_i в выражение $A_{\Sigma} = \sum k_i A_i$, получили искомую формулу (3) для вычисления обобщенного аналитического сигнала.

Одномерные градуировки для всех методик, так же как и многомерную градуировку (7), в каждой лаборатории следует получать заново, с использованием того же спектрометра и той же кюветы, что и при последующих анализах. Значения коэффициентов k_i в формуле (3) надо уточнять при переходе к другому растворителю, так как в этом случае изменятся спектры поглощения углеводородов. Отметим, что для определения УВ в природных и сточных водах используют не только наиболее эффективный экстрагент CCl_4 , но и другие (менее токсичные) растворители, например, хладон 113.

Прецизионность и чувствительность измерений. При повторном приготовлении и фотометрировании одной и той же смеси значения A_{Σ} варьируют. Коэффициенты вариации (W) зависят от методики измерения обобщенного сигнала, но во всех случаях не превышают 3 % отн. В услови-

Таблица 2

Результаты анализа модельных углеводородных смесей по одномерным градуировкам (методики 1, 2 и 3)

Номер смеси	Введено, c_{Σ} , мг/дм ³	Найдено, c^* , мг/дм ³			Погрешности, δc , %		
		1	2	3	1	2	3
26	58.5	50.1 ± 0.5	58.4 ± 2.0	57.0 ± 2.4	-14	-0.20	-2.6
27	55.0	92.8 ± 0.5	74.1 ± 1.4	60.2 ± 2.0	69	35	9.5
28	44.6	42.5 ± 0.4	50.3 ± 1.6	49.5 ± 1.8	-4.5	13	11
29	30.2	40.6 ± 0.8	38.1 ± 2.3	34.4 ± 2.6	34	26	13
30	56.0	58.2 ± 1.0	64.5 ± 2.9	62.1 ± 3.3	4.0	15	11
31	51.8	93.0 ± 0.4	68.9 ± 1.1	53.2 ± 1.3	79	33	2.6
32	54.0	83.3 ± 0.3	68.6 ± 0.5	57.5 ± 0.6	54	27	6.3
33	40.2	62.4 ± 0.4	51.4 ± 1.1	43.8 ± 1.3	55	28	8.9
34	56.0	54.4 ± 0.4	60.4 ± 0.7	58.4 ± 1.1	-2.9	7.9	4.3
35	73.3	45.7 ± 0.6	72.1 ± 1.1	75.9 ± 1.1	-38	-1.6	3.5

ях сходимости усредненное значение W составляло: для методики (1) – 0.65, для методики (2) – 1.4, для методики (3) – 1.7 % отн. Таким образом, с ростом n влияние случайных погрешностей усиливается, но даже при $n = 4$ эти погрешности остаются довольно низкими.

Независимо от способа расчета A_{Σ} , все градуировки вида $A_{\Sigma} = f(c_{\Sigma})$ линейны (рис. 2), коэффициенты корреляции превышают 0,99, а фоновое поглощение пренебрежимо мало. По нашим данным, для методики (1) величина c_{\min} составляет 0.26, для методики (2) – 0.97 и для методики (3) – 1.2 мг/дм³. Небольшое повышение пределов обнаружения УВ при переходе от $n = 1$ к $n = 4$ объясняется ухудшением сходимости измерений.

Правильность оценки суммарного содержания УВ по одномерным градуировкам. Проверка показала, что при прочих равных условиях методика измерения обобщенного сигнала действительно влияет на точность оценки суммарного содержания УВ в модельных смесях. Величина $RMSEP$ (в мг/дм³) достоверно снижалась в ряду (1) > (2) > (3). А именно, для методики (1) $RMSEP = 23.3$, для методики (2) – 10.9, для методики (3) – 3.8. При этом среднее значение c_{Σ} для тест-выборки составляло 52.0 мг/дм³.

Единичные погрешности анализа менялись в том же порядке, что и значения $RMSEP$. Погрешность оценки суммарного содержания УВ по методике (1) иногда доходила до 80 % отн., что не отвечает требованиям российского стандарта [15]. Оба варианта многоволновой спектроскопии давали приемлемые результаты. При этом методика (2) нередко приводила к погрешностям, превышающим 20 % отн., а для новой методики (3) единичные погрешности не превышали 15 % отн. (табл. 2).

Полностью исключить систематическую погрешность оценки c_{Σ} , применяя построенные с помощью смеси Симарда одномерные градуировки, не удастся даже при $n = 4$. Из табл. 2 видно, что для 9 из 10 смесей, проанализированных по новой

методике, c_{Σ} не входит в доверительный интервал значений c^* . Как правило, пересчет обобщенного сигнала на смесь Симарда приводит к завышенным оценкам c_{Σ} .

Применение многомерной градуировки. Как уже отмечалось, по формуле (7) можно определять суммарное содержание УВ, не вычисляя A_{Σ} и не используя одномерную градуировку, построенную по растворам стандартного вещества. Многомерные градуировки, аналогичные (7), применялись и ранее, но для гораздо более простых систем [16]. С их помощью можно получать достаточно точные результаты анализа смесей, если сигналы компонентов аддитивны, а отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера малы. При определении суммарного содержания УВ эти условия выполняются.

Проверка показала, что при одном и том же наборе АДВ расчет c^* по уравнению (7) ведет к бо-

Таблица 3

Погрешности анализа углеводородных смесей при разном содержании аренов, для разных способов расчета c^* ($n = 4$)

Доля аренов, % мас.	Номер смеси	δc , %	
		Методика 3	Методика 3а
10.0	33	8.9	2.6
25.1	29	14	6.3
25.2	31	2.6	-2.9
30.3	32	6.3	0.80
35.2	28	11	4.9
35.2	34	4.3	-1.0
40.6	35	3.5	-1.2
40.6	30	11	5.4
46.2	27	9.5	4.0
50.2	26	-2.6	-2.6
$RMSEP$, мг/дм ³		3,8	2,2

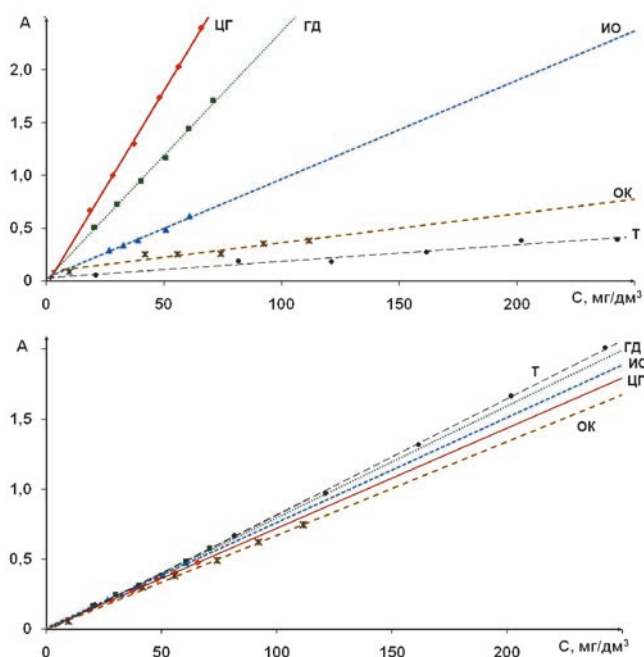


Рис. 3. Вееры градуировок при определении индивидуальных УВ с использованием разных способов измерения аналитического сигнала. Вверху - методика (1), внизу - методика (3)

более точным оценкам суммарного содержания УВ, чем расчет по одномерной градуировке. Примером может быть анализ смеси № 26, содержащей, % мас.: 24.9 – изооктана, 24.9 – н-декана, 20.0 – бензола, 4.8 – толуола и 25.4 – о-ксилола. Фотометрируя раствор этой смеси, получили $A_1 = 0.990$; $A_2 = 0.356$; $A_3 = 0.054$; $A_4 = 0.440$. Подстановка этих данных в (7) приводит к $c^* = 57.0 \text{ мг/дм}^3$. Действительное содержание суммы УВ в этой смеси составляло 58.5 мг/дм^3 то есть относительная погрешность δC составляет всего -2.6% . Такой вариант «четырёхволновой» спектрометрии далее обозначен как методика 3а. В целом она дает еще лучшие результаты, чем методика 3; единичные погрешности анализа смесей не превышают 8% отн. (табл. 3) при $RMSEP = 2.2 \text{ мг/дм}^3$, что менее 5% мас. от среднего содержания УВ в этих смесях.

Отметим, что доля аренов в смесях из тест-выборки варьировала от 10 до 50% мас. По этому признаку некоторые смеси довольно сильно отличались от стандартной смеси Симарда, содержащей 25% мас. бензола. Обычно эти отклонения счита-

Таблица 4

Удельные коэффициенты поглощения некоторых УВ ($\text{дм}^3/\text{г см}$) при разных способах измерения обобщенного сигнала

УВ	Методика 1	Методика 2	Методика 3
Циклогексан	7.40 ± 0.12	1.46 ± 0.02	1.47 ± 0.02
Гексадекан	4.74 ± 0.12	1.17 ± 0.04	1.60 ± 0.05
Изооктан	1.88 ± 0.07	0.85 ± 0.02	1.50 ± 0.03
о-ксилол	0.59 ± 0.12	0.67 ± 0.03	1.36 ± 0.04
Толуол	0.31 ± 0.05	0.77 ± 0.16	1.66 ± 0.02
Параметр T	24	2.2	1,2

ют одной из причин неточной оценки суммарного содержания УВ [2, 14], но вряд ли эта причина является основной. По нашим данным, значения δC не коррелируют с величиной соответствующих отклонений. Отказ от использования единственного стандартного вещества способствует более точной оценке суммарного содержания УВ, делая ее практически независимой от массовой доли аренов в исследуемой смеси.

Причины более точной оценки c_Σ при увеличении числа АДВ. При любом способе измерения A_Σ чувствительность определения разных УВ различна. Каждый способ дает свой набор градуировок. На рис. 3 сопоставлены «вееры» градуировок, полученные по методикам (1) и (3) для ряда индивидуальных УВ. Удельные коэффициенты поглощения этих УВ приведены в табл. 4. Судя по величине параметра T, различия наиболее выражены в случае методики (1). Переход к методикам (2) и особенно (3) сильно снижает параметр T. Теоретически это должно приводить к более точной оценке суммарного содержания любых однотипных аналитов [17]. Очевидно, повышение точности оценки суммарного содержания УВ при переходе к многоволновой ИК-спектрометрии объясняется именно нивелированием чувствительности определения индивидуальных УВ, в частности алканов и аренов.

Заключение

Результаты проведенного исследования подтверждают целесообразность использования многоволновой ИК-спектрометрии как способа оценки суммарного содержания углеводородов без их разделения. На преимущества этого метода указывали многие исследователи, однако точность анализа одних и тех же смесей методами одно- и многоволновой ИК-спектрометрии они не сопоставляли. По нашим данным, систематические погрешности, возникающие из-за разной чувствительности определения индивидуальных УВ на одной длине волны, достоверно снижаются при измерении обобщенного аналитического сигнала сразу на нескольких длинах волн. Увеличение числа АДВ позволяет более полно учитывать различия ИК-спектров алканов, циклоалканов и аренов, а при правильном подборе весовых коэффициентов – нивелирует коэффициенты поглощения разных УВ. Ранее многоволновую спектрометрию не рассматривали как способ нивелирования коэффициентов поглощения однотипных аналитов (см. обзор [3]). Мы полагаем, что выигрыш в точности анализа модельных смесей объясняется не только введением дополнительных АДВ, но и оптимизацией весовых коэффициентов, используемых для расчета обобщенного сигнала.

Из проведенного исследования можно сделать следующие практические выводы, важные для гидрохимического анализа:

Для более точной оценки суммарного содержания УВ в природных и сточных водах методом ИК-спектрометрии следует использовать не менее трех АДВ и оптимизировать весовые коэффициенты методом МНК с использованием больших обучающих выборок.

Проведение измерений при четырех разных АДВ позволяет снизить погрешность оценки суммарного содержания УВ в водах по сравнению с распространенной методикой [8], предполагающей измерения при трех АДВ.

При одном и том же наборе АДВ содержание УВ в водах лучше оценивать не традиционным способом (вычисление A_z по набору A_i с последующим пересчетом A_z на смесь Симарда), а с помощью многомерной градуировки, заранее полученной с применением множества углеводородных смесей различного, но точно известного состава. Состав этих смесей должен подбираться с учетом ожидаемого состава смесей УВ в исследуемых водах. В этом отношении смесь Симарда не оптимальна, так как в ней полностью отсутствуют циклоалканы и алкиларены. Методика (3а) может быть положена в основу нового способа анализа природных или сточных вод, не связанного с расчетом A_z и построением одномерных градуировок по растворам смеси Симарда. Естественно, новый способ должен быть проверен на реальных пробах (природные и сточные воды разного состава) с применением надежных референтных методик. Результаты такой проверки будут приведены в следующем сообщении.

По-видимому, дальнейшее снижение систематических погрешностей при ИК-спектрометрической оценке суммарного содержания УВ может быть достигнуто при использовании *всей* информации, содержащейся в спектрах поглощения экстрактов, по крайней мере, в области 2750–3150 см⁻¹ [18]. Соответствующие многомерные градуировки можно получить, обрабатывая спектры модельных смесей с помощью хемометрического алгоритма PLS. Предварительные эксперименты подтверждают такую возможность.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания вузам (2014 г., проект 2436). Авторы выражают благодарность д.х.н. Власовой И.В. и к.ф.-м.н. Добровольскому С.М. за ценные советы при обсуждении результатов исследования.

Acknowledgements

This work was financially supported of the Ministry of Education of the Russian Federation in the framework of the base part of the job of the state universities (2014, 2436 draft). The authors thank DSc. Vlasova I.V. and PhD Dobrovolsky S.M. for valuable advice during the discussion of research results.

ЛИТЕРАТУРА

1. Infrared spectrometric determination of oil and phenol in water / R.G. Simard [et al.] // *Anal. Chem.*, 1951. № 23. P. 1384-1389.
2. 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. Диагностика материалов*. 2013. Т. 79, № 10. С. 3-12.
3. Vershinin V.I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes. Review // *Talanta*. 2015. V. 131, № 1. P. 293-300.
4. Федорова М.А., Усова С.В., Вершинин В.И. Точность ИК-спектрометрического определения суммарного содержания углеводородов при разных способах измерения аналитического сигнала // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18, № 1. С. 91-98.
5. РД 52.10.243-92. Руководство по химическому анализу морских вод. 1992. Л.: Гидрометеоздат. 171 с.
6. ASTM D7678-11. Standard Test Method for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in Water and Wastewater with Solvent Extraction using Mid-IR Laser Spectroscopy. [Электронный ресурс]: <http://www.astm.org/Standards/D7678-RUS.htm> (дата обращения 03.11.2014).
7. Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры насыщенных углеводородов. Часть 1. Алканы. Новосибирск: Наука. 1986. 177 с.
8. ГОСТ 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов. М., 2002. Госиздат России. 15 с.
9. DIN 38409-H18. Bestimmung von Kohlenwasserstoffen. Ausgabe 02-1981.
10. Nederlandse norm NEN 6675. Determination of mineral oil content by infrared spectrometry. October 1989.
11. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. 1975. Л.: Химия. С. 89-93.
12. Esbensen K.H. Multivariate Data Analysis - In Practice. Oslo: CAMO, 2004. 589 p.
13. The UNSCRAMBLER [Электронный ресурс]: <http://www.camo.com/rt/Products/Unscrambler/unscrambler.html> (дата обращения 03.11.2014).
14. Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media. Total petroleum hydrocarbon criteria working group series. Vol. 1. Ed. W. Weisman. 1998. Amherst Sci. Publ. P. 27-31.
15. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М., 2010. 10 с.
16. Niebergall P.J., Mattocks A.M. A note on the use of multiple regression for spectrophotometric assays involving more than one component // *Drug Standards*. 1960. V. 28, № 3. P. 61-64.
17. 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. Т. 68, № 6. С. 535-543.
18. Определение нефтепродуктов в водах на основе ИК-Фурье спектрального комплекса и измерения интегральных интенсивностей полос поглощения / Р.Р. Шагидуллин [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 2002. Т. 57, № 3. С. 250-256.

REFERENCES

1. Simard R. G., Hasegawa J., Bandaruk W., Headington E.C. Infrared spectrometric determination of oil and phenols in water. *Anal. Chem.*, 1951, no. 23, pp. 1384-1389.
2. 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).
3. Vershinin V.I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes. *Review. Talanta*. 2015. V.131, no 1, pp. 293-300. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.07.102.
4. Fedorova M.A., Usova S.V., Vershinin V.I. The accuracy of IR-spectrometric estimations for total hydrocarbon concentration of model mixtures with different methods to measure the generalized analytical signal. *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2014, vol. 18, no. 1, pp. 91-98 (in Russian).
5. RD 52.10.243-92. Rukovodstvo po khimicheskomu analizu morskikh vod [Standard 52.10.243-92. Manual for the chemical analysis of sea waters]. Leningrad, Gidrometeoizdat, 1992. 171 p. (in Russian).
6. ASTM D7678-11. Standard Test Method for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in Water and Wastewater with Solvent Extraction using Mid-IR Laser Spectroscopy. Available at: <http://www.astm.org/Standards/D7678.htm> (assessed 3 November 2014).
7. Bol'shakov G.F. *Infrakrasnye spektry nasyshchennykh uglevodorodov [IR spectra of saturated hydrocarbons]*. Novosibirsk. Nauka, 1986. 177 p. (in Russian).
8. 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, 2002. 15 p. (in Russian).
9. DIN 38409-H18. Bestimmung von Kohlenwasserstoffen. Ausgabe 02-1981.
10. Nederlandse norm NEN 6675. Determination of mineral oil content by infrared spectrometry. October 1989.
11. Bershtein I.Ia., Kaminskii Iu.L. *Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoi khimii [Spectrophotometric analysis in organic chemistry]*. Leningrad: Khimia 1975, pp.89-93 (in Russian).
12. Esbensen K.H. *Multivariate Data Analysis - In Practice*. Oslo: CAMO, 2004. 589 p.
13. The UNSCRAMBLER (2014). Available at: <http://www.camo.com/rt/Products/Unscrambler/unscrambler.html> (assessed 3 November 2014).
14. Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media. Total petroleum hydrocarbon criteria working group series. Vol. 1. Ed. W.Weisman. 1998. Amherst Sci. Publ., pp. 27-31.
15. GOST 27384 – 2002. VODA. Normy pogreshnosti izmerenii pokazatelei sostava i svoystv [State Standard RF 27384 – 2002. Water. Error normatives for measured indices related to the composition and properties of waters]. M., Gosizdat Rossii, 2008. 4 p. (in Russian).
16. Niebergall P.J., Mattocks A.M. A note on the use of multiple regression for spectrophotometric assays involving more than one component // *Drug Standards*. 1960, vol. 28, no 3, pp. 61-64.
17. 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. 477-484. DOI: 10.1134/S1061934813060154.
18. 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.