

Прогнозирование коэффициентов поглощения и систематических погрешностей при ИК-фотометрическом определении суммарного содержания углеводородов в природных и сточных водах

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

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира, 55А, Омск, Россия, 644077;
e-mail: vyvershinin@yandex.ru

Поступила: 25 августа 2013 г. / Подписано к печати: 5 декабря 2013 г.

Удельные коэффициенты поглощения (K_i) полихроматического ИК-излучения в области 3,3-3,5 мкм С-Н связями метильных и метиленовых групп можно прогнозировать по числу таких связей в молекуле. Значения K_i углеводородов и их смесей определяются с погрешностями, меньшими 20%. Точность прогнозов снижается для неуглеводородных соединений и при использовании монохроматизированного излучения. По найденным K_i можно рассчитать ожидаемую систематическую погрешность анализа и на этой основе оптимизировать методики определения нефтепродуктов в природных и сточных водах.

S.V. USOVA, M.A. FEDOROVA, V.I. VERSHININ. PREDICTION OF ABSORPTION COEFFICIENTS AND SYSTEMATIC ERRORS FOR TOTAL HYDROCARBONS DETERMINATION BY IR-PHOTOMETRY. *It is possible to predict specific absorption coefficients (K_i) by the number of C-H bonds in methyl and methylene groups in the molecule for polychromatic IR radiation (3,3-3,5 μm). K_i -meanings of individual hydrocarbons and their mixtures are predicted with the error not exceeding 20%. The accuracy of such forecasts decreases for non-hydrocarbon substances and for monochromatic IR-radiation too. The predicted K_i -meanings permit to calculate beforehand the systematic errors and to optimize the procedures of analysis when the hydrocarbon total content in natural or waste waters is determined.*

Ключевые слова: суммарное содержание углеводородов, природные и сточные воды, ИК-фотометрия, удельные коэффициенты поглощения, прогнозирование погрешностей

Keywords: summary content of hydrocarbons (oil index), natural and waste waters, IR photometry, specific absorption coefficients, prediction of errors.

Для оценки суммарного содержания (C_{Σ}) углеводородов в природных и сточных водах их экстрагируют тетрахлорметаном и измеряют оптическую плотность очищенного экстракта в ИК-области спектра. Обобщенный аналитический сигнал создают С-Н связи метильных и метиленовых групп, присутствующих почти во всех углеводородах. Известно множество методик такого типа, в том числе стандартов национального и международного уровня (см. обзоры [1-3]). Применяя современные фурье-спектрометры, измеряют оптическую плотность экстракта при фиксированной длине волны, обычно при $\lambda = 3,42$ мкм (ИК-спектрометрия). Применяя концентратомеры АН-1, КН-2, ИКН-025 и др., измеряют оптическую плотность, усредненную в некотором диапазоне длин волн, например $(3,4 \pm 0,1)$ мкм (ИК-фотометрия). В обоих случаях незамещенные арены не определяются (рис.1). Градуировки строят с помощью растворов стандартного вещества ($X_{\text{ст}}$) в CCl_4 . Как правило, в качестве $X_{\text{ст}}$ применяют углеводородную смесь известного состава (смесь Симарда и др.). По заранее полученным градуировкам рассчитывают интегральный показатель "содержание нефтепродуктов" (НП, oil index, hydrocarbon index), т.е. приблизи-

тельную оценку C_{Σ} в пересчете на $X_{\text{ст}}$. Найденную величину (c^*) считают равной искомому суммарному содержанию углеводородов. Погрешность анализа определяется отличием c^* от C_{Σ} :

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

Для вод с НП > 0,1 мг/л величина δC не должна превышать 20 % отн. [4]. На практике δC иногда доходит до сотен процентов, в зависимости от способа измерения сигнала и выбора $X_{\text{ст}}$ [5]. Одна из причин - разная чувствительность определения $X_{\text{ст}}$ и смеси однотипных аналитов, присутствующих в пробе [6]. Систематическую составляющую общей погрешности можно прогнозировать. Необходимые алгоритмы и примеры их применения для оптимизации методик анализа описаны в работах [7,8]. Для повышения точности определения углеводородов этот подход ранее не использовали. Проблема в том, что для прогнозирования δC надо знать удельные коэффициенты поглощения (K_i) индивидуальных углеводородов (X_i). Все K_i должны быть измерены в одном и том же диапазоне длин волн (или на одной и той же длине волны), в разбавленных тетрахлорметановых растворах. Табличных дан-

ных такого рода в спектральных атласах нет, а определять множество K_i опытным путем затруднительно.

Мы предлагаем прогнозировать значения K_i углеводородов прямо по их формулам, точнее - по общему числу С-Н связей в метильных и метиленовых группах соответствующей молекулы. Далее можно рассчитать K_i для смеси известного состава, а затем и ожидаемую систематическую погрешность определения этой смеси. Сопоставление результатов подобных расчетов для разных условий анализа или разных $X_{ст}$ позволит оптимизировать методики анализа природных и сточных вод.

В данной статье будут рассмотрены способы прогнозирования коэффициентов поглощения и систематических погрешностей анализа. Соответствующие алгоритмы проверяли, применяя модельные смеси углеводородов. Способы и результаты оптимизации методик анализа природных и сточных вод будут рассмотрены в другой статье.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для выявления связи коэффициентов поглощения и числа С-Н связей использовали 10 опорных углеводородов (алканов, циклоалканов, алкиларенов). Их перечень приведен в табл. 1. Исходные растворы с концентрациями порядка 140 мг/л, а также модельные смеси разных углеводородов готовили по точным навескам чистых реактивов. Смеси содержали от 2 до 5 компонентов, как правило, не входивших в число опорных соединений. Соотношения их массовых концентраций не превышали 10:1. Всего было приготовлено и использовано несколько десятков смесей разного состава.

Оптическую плотность каждого раствора измеряли двумя способами. С помощью ИК-фурье-спектрометра ФТ-801 регистрировали спектры поглощения и измеряли оптическую плотность (A) при 3,42 мкм, используя кювету из ZnSe с толщи-

ной слоя раствора $l = 5,00$ см. С помощью концентратомера ИКН-025 измеряли A^* - оптическую плотность, усредненную в области $(3,42 \pm 0,10)$ мкм и исправленную с учетом фонового поглощения. В этом случае использовали кювету с толщиной слоя раствора $l = 4,70$ см. Величину A^* находили по формуле $A^* = 10^{-3} \Phi$, где Φ - показания ИКН-025 по фотометрической шкале. Показания по шкале концентраций не учитывали. Градуировочные графики строили по 5-7 растворам с разными концентрациями X_i при трехкратном дублировании каждого опыта. Регрессии вида $A = b_0 + b_1 C$ рассчитывали по методу наименьших квадратов (МНК). Значения удельных коэффициентов поглощения (K_i), рассчитывали по величине b_1 , выражая их в л/г см:

$$K = 10^3 b_1 / l. \quad (2)$$

Предварительные эксперименты показали, что закон Бугера-Ламберта-Бера в концентрационной области 5 – 140 мг/л выполняется для всех углеводородов, независимо от типа прибора. Градуировочные графики характеризуются коэффициентами линейной корреляции (r), превышающими 0,99. В выбранных условиях чувствительность определения одного и того же углеводорода (наклон градуировочной кривой) на спектрометре ФТ-801 выше, чем при использовании концентратомера ИКН-025. Значения C_{min} для ФТ-801 составляли 0,05-0,5 мг/л, для ИКН-025 - 0,3-1,5 мг/л, что отвечает литературным данным.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Теоретическое обоснование. Общее количество С-Н связей метильных и метиленовых групп, содержащихся в 100 г i -го углеводорода, равно

$$n_{\Sigma} = 100 N n_i / \mu_i, \quad (3)$$

Таблица 1. Чувствительность определения некоторых органических соединений на приборах ФТ-801 (3,42 мкм) и ИКН-025 (3,3 – 3,5 мкм).

№	Соединение	K_i , л / г см		C_{min} , мг/л	
		ФТ-801	ИКН-025	ФТ-801	ИКН-025
1	бензол	0	0	не определяется	
2	толуол	0,40	0,34	0,76	1,88
3	п-ксилол	0,78	0,55	0,39	1,15
4	кумол	5,44	0,80	0,09	0,90
5	мезитилен	0,81	0,78	0,39	0,82
6	циклогексан	6,02	2,34	0,05	0,27
7	н-тетрадекан	6,52	2,60	0,05	0,24
8	н-декан	6,08	2,45	0,05	0,26
9	изооктан	2,72	2,28	0,28	0,28
10	н-гексан	3,02	2,55	0,10	0,25

где μ_i - молярная масса, N – число Авогадро, n_i - число атомов водорода в молекуле i -го углеводорода, за исключением атомов водорода, непосредственно связанных с атомами углерода ароматического кольца. Введем новую переменную n^* , назовем ее «приведенным числом С-Н связей». По определению,

$$n_i^* = n_{\Sigma} / N = 100 n_i / \mu_i. \quad (4)$$

Рассчитать n_i^* по формуле любого углеводорода очень легко (см. табл.2). Можно ввести аналогичную характеристику и для смесей (n^*), но, рассчитывая n^* , надо учитывать массовые доли компонентов соответствующей смеси (ρ_i):

$$n^* = n_{\Sigma} / N = \sum n_i^* \rho_i, \quad (5)$$

Известно, что молярные коэффициенты поглощения алканов прямо пропорциональны n_i [9]. Тогда их удельные коэффициенты поглощения должны быть прямо пропорциональны значениям n_i^* :

$$K_i = k n_i^*. \quad (6)$$

Преимущество удельных коэффициентов по сравнению с молярными - возможность их использования для углеводородных смесей, то есть для нефтепродуктов. Отметим, что использование суммарного поглощения С-Н связей в метильных и метиленовых группах для определения суммарного содержания углеводов разного типа в неявной форме предполагает, что вклад каждой С-Н связи в обобщенный сигнал не зависит от природы углеводорода, содержащего эту связь. Следовательно, формула (6) должна описывать свойства индивидуальных углеводородов любого типа, а также их смесей. При этом коэффициент пропорциональности k не должен меняться при переходе к углеводородам другого типа. Если это так, то удельные коэффициенты поглощения любых углеводородов можно прогнозировать с помощью одного и того же набора эталонов (опорных соединений). Желательно, чтобы в такой набор входили углеводороды разного типа. Изложенный подход и был реализован в ходе наших исследований.

Предлагаемый способ прогнозирования значений K_i включает 3 стадии:

➤ приготовление растворов опорных углеводородов с разными значениями n_i^* , построение градуировочных графиков для каждого углеводорода и расчет опорных значений K_i по наклону градуировочных графиков;

➤ построение графической зависимости K_i от n_i^* и расчет соответствующего уравнения регрессии методом МНК. Отметим, что при переходе к другому концентратометру, даже другому прибору той же марки, нельзя использовать прежнюю градуировку, ее надо строить заново.

➤ расчет удельных коэффициентов поглощения других углеводородов по найденному уравнению регрессии.

Для аддитивных смесей удельные коэффициенты поглощения рассчитывают, используя формулу (5). Значения K_i можно определять и путем сравнения с единственным эталоном:

$$K_i / K_{\text{ст}} = n_i^* / n_{\text{ст}}^*. \quad (7)$$

Здесь $n_{\text{ст}}^*$ - приведенное число С-Н связей для стандартного вещества.

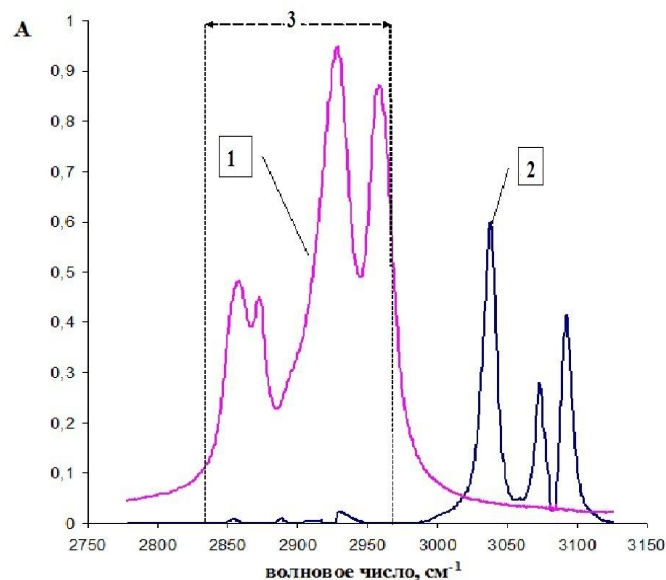


Рис.1. ИК-спектры поглощения растворов н-гексана (1) и бензола (2) в CCl_4 . Концентрации (мг/л) - 5,46 (1) и 41,2 (2). Показан рабочий диапазон концентратометра (3).

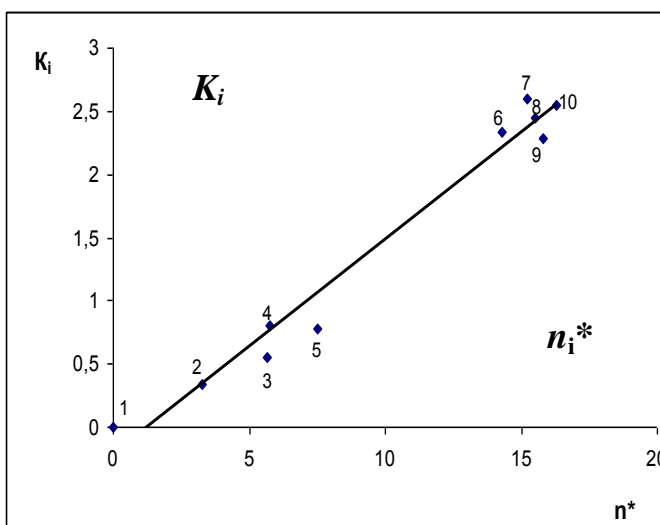


Рис.2. Связь удельных коэффициентов поглощения опорных соединений и приведенного числа С-Н-связей в их молекулах. Концентратометр ИКН-025 Нумерация точек соответствует нумерации соединений в табл.1 и 2.

Результаты прогнозирования в случае ИК-фотометрии.

Для ИКН-025 линейная корреляция n_i^* и K_i статистически значима, $r_{\text{экср}} = 0,986$ при $r_{0,05} = 0,632$. Разброс точек относительно аппроксимирующей прямой невелик (рис.2). Расчет по МНК приводит к адекватной регрессии

$$K_i = -0,2215 + 0,1702 n_i^* \quad (8)$$

Она и была применена для углеводородов, не входивших в число опорных, а также для их смесей. Прогнозируемые значения K_i округляли до 2-3 значащих цифр, примеры приведены в табл.3. Расчет одного значения K_i без компьютера занимает менее минуты. Погрешности прогнозирования коэффициентов поглощения для углеводородов не превышали 20% отн.

Коэффициенты поглощения неуглеводородных соединений, содержащих С-Н связи, прогнозируются гораздо хуже, погрешности нередко превышают 40% отн. (табл.3, внизу). Вероятно, для таких прогнозов надо использовать другие наборы опорных соединений, с теми же функциональными группами, что и аналиты, либо вводить дополнительные дескрипторы, отражающие влияние заместителей.

Расчеты по формулам (4) и (8) показывают, что удельные коэффициенты поглощения одноклассных углеводородов должны быть довольно близки (в отличие от молярных).

Так, циклоалканы имеют общую формулу C_nH_{2n} и характеризуются одним и тем же приведенным числом С-Н связей $n_i^* = 14,3$. Из (8) следует, что удельные коэффициенты поглощения циклоалканов должны быть близки к 2,2 л/г см.

Таблица 2. Взаимосвязь коэффициентов поглощения индивидуальных углеводородов (ИКН-025) и приведенного числа С-Н связей

№	Соединение	Формула	n_i	μ_i	n_i^*	K_i
1	бензол	C_6H_6	0	78	0	0
2	толуол	$C_6H_5CH_3$	3	92	3,26	0,34
3	п-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	6	106	5,66	0,55
4	кумол	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	7	120	5,83	0,80
5	мезитилен	$C_6H_3(CH_3)_3$	9	120	7,50	0,78
6	циклогексан	C_6H_{12}	12	84	14,3	2,34
7	н-тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	30	198	15,2	2,60
8	н-декан	$C_{10}H_{22}$	22	142	15,5	2,45
9	изооктан	C_8H_{18}	18	114	15,8	2,28
10	н-гексан	C_6H_{14}	14	86	16,3	2,55

Таблица 3. Результаты прогнозирования коэффициентов поглощения некоторых органических соединений и их смесей (концентратом ИКН-025)

Соединение или смесь	n_i^*	K_i , л / г см		Погрешность прогноза % отн.
		прогноз	эксперимент	
<i>Углеводороды</i>				
пентадекан	15,1	2,35	2,36	-0,4
этилбензол	4,72	0,58	0,63	-7,9
циклопентан	14,3	2,21	1,89	16,9
<i>Смеси углеводородов</i>				
н-гексан (50%) + изооктан (50%)	16,05	2,51	2,60	-3,5
толуол (33%) + п-ксилол (67%)	4,81	0,60	0,67	-10,5
толуол (25,7%) + этилбензол (25,7%) + изооктан (25,9 %) + пентадекан (22,7 %)	9,72	1,43	1,65	-13,3
<i>Неуглеводородные соединения</i>				
Этанол	10,9	1,63	1,17	39,3
Циклогексанон	10,2	1,51	1,06	42,4

Подстановка разных n_i в общую формулу алканов C_nH_{2n+2} приводит к обобщению $14,3 < n_i^* < 25$. Нижняя граница этого интервала соответствует самым тяжелым алканам ($n = \infty$), верхняя - самому легкому ($n = 1$). Однако при анализе природных или сточных вод экстракт не содержит летучих алканов (до C_6), поэтому интервал сужается: $14,3 < n_i^* < 16,7$. С учетом (8) коэффициенты поглощения алканов при использовании ИКН-025 должны попадать в интервал 2,2 – 2,6 л/гсм. Аналогичные расчеты показывают, что значения K_i алкилбензолов должны быть гораздо меньшими, от 0,34 л/гсм для толуола ($n_i = 1$) до 2,2 л/гсм для тяжелых полиалкилбензолов ($n_i = \infty$). Приведенные выкладки были подтверждены в эксперименте (табл.2).

Среди исследованных углеводов выделяется кластер алканов и циклоалканов с высокими и близкими друг к другу значениями K_i . С другой стороны, можно выделить кластер алкиларенов с низкими K_i (рис.2). Указанные закономерности могут быть использованы для прогнозирования чувствительности определения разных нефтепродуктов по данным об их групповом составе. Этот сложный вопрос требует отдельного обсуждения.

Результаты прогнозирования в случае ИК-спектрометрии.

Для ФТ-801 корреляционная связь между n_i^* и K_i статистически достоверна ($r_{\text{эсп}} = 0,686$ при $r_{0,05} = 0,632$), но выражена гораздо слабее, чем для ИКН-025. Налицо сильный разброс точек относительно аппроксимирующей прямой (рис.3). Прогнозировать коэффициенты поглощения углеводов на фиксированной длине волны не удается. Ошибки прогнозирования для углеводов и их смесей часто превышают 50 %, а для неуглеводородных соединений (например, для этанола) иногда составляют сотни процентов. Выходом может оказаться построение отдельных градуировочных зависимостей $K_i = f(n_i^*)$ для углеводов каждого типа.

Возникает вопрос о причинах наблюдаемого разброса. Случайные погрешности измерений не могут быть основной причиной, хотя бы потому, что для обоих приборов эти погрешности невелики. При $0,02 < A < 1,8$ измерения оптической плотности повторно приготовленных растворов на ИКН-025 дают $S_r < 0,8$ %. Для ФТ-801 $S_r < 0,3$ %. Кроме того, ФТ-801- заведомо более точный прибор, чем ИКН-025 и другие концентратометры, а разброс точек для ФТ-801 выражен гораздо сильнее.

Мы полагаем, что наблюдаемый разброс точек связан с небольшими сдвигами полос поглощения С-Н связей при переходе от одного соединения к другому. Если оба соединения относятся к одному гомологическому ряду и имеют однотипное строение (примером могут быть нормальные алканы), сдвиг обычно не превышает 10 см^{-1}

[9]. Переход к углеводороду другого типа ведет к существенно большему и хорошо воспроизводимым сдвигам λ_{max} . 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 [11]. Такие сдвиги в случае ФТ-801 должны приводить к значительным отклонениям от ожидаемой линейной зависимости K_i от n_i^* . В случае ИКН-025 сдвиг происходит *внутри* диапазона длин волн, в котором усредняется оптическая плотность раствора (см. рис.1). Такой сдвиг слабо влияет на аналитический сигнал, а следовательно, и на K_i .

Ранее наши предшественники отмечали, что оптическая плотность на фиксированной длине волны весьма чувствительна к факторам, вызывающим сдвиг или изменение формы пиков в ИК-спектре [12]. Более воспроизводимым и более устойчивым сигналом при определении суммарного содержания нефтепродуктов может быть площадь под спектральной кривой в пределах некоторого интервала длин волн или волновых чисел [13]. Наши данные согласуются с этими рекомендациями.

ПРОГНОЗ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Теоретическое обоснование. При ИК-фотометрическом определении нефтепродуктов в природных и сточных водах причинами несоответствия интегрального показателя с действительным значением суммарного содержания углеводов могут быть:

1. Неполнота экстракционного извлечения углеводов.
2. Неполнота сорбционной очистки экстракта от посторонних соединений.
3. Потери легких углеводов при упаривании экстракта.
4. Неверный выбор интервала длин волн, в котором проводятся измерения
5. Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера.
6. Неаддитивность аналитических сигналов углеводов.
7. Неверный выбор стандартного вещества.
8. Различия коэффициентов поглощения индивидуальных углеводов.

Судя по литературным данным, основными причинами систематических погрешностей при оценке суммарного содержания углеводов в их неразделенной смеси являются факторы (7) и (8) [3]. Если пренебречь влиянием остальных факторов и случайных погрешностей, то погрешность δC для смесей известного состава должна определяться коэффициентами поглощения аналитов [7]. А именно,

$$\delta C = (\sum K_i R_i / K_{\text{ст}}) - 1, \quad (9)$$

Для смесей с *неизвестным соотношением разных углеводородов* можно прогнозировать только предельную величину систематической погрешности (δC_{\max}). Она рассчитывается с учетом максимального и минимального коэффициентов поглощения предполагаемых компонентов смеси и не зависит от соотношения их концентраций [8]. При правильно выбранном стандартном веществе и аддитивности аналитических сигналов предельная погрешность оценки суммарного содержания однопипных аналитов минимальна и составляет (по модулю):

$$\delta C_{\max} = (T-1) / (T+1), \quad (10)$$

где $T = (K_{i \max}) / (K_{i \min})$.

При использовании других стандартных веществ предельная погрешность анализа будет большей. Как показано в предыдущем разделе, значения K_i индивидуальных углеводородов находятся в интервале от 0,34 (толуол) до 2,6 (гексан), то есть $T = 7,6$. Незамещенные арены типа бензола и нафталина, дающие нулевой коэффициент поглощения, при расчете T не учитываем. Из формулы (10) следует, что погрешности определения суммарного содержания углеводородов при правильном выборе $X_{\text{ст}}$ могут достигать до 77 % отн., в зависимости от качественного и количественного состава исследуемой пробы, что мы и наблюдали в ходе анализа углеводородных смесей. При неверном выборе стандартного вещества или при анализе проб, содержащих незамещенные арены, погрешности могут быть еще большими.

Таблица 4. Систематические погрешности ИК-фотометрического анализа некоторых углеводородных смесей: прогнозы и экспериментальные данные

Состав смеси	Сумма углеводородов, мг/л		Погрешности, % отн.	
	Введено (C_{Σ})	Найдено (c^*)	$\delta C_{\text{теорет.}}$	$\delta C_{\text{эксп}}$
н-гексан + изооктан (1:1)	106	109	- 3,5	2,7
кумол + н-гексан + циклогексан (1:1:2)	105	75	- 26	- 28
толуол + ксилол (1:3)	98	16	- 75	- 84

Смеси известного состава.

Для проверки формулы (9) использовали смеси разного качественного и количественного состава, которые анализировали по методике [14] на приборе ИКН-025. Результаты анализа выражали в пересчете на стандартную смесь Симарда. Реальные значения погрешностей анализа ($\delta C_{\text{эксп}}$) находили по формуле (1). Затем сопоставляли данные, полученные для разных смесей. Оказалось, что суммарное содержание углеводородов определяется довольно точно в тех случаях, когда в исследуемой смеси нет аренов (примером может быть верхняя строка в табл.4). Точность ИК-фотометрического анализа снижается по мере увеличения доли аренов (даже алкилированных) в исследуемой смеси. В смесях с высоким содержанием аренов (табл.4, нижняя строка) результат анализа оказывается заниженным в несколько раз. Это указывает на необходимость оптимизации известных методик определения нефтепродуктов в природных и сточных водах.

Особенно актуально это при определении нефтепродуктов с высоким содержанием аренов. Ожидаемые значения погрешностей ($\delta C_{\text{теорет.}}$) находили по формуле (9), подставляя в нее удельные коэффициенты поглощения, найденные для каждого аналита, как описано в предыдущем разделе.

Экспериментальные и «теоретические» значения погрешностей для трех смесей сопоставлены в табл.4.

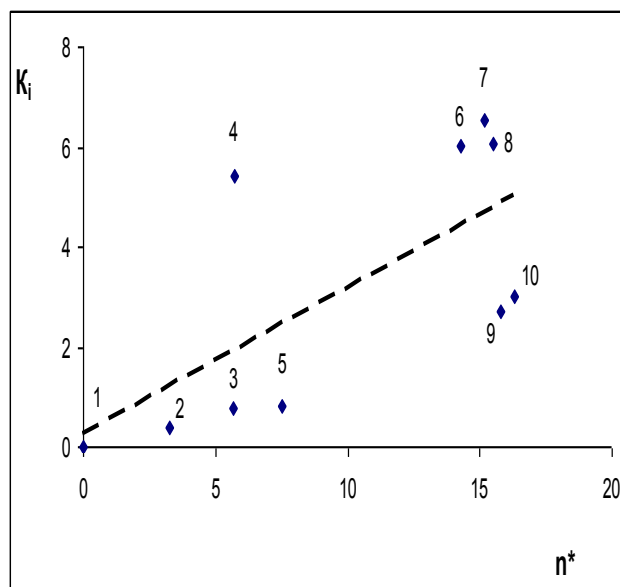


Рис.3. Связь удельных коэффициентов поглощения опорных соединений и приведенного числа C-H-связей в их молекулах. Спектрометр ФТ-801. Нумерация точек соответствует нумерации соединений в табл.1 и 2.

Качество прогнозов оказалось удовлетворительным: независимо от состава смеси расхождения прогноза и эксперимента по модулю не превышали 30 % отн., а для большинства смесей они не превышали 10 % отн.

Совпадение прогнозируемых и реальных погрешностей подтверждают наше предположение о причинах их появления. Разная чувствительность фотометрического определения некоторых аналитов и стандартного вещества действительно является основным фактором, ведущим к неверным оценкам загрязненности природных и сточных вод нефтепродуктами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Удельные коэффициенты поглощения полиароматического ИК-излучения в области 3,3-3,5 мкм растворами индивидуальных углеводов можно прогнозировать по формуле углеводорода. Полученные данные позволяют рассчитывать коэффициенты поглощения углеводородных смесей известного состава, Погрешности прогнозирования чувствительности ИК-фотометрического определения углеводородных смесей (нефтепродуктов) не превышают 20 % отн. Для ИК-спектрометрии адекватный способ прогнозирования коэффициентов поглощения разработать пока не удалось.

2. Удельные коэффициенты поглощения разных углеводов различаются примерно на порядок. При этом коэффициенты поглощения однопипных углеводов довольно близки. Алканы определяются с максимальной чувствительностью (значения K_i составляют 2,2–2,6 л/г.см), несколько меньше чувствительность определения циклоалканов (2,2-2,3 л/г см), еще меньше - алкиларенов (0,3 – 2,2 л/г см).

3. Различная чувствительность определения разных углеводов приводит к систематическим погрешностям при ИК-фотометрическом определении суммарного содержания углеводов. Труднее всего правильно оценить суммарное содержание легких нефтепродуктов, содержащих много ароматических углеводов. По мере утяжеления молекул углеводов их удельные коэффициенты поглощения сближаются, что облегчает выбор стандартного вещества. Точность оценки суммарного содержания тяжелых углеводов должна быть выше, чем легких.

4. Используя расчетные значения коэффициентов поглощения, можно достаточно точно ($\pm 30\%$ отн.) прогнозировать систематическую погрешность ИК-фотометрического определения суммарного содержания углеводов в смесях известного состава. Для смесей неизвестного состава можно прогнозировать только предельные значения погрешностей.

Полученные в ходе настоящего исследования результаты должны учитываться при разработке и оптимизации методик ИК-фотометрического определения нефтепродуктов в природных и сточных водах. В частности, для обоснованного подбора стандартного вещества требуется сопоставлять коэффициенты поглощения предполагаемых $X_{ст}$ с расчетным значением K_i углеводородной смеси, которая может присутствовать в исследуемой пробе.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант 12-03-00446-а) и Министерства образования и науки РФ (проект 3.4461.2011 в рамках государственного задания вузам, 2013 г.)

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский Е.С., Савчук С.А. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды.. Журн. аналит. химии. 1998. Т.53, №12. С.1238.

2. Леоненко И.И., Антонович В.П., Андрианов А.М., Безлуцкая И.В., Цымбалюк К.К. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор). Методы и объекты хим. анализа. 2010. Т. 5, № 2. С. 58.

3. Вершинин В.И., Антонова Т.В., Федорова М.А. Надежность интегральных показателей как оценок суммарных содержаний углеводов и фенолов в природных и сточных водах (обзор). Заводск. лаборатория. Диагн. материалов. 2013. № 10. С.3.

4. ГОСТ РФ 27384 – 2002. ВОДА. Нормы погрешности изменений показателей состава и свойств. Утверждено 27.03.2008 N 64-ст.

5. Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем. Заводск. лаборатория. Диагн. материалов. 2007. Т.73. №2. С.31.

6. 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.

7. 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. Журн. аналит. химии. 2012. Т.67. №7. С.715.

8. Вершинин В.И., Кулешова М.П., Исаченко Н.А., Шилигин П.В. Методология анализа неразделенных смесей. Пределы погрешности при оценке суммарного содержания аналитов в пересчете на стандартное вещество. Журн. аналит. химии. 2013. V.68, № 6. С. 535.

9. Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры насыщенных углеводородов. Ч.1. Алканы. 177 с. Ч.2. Цикланы. 249 с. - Новосибирск: Наука, 1986.

10. Усова С.В., Богза Ю.П., Гончаров Д.С., Вершинин В.И. Аддитивна ли оптическая плотность смесей в ИК-области? Аналитика и контроль. 2011. Т.15, №1. С.78.

11. 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.

12. Волкова С.С., Кудрявцева А.А., Мильченко Д.В., Юффа А.Я. Количественное определение

углеводородов с использованием численного поддиапазонного интегрирования инфракрасных спектров. Журн. прикл. химии. 1997. Т.70, № 5. С.807

13. Шагидуллин Р.Р., Авакумова Л.В., Дорошкіна Г.М., Селянина С.Г. Определение нефтепродуктов в водах на основе ИК-Фурье спектрального комплекса и измерения интегральных интенсивностей полос поглощения. Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, №3. С.250.

14. 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 Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды 17.03.2000.