

УДК 543.426:519.22

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО АНАЛИЗА ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

В.Г. Клименков, А.Г. Борзенко

(кафедра аналитической химии, borzenko@environment.chem.msu.ru)

Предложен подход к одновременному определению полициклических ароматических углеводородов в воде, основанный на применении методов многомерного статистического анализа к флуориметрическим данным. Построены градуировочные модели с использованием классического метода наименьших квадратов, метода частных наименьших квадратов и метода главных компонент. Проведено сравнение выбранных моделей на основании расчета среднеквадратической ошибки определения. Предложенный подход был проверен на примере анализа модельных образцов воды.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – часто встречающиеся загрязнители окружающей среды [1]. По уровню биологического воздействия их можно отнести к разряду суперэтокотоксикантов. Вследствие мутагенной и канцерогенной активности 16 представителей этого класса соединений включены в группу наиболее опасных для здоровья человека. Для оценки степени загрязнения необходимо проводить одновременное определение индивидуальных ПАУ в смеси, однако сложные комбинированные методы анализа мало пригодны. В связи с этим возрастает интерес к разработке простых и экспрессных методов прямого определения ПАУ.

Одним из таких методов является люминесцентная спектроскопия, обладающая высокой чувствительностью и не требующая применения сложной аппаратуры [2, 3]. Однако вследствие значительного перекрытия спектров индивидуальных соединений одновременное определение нескольких компонентов сложных смесей ПАУ на основе классической однокомпонентной градуировки невозможно. Решить эту задачу можно с помощью методов многокомпонентной градуировки [4–7]. В настоящей работе использовали классический метод наименьших квадратов (МНК), метод частных наименьших квадратов (МЧНК) и метод главных компонент (МГК) [8].

Экспериментальная часть

Исходные растворы модельных ПАУ готовили растворением точной навески вещества в гексане (“ос.ч.”). Готовые растворы хранили в темном месте во избежание фотохимического разложения исследуемых соединений. Растворы меньшей концентрации готовили последующим разбавлением исходных.

Спектры возбуждения-эмиссии растворов определяли на спектрофлуориметре “RF-530XPC” (Shimadzu, Япония). Для измерения использовали кварцевые кюветы ($l = 1$ см). Параметры измерения были выбраны следующим образом: ширина щели монохроматора возбуждения 3 нм, шаг сканирования 5 нм, интервал 220–400 нм; ширина щели монохроматора регистрации 20 нм, шаг сканирования 1 нм, интервал 220–600 нм.

Для экстракции определяемых ПАУ из воды применяли гексан, предварительно насыщенный водой. Для ускорения этого процесса использовали ультразвуковую ванну. С целью предупреждения возможной сорбции на стенках сосудов в процессе экстракции водные растворы ПАУ готовили путем разбавления непосредственно перед проведением экстракционной процедуры исходных этанольных растворов (содержание этанола не превышало 10 об.%).

Обсуждение результатов

Для разработки методики определения ПАУ в воде в качестве модельных использовали следующие соединения: флуорен, антрацен, флуорантен, аценафтен, пирен, фенантрен, нафталин, бенз[а]пирен. Для построения градуировочных моделей были приготовлены 25 растворов смесей ПАУ в гексане, которые использовали в качестве образцов сравнения. Каждый компонент был представлен пятью уровнями концентраций. Диапазоны изменения концентраций выбирали с учетом интенсивности сигналов флуоресценции (табл. 1).

Для каждого стандартного образца измеряли трехмерные спектры возбуждения-эмиссии (ВЭ). Полученные данные трансформировали в двумерный мас-

Т а б л и ц а 1

Соединение	Диапазон изменения концентраций, мкмоль/л
Флуорен	0–0,154
Антрацен	0–0,03
Флуорантен	0–0,115
Аценафтен	0–0,308
Пирен	0–0,538
Фенантрин	0–0,698
Нафталин	0–4
Бенз[а]пирен	0–0,027

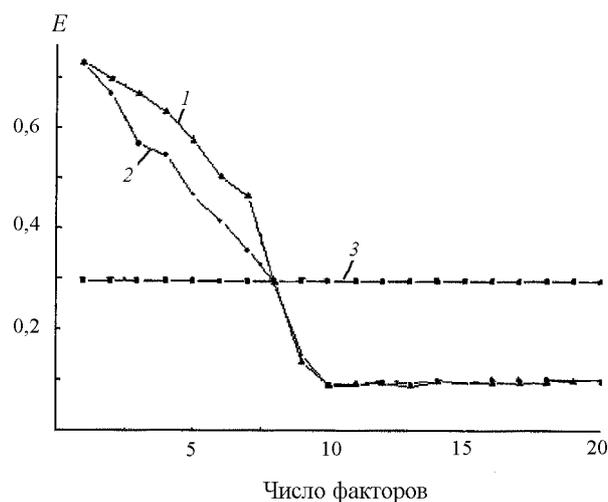
сив и использовали для построения градуировочных моделей. Для градуировки применяли методы МГК, МЧНК и МНК.

На первом этапе обработки экспериментальных данных проводили определение числа факторов для моделей МГК и МЧНК. Эту задачу решали с использованием метода перекрестной оценки:

$$E = \sum_{j=1}^J \sqrt{\frac{I \sum_{i=1}^I (C_{ji} - \hat{C}_{ji})^2}{I \cdot J}} \cdot C_j$$

где E – среднеквадратическая ошибка градуировочной модели, C_{ji} – истинная концентрация компонента j в образце i , \hat{C}_{ji} – вычисленная концентрация компонента j в образце i , \bar{C}_j – средняя концентрация j -го компонента в образцах, I – число образцов, J – число компонентов.

Среднеквадратическая ошибка модели E подчиняется F -распределению (число степеней свободы равно числу образцов сравнения). Один из статистических критериев предполагает в качестве оптимального числа факторов выбирать такое значение, при котором среднеквадратическая ошибка данной модели незначимо отличается от минимальной (рисунок). В случае исследованных нами растворов восьмикомпонентных смесей ПАУ минимальная среднеквадратическая ошибка соответствует модели, построенной с использованием 10 факторов (оптимальное число факторов равно 9). Вычисление среднеквадратической ошибки модели позволяет сравнивать различные методы построения градуировки. В табл. 2 приведены среднеквадратические ошибки моделей, расчи-



Зависимость среднеквадратической ошибки E моделей МГК (1), МЧНК (2) и МНК (3) от числа факторов

танные для оптимального числа факторов. Среднеквадратическая ошибка модели МНК значительно больше, чем ошибки МГК и МЧНК.

Предложено использовать для построения градуировочной модели только информативную часть спектра ВЭ с целью уменьшения погрешности определения. Поскольку точки матрицы, для которых $\lambda_{\text{воз}} > \lambda_{\text{эмис}}$, не несут информации о составе системы, эта часть массива данных отбрасывается на стадии формирования двумерной матрицы. Такой подход позволяет значительно уменьшить среднеквадратическую ошибку градуировочной модели МНК (табл. 3). Правильность метода оценивали на примере анализа реальных образцов воды. Проверку проводили на модельных образцах дистиллированной воды методом “введено-найдено”. Учитывая малую растворимость ПАУ в воде, модельные образцы готовили на основе водно-спиртовых смесей (содержание спирта не превышало 10 об.%).

Для учета возможного мешающего влияния различных примесей экстракцию ПАУ проводили из щелочного раствора. Перед проведением экстракционной процедуры в водную фазу вводили аликвоту водно-спиртового раствора смеси ПАУ и подщелачивали добавлением NaOH (до установления pH 12), затем

Т а б л и ц а 2

Среднеквадратические ошибки моделей, рассчитанные методом перекрестной оценки

Модель	Исходные данные	
	Спектры ВЭ	Информативная часть спектров ВЭ
МГК	0,13	0,08
МЧНК	0,14	0,08
МНК	0,29	0,08

Таблица 3

Относительные стандартные отклонения при анализе модельных образцов воды

Соединение	МГК	МЧНК	МНК
Флуорен	0,09	0,09	0,09
Антрацен	0,08	0,08	0,09
Флуорантен	0,07	0,07	0,07
Аценафтен	0,07	0,07	0,08
Пирен	0,04	0,04	0,05
Фенантрин	0,06	0,06	0,06
Нафталин	0,05	0,06	0,06
Бенз[а]пирен	0,15	0,15	0,15
Общая ошибка E	0,08	0,09	0,09

добавляли органическую фазу (1:1). Контактующие фазы помещали на 10 мин в ультразвуковую ванну. После проведения экстракции органическую фазу отделяли в делительной воронке и измеряли спектры ВЭ.

На основании построенных градуировочных моделей из полученных спектров ВЭ определяли содержание ПАУ в модельных образцах. В качестве исходных данных при построении градуировки использовали информативную часть спектра ВЭ. Для оценки воспроизводимости методики были рассчитаны относительные среднеквадратические отклонения определения всех ПАУ и общая среднеквадратическая ошибка определения по следующим формулам:

$$S_{Rj} = \frac{1}{C_j} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (C_{ji} - \hat{C}_{ji})^2}{I}}$$

$$E = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J S_{Rj}^2}{J}}$$

где S_{Rj} – относительное стандартное отклонение определения j -го компонента, C_{ji} – истинная концентрация компонента j в образце i , \hat{C}_{ji} – вычисленная концентрация компонента j в образце i , \bar{C}_j – средняя концентрация j -го компонента в смесях, I – число образцов, J – число компонентов, E – общая ошибка модели. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Относительная среднеквадратическая ошибка определения ПАУ в образцах воды незначимо отличается от среднеквадратической ошибки модели, рассчитанной методом перекрестной оценки. Это свидетельствует об адекватности построенных градуировочных моделей.

Таким образом, была показана возможность одновременного определения компонентов сложных смесей ПАУ с использованием многокомпонентной градуировки даже при условии наличия существенного перекрытия спектров индивидуальных соединений. Применение методов факторного анализа (МГК и МЧНК) в ряде случаев дает значимо меньшую погрешность определения, чем метод МНК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. М., 2000.
2. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., 1972.
3. Warner I.M., Callis J.B., Davidson E.R., Christian G.D. // Clin. Chem. 1976. **22**. P. 1483.
4. Giamarchi P., Stephan L., Salomon S., Le Bihan A. // J. Fluorescence. 2000. **10**. P. 393.
5. Booksh K.S., Cooper G.A. // Anal. Chim. Acta. 1998. **373**. P. 311.
6. Guiteras J., Beltran J.L., Ferrer R. // Anal. Chim. Acta. 1998. **361**. P. 233.
7. Beltran J.L., Guiteras J., Ferrer R. // Talanta. 1998. **45**. P. 1073.
8. Brereton R.G. // Analyst. 1995. **120**. P. 2313.

Поступила в редакцию 11.11.04

DETERMINATION OF PAHS IN WATER BASED ON MULTIVARIATE ANALYSIS OF FLUORIMETRIC DATA

V.G. Klimenkov, A.G. Borzenko

(Division of Analytical Chemistry)

An approach to simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water based on application of multivariate calibration methods on fluorimetric data was proposed. Calibration models with using of classical least square method, principal component regression and partial least square method were developed. The calibration models were compared by calculation of mean square error of determination. The approach developed was tested for analysis of model water samples.