

DOI: <https://doi.org/10.25689/NP.2023.4.347-358>

EDN XFCQWW

УДК 543.4

Метрологические характеристики метода определения нефти в промышленных сточных водах

¹Мифтахутдинов Д.А., ²Романова Р.Г., ³Садриев А.Р.

¹АО «ВНИИУС», Казань, Россия

²КНИТУ, Казань, Россия

³СП «Татнефть-Добыча», Альметьевск, Россия

Methorological characteristics of the method for determining oil in industry wastewater

¹D.A. Miftahutdinov, ²R.G. Romanova, ³A.R Sadriev

¹JS «VNIUS», Kazan, Russia

²KNRTU, Kazan, Russia

³Tatneft-Dobycha SD, Almetyevsk, Russia

E-mail: dam-90@mail.ru

Аннотация. В работе приводятся результаты экспериментальных испытаний методики определения нефти в промышленных сточных водах с использованием в качестве экстрагента трехкомпонентного растворителя, состоящего из н-гексана, изооктана и ксилола. С целью определения метрологических характеристик метода проведен анализ причин возникновения неопределенности. С учетом результатов анализа и требований РМГ 61-2010 разработана программа, устанавливающая порядок, организацию и объём исследований по оцениванию показателей точности. При подготовке к проведению измерений был проведён анализ исходных данных, выбраны условия выполнения измерений, средство измерений (модельные растворы), результат измерения которого был использован в качестве принятого опорного значения. Проведена серия испытаний по определению оптической плотности модельных растворов фотоколориметрическим методом (12 результатов, по 4 измерения в трёх лабораториях) в двух точках каждого диапазона измерений с последующим вычислением массовой концентрации нефти.

В результате оценивания показателей точности при проведении аттестации методики измерений установлены значения предела воспроизводимости и расширенной неопределённости результата измерения.

Ключевые слова: нефть в воде, анализ, экстракция, органические растворители, фотокolorиметрический метод, метрологические характеристики, стандартная и расширенная неопределенность

Для цитирования: Мифтахутдинов Д.А., Романова Р.Г., Садриев А.Р. Метрологические характеристики метода определения нефти в промышленных сточных водах // Нефтяная провинция.-2023.-№4(36).-С. 347-358. - DOI <https://doi.org/10.25689/NP.2023.4.347-358>. - EDN XFCQWW

Abstract. The paper presents the results of experimental tests of a method for determining oil in industrial wastewater using a three-component solvent consisting of n-hexane, isooctane and xylene as an extractant. In order to determine the metrological characteristics of the method, an analysis of the causes of uncertainty was carried out. Taking into account the results of the analysis and the requirements of RMG 61-2010, a program has been developed that establishes the procedure, organization and scope of research for assessing accuracy indicators. In preparation for the measurements, an analysis of the initial data was carried out, the conditions for performing the measurements were selected, the measuring instrument (model solutions), the measurement result of which was used as the accepted reference value. A series of tests was carried out to determine the optical density of model solutions using the photocolometric method (12 results, 4 measurements in three laboratories) at two points in each measurement range, followed by calculation of the mass concentration of oil. As a result of assessing the accuracy indicators during certification of the measurement technique, the values of the reproducibility limit and the expanded uncertainty of the measurement result were established.

Keywords: oil in water, analysis, extraction, organic solvents, photocolometry method, metrological characteristics, standard and expanded uncertainty

For citation: D.A. Miftahutdinov, R.G. Romanova, A.R. Sadriev Metorologicheskiye kharakteristiki metoda opredeleniya nefiti v promyslovykh stochnykh vodakh [Metrological characteristics of the method for determining oil in industry wastewater]. Neftyanaya Provintsiya, No. 4(36), 2023. pp. 347-358. DOI <https://doi.org/10.25689/NP.2023.4.347-358>. EDN XFCQWW (in Russian)

Введение

На сегодняшний день проблема загрязнения воды нефтью стоит особенно остро в связи с интенсификацией работы нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий, являющиеся основными загрязнителями водных ресурсов. Необходимость мониторинга загрязненности во-

ды обуславливает актуальность разработки методов определения содержания нефти и нефтепродуктов в воде. Среди множества способов решения этой задачи [1-8], следует особо выделить метод, основанный на экстракции нефти из воды и последующем определении оптической плотности выделенного экстракта фотокolorиметрическим методом [9]. Существенным недостатком метода является использование в качестве экстрагента четыреххлористого углерода, который является токсичным для человеческого организма веществом и относится к разряду озоноразрушающих и парниковых газов. С целью замены данного экстрагента, нами ранее проведен цикл исследований по поиску альтернативных растворителей, результаты которых изложены в работе [10]. Было показано, что индивидуальные углеводороды различных классов недостаточно полно экстрагируют нефть из воды. Наиболее эффективным экстрагентом оказался комбинированный трехкомпонентный растворитель, состоящий из н-гексан, изооктана и ксилола в объемном соотношении 1:1:1. Применение данного растворителя позволило извлечь до 98,4 % нефти из воды, что позволило предложить его для использования в качестве экстрагента при определении нефти в воде. В работе также проведен первый этап валидации методики, заключающийся в установлении линейности аналитического сигнала и определении точности результатов путем оценки влияния систематических и случайных эффектов на единичные результаты.

Полученный градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации нефти в комбинированном растворителе представляет собой прямую линию, со степенью аппроксимации, равной 0,9964, что свидетельствует о пригодности градуировочной функции для анализа.

Значение относительной погрешности определения составило 3,4 %, а коэффициент вариации 0,79 %, что подтверждает удовлетворительную сходимость определений. Отношение разности опорного и среднего значений к среднему значению, выраженному в процентах, составило 0,28 %,

что существенно ниже норматива оперативного контроля точности по методике [10], сделан вывод, что методика является вполне работоспособной.

Целью настоящего исследования являлось проведение второго этапа валидации и определение метрологических характеристик рассматриваемой методики.

Методы исследования

Определение нефти и нефтепродуктов в воде проводили фотоколориметрическим методом по методике, описанной в [10]. Измерения оптической плотности экстракта проводили с использованием спектрофотометра UNICO 2100 с диапазоном измерений оптической плотности от 0,01 до 2,00, пределами допускаемой абсолютной погрешности установки длины волны $\pm 2,0$ нм, погрешностью измерения оптической плотности ± 1 %. (Зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 54737-13). Измерения проводили при длине волны 420 нм в кювете толщиной 10 мм.

Для экстракции использовали комбинированный растворитель, состоящий из смеси ксилол, н-гексан и изооктан в объемном соотношении 1:1:1.

Взвешивание проводили с помощью аналитических весов ViBRA NT-224RCE с точностью до 0,0001 г.

Градуировочные растворы готовили по методике, описанной в [10] с использованием обезвоженной девонской нефти.

В качестве эталонов использовали модельные смеси, которые получали путем растворения точной навески обезвоженного образца нефти в известном объеме воды. При превышении значений оптической плотности выше 1,0 проводили разбавление раствора: с помощью пипетки отбирали раствор в мерную колбу известного объема и доводили объем применяемым растворителем.

Результаты и их обсуждение

Для достижения поставленной цели необходимо понимание как всего процесса в целом, так и отдельных операций рассматриваемого метода. На рис. 1 представлен алгоритм проведения анализа, согласно которому измеренный объем сточной воды помещается в делительную воронку, далее добавляется 30 мл растворителя и проводится экстракция в течение 5-6 минут при интенсивном перемешивании. После расслоения экстракт переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, а водную часть подвергают повторной экстракции. Экстракцию повторяют до тех пор, пока не получится бесцветный слой растворителя. Далее собранный экстракт в мерной колбе доводят до метки растворителем, фильтруют и измеряют оптическую плотность относительно чистого растворителя.

Методика определения нефти в сточной воде



Рис. 1. Блок-схема определения нефти в воде

Содержание нефти в воде вычисляют по формуле:

$$C=A * F * V_3 * K / V \quad (1)$$

где: А – измеренное значение оптической плотности экстракта;

F – коэффициент факторизации, полученный из градуировочного графика;

V_3 – объем экстракта, мл;

K – коэффициент разбавления;

V – объем сточной воды, взятой для анализа.

Для получения градуировочной функции в соответствии с [10] готовят рабочий раствор путем взвешивания высушенного образца нефти и последующего растворения его в растворителе. Далее из рабочего раствора пипеткой отбирают аликвоты и готовят серию градуировочных растворов в мерной колбе определенного объема. Измеряют оптическую плотность полученных растворов и строят график зависимости оптической плотности от концентрации нефти в экстракте. Для дальнейших расчетов находят коэффициент факторизации F по формуле:

$$F = C_{\text{сред.}} / A_{\text{средн.}}, \text{ мг/см}^3$$

где: $C_{\text{сред.}}$ - среднее арифметическое значение содержания всех градуировочных растворов;

$A_{\text{средн.}}$ - среднее арифметическое значение оптических плотностей для всех градуировочных растворов.

Для выявления источников неопределенности была составлена причинно-следственная диаграмма (Рис. 2), в которой отражаются наиболее вероятные источники отклонений от опорного значения.



Рис. 2. Неопределенности при анализе содержания нефти в воде

В качестве параметров, влияющих на результат, выбрано пять показателей, входящие в уравнение (1): A , F , K , V_3 , V .

Результат измерения оптической плотности зависит от погрешности прибора, применяемого для измерения. Кроме этого, наибольший вклад в неопределенность будет вносить сам процесс экстракции, здесь следует учитывать степень извлечения и ее зависимость от температуры и времени экстракции.

При определении коэффициента факторизации источниками неопределенности являются погрешность прибора, измерение массы нефти, измерения объема при использовании мерной колбы и пипетки, температура среды.

Измерения объемов и коэффициента разбавления связаны с вкладом неопределенности, возникающей в результате использования мерной посуды.

Для получения метрологических характеристик методики измерения «Промысловая сточная вода. Методика выполнения измерения массовой концентрации нефти фотоколориметрическим методом. Методика (метод) измерений» и аттестации её Всероссийским научно-исследовательским институтом расходомерии – филиалом Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева» была разработана программа, устанавливающая порядок, организацию и объём исследований по оцениванию показателей точности.

При составлении программы были учтены требования РМГ 61-2010 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик измерений количественного химического анализа. Методы оценки» [11].

В результате оценивания показателей точности при проведении аттестации методики измерений установлены значения предела воспроизводимости и расширенной неопределённости результата измерения.

Результаты измерения представлены в виде числового значения измеряемой величины с указанием доверительных границ и доверительной вероятности.

При подготовке к проведению измерений был проведён анализ исходных данных, выбраны условия выполнения измерений, средство измерений (модельные растворы), результат измерения которого был использован в качестве принятого опорного значения.

Исследования были основаны на проведении серии измерений, выполненных в соответствии с требованиями аттестуемой методики измерений и сравнении полученных результатов с принятыми опорными значениями.

Применяемые в соответствии с аттестуемой методикой средства измерений внесены в Государственный реестр средств измерений. Условия выполнения измерений при проведении исследований соответствовали условиям выполнения измерений, указанных в аттестуемой методике.

Измерения проводились на базе Центральной химико-аналитической лабораторией Лениногорской зоны ЦПСН, СП «Татнефть-Добыча».

Проведена серия испытаний по определению оптической плотности модельных растворов фотоколориметрическим методом (12 результатов, по 4 измерения в трёх лабораториях) в двух точках каждого диапазона измерений с последующим вычислением массовой концентрации нефти (мг/дм³) по градуировочному графику (с применением коэффициента факторизации). Результаты определения приведены в табл. 1

Таблица 1

Результаты испытаний

№ п/п	Результат испытания (среднее значение двух параллельных определений)	Аттестованное значение ГСО, мг/ дм ³	Результат испытания (среднее значение двух параллельных определений)	Аттестованное значение ГСО, мг/ дм ³
От 0,5 до 60 вкл				
1	3,35	5	30,20	40
2	4,76	5	31,76	40

3	3,53	5	31,94	40
4	3,35	5	32,46	40
5	3,35	5	31,05	40
6	3,88	5	31,76	40
7	3,88	5	31,76	40
8	4,05	5	32,11	40
9	3,88	5	31,93	40
10	4,23	5	32,46	40
11	3,70	5	31,76	40
12	4,23	5	32,46	40
От 60 до 150 вкл				
1	63,63	80	100,0	130
2	68,98	80	106,0	130
3	98,27	80	108,5	130
4	67,39	80	106,0	130
5	67,04	80	108,1	130
6	64,22	80	108,0	130
7	67,04	80	109,6	130
8	67,22	80	109,6	130
9	67,39	80	110,4	130
10	67,04	80	110,4	130
11	67,04	80	110,1	130
12	67,22	80	109,6	130
От 150 до 500 вкл				
1	172,5	200	351,0	400
2	169,0	200	352,0	400
3	171,1	200	357,0	400
4	171,8	200	344,0	400
5	176,8	200	348,4	400
6	170,1	200	348,4	400
7	175,1	200	355,5	400
8	176,8	200	359,0	400
9	176,4	200	360,8	400
10	176,8	200	357,3	400
11	176,1	200	358,1	400
12	176,8	200	356,4	400

При обработке результатов измерений исходили из предположения, что выборка исходных данных подчиняется нормальному распределению, а характеристики погрешности определены с 95 %-ной доверительной вероятностью. Рассчитали среднее арифметическое значение и выборочную дисперсию результатов единичного определения содержания нефти в модельном растворе.

На основе полученных значений выборочных дисперсий проверили гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена, сравнили его с табличным значением.

Для оценки показателя воспроизводимости методики измерений и показателя внутрилабораторной прецизионности провели проверку средних значений на наличие выбросов по критерию Граббса.

Для оценки показателя правильности методики измерений рассчитали значение смещения - разность между средним значением результатов измерений и принятым опорным значением концентрации нефти в модельном растворе.

Проверили значимость вычисленных значений по критерию Стьюдента.

Для вычисления суммарной и расширенной неопределённости измерения массовой концентрации нефти в промышленной сточной воде рассчитали стандартную неопределённость по типу А (случайную составляющую) и по типу В (систематическую).

В результате проведения метрологической экспертизы было установлено, что методика обеспечивает получение результатов измерений нефти в промышленной сточной воде в диапазонах измерений и со значениями относительной расширенной неопределённости измерений массовой концентрации ($U^{\circ}C$), %, при коэффициенте охвата $k = 2$ и доверительной вероятности $P = 0,95$, предела воспроизводимости R^0 , приведёнными в табл. 2.

Таблица 2

Диапазоны измерений массовой концентрации нефти, мг/дм ³	Относительная расширенная неопределённость (при коэффициенте охвата $k = 2$) * ($U^{\circ}C$), %	Относительный предел воспроизводимости R^0 , %
От 0,5 до 60,0 включ.	От 55 до 23	От 45 до 20
Св. 60,0 до 100,0 включ.	От 23 до 19	От 20 до 15
Св. 100,0 до 500,0 включ.	От 19 до 16	От 15 до 13

*Соответствует доверительным границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$

Таким образом, проведенные исследования показали применимость метода для определения нефти в промышленных сточных водах. В результате оценивания показателей точности при проведении аттестации методики

измерений установлены значения предела воспроизводимости и расширенной неопределённости результата измерения.

Список литературы

1. Е.С Бродский, С.А.Савчук. Журнал аналитической химии, 53. 12, 1238 – 1251 (1998)
2. И.И. Леоненко, В.П. Антонович, 150 А.М. Андрианов, И.В. Безлуцкая, К.К. Цымбалюк. Методы и объекты химического анализа. 5. 2, 58 – 72 (2010)
3. ГОСТ 31953-2012. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии.
4. Т.А. Алексеева, Т.А. Теплицкая. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л. Гидрометеиздат, 1981. 215 с.
5. И.А.Немировская, В.В Аникиев., Н.Теобальд, А.Раве. Журнал аналитической химии, 52. 4, 392 – 396 (1997)
6. Ю.С Другов., А. А.Родин, Экологический анализ при разливах нефти и НП. С-Пб, 2000. 250 с.
7. Методика измерений массовой концентрации НП в пробах природных, питьевых и сточных вод с использованием инфракрасных спектрометров серии ИнфраЛЮМ® ФТ. С.–Пб, 2006. 2 с.
8. И.И. Леоненко, В.П. Антонович, Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды Одесса, 2009. 72 с.
9. ЕРБ 01-162-1.0-2010 Промысловая вода. Массовая концентрация нефти. Методика выполнения измерений, 2010. 13 с.
10. Романова Р.Г., Мифтахутдинов Д.А., Ситникова Е.Ю. Латыпов Р.Р. Определение нефти в промысловых и сточных водах. Вестник Казанского технологического университета. – 2022 -Т. 25 - №12 – С. 88-92.
11. РМГ 61-2010 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик измерений количественного химического анализа. Методы оценки».

References

1. E.S. Brodsky, S.A. Savchuk. Journal of Analytical Chemistry, 53. 12, 1238 - 1251 (1998) (in Russian)
2. I.I. Leonenko, V.P. Antonovich, 150 A.M. Andri-anov, I.V. Bezlutskaya, K.K. Tsymbaluk. Methods and objects of chemical analysis. 5. 2, 58 - 72 (2010) (in Russian)
3. GOST 31953-2012. Water. Determination of petroleum products by gas chromatography (in Russian)
4. T.A. Alexeeva, T.A. Teplitskaya. Spectrofluorimetric methods of aromatic hydrocarbons analysis in natural and anthropogenic media. L. Hydrometeoizdat, 1981. 215 p. (in Russian)
5. I. A. Nemirovskaya, V. V. Anikiev, N. Theobald, and A. Rave. Journal of Analytical Chemistry, 52. 4, 392 - 396 (1997) (in Russian)
6. Y.S. Drugov, A.A. Rodin, Ecological analysis in oil and NP spills. S-Pb, 2000. 250 p. (in Russian)
7. Methods of measurement of BP mass concentration in natural, potable and waste water samples using infrared spectrometers of InfraLUM® FT series. S.-Pb, 2006. 2 p. (in Russian)

8. I. I. Leonenko, V.P. Antonovich, Methods of determination of petroleum products in waters and other objects of environment Odessa, 2009. 72 p. (in Russian)
9. ЕРБ 01-162-1.0-2010 Produced Water. Mass concentration of oil. Methods of Measurements, 2010. 13 p. (in Russian)
10. Romanova R.G., Miftahutdinov D.A., Sitnicova E.Y., Latipov R.R. Oil determination in water. Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kazan National Research Technological University"- 2022. - Т.25 - №12. – pp.88-92. (in Russian)
11. RMG 61-2010 «GSI. Indicators of accuracy, correctness, precision of measurement techniques quantitative chemical analysis. Assessment methods» (in Russian)

Сведения об авторах

Мифтахутдинов Дамир Анасович, ведущий инженер лаборатории испытания нефти и нефтепродуктов АО «ВНИИУС»
Россия, 420061, Казань, ул. Н. Ершова, 35 А
E-mail: dam-90@mail.ru

Романова Разия Гусмановна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ
Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68
E-mail: romanova_rg@mail.ru

Садриев Айдар Рафаилович, кандидат технических наук, руководитель Центра по приему-сдаче нефти СП «Татнефть-Добыча»
Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, 75
E-mail: SadrievAR@tatneft.ru

Authors

D.A. Miftahutdinov, Lead Engineer of the Oil and Petroleum Products Testing Laboratory of JS «VNIUS»
35 A, N. Ershova st., Kazan, 420061, Russian Federation
E-mail: dam-90@mail.ru

R. G. Romanova, candidate of chemical Sciences, associate Professor of the Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management of KNRTU
68, K. Marksa st., Kazan, 420015, Russian Federation
E-mail: romanova_rg@mail.ru

A.R. Sadriev, Ph.D. in Engineering, Head of the Oil Custody Transfer Center, Tatneft-Dobycha SD
75, Lenin st., Almetyevsk, 423450, Russian Federation
E-mail: SadrievAR@tatneft.ru

*Статья поступила в редакцию 12.10.2023
Принята к публикации 20.12.2023
Опубликована 30.12.2023*