

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕФТИ ПО СОВОКУПНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА

© 2013 А.Л. Лобачев, Н.В. Фомина, И.В. Лобачева, Е.В. Ревинская¹

Освещены подходы к идентификации материалов, основанные на покомпонентном анализе, что применимо только к сравнительно простым материалам, когда возможны полное разделение и дальнейшая идентификация индивидуальных компонентов смеси. Предложена система идентификации нефти на основе определения совокупности физико-химических показателей качества нефти в соответствии с ГОСТ 51851–2002.

Ключевые слова: идентификация, безэталонные аналитические методы, нефть, нефтепродукты, идентификационные параметры.

Введение

Развитие новых отраслей науки и техники, анализ объектов природного и техногенного происхождения, занимающий ключевое место в экологических экспертизах, химической, нефтяной, пищевой промышленности, ставят перед аналитической химией задачу совершенствования методов качественного и количественного анализа. В зависимости от поставленных целей и задач выбираются схемы проведения анализа, этапность их реализации, методы исследований [1].

Наиболее простой и доступный метод идентификации — использование индивидуальных эталонных веществ или эталонных смесей. Необходимо лишь разделить анализируемую смесь при таких же условиях, при которых была разделена эталонная смесь. Но провести однозначную идентификацию таким образом можно только тогда, когда исследователь имеет необходимые эталонные вещества, причем компоненты смеси хорошо разделяются. Как правило, на практике данные условия не выполняются [2].

Наиболее мощным методом идентификации органических соединений является сочетание газовой хроматографии с одним или несколькими спектральными методами [3]. Исторически первым и наиболее часто используемым стало применение тандема: газовый хроматограф-масс-спектрометр. Достоинства метода внушительны: высокая разрешающая способность, возможность определения изомеров, а также идентификации веществ при неполном разделении компонентов смеси [4]. К достоинствам ГХ-ИК-Фурье метода отно-

¹Лобачев Анатолий Леонидович (lobachev@samsu.ru), Фомина Наталья Валерьевна (nkichimaeva@mail.ru), Лобачева Ирина Викторовна (lobachev@samsu.ru), Ревинская Елена Викторовна (eha@samsu.ru), кафедра аналитической и экспертной химии Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

сят малую продолжительность анализа, высокую точность измерения. Комбинация ГХ с масс-спектрометром и ИК-спектрометром обладает еще большей информативностью и гибкостью. Успешно применяются сочетание ГХ-МС с ЯМР-спектроскопией. Идентификация отдельных компонентов при использовании данных методов всегда проводится с помощью компьютерных библиотек. Однако даже самая обширная библиотека, содержащая сотни тысяч масс-спектров, содержит только малую часть от общего числа известных соединений. Если масс-спектры отсутствуют в библиотеке, используются интерпретирующие системы, которые позволяют по выработанным корреляционным статистическим зависимостям между структурой соединения и масс-спектрам воссоздать молекулу. Методы высокого разрешения также могут не давать 100 % надежность идентификации материала неизвестного состава. Кроме того, далеко не всегда рядовая лаборатория имеет возможность приобрести такое оборудование, как масс-спектрометр или ИК-Фурье-спектрометр, не хватает также квалифицированного персонала. На настоящий момент правильную идентификацию материала, осуществляя ее путем идентификации отдельных компонентов и определяя их количество в образце, можно проводить только для решения простейших аналитических задач. Поэтому ведется поиск новых путей, новых методов, новых подходов в идентификации.

Целью работы явились разработка системы идентификации нефти, а также выбор наиболее оптимальных физико-химических параметров для решения этой задачи.

В работе решались следующие задачи:

- оценить существующие подходы к идентификации реальных объектов на основе использования безэталоновых методов анализа;
- предложить пути расширения возможностей идентификации комбинированием различных вариантов аналитических методов;
- установить необходимость применения комбинации методов различного разрешения в зависимости от поставленной задачи;
- разработать критерии оценки параметров, которые могут лечь в основу идентификации нефти;
- предложить пути применения разработанной системы для решения практических идентификационных задач.

Объект и методы исследования

В качестве объекта исследования использованы образцы нефти с различных групп месторождений Самарской области.

Нефть является весьма сложным объектом анализа, идентификация которого в целом традиционными методами осложнена отсутствием стандартных образцов всех индивидуальных компонентов, составляющих нефтяное сырье.

В работе проводилось определение стандартных характеристик проб нефти, отобранных с трех групп месторождений. Пробы отбирались в соответствии с ГОСТ 2517–85 "Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб", всего за период январь–декабрь 2011 г. с каждой группы месторождений было проанализировано 720 проб нефти. Определяли такие характеристики, как плотность (ареометрически по ГОСТ 3900–85, использовали ареометр для нефти АН соответствующего диапазона), вязкость (вискозиметрически по ГОСТ 33–2000, использовали виско-

зиметр для непрозрачных жидкостей ВНЖ соответствующего диапазона), фракционный состав (по ГОСТ 2177–99, на аппарате для разгонки нефти и нефтепродуктов DU–4), массовую долю серы (по ГОСТ Р 51947-2002, использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор OXFORD Lab-X-3500), массовую долю органических хлоридов (во фракции, выкипающей до 204 °С, потенциометрически по ГОСТ Р 52247–2004, использовали титратор автоматический "Т50М Terminal METTLER TOLEDO"), содержание сероводорода, метил- и этилмеркаптанов (хроматографически по ГОСТ Р 50802–95, использовали комплекс хроматографический "Хроматэк-Кристалл-5000"), массовую концентрацию хлористых солей (титриметрически по ГОСТ 21534-76), массовую долю механических примесей (гравиметрически по ГОСТ 6370–83, взвешивание проводилось на аналитических весах марки "A&D Co.LTD", модель HR-202i).

Целью являлось изучение возможности использования стандартных показателей качества товарной нефти как идентификационных параметров.

Результаты и их обсуждение

Обработка полученных результатов проводилась с помощью программы Microsoft Excel 2007. Расчет доверительного интервала произведен по формуле

$$\Delta x = \frac{t(f, P)S}{\sqrt{n}},$$

где S — среднее квадратичное отклонение, рассчитанное по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}.$$

Оценку значимости расхождений отдельных показателей качества нефти для разных групп месторождений проводили по критерию Фишера. Для этого находили отношение дисперсий характеристик двух групп нефти (1) и сравнивали полученное значение с табличным. Если рассчитанное значение F-критерия превышало табличное, то расхождение признавали значимым.

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}. \quad (1)$$

Также оценку значимости расхождений некоторых показателей качества нефти проводили с использованием критерия Стьюдента, рассчитываемого по формуле:

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}.$$

Среднюю квадратичную ошибку S рассчитывали по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_{i1} - \bar{X}_1)^2 + \sum(X_{i2} - \bar{X}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}.$$

Сравнивая рассчитанное значение критерия Стьюдента с табличной величиной, оценивали значимость расхождения показателей [5; 6].

Результаты расчета критерия Фишера для плотности, содержания сероводорода и серы в нефти приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты расчета критерия Фишера

Место-рождение	Кол-во определений, n	Среднее значение	Доверительный интервал, Δ_x	Дисперсия, σ^2	Рассчитанное значение F-критерия	Табличное значение F-критерия
Плотность, кг/м ³						
1	719	856,4	0,1	3,11	$F_{1/2}=1,41$ $F_{2/3}=1,64$ $F_{1/3}=2,30$	1,25
2	726	848,9	0,1	2,21		
3	445	905,8	0,1	1,35		
Массовая доля серы, %						
1	719	1,780	0,004	0,0022	$F_{1/2}=1,47$ $F_{2/3}=13,3$ $F_{1/3}=9,09$	1,25
2	727	1,290	0,003	0,0015		
3	446	3,730	0,012	0,0200		
Массовая доля сероводорода, ppm						
1	25	46	10	813	$F_{1/2}=2,38$ $F_{2/3}=3,74$ $F_{1/3}=1,57$	1,98
2	25	162	6	341		
3	25	443	13	1277		

Индексы 1/2, 2/3 и 1/3 показывают, что сравнивались результаты, полученные для 1 и 2; 2 и 3 и 1 и 3 группы месторождений нефти, соответственно.

По критерию Стьюдента проводили сравнение результатов определения массовой доли сероводорода в нефти (табл. 2).

Таблица 2

Результаты расчета критерия Стьюдента

Место-рождение	Кол-во определений, n	Среднее значение	СКО, S	Рассчитанное значение t-критерия	Табличное значение t-критерия
Массовая доля сероводорода, ppm					
1	25	46	$S_{1/2} = 24,02$	$t_{1/2}=17,05$ $t_{2/3}=34,96$ $t_{1/3}=43,44$	2,09
2	25	162	$S_{2/3} = 28,44$		
3	25	443	$S_{1/3} = 32,32$		

Индексы 1/2, 2/3 и 1/3 показывают, что сравнивались результаты, полученные для 1 и 2; 2 и 3 и 1 и 3 группы месторождений нефти, соответственно.

Из результатов, представленных в табл. 1 и 2, видно, что расхождение показателей качества нефти разных групп месторождений является значимым, что позволяет делать вывод о целесообразности использования данных параметров в качестве идентификационных характеристик.

Вместе с тем для оценки стабильности характеристик отдельных месторождений нефти во времени проводился анализ ее характеристик, полученных на протяжении 24 месяцев (2010, 2011 гг.). Для этого рассчитывалась величина доверительного интервала. Результаты определения плотности в период 2010–2011 гг. приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения плотности нефти в период 2010–2011 гг.

Место-рождение	Среднее значение 2010 г.	Доверительный интервал 2010 г., Δ_x	Среднее значение 2011 г.	Доверительный интервал 2011 г., Δ_x
Плотность, кг/м ³				
1	857,9	0,1	856,4	0,1
2	849,6	0,1	848,9	0,1
3	905,0	0,1	905,8	0,1

Как видно из таблицы, значения плотности для всех трех групп нефти сохраняют стабильность и характеризуются высокой точностью определения. Аналогичная картина наблюдается и для других стандартных показателей качества нефти.

Заключение

Таким образом, полученные данные позволяют сделать следующие выводы: для разработки системы идентификации нефти можно использовать стандартные показатели качества нефти, регламентируемые ГОСТ Р 51858–2002, так как данные характеристики постоянны во времени для нефти одной группы; характеристики значительно различаются для разных групп нефтей.

Литература

- [1] Руководство по аналитической химии / под ред. Ю.А. Клячко. М.: МИР, 1975. С. 14–41.
- [2] Вигдергауз М.С. Некоторые проблемы аналитической химии нефти // Успехи газовой хроматографии. 1982. Вып. 6. С. 3–11.
- [3] Вайбель С. Идентификация органических соединений / пер. с англ. М.: Иностран. лит., 1957. С. 24–37.
- [4] Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды с помощью газовой хроматографии и хромато-массспектрометрии / Е.С. Бродский [и др.] // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 6. С. 592–596.
- [5] Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: МИР, 1969.
- [6] Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С. Компьютерная идентификация органических соединений. М.: Академкнига, 2002. С. 111–117.

Поступила в редакцию 2/X/2012;
в окончательном варианте — 2/X/2012.

OIL IDENTIFICATION ON SET OF PHYSICAL AND CHEMICAL INDICATORS OF QUALITY

© 2013 A.L. Lobachev, N.V. Fomina, I.V. Lobacheva, E.V. Revinskaya²

Approaches to identification of materials, based on component-wise analysis that is applicable only to rather simple materials, when probably complete division and further identification of individual components of a mix are shined. The system of identification of oil on the basis of determination of set of physical and chemical indicators of quality of oil according to GOST 51851–2002 is offered.

Key words: identification, analytical methods without reference, oil, oil products, identification parameters.

Paper received 2/X/2012.

Paper accepted 2/X/2012.

²Lobachev Anatoliy Leonidovich (lobachev@samsu.ru), Fomina Natalya Valeryevna (nkichimaeva@mail.ru), Lobacheva Irina Viktorovna (lobachev@samsu.ru), Revinskaya Elena Viktorovna (eha@samsu.ru), the Dept. of Analytic and Expert Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.