

И.Г. Янкина, Л.М. Малука

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕДОКС-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ В СЫРОЙ НЕФТИ И ПРОДУКТАХ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

(Кубанский государственный технологический университет)
e-mail: beg02@bk.ru Maluka@kubstu.ru

Проведено метрологическое исследование редокс-потенциометрического метода определения ванадия в нефти и нефтепродуктах на соответствие требованиям внутрилабораторного контроля в области подтверждения соответствия установленным метрологическим характеристикам. Оценены показатели точности (правильность и прецизионность) и повторяемости (сходимость) результатов анализа, а также осуществлен контроль стабильности методом контрольных карт Шухарта.

Ключевые слова: метрологическое исследование, точность, правильность, прецизионность, стабильность, контрольные карты Шухарта

Вопрос разработки быстрых и точных методов для определения ванадия в сырой нефти и продуктах ее переработки является весьма актуальным. Для определения ванадия в указанных объектах применяются различные методы (фотометрический метод, методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, ЭПР-спектроскопия [1, 2] и др.). Большинство из них трудоемки, длительны, характеризуются сложной пробоподготовкой, высокой стоимостью оборудования и сложностью эксплуатации.

В связи с этим, целью нашей работы было упрощение способа анализа, сокращение времени его проведения и уменьшение стоимости анализа. Весьма перспективным для решения поставленных задач является применение метода редокс-потенциометрии без проведения титрования с использованием простых, доступных иономеров.

Нами разработан редокс-потенциометрический метод определения ванадия в нефти и нефтепродуктах [3].

С целью оценки пригодности метода на заключительном этапе проведено метрологическое исследование на соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО 5725 [4] и МИ 2336-2002 [5].

В ГОСТ Р ИСО 5725 и МИ 2336-2002 для описания точности метода измерений используются два термина: «правильность» и «прецизионность». При оценке показателей правильности, прецизионности метода определения в рамках принятой модели нами сделаны следующие допущения: состав пробы не оказывает значительного влияния на погрешность результата измерений; образцы для оценивания метрологических характеристик стабильны во время проведения эксперимента; применение метода добавок позволяет устранить либо снизить до приемлемых значений

погрешности измерений, вызванные влиянием на потенциал электрода примесей, присутствующих в анализируемом растворе; раствор стандартной добавки однородный и не влияет на состав измеряемых образцов, погрешность его приготовления не изменяет величину систематической погрешности метода определения.

Нами анализировались образцы малосернистой нефти (Грозненское месторождение) с плотностью $\rho=0,831$ г/см³ и содержанием серы ~0,2 мас. % (образец №1) и высокосернистой нефти (Новодмитриевское месторождение Краснодарского края) с плотностью $\rho=0,93$ г/см³ и содержанием серы ~2 мас. % (образец №2); судового маловязкого топлива по ТУ 38.101567- 87 с плотностью $\rho=0,82$ г/см³ и содержанием серы ~1,5 мас. % (образец №3). Результаты определения средних значений содержания ванадия в нефти и нефтепродуктах представлены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты определения ванадия в нефти и нефтепродуктах. Число опытов для каждого образца
N=20. P=0,95

Table 1. Results of vanadium determination in an oil and oil products. Number of experiences for each sample is N=20. P=0.95

№ об-разца	Атомно-абсорбционная спектроскопия	Редокс-потенциометрия	
		Система V(V) – KI	Система V(V) – Ce(III)
	Взято, мг/кг	Найдено, мг/кг	Найдено, мг/кг
1	1,0	0,99	-
2	58,0	57,35	57,62
3	0,44	0,45	-

В качестве принятого опорного значения приняты результаты, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии

с ASTM D5863 - 00a (2011) «Стандартные методы определения никеля, ванадия, железа и натрия в сырой нефти и нефтяных топливах с помощью пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии» в независимой аккредитованной лаборатории. Сравнение результатов показывает незначительную систематическую погрешность предлагаемого метода, что подтверждает характеристику его правильности.

Для оценки прецизионности метода нами были рассчитаны следующие показатели при $P=0,95$ [5,6]:

- показатель повторяемости (СКО повторяемости);
- показатель воспроизводимости (СКО воспроизводимости);
- предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений);
- предел воспроизводимости (для двух результатов параллельных определений);

- средняя квадратическая погрешность результатов единичных измерений;
- средняя квадратическая погрешность результата измерений среднего арифметического;
- доверительные границы погрешности результата измерений.

При анализе соблюдались следующие условия внутрилабораторной повторяемости: ежедневно проводилось по два параллельных измерения каждого образца одним оператором, использующим одно и то же оборудование, в одно и то же время в течение 20 дней. Полученные метрологические характеристики представлены в табл. 2, 3.

При оценке стабильности результатов измерений в пределах лаборатории надо поддерживать на требуемом уровне и показатель прецизионности, и показатель правильности, так как нельзя гарантировать, что метод измерения удовлетворяет значению правильности, даже если он удовлетворителен с точки зрения прецизионности.

Таблица 2

Относительные значения показателей повторяемости, воспроизводимости, пределов повторяемости, воспроизводимости метода редокс-потенциометрического определения ванадия в образцах нефти и нефтепродуктов, $P=0,95$

Table 2. Relative values of indicators of repeatability, reproducibility, limits of repeatability, reproducibility of a method of redox-potentiometric determination of vanadium in samples of oil and oil products, $P=0,95$

№ образца	Показатель повторяемости (СКО повторяемости) $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (СКО воспроизводимости) $\sigma_{RL}, \%$	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) $r, \%$	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) $R, \%$
1 (система V(V)-KI)	1,64	2,77	4,55	7,68
2 (система V(V)-KI)	2,4	3,5	6,6	9,7
2 (система V(V)-Ce(III))	2,3	2,7	6,1	7,5
3 (система V(V)-KI)	3,35	4,9	9,4	13,4

Таблица 3

Значения средней квадратической погрешности результатов единичных измерений, средней квадратичной погрешности результата измерений среднего арифметического, доверительных границ погрешности результатов измерений метода редокс-потенциометрического определения ванадия в образцах нефти и нефтепродуктов, $P=0,95$

Table 3. Values of root-mean-square error of results of single measurements, root-mean-square error of result of measurements of arithmetical mean, confidential borders of error of results of measurements of a method of redox-potentiometric determination of vanadium in samples of oil and oil products, $P=0,95$

№ образца	S	S_x	Доверительные границы, Δ
1 (система V(V)-KI)	0,0302	0,0067	$\pm 0,014$
2 (система V(V)-KI)	2,1347	0,477	$\pm 0,995$
2 (система V(V)-Ce(III))	1,8525	0,414	$\pm 0,864$
3 (система V(V)-KI)	0,0214	0,0048	$\pm 0,01$

Для контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории нами использовались контрольные карты Шухарта. Анализ ежедневно подвергались те же три исследуемых образца в условиях повторяемости: одним оператором, на одном оборудовании, в одно и то же время. Число параллельных измерений для получения результата равнялось двум. Измерения проводились в течение 20 дней.

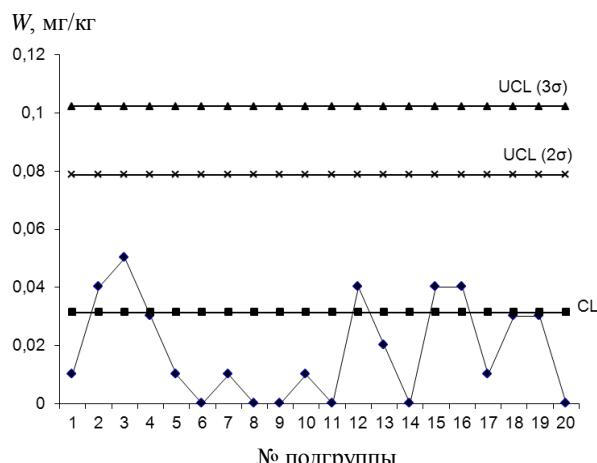


Рис. 1. Карта пределов содержания ванадия в образце нефти Грозненского месторождения для системы V(V)-KI, полученных в условиях повторяемости: UCL (3 σ) – предел действия, равный 0,1024; UCL (2 σ) – предел предупреждения, равный 0,0788; CL – средняя линия (0,0314)

Fig. 1. Card of limits of the vanadium content in an oil sample of the Grozny field for system of the V (V) - KI received at the conditions of repeatability. UCL(3 σ) limit of action is equal to 0.1024; UCL (2 σ) –limit of notice is equal to 0.0788; CL – mean line (0,0314)

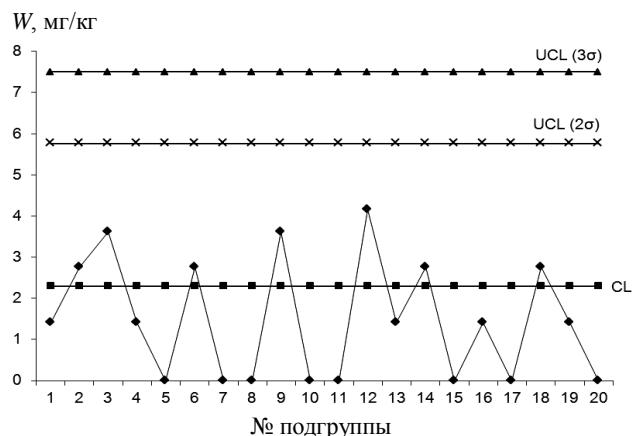


Рис. 2. Карта пределов содержания ванадия в образце нефти Новодмитриевского месторождения для системы V(V)-KI, полученных в условиях повторяемости: UCL (3 σ) – предел действия, равный 7,497; UCL (2 σ) – предел предупреждения, равный 5,764; CL – средняя линия (2,294)

Fig. 2. Card of limits of the vanadium content in an oil sample of Novodmitrievsky field for system of the V (V) - KI received at the conditions of repeatability. UCL(3 σ) limit of action is equal to 7.497; UCL (2 σ) –limit of notice is equal to 5.764; CL – mean line (2,294)

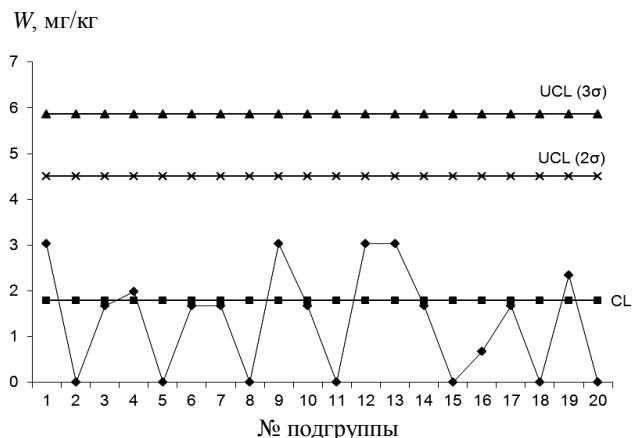


Рис. 3. Карта пределов содержания ванадия в образце нефти Новодмитриевского месторождения для системы V(V)-Ce(III), полученных в условиях повторяемости: UCL (3 σ) – предел действия, равный 5,86; UCL (2 σ) – предел предупреждения, равный 4,505; CL – средняя линия (1,793)

Fig. 3. Card of limits of the vanadium content in an oil sample of the Novodmitrievsky field for system of the V (V) - Ce(III) received at the conditions of repeatability. UCL(3 σ) limit of action is equal to 5.86; UCL (2 σ) –limit of notice is equal to 4.505; CL – mean line (1.793)

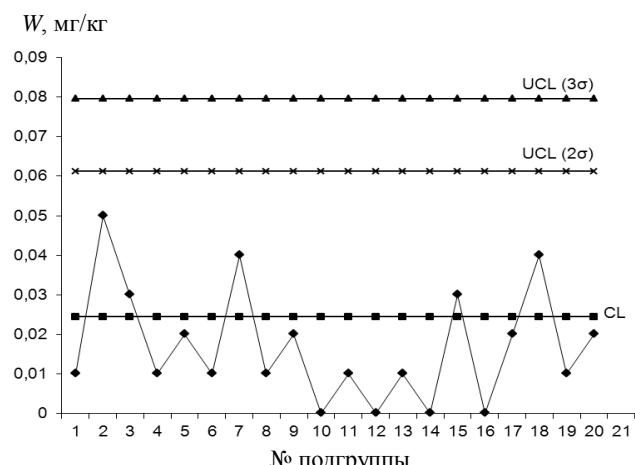


Рис. 4. Карта пределов содержания ванадия в образце судового маловязкого топлива для системы V(V)-KI, полученных в условиях повторяемости: UCL (3 σ) – предел действия, равный 0,0796; UCL (2 σ) – предел предупреждения, равный 0,0612; CL – средняя линия (0,0245)

Fig. 4. Card of limits of the vanadium content in an oil sample of ship low-viscous fuel for system of the V (V) - KI received at the conditions of repeatability. UCL(3 σ) limit of action is equal to 0.0796; UCL (2 σ) –limit of notice is equal to 0.0612; CL – mean line (0,0245)

Применив метод контрольных карт Шухарта (R-диаграмм), мы проверили стабильность результатов измерений и оценили стандартное отклонение повторяемости. При расчете средней линии и контрольных пределов (UCL и LCL) использовали коэффициенты, приведенные в таблице 4 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Карты пределов для исследуемых образцов нефти и нефтепродуктов, представленные на рис. 1-4, свидетельствуют о стабильности результатов измерений, так как

все точки находятся ниже пределов предупреждения и действия.

Таким образом, проведенное метрологическое исследование показывает, что разработанный нами редокс-потенциометрический метод определения ванадия в нефти и нефтепродуктах обладает высокой чувствительностью, точностью и удовлетворяет требованиям внутрилабораторного контроля в области подтверждения соответствия установленным метрологическим характеристикам.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 10364-90. Нефть и нефтепродукты. Метод определения ванадия. М.: Изд-во стандартов. 1991. 10 с.; RF State Standard 10363-90. Oil and Oil products. Vanadium determination method. M.: Izd. Standartov. 1991. 10 p. (in Russian).
2. Geisamanda Pedrini Brandao, Reinaldo Calixto de Campos, Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro, Honório Coutinho de Jesus. // Spectrochimica Acta Part. 2007. V. 62. P. 962-969 p.
3. Малука Л.М., Янкина И.Г. // Зав. лаб. диагност. матер. 2013. Вып. 1. С. 7-11; Maluka L.M., Yankina I.G. // Zav. lab. Diagnost. mater. 2013. N 1. P. 7-11 (in Russian).
4. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. Введ. 2002-23-04. М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 2002. VI. 42 с.; RF State Standard ISO 5725-6-2002. Accuracy. (accuracy and precision) of methods and measurement results. Part 6. The use of accuracy values on practice. Introdutin 2002-23-04. M.: Gosstandart of RF. Izd. Standartov. 2002. VI. 42 p. (in Russian).
5. МИ 2336-2002. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Введ. 2003.01.01. Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ» Госстандарта России. 2004. 46 с.; MI 2336-2002. Parameters of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis. Introduction 2003.01.01. Ekaterinburg: FGUP UNIIM of Gosstandarta of RF. 2004. 46 p. (in Russian).
6. PMG 29-99. Метрология. Основные термины и определения. Введ. 2001.01.01. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. 2002. 45 с.; PMG 29-99. Metrology. Main terms and determinations. Introdutin 2001.01.01. Minsk. Inter state council on standardization, metrology and sertification. 2002. 45 p. (in Russian).

УДК 54-386:546.766:547.327

А.А. Бобровникова, Т.Г. Черкасова

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕТРА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ДИАМИНХРОМАТА(III) ДИНИТРАТОТЕТРА(ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИД)ЛАНТАНА(III)

(Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово)
e-mail: ctg.hntv@kuzstu.ru

Синтезировано координационное соединение состава $[LaL_4(NO_3)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$, где $L = OP(NMe_2)_3$ и изучена его термическая устойчивость на воздухе и в инертной атмосфере.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, гексаметилфосфортриамид, термогравиметрия

Синтез соединений, содержащих в своем составе несколько различных металлов, привлекает исследователей, как способ приготовления новых стартовых объектов для получения современных функциональных материалов. Двойные комплексные соли (ДКС), содержащие в качестве основных составляющих заряженные координационные частицы, чрезвычайно удобны для создания таких предшественников. ДКС легко приготовить как в виде индивидуальной фазы, так и в фазе пористого носителя. Их термическое разложение протекает при 100-500 °C и практически всегда заканчивается образованием металлических

фаз (как в восстановительной, так и в инертной и даже в окислительной атмосферах), что особенно важно при получении высокодисперсных металлических систем [1-4].

В настоящей работе приводятся результаты детального исследования процессов термического разложения тетра(изотиоцианато)диаминхромата(III) динитратотетра(гексаметилфосфортриамид)лантана(III), полученного при смешивании умеренно концентрированных водных растворов 3,45 г (0,01 моль) $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot 0,5H_2O$ и 1,75 мл. (0,01 моль) $[(CH_3)_2N]_3PO$ НМРА в интервале pH 4-6 с последующим добавлением 4,33 г.