

**Ж. Т. Нуртаева, А. Л. Кисметова, И. И. Бибишева,
Д. Е. Губайдуллина**

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет
им. Жангир хана
г. Уральск, Казахстан

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА В ТОВАРНОМ БЕНЗИНЕ

Аннотация. Представлена усовершенствованная методика по определению степени концентрации железа и марганца в товарных нефтепродуктах, полупродуктах и нефтяных фракциях, которая может быть применена в сфере государственного метрологического контроля для быстрого определения содержания многих микроэлементов в нефти и продуктах ее переработки, завозимых на территорию Казахстана. Предлагаемый метод анализа осуществляется в течение 10 мин. по сравнению с существующим методом атомно-абсорбционного анализа, требующим длительной пробоподготовки и использования дорогостоящих реактивов. Приведено метрологическое обоснование выполнения измерений массовой концентрации железа и марганца методом рентгенофлуоресцентного анализа в товарном автомобильном бензине. Проведено исследование влияния микроэлементного состава сырья на качество товарных нефтепродуктов. Даны основные характеристики и преимущества рентгено-флуоресцентного метода анализа. Описаны основные этапы разработки методики выполнения измерений и приведен алгоритм статистической обработки. Разработанная методика позволит быстро выполнять анализ качества автомобильного топлива в соответствии с техническим регламентом Таможенного союза.

Ключевые слова: методика измерений, экспресс-анализ, нефтепродукты, рентгенофлуоресцентный анализ, бензин, Таможенный союз.



Түйіндеме. Мақалада тауарлы автомобиль бензиніндегі темір мен марганецтің массалық концентрацияларын рентген-флуоресценттік анализ әдісімен өлшеуді орындау әдістемесін жасаудың метрологиялық негізде-

лінуі келтірілген. Жасалынып жатырған әдістеменің метрологиялық көрсеткіштерін есептеу әдісі сипатталған және қателік диапазондары анықталған. Бұл әдістеме Кедендік одақ техникалық регламенттерінің қазіргі заман талаптарына сай автомобиль отыны сапасына талдау жасауға мүмкіндік береді. Тауарлы автомобиль бензиніндегі темір мен марганецтің массалық концентрациясын рентген-флуоресценттік талдау әдісімен өлшеуді орындаудың метрологиялық негіздемесі келтірілген. Рентген-флуоресценттік талдау әдісінің негізгі сипаттамалары мен артықшылықтары көрсетілген. Өлшеу жүргізудің әдістемесін жасаудың негізгі кезеңдері сипатталған және статистикалық өңдеу алгоритмі берілген. Жасалған әдістеме тез арада автомобиль бензинінің сапасын Кедендік одақтың техникалық регламенттеріне сәйкес талдауға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: өлшеуді орындау әдістемесі, рентгенфлуоресценттік талдау, бензин, Кедендік одақ.



Abstract. The article presents an improved method for determination of the degree of concentration of iron and manganese in the commercial oil products, intermediate materials and petroleum fractions, which can be applied in the sphere of the state metrological control for quick determination of many microelements in oil and products of its processing, imported into the territory of Kazakhstan. The proposed method of analysis does not exceed ten minutes, in comparison with existing method of atomic absorption analysis, requiring prolonged sample preparation and the use of expensive reagents. Metrological justification of measuring the mass concentration of iron and manganese by X-ray fluorescence analysis in commercial motor gasoline is presented in this article. The aim of the study was to investigate the influence of microelement composition of raw materials on the quality of commodity petroleum products. The main features and benefits of X-ray fluorescence analysis methodology are given. The basic stages of development of measurement procedures are described and statistical processing of algorithm is given. The developed method allows you quickly perform the analysis of the quality of motor fuels in accordance with the technical regulations of the Customs Union.

Key words: measurement procedure, express analysis, oil products, the X-ray fluorescence analysis, petrol, Customs Union.

Введение. В настоящее время учеными выявлено более 60-70 микроэлементов, встречающихся в составе нефти, общее содержание которых редко превышает 0,02-0,03 % от массы нефти [1]. Микроэлементы нефти – это металлы (более 30 элементов) и неметаллы (около 20 элементов), содержащиеся в нефти (V, Ni, Fe, Zn, Al, Hg, Cd, Cu, Mn, Se, As, Pb, Sb, Ba, Mo, Cr,

Ag, Au, Na, Ca, Br, Si, Sr, Co, Ti, Ga, Sn и др.). Часть металлов в нефтях находится в форме солей органических кислот и хелатных комплексов.

Ряд нормативных документов регламентирует содержание некоторых микроэлементов в товарных нефтепродуктах. Это связано с их влиянием не только на положительные свойства товарных нефтепродуктов, таких, как, например, антидетонационные свойства товарного бензина, депрессорные свойства товарного дизельного топлива, но и на отрицательные качества: повышенное нагарообразование при сгорании в двигателе, повышение концентрации отравляющих веществ в выхлопных газах автомобильного транспорта.

В настоящее время в связи с организацией Таможенного союза для производителей товарного бензина стало обязательным выполнение требований качества, предъявляемых к бензину, ввозимому на территорию Казахстана. Товарный бензин должен отвечать требованиям качества, описанным в Техническом регламенте Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (ТР ТС 013/2011). Согласно данному документу, в товарном бензине строго нормируется содержание таких микроэлементов, как сера, железо, марганец и свинец. В качественном бензине по экологическим требованиям ТР ТС 013/2011 необходимо полное отсутствие железа и марганца в его составе.

Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 г. № 826 утвержден Перечень межгосударственных стандартов, национальных (государственных) государств-членов Таможенного союза, в результате применения которых на добровольной основе обеспечивается соблюдение требований технического регламента Таможенного союза ТР ТС 013/2011, рекомендуемого для определения содержания железа в товарном бензине ГОСТ Р 52530-2006 «Бензины автомобильные. Фотоколориметрический метод определения железа», а для определения марганца – ГОСТ Р 51925-2002 «Бензины. Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектроскопии».

В настоящее время в Казахстане отсутствуют методики, позволяющие комплексно, точно и быстро определять нормируемые микроэлементы товарных продуктов. Имеющиеся методики используют метод атомно-абсорбционного анализа, требующий достаточно длительной пробоподготовки и использования дорогостоящих реактивов.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа лишен таких недостатков и позволяет комплексно определять несколько микроэлементов в одной пробе. Для калибровки прибора используется комплексный стандартный образец, предусматривающий широкий спектр микроэлементов, что существенно снижает капитальные затраты на проведение анализа. Кроме того, данный метод является экспрессным, проба не требует длительной подготовки, а время анализа не превышает 10 мин. Метод рентгенофлуоресцентного анализа широко используется за рубежом не только при анализе нефтепродуктов [2], но и при анализе грунтовых вод [3], металлов и сплавов [4].

Цель настоящего исследования – разработка методики выполнения измерений (МВИ) «Бензины автомобильные. Использованный рентгенофлуоресцентный метод определения содержания железа и марганца» предусматривает определение массовой доли железа и марганца в диапазоне от 0,01 до 300 мг/кг в жидком топливе с помощью рентгенофлуоресцентных спектрометров.

Разработка методики осуществлялась в рамках проекта грантового финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан «Исследование микроэлементного состава нефти западного региона Казахстана, составление паспортов микроэлементного состава». Также одной из целей настоящего проекта являлась разработка методики выполнения измерения концентрации железа и марганца в товарных нефтепродуктах, полупродуктах, нефтяных фракциях с использованием данных, накопленных в результате научного исследования.

Разработанная методика распространяется на автомобильные бензины экологических классов К2, К3, К4 и К5, которые соответствуют стандартам Евро-2, Евро-3, Евро-4 и Евро-5. Таким

образом, она полностью охватывает диапазон бензинов, производимых в Республике Казахстан и ввозимых на ее территорию.

Предлагаемая система измерений может быть применена в сфере государственного метрологического контроля для определения степени концентрации железа и марганца в товарных нефтепродуктах и нефтяных фракциях. Исследование было проведено в связи с отсутствием должной нормативной документации и аттестованных методик на данный метод анализа, и поэтому теперь может применяться согласно законодательству Республики Казахстан о техническом регулировании и обеспечении единства измерений и в соответствии с требованиями Технического регламента Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».

Область распространения методики выполнения измерений – в пределах Республики Казахстан.

МВИ согласована с ТОО «Актобе нефтепереработка» и лабораторией инженерного профиля «Комплексное освоение ресурсов минерального сырья» при Карагандинском государственном техническом университете.

Практическая значимость разработанной методики выполнения измерений заключается в том, что предлагаемый метод измерений позволит выполнять анализ качества автомобильного топлива на соответствие современным требованиям технических регламентов Таможенного союза.

Методы исследования

Первым этапом в разработке методики выполнения измерений является многократное измерение концентрации образцов оценивания (ОО). По результатам измерения концентрации образцов оценивания проводятся дальнейшие расчеты. Образцы для оценивания в виде рабочих проб выбирали по следующим критериям:

- содержание определяемых элементов соответствует диапазону измерений МВИ;
- общий состав ОО соответствует области применения МВИ;
- в общем случае число ОО составило 7 ($m-7$) по каждому элементу;

— ОО, представленные рабочими пробами, являются го-могенными и стабильными во время проведения эксперимента.

В качестве образцов оценивания были выбраны растворы марганца и железа в бензине следующих концентраций: 0,3, 3, 13, 30, 60, 130, 300 мг/кг.

Вторым этапом разработки методики выполнения изме-рений является проведение испытаний образцов оценивания. Измерения выполнялись в помещениях аккредитованного испы-тательного центра с соблюдением требований государственных стандартов [5].

В качестве средства измерений использован рентгенофлу-оресцентный спектрометр модели X-Supreme-8000 производства фирмы «Oxford Instruments (Shanghai) Co., Ltd», Китай.

Отбор и доставка проб в лабораторию выполнялись с со-блюдением требований безопасности, установленных ГОСТ 2517, ГОСТ 1510-84 «Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение» [6]. Каждый из образцов оце-нивания проанализирован в десяти повторностях. Результаты измерений приведены в таблице.

Результаты и обсуждение. Из данных таблицы следует, что между повторностями имеется различие концентраций.

Результаты измерения образцов оценивания

Номер изме-рения	Концентрация образца оценивания, мг/кг						
	0,3	3	13	30	60	130	300
1	0,322	3,065	13,039	29,942	63,909	130,039	287,678
2	0,312	3,027	13,039	29,863	63,909	130,037	286,462
3	0,310	3,042	13,705	30,180	66,616	130,705	288,648
4	0,296	3,011	13,706	30,122	66,616	130,065	288,099
5	0,311	3,100	12,991	30,712	67,093	130,089	286,951
6	0,300	3,088	13,021	29,588	67,093	130,054	288,590
7	0,302	3,075	12,890	30,665	66,547	130,326	288,250
8	0,308	3,062	13,002	29,998	66,547	130,026	289,529
9	0,293	2,988	13,211	30,189	67,423	130,025	286,968
10	0,288	3,150	12,922	30,561	67,423	130,089	287,489
Среднее значение	0,304	3,061	13,153	30,182	66,318	130,146	287,866

Однако оно незначительно, поэтому дальнейшие расчеты производили по алгоритму, не учитывающему случайную составляющую погрешности. В рамках модели расчета для данной МВИ приняты следующие основные допущения:

- распределение случайной погрешности результатов измерений – нормальное;
- распределение неисключенной систематической погрешности – нормальное;
- влияющие факторы объекта измерений не оказывают значимого влияния на точность результатов.

Для обработки результатов измерений и при оценивании их погрешности использовался алгоритм расчета, регламентированный в ГОСТ 8.207-76 [7], так как оценка экспериментальных данных показала незначимость случайной составляющей погрешности на фоне систематической, обусловленной погрешностью прибора в заявленном диапазоне измерений при доверительной вероятности $P=0,95$.

Для осуществления контроля точности измерений приняты основные положения СТ РК ИСО 4359 и ГОСТ ИСО 5725.2. Кроме этого, методикой предполагалось обеспечивать контроль точности результатов измерений посредством очередных проверок применяемых средств измерений по СТ РК 2.4 и периодического контроля градуировочной зависимости.

Показатель точности методики анализа – приписная характеристика погрешности методики анализа.

Прецизионность методики анализа в виде случайной составляющей показателя точности МВИ оценена по результатам прямых измерений с многократными независимыми наблюдениями – единичными результатами измерений при принятой доверительной вероятности $P=0,95$.

Неисключенную систематическую погрешность результата измерений приняли равной относительной погрешности спектрометра – не более 10 %, установленной в соответствии с технической документацией и приложением к сертификату об утверждении типа средства измерений.

В ходе эксперимента установлено, что случайная составляющая погрешности пренебрежительно мала, и показатель

точности методики анализа, при незначимости случайной составляющей погрешности, и с принятой вероятностью $P=0,95$ принят равным основной погрешности СИ – $\pm 10\%$ во всем диапазоне МВИ.

Обработка результатов измерений контролируемых элементов выполнена в автоматическом режиме в соответствии с программным обеспечением (ПО) спектрометра.

Способы оценивания характеристик погрешности измерений выбрали по ГОСТ 8.207-76 и РМГ 43 [8].

Следовательно, точность результата измерения, выраженная в виде приписанной характеристики погрешности (или неопределенности) формируется за счет систематической составляющей (неопределенности типа В).

Выводы. В результате статистической обработки установлено, что в заявленном диапазоне измерений случайная составляющая погрешности методики анализа незначима на фоне систематической, обусловленной погрешностью прибора при измерении соответствующего элемента.

Таким образом, была отработана методика по определению степени концентрации железа и марганца в товарных нефтепродуктах, полупродуктах и нефтяных фракциях, которая может быть применена в сфере государственного метрологического контроля, поскольку полностью охватывает диапазон бензинов, производимых в Республике Казахстан или ввозимых на ее территорию.

Разработка МВИ связана с отсутствием нормативной документации и метрологически аттестованных методик на данный метод анализа, необходимых для определения содержания многих микроэлементов в нефти и продуктах ее переработки.

Новизна разработки заключается в том, что предлагаемый метод является экспрессным, проба не требует длительной подготовки, а время анализа не превышает 10 мин.

Проводимые ранее в рамках научно-исследовательской работы экспериментальные исследования позволили сделать сравнение двух физико-химических методов определения содержания железа и марганца в бензине – атомно-абсорбционной

спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа. В результате исследований установлено, что метод рентгенофлуоресцентного анализа позволяет определить более широкий спектр микроэлементов, к тому же не требует длительной предварительной пробоподготовки [9]. Это явилось метрологическим обоснованием для разработки методики выполнения измерений «Бензины автомобильные. Рентгенофлуоресцентный метод определения содержания железа и марганца».

Разработанная методика позволит осуществлять контроль важнейших микроэлементов – железа и марганца, содержание которых подлежит контролю в соответствии с требованиями Технического регламента Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (ТР ТС 013/2011).

Список литературы

1 *Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф.* Металлы в нефтях. – Алма-Ата: «Наука», 1984. – 448 с.

2 *Richard S<gia, Norbert Miskolczia, L<szl\ Bartha, P<l Halmos.* Elemental analysis of engine oils using energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy (EDXRFS) and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) // *Petroleum & Coal.* – 2008. – No. 50 (1). – P. 1-10.

3 *Pedro Daniel da Cunha Kemerich, JosJ Luiz SilvJrio da Silva, Guilherme Barros, Willian Fernando de Borba.* Chemical characterization of groundwater in the area occupied by the cemetery: use of fluorescence spectrometry X-ray energy dispersive (EDXRF) // *Ambiente & ;gua.* – 2012. – Vol. 7. – No. 3. – P. 167-182.

4 *Daisy Joseph.* Characterization of a few gem stones by x-ray emission techniques (EDXRF and external PIXE) // *International Journal of PIXE.* – 2010. – Vol. 20. – No. 03n04. – P. 127-134.

5 ГОСТ 27025-86 Реактивы. Общие указания по выполнению испытаний. – Введен впервые; введ. 01.01.87. – М.: Стандартинформ, 2008. – 8 с.

6 ГОСТ 1510-84 Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение. – Введен взамен ГОСТ 1510-76. – Введ. 01.01.86. – М.: Стандартиформ, 2006. – 34 с.

7 ГОСТ 8.207-76 Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. – Введен впервые; введ. 01.01.77. – М.: Стандартиформ, 2006. – 8 с.

8 ТР ТС 013/2011 Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». – Введен впервые; введ. 18.10.11 – М.: Изд-во стандартов, 2011. – 20 с.

9 *Нуртаева Ж.Т. Бибишева И.И., Кисметова А.Л.* Исследование микроэлементного состава нефти месторождений западного региона Казахстана // *Новости науки Казахстана.* – 2013. – № 3 (117). – С. 43-47.

Нуртаева Жанна Тулегеновна, кандидат химических наук

Кисметова Айгуль Лабибовна, магистр технических наук

Бибишева Ирина Игоревна, магистр технических наук

Губайдуллина Динара Елтаевна, магистр техники и технологии

e-mail: zapkaztu@wkau.kz