

Л. А. Кашапова (магистрант), А. Б. Марушкин (к.т.н., доц.), Г. М. Сидоров (д.т.н., проф.),  
И. Г. Лапшин (асп.), В. С. Пручай (к.т.н, доц.)\*

## МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КАРБОНОВОЙ НЕФТИ НА ХРОМАТОГРАФЕ «ГРАДИЕНТ-М»

Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
кафедра технологии нефти и газа, \*кафедра автоматизации технологических процессов и производств  
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2431977, e-mail: leisan80694@mail.ru, kaskad@ufanet.ru

L. A. Kashapova, A. B. Marushkin, G. M. Sidorov, I. G. Lapshin, V. S. Pruchai

## METROLOGICAL SUPPORT OF THE METHOD OF DETERMINING GROUP CHEMICAL COMPOSITION OF CARBON OIL ON THE CHROMATOGRAPH «GRADIENT-M»

Ufa State Petroleum Technological University  
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2431977, e-mail: leisan80694@mail.ru, kaskad@ufanet.ru

Данные по групповому химическому составу нефти используются в расчетах процессов нефтепереработки. Методом жидкостной вытеснительной хроматографии на хроматографе «Градиент-М» в условиях повторяемости проанализирована карбоновая нефть одного из месторождений Татарстана. Для уменьшения погрешностей замеров, связанных с испарением легких фракций по ходу выполнения анализов, от нефти отгонялась фракция н.к.–200 °С. Разброс величин среднеквадратического отклонения относительно истинного составляет у углеводородов 0.06–0.36 % , а для смол и асфальтенов – 0.21–0.67 %. Таким образом, повторяемость замеров группового химического состава карбоновой нефти находится на приемлемом уровне, а метод анализа может рассматриваться как надежный рабочий инструмент.

**Ключевые слова:** групповой химический состав карбоновой нефти; среднеквадратическое отклонение замеров; хроматограф «Градиент-М».

Данные о групповом химическом составе нефти используются в ряде расчетов, например, кинетики термодеструктивных процессов<sup>1</sup>. Ресурсы карбоновых нефтей, например, в Татарстане значительны и их месторождения рассматриваются как перспективные.

Среднеквадратическое отклонение повторяемости замеров группового химического состава карбоновой нефти, выполненных на хроматографе «Градиент-М»<sup>2</sup>, ранее не производилось и является предметом исследования.

Дата поступления 24.05.18

Data on the group chemical composition of oil are used in calculations of oil refining processes. Liquid carbon chromatography on a Gradient-M chromatograph under conditions of repeatability analyzed the carbon oil of one of the deposits of Tatarstan. To reduce measurement errors associated with the evaporation of light fractions during the analysis, oil fraction fraction was distilled to 200 °C. The spread of the mean square deviation in relation to the true deviation is 0.06–0.36 % for hydrocarbons, and 0.21–0.67 % for resins and asphaltenes. Thus, the repeatability of measurements of the group chemical composition of the carbon oil is at an acceptable level, and the analytical method can be regarded as a reliable working tool.

**Key words:** chromatograph «Gradient-M»; group chemical composition of carbon oil; standard deviation of measurements.

### Материалы и методы исследования

В работе использовался хроматограф производства Институт нефтехимпереработки РБ (г. Уфа), оснащенный стеклянной колонкой длиной 300 и диаметром 1.2 мм. При выполнении анализов руководствовались методическими рекомендациями<sup>3</sup>. Активность силикагеля во всех замерах одинаковая.

Для уменьшения погрешности замеров, связанных с испарением легких фракций в хроматографе по ходу выполнения анализа, из нефти была удалена фракция н.к.–200 °С<sup>4</sup>.

**Среднеквадратичные отклонения повторяемости  $S$   
для результатов замера группового химического состава карбоновой нефти**

Групповой химический состав нефти	Результаты измерений, % мас.			$\bar{X}$ , % мас.	$S$ , %
	1	2	3		
<b>Углеводороды:</b>					
парафино-нафтеновые	41 .2	41 .0	40 .5	40 .9	0 .36
моноциклические ароматические	11 .5	11 .3	11 .5	11 .4	0 .12
бициклические ароматические	10 .1	10 .1	10 .0	10 .1	0 .06
полициклические ароматические	23 .3	23 .5	23 .0	23 .3	0 .25
<b>Смолы:</b>					
толуольные	4 .0	3 .6	4 .9	4 .2	0 .67
спирто-толуольные	7 .6	8 .0	7 .9	7 .8	0 .21
Асфальтены	2 .3	2 .5	2 .2	2 .3	0 .15

Асфальтены в анализируемой пробе определялись как нерастворимые в изооктане.

Один и тот же оператор за короткий промежуток времени на одном и том же хроматографе производил три параллельных замера группового химического состава нефти, что соответствовало критерию «повторяемость», предусмотренного ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 <sup>5</sup>. Результаты замеров приведены в табл.

### Результаты и их обсуждение

Для оценки точности определения группового химического состава были рассчитаны среднеквадратичные отклонения, показывающие, насколько истинное значение измеряемой величины отличается от экспериментального.

Среднеквадратичное отклонение повторяемости  $S$  от среднего (истинного) значения рассчитано по ГОСТ Р 8.736-2011 <sup>6</sup>:

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2},$$

где  $n$  – количество замеров (в данном случае  $n=3$ );  
 $X_i$  –  $i$ -й результат замера;  
 $\bar{X}$  – среднее арифметическое значение результатов замеров.

Результаты расчетов среднеквадратичного отклонения  $S$  также приведены в табл.

Для углеводородов разброс величин среднеквадратичного отклонения  $S$  относительно истинного составляет 0.06–0.36 %, а для смол и асфальтенов 0.21–0.67 %. Следовательно, повторяемость замеров группового химического состава карбоновой нефти находится на приемлемом для исследований уровне, а метод анализа может рассматриваться как надежный рабочий инструмент.

### Литература

- Ахметов С.А., Гайсина А.Р. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем. – СПб.: Недра, 2010. – 128 с.
- А.с. СССР №520541. Способ определения группового состава тяжелых нефтепродуктов / Колбин М.А., Васильева Р.В., Иванова Т.С. // Б.И. – 1975. – №25.
- Колбин М.А., Хайрутдинов И.Р. Определение группового состава нефтей и нефтепродуктов на хроматографе «Градиент-М». – Уфа: Изд-во БашНИИ НП, 1977. – 28 с.
- ASTM D2892-11. Historical Standard: Стандартный метод разгонки сырой нефти (ректификационная колонна с 15 теоретическими тарелками) [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2892-11-RUS.htm> (дата обращения: 18.04.2018).
- ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 32 с.
- ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. – М.: Изд-во стандартов, 2013. – 23 с.

### References

- Akhmetov S.A., Gaisina A.R. *Modelirovanie i inzhenernye raschety fiziko-khimicheskikh svoystv uglevodorodnykh sistem* [Modeling and engineering calculations of physical and chemical properties of hydrocarbon systems. Tutorial]. St. Petersburg, Nedra Publ., 2010, 128 p.
- Kolbin M.A., Vasil'yeva R.V., Ivanova T.S. *Sposob opredeleniya gruppovogo sostava tyazhelykh nefteproduktov* [Method for determining the group composition of heavy oil products]. Copyright certificates no.520541 USSR, 1976.
- Kolbin M.A., Khayrutdinov I.R. *Opredelenie gruppovogo sostava neftei i nefteproduktov na khromatografe «Gradient-M»* [Determination of the group composition of oils and petroleum products using the «Gradient-M» chromatograph]. Ufa, BashNIINP Publ., 1977, 28 p.
- <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2892-11-RUS.htm>
- GOST R ISO 5725-1-2002. [State Standard. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1. General principles and definitions]. Moscow, Standartinform Publ., 2002, 32 p.
- GOST R 8.736-2011 [State Standard 8.736-2011. State system for ensuring the uniformity of measurements. Multiple direct measurements. Methods of measurement results processing. Main principles]. Moscow, Standartinform Publ., 2013, 23 p.