

**Б.П. Тарасов
А.Б. Копыльцова**

**Применение метрологических показателей
при коммерческом учете количества и
качества энергоносителей. Часть 2**

Учебное пособие



**Санкт-Петербург
2016**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Б.П. Тарасов
А.Б. Копыльцова**

**Применение метрологических показателей
при коммерческом учете количества и
качества энергоносителей. Часть 2**

Учебное пособие

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**Санкт-Петербург
2016**

Тарасов Б.П., Копыльцова А.Б. Применение метрологических показателей при коммерческом учете количества и качества энергоносителей. Часть 2: Учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2016. – 50 с.

Пособие адресовано для студентов, обучающихся по направлениям 16.04.01 «Техническая физика».

Содержит общие сведения по применению метрологических показателей при коммерческом учете количества и качества нефти и нефтепродуктов.

Рекомендовано к печати Ученым советом факультета лазерной и световой инженерии, протокол № 2 от 25.01.2016.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2016

© Б.П. Тарасов, 2016

© А.Б. Копыльцова, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

1. Цели и задачи пособия.....	5
2. Литературный обзор	6
3.Скрытые систематические погрешности измерений в области влажнометрии нефти.....	9
4. Физико-химические свойства нефти, как источник систематических погрешностей измерений. Неоднородность ВНЭ и ГВНЭ, как фундаментальный систематический фактор при анализе балластных компонентов нефти (вода, соли).....	11
4.1. Водонефтяные эмульсии (ВНЭ).	11
4.2. Газоводонефтяные эмульсии (ГВНЭ).	15
5. Систематические погрешности стандартных методик (ГОСТ) в области влажнометрии нефти.....	18
5.1.Метод дистилляции (Дина-Старка).	18
5.2. Метод К. Фишера (КФ).....	19
6. Систематические погрешности при анализе механических примесей (МП) в нефти.....	23
6.1. Неполная отмывка фильтра на стадии подготовки	24
6.2. Неполная отмывка осадка в процедуре измерения	24
7. Систематические погрешности стандартных методик измерения содержания солей в нефти.....	25
7.1. Первый фактор - отбор и подготовка пробы к анализу.	27
7.2. Оценка источников погрешности градуировки анализаторов общих солей в нефти	27
7.3. Источники погрешности при анализе общих солей в нефти.....	29
7.4. Зависимость результатов измерения от содержания воды в анализируемой пробе	32
7.5. Зависимость результатов измерения от уровня жидкости в измерительной ячейке.....	33
7.6. Прочие факторы влияния	33
8. Анализ сероводорода (СВ) и меркаптанов (МК) в нефти и нефтепродуктах (нефтяных матрицах)	34

8.1. Химические превращения СВ и МК в нефтяной матрице в связи с проблемой искажения результатов измерения.	35
9. ГСО, как средство метрологического обеспечения измерений	38
9.1.Эффективность ГСО, как средства метрологического обеспечения измерений.....	38
9.2. Проблемы применения ГСО при метрологическом обеспечении	39
9.3. Монополизм одной стандартной методики, как временное решение проблемы.....	40
10. Выводы	41
Список использованных источников	42
Миссия университета.....	45

1. Цели и задачи пособия

Анализ количества и качества нефти и нефтепродуктов – основа обеспечения защиты имущественных прав государства, юридических и физических лиц. Мировые тренды развития технологий добычи, подготовки и транспортировки нефти и задача снижения торговых барьеров накладывают все более жесткие требования на средства (СИ) и методики (метода) измерений (МИ) с целью устранения рисков искажения измерительной информации. Практическую актуальность имеют измерительные задачи, в которых метрологически исправное СИ при наличии ГСО, аттестованных в установленном порядке дает результат, отличающийся от действительного (истинного) значения более, чем на величину случайного рассеяния. Здесь очевидно присутствие систематических составляющих погрешности (классическая теория) или систематических эффектов или «воздействий» (концепция неопределенности), как главных источников искажения. Выявление и устранение этих составляющих оказалось трудной задачей для разработчиков и пользователей СИ и МИ; как показано ниже, многие существенные эффекты устранения остаются неизвестными, соответственно нет и речи об их устранении. Для большинства стандартов эта задача не решена до сих пор, несмотря на то, что в этом направлении развиваются международные системы менеджмента качества (QA/QC). Об этом свидетельствуют указания в зарубежных и международных стандартах, логика модернизации СИ и МИ, специализированные стандарты «обращения - handling» с объектами измерений. В РФ эта работа запаздывает из-за недостатка информации о систематических эффектах. Принятое в рамках гармонизации копирование текстов зарубежных стандартов не гарантирует механическое транслирование «чужого» опыта, так как соответствующие первичные эталонные установки, СО и методики устранения и корректировки систематики относятся к ноу-хау и, по большей части, недоступны. Решение этой проблемы (исключая промышленный шпионаж) видится в разработке национальных (межгосударственных) стандартов в этой области на базе собственных технических средств (эталонных установок).

Целью пособия является изложение современных способов выявления источников искажения измерительной информации (систематических эффектов, по РМГ 29-99 «мешающих влияний», МВ), а также способы методик количественной оценки и устранения. Это позволяет совершенствовать методическое и метрологическое обеспечение национальных стандартов в области нефтяной аналитики для балластных компонентов (воды, солей, механических примесей), серы и нестабильных серосодержащих соединений (сероводорода и меркаптанов).

2. Литературный обзор

В данной работе нас будут интересовать парадоксальные на первый взгляд ситуации систематического искажения результатов измерений при использовании метрологически исправного СИ и положительного результата применения Государственных стандартных образцов состава и свойств нефти и нефтепродуктов (далее ГСО), аттестованных в установленном порядке. Они характерны для измерительной информации, полученной в результате протекания сложных, нестационарных процессов (многоступенчатые физико-химические процессы или химические реакции, нестабильные состояния пробы и т.д.). Эти ситуации, ставшие заурядной практикой отечественных и зарубежных аналитических лабораторий, следует разделить на две группы. А) Систематическое различие результатов двух или нескольких МИ данного показателя, превышающее случайное рассеяние, что традиционно списывают на разный набор МВ внутри каждого МИ. Б) Систематическое различие неисправленного и исправленного среднего арифметического результатов измерений вследствие действия МВ внутри одного МИ. Здесь тесно сопрягаются классическая теория точности, однозначно указывающая на необходимость устранения «систематической погрешности», *если она известна*, и концепция неопределенности, где не допускается использование неисправленных на систематику результатов наблюдений.

Теория точности справедливо указывает на особую опасность «невьявленных систематических погрешностей, о которых даже не подозревают». В концепции неопределенности предварительное исключение систематики есть императив, без которого статистическая обработка данных (метод А) не дает гарантии получения неискаженной информации. Метод В этом отношении ограничен *«доступной информацией»* (*«предварительной информацией»*): из каких справочников, «полученных опытным или теоретическим путем сведений», предшествующего опыта или «других» источников можно извлечь информацию о *неизвестных* систематических эффектах или их отсутствии? Единственный путь - создавать эти «источники информации». Важно отметить, что потребителю измерительной информации *безразлично, на каком этапе произошло ее искажение* (отбор, подготовка пробы, процедура измерения или алгоритм вычисления), то есть необходима полнота охвата источников искажения.

Время *выявления и устранения* систематических эффектов (МВ) ложится не только на разработчика (что характерно для практики СССР и РФ), но и на пользователя (мировая практика менеджмента качества QA/QC). На практике процесс во всей мировой аналитике идет с трудом. Практически ни один российский стандарт для рассмотренных показателей не имеет указаний о МВ или рекомендаций по их коррекции; отсутствуют

специализированные стандарты-спутники, которые дают методику такой оценки, как например. Это связано с затратами ресурсов и финансов и значительным временем, потребным для преодоления дефицита информации. В то же время сбалансировать разумные риски искажения и затраты на проведение более точных измерений необходимо «здесь и сейчас». При наличии нескольких МИ в условиях дефицита нужной информации о МВ разумным временным выходом является «назначение» метода-монополиста на истину «Q» среди допущенных к применению МИ (N, P, Q и т.д.). «Предпочтительный метод Q» (ПМ) далее использован вместо формулировки: «В случае разногласий использовать метод Q» (или не совсем точного термина «арбитражный метод Q»). В зарубежных технических условиях (ТУ) на нефть и нефтепродукты (Specifications) практика назначения ПМ *отсутствует*; она распространена для отечественных ТУ. В целом на промежуточном этапе это выигрышная стратегия, так как в сфере торговых, налоговых операций и для установления соответствия любое упорядочивание *заведомо лучше* хаоса. Назначение ПМ – ответственное экспертное заключение, которое согласно одноименной теории, включает рассмотрение нескольких критериев в виде функций предпочтений и функций полезности. Анализ предпочтений при выборе ПМ в ТУ на нефть по показателям состава (вода, соли, мехпримеси, сера, сероводород и меркаптаны) показывает, что доминирует «дешевизна» (низкая стоимость анализа, аппаратуры, СИ и высокая насыщенность лабораторий дешевой аппаратурой) в ущерб метрологическим характеристикам и экспрессности. Исключение составляет анализ низких концентраций серы в моторных топливах. На переходном этапе такая стратегия унифицирует результаты измерений внутри множества пользователей (лабораторий, торговых партнеров, контролирующих органов) при минимальных затратах. При наличии неизвестных МВ некоторые области применения ПМ становятся задачами с неопределенными начальными условиями, не гарантирующими истинность измерительной информации (задачами с *нечеткой логикой*). Консервация ПМ при наличии скрытых систематических эффектов имеет обратную сторону: торговые барьеры при экспорте (несколько независимых игроков, не разделяющих предпочтений к данному национальному стандарту); коммерческие споры (регулируемые только административными мерами из-за отсутствия точной измерительной информации); хакерские технологии (сознательное использование или вброс искаженной информации). Хуже, если временная мера с назначением ПМ находит «теоретические» обоснования и претендует на парадигму нефтяной аналитики. Пример - введение категории «эмпирических МИ», «для которых результаты измерений получают в условных единицах применительно к используемому объекту и конкретному методу» [6]. Отсюда в случае влагометрии закономерно

следует «вода по Дину-Старку», «вода по Карлу Фишеру» «вода по ГОСТ 14203» и т.д., что в настоящее время наблюдается на практике для перечисленных показателей.

Мы снова вынуждены обратить внимание на наиболее коварный, скрытый случай неизвестных МВ внутри данного МИ. Яркий пример – СО нефти, разработанные NIST (США) по результатам межлабораторных испытаний с участием нескольких десятков национальных лабораторий, таблица 1.

Таблица 1. Аттестованные значения массовой доли нефти в СО (Сертификат NIST, США).

№ Сертификата, тип нефти	Неисправленные средние результаты по МСИ, ppm	Скорректированное значение, ppm
SRM 2271 Heavy-Sweet	941 ± 16	134 ± 18
SRM 2272 Light-Sour	106 ± 6	99 ± 6

Лаборатории-участники имели высокий рейтинг, что исключает использование метрологически неисправных СИ. Назидательность данного примера оказалась столь высока, что выпуск новых партий СО состава воды в нефти за рубежом **был полностью прекращен**. Из данных NIST очевидно, что неисправленное значение показателя SRM № 2271 в 8(!) раз превышает скорректированное, для SRM № 2272 относительное смещение ≈6 %. В такой ситуации **в безвыходном положении** оказывается, как разработчик методики (какую погрешность приписать МИ, если она в разы варьируется от пробы к пробе?), так и пользователь (нужно ли и каким образом провести коррекцию полученных результатов?). Здесь неэффективны «дешевые» СО, для которых МВ устранены самой природой смеси (произведены из чистых веществ и аттестованы по процедуре приготовления), или СО аттестованные по результатам межлабораторных испытаний (имеют неизвестное смещение, превышающее случайное рассеяние, таблица 1). Очевидно, что информативными могут быть только относительно «дорогие» СО, для которых проделана работа по коррекции (в приведенном примере ее проделал NIST). Таких СО в РФ нет, как нет комплексов аппаратуры и методик выявления и оценки МВ. Для решения этих задач необходим специальный комплекс аппаратуры - исходная эталонная установка (ВНИИМ – ИЭТ-6-09), которая позволяет установить и оценить источники искажений измерительной информации. Только в этом случае возможно установить проблемные области МИ, где измерительная задача превращается в задачу с неопределенными данными (*с нечеткой*

логикой). Далее литературный обзор по конкретным видам МВ и показателям будет приведен в соответствующих разделах.

Контрольные вопросы к разделу 2

1. Чем отличаются систематические и случайные составляющие погрешности измерения?
2. Почему систематические составляющие погрешности измерения показателя качества продукции опаснее случайной составляющей погрешности?
3. Как можно устранить случайную и систематическую составляющие?
4. Почему американские лаборатории высокого рейтинга дали результат измерения в 8 раз отличающийся от истинного (Таблица 1)?
5. Каковы практические механизмы выявления и оценки систематической погрешности измерений?

3.Скрытые систематические погрешности измерений в области влагометрии нефти

Несмотря на экономическую остроту проблемы анализа воды в нефти (как балластного компонента - показатель массовой доли воды используют при вычислении количества нефти (массы нетто) и сведения материальных балансов), и нефтепродуктах (как вредной примеси), экспериментальные методы определения точности измерений не до конца изучены. В случае влагометрии нефти, как нигде в другой области, требуется высокая точность измерений. В настоящее время ведутся работы по гармонизации стандартов, в том числе в области метрологии, однако большие различия в состоянии метрологического обеспечения стандартных лабораторных методик измерений (МИ) в отечественных и зарубежных стандартах очевидны. Насущная задача влагометрии нефти в России – преодоление сильного методического отставания документа и оценка расширенной неопределенности результатов измерений для всех действующих стандартов в этой области.

Применительно к влагометрии нефти категория «точность МИ», как степень близости результата анализа к истинному (или в его отсутствие к принятому опорному) значению, вносит опасную двойственность в практику коммерческого учета нефти: так все же истинному или опорному? До 2012 г. в РФ действовал стандарт-монополист и казалось целесообразным принимать в качестве опорного значения математическое ожидание результатов множества измерений, которые прослеживаются к их общему среднему. Эта парадигма доминирует в области влагометрии нефти до сих пор. Однако при неисключенной систематической погрешности (мешающие влияния, несовершенство МИ) неизбежно

получение недостоверной информации о количестве нефти независимо от количества лабораторий, участвующих в оценке показателя: большинством голосов истинное значение массы воды и нефти в товарной партии не установить. В такой ситуации несоответствие блестяще развитой теории и практики особенно очевидно при составлении материальных балансов. В силу разнообразия измерительных ситуаций нельзя требовать от установочных документов большего. Стандарт прямо указывает на творческий характер работы, требующей «от пользователя критического мышления, интеллектуальной честности и компетентности. Оценивание неопределенности нельзя рассматривать, как типовую задачу, требующую применения стандартных математических процедур». Рассмотрим как конкретно применять эти рекомендации.

Проанализируем существующие государственные стандартные образцы (СО). Безупречные рекомендации предложены в виде двух основных способов аттестации. Во-первых, это СО, «приближенные к матрице объекта», аттестованные по результатам межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ), проводимых, как правило, в рамках стандарта. По мнению авторов, такие СО являются «единственным средством прослеживаемости для лабораторий», поскольку «методики испытаний относят к эмпирическим, т. е. к таким, результаты измерений которых получают в условных единицах применительно к используемому объекту и конкретному методу». Подчеркнем, что МСИ являются очень эффективным, признанным во всем мире методом установления компетентности лабораторий, о чем свидетельствует широкое их применение национальными и международными метрологическими центрами для этих целей. Однако в случае влагометрии нефти с этим трудно согласиться. В мировой и отечественной практике стали применять несколько МИ, основанных на различных физико-химических принципах. Следуя логике, множатся условные шкалы: «вода по Дину-Старку», «вода по К. Фишеру», «вода диэлькометрическим методом», что нецелесообразно с точки зрения составления материальных балансов. С внедрением новых стандартных МИ стали закономерностью различия между результатами, полученными разными методами. Каждая МИ имеет свой набор мешающих влияний (свою систематику), поэтому независимо от числа лабораторий, участвующих в МСИ или круговых сличениях, все пользователи конкретной МИ ошибутся в одну сторону. Такого недостатка лишены СО, аттестованные по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления (ПП), получаемые путем смешения точных навесок воды и идеальной матрицы (как правило минерального масла). Несомненный плюс СО-ПП – высокая точность аттестации и принципиальная пригодность для различных методов измерений. Матричные эффекты (серьезный источник неисключенной систематической погрешности) в этом случае заведомо отсутствуют, поэтому СО-ПП также не решают

проблему определения точности МИ для реальных проб. Образуется противоречие: СО-МСИ в принципе не позволяют выделить систематику, а в СО-ПП она полностью устранена. Выходом из положения является сочетание этих способов: разработка СО, аттестованных по процедуре приготовления на матрице нефти (нефтепродукта). В табл. 1 приведены результаты аттестации массовой доли воды в СО состава нефти (SRM), разработанных Национальным институтом стандартизации и технологии (NIST, США) методом МСИ, а также истинные значения, полученные в результате исследований мешающих влияний и соответствующей коррекции результатов измерений. Результаты аттестации SRM получены кулонометрическим или вольюметрическим методами К. Фишера, наиболее популярными в развитых промышленных странах в области влагометрии. Результаты МСИ свидетельствуют о высоком уровне компетентности лабораторий-участников: доверительный интервал в одном случае не превышает $\pm 2\%$, а в другом – $\pm 6\%$. Можно ли утверждать, что эти лаборатории получили результат, близкий к истинному? Однозначно, нет. Очень большое значение Θ_m : в случае SRM № 2172 результаты аттестации всех лабораторий завышены более, чем на 800 % от истинного значения. Приведенный пример наглядно демонстрирует ограниченные рамки применения СО-МСИ и СО-ПП, а также риск принятия опорного значения вместо истинного для оценки точности МИ.

Контрольные вопросы к разделу 3

1. Чем отличаются принципы организации измерений (парадигмы аналитики), основанные на средних результатах лабораторий и на результатах, скорректированных на систематическую погрешность?
2. Приведите положительные и отрицательные стороны введения метода-монополиста.
3. Почему разные методы, основанные на различных физико-химических принципах могут давать разные оценки состава пробы?

4. Физико-химические свойства нефти, как источник систематических погрешностей измерений. Неоднородность ВНЭ и ГВНЭ, как фундаментальный систематический фактор при анализе балластных компонентов нефти (вода, соли)

4.1. Водонефтяные эмульсии (ВНЭ)

Нефть и нефтепродукты образуют с водой эмульсии (ВНЭ), неоднородность и нестабильность которых создает проблему отбора представительных аликвот для единичных измерений. Важно определить, в каких диапазонах состава неоднородность ВНЭ ведет к случайному

рассеянию результатов измерений, а где лежит граница возникновения систематического смещения. В состав ВНИИМ – ИЭТ-6-09 введен комплекс аппаратуры для диспергирования: неаэрирующие механические мешалки $\omega = 3000$ об/мин, лабораторные диспергаторы $\omega = 8000$ об/мин (рисунок 1, поз 1) и циркуляционная установка с диспергатором $\omega = 8000$ об/мин (поз 2). Последняя позволяет не только совместить факторы механического дроблений капель эмульсии и турбулентность циркулирующего потока, но с помощью блока дозирования (поз 2 слева) вводить заданные объемы компонентов (воды, нефти или газов) при контроле однородности (встроенный диэлькометр) и в условиях термостатирования в диапазоне от (-30) до +40 °С (поз 1).



Поз. 1.

Поз. 2

Рисунок 1. Блок диспергирования исходной эталонной установки.

Поз. 1. Диспергатор лабораторный настольный.

Поз. 2. Циркуляционная диспергирующая установка (общий вид).



Поз 3

Поз 3. Встроенный насос-диспергатор и блок дозирования жидкостей и газов.

Анализ аликвот пробы после диспергирования проводился по ГОСТ 2477 (дистилляция), ГОСТ Р 54281-2010, ГОСТ Р 54281-2010 (К. Фишер), ГОСТ 14203 (диэлькометрия). Показано, что для большинства исследованных образцов нефти в диапазоне объемной доли воды от 0,01 до 6,0 % об. рассеяние результатов из-за отсутствия представительности

аликвот носит случайный характер за исключением тяжелой нефти типа 3, где эта граница лежит ниже. Свыше 6 до 18 % нефти типа 2 и 3 образуют при перемешивании лабораторными мешалками нестабильные ВНЭ, расслаивающиеся за время подготовки проб под действием сил гравитации, что приводит систематическому занижению результатов. **Это ожидаемый эффект.**

Неожиданным оказалось появление при нормальных условиях и интенсивном диспергировании нового источника неоднородности и нестабильности - квазитвердых структур углеводородов и воды (далее «гидраты») в виде консистентных гелей (например, ВНЭ с объемной долей воды 75 % рисунок 2, поз 1-2). Агрегационные процессы в ВНЭ хорошо изучены в прикладном плане через призму технологии добычи и транспортирования нефти, в частности, макроэффект перехода в гель сверхконцентрированных ВНЭ (>74 % воды). В аналитической химии они полностью **игнорируются** (разве только сгорит мотор мешалки). Прикладные и теоретические исследования базируются на интегральных характеристиках пробы (динамике плотности, вязкости, теплоты и свободной энергии фазовых переходов, микроскопия), динамика которых говорит о структурных изменениях ВНЭ, которые трактуются, как эффекты неплотной/плотной упаковки капель. Для аналитической химии нефти важными оказываются **локальные эффекты неоднородности**, имеющие место даже в разбавленных ВНЭ при накачке системы механической энергией (диспергировании); этот аспект практически не исследован. В работе не ставилась задача изучения физико-химических механизмов явления, но очевидно, что чисто физические механизмы структурной упаковки капель не объясняют несовпадение границ образования гелей (зависят от типа нефти) с границами плотной недеформированной (74 % воды) или плотной деформированной (свыше 74 % воды) упаковки капель. Физические модели не объясняют образования «внутренних» эмульсий – структурированных зон внутри капель ВНЭ. По-видимому, здесь необходимо привлечение молекулярных представлений, например, образование гидратированных структур углеводородов. В данной работе показано, что независимо от механизма явления, при диспергировании ВНЭ (в том числе «разбавленных») протекает процесс **частичного перехода в «гидраты»**. Это гелеобразные комочки (видны на дне стакана после перемешивания, рисунок 2, поз 4), содержание воды в которых на **порядок выше**, чем в исходной смеси нефть-вода. Роль этих соединений в аналитике нефти и нефтепродуктов **не рассматривалась и не изучена**. В данной работе показано, как этот вид неоднородности запускает различные механизмы МВ и определяет **систематические искажения измерительной информации** для многих показателей качества нефти.

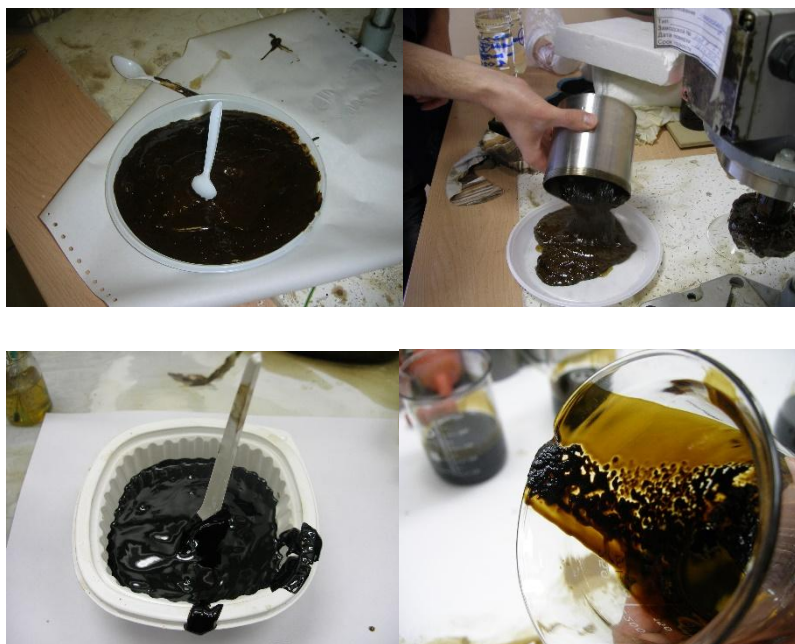


Рисунок 2. поз 1,2,3. ВНЭ после диспергирования при нормальных условиях; объемная доля воды 75 %. Поз.4: объемная доля воды 10,0 %, виден гелеобразный остаток после декантирования жидкой фазы.

При нормальных условиях неоднородность этого рода становится критичным для нефти типа 1 и частично 2 (легкая и средняя) в диапазоне объемных долей воды свыше 6 %. Для вязких нефтей типа 2 (частично) и большинства типа 3 (тяжелые), в особенности, при охлаждении до 10-15 С°, диапазон снижается до 2-3 %. По мере продвижения вверх по диапозону к концентрированным ($18 \leq C \leq 74$ % - граница плотной недеформированной упаковки капель) или сверхконцентрированных ВНЭ (свыше 74 % - область деформированной плотной упаковки капель), интенсивное механическое перемешивание приводит к доминированию гидратированных структур с образованием плотных неоднородных гелей. Здесь неоднородность может сделать отбор представительной аликвоты и измерение *невозможным*. Пользователь стандарта оказывается между *двумя крайностями*: умеренное перемешивание несет угрозу грубой и неоднородной ВНЭ, интенсивное - ту же угрозу, но по причине структурирования. Ситуация с представительностью становится противоречивой и имеет признаки задачи с нечеткой логикой: нет гарантии, что для данного типа нефти заданный режим диспергирования с вероятностью $P=1$ (или $P \approx 1$) гарантирует принадлежность пробы данной нефти к множеству однородных проб. Показано, что априорно учесть разнообразные входные величины и предсказать исход пробоподготовки невозможно, только прямой эксперимент, проводимый в рамках QA/QC, позволит или построить рациональную схему пробоподготовки ($P \rightarrow 1$), или доказать, что она невозможна ($P=0$). С этим связано ограничение

аттестованного диапазона всех зарубежных стандартов в области влагометрии нефти границей 1,0 [D4006], максимум 5,0 % масс (≈ 6 % об).

Очевидно, что сохранение жидкой консистенции концентрированных ВНЭ (например при анализе полнодиапазонными влагомерами нефти) возможно только при условии **умеренного** перемешивания, то есть локально неоднородной ВНЭ. **Целесообразно ограничить диапазон применения отечественных лабораторных стандартов 6 об. % (для вязких нефтей 3 об. %).** До настоящего времени таких ограничений в ГОСТ 2477 и новых редакциях межгосударственного стандарта нет. При необходимости работы в более высоком диапазоне проводить измерения можно только устранив проблему неоднородности; здесь необходимы специализированные МИ, разработанные для конкретных типов нефти и условий подготовки пробы, аттестованные в установленном порядке.

4.2. Газоводонефтяные эмульсии (ГВНЭ)

В лабораторной практике и при контроле в потоке **всегда** существует угроза **мгновенного** образования ГВНЭ. Для изучения этого фактора в циркуляционной установке-диспергаторе (рис 1) был предусмотрен ввод газа (воздух, азот, углеводороды C1-C4) и насыщение ВНЭ этим газом при заданной температуре в диапазоне от (-5) до (+37,8) °С. После насыщения пробу с растворенным в ней газом отбирали и измеряли парциальные давления паров нефти (нефтепродукта) и растворенных газов по методике рис 3а.



Рисунок 3а. Определение парциальных давлений компонентов нефти (нефтепродукта) по ASTM D 6378 на анализаторе EROVAP (США).

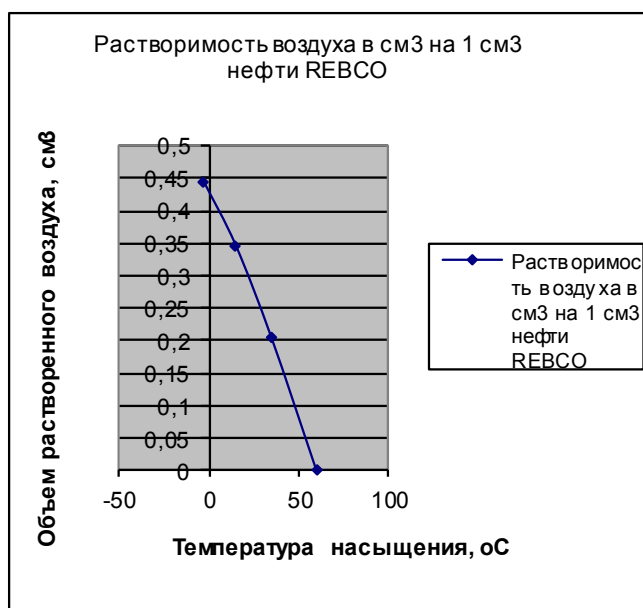


Рисунок 3б.
Зависимость объемной доли растворенного воздуха (при количественном выделении в фазу газа) от температуры пробы нефти.

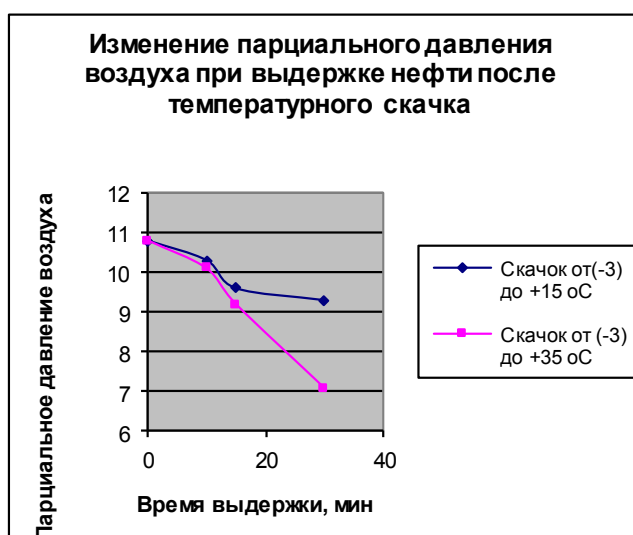


Рисунок 3в. Кинетика выделения пузырьков воздуха при резком тепловом воздействии на пробу.

Затем парциальное давление растворенного газа по закону Бойля-Мариотта пересчитывали в объем свободного газа, растворенного в данном объеме пробы при нормальных условиях (объемную долю). На рисунке 3б представлены зависимости этого объемной доли от температуры пробы для нефти (аналогична зависимость для бензина и дизельного топлива, насыщенных воздухом). Например, при 0 °C в нефти сорта REBCO растворен объем воздуха, составляющий до 40 % от объема пробы; при 37, 8 °C растворенный воздух отсутствует. Для бензина и дизельного топлива цифры того же порядка. В случае чистого азота эти значения на 30 % меньше (кислород лучше растворим в жидких углеводородах). В случае насыщения углеводородными газами

полученные значения **возрастают в разы** в связи с ростом сродства молекул газа и углеводородной матрицы (закон Генри). Таким образом, приведение к нормальным условиям холодной пробы нефти, насыщенной воздухом, азотом или углеводородными газами С1-С4 (плюс механическое перемешивание), автоматически запускается процесс выделения газовых пузырьков с образованием ГВНЭ. Объемная доля растворенных газов при рабочих давлениях в трубопроводах в **десятки раз превышает** значения при нормальных условиях. Для ВНЭ, отобранных из трубопровода под избыточным давлением, на выходе пробоотборных устройств мы получаем **пересыщенную** ГВНЭ, которая затем частично разрушается, превращаясь в **насыщенную** ГВНЭ при нормальных условиях. Большая часть измерительных технологий: расход, плотность, вся диэлькометрия (ёмкостная и радиоволновая), микроволновые, спектральные и рентгенофлуоресцентные методы, вольюметрия, - **критически зависимы** от образования ГВНЭ. Поэтому международные документы по стандартизации и стандарты **запрещают** измерения расхода и состава в ГВНЭ, как **недостовверные**. В лабораторных стандартах в качестве **аксиомы принимают, что ГВНЭ разрушена** и в процессе подготовки пробы превратилась в однородную ВНЭ. Это утверждение далеко от истины. С помощью установки ИЭТ-06-09 изучена кинетика выделения свободного воздуха смеси пропан-бутан при тепловом скачке до 20 и 35 °С. Показано, что скачок температуры сопровождается образованием микропузырьков газа in situ (в момент выделения) с образованием ГВНЭ стабильных в течение десятков минут для воздуха (рис 3в) или часа и более для газов С3-С4.

Последовательное разрушение сначала менее стабильной ГВНЭ, затем ВНЭ в процессе измерения приводит к экстремальной зависимости показаний диэлькометра от времени наблюдения при измерении влаги (рис 3г). Две ветви функции соответствуют разрушению ГВНЭ (восходящая ветвь) и наложенному на этот процесс расслаиванию ВНЭ (нисходящая ветвь). В приведенной серии наблюдений невозможно понять, где находится действительное значение показателя (очевидная невозможность измерения). Влияние мелкодисперсных ГВНЭ более коварно: это систематический сдвиг результатов при стабилизации показаний, если время жизни ГВНЭ более времени наблюдения. Эти закономерности в лабораторной практике и при измерении массы в резервуарах косвенным статическим методом описаны нами в работе. В таких случаях мы гарантированно попадаем в область задач с неопределенными входными величинами (с нечеткой логикой). Необходимы: пропись условий пробоподготовки (разработанный нами стандарт); разработка специализированных стандартов по подготовке неоднородных проб, или внесение дополнений в действующие стандарты (до настоящего момента они отсутствуют).

Контрольные вопросы к разделу 4.

1. Что такое «балластные компоненты нефти»?
2. Поясните физико-химические основы поведения проб нефти?
3. Опишите изменение структуры водонефтяной эмульсии по мере увеличения доли воды в смеси с нефтью.
4. Опишите изменения в структуре и поведении нефтяных газодонефтяных эмульсий по сравнению с водонефтяными.
5. Где может крыться ошибка аналитика при работе с пробами нефти?

5. Систематические погрешности стандартных методик (ГОСТ) в области влагометрии нефти

5.1.Метод дистилляции (Дина-Старка)

В литературном обзоре мы обсуждали целесообразность введения предпочтительного метода (ПМ), как временной меры для организации измерений на период развития и усовершенствования метрологического обеспечения. До настоящего времени ПМ в области влагометрии нефти остается метод дистилляции (Дина-Старка) по ГОСТ 2477-65. Кроме критерия «дешевизны» мы провели анализ других критериев предпочтения, в частности систематической погрешности. В работе с помощью установки ВНИИМ – ИЭТ-6-09 исследован материальный баланс воды до и после перегонки в аппаратах АКОВ-10 и АКОВ-2 в диапазоне от 0,03 до 1,0 % масс, где, как показано выше, осложнений с неоднородностью пробы нет. Результаты представлены в Таблице 2.

Таблица 2.

Масса воды до дистилляции, мг				Масса воды после дистилляции, мг			
РВ	Нефть	Доб воды*)	Σ_0	Куб	РВ в ловуш	Фаза воды	Σ
Аппарат АКОВ –10; «сухой» РВ (м/д воды 0.018 %); $t_{хол} = 11\text{ }^{\circ}\text{C}$							
16	10	300	326	25	82	190	297
16	14	300	330	31,3	88,8	195	315,1
16	12	300	328	37,6	95,6	210	313,6
16	10	500	526	28,5	160,2	340	528,7
16	10	1000	1026	39,6	124,7	920	1084,3
Аппарат АКОВ –2; «сухой» РВ; $t_{хол} = 11\text{ }^{\circ}\text{C}$							
16	10	300	326	33,2	39,7	270	342,9
16	12	500	528	28,4	42,1	430	500,5
17	12	1000	1029	31,3	45,4	950	1026,7

Продолжение таблицы 2

Аппарат АКОВ –10; «влажный» РВ (м/д воды 0.107 %); $t_{\text{хол}} = 11 \text{ }^\circ\text{C}$							
150	10	0	160	26,0	86,7	60	172,7
150	11	300	461	32,3	79,2	380	491,5
150	11	500	661	38,6	110,2	550	698,8
Аппарат АКОВ –10; «сухой» РВ; $t_{\text{хол}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$							
14	11	300	325	29,2	89,6	225	314,6
14	11	500	525	34,1	90,2	430	554,3
14	11	1000	1025	32,2	58,8	950	1041

*) Добавка 300 мг воды на 100 см^3 нефти соответствует объемной доле воды 0,3 %; 500 мг – 0,5 % и т. д.; результат дистилляции получают, как объем фазы свободной воды в ловушке с точностью до 1/3 цены деления (± 10 мг). Первые три строчки в каждом блоке относятся соответственно к нефти а) экспортной, б) тяжелой и в) парафинистой. Выделены две колонки: масса воды, *введенная* в пробу и *полученная* в ловушке в качестве результата измерения. Показано, что в диапазоне до 0,3 % масс (важный при товарных операциях) на наиболее популярном аппарате АКОВ-10 наблюдается относительное систематическое занижение результата до 30 % отн; в окрестности точки 0,1 % об. оно доходит до 100%, то есть *значительно превышает* пределы погрешности, допустимые для торговых и налоговых операций. На аппарате АКОВ-2 эти отклонения приблизительно в 2,5 раза меньше (пропорционально уменьшению объема растворителя в ловушке). Причиной отклонений является образование влажного слоя растворителя-выносителя над фазой воды в ловушке, «отнимающего» воду пробы. Отклонение зависит от исходной влажности растворителя (для ксилола ограничена 0,05 %, в паспорте других допущенных растворителей не специфицируется). При диапазоне влажности пробы, близком к 0,1 %, колебания влажности растворителя становятся критичными: он может не только «отнять», но и «добавить» воду. При опоре на данный метод коммерческие споры относительно содержания воды и массе нефти нетто на этом участке рабочего диапазона становятся *трудноразрешимыми* (требования стандарта не нарушаются ни одной стороной, а результаты разные). Предложены пути существенного совершенствования метода в указанном поддиапазоне

5.2. Метод К. Фишера (КФ)

На первый взгляд, отечественная аналитика преодолела отрыв от международной введением метода КФ специально для нефти. Это связано с популярностью оригинальных международных стандартов, по которым в

развитых промышленных странах выполняется основной объем измерений. В РФ популярность метода КФ в аналитике нефти стремительно растет и лимитируется отсутствием крупносерийного производства отечественных средств измерения, которые сравнительно недавно появились на российском рынке. В имеется указание на риск МВ в нижней части диапазона (до 0,05 % масс); ярким примером является таблица 3. Классический отечественный стандарт *исключает* анализ «веществ, взаимодействующих с реактивов КФ», при этом *не уточняется*, как определить пригодность пробы к измерениям (взаимодействует она с реактивом или нет?) Пример – таблица 3. Массовое внедрение метода КФ в аналитику нефти блокировано ссылками на несоответствие назначения и области применения для нефти по техническим условиям ТУ. Однако, очевидно обратное: стандарт, практически создан для этого. Недоразумение кроется в неправильной трансляции смысла метода ASTM D4928 в переводной версии ГОСТ. Термин «Crude oil» транслируется, как «сырая нефть», то есть продукт, не соответствующий ТУ, в то время, как по смыслу он передается термином «нефть сырье», то есть полностью соответствует. Это пример ложного критерия предпочтения при выборе ПМ.

Примечание. Обыгрываемый термин «сырая нефть» в российских ТУ не используется; официально принятыми в техническом русском языке являются термины «нефть», «нефть, извлеченная из недр» и «нефть для нефтеперерабатывающих заводов».

Методика исключения систематических составляющих для метода КФ для нефти на установке ВНИИМ – ИЭТ-6-09 основана на методе добавок. В случае КФ можно установить «чистый нуль», удалив *всю влагу* из ячейки с реакционной массой и пробой. Метод включает двукратное введение в ячейку анализатора сначала пробы, а затем (пробы + контрольный образец, содержащий известную массу воды). Задача двухшаговая: а) определяется масса воды Q_a в навеске пробы, для которой ничего не известно о наличии и интенсивности МВ; б) определяется масса воды Q_b в точно такой же навеске пробы + навеска контрольного образца с известной массовой долей воды (для нефти оптимальна добавка дистиллированной воды, для нефтепродуктов добавка СО состава воды в углеводородной матрице или метаноле). Разница между результатами $\Delta = (Q_a - Q_b)$ сравнивается с массой введенной добавки $Q_{доб}$. Корректирующий коэффициент определяется по формуле (1): $k = \Delta / Q_{доб}$.

Значения корректирующего коэффициента k имеет случайное рассеяние, которое устанавливается статистическими методами. В таблице 3 приведены доверительные границы случайной погрешности Δk для $n=2$ и $P=0,95$ в диапазоне влажности от 0,010 до 0,5 % мас. для нефти и масел.

Таблица 3.

Диапазон значений k	Значения $\pm\Delta k$		Заключение о МВ
	Нефть от 0,01 до 0,5 % мас	Масла от 0,0010 до 0,0050 % мас	
Менее 0,7	0,08	0,11	Существенное занижение
Свыше 0,7 до 0,9	0,06	0,08	Умеренное занижение
Св.0,9 до 1,1	0,05	0,08	Отсутствуют
Св.1,1 до 1,3	0,06	0,10	Умеренное завышение
Свыше 1,3	0,08	0,12	Существенное завышение

Наилучшим контрольным образцом для нефти является дистиллированная вода, рекомендуемая нами при поверке анализаторов КФ в ГОСТ 8.624-2013. Очевидна необходимость разработки отечественного стандарта, регламентирующего **процедуру корректировки** лабораторных МИ в области влагометрии, наподобие стандарта-спутника для метода дистилляции ASTM D 5458. Это показано в таблице 4, где представлены результаты корректировки по выборкам проб экспортной нефти, нефти из различных источников и трансформаторных масел в соответствии с международными стандартами.

Таблица 4.

Тип нефти / диапазон k	Свыше 0,7 до 0,9 (умеренное)	Свыше 0,9 до 1,1 (эфф. отс.)	Свыше 1,1 до 1,3 (умеренное)	Свыше 1,3 (сильное)
Экспортная <i>REBCO</i> $0,84 < \rho < 0,87$ г/см ³	-	18	2	-
Из различных источников $0,82 < \rho < 0,91$ г/см ³	-	7	3	1
Трансформаторны е масла свежие в диапазоне до 0,005 % (50 г/т)	1	28	1	-
Трансформаторны е масла эксплуатационные в диапазоне до 0,005 % (50 г/т)	4	6	5	3

Для сравнительно близких по свойствам проб экспортной нефти МВ практически не обнаружены; для более разнообразной выборки проб «из разных источников», отличающихся по составу и свойствам, они *не исключены* (вплоть до существенных). Область риска - диапазон массовой доли воды менее 0,1 %, для которого установление систематических отклонений обязательно (но не производится лабораториями-пользователями из-за отсутствия методики корректировки). Выше границы 0,1 % МВ практически отсутствуют. Попытка разобраться в природе МВ привела к выводу, что предложенные в гипотезы о влиянии сероводорода, меркаптанов и аминов не объясняют полученную картину: в пробах с $k > 1,3$ эти примеси отсутствуют. Химическими агентами влияния являются полярные соединения, содержащиеся в нефти, поэтому в тяжелых фракциях нефти (газойлях) в диапазоне до 0,1 % значение $k > 1,3$ практически всегда.

Иная картина наблюдается в области очень низких содержаний воды в трансформаторных маслах, для которых идут острые дискуссии о применимости метода КФ. Например, крупные отечественные энергетические системы, не входящие в РАО ЕС не признают и не применяют МЭК 60-814 в пользу выбора ПМ с минимальной стоимостью СИ. Данные таблицы 4 показывают, что картина значительно сложнее, чем в нефти: примерно равны доли проб с завышением, занижением и близким к действительному значением показателя. Очевидно, что для данных объектов измерения разработка методики коррекции не имеет альтернативы.

Неоднородность ВНЭ (см. п 1) для метода КФ намного критичнее, чем для метода Дина-Старка вследствие простой статистики: вероятность подобия состава аликвот большого объема (для Дина-Старка 100 см^3) на порядок выше, чем для аликвот КФ ($0,1 \text{ см}^3$). Это влияние носит случайный характер, если не происходит разрушение ВНЭ и оседание капель воды или твердых гидратов. Противоречие между двумя крайними состояниями (неоднородной ВНЭ при умеренном или неоднородным гидратным гелем при интенсивном диспергировании) для КФ проявляется острее и в широком диапазоне влажности. Кроме того техника отбора аликвоты шприцом для КФ блокирует попадание крупных частиц богатых водой гидратов в шприц. Соответственно, неконтролируемое систематическое занижение результатов проявляется в более низком диапазоне влажности. Анализ гелеобразных ВНЭ (фото 1) невозможен.

Контрольные вопросы к разделу 5

1. Используя тексты Государственных стандартов на методики измерения содержания воды в нефти, опишите сущность метода дистилляции (Дина-Старка) и метода К. Фишера.

2. Опишите критичные с точки зрения искажения измерительной информации физико-химические свойства проб.
3. Почему поработавшие (эксплуатационные) трансформаторные масла дают искажение измерительной информации, как в сторону занижения, так и завышения показателя содержания влаги?

6. Систематические погрешности при анализе механических примесей (МП) в нефти

Рассмотрим исключительно интегральные методы измерения массы МП, основанные на сепарации (фильтрование и отмывкой от углеводородной матрицы), оставив за пределами рассмотрения огромный раздел косвенных оценок этих загрязнений (определение «чистоты» жидкостей). В тексте диссертации приведена сводка метрологических характеристик отечественных и зарубежных стандартов: обращает внимание **аномально высокая** относительная случайная погрешность («плохая» прецизионность), на уровне **многих десятков процентов** для повторяемости и сотен % для воспроизводимости. В литературе отсутствует критический анализ этой ситуации. В данной работе показано, что она связана с **противодействием** двух групп систематических МВ, которое принимает видимость случайного рассеяния результатов под воздействием некоего «непонятного» фактора. Можно ли однозначно отнести это рассеяние к случайной составляющей погрешности? Справедливый формальный ответ «Да» не может быть удовлетворительно согласован с особенностями наблюдаемого случайного распределения: внутри множества пользователей имеются **локальные области** (подмножества) с устойчивым системным характером отклонений. Например, по признаку [аппаратура + исполнители] это группы с систематическим занижением или завышением результатов измерений, что говорит о специфических наборах МВ в каждой группе. Нередки случаи (нефть, мазуты, микропримеси в моторных топливах) очевидного нонсенса с точки зрения физического смысла - отрицательных значений результатов: масса фильтра **после** сепарации мехпримесей **ниже**, чем до. В этом случае проблема «маскируется»: лаборатория рапортует «отсутствие МП», хотя на самом деле это признак **неблагополучия** с процедурой измерения. В работе рассмотрены две группы систематических МВ, приводящих к противоположным эффектам: а) неполная отмывка фильтра от связующих компонентов до измерения (систематическое занижение, вплоть до отрицательных значений) и б) неполная отмывка углеводородной матрицы (завышение). Показано, что совместное присутствие этих МВ определяется несовершенством аппаратуры, отсутствием объективных критериев штатного протекания процедуры измерения и привычными навыками исполнителей.

6.1. Неполная отмывка фильтра на стадии подготовки

Неполная отмывка фильтра на стадии подготовки обусловлена, прежде всего, ручным характером этой процедуры, которая не гарантирует количественной очистки фильтра от связующих компонентов. Характерно, что «фирменная» подготовка фильтров производителем на специальной аппаратуре практически исключает получение отрицательных значений результата измерения, но на порядок удорожает расходные материалы. Нами предложена аппаратура для эффективной отмывки фильтров в непрерывном циркулирующем потоке растворителя под небольшим избыточным давлением (рисунок 4а), позволяющим проводить качественную подготовку фильтров силами лаборатории.

6.2. Неполная отмывка осадка в процедуре измерения

Неполная отмывка осадка в процедуре измерения обусловлена нестабильностью температуры растворителя при отмывке отфильтрованного остатка (частицы мехпримесей заключены в «бронированную» капсулу асфальто-смолистых компонентов, разрушение которой идет медленно и при повышенной температуре). Исключением являются стандарты, где отмывка производится при постоянной повышенной температуре. Воронка Бюхнера (фильтрование под небольшим вакуумом) или просто воронка (фильтрование под действием гравитационных сил) не могут дать гарантии полного удаления высокомолекулярной углеводородной матрицы при переменной температуре растворителя и блокаде фильтра глобулами углеводородной матрицы. Полезность СО для коррекции МВ ограничена. Постоянно воспроизводится следующая ситуация: при аттестации аппаратуры для фильтрования СО на базе минерального масла дают заниженные или близкие к действительным значениям результаты, так как МВ, связанные с удалением асфальто-смолистых оболочек устранены при их производстве.

Для устранения МВ в эталонной установке использована аппаратура для фильтрования в контролируемых условиях: горячим растворителем в условиях внешнего термостатирования под небольшим вакуумом (рисунок 4б), резко снижающая риск МВ. На установке осуществляется контроль параметров фильтрования: давления и его скачков, свидетельствующих о перфорации фильтров, термостатирования или контроля температуры фильтрующего элемента, растворителя и фильтрата, а также баланса «вымываемых» с фильтра примесей. Последнее критично при фильтровании авиационных и качественных моторных топлив с очень низким значением массовой доли мехпримесей (не более 1 мг/кг для

авиационных и не более 20 мг/кг для моторных) [наша статья в сборнике]. Совместное применение аппаратуры для подготовки и фильтрования (рисунок 4) позволяет исключить отрицательные значения результата и снизить случайную составляющую погрешности на порядок.



а) б) в)

Рисунок 4. Аппаратура для определения мехпримесей в контролируемых условиях: а) отмывка фильтров в потоке растворителя; б) фильтрование в условиях термостатирования; в) горячее фильтрование при 100 °С.

Контрольные вопросы к разделу 6

1. Почему методики определения механических примесей дают anomalously высокую случайную и систематическую погрешности измерения?
2. Назовите основные источники возникновения погрешности: а) случайной; б) систематической?
3. Каковы пути снижения погрешности измерения показателя?

7. Систематические погрешности стандартных методик измерения содержания солей в нефти

До недавнего времени основной и арбитражной методикой измерений (МИ) хлористых солей в нефти и нефтепродуктах был ГОСТ 21534 – титрование. Согласно постановлению № 728 от 14 сентября 2009 г. кондуктометрический метод анализа содержания хлористых солей в нефти по ASTM D 3230 становится арбитражным для ряда продуктов. ASTM D 3230 включен в технические условия на нефть по ГОСТ Р 51858-2004 в качестве альтернативной методики измерений. Постепенное смещение акцента с титрования на кондуктометрический метод - назревшая необходимость. Это обусловлено простой процедурой и уникальной быстротой измерения кондуктометрическим методом. С повышением статуса методики ASTM D 3230 возрастает актуальность ее методической

поддержки и метрологического обеспечения. В настоящее время эти вопросы решены неудовлетворительно или не решены совсем. В таблице 5 представлен перечень отечественных и зарубежных МВИ по анализу солей.

Таблица 5

№	Номер НТД	Наименование НТД	Сущность	Разрешен в РФ
1	ГОСТ 21534	«Нефть. Методы определения содержания хлористых солей»	Метод А: экстракция солей горячей водой, титрование хлоридов в экстракте. Метод Б: прямое потенциметрическое титрование хлоридов в нефти со смешанным растворителем.	Сертификация нефти по ТУ [3], п 4.4 Измерение массы нетто по [4]п. 5.7.5
2	ASTM D 3230	«Нефть-сырье. Определение солей электрометрическим методом»	Измерение электропроводности раствора нефти в смешанном растворителе. Расчет содержания солей по градуировочному графику.	Сертификация нефти по ТУ [3] Не включен в ГОСТ Р 8.595 [4]
3	IP 265 [5]	Аналогично п 2	Аналогично п 2	Аналогично п. 2
4	ASTM D 6470 [6]	«Стандартный метод определения солей в нефти-сырье (Потенциметрический метод)»	Экстракция солей водой в экстракторе специальной конструкции, потенциметрическое титрование хлоридов в экстракте.	Не отражен в отечественных НТД

ASTM D 3230 имеет уникальную особенность: относительная случайная погрешность (ОСП) измерений и идентичной ей IP265 составляет в условиях повторяемости $r \sim 9-20 \%$, а в условиях воспроизводимости $R \sim 62-160 \%$. Соотношение $R/r \approx 8$ аномально высокое; обычно оно $\leq 2-3$. То есть в лаборатории результат воспроизводится хорошо, а между лабораториями – плохо. Систематическая составляющая погрешности измерения не изучена совсем. Очевидно, что в данном виде измерений действуют мощные мешающие факторы. Ниже изучены вклады этих факторов, определены источники погрешности измерений и способы их уменьшения.

7.1. Первый фактор - отбор и подготовка пробы к анализу.

Локализация солей в -водной фазе эмульсии нефть-вода приводит к неоднородности пробы - существенному источнику погрешности МИ. Процедура межлабораторных испытаний для оценки R и r исключает вклад от потери представительности пробы при ее оборе; но этот мощный фактор действует в реальном анализе. Вклад фактора неоднородности в погрешность на стадии подготовки пробы исключить нельзя. Методы диспергирования¹ описаны в текстах методик измерений ASTM D 3230, ASTM D 6470, ASTM D4006 и стандартизированы в стандарте ASTM D 5854. Здесь имеется существенное отличие отечественной и зарубежной практики: диспергирование пробы тщательным встряхиванием (по ГОСТ 21534 (соли), ГОСТ 2477 (вода) и ГОСТ 6370 (механические примеси)) запрещено в аналогичных зарубежных стандартах. Однако аномальное соотношение R/r не может быть объяснено неоднородностью пробы, так как в случае анализа воды по ASTM D4006 или солей по ASTM D 6470, где фактор неоднородности действует с той же силой, соотношение $R/r \leq 2$. Проблемы единства измерений при анализе солей лежат в другой плоскости. При всей важности этой проблемы она выходит за рамки данной работы.

7.2. Оценка источников погрешности градуировки анализаторов общих солей в нефти

Градуировка проводится по смесям хлористых солей натрия, магния и кальция в массовом соотношении 7:2:1 в смешанном спиртовом растворителе (ССР: н-бутанол – метанол) в широком (0-430 мг/дм³) или более узком диапазонах. В широком диапазоне градуировочная зависимость представляет собой кривую (полином), отклоняющуюся к оси концентраций; в более узких диапазонах она может быть аппроксимирована прямой. На основании опыта градуировки можно отметить следующие проблемы:

7.2.1. Качество реактивов. Методика ASTM D3230 подразумевает использование импортных реактивов соответствующей спецификации. Сравнение спецификаций отечественных и импортных реактивов в целом в целом говорит о возможности замены. В таблице 6 приведены сравнительные характеристики импортных и отечественных реагентов, используемых при градуировке анализаторов солей и процедуре анализа проб.

¹ Зарубежный термин «homogenizing» в данной работе передан более адекватным техническим термином «диспергирование».

Таблица 6 – Сравнительные характеристики реагентов

Наименование	Классификация чистоты	Содержание осн. вещества, %	Содержание воды, % мас
MgCl ₂ *6H ₂ O MERK ГОСТ 4209-77	ISO х.ч.	98-102 > 98,5	- -
MgCl ₂ MERK	Безв. для синтеза	> 98	-
CaCl ₂ *6H ₂ O MERK ТУ6-09-4778-81	Extra pure ч.д.а	98-101 > 97	- -
CaCl ₂ *2H ₂ O MERK ТУ 6-09-5777-83	Для мол. биологии Ч	> 99,5 > 98	- -
CaCl ₂ MERK ТУ 6-09-4711-81	Безв. для осушки Ч	> 95 > 97	- -
NaCl MERK ГОСТ 4233-77	ISO х.ч.	> 99,5 > 98,5	- -
Н-Бутанол MERK ГОСТ 6006-78	ISO ч.д.а	> 99,8 >99,5	< 0,1 < 0,05
Метанол MERK	GR Dried	> 99,5	< 0,005
Метанол MERK ГОСТ 6995-77	ISO х.ч.	> 99,8 > 99,5	< 0,05 < 0,05

Серьезную проблему представляет соответствие отечественного реактива паспорту. В особенности это касается отечественного препарата MgCl₂*6H₂O по ГОСТ 4209-77, в отдельных фасовках которого число молекул воды $n > 6$. Сушка препарата вызывает искажение стехиометрии. Уже при $n = 6,5$ вклад в относительную погрешность (ОП) градуировки составит 4,4 % отн. Нередки случаи, когда $n \sim 7-8$ и ОП значительно выше. МИ рассчитана на метанол и н-бутанол с содержанием воды не более 0.05%; нередки фасовки н-бутанола по ГОСТ 6006-78 с содержанием воды до 0,2%. При градуировке мы осуществляем входной контроль всех реактивов на содержание основного вещества и контроль воды во всех растворителях по К. Фишеру. Отбраковка негодных партий реактивов обязательна; в противном случае ОП градуировки увеличит значение R.

7.2.2. Температурный режим градуировки. В МИ нормирована разница температур при градуировке и измерении: $\Delta t \leq 3^\circ\text{C}$. Поскольку без термостатирования трудно обеспечить постоянную температуру градуировки и измерения, необходимо как-то компенсировать этот фактор. По нашим оценкам ОП при измерении градуировочных значений ЭП при $\Delta t = 3^\circ\text{C}$, составляет $\sim 4\%$. Температурные допуски при градуировке должны быть более жесткими, чем в МИ, не более $\pm 1^\circ\text{C}$. Для компенсации температурного эффекта возможны различные технические решения: использование термостатированной ячейки или построение семейства градуировочных кривых при различных температурах с дробностью 5-6 $^\circ\text{C}$. Это позволяет внести корректировки на текущую температуру измеряемого раствора, не выходя за установленные допуски.

7.2.3. Уровень заполнения ячейки. Все типы кондуктометров чувствительны к этому параметру, поэтому производители регламентируют размер измерительной ячейки. В комплект анализатора входит стеклянный стакан. При градуировке недопустимы колебания уровня более 1мм для различных градуировочных растворов. Количественно этот эффект рассмотрен ниже.

7.2.4. Оценка суммарной погрешности градуировки. В целом суммарная ОП градуировки при условии обеспечения требуемого качества реактивов, соблюдения температурного режима в пределах $\pm 1^\circ\text{C}$ и уровня раствора в пределах 1 мм не превышает 5% отн, в то время как без соблюдения этих условий может превысить 10 % отн. Разброс градуировочных характеристик из-за несоблюдения указанных параметров в разных лабораториях - один из факторов высоких значений R. Очевидно, что качественная градуировка требует специально обустроенного рабочего места и дополнительного оборудования, что не всегда доступно пользователю. В этих условиях решением проблемы является градуировка в специализированных центрах, например ГЦИ СИ ВНИИМ им. Д.И.Менделеева (Санкт-Петербург). Часть проблем можно решить организацией централизованного производства градуировочных растворов.

7.3. Источники погрешности при анализе общих солей в нефти

Факторы температуры, примесей воды и уровня раствора в ячейке действуют при анализе проб нефти. Чем ближе эти параметры к условиям градуировки, тем меньше влияние. Однако, это не всегда возможно, в особенности в отношении воды, поступающей в раствор из пробы нефти. Ниже дана общая количественная оценка этих факторов или отдельно для каждого типа средств измерения (СИ). Среди всех исследованных нами СИ нет «плохих» приборов; проблемы анализа коренятся в качестве градуировки, исполнения, интенсивности влияний, качестве пуско-наладочных работ. Рабочее место поверителя приведено на Фото ниже.



Рисунок 5. Рабочее место поверителя анализаторов общих солей в нефти.

7.3.1. Температура измеряемого раствора. В эксперименте воспроизводилась ситуация, различия температур Δt градуировки и измерения. Диапазон температур – от 15 до 30 °С для проб, содержащих до 190 мг/дм³ солей. Количественно влияние характеризовали в условных единицах: изменению найденного содержания солей на градус температуры ($\Delta C/\Delta t$) при фиксированной температуре градуировки $20,5 \pm 0.1$ °С.

7.3.2. Температурный эффект для анализаторов фирмы Analis (Бельгия), модель P-287 и NSB 10. В данных СИ применяется традиционная аналитическая технология – измерение тока при заданном уровне напряжения на электродах с ручным построением градуировочной зависимости. Температурная компенсация в анализаторе не предусмотрена. Графики отражают картину, соответствующую теоретической модели ЭП; среднее значение $\Delta C/\Delta t = 0.76 \pm 0.07$ мг/дм³ на один °С. Критично ли это для достоверности измерений? Поскольку изменения температуры в условиях воспроизводимости носят случайных характер, допустимо сопоставление расчетных величин отклонения со значениями r и R . При $\Delta t = 3$ °С температурный эффект превышает норматив для r только в окрестности точки 10 мг/дм³, для остального

диапазона соответствует τ или значительно меньше. При нарушении температурных ограничений, например $\Delta t = 6 \text{ }^\circ\text{C}$, превышение норматива погрешности наблюдается уже в области до 40 мг/дм^3 . Поэтому при градуировке таких анализаторов мы строим ряд градуировок через каждые $3 \text{ }^\circ\text{C}$.

7.3.3. Температурный эффект для анализаторов фирмы Labcomp (Германия) модель SCTO 2100. Это первый специализированный автоматический анализатор солей с температурной компенсацией. Он имеет несколько каналов измерения: ЭП, температуры, pH, потенциала электродов. Температурная компенсация при градуировке и измерении осуществляется путем приведения текущего значения ЭП к стандартной температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ на основании математической модели. Проверка показывает, что задача успешно решается в пределах $5 \text{ }^\circ\text{C}$. При $\Delta t \geq 5 \text{ }^\circ\text{C}$ эффективность модели уменьшается из-за нелинейной динамики холостой пробы; температурная зависимость приобретает нелинейный характер. В целом СИ представляет работоспособный автоматический анализатор, однако, смягчать требования МИ по стабильности температуры при его использовании нецелесообразно.

7.3.4. Температурный эффект для анализаторов фирмы SETA (Великобритания). Модель 99700-3 является новой разработкой фирмы и представляет собой узкоспециализированный автоматический анализатор солей в нефти. Имеет два датчика: электродную пару в соответствии с требованиями ASTM D3230 и температурный датчик (по выбору можно присоединить дополнительный датчик pH). Аналогично SCTO 2100 измерение производится при автоматической подстройке величины, а схема температурной компенсации упрощена: функция температурной зависимости электропроводности среды может быть введена в программу вычислений. В случае температурной компенсации значение $\Delta C/\Delta t$ снижается на порядок при колебаниях температуры $\pm 6 \text{ }^\circ\text{C}$.

7.3.5. Температурный эффект для анализаторов фирмы Koehler. Этот анализатор является усовершенствованным аналогом анализатора SCTO 2100. Температурная компенсация осуществляется путем приведения текущего значения ЭП к стандартной температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ на основании математической модели. Опыт показывает, что она успешно работает в диапазоне температур $\pm 6 \text{ }^\circ\text{C}$.

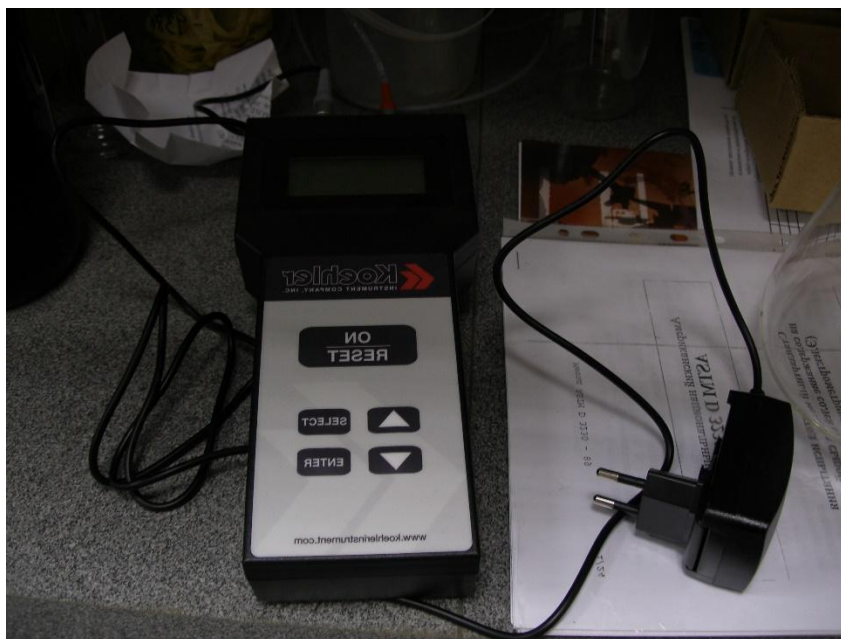


Рисунок 6. Общий вид анализатора общих солей в нефти фирмы KOEHLER (США).

7.4. Зависимость результатов измерения от содержания воды в анализируемой пробе

Зависимость результатов измерений от количества воды в измеряемом растворе (в пересчете на нефть от 0 до 40 % воды) имеет. За нулевой уровень принят спиртовой растворитель. Наблюдается сильный эффект добавленной воды: электропроводность раствора растет, что приводит к кажущемуся увеличению результата измерения. Начиная с некоторых критических значений, наблюдается полная потеря чувствительности. Такой ход кривых закономерен с точки зрения теории сольватации ионов в неводных средах. В области малых содержаний воды в полярных органических растворителях, соль МА представляет смесь «тесных» $[M^+ \dots A^-]_{solv}$ или «сольваторазделенных» $[M^+ \dots OH-N \dots A^-]_{solv}$ ионных пар (ИП), находящихся в равновесии; ЭП обеспечивают, главным образом, последние. С увеличением содержания воды тесные ИП исчезают, а сольваторазделенные ИП диссоциируют на ионы. Суммарная ЭП растет и стабилизируется на уровне, характерном для полного сдвига равновесия в сторону ионов. На практике этот эффект приводит к искажению результатов измерения в зависимости от содержания воды в пробе, так как при построении градуировочного графика действует только вода, содержащаяся в спиртовом растворителе. Эффект влияния воды оценен количественно, как градиент $Grad_{H_2O} = \{(\Delta C_{соли} / \Delta C_{доб. воды}) / \Delta t\}$, соответствующий кажущемуся увеличению результата, на 1 % воды в нефти. Относительное значение $\{Grad_{H_2O} / C_{соли}\} \cdot 100 \%$ составляет $2,1 \pm 0,3 \%$ для диапазона $10-90 \text{ мг/дм}^3$ и $\approx 2,7 \pm 0,4 \%$ в верхнем диапазоне

содержания солей на 1% воды в нефти. Эффект необходимо учитывать при проведении точных измерений, вводя коррекцию результата на содержание воды в нефти. Способы учета различны для низких и высоких содержаний солей в нефти. Для подготовленной нефти 1-3 групп в диапазоне до 1% масс воды и до 100 мг/дм³ солей эффектом можно пренебречь. В диапазоне более 100 мг/дм³ вклад эффекта в погрешность измерения возрастает, так как синхронно растет содержание воды в пробе. При значении показателя более 100 мг/дм³ и содержании воды более 1% масс нефть не может считаться кондиционной и стоит вопрос о введении коррекции результатов. Это возможно в виде коэффициента в диапазоне 1-5 масс. % воды. Свыше 10 масс. % происходит потеря чувствительности метода. Измерение в богатых водой пробах нефти, извлеченной из недр, требует изменений в процедуре анализа: раздельного измерения солей в фазе нефти по МИ и в водной фазе по другим МИ или других приемов.

7.5. Зависимость результатов измерения от уровня жидкости в измерительной ячейке

Для кондуктометрических анализаторов уровень жидкости в ячейке при измерении является критическим параметром. Достаточно просто использовать для измерения другой стакан, чтобы получить неправильный результат измерений. Определенный стеклянный стакан (измерительная ячейка) входит в комплект любого анализатора. Но, к сожалению, этого не достаточно. По МИ ASTM D3230 готовят 100 мл раствора как для калибровки, так и для измерения, а рекомендованному производителем уровню заполнения ячейки обычно соответствует 90 мл раствора. С целью компенсации влияния производители анализаторов регламентируют оптимальный уровень жидкости в измерительной ячейке как высоту жидкости над верхом измерительных электродов; следует придерживаться такого же уровня жидкости по высоте электродов, как при градуировке с погрешностью ± 1 мм. Относительная погрешность, вносимая этим фактором, $\{(\Delta C_{\text{соли}}/\Delta h):C_{\text{соли}}\} \cdot 100$ составляет 2 ± 0.3 % на 1 мм отклонения от уровня при градуировке.

7.6. Прочие факторы влияния

Наиболее существенным является присутствие в градуировочном или рабочем растворах пузырьков газа. Они образуются при смешивании компонентов, в особенности, если они имеют существенно разную температуру (теплый и холодный). В последнем случае образуется взвесь микроскопических пузырьков, устойчивая более 5 минут, отведенных на стабилизацию раствора; создаются максимальные помехи. Пузырьки

снижают плотность тока между электродами и приводят к нестабильности показаний анализатора.

7.7. Пути снижения погрешности измерений

При одновременном действии нескольких факторов плохое согласование результатов между лабораториями весьма вероятно. В связи со значительными успехами технологии подготовки нефти акцент измерений, особенно при экспорте, смещается в область низких содержаний солей 0 – 30 мг/дм³, где относительное значение R более 100 %. Технические мероприятия для снижения риска разногласий включают: градуировку СИ в специализированном центре; контроль качества реактивов использование сертифицированного градуировочного раствора при градуировке своими силами; обеспечение температуры градуировки при измерениях; термостатирование растворов; отслеживание динамики холостой пробы.

Контрольные вопросы к разделу 7

1. Какова разница между показателем содержания «общих» и «хлористых» солей в нефти?
2. Перечислите основные источники систематической и случайно погрешности при измерении содержания общих солей в нефти?
3. Какой тип анализатора Вы бы выбрали для своей лаборатории на основе имеющейся в разделе информации?
4. Какие конструкционные и методические улучшения Вы можете предложить для снижения погрешности измерения?

8. Анализ сероводорода (СВ) и меркаптанов (МК) в нефти и нефтепродуктах (нефтяных матрицах)

Это один из самых противоречивых разделов аналитической химии нефти и нефтепродуктов, главная проблема которого - *нечеткое определение объекта измерения* в условиях его полиформизма и лабильности. Ситуация осложняется отсутствием СО состава СВ и МК в нефтяной матрице вследствие нестабильности этих компонентов; основные СО СВ и МК – газовые смеси, для которых указанные источники искажения измерительной информации старательно устранены. Для установления источников искажения измерительной информации в состав установки были введены следующие блоки: а) аппаратура для реализации стандартов [IP399, IP570]; б) анализатор СВ в мазутах по; в) потенциометрический титратор АТ-500 (фирма «Kioto Electronics Inc», Япония) с комплектом электродов [Ag\Ag₂S]/ рН для титрования СВ и МК и комбинированным стеклянным электродом для определения кислотных

свойств мазутов; г) оригинальная установка собственной конструкции (фото б).



а)



б)

Рисунок 6а. Аппаратура для отдува СВ из пробы газом-носителем при повышенных температурах (слева); анализатор АГЖЦ (справа) по методу свинцово-ацетатной ленты; реакционная ячейка (вставлена в термоблок) и потокораспределительная система. 6б – рабочий момент испытаний.



Рисунок 7. Установка для измерения содержания сероводорода в мазутах.

8.1. Химические превращения СВ и МК в нефтяной матрице в связи с проблемой искажения результатов измерения.

Зарубежные стандартные МИ построены на минимизации времени контакта пробы с кислородом, хотя доказана возможность отдува СВ и МК током воздуха при нормальных условиях без риска окисления. Опасен не молекулярный кислород O_2 , а продукты его превращения в нефтяной матрице - органические перекиси при совместном присутствии с комплексами тяжелых металлов (ванадия, никеля, хрома, железа), играющих роль катализаторов. В тексте диссертации приведены зависимости содержания СВ в лабораторных пробах нефти и мазутов от

времени хранения. Это не гладкие функции, имеющие пороговый характер: период ингибирования (для нефти от 2 до 16 часов, для мазутов от 2 до 10 суток) сменяется резким падением содержания или полным исчезновением аналита. Такие закономерности характерны для сложных химических превращений с накоплением перекисных агентов (скорость-лимитирующая стадия), изучение которых не входило в задачу работы. Известны также другие механизмы необратимых превращений СВ. В этих условиях хранение «арбитражных» проб на период товарного цикла для данной партии оказывается нереальным, установление задним числом «правых» и «виноватых» лабораторий невозможным, а предвидение возможных искажений измерительной информации совершенно необходимым.

Эти искажения для СВ и МК имеет вторую фундаментальную причину: обратимые реакции по кислотно-основному типу (1-2) с образованием недиссоциированных ионных пар, растворимых в неполярной нефтяной матрице: $H_2S + V_i \rightarrow [V_iH^+ \dots HS^-]$ (1) или $RSH + V_i \rightarrow [V_iH^+ \dots RS^-]$ (2), где V_i – природные органические основания. Они содержатся в нефтяной матрице, придавая ей щелочные свойства (кислый или основной характер матрицы устанавливается методом потенциометрического титрования) или вносятся в нее искусственно для «подавления» СВ и МК. В уравнениях (1-2) фигурируют «свободные» и «связанные» в ионы формы СВ и МК. На фото 7 приведены кривые титрования СВ и МК в нефти с тремя точками эквивалентности, две из которых исчезают при отмывке пробы раствором ацетата цинка (удаление всех форм СВ). В технологиях, сопряженных с высокими содержаниями СВ и МК, получают пробы с еще более выраженным полиморфизмом: кривые титрования содержат четыре-пять точек эквивалентности.

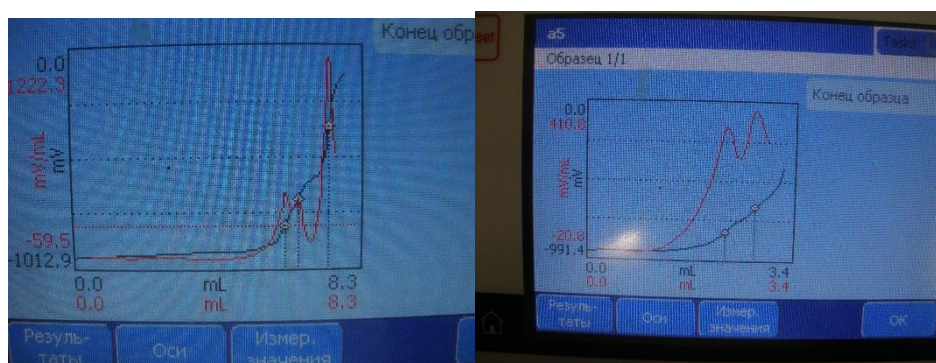


Рисунок 7. Кривые титрования смеси СВ и МК в присутствии (слева) и в отсутствии (справа) связанных форм СВ.

Равновесие в реакциях (1) и (2) зависит от температуры пробы (T_i), кислотности (основности) среды (K), ее полярности (ϵ) и силы органических оснований V_i . В конкретной пробе при заданных T, K, ϵ и V_i могут присутствовать или отсутствовать «связанные» СВ и МК.

Разработчики СИ или МИ фиксируют равновесие [(1)] путем стабилизации температуры и полярности среды: все без исключения стандартные МИ определения СВ в тяжелых нефтяных остатках привязаны к температуре 60 °С. На первый взгляд отдув «свободного» СВ из пробы должен смещать равновесия (1) и (2) влево до момента количественного выхода «свободного» СВ в газ-носитель. Такой механизм реализуется для слабых B_i (слабых ионных пар $[B_iH^+ \dots HS^-]$). Кинетика выхода свободного СВ в газ-носитель – длительный процесс (от 15 до 30 минут). Но количественного перехода “связанного” СВ в “свободный” не происходит, для сильных органических оснований $*B_i$ равновесие (1) количественно смещено в сторону «связанных» ионных форм; их образование лимитируется только наличием $*B_i$ в нефтяной матрице. По аналогии: невозможно за конечное время перевести ионные формы $[Na_2S]$ в газообразный H_2S , пропуская газ-носитель через его раствор. Переход «связанного» в прочные ионный пары СВ в «свободную» форму происходит при повышении температуры или под действием достаточно сильной органической кислоты НА, эффективно конкурирующей с СВ за молекулу органического основания: $НА + [*B_iH^+ \dots HS^-] \rightarrow [*BH]^+ + H_2S \uparrow$ (3). В тексте диссертации приведена зависимость результата измерения по [IP399] [IP570] на аппаратуре, изображенной на рисунке 6 от температуры пробы: при ее повышении выход свободного СВ увеличивается, что закономерно с точки зрения смещения равновесия реакции (1). В некоторых пробах мазута, не показывающего присутствия свободного СВ по стандартам, добавка уксусной, пропионовой или масляной кислоты дает сильный аналитический сигнал СВ (см там же), что говорит о присутствии прочно «связанного» СВ, не проявляющего себя в аналитических реакциях. Таким образом, в нефтяной аналитике СВ необходимо **четко различать «свободный», «связанный» и «общий» (total) = [«Свободный» + «связанный» СВ]** и отдавать отчет в том, что полученные выходные сигналы соответствуют только «свободному» СВ. Это **не означает**, что «связанный» СВ остается инертной аналитической формой и не может выступать в качестве систематического МВ. Для примера рассмотрим следующий парадокс, встречающийся в транспортной логистике: смешение партий мазута, содержащего кислые (МИ показывает отсутствие СВ) и щелочные компоненты (МИ также показывает отсутствие, так как весь СВ находится в «связанной» форме) приводит к высвобождению СВ по реакции (3). Эффект является неожиданным: в исходных пробах СВ отсутствует, а в смеси он появляется **как бы ниоткуда**. Такие случаи могут вызвать технологические и экологические инциденты, не предсказуемые аналитикой.

Рассмотренные систематические эффекты портят закономерную картину измерений СВ и МК и приводят к трем наблюдаемым на практике проблемам: а) систематическая разница результатов по стандартам,

наблюдающаяся «как правило», а не «как исключение»; б) нелогичность результатов измерения в смешанных пробах кислых и щелочных мазутов; в) наличие «связанной» формы СВ, потенциально готовой превратиться в «свободную» при нарушении температурного режима анализа. Необходимость внести ясность в измеряемые показатели, четко определив, *к какой из форм или их сумме относится получаемая измерительная информация*, и какая необходима для обеспечения экологической и технологической безопасности.

9. ГСО, как средство метрологического обеспечения измерений

9.1. Эффективность ГСО, как средства метрологического обеспечения измерений

Нет сомнений в том, что СО являются эффективным средством контроля точности измерений и составляют основу метрологического обеспечения. В РФ, как и во всем остальном мире, производство и применение СО расширяется, ассортимент углубляется. Это бурное развитие не могло не привести к появлению, накоплению и обострению ряда проблем, как в производстве, так и в применении СО, среди которых преимущества и недостатки стандартных образцов на «естественной основе» (СОЕ) и на «искусственной основе» (СОИ). В качестве естественной основы выступает стабилизированная нефть (за рубежом применяются заданные типы моторного топлива), «искусственная» основа СО - масла и индивидуальные углеводороды. При проведении аккредитации лабораторий участились случаи предпочтения СОЕ перед СОИ при слабой мотивации такого предпочтения. Даже на уровне терминологии возникает семантический эффект дискриминации: СОЕ, как нечто близкое к реальности, противопоставляется СОИ, как некой идеальной системе. Внимательный анализ ситуации и мирового опыта применения СО показывает противоположное. Эти критерии предпочтения отнюдь не очевидны и спорны. Некритичное применение СОЕ чревато трещиной между отечественной и международной метрологической наукой, которая угрожает превратиться в серьезные разногласия в оценке качества продукции и спровоцировать искусственные торговые барьеры. В соответствии с международной практикой ГОСТ 8.315 (Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов) не предусматривает какой-либо классификации или различий СО по признаку природы основы и не ограничивает применение СО какого-либо типа; последнее определяется его назначением, указанным в его паспорте. Указанное разногласие глубже, чем вопрос технологии производства, процедуры аттестации или метрологического обеспечения измерений. Оно коренится в господствующих парадигмах отечественной и мировой нефтяной

аналитики: в вопросе об отношении к истинному (действительному) значению показателя. Для ряда показателей свойств, жестко привязанных к заданной конструкции аппаратуры и процедуры измерения (4 типа показателя «температура вспышки», фракционный состав и другие подобные им) противопоставление СОЕ и СОИ не имеет смысла, а межлабораторные процедуры аттестации не имеют иной альтернативы, как принять математическое ожидание средних результатов измерений многих лабораторий в качестве «опорного» значения. Здесь справедливо господствует правило: «Правильно так, как у большинства». Однако, для показателей состава, (например, массовая доля серы и воды), единицы которых прямо прослеживаются к первичному эталону массы и основаны на фундаменте атомной теории, такое положение не применимо, так как можно объективно сформулировать категорию «истинного» (или его приближение – «действительного» значения показателя). Установление значения показателя «большинством голосов» здесь малопродуктивно. Разные значения массовой доли воды «по Дину-Старку», «по К. Фишеру», «по СВЧ-мониторам», «по данным диэлькометрии» и симметричное положение в отношении серы вносят хаос в торговые и налоговые операции, служат источником материальных дисбалансов.

9.2. Проблемы применения ГСО при метрологическом обеспечении

Однако, таково реальное положение вещей: регулярные и дорогостоящие программы комитета D2 ASTM, Европейского Комитета по стандартизации (CEN) по сличению результатов измерений проб нефти и нефтепродуктов с вовлечением сотен лабораторий, выявляют существенные различия в оценке значения показателей, полученными разными стандартными методами (СМИ). Эти программы направлены на выявление проблемных диапазонов и отбор наиболее точных СМИ. В РФ эта работа запаздывает, несмотря на массовое принятие международных стандартных методик в качестве национальных Российских стандартов. В настоящее время в отечественной практике по каждому показателю имеются альтернативные СМИ. По мнению авторов, для воды и серы «методики испытаний относят к эмпирическим, т. е. к таким, результаты измерений которых получают в условных единицах применительно к используемому объекту и конкретному методу». Такая позиция становится понятной, учитывая громадные материальные и финансовые ресурсы, затрачиваемые мировым метрологическим сообществом и лабораториями на указанные выше программы и менеджмент качества измерений (система QA/QC). В условиях ограниченных материальных ресурсов кажется заманчивым альтернативный путь: в случае неизбежных разногласий объявить одну методику **предпочтительной** (часто

употребляют не подходящий для данного случая термин «арбитражная СМИ»). Международная аналитическая практика исключает такой путь, так как задача выбора на **как средство метрологического обеспечения измерений** предпочтения и полезности могут быть очень далеки от объективных. Здесь таится источник потенциальных торговых барьеров для отечественной продукции, так как не все зарубежные партнеры согласны с выбором «метода-монополиста на истину». Его «назначение» в создавшихся условиях вынужденная и временная мера, дающая возможность регулировать производственные, торговые и налоговые отношения, мирясь на некотором этапе с неизбежными потерями из-за неточности оценки массы и качества нефти и нефтепродуктов. Это никак не магистральный путь развития отечественной метрологии, учитывая, что международная практика подталкивает лаборатории к определению «истинного» (действительного) значения показателя через систему менеджмента качества (QA/QC) и разработки СО нового поколения.

9.3. Монополизм одной стандартной методики, как временное решение проблемы

«Назначение» предпочтительной СМИ существенно упрощает и удешевляет метрологическое обеспечение. Например, СО, разрабатываемые NIST (США) обязательно включают коррекцию результатов лабораторий и оценку истинного (действительного) значения как воды, так и серы. Это требует дополнительных операций и сложных, дорогостоящих установок высшей точности; соответственно цена таких СО очень высока или дотируется правительством. То есть рассчитана на весьма ограниченный спрос в отличие от «дешевых» образцов сравнения, полученных путем межлабораторной аттестации по методу-монополисту без коррекции, после статистической обработки исходных, нескорректированных результатов измерений. Возникает замкнутый круг: с помощью таких СО невозможно «соскочить» с иглы метода-монополиста, а метод-монополист не требует разработки нового поколения СО. Ниже примере СО массовой доли серы и воды в нефти и нефтепродуктах мы попытаемся проанализировать проблемы применения различных отечественных СО и обсудим пути разработки СО нового поколения.

В значительной мере проблемы установления истинного значения путем коррекции результатов измерений в международной аналитической практике возложены на менеджмент качества каждой лаборатории (системы QA/QC). Эта сложная практика рекомендована также для отечественных лабораторий. Первым и основным пунктом МИ 2335-2010 является установление и устранение (!) систематических составляющих погрешности методом добавок или разбавлений. Понятно, почему

невозможно решить этот вопрос с помощью СО, аттестованных путем межлабораторной аттестации: это индивидуальный набор мешающих влияний, присущий каждой методике или каждому типу пробы. Какую информацию несет СО (некая «нефть» или «нефтепродукт», произвольно выбранные в качестве «эталонных»), если лаборатория-пользователь работает совершенно с другим типом нефти/нефтепродукта?!

При установлении инструментальных составляющих погрешности СОЕ на «естественной основе», аттестованные по результатам межлабораторных испытаний без коррекции на мешающие влияния практически бесполезны. Разброс результатов измерений во многом связан с химической природой градуировочных образцов. Здесь следует обратить внимание на СО, аттестованные по процедуре приготовления.

10. Выводы

Оригинальные материалы, приведенные в данном методическом пособии выявляют серьезные проблемы метрологического обеспечения измерений в части оценки систематической погрешности, которая особенно опасна при коммерческом учете количества и качества нефти и нефтепродуктов из-за тенденции к накоплению. Решение этой проблеме во внедрении неформального менеджмента качества измерений:

- наличие соответствующих пособий по выявление этих погрешностей;
- повышение квалификации персонала лаборатории, во что упирается широкое внедрение менеджмента качества измерений;
- повышение общей культуры измерений, на что направлены основные усилия и финансовые ресурсы служб качества нефтяных компаний.

Список использованных источников

1. А.Б.Копыльцова, Б.П.Тарасов «Анализ воды в нефти, нефтепродуктах и продуктах химического синтеза. Критический обзор состояния измерений», стр. 185-211 в книге «Актуальные задачи нефтехимии и нефтепереработки», изд. Професионал, СПб, 2010 г. 279 с.
2. А.Б.Копыльцова, С.Д.Саратова, Б.П.Тарасов «Проблемы внедрения новых методик анализа низких содержания серы в сырье и продуктах нефтепереработки» // Современные проблемы нефтеоргсинтеза и нефтепереработки. – СПб: Професионал. -2009. – с. 366-379.
3. А.Б.Копыльцова, С.Д.Саратова, Б.П.Тарасов «Анализ низких массовых концентраций хлора в нефти и нефтепродуктах. Обзор методического и метрологического обеспечения», стр. 379-388 в книге «Современные проблемы нефтеоргсинтеза и нефтепереработки», изд. Професионал, СПб, 2009 г. 449 с.
4. А.Б.Копыльцова, Б.П.Тарасов, Сборник «Метрология физико-химических измерений», СПб, 2011, Гл 2 «Состояние и развитие эталонной базы для метрологического обеспечения контроля качества нефти и нефтепродуктов в России», стр 127 — 138.
5. А.Б.Копыльцова, «Проблемы метрологического обеспечения (МО)
6. при измерении качества и количества нефти и нефтепродуктов», тезисы доклада II Всероссийской метрологической конференции», сентябрь 2011 г., СПб.
7. А.Б.Копыльцова, «Роль метрологии в снижении потерь нефти и нефтепродуктов», тезисы доклада II Всероссийской метрологической конференции», сентябрь 2011 г., СПб.
8. А.Б.Копыльцова, Б.П.Тарасов, «Контроль погрешности измерений состава неоднородных систем нефть-вода, нефтепродукт-вода: проблемы и решения», Измерительная техника, 2012
9. А.Б.Копыльцова, Б.П.Тарасов, «Особенности метрологического обеспечения измерений содержания хлористых солей, сероводорода, меркаптанов, и серы в нефти и нефтепродуктах», ж. Измерительная техника, 2012.
10. B.P.Trasov, A.V. Kopiltsova, N.G. Domostroyeva, A.A. Simanavichus “Chalengers for tank monitoring of submersible density/temperature meters”, Petro Industry News 2003, volume 4, issue 2, pages 30 – 31.
11. А.Б.Копыльцова, Б.П.Тарасов «Анализ воды в нефти, нефтепродуктах и продуктах химического синтеза. Критический обзор состояния измерений», стр. 185-211 в книге «Актуальные задачи нефтехимии и нефтепереработки», изд. Професионал, СПб, 2010 г. 279 с.ISBN 978-5-91259-059-7;
12. А.Б.Копыльцова, С.Д.Саратова, Б.П.Тарасов «Проблемы внедрения новых методик анализа низких содержания серы в сырье и продуктах

нефтепереработки», стр. 366-379 в книге «Современные проблемы нефтеоргсинтеза и нефтепереработки», изд. Професионал, СПб, 2009 г. 449 с. ISBN 978-5-91259-036-8;

13. А.Б.Копыльцова, С.Д.Саратова, Б.П.Тарасов «Анализ низких массовых концентраций хлора в нефти и нефтепродуктах. Обзор методического и метрологического обеспечения», стр. 379-388 в книге «Современные проблемы нефтеоргсинтеза и нефтепереработки», изд. Професионал, СПб, 2009 г. 449 с. ISBN 978-5-91259-036-8,

14. Домостроева Н.Г., Булатов А.В., Аверяскина Е.О., Копыльцова А.Б., Лернер Е.С. «Государственный стандартный образец для метрологического обеспечения методик выполнения измерений содержания воды в органических жидкостях по Карлу Фишеру», ж. Стандартные образцы, №4, 2008, стр. 12-18;

15. Копыльцова А.Б., Тарасов Б.П., «Состояние и развитие эталонной базы для метрологического обеспечения контроля качества нефти и нефтепродуктов в России», монография «Метрология физико-химических измерений», коллектив авторов / под редакцией Л.А. Конопелько, М.С. Рожнова, - СПб, 2011 — 580 стр, стр 139 — 178;

16. А.Б. Копыльцова, Б.П. Тарасов, «Роль метрологии в снижении потерь нефти и нефтепродуктов», Тезисы Первой Всероссийской конференции «Метрология и стандартизация нефтегазовой отрасли 2011» 20-23 сентября 2011;

17. А.Б. Копыльцова, «Проблемы метрологического обеспечения при измерении количества и качества нефтепродуктов», Тезисы Первой Всероссийской конференции «Метрология и стандартизация нефтегазовой отрасли 2011» 20-23 сентября 2011; Доклад

18. Копыльцова А.Б. «XLI научная и учебно-методическая конференция НИУ ИТМО» «Стыров М.С. (студент), Ленский В.Е. (студент), Копыльцова А.Б. (ВНИИМ). Определение сероводорода в нефти и нефтепродуктах» Тезисы конференции ИТМО февраль 2012 г. Доклад

19. Копыльцова А.Б. «Определение сероводорода и меркаптанов в нефти, моторных топливах и мазутах в условиях промышленного применения агентов-подавителей: обзор проблем в методической и метрологической областях», Тезисы Второй Всероссийской конференции «Метрология и стандартизация нефтегазовой отрасли 2011» 20-23 сентября 2012; Доклад

20. Копыльцова А.Б. Тарасов Б.П. "Метрологическое обеспечение единства измерений содержания воды в нефти в лаборатории и потоке: достижения, проблемы, противоречия.", Тезисы Второй Всероссийской конференции «Метрология и стандартизация нефтегазовой отрасли 2011» 20-23 сентября 2012;

21. Копыльцова А.Б., Конопелько А.Л. «XLII научная и учебно-методическая конференция НИУ ИТМО» «Копыльцова А.Б., Конопелько

А.Л. (магистрант) Особенности метрологического обеспечения нефтегазового комплекса» Тезисы конференции ИТМО январь-февраль 2013 г. Доклад

22. Копыльцова А.Б., Тарасов Б.П., Глазачева Е.Н., Якименко А.Б. «Обеспечение единства измерений нефти и нефтепродуктов (анализ содержания сероводорода и меркаптанов), ж. Методы определения соответствия, №2, 2013., 12-17.

23. Копыльцова А.Б. Обеспечение единства измерений нефти и нефтепродуктов (анализ содержания хлористых солей), ж. Методы определения соответствия, №2, 2013., 12-17, стр. 18-23.

24. А.Б. Копыльцова, Б.П. Тарасов, О.В. Клим, Современная практика и проблемы применения промышленных и лабораторных спектрофотометрических анализаторов физико-химических свойств нефти, ж. Измерительная техника, №3, 2013, стр 51-55.

25. Б.П. Тарасов, А.Б. Копыльцова, Е.Н. Глазачева, Обеспечение точности определения содержания воды при помощи лабораторных и поточных влагомеров нефти: состояние вопроса, проблемы, достижения, ж. Измерительная техника, №3, 2013, стр 66-69.

26. Семинар «Особенности анализа нефтепродуктов» в рамках 11-й международной выставки «Аналитика Экспо-2013», орг. НП «Росхимреактив и Научный совет РАН по аналитической химии.

27. А.Б. Копыльцова, Б.П. Тарасов. «Косвенный статический метод оценки массы: путь в никуда или спасательный круг?» ж. Методы оценки соответствия, 3:, 2013, стр 12-17.

28. А.Б. Копыльцова, Б.П. Тарасов. Влагометрия нефти и нефтепродуктов: пути оценки точности измерений // ж. Измерительная техника, 2014, №5. А.Б. Копыльцова, Б.П. Тарасов. Влагометрия нефти и нефтепродуктов: пути оценки точности измерений // ж. Измерительная техника, 2014, №5.

29. А.Б. Копыльцова, Б.П. Тарасов, Д.Н. Шмаков, «Влагометрия нефти. Часть 1. Метод дистилляции: знакомый и незнакомый», ж. Контроль качества продукции, 2014, №6, стр 47-55.

30. А.Б. Копыльцова, Б.П. Тарасов, П.В. Прудей, «Влагометрия нефти и нефтепродуктов. Часть 2. Кулонометрический метод Карла Фишера: проблемы применения», Контроль качества продукции, 2014, №7, с. 37-45.

31. А.Б. Копыльцова, Б.П. Тарасов, «Современное состояние базы нормативных документов по контролю качества нефти», Тезисы семинара «Организация контроля качества углеводородного сырья в испытательных лабораториях нефтегазодобывающих предприятий ОАО «НК «Роснефть», стр 20-21, 23-27 июня 2014 г.

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедру возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедру возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В это время на кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего, профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень.

В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокompозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве

кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

С переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Подготовка включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;
- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения;
- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса;
- Информационно-аналитические системы и комплексы различного профиля, адаптированные под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии и автоматике.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Практика эксплуатации предприятий ТЭК подтверждает необходимость создания и применения эффективных систем контроля за безопасностью и систем экологического мониторинга.

В связи с этим с 2011 года были разработаны и открыты бакалаврская и магистерская программы по направлению подготовки 241000 " Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии ". Основной целью образовательной магистерской программы "Информационные ресурсосберегающие технологии и экологические аспекты на предприятиях ТЭК" является подготовка высококвалифицированных специалистов, соответствующих современным требованиям к выпускникам вуза, с учетом потребностей рынка труда Санкт-Петербурга и регионов России. Будущие магистры будут способны использовать информационные технологии и математическое моделирование для описания различных физических и физико-химических процессов, для контроля качества продукции нефтепереработки, работать на современном оборудовании в научных, научно-производственных и производственных лабораториях по исследованию выпускаемой продукции и т.д.

Основными направлениями научной деятельности в рамках магистерской программы являются:

- Создание приборов и датчиков физических величин и физико-химических параметров углеводородного сырья и продуктов (в том числе на основе нанотехнологий);
- Разработка приборов для измерения параметров качества нефтепродуктов и пищевых продуктов на основе компьютерных технологий;
- Создание эффективных информационных систем контроля качества продукции и коммерческого учета на предприятиях ТЭК на основе приборов и устройств различного назначения;
- Создание эффективных информационных систем мониторинга безопасности эксплуатации объектов ТЭК.

Подготовка магистров ведется с участием ряда промышленных предприятий, научно-производственных объединений, научно-исследовательских институтов и вузов Санкт-Петербурга, что дает возможность получить отличные знания и неоценимый опыт в различных сферах деятельности: производственной, научно-исследовательской, административной и т.д.

Биотехнология и биоинженерия являются приоритетными направлениями современной науки и промышленного производства. Продукты биотехнологии и биоинженерии востребованы в медицине, фармации, биологии, и других высокотехнологичных отраслях народного хозяйства. Разработка новых источников энергии, создание биосовместимых материалов и синтез биологически активных веществ – главные составляющие этих двух наук и отраслей производства. В частности, интенсивно развиваются производство и применение ферментов в переработке различных видов сырья и в получении

биопрепаратов. Ферментные технологии имеют преимущества с экономической, технологической и экологической точек зрения, поэтому годовой оборот ферментных препаратов составляет десятки миллионов долларов США и он непрерывно растёт. По объёму производства ферментные препараты занимают третье место после аминокислот и антибиотиков. Ферментативные процессы, применяемые в технологиях, аналогичны природным, но они более безопасны и для здоровья человека и для окружающей среды.

Развитие этих отраслей сдерживается недостатком специалистов высшего уровня, подготовленных в области информационного обеспечения и средств измерения живых систем и биологических структур.

Для решения проблемы подготовки магистров на стыке информационных технологий, биологии и инженерии объединены усилия двух кафедр: Кафедра химии и молекулярной биологии ИХиБТ и кафедра ИТТЭК, имеющих опыт подготовки специалистов бакалавров и магистров в информационных технологиях и биотехнологии.

В учебный план предлагаемой программы включены, наряду с общеобразовательными, дисциплины по информационной, биологической, химической, технологической подготовке и ряду других отраслей знаний, необходимых в подготовке специалистов заявленного уровня.

В настоящее время на каф. ИТТЭК под руководством проф. Успенской М.В., ведутся работы по направлениям, связанных с созданием материалов для фармакологии и регенеративной медицины, предметов санитарно-гигиенического назначения, а также биосовместимых и биodeградируемых материалов.

Также на кафедре под руководством проф. Неелова И.М. активно развивается моделирование полимеров и биополимеров, начиная от структуры веществ и физико-химических процессов, протекающих в живых организмах до физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов и биосистем.

Профессорско-преподавательский состав на кафедре насчитывает 18 человек, из них 6 профессоров и докторов наук.

В настоящее время на базе кафедр НИУ ИТМО создан Международный научно-исследовательский институт биоинженерии, возглавляемый проф. М.В. Успенской, что значительно расширяет экспериментальную базу и научный потенциал кафедр и способствует повышению уровня подготовки кадров высшей категории.

В настоящее время на кафедре трудятся 18 преподавателей, шестеро из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

Тарасов Борис Петрович
Копыльцова Алла Борисовна

**Применение метрологических показателей
при коммерческом учете количества и качества энергоносителей.
Часть 2.**

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно–издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49