

УДК 519.25

DOI: 10.15372/ChUR2023478

EDN: HEVTUZ

## Валидация стандартной аттестованной методики определения нефтепродуктов в образцах сорбента

С. А. БУШУМОВ, Т. Г. КОРОТКОВА

Кубанский государственный технологический университет,  
Краснодар (Россия)

E-mail: bushumov@list.ru

(Поступила 16.03.23; после доработки 13.04.23)

### Аннотация

Предложены валидация стандартной аттестованной методики выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии для проведения измерений содержания нефтепродуктов в образцах сорбента на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики и изменение способа подготовки проб с целью улучшения метрологических характеристик методики. Проведено 48 измерений для расчета метрологических характеристик валидируемого метода согласно рекомендациям, изложенным в РМГ 61-2010 (Приложение Е). Оценка показателя повторяемости проведена по критерию Кохрена. Для оценки показателя внутрилабораторной прецизионности применены статистики Грэмса. Показатель правильности определен с использованием двухвыборочного критерия Стьюдента. Оценка показателя точности выполнена по выборочному относительному среднеквадратичному отклонению результатов измерений образца контроля. Показатели качества стандартной методики ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 (издание 2005 г.): показатель повторяемости 8 %; показатель внутрилабораторной прецизионности 10 %; показатель правильности 15 %; показатель точности 25 %. Показатели качества валидируемого метода: показатель повторяемости 2.7 %; показатель внутрилабораторной прецизионности 2.7 %; показатель правильности 1.3 %; показатель точности 5.3 %. Результаты измерений, получаемые с помощью разработанного валидируемого метода измерения содержания нефтепродуктов в образцах модифицированного сорбента на основе золошлаковых отходов, являются более воспроизводимыми в условиях повторяемости и прецизионности, а также более правильными и точными в сравнении с результатами, получаемыми при проведении измерений с помощью стандартной методики ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 (издание 2005 г.).

**Ключевые слова:** методика определения нефтепродуктов, сорбент, метрологические характеристики

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработано большое количество нефтяных сорбентов для очистки сточных вод и ликвидации разливов нефтепродуктов и нефтесодержащих отходов на производственных площадках и почвах. Модифицированные сорбенты обладают высокой плавучестью при насыщении нефтепродуктами и способностью их длительного удержания. Модификация сорбентов проводится главным об-

разом кремнийорганическими гидрофобизаторами. Основной характеристикой такого сорбента является нефтеемкость, однако аттестованная методика по способу подготовки проб и выполнению измерений нефтепродуктов в сорбенте отсутствует. В связи с этим многие исследователи проводят измерение нефтеемкости сорбента различными способами.

Для определения нефтеемкости гидрофобизированных сорбентов на основе карбонатного шлама химводоочистки тепловых электростан-

ций ученые Казанского государственного энергетического университета и Казанского государственного архитектурно-строительного университета используют весовой метод путем погружения образца сорбента в образец чистого нефтепродукта до полного насыщения сорбента с последующим определением поглощенного нефтепродукта [1, 2]. Аналогичный способ применен при определении максимальной нефтеемкости сорбента на основе сердцевины плода дерева *Sumauma*. Сердцевина представляет собой белое волокно и является отходом производства [3]. Исследование нефтеемкости магнитного нефтяного сорбента проведено в [4] следующим образом. Чашку Петри заполняли водопроводной водой и сверху распределяли 5 мл отработанных масел локомотивного депо г. Гомеля (Беларусь). Поверх масляного пятна посыпали 100 мг исследуемого магнитного сорбента. Сбор сорбированных нефтепродуктов проводили неодимовым магнитом, который помещали в полиэтиленовый пакет. Однократно проводили магнитом по поверхности масла, поднимали его над поверхностью, давая стечь избытку масла в течение 2 мин. Затем магнит доставали из пакета и взвешивали пакет с сорбированными нефтепродуктами.

Известна методика, основанная на международном стандарте ASTM F726-17 “Standard test method for sorbent performance of adsorbents for use on crude oil and related spills”, изданном Комитетом по техническим барьерам в торговле Всемирной торговой организации. Суть методики заключается в погружении сетки с определенной массой сорбента в нефтепродукты, выдерживании в течение определенного времени, извлечении сетки с насыщенным нефтепродуктами сорбентом, стекании избытка нефтепродуктов и взвешивании сетки с насыщенным сорбентом на весах. При вычислении сорбционной емкости учитывается масса “холостой пробы” при погружении сетки без сорбента в нефтепродукты. По данной методике проведены исследования нефтеемкости образцов сосновых опилок [5] и необработанных опилок [6], а также сорбционной емкости сорбента на основе дефектных гроздей плодов масличной пальмы и какао-стручков [7]. По аналогичной методике на базе стандарта ASTM F726-99 определена нефтеемкость гидрофобизированных сорбентов на основе овсяной соломы и древесной стружки [8], на базе стандарта ASTM F726-81 – полимерного сорбента гидроксипропилцеллюлозы [9].

Использование специально изготовленной металлической сетки для извлечения пропитанного нефтепродуктами образца сорбента на основе волосков околответника початков рогоза, выдержанного в нефтепродуктах в течение 5 мин с последующим стоком последних в течение 2 мин из пропитанного сорбента, применено в работе [10]. Исследуемый сорбент был закреплен сверху и снизу между сетками.

Для определения сорбционной емкости сорбентов на основе целлюлозо- и лигнинсодержащих отходов лесной и сельскохозяйственной промышленности использовали стеклянные цилиндры с дном из капроновой сетки. Цилиндр с сорбентом помещали в нефтепродукты на 1 сут, затем вынимали, давали стечь избытку нефтепродуктов в течение 10 мин и взвешивали на весах [11].

За рубежом также применяют методику, описанную в [12, 13]. Для определения сорбционной емкости сорбентов навеску сорбента погружают в отмеренный объем жидкости и выдерживают при постоянной интенсивности встряхивания в течение 2 ч. После этого образец сорбента извлекают и взвешивают. По соотношению разности масс сорбента до и после взаимодействия с жидкостями к массе сорбента до взаимодействия определяют показатель поглощения жидкости.

В работе [14] проведен подробный анализ методик определения нефтеемкости сорбентов с целью выявления факторов, влияющих на значение нефтеемкости, и выполнена формализация этапов процедуры ее определения. На примере дизельного топлива и моторного масла с использованием трех сорбентов (древесные опилки, активированный уголь и волокнистый полиэтиленовый сорбент) экспериментально установлено значительное отклонение результатов определения нефтеемкости сорбентов при применении различных методик ее измерения.

В ходе литературного обзора нами не обнаружены способы определения нефтеемкости различных сорбентов на основе ИК-спектрометрического метода. Применяемый исследователями гравиметрический метод позволяет оценить количество нефтепродуктов, удержанных общей массой сорбента в порах и между зернами. Предложенный в настоящей статье метод позволяет оценить количество нефтепродуктов, удерживаемых в порах сорбента, за счет полного извлечения экстрагентом нефтепродуктов из пор сорбента.

ТАБЛИЦА 1

Сравнительный анализ методик

Положения и описание процедур по ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 (издание 2005 г.)	Изменения в положениях и процедурах (валидируемый метод)
Методика предназначена для измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и донных отложениях методом ИК-спектрометрии.	Методика предназначена для измерения массовой доли нефтепродуктов в образцах сорбента на основе золошлаковых отходов методом ИК-спектрометрии.
Хроматографическая колонка представляет собой трубку стеклянную с суженным концом.	Хроматографическая колонка представляет собой срезанную бюретку с краном вместимостью 25 см <sup>3</sup> .
Хроматографическая колонка подготавливается с применением неподготовленного стеклянного волокна.	Хроматографическая колонка подготавливается с применением подготовленной стекловаты путем кислотной обработки и промывания четыреххлористым углеродом.
Колонку наполняют 1 г активированного оксида алюминия.	Колонку наполняют 6 г активированного оксида алюминия.
Отбирают воздушно-сухую навеску пробы, помещают ее в колбу емкостью 100 см <sup>3</sup> с притертой стеклянной пробкой.	Навеска пробы помещается на фильтровальную бумагу "синяя лента" в конической колбе с притертой пробкой вместимостью 100 см <sup>3</sup> .
Все экстракты объединяют в мерный цилиндр емкостью 50 см <sup>3</sup> и фиксируют суммарный объем.	Объем экстрактов не суммируют, так как в дальнейшем экстракт количественно проходит через хроматографическую колонку.
Элюат собирают в цилиндр вместимостью 25 см <sup>3</sup> и измеряют его объем.	Полученный элюат не разбавляется при валидируемом способе подготовки, в расчетах применяется фиксированный объем четыреххлористого углерода, вносимого для экстракции нефтепродуктов в пробе, равный 30 см <sup>3</sup> .

Предложенный нами метод разработан с целью определения сорбционных характеристик модифицированного кремнийорганическими гидрофобизирующими жидкостями сорбента на основе золошлака, образованного путем сжигания углей на Новочеркасской ГРЭС (Россия). Сорбционные свойства сорбента изучали путем нанесения определенного количества нефтепродуктов на поверхность воды, покрытия пятна нефтепродуктов массой гидрофобизированного сорбента с последующим сбором отработанного сорбента с поверхности воды с помощью фильтровальной бумаги "синяя лента" и высушиванием образца на воздухе в течение 1 сут для удаления влаги и непоглощенных порами сорбента нефтепродуктов.

Цель данной работы – валидация стандартной аттестованной методики измерений содержания нефтепродуктов в образцах сорбента и определение метрологических характеристик.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Валидация стандартной аттестованной методики

За основу взята стандартная аттестованная методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных,

органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии – ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 (издание 2005 г.). Валидация стандартной методики заключается в ее использовании для проведения измерений содержания нефтепродуктов в образцах сорбента на основе золошлаковых отходов, а также в изменении способа подготовки проб с целью улучшения метрологических характеристик метода. В табл. 1 приведен сравнительный анализ методик.

### Подготовка образцов контроля и расчет в них содержания нефтепродуктов

Готовили образцы контроля путем внесения с помощью микродозатора стандартной добавки в виде раствора ГСО 7248-96 с аттестованным значением содержания нефтепродуктов, равным 50 мг/см<sup>3</sup>, объемом 0.050 см<sup>3</sup> (50 мкл), что соответствует массе нефтепродуктов, равной 2.5 мг, в навеску модифицированного сорбента массой 5.0 г, помещенную на фильтровальную бумагу "синяя лента" в конической колбе с притертой пробкой вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Численное значение навески образца сорбента в расчетах, приведенных в данном разделе, не учитывается, поскольку в эксперименте сорбент представляет собой матрицу-носитель внесенного образца нефтепродуктов. Количество подготовленных образцов контроля (выборки) приня-

то равным 16, в каждом из которых выполнено по три параллельных измерения. Всего проведено 48 измерений. Данные условия необходимы для набора достаточного объема статистики для дальнейшего выражения метрологических характеристик метода, исходя из рекомендаций, изложенных в РМГ 61-2010 (Приложение Е). Образцы контроля подвергали обработке четыреххлористым углеродом ( $CCl_4$ ) с целью получения экстракта, содержащего нефтепродукты, для дальнейшего измерения их содержания ИК-спектрометрическим методом, изложенным ниже.

К образцу контроля в конической колбе вносили  $10 \text{ см}^3 CCl_4$ , содержимое колбы с закрытой крышкой перемешивали на универсальном лабораторном встряхивателе в течение 60 мин в соответствии со стандартной методикой ПНД Ф 16.1:2.222-98. Экстракт нефтепродуктов в  $CCl_4$  отфильтровывали через фильтр бумажный "синяя лента". Фильтрат собирали в колбе конической с притертой пробкой вместимостью  $50 \text{ см}^3$ . Образец контроля еще дважды подвергали экстракции  $CCl_4$  порциями по  $10 \text{ см}^3$ . Полученные экстракты объединяли и перемешивали.

Подготавливали хроматографическую колонку, изготовленную из бюретки с краном вместимостью  $25 \text{ см}^3$ . Бюретку укорачивали для удобства дальнейшей очистки экстракта путем среза верхней части. В колонку засыпали  $6.0 \text{ г}$  активированного оксида алюминия (оксид алюминия прокаливали в муфельной печи при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $\sim 240$  мин,  $500 \text{ г}$  оксида алюминия активировали  $15 \text{ см}^3$  дистиллированной воды). Слой оксида алюминия фиксировали в колонке между небольшими количествами стекловолна, которое было предварительно выдержано в водном растворе серной кислоты (1 : 1 по объему) в течение 12 ч, после чего промыто последовательно дистиллированной водой и чистым  $CCl_4$ .

Для смачивания в подготовленную колонку вносили  $8.0 \text{ см}^3 CCl_4$  и открывали кран. Затем в колонку небольшими порциями вносили экстракт образца контроля. Первую порцию прошедшей через колонку жидкости (элюата) собирали в мерный цилиндр вместимостью  $10 \text{ см}^3$ , и, как только объем элюата достигал  $8 \text{ см}^3$ , его отбрасывали и продолжали собирать элюат в коническую колбу с крышкой вместимостью  $50 \text{ см}^3$ . После пропускания всего объема экстракта образца контроля в колонку дополнительно вносили  $5.0 \text{ см}^3 CCl_4$ , и после касания мениска жидкости верхнего слоя стекловаты пропускание экстракта заканчивали. Во время пропускания экстракта через колонку следили, чтобы уро-

вень жидкости в колонке не опускался до границы верхнего слоя стекловаты.

Описанный выше подход к очистке экстракта позволяет избежать потерь и разбавления экстракта, что не занижает результат последующих измерений и согласуется с низким значением лабораторного смещения. Полученный элюат образца контроля перемешивали взбалтыванием в колбе. Измерительную кювету заполняли элюатом и проводили измерения содержания нефтепродуктов на концентратометре КН-3 (Россия).

Содержание нефтепродуктов в образцах контроля ( $X$ , мг) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{C_{\text{изм}} B}{1000}$$

где  $C_{\text{изм}}$  – измеренное количество нефтепродуктов в экстракте,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $B$  – объем элюата,  $\text{см}^3$  (равен  $30 \text{ см}^3$ ).

Результаты измерений содержания нефтепродуктов в образцах контроля приведены в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение метрологических характеристик валидируемого метода проведено с учетом рекомендаций, изложенных в РМГ 61-2010.

### Оценка показателя повторяемости валидируемого метода

Оценку показателя провели в следующей последовательности.

Среднее арифметическое ( $\bar{X}_{m,l}$ , мг) массы нефтепродуктов (см. табл. 2) рассчитывали по формуле:

$$\bar{X}_{m,l} = \frac{\sum_1^N X_{m,l}}{N} \quad (1)$$

Дисперсия ( $S_{m,l}^2$ ,  $\text{мг}^2$ ) результатов выборок содержания нефтепродуктов в образце контроля (см. табл. 2), полученных в условиях трехкратной повторяемости:

$$S_{m,l}^2 = \frac{\sum_1^N (X_{m,l} - \bar{X}_{m,l})^2}{N - 1} \quad (2)$$

где  $X_{m,l}$  – результат единичного измерения в выборке измерений, мг;  $N$  – количество результатов измерений в одной выборке ( $N = 3$ ).

Для первой выборки измерений ( $l = 1$ ) значение  $\bar{X}_{m,1}$  (мг) по уравнению (1):

$$\bar{X}_{m,1} = \frac{2.538 + 2.505 + 2.391}{3} = 2.478$$

ТАБЛИЦА 2

Результаты измерений содержания нефтепродуктов (НП) в образцах контроля

Номер выборки, $L$	Номер результата единичного измерения, полученного в условиях повторяемости, $N$						Среднее арифметическое, $\bar{X}_{m,l}$ , мг	Значение дисперсии, $S_{m,l}^2$ , мг <sup>2</sup>
	1		2		3			
	Показание прибора, $C_{изм}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Масса НП, $X_{1,l}$ , мг	Показание прибора, $C_{изм}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Масса НП, $X_{2,l}$ , мг	Показание прибора, $C_{изм}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Масса НП, $X_{3,l}$ , мг		
1	84.6	2.538	83.5	2.505	79.7	2.391	2.478	0.005949
2	84.2	2.526	86.3	2.589	82.5	2.475	2.530	0.003261
3	84.5	2.535	86.1	2.583	81.8	2.454	2.524	0.004251
4	81.4	2.442	87.8	2.634	80.2	2.406	2.494	0.015024
5	84.3	2.529	84.4	2.532	81.8	2.454	2.505	0.001953
6	82.7	2.481	85.1	2.553	80.4	2.412	2.482	0.004971
7	84.3	2.529	85.3	2.559	83.4	2.502	2.530	0.000813
8	81.8	2.454	83.5	2.505	83.3	2.499	2.486	0.000777
9	81.4	2.442	83.4	2.502	81.0	2.430	2.458	0.001488
10	81.8	2.454	87.4	2.622	81.2	2.436	2.504	0.010524
11	82.6	2.478	84.3	2.529	82.5	2.475	2.494	0.000921
12	82.5	2.475	86.8	2.604	78.9	2.367	2.482	0.014079
13	84.3	2.529	84.2	2.526	81.7	2.451	2.502	0.001953
14	83.0	2.490	84.9	2.547	81.7	2.451	2.496	0.002331
15	83.7	2.511	84.1	2.523	83.4	2.502	2.512	0.000111
16	82.3	2.469	85.7	2.571	82.6	2.478	2.506	0.003189
$\Sigma$							<b>39.983</b>	<b>0.071595</b>
Среднее значение							<b>2.499</b>	<b>0.004475</b>

Примечание.  $m$  – индекс номера измерений в выборке ( $m = 1, \dots, N$ );  $l$  – индекс номера выборки ( $l = 1, \dots, L$ );  $C_{изм}$  – измеренное содержание нефтепродуктов в экстракте.

Дисперсия первой выборки  $S_{m,1}^2$  (мг<sup>2</sup>) по уравнению (2):

$$S_{m,1}^2 = [(2.538 - 2.478)^2 + (2.505 - 2.478)^2 + (2.391 - 2.478)^2] / (3 - 1) = 0.005949$$

Критерий Кохрена:

$$G_{m(\max)} = \frac{(S_{m,l}^2)_{\max}}{\sum_1^l S_{m,l}^2} \quad (3)$$

где  $(S_{m,l}^2)_{\max}$  – максимальное значение дисперсии среди всех выборок (см. табл. 2). Отсюда:

$$G_{m(\max)} = \frac{0.015024}{0.071595} = 0.210$$

Согласно РМГ 61-2010 (Приложение И, табл. И.1) критическое значение критерия Кохрена ( $G_{табл}$ ) для доверительной вероятности  $P = 0.95$  для степени свободы  $f = N - 1 = 3 - 1 = 2$  и числа выборок  $L = 16$  составляет  $G_{табл} = 0.319$ , что превышает  $G_{m(\max)} = 0.21$ .

Сделан вывод, что все измерения являются достоверными.

Относительное среднеквадратическое отклонение показателя повторяемости ( $\sigma_{r,m}$ , %):

$$\sigma_{r,m} = \frac{\sqrt{\left(\frac{\sum_1^L S_{m,l}^2}{L}\right)}}{C_m} \cdot 100 \quad (4)$$

$$\sigma_{r,m} = \frac{\sqrt{\frac{0.071595}{16}}}{2.5} \cdot 100 = 2.7$$

Оценка показателя  
внутрилабораторной прецизионности  
валидируемого метода

Проверка средних значений  $\bar{X}_{m,l}$ , полученных в условиях повторяемости, на наличие выбросов проведена по критерию Граббса. Среднее значение результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности ( $\bar{X}_m$ , мг), представлено в табл. 2:

$$\bar{X}_m = \frac{\sum_1^L \bar{X}_{m,l}}{L} \quad (5)$$

ТАБЛИЦА 3

Результаты вычислений

Номер выборки, $L$	Среднее арифметическое, $\overline{X_{m,l}}$ , мг	$\overline{X_{m,l}} - \overline{X_m}$ , мг	$(\overline{X_{m,l}} - \overline{X_m})^2$ , мг <sup>2</sup>
1	2.478	-0.021	0.000441
2	2.530	0.031	0.000961
3	2.524	0.025	0.000625
4	2.494	-0.005	0.000025
5	2.505	0.006	0.000036
6	2.482	-0.017	0.000289
7	2.530	0.031	0.000961
8	2.486	-0.013	0.000169
9	2.458	-0.041	0.001681
10	2.504	0.005	0.000025
11	2.494	-0.005	0.000025
12	2.482	-0.017	0.000289
13	2.502	0.003	0.000009
14	2.496	-0.003	0.000009
15	2.512	0.013	0.000169
16	2.506	0.007	0.000049
	$\overline{X_m} = 2.499$		$\Sigma = 0.005763$

$$\overline{X_m} = \frac{39.983}{16} = 2.499$$

Среднее квадратическое отклонение ( $\overline{S_m^2}$ ) рассчитано по данным табл. 3:

$$\overline{S_m^2} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\overline{X_{m,l}} - \overline{X_m})^2}{L - 1}} \quad (6)$$

$$\overline{S_m^2} = \sqrt{\frac{0.005763}{16 - 1}} = 0.0196$$

Статистики Граббса:

$$GR_{m,\min} = \frac{\overline{X_m} - \overline{X_{m,\min}}}{\overline{S_m^2}} \quad (7)$$

где  $GR_{m,\min}$  – минимальное значение статистики Граббса.

$$GR_{m,\min} = \frac{2.499 - 2.458}{0.0196} = 2.09$$

максимальное значение  $GR_{m,\max}$

$$GR_{m,\max} = \frac{\overline{X_{m,\max}} - \overline{X_m}}{\overline{S_m^2}} \quad (8)$$

где  $GR_{m,\max}$  – максимальное значение статистики Граббса.

$$GR_{m,\max} = \frac{2.530 - 2.499}{0.0196} = 1.58$$

где  $\overline{X_{m,\min}}$  и  $\overline{X_{m,\max}}$  – минимальное среднее и максимальное среднее значения соответственно результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (см. табл. 3).

Полученные результаты  $GR_{m,\min}$  и  $GR_{m,\max}$  меньше критического значения  $GR_{\text{табл}}$ , которое численно равно 2.585 (для числа степеней свободы  $f = L = 16$ , согласно РМГ 61-2010 (Приложение И, табл. И.2), следовательно, полученные в условиях воспроизводимости результаты измерений не содержат выбросов.

Среднее значение  $\overline{S_{m,l}^2}$  дисперсии  $S_{m,l}^2$  (см. табл. 2):

$$\overline{S_{m,l}^2} = \frac{\sum_{l=1}^L S_{m,l}^2}{L} \quad (9)$$

$$\overline{S_{m,l}^2} = \frac{0.071595}{16} = 0.004475$$

Выборочное относительное среднеквадратическое отклонение ( $\sigma_{R,m}$ , %) результатов измерений образца контроля (см. табл. 2 и 3):

$$\sigma_{R,m} = 100 \cdot \frac{\sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\overline{X_{m,l}} - \overline{X_m})^2}{L - 1} + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \overline{S_{m,l}^2}}}{C_m} \quad (10)$$

$$\sigma_{R,m} = 100 \cdot \frac{\sqrt{\frac{0.005763}{16 - 1} + \left(1 - \frac{1}{3}\right) 0.004475}}{2.5} = 2.3$$

Поскольку показатель внутрिलाбораторной прецизионности  $\sigma_{R,m} = 2.3$  % численно меньше показателя повторяемости  $\sigma_{r,m} = 2.7$  %, то дан-

ный показатель принят равным наибольшей величине  $\sigma_{R,m} = 2.7\%$ .

#### Оценка показателя правильности валидируемого метода

Значение лабораторного смещения ( $\Theta_m$ , мг):

$$\Theta_m = \bar{X}_m - C_m \quad (11)$$

где  $\bar{X}_m$  – среднее арифметическое значение всех результатов измерений содержания нефтепродуктов в образцах контроля, мг (см табл. 2);  $C_m = 2.5$  мг – аттестованное значение содержания нефтепродуктов в образце контроля.

$$\Theta_m = 2.499 - 2.500 = -0.001$$

Значимость значения лабораторного смещения оценили по двухвыборочному критерию Стьюдента. Для этого рассчитали значение  $t$ -критерия для  $m$ -го образца контроля ( $t_m$ ):

$$t_m = \frac{|\Theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{o,m}^2}{3}}} \quad (12)$$

где  $S_m^2$  – дисперсия, характеризующая разброс средних арифметических результатов единичного измерения  $\bar{X}_{m,l}$  относительно среднего значения результатов измерений  $\bar{X}_m$ ;  $\Delta_{o,m}$  – погрешность аттестованного значения образца контроля.

Погрешность аттестованного значения образца контроля  $\Delta_{o,m}$  складывается из погрешности аттестованного значения применяемого стандартного образца (ГСО 7248-96, аттестованное значение содержания нефтепродуктов в  $\text{CCl}_4$ , равное  $50.0 \pm 0.2$  мг/см<sup>3</sup>) и погрешности дозирования механического одноканального дозатора варьируемого объема от 10 до 100 мм<sup>3</sup> (номер средства измерений в Госреестре 36152-12, погрешность дозирования для дозы  $50.0 \pm 0.5$  мм<sup>3</sup>).

Суммарная относительная погрешность ( $\delta_{o,m}$ , %) аттестованного значения образца контроля:

$$\delta_{o,m} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{CO}}}{C_{\text{CO}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\text{доза}}}{V_{\text{доза}}}\right)^2} \quad (13)$$

где  $\Delta_{\text{CO}} = 0.2$  мг/см<sup>3</sup> – абсолютная погрешность аттестованного значения образца контроля (стандартного образца);  $C_{\text{CO}} = 50$  мг/см<sup>3</sup> – аттестованное значение содержания нефтепродуктов в  $\text{CCl}_4$ ;  $\Delta_{\text{доза}} = 0.5$  мм<sup>3</sup> – абсолютная погрешность дозирования механическим дозатором;  $V_{\text{доза}} = 50$  мм<sup>3</sup> – доза механического дозатора.

$$\delta_{o,m} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.2}{50}\right)^2 + \left(\frac{0.5}{50}\right)^2} = 1.08$$

Погрешность аттестованного значения образца контроля ( $\Delta_{o,m}$ , мг):

$$\Delta_{o,m} = \frac{\delta_{o,m}}{100} \cdot C_m \quad (14)$$

$$\Delta_{o,m} = \frac{1.08}{100} \cdot 2.5 = 0.027$$

Дисперсия  $S_m^2$  образцов контроля (см табл. 2):

$$S_m^2 = \frac{\sum_{l=1}^L (\bar{X}_{m,l} - \bar{X}_m)^2}{L-1} \quad (15)$$

$$S_m^2 = \frac{0.005763}{16-1} = 0.000384$$

Тогда  $t_m$  по уравнению (12) составит

$$t_m = \frac{0.001}{\sqrt{\frac{0.000384}{16} + \frac{0.027^2}{3}}} = 0.0612$$

Сравнили полученное значение  $t_m = 0.0612$  с табличным  $t_{\text{табл}} = 2.14$  (см. РМГ 61-2010 (Приложение И, табл. И.3)) при числе степеней свободы  $f = L - 1 = 16 - 1 = 15$  для доверительной вероятности  $P = 0.95$ . Полученное значение  $t_m$  значительно меньше  $t_{\text{табл}}$ . Сделан вывод, что лабораторное смещение незначимо на фоне случайного разброса результатов измерений содержания нефтепродуктов в образцах контроля.

Показатель правильности валидируемого метода ( $\delta_{c,m}$ , %):

$$\delta_{c,m} = \frac{1.96 \cdot \sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{o,m}^2}{3}}}{C_m} \cdot 100 \quad (16)$$

$$\delta_{c,m} = \frac{1.96 \cdot \sqrt{\frac{0.000384}{16} + \frac{0.027^2}{3}}}{2.5} \cdot 100 = 1.3$$

#### Оценка показателя точности валидируемого метода

Показатель точности ( $\delta_m$ , %) валидируемого метода измерений при получении экспериментальных данных в условиях воспроизводимости для принятой вероятности  $P = 0.95$ :

$$\delta_m = 1.96 \cdot \sqrt{\sigma_{R,m}^2 + \sigma_{c,m}^2} \quad (17)$$

где  $\sigma_{c,m}^2$  – относительное среднеквадратичное отклонение измерений значения содержания нефтепродуктов в образце контроля (%), обусловленное лабораторным смещением.

Поскольку значение лабораторного смещения ( $|\Theta_m| = 0.001$  мг) мало в сравнении с аттестованным значением образца контроля (2.500 мг), то значением  $\sigma_{c,m}^2$  можно пренебречь. Тогда:

ТАБЛИЦА 4

Значения показателей качества стандартного и валидируемого методов

Методика измерений	Показатель повторяемости, $\sigma_r$ , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_R$ , %	Показатель правильности, $\delta_c$ , %	Показатель точности, $\delta_m$ , %
ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 (издание 2005 г.)	8	10	15	25
Валидируемый метод	2.7	2.7	1.3	5.3

$$\delta_m = 1.96\sigma_{R,m} \quad (18)$$

$$\delta_m = 1.96 \cdot 2.7 = 5.3$$

### Сравнительная оценка показателей качества стандартного и валидируемого методов

Для проведения оценки показатели качества были выражены в одинаковых единицах. Значения показателей качества методики ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 (издание 2005 г.) и валидируемого метода приведены в табл. 4.

Из представленных данных можно сделать вывод, что результаты измерений, получаемые с помощью разработанного валидируемого метода расчета содержания нефтепродуктов в образцах модифицированного сорбента на основе золошлаковых отходов, являются более воспроизводимыми в условиях повторяемости и прецизионности, а также более правильными и точными в сравнении с результатами, получаемыми при проведении измерений с помощью стандартной методики ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 (издание 2005 г.).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена валидация стандартной аттестованной методики определения нефтепродуктов в образцах гидрофобизированного сорбента. Обработка результатов измерений показала возможность применения валидируемого метода измерения содержания нефтепродуктов в образцах гидрофобизированного сорбента на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научно-го проекта № МФИ-20.1/57 (грант КНФ, № гос. регистрации 122101000007-2).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Николаева Л. А., Голубчиков М. А., Захарова С. В. Гранулированные гидрофобные адсорбенты на основе карбонатного шлама осветлителей ХВО КТЭЦ-1 для доочистки

сточных вод от нефтепродуктов // Энергосбережение и водоподготовка. 2012. № 4 (78). С. 24–29.

- 2 Николаева Л. А., Вдовин Е. А., Голубчиков М. А., Мавлиев Л. Ф. Способы утилизации отработанного сорбента нефтепродуктов на основе шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1 // Экология и промышленность России. 2014. № 7. С. 18–20.
- 3 Да Консейсао А. А., Самойлов Н. А., Хлесткин Р. Н. О ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов при помощи сорбента “GAbsorb-1” // Башкирский химический журнал. 2006. Т. 13, № 4. С. 55–57.
- 4 Горелая О. Н., Романовский В. И. Сорбент для очистки нефтесодержащих сточных вод на основе отходов станций обезжелезивания // Водоснабжение и санитарная техника. 2020. № 10. С. 48–54.
- 5 Малышкина Е. С. Классификация сорбентов, используемых в технологиях очистки сточных вод от нефтепродуктов // Градостроительство и архитектура. 2020. Т. 10, № 3. С. 26–34.
- 6 Ismail A. S. Preparation and evaluation of fatty-sawdust as a natural biopolymer for oil spill sorption // Chemistry Journal. 2015. Vol. 5, No. 5. P. 80–85.
- 7 Onwuka J. C., Agbaji E. B., Ajibola V. O., Okibe F. G. Treatment of crude oil-contaminated water with chemically modified natural fiber // Appl. Water Sci. 2018. Vol. 8, No. 3. Art. 86.
- 8 Paulauskiene T., Uebe J., Kryzevicius Z., Kaskova V., Katarzyte M., Overlinge D. Removal of petroleum hydrocarbons from brackish water by natural and modified sorbents // J. Mar. Sci. Eng. 2022. Vol. 10, No. 5. Art. 597.
- 9 Keshawy M., El-Hamouly S. H., Abdul-Raheim A. R. M., Kabel K. I., Abdel-Moghney T. Synthesis of oil spill sorbents based on cellulose derivatives // J. Dispersion Sci. Technol. 2013. Vol. 34, No. 11. P. 1507–1516.
- 10 Горовых О. Г., Саевич К. Ф., Альжанов Б. А. Использование волосков окологветника початков рогоза для очистки водных объектов от нефтяных загрязнений // Труды БГТУ. Сер. 2: Хим. технологии, биотехнология, геоэкология. 2019. № 2 (223). С. 183–192.
- 11 Якубовский С. Ф., Булавка Ю. А., Попкова Л. А., Писарева С. С. Сорбционные свойства природных целлюлозо- и лигнинсодержащих отходов для сбора проливов нефтепродуктов // Вест. Полоцкого гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. Приклад. науки. 2013. № 11. С. 110–115.
- 12 Keshawy M., Farag R. K., Gaffer A. Egyptian crude oil sorbent based on coated polyurethane foam waste // Egypt. J. Pet. 2020. Vol. 29, No. 1. P. 67–73.
- 13 Omar B. M., Abdelgalil S. A., Fakhry H., Tamer T. M., ElSonbati M. A. Wheat husk-based sorbent as an economical solution for removal of oil spills from sea water // Sci. Rep. 2023. Vol. 13, No. 1. Art. 2575.
- 14 Лим Л. А., Реутов В. А., Руденко А. А., Чудовский А. С. Нефтеемкость сорбента: проблема выбора методики определения // Успехи современного естествознания. 2018. № 10. С. 144–150.