

Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов

Е.А.Новиков
ООО «СокТрейд Ко»

Опубликовано в журнале «Мир нефтепродуктов.
Вестник нефтяных компаний» №№ 1, 3, 4, 5, 2008 г.

В обзоре рассматриваются стандартные методы определения общей серы в нефти и продуктах ее переработки, дается их классификация, соответствие методов, принятых в различных системах стандартизации: ASTM, EN ISO, IP, ГОСТ.

Кратко излагаются теоретические принципы, лежащие в основе методов. Приводятся данные по нижней границе определяемых содержаний серы, повторяемости и воспроизводимости. Обсуждаются возможности применения методов для анализа объектов различной природы.

Особое внимание уделяется методам определения низких содержаний серы в моторных топливах по нормам Евро 3/Евро 4.

Приводятся результаты и выводы исследовательских работ, выполненных в США и Европе по сопоставлению результатов, полученных различными методами в межлабораторных испытаниях.

Обсуждаются методы, допущенные к применению европейскими спецификациями на топлива и российскими техническими условиями.

Органические соединения серы являются природным компонентом сырой нефти. При термическом воздействии в процессе переработки нефти сера и ее соединения попадают в нефтепродукты в различных концентрациях.

Основные формы присутствия серосодержащих соединений в нефтепродуктах следующие:

- сероводород H_2S , образующийся при термическом разложении серосодержащих соединений;
- элементарная сера, продукт окисления сероводорода;
- меркаптаны R-SH;
- сульфиды или тиоэфиры R-S-R;
- дисульфиды и политиоэфиры R-S...S-R;
- тиофен C_4H_4S и его производные;
- тиофан или тетрагидротиофен C_4H_8S и его производные;
- бициклические и полициклические серосодержащие соединения;
- кислые и средние эфиры серной кислоты и сульфоокислоты, образующиеся в процессе очистки нефтяных дистиллятов [1].

Присутствие этих соединений нежелательно, т.к. они придают нефтепродуктам неприятный запах, вызывают коррозию оборудования и загрязняют атмосферу при сгорании. Соединения серы отравляют дорогостоящие катализаторы переработки нефти и, выделяя в атмосферу оксиды серы при сгорании, создают экологические проблемы.

Выброс в атмосферу соединений серы, образующихся при сгорании нефтепродуктов, является предметом экологического контроля во всех развитых странах.

Нормы предельной токсичности отработавших газов, принятые в Европе, базируются на Директивах R15 ЕЭК и 70/220 ЕЭС, а также последующих дополнениях к этим документам. В соответствии со стандартами Евро 3/Евро 4 (Директива 98/69 ЕС, дополнения 2002/80 ЕС) максимальное содержание серы, как в бензине, так и в дизельном топливе, должно составлять 10 мг/кг в 2005-2011 годах (табл. 1). В США Агентством по Защите Окружающей Среды (Environmental Protection Agency, EPA) также приняты жесткие нормы, ограничивающие содержание серы в топливах (табл. 2). К 2008 году оно должно быть снижено до 10 мг/кг в бензине и 5 мг/кг в дизельном топливе [2].

Табл. 1. Нормы содержания общей серы в бензине и дизтопливе в странах Евросоюза, мг/кг

Норма	Евро 2 (2000-2001)	Евро 3 (2002-2005)	Евро 4 (2005-2011)
Бензин	150	50	10
Дизтопливо	350	50	10

Табл. 2. Нормы содержания общей серы в бензине и дизтопливе в США
(в скобках – для штата Калифорния), мг/кг

Год	2000	2003	2004	2005	2006-2007	2008-2010
Бензин	250 (30)	<150 (15)	120	90	30	<5 (<5)
Дизтопливо	450 (500)	250 (50)	150	30	15	<10 (<5)

Разработано множество методов определения серы, от классических химических, например, сжигание в бомбе или лампе с последующим титриметрическим или гравиметрическим окончанием, до современных инструментальных, включая ультрафиолетовую и рентгеновскую флуоресценцию.

Выбор подходящего метода для решения аналитической задачи зависит от природы и состава анализируемого объекта, требуемого диапазона концентраций, точности, а также бюджетных возможностей лаборатории.

Целью настоящего обзора является представление целостной картины существующих лабораторных методов определения серы, сравнительное рассмотрение их возможностей, ограничений и применимости для анализа объектов различной природы.

В табл. 3 перечислены стандартные методы определения серы, утвержденные ASTM (Американским Обществом по Испытанию Материалов) и их методологические аналоги в других стандартах [3], [4], [5]. Добавлены также методы фирмы UOP (Universal Oil Products), которые в настоящее время широко применяются наряду с национальными стандартами. В их числе метод восстановления на никеле Ренея, не имеющий аналогов ASTM, IP, ISO, но имеющий российский аналог ГОСТ. Методы, не являющиеся официально утвержденными стандартами, не рассматриваются.

Рассматриваемые методы относятся к количественному определению суммарного содержания соединений серы (общей серы) в нефти, углеводородных жидкостях, топливах и смазках. Методы определения индивидуальных серосодержащих соединений (в том числе сероводорода и меркаптановой серы), в настоящем обзоре не рассматриваются. Методы определения серы в газах (ASTM D2784, D3246, D6313, D6667) подробно не описываются, но указывается их соответствии аналогичным методам анализа жидкостей.

Наибольшее внимание уделено методам определения низких содержаний серы, что особенно актуально для анализа топлив по нормам Евро-3, Евро-4.

Таблица 3
Стандартные методы определения общей серы

Метод*	ASTM	IP	EN ISO	ISO	UOP	ГОСТ
Бомбовый метод	D129	61	—	—	—	3877
Ламповый метод	D1266	62, 107,			—	P51859, 19121
Сжигание в кислородно-водородной горелке	—	243	24260	4260	586	—
Сжигание в кварцевой трубке	D1551	63	—	—	—	1437
Высокотемпературный метод	D1552	—	—	—	864	
Волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ВД РФА)	D2622 D6334	497, 447	14596, 20884	14596, 20884	—	P 52660- 2006
Окислительная микрокулометрия	D3120, D3961	373	—	16591	727, 731	—
Восстановление в водороде и ратеометрическая колориметрия	D4045, D6212	—	—	—	—	—
Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭД РФА)	D4294 D6445	336, 496	20847, 8754	8754, 20847	836	P 50442, P 51947
Волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ВД РФА), определение присадок	D 4927 D 6443	407	—	—	842	—
АЭС –ИСП, определение присадок	D4951 D5185	—	—	—	—	—
Окислительный пиролиз и УФ флуоресценция	D5453	490	20846	20846	—	P EN ISO 20846-2006
Окислительное сжигание и электрохимическое (амперометрическое) детектирование	D6920	—	—	—	—	—
Волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ с использованием монохроматического излучения (МВД РФА)	D7039	—	—	—	—	—
Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ с использованием низкофонового пропорционального счетчика	D7212	531	—	—	—	—
Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием поляризованного излучения	D7220	532	—	—	—	—

Восстановление на никеле Ренея	—	—	—	—	357	13380
--------------------------------	---	---	---	---	-----	-------

* ASTM=American Standard methods for Testing Materials – Американские Стандартные методы Испытания Материалов (США); IP = Institute of Petroleum – Институт Нефти, новое название Энергетический Институт (Energy Institute, EI) (Великобритания; ISO = International Organization for Standards – Международная Организация по Стандартизации (Женева, Швейцария), EN = Europäische Norm – Стандарты Западной Европы, находятся в юрисдикции Европейского Комитета по Стандартизации CEN (Comite Europeen de Normalisation), Брюссель. Стандарты, разработанные ISO и принятые CEN, обычно обозначаются EN ISO.

Все эти методы можно условно разделить на 3 группы:

1. Методы, основанные на окислении серы и последующем определении оксидов: ASTM D129, D1266, D1551, D1552, D3120, D5453, D6920 и их аналоги.

2. Методы, основанные на восстановлении серы до H₂S: ASTM D4045, UOP 357, ГОСТ 13380.

3. Спектральные методы:

а) основанные на рентгеновском излучении: ASTM D2622, D4294, D6334, D6443, D6445, D7039, D7212, D7220 и их аналоги;

б) атомно-эмиссионные: ASTM D4951, D5185.

В таком порядке они рассматриваются далее.

В табл. 4 приведено сравнение методов определения серы ASTM, EN ISO, IP, UOP, ГОСТ в отношении диапазонов определяемых концентраций, точности определения и возможных ограничений. Методы, помещенные в одну ячейку, являются аутентичными, т.е. приняты в качестве совместных в разных стандартах. Цифра после номера метода, отделенная от номера дефисом, наклонной чертой, дефисом двоеточием или скобками, указывает на год утверждения метода.

Таблица 4
Сравнительные характеристики методов

Метод	Обозначение	Область применения, диапазон	Ограничения, мешающие влияния	Повторяемость**, [значение]/[концентрация]	Воспроизводимость**, [значение]/[концентрация]
Окислительные методы					
Сжигание в бомбе	ASTM D129-00(2005) – IP 61	Продукты, которые не сгорают полностью в лампе: смазочные масла, присадки, консистентные смазки; >0.1% серы.	Мешают элементы, образующие нерастворимые сульфаты: Fe, Al, Ca, Si, Pb, а также MoS и другие нерастворимые в кислотах вещества.	0.04/(0.1...0.5)%	0.05/(0.1...0.5)%
	ГОСТ 3877				Нет данных
Сжигание в лампе	ASTM D1266-98(2003) – IP 107 – ГОСТ Р 51859-2002	Бензин, керосин, нафта; 0.01... 0.4%. От 5 мг/кг с турбидиметрическим окончанием	Длительность, трудоемкость. Мешают кислотообразующие соединения.	0.005%, 0.6/5 мг/кг с турбидиметрическим окончанием	0.01/0.01%, 0.7/5 мг/кг с нефелометрическим окончанием
	ГОСТ 19121	Жидкие нефтепродукты, полностью сгорающие в лампе. > 0.01% серы	Длительность, трудоемкость.	0.004/0.01%	0.035/0.01%
Сжигание в кислородно-водородной горелке	EN ISO 24260: 1994 – IP 243/94	Нефтепродукты, природный газ и олефины, 1...10000 мг/кг. Нефтяные дистилляты, <300 мг/кг	Очень высокая трудоемкость. Используемые газы должны быть очищены от серы. Мешают F, P, катионы	0.3/1 мг/кг,	0.6/1 мг/кг
Сжигание в кислороде с послед. титрованием иодатом или инфракрасным детектированием	ASTM D1552-03	Образцы, выкипающие выше 177°C и содержащие >0.06% серы	>1% Cl и >1% N при иодатном детектировании. Затруднен анализ летучих образцов.	0.05%/(до 0.5%), 0.24%/(4...5%)	0.08%/(до 0.5%), 0.54%/(4...5%)
Сжигание в кварцевой трубке	ASTM D1551-68(1973)*	Нефтепродукты с добавками, содержащими хлор. 0.1...5.0% (масс.)	Мешают фосфор и металлоорганические соединения	0.07%/(до 0.5%),	0.09%/(до 0.9%),

	ГОСТ 1437-75	Не менее 0.1%	Мешают металлы, фосфор, хлор	0.05%/(0.1...1.%)	0.20%/(0.1...1.%)
Окислительная микрокулонометрия	ASTM D3120-03	Легкие углеводороды с диапазоном температур кипения 26...274°C. 3...1000 ppm	Мешают >10X галогены, >1000X азот, >500 ppm тяжелые металлы	0.7/3 мг/кг	1.4/3 мг/кг
Окислительное сжигание и электрохимическое детектирование	ASTM D6920-03	Нафта, дистилляты, моторные топлива: бензин, газойль, дизельное топливо, биодизельное топливо. 1...100 мг/кг	Влага, образующаяся на стадии сгорания, если ее не удаляют. Эквивалентные количества азота	0.8/3 мг/кг для бензинов 0.3/1 мг/кг для дизельных топлив	3.8/3 мг/кг для бензинов 2.0/1 мг/кг для дизельных топлив
УФ флуоресценция	ASTM D5453-05	Жидкие углеводороды в диапазоне температур кипения от 25 до 400°C и вязкостью от 0.2 до 20 сСт. 1.0...8000 мг/кг	Галогены <3500 мг/кг	0.2 мг/кг/(1 мг/кг)	0.6 мг/кг/(1 мг/кг)
	EN ISO 20846:2004 – IP 490/05 – ГОСТ Р EN ИСО 20846	Бензины с содержанием кислорода до 2.7% и дизельные топлива с содержанием до 5% метиловых эфиров жирных кислот. 3...500 мг/кг		1.0/10 мг/кг для бензинов: 1.1/10 мг/кг для дизельных топлив	2.7/10 мг/кг для бензинов: 2.2/10 мг/кг для дизельных топлив
Восстановительные методы					
Восстановление в водороде и ратеометрическая колориметрия	ASTM D4045-04	Нафта, керосин, спирт, паровой конденсат, различные дистилляты, реактивное топливо, бензол, толуол. 0.02...10 ppm	Проблемы при анализе высококипящих фракций (образование сажи)	0.02/0.02 мг/кг; 0.5/10 мг/кг	0.04/0.02 мг/кг; 0.82/10 мг/кг
	ASTM D6212-99	Ароматические углеводороды и их производные; 0,020...10 мг/кг		0.02/1 мг/кг, 1.6/100 мг/кг	Нет данных
Восстановление на никеле Реня	UOP 357-80	Нефтяные дистилляты: прямогонный бензин, гидрогенизат, реформат, ароматические углеводороды 0.1...200 мг/кг	Отсутствие сероводорода в образце. Не применим к пробам, содержащим более 2% олефинов. Невозможность определения окисленных форм серы	0.3/1 мг/кг; 6/250 мг/кг	Нет данных
	ГОСТ 13380-81	Нефтепродукты с бромным числом не более 10, не содержащие смолистых веществ; 0.2...250 мг/кг. Определяется сера, входящая в состав сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофена и его производных, элементарная сера	Ограничение по содержанию олефинов в пробе (бромное число не более 10)	0.09/0.2 мг/кг; 0.1/1.0 мг/кг	0.12/0.2 мг/кг; 0.2/1.0 мг/кг
Рентгеновские методы					
Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭД РФА)	ASTM D4294-03	Углеводороды, не содержащие свинца: дизтопливо, нафта, керосин. Бензин, масла, нефть. 0.015...5.00 %	Элементы, атомы которых излучают в том же спектральном диапазоне, что и атомы серы: свинец, кремний, фосфор, кальций, калий, галиды. Матричный эффект.	0.005%/0.015%, 0.15%/5.00%. Не распространяется на кислород-содержащие образцы	0.009%/0.015%, 0.61%/5.00%. Не распространяется на кислород-содержащие образцы
	ГОСТ Р 51947-2002				
	ASTM D6445-99(04)	Неэтилированный бензин и бензин-оксигенатные смеси. 48...1000 мг/кг.	Не оговорены	19/50 мг/кг; 20/100 мг/кг.	55/50 мг/кг; 58/100 мг/кг.
	ISO 8754:2003–IP 336/04	Углеводороды, такие как нафта, дистилляты, печное топливо, тяжелые остатки, база смазочных масел, неэтилированный бензин; 0.03...5 масс.%.	Мешают добавки, содержащие тяжелые металлы. Кремний, фосфор, кальций, калий и галиды мешают в присутствии нескольких сотен мг/кг.	0.004%/0.03%	0.014%/0.03%

	EN ISO 20847:2004 – IP 496/05	Бензины, в том числе содержащие до 2.7% кислорода, дизельные топлива, в том числе содержащие до 5% метиловых эфиров жирных кислот, другие нефтепродукты. 30...500 мг/кг.	Не применим к этилированным бензинам и бензинам, содержащими от 8 до 20 мг/кг калия, другим продуктам с добавками, содержащими свинец, кремний, фосфор, кальций, калий или галиды в концентрациях >10X.	9.9/30 мг/кг для бензинов 8.6/30 мг/кг для дизельных топлив	14.3/30 мг/кг для бензинов 12.5/30 мг/кг для дизельных топлив
	ГОСТ Р 50442-92	Нефть и нефтепродукты. 0.05...5.0%	Не распространяется на продукты, содержащие кремний, фосфор, кальций, калий и галиды более 0.1%, а также на этилированные бензины.	0.02/0.05%	0.027/0.05%
Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ с использованием низкофонового пропорционального счетчика	ASTM D7212-06	Автомобильные топлива, 7...50 мг/кг	Спектральные помехи от свинца, кремния, фосфора, кальция, калия, галидов >10 мг/кг. Присутствие оксигенатов и воды влияет на чувствительность.	2.0/8 мг/кг	4.6/8 мг/кг
	IP 531/05	Автомобильные топлива, 2...50 мг/кг	Не применим к топливам, содержащим от 8 до 20 мг/кг калия, к продуктам, содержащим алкилаты свинца, кремний, фосфор, кальций или галиды в концентрациях, превышающих в 10 раз концентрацию серы, или 10 мг/кг. На чувствительность влияют оксигенаты и вода.	≤ 2.0 мг/кг	≤ 5.0 мг/кг
Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием поляризованного излучения	ASTM D7220-06	6...50 мг/кг	Матрицы пробы и калибровочных образцов должны быть близки по составу.	1.8/10 мг/кг; 2.8/50 мг/кг.	3.7/10 мг/кг; 5.5/50 мг/кг.
	IP 532/05	Автомобильные топлива: неэтилированный бензин, дизельное топливо и другие дистилляты. 2...50 мг/кг		1.9/10 мг/кг; 2.9/50 мг/кг.	3.7/10 мг/кг; 5.6/50 мг/кг.
Волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ВД РФА)	ASTM D2622-05	Гомогенные (однофазные) жидкие нефть и нефтепродукты: дизельные топлива, авиационные топлива, керосин, другие дистиллятные топлива, нафта, остаточные масла, базовые смазочные масла, гидравлические масла, неэтилированный бензин, метанолсодержащие топлива М-85 и М-100. От 15 мг/кг до 5.3 масс.%.	Оказывает влияние различие С/Н отношения между пробами и калибровочными образцами. Мешают фосфор, цинк, барий, свинец, кальций, хлор в оговоренных концентрациях, этанол	3.5/3 мг/кг; 3.6/24 мг/кг	5/3 мг/кг; 7/24 мг/кг
	ASTM D6334-98(2003)	Бензин и бензин-оксигенатные смеси. 15...940 мг/кг.	Матричный состав калибровочных растворов должен быть близок к матричному составу проб.	4.5/15 мг/кг; 41.5/940 мг/кг	8.2/15 мг/кг; 117.6/940 мг/кг
	EN ISO 20884:2004 – IP 497/05	Жидкие гомогенные автомобильные топлива. 5...500 мг/кг.	Максимальное содержание кислорода 2.7%. Мешают вода и мехпримеси.	1.8/5 мг/кг	2.5/5 мг/кг
	ГОСТ Р 52660-2006				
	EN ISO 14596:2005 – IP 447/99	Жидкие нефтепродукты, добавки к нефтепродуктам, полутвердые нефтепродукты, разжижаемые при нагревании или растворимые в органических растворителях, 0.001...2.50 масс.%	Мешающее влияние фосфора (концентрации не определены) и молибдена 50...100 мг/кг	3/(10...29) мг/кг	5/(10...29) мг/кг

Волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ВД РФА), определение присадок	ASTM D4927-05	Смазочные масла. 0.1...4.0 масс.% в присутствии Ba, Ca, P, Zn	Взаимное влияние элементов при совместном присутствии. Учитывается с помощью метода внутреннего стандарта или математической коррекции	0.004/0.1 мг/кг для метода внутреннего стандарта. 0.005/0.1 мг/кг для метода математической коррекции	0.02/0.1 мг/кг
	ASTM D6443-04	Неиспользованные смазочные масла. 0.03...5.0 масс.% в присутствии Ca, Cl, Cu, Mg, P, Zn	Мешают Pb и Mo в значительных количествах	0.001/0.03 масс.%	0.007/0.03 масс.%
Волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ с использованием монохроматического излучения (МВД РФА)	ASTM D7039-05	Бензины, дизельные топлива, исходные продукты нефтепереработки для их приготовления; 2...500 мг/кг	Нет данных	0.8/2 мг/кг	Нет данных
Атомно-эмиссионные методы					
АЭС-ИСП, определение присадок	ASTM D4951-06	Неиспользованные масла и пакеты присадок. 0.3...3.2 масс.% в присутствии Ba, B, Ca, Mg, P, Zn	Мешают присадки-улучшители индекса вязкости	0.016/0.3 мг/кг	0.061/0.3 мг/кг
	ASTM D5185-05	Элементы присадок, металлы износа и загрязнения в смазочных маслах. 900...6000 мг/кг в присутствии Al, Ba, B, Ca, Cu, Cr, Fe, Pb, Mg, Mo, Ni, P, Si, Ag, Na, Sn, Ti, V, Zn	Спектральные помехи. Устраняются методом математической коррекции	121/600 мг/кг	145/600 мг/кг

* Метод, прекративший действие.

** Используются данные по точности, приведенные в методах. Если эти данные представлены в виде формул, то для удобства сравнения они пересчитаны для нижней границы диапазона и для некоторых других значений. Здесь и далее термины «точность» и «прецизионность» используются на равноправных началах в соответствии с ГОСТ Р 8.580-2003 (ИСО 4259-92).

1. Методы, основанные на окислении серы и последующем определении оксидов.

1.1 Бомбовый метод: ASTM D129-00(2005) «Стандартный метод определения серы в нефтепродуктах (Общий бомбовый метод)», ГОСТ 3877-88 «Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в калориметрической бомбе».

Самый «старший» метод ASTM для определения серы в нефтепродуктах. Впервые введен в 1922 году.

Навеску испытуемого продукта сжигают в калориметрической бомбе, заполненной сжатым кислородом. Получающуюся при сгорании двуокись серы поглощают предварительно залитой в бомбу щелочью, окисляют образовавшиеся сульфиты до сульфатов и затем определяют серу гравиметрически осаждением хлористым барием в виде BaSO₄. Метод предназначен для анализа продуктов, которые не сгорают полностью в лампе: смазочных масел с присадками, присадок, консистентных смазок. Применим к продуктам с низкой летучестью, которые можно точно взвесить в открытом тигле. Применение метода к легким нефтепродуктам затруднено, т.к. точно взвесить их можно только в закрытом сосуде, например, в желатиновой капсуле, которая сама содержит серу. Поправка на серу капсулы обычно велика и может составлять 2/3 определяемого количества, что вносит большую погрешность в измерение.

Метод не применим к объектам, содержащим элементы, образующие при сгорании нерастворимые сульфаты, которые могут мешать на стадии осаждения. Этими элементами могут быть железо, алюминий, кальций, кремний и свинец, которые часто входят в состав добавок к смазкам и маслам. Мешают также нерастворимые материалы: сульфид молибдена, асбест, слюда и т.п. Метод не применим к отработанным маслам, содержащим металлы износа.

Нижний предел определяемых содержаний 0.1% серы. Поскольку максимальная навеска испытуемого образца не может быть больше 1 г (по ГОСТ 3877 не больше 0.8 г), при малом содержании серы могут быть значительные ошибки.

На рис.1 показана калориметрическая бомба модели 1108 фирмы Parr, США, пригодная для выполнения метода ASTM D129. Кроме бомбы для осуществления



Рис. 1.
Калориметрическая бомба 1108.

метода требуется запальная проволока, запальное устройство, тигли для сжигания, токоведущие провода, система заполнения бомбы кислородом.

1.2 Ламповый метод.

ASTM D1266-98(2003), ГОСТ Р 51859-2002. «Стандартный метод определения серы в нефтепродуктах ламповым методом». ГОСТ 19121-73 «Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в лампе».

Образец сжигают в замкнутой системе, используя лампу с хлопчатобумажным фитилем, в искусственной атмосфере 30% кислорода и 70% углекислого газа для предотвращения образования окислов азота, которые вносят положительную погрешность в определение с титриметрическим окончанием.

Образовавшуюся двуокись серы поглощают и окисляют до серной кислоты обработкой перекисью водорода. Раствор продувают воздухом для удаления растворенной двуокиси углерода. Сера определяют в виде сульфата титрованием гидроокисью натрия, либо гравиметрически осаждением в виде BaSO_4 .

Допускается сжигание образца в воздухе, но при этом окончание метода должно быть гравиметрическим, т.е. более трудоемким (Дополнение А2 к ASTM D1266).

Время сжигания испытуемого продукта в ASTM D1266 не оговаривается. Необходимыми требованиями являются горение образца без образования копоти и полное сгорание всей пробы, так как тяжелые серосодержащие соединения концентрируются в тяжелых остатках.

В Дополнении А1 приводится методика определения следовых содержаний серы с турбидиметрическим окончанием. Сульфат бария, образовавшийся после добавления раствора хлорида бария к поглощающему раствору, определяют, измеряя оптическую плотность суспензии с помощью фотометра при длине волны 450 нм. Предварительно строят калибровку по серии суспензий с различной концентрацией сульфата бария. Суспензии стабилизируют глицерином. Этот метод крайне трудоемкий, так как включает процедуры приготовления калибровочных суспензий, упаривания поглощающего раствора. Вся стеклянная посуда, участвующая в выполнении анализа, требует исключительно тщательной очистки.

С турбидиметрическим окончанием нижний предел может быть снижен до 5 мг/кг (0.0005%). Повторяемость в диапазоне 5-80 мг/кг составляет $0.116 \cdot S$, воспроизводимость $0.145 \cdot S$ мг/кг.

ГОСТ Р 51859-2002 введен как аутентичный перевод метода ASTM D1266-98. В отличие от оригинала, метод определения низких содержаний серы на уровне не менее 5 мг/кг назван «нефелометрическим» (Приложение А).

Аппараты для определения серы по ASTM D1266 – ГОСТ Р 51859 выпускают фирмы Normalab Analis и Stanhope-Seta (рис. 2). Аппарат фирмы Stanhope-Seta модели 20410-0 может быть укомплектован системой для подготовки смеси кислорода и углекислого газа модели 20460-0.

Ламповый метод определения серы ГОСТ 19121 является упрощенным вариантом ASTM D1266. В нем, во-первых, пренебрегают образованием окислов азота при сгорании (сжигание продукта выполняется в атмосфере естественного воздуха, а окончание метода титриметрическое), во-вторых, отсутствует методика определения следовых содержаний серы с турбидиметрическим окончанием. Кроме этого, образовавшуюся при сгорании двуокись серы не окисляют до сульфата, а титруют напрямую в виде нестабильного сульфита, что может приводить к потере точности. Нижняя граница определяемых содержаний 0.01%.

1.2. Сжигание в кислородно-водородной горелке.

EN ISO 24260-1994 – IP 243 «Нефтепродукты и углеводороды. Определение серы. Метод сжигания по Викболду».

Также основан на полном сжигании образца. Вместо лампы используется кислородно-водородная горелка, которая позволяет количественно сжигать не только жидкие углеводороды, но также газы, в том числе сжиженные. Метод крайне трудоемок, требует использования сжатых газов (кислорода и водорода), ртути и громоздкого стеклянного оборудования. Показал низкую точность в европейских



Рис. 2. Аппарат для определения серы ламповым методом модели 20410-0 фирмы Stanhope-Seta.

межлабораторных испытаниях (глава 6). Для анализа углеводородных жидкостей в настоящее время практически не используется.

Соответствующий метод ASTM D2784 предназначен только для анализа сжиженных газов. Аппарат для сжигания по Викболду модели 20240-0 выпускает фирма Stanhope-Seta.

1.3 ASTM D1552-03. «Метод определения серы в нефтепродуктах (Высокотемпературный метод)»

Метод называется высокотемпературным, так как он использует сжигание анализируемого образца в керамической трубчатой печи при температуре 1350–1482°C в потоке кислорода. Используются печи как с индукционным, так и с резистивным нагревом.

Метод предназначен для темных нефтепродуктов, кипящих выше 177°C и содержащих не менее 0.06% серы. Применим к смазочным маслам с присадками и концентрированным присадкам. Можно анализировать кокс с содержанием серы до 8%. Определению не мешают щелочные и щелочноземельные металлы, цинк, фосфор, свинец.

Имеются две разновидности метода: с детектированием иодатным титрованием и с инфракрасным детектированием.

Детектирование иодатным титрованием

Продукты сгорания улавливаются таким же абсорбером, как и в ламповом методе и титруются раствором иодата калия. Титрование ведется «на ходу», иодат добавляют по мере исчезновения голубой окраски приемного раствора, полученной добавлением йода и крахмала.

Повторяемость зависит от диапазона, в диапазоне 0...0.5% она составляет 0.05%. Воспроизводимость в этом же диапазоне составляет 0.08%.

Мешающее влияние оказывают хлор в концентрации свыше 1% и азот свыше 0.1%.

Инфракрасное детектирование

Окислы серы детектируют по поглощению ими инфракрасного излучения. Влагу и механические примеси предварительно отделяют. Этот принцип используется в широко известных CHNS анализаторах, выпускаемых, например, фирмами LECO или ELTRA. Количество серы определяют по предварительно выполненной калибровке с применением калибровочных образцов, близких по матричному составу к анализируемому.



Рис. 3. CS-анализатор фирмы LECO

Повторяемость зависит от диапазона, в диапазоне 0...0.5% она составляет 0.04%. Воспроизводимость в этом же диапазоне 0.13%.

Азот не мешает определению. Хлор не мешает в концентрациях до 1%.

Перед анализом систему нужно откалибровать с помощью образца с известным содержанием серы, близкого по составу к анализируемому.

1.4 ASTM D1551-68(1973) «Метод определения серы в нефтяных маслах (метод кварцевой трубки)» IP 63/65 «Содержание серы – метод кварцевой трубки» – метод, изъятый из обращения.

Данный метод прекратил свое действие в качестве официального стандарта, однако продолжает использоваться некоторыми лабораториями. Оборудование для его осуществления выпускается, в частности, фирмой Stanhope-Seta (Великобритания), рис. 4.



Сущность метода заключается в сжигании пробы анализируемого продукта в кварцевой трубке при температуре 950...1000°C с последующим поглощением продуктов сгорания и титриметрическим окончанием.

Для сжигания используют воздух, который очищают пропусканием через растворы гидроксида натрия и перекиси водорода.

Образец вводят в трубку в кварцевой лодочке и медленно испаряют нагреванием газовой горелкой.

Продукты сгорания поглощаются раствором перекиси водорода, который окисляет продукты сгорания серы до сульфатов. В поглотительном растворе определяют общую кислотность и хлорид-ион отдельно титрованием нитратом серебра.

Диапазон определяемых содержаний серы от 0.1 до 5.0%.

Метод **ГОСТ 1437** носит название «**Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы**». Его можно считать аналогом ASTM D1551. Основан на сжигании пробы в кварцевой трубке при температуре 900 – 1200°C. Для окисления вместо кислорода используют воздух. В качестве приемного раствора используют смесь перекиси водорода с серной кислотой, т.е. образовавшуюся при сгорании двуокись серы окисляют до сульфат-иона, как в методе ASTM D1551. По завершении сжигания приемный раствор титруют гидроокисью натрия. В отличие от ASTM D1551, хлор не определяют и поправку на него не вводят. Нижняя граница определяемых содержаний 0.1%.

Можно анализировать темные нефтепродукты, включая масла и остаточные нефтепродукты, а также нефти, кокс и серосодержащие присадки.

Метод не распространяется на присадки, содержащие металлы, фосфор и хлор, а также на масла с этими присадками.

1.5 Сжигание в кислороде с кулонометрическим детектированием (окислительная микрокулонометрия): ASTM D3120-06 «Стандартный метод определения следовых количеств серы в легких жидких нефтяных углеводородах с помощью окислительной кулонометрии»

Аналогичные методы: IP 373, ISO 16591

Метод позволяет определять серу в диапазоне концентраций от 3.0 до 100 ppm в жидких углеводородах, кипящих от 26 до 274°C. Галиды (хлор, бром, иод) не мешают в концентрациях, в 10 раз превышающих концентрацию серы. Азот не мешает в 1000-кратных избытках. Метод не применим к образцам, содержащим тяжелые металлы (никель, ванадий, свинец, и т.п.), в концентрациях выше 500 ppm.

Схема метода показана на рис.5. Жидкую пробу инжектируют в поток газа, состоящий из 80% кислорода и 20% инертного газа (аргона или гелия). При сгорании сера окисляется до диоксида, который поступает в титровальную ячейку, заполненную электролитом (водный раствор уксусной кислоты с

добавлением иодида калия и азида натрия). Диоксид серы титруется трииодид-ионами, генерируемыми в ячейке под действием тока.

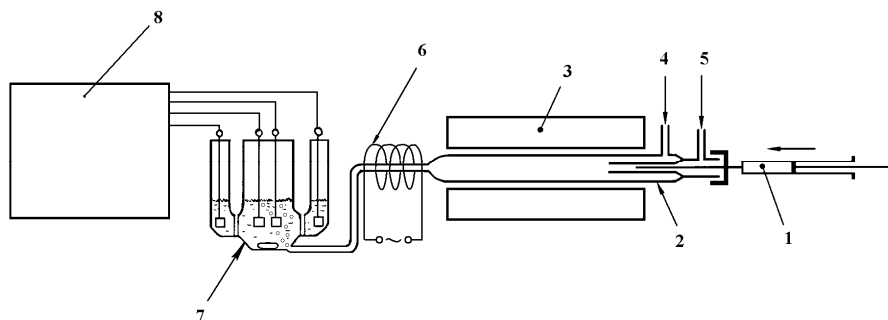
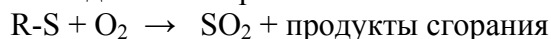


Рис. 5. Схема метода ASTM D3120

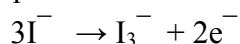
1. Шприц для ввода пробы.
2. Кварцевая пиролизная трубка.
3. Пиролизная печь.
4. Ввод кислорода
5. Ввод газа-носителя
6. Обогреваемая газовая линия
7. Титрационная ячейка
8. Кулонометр

Происходящие процессы можно описать следующими уравнениями:

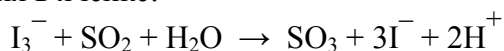
Пиролиз соединений серы:



Генерирование иодида на аноде:



Реакция в ячейке:



Поскольку один трииодид-ион реагирует с одной молекулой SO_2 , количество электричества, затраченное на генерирование трииодида, прямо пропорционально количеству диоксида серы, поступившего в титровальную ячейку. Таким образом, при условии 100%-ного превращения всей серы, содержащейся в образце, в диоксид, метод является абсолютным и не требует калибровки, измеряется только количество электричества. Однако, в условиях сильноокислительной среды при высокой температуре, часть серы окисляется до триоксида SO_3 , который не реагирует с титрантом. Количество образовавшегося SO_3 зависит от природы образца, в частности, от фракционного состава и природы серосодержащих соединений. Поэтому для получения адекватной калибровки рекомендуется использовать калибровочные образцы, близкие по матричному составу к анализируемой пробе.

Определение серы этим методом требует особого внимания к чистоте используемого оборудования и реактивов. Чистота используемых газов должна быть не ниже 99.995%. Все газовые коммуникации должны быть выполнены из тщательно очищенных трубок из нержавеющей стали.

Методом межлабораторных испытаний был определен практический нижний предел количественного определения (Practical Limit Of Quantification, PLOQ) серы в бензинах 3 мг/кг и в дизельных топливах 5 мг/кг.

Метод окислительной кулонометрии ASTM D3246 предназначен для анализа нефтяных газов.

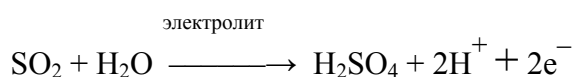
1.6 ASTM D3961-98. «Стандартный метод определения следовых количеств серы в жидких ароматических углеводородах с помощью окислительной кулонометрии». Полностью аналогичен ASTM D3120. Отменен в 2004 г.

1.7. Окислительное сжигание и электрохимическое детектирование: ASTM D6428-99 «Метод определения общей серы в жидких ароматических углеводородах и их производных посредством окислительного сжигания и электрохимического детектирования». ASTM D6920-03. «Стандартный метод определения общей серы в нефти, дистиллатах, реформулированных бензинах, дизельных, биодизельных топливах и моторных топливах посредством окислительного сжигания и электрохимического детектирования».

Метод D6428 находился в юрисдикции комитета D16 ASTM по ароматическим углеводородам. Отменен в 2006 году и передан в ведение комитета ASTM D02 по нефтепродуктам и смазкам под обозначением D6920.

Очень близок по методологии к ASTM D3120. Проба так же сжигается в кислороде с образованием окислов, но вместо кулонометрической титрационной ячейки используется электрохимический детектор. Подробности конструкции детектора в методе не описаны.

Уравнения происходящих реакций:



Электрохимический детектор, работающий по этому принципу является амперометрическим. Обладает очень высокой чувствительностью. Амперометрический детектор модели NARL9101 фирмы Perkin Elmer используется в хроматографических анализаторах индивидуальных серосодержащих соединений Perkin Elmer–Arnel. Анализаторы общей серы по ASTM D6428 с амперометрическими детекторами выпускались фирмами APS (ныне Analytic Jena) и Antek. В настоящее время не производятся.

В межлабораторных испытаниях, проведенных в США метод ASTM D6428 показал наихудшие точностные характеристики. Комитет D02 ASTM предложил исключить его из списка методов, рекомендованных для определения серы в низкосернистых топливах, что и было сделано впоследствии.

1.8 Окислительное сжигание и детектирование методом ультрафиолетовой флуоресценции: ASTM D5453-06 «Стандартный метод определения общей серы в светлых углеводородах, топливах для двигателей внутреннего сгорания и моторных маслах методом ультрафиолетовой флуоресценции». EN ISO 20846 «Нефтепродукты. Определение содержания серы в автомобильных топливах методом ультрафиолетовой флуоресценции». ГОСТ Р EN ИСО 20846:2004. «Нефтепродукты. Определение содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции»

Близкие, но не идентичные методы: ASTM D5453 Американского Общества по испытаниям материалов и европейский EN ISO 20846.

Метод ASTM D5453 был впервые утвержден в 1993 г. Наиболее универсален, разработан для анализа как топлив, так и масел, бензин-оксигенатных смесей, этанола. Разработчиком метода и единственным производителем оборудования для него до 2003 года была компания Antek, США.

Стандарт ISO EN 20846–IP490 утвержден в 2004 году применительно к автомобильным топливам, что и отражено в его названии.

ГОСТ Р EN ИСО 20846:2004 введен с 1 января 2008 года. Подготовлен на основе аутентичного перевода EN ISO 20846. Существенных отличий от первоисточника не имеет.

В настоящее время приборы для этого метода выпускают компании Antek (рис.6), Thermo Euroglas, Horiba, Mitsubishi. Схема определения показана на рис. 7.

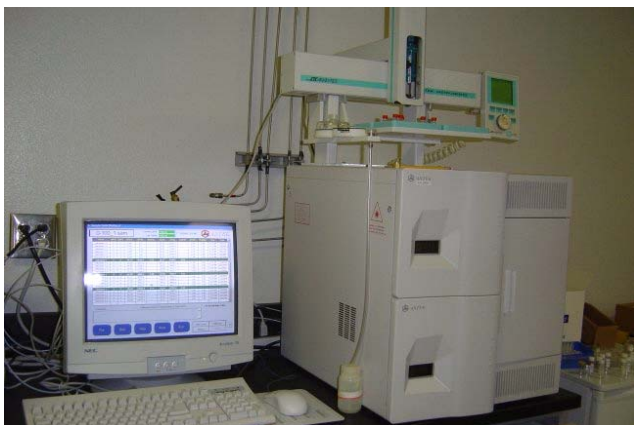
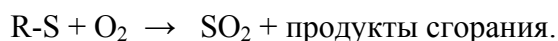


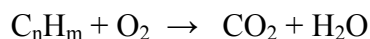
Рис. 6. Анализатор Antek модели 9000S

Образец полностью сжигают в кислороде с получением оксидов при температуре $1075 \pm 25^\circ\text{C}$. Образец вводят либо с помощью шприца непосредственно в пиролизную трубку, либо предварительно помещая его в кварцевую лодочку (только ASTM D5453).



Скорость ввода жидкой пробы 1 мкл/с.

Одновременно при сжигании углеводородов образуются двуокись углерода и вода:



Образующуюся воду, в которой может растворяться образовавшаяся двуокись серы, удаляют, пропуская газовый поток через мембранный осушитель.

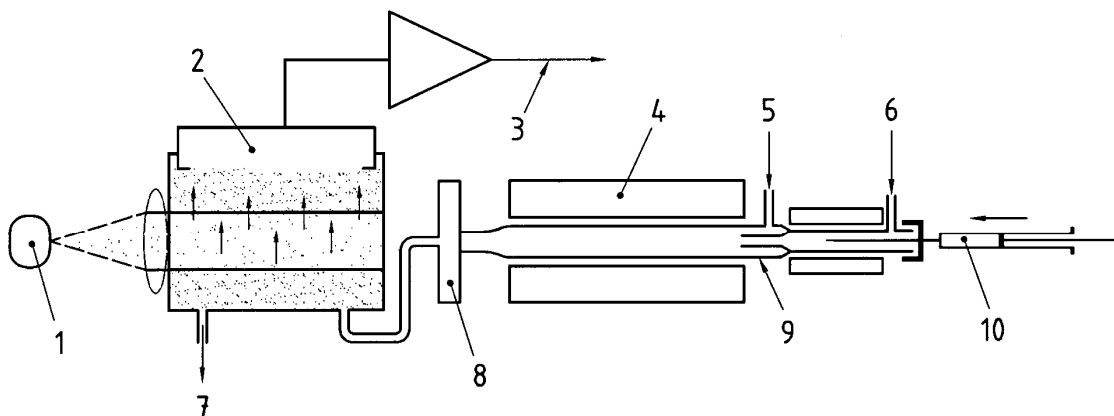


Рис. 7. Схема метода ультрафиолетовой флуоресценции (по EN ISO 20846)

1. Источник УФ излучения.
2. Фотоумножитель.
3. Выходной сигнал.
4. Пиролизная печь.
5. Ввод кислорода.
6. Ввод инертного газа.
7. Выход газов.
8. Осушитель.
9. Кварцевая пиролизная трубка.
10. Шприц для ввода пробы.

Действие мембранного осушителя основано на диффузии молекул воды через трубчатый полимерный материал PermPure, проницаемый для воды, но не проницаемый для газа. Продиффундировавшая вода удаляется встречным потоком сухого газа (рис. 8). Используется либо газ с выхода детектора, пропущенный через поглотитель влаги, либо отдельный поток сухого газа. Некоторые производители

последовательно с мембранным осушителем устанавливают сернокислотный барботер для более полного

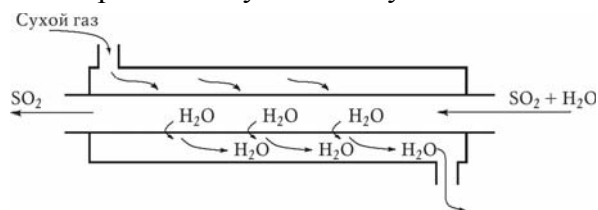
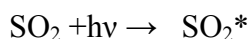


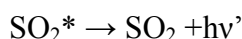
Рис. 8. Мембранный осушитель

удаления влаги.

Осушенный газ, образовавшийся после сгорания образца, поступает в ультрафиолетовый детектор. В детекторе газовый поток облучается ультрафиолетовым светом. Молекулы SO_2 поглощают энергию ультрафиолетового излучения и переходят в возбужденное состояние SO_2^* .



Возбужденные молекулы SO_2^* при обратном переходе в стабильное состояние испускают кванты света с длиной волны, отличной от длины волны возбуждающего света.



Излученная энергия регистрируется фотоумножителем и преобразуется в электрический сигнал.

Калибровка осуществляется по образцам с известным содержанием серы (в мкг/мл), обычно растворы дибутылсульфида или тиофена в изооктане. Для пересчета в весовые содержания (мкг/г) необходимо учитывать плотность анализируемых образцов.

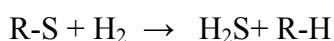
В отличие от ASTM D3120, метод ультрафиолетовой флуоресценции «сухой», т.е. не требует использования водных растворов, способных активно поглощать оксиды серы. Благодаря этому приборы, реализующие его, могут комплектоваться детектором для одновременного определения азота хемилюминесцентным методом (ASTM D4629) из той же пробы.

Версия этого метода для анализа газов, в том числе сжиженных, имеет обозначение ASTM D6667.

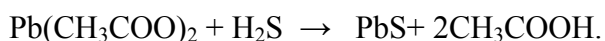
2. Методы, основанные на восстановлении серы до H_2S

2.1 Восстановление в водороде и ратеометрическая колориметрия на свинцовоацетатной ленте: ASTM D4045-04 «Стандартный метод определения серы в нефтепродуктах посредством гидрогенизации и ратеометрической колориметрии»

Сущность метода заключается в восстановлении серосодержащих соединений до сероводорода в токе водорода при температуре 1300°C :



и последующем количественном определении образовавшегося сероводорода с помощью реакции образования окрашенного сульфида свинца:



Количество образовавшегося окрашенного в коричневый цвет сульфида свинца, пропорциональное изначальному содержанию серы, определяется путем его фотометрирования в отраженном свете. Применяются схемы двух типов: «восстановительная» и «окислительно-восстановительная».

«Восстановительная» схема приведена на рис. 9. Подобно методам ASTM D3120 и ASTM D5453, проба вводится с помощью шприца с постоянной скоростью до 6 мкл/мин, что значительно меньше скорости ввода пробы в окислительных методах D3230 и D5453. Ввод пробы осуществляется в зону пиролизной печи с температурой около 550°C , обеспечивающей полное испарение. Испаренная проба смешивается с потоком водорода (расход 200-300 мл/мин) и проходит через трубку диаметром около 5 мм, помещенную в пиролизную печь. Используются как керамические, так и кварцевые трубки. Продукты восстановления пропускаются через увлажнитель, который представляет собой барботажный сосуд, заполненный 5%-ной уксусной кислотой. Увлажнение необходимо, чтобы обеспечить реакцию

взаимодействия сероводорода с ацетатом свинца, которая идет только в водной среде. Кислота не позволяет сероводороду растворяться в барботажной жидкости.

Увлажненный газ, содержащий сероводород, контактирует с бумажной лентой, пропитанной ацетатом свинца. В результате образования сульфида свинца на ленте образуется коричневое пятно, интенсивность окраски которого измеряется в отраженном свете. Причем, измеряется не абсолютная

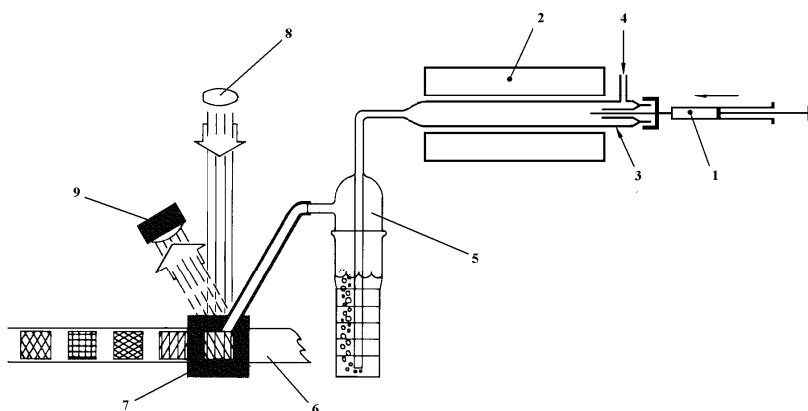


Рис. 9. «Восстановительная» схема метода ASTM D4045

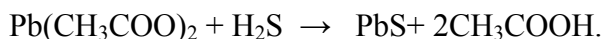
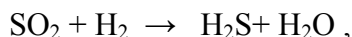
1. Шприц для ввода пробы.
2. Пиролизная печь.
3. Кварцевая пиролизная трубка.
4. Ввод водорода.
5. Увлажнитель.
6. Свинцовоацетатная лента.
7. Реакционная камера.
8. Источник света.
9. Регистратор отраженного света.

величина оптической плотности, а ее первая производная, т.е. скорость нарастания окраски, из-за чего метод и носит название ратеометрического.

Вводить пробу точного объема не требуется. Ввод производится до тех пор, пока сигнал не выйдет на постоянный уровень, т.е. лента не будет темнеть с постоянной скоростью. Используют шприц объемом 100 мкл и вводят 30-50 мкл пробы.

Основной недостаток «восстановительной» схемы – пиролиз тяжелых углеводородов пробы до углерода. Образующийся углерод откладывается на выходе пиролизной трубки и сорбирует образующийся сероводород, искажая результаты определения.

Этот недостаток частично устраняется применением «окислительно-восстановительной» схемы метода. Она не описана в методе ASTM D4045 (описана в ASTM D6212), но используется на практике. Компоненты пробы сначала окисляются в потоке атмосферного воздуха, подаваемого в тонкую керамическую или кварцевую трубку, установленную коаксиально с пиролизной, затем происходит тот же процесс, что и в восстановительной схеме. Уравнения происходящих реакций:



Окислительно-восстановительная схема в значительной степени, хотя и не до конца, снижает образование углерода в системе. При этом возникает новая проблема – образование воды в результате взаимодействия кислорода воздуха с водородом в пиролизной трубке. Для отделения воды устанавливают фильтр.

Метод был изначально разработан фирмой Houston Atlas (ранее Tracor Atlas), США, которая и выпускала приборы для его осуществления. В описании метода дается ссылка на анализатор модели 825 этой фирмы (рис.10). Эта модель выпускалась в течение многих лет и зарекомендовала себя высокой надежностью. В начале 2000-х годов фирма Houston Atlas прекратила существование как самостоятельная единица. Одна из ее последних разработок, анализатор модели XVI продолжает выпускаться одним из подразделений корпорации Thermo, однако он не имеет полного соответствия методу ASTM D4045, так как в нем измеряется не скорость потемнения ленты, а абсолютная величина потемнения при точной величине пробы.

Версия этого же метода для анализа газов – ASTM D4468.

Метод **ASTM D6212 «Стандартный метод определения общей серы в ароматических углеводородах посредством гидрогенизации и ратеометрической колориметрии»** аналогичен методу D4045. Предусматривает использование как восстановительной, так и окислительно-восстановительной схем анализа. Находится в юрисдикции комитета D16 ASTM по ароматическим углеводородам.

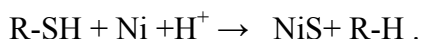


Рис. 10. Анализатор модели 825 фирмы Houston Atlas

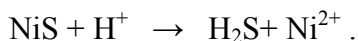
2.2 Восстановление на никеле Ренея. UOP 357-80 «Определение следовых количеств серы в нефтяных дистиллятах методом восстановления на никеле». ГОСТ 13380- 81. «Метод определения микропримесей серы».

Этот метод, устанавливаемый стандартами UOP 357 и ГОСТ 13380, не имеет аналогов среди методов ASTM, IP, EN ISO.

Сущность метода заключается в связывании серосодержащих соединений высокорекреакционноспособным пирофорным никелем, полученным травлением сплава никеля с алюминием соляной кислотой (никель Ренея), с образованием сульфида никеля:



При разложении сульфида никеля кислотой образуется сероводород:



Его количественно поглощают гидроксидом натрия и затем определяют титрованием ацетатом ртути с дитизоном в качестве индикатора.

Диапазон определения серы в обоих методах практически одинаков – от 0.1 до 200 мг/кг в UOP 357 и от 0.2 до 250 мг/кг в ГОСТ 13380.

Окисленные формы серы, такие как сульфоновые кислоты, не образуют сульфида никеля и их количественное определение этим методом невозможно.

Другим ограничением метода является присутствие в пробе значительного количества олефинов, которые могут образовывать полимерную пленку на поверхности пирофорного никеля, блокируя активную поверхность.

Важным условием правильного выполнения метода является отсутствие кислорода в азоте, используемом для извлечения сероводорода из раствора. Присутствующий кислород быстро реагирует с сероводородом и занижает результаты определения серы.

Сопоставляя одинаковые по сути методы ГОСТ 13380 и UOP 357, можно заметить несколько противоречий в их изложении:

1) по-разному вводится ограничение на содержание олефинов. В UOP 357 допускается максимальное содержание олефинов в пробе 2 масс. %. В ГОСТ 13380 в качестве критерия содержания олефинов используется бромное число. В описании области использования метода указывается максимально допустимое бромное число 10, но в таблице 1 в неявном виде вводится ограничение на содержание олефинов в пробе в зависимости от диапазона определяемых содержаний серы. Например, согласно таблице 1, в диапазоне содержания серы 0.2...10 мг/кг бромное число продукта должно быть не больше 1;

2) в UOP 357 имеется обязательное требование – отсутствие сероводорода в образце. Отсутствие сероводорода проверяют перед началом анализа реакцией с сульфатом кадмия. В ГОСТ 13380 напротив, сера, входящая в состав сероводорода, считается определяемой. По устному сообщению одного из разработчиков метода, определяемость сероводорода не проверяли;

3) если в азоте, используемом для извлечения образующегося сероводорода из раствора, присутствуют следы кислорода, он окисляет сероводород, занижая результаты анализа. В ГОСТ 13380 азот, если его чистота ниже 99.8%, предписывается очищать пропусканием через щелочной раствор этиленгликоля. Отметим, что этиленгликоль – весьма слабый восстановитель, чтобы обеспечить эффективную очистку азота от кислорода, особенно, если содержание последнего больше 1% . В методе UOP 357 предписывается использовать азот квалификации analytical grade, т.е. ч.д.а.

Имея в виду вышесказанное, к результатам определения серы методами восстановления на никеле Реня нужно относиться с большой осторожностью. Хороший способ убедиться в правильности получаемых результатов – проверка их другими методами, а при невозможности этого – методом добавок. Анализ сертифицированных образцов – также хороший способ убедиться в правильной постановке метода.

3. Методы, основанные на рентгеновском излучении.

Группа неразрушающих методов, основанных на измерении интенсивности вторичного излучения (флуоресценции) атомов серы под действием излучения рентгеновского источника.

В основе метода рентгеновской флуоресценции лежит фотоэлектрический эффект. Фотоны возбуждающего излучения выбивают электроны с внутренних К- и L- оболочек атома с образованием вакансий (рис. 11). При заполнении вакансии электронами, переходящими с внешних оболочек атом испускает излучение с энергиями, соответствующими этим электронным переходам (характеристическое излучение).

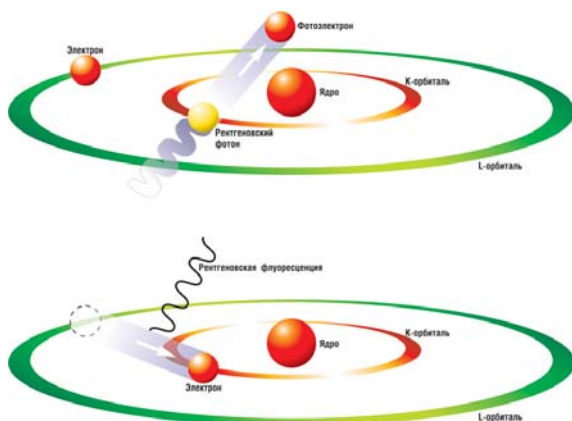


Рис. 11. Фотоэлектрический эффект

Этот процесс называется рентгеновской флуоресценцией, а метод анализа, основанный на измерении интенсивности характеристического излучения флуоресценции при заданных длинах волн или энергиях, называется рентгенофлуоресцентной спектрометрией (X-ray Fluorescence Spectrometry, XRF). Характеристические линии элементов, интенсивность которых используется для количественного анализа, называют аналитическими линиями.

Определение серы выполняется по наиболее интенсивной $K\alpha$ линии, соответствующей т.н. $K\alpha$ переходу – заполнению внутренней K орбитали атома электроном со следующей L орбитали.

Для определения серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии жидкий нефтепродукт помещают в цилиндрический контейнер с дном из тонкой пленки, проницаемой для рентгеновского излучения. Производители применяют как одноразовые контейнеры (Oxford, Horiba), так и многоразовые (Tanaka). В последних образец запечатывается пленкой как сверху, так и снизу, что предотвращает его испарение и контакт с контейнером.

Образец облучают излучением рентгеновской трубки сквозь пленку. В ранних методах допускалось использование в качестве источника радиоактивного изотопа железа ^{55}Fe . В современных приборах используются рентгеновские трубки различных конструкций. К важнейшим характеристикам рентгеновской трубки относятся материал анода и ускоряющее напряжение. Регистрируют флуоресцентное излучение атомов серы, соответствующее энергии $K\alpha$ перехода (2.3 кэВ, длина волны 0.5373 нм).

В зависимости от того, какой способ используется для выделения аналитической линии серы, методы рентгенофлуоресцентной спектрометрии подразделяются на 2 группы.

1. Методы, основанные на разложении характеристического излучения в спектр по энергиям и измерении интенсивности сигналов при заданных значениях энергии этого излучения. Их называют «методы рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по энергиям», либо «энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные методы», ЭДРФ (Energy Dispersive X-ray Fluorescence, EDXRF). В переводах с английского встречается также вариант «энергорассеивающая рентгенофлуоресцентная спектрометрия».

2. Методы, основанные на измерении интенсивности характеристического излучения при заданных длинах волн этого излучения. Их называют «методы рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны», либо «волнодисперсионные рентгенофлуоресцентные методы», ВДРФ (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence, WDXRF). В некоторых нормативных документах в результате неправильного перевода метод назван «длинноволновым».

Схема методов ЭДРФ показана на рис. 12.

Излучение рентгеновской трубки, как правило, направляется на анализируемый образец снизу под углом. Флуоресцентное излучение определяемого элемента (серы) и рассеянное излучение попадают на детектор, установленный снизу ячейки под углом к возбуждающему излучению. Между образцом и детектором может устанавливаться фильтр, отсекающий низкоэнергетическую составляющую спектра излучения трубки.

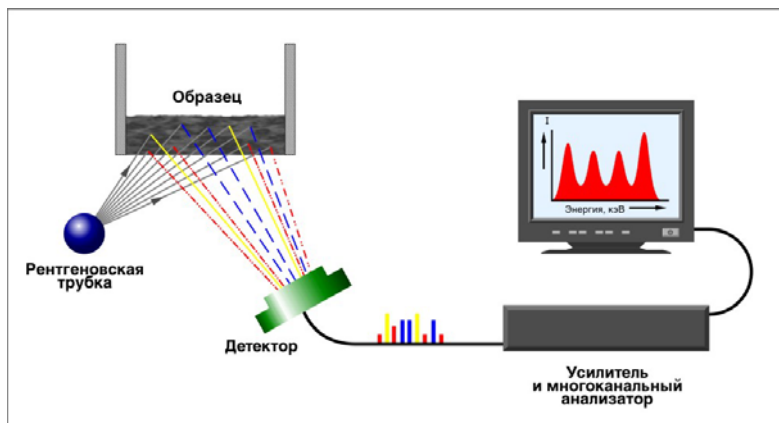


Рис. 12. Схема энергодисперсионного РФ спектрометра

Детектор регистрирует рентгеновские кванты. Все импульсы, зарегистрированные детектором, поступают на амплитудный анализатор (дискриминатор), где происходит подсчет числа импульсов с определенной амплитудой. Амплитуда импульсов пропорциональна энергии излучения, а число импульсов с определенной амплитудой есть интенсивность излучения. По этим данным излучение пробы можно представить в виде спектра (зависимость интенсивности излучения от его энергии).

Пик такого спектра, соответствующий $K\alpha$ линии серы, имеет максимум при 2.3 кэВ.

Для регистрации сигнала используют детектор, обладающий чувствительностью в области $K\alpha$ линии серы, например, газонаполненный пропорциональный счетчик или твердотельный полупроводниковый детектор.

Калибровку строят с использованием растворов серосодержащего соединения (дибутилсульфида, дибутилдисульфида, тиофена, дибензотиофена) в углеводородном разбавителе, например, в белом парафиновом масле.

Схема методов ВДРФ показана на рис. 13.

Образец облучается рентгеновским источником так же, как и в предыдущем случае. Из всего потока вторичного излучения выделяется излучение с длиной волны, соответствующей определяемому элементу (для серы это $K\alpha$ линия с длиной волны 0.5373 нм). Для этого используются различные технические решения. Стандартная схема: излучение пробы с помощью коллиматора направляется параллельным пучком на плоский дифракционный кристалл-монохроматор, установленный под заданным углом к детектору. Другое решение – использование изогнутого кристалла, выполняющего функцию как фокусирующего устройства, так и монохроматора.

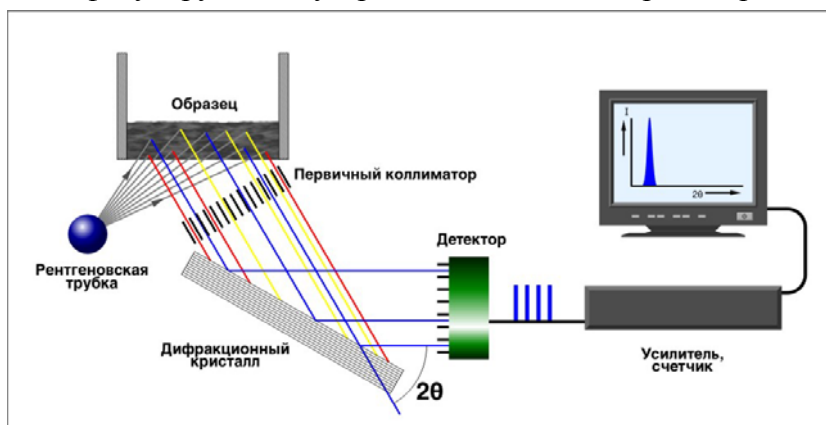


Рис. 13. Схема волнодисперсионного РФ спектрометра

Согласно уравнению Вульфа-Брэгга

$$\lambda = 2d \sin \theta / k ,$$

где:

λ -длина волны излучения;

$2d$ - расстояние между узлами решетки кристалла;

θ - угол падения излучения;

k – целое число (порядок отражения).

С помощью этого уравнения определяется угол θ , под которым нужно установить кристалл, чтобы выделить излучение с нужной длиной волны.

Выпускаются сканирующие ВДРФ анализаторы, позволяющие снять полный спектр образца (спектрометры последовательного действия) и анализаторы с жестко установленными кристаллами (квантометры). Первые позволяют определять широкий круг элементов, вторые – ограниченный набор, зависящий от установленных кристаллов и детекторов. Специализированные приборы для определения серы являются квантометрами и имеют два (ASTM D2622, EN ISO 20884) или три (EN ISO 14596) фиксированных монохроматора.

Рассмотрим основные проблемы, возникающие при определении серы в углеводородных жидкостях рентгенофлуоресцентными методами.

Мешающие влияния при определении серы можно разделить на **спектральные и матричные**.

Спектральные влияния обусловлены наложением – перекрыванием сигнала серы с сигналами других элементов и излучением рентгеновской трубки. Они вызываются, например, соединениями свинца, молибдена, кремния, фосфора, кальция, калия, хлора.

Матричные влияния обусловлены, главным образом, различным поглощением характеристической линии серы матрицей пробы и различным рассеянием излучения рентгеновской трубки. Сильное поглощение излучения вызывают кислородсодержащие соединения (оксигенаты), используемые для повышения октанового числа бензинов.

Углеводороды, составляющие основу пробы (матрицу) с разным процентным содержанием углерода и водорода (разным С/Н отношением) по-разному поглощают и рассеивают излучение. Вследствие этого, величина фона калибровочных образцов и анализируемых проб будет различаться. Это особенно критично в области малых содержаний серы, когда величина фона может превышать величину полезного сигнала.

На рис. 14 показан типичный энергетический спектр, полученный на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе, оборудованном рентгеновской трубкой с титановым анодом [6]. Сплошная красная линия (1)– сигнал углеводородного образца, содержащего серу. Он имеет два выраженных сигнала: пик, соответствующий $K\alpha$ линии серы (2.3 кэВ), и пик излучения $K\beta$ линии титанового анода трубки, рассеянного углеводородной матрицей образца (нехарактеристическое комптоновское рассеяние) с максимумом в области 4.51 кэВ.

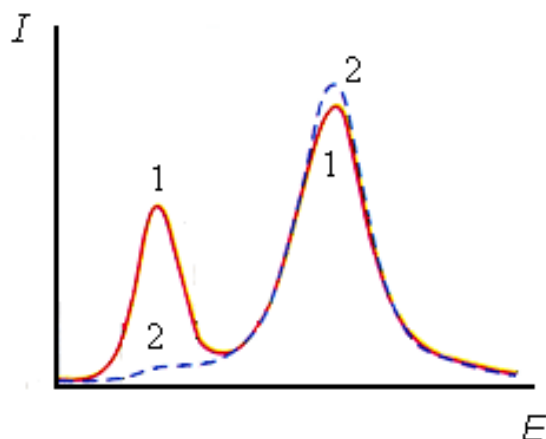


Рис. 14. Типичный энергетический рентгеновский спектр углеводорода, содержащего (1) и не содержащего (2) серу.

Пунктирная синяя линия (2)– сигнал углеводородной матрицы без серы. Хорошо видно, что даже в отсутствие серы в образце в области флуоресценции серы интенсивность излучения не равна нулю. Это обусловлено побочным излучением, складывающимся из отраженного тормозного излучения рентгеновской трубки (релеевское рассеяние), комптоновского рассеяния характеристической $K\beta$ линии титанового анода трубки и фона счетчика, в частности, флуоресцентного излучения аргона, заполняющего счетчик.

Энергетический спектр на рис. 14 соответствует концентрации серы 1%. Очевидно, что при снижении ее до 0.01% аналитический сигнал серы будет меньше сигнала фона в той же области. Общий измеряемый сигнал будет состоять из большого сигнала фона и небольшого сигнала серы, наложенного на него.

Для современного стандартного ЭДРФ анализатора 1% погрешности в определении фона вносит погрешность определения серы приблизительно 2.5 мг/кг [7].

На рис. 15 показан рентгенофлуоресцентный спектр ГСО МДМС-2 с аттестованным содержанием серы 16 ± 2 мг/кг. Спектр снят на сканирующем волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios фирмы PANalytical (рентгеновская трубка с родиевым анодом, напряжение 24 кВ,

ток 100 мА). Записан участок спектра от 0.53430 нм до 0.54460 нм с шагом 0.000115 нм при разрешающей способности 0.013 нм. Детектор – проточный аргон-метановый счетчик. По оси ординат отложена скорость счета в тысячах импульсов в секунду. Время измерения в каждой точке – 30 с. Записано два спектра одной и той же пробы. Из спектра пробы вычитался спектр защитной полипропиленовой пленки толщиной 2 мкм.

На спектре хорошо виден сигнал (аналитическая линия) серы с максимумом при длине волны 0.5373 нм. Поскольку пики комптоновского рассеяния линий родия (анод трубки) лежат далеко от пика серы, фон, в отличие от предыдущего случая, «ровный», и обусловлен нехарактеристическим релеевским рассеянием сплошного спектра излучения трубки. Величина фона при такой концентрации серы сопоставима с чистой интенсивностью аналитического сигнала. Для углеводородных жидкостей она определяется, главным образом, С/Н отношением матрицы и присутствием других элементов, поглощающих излучение.

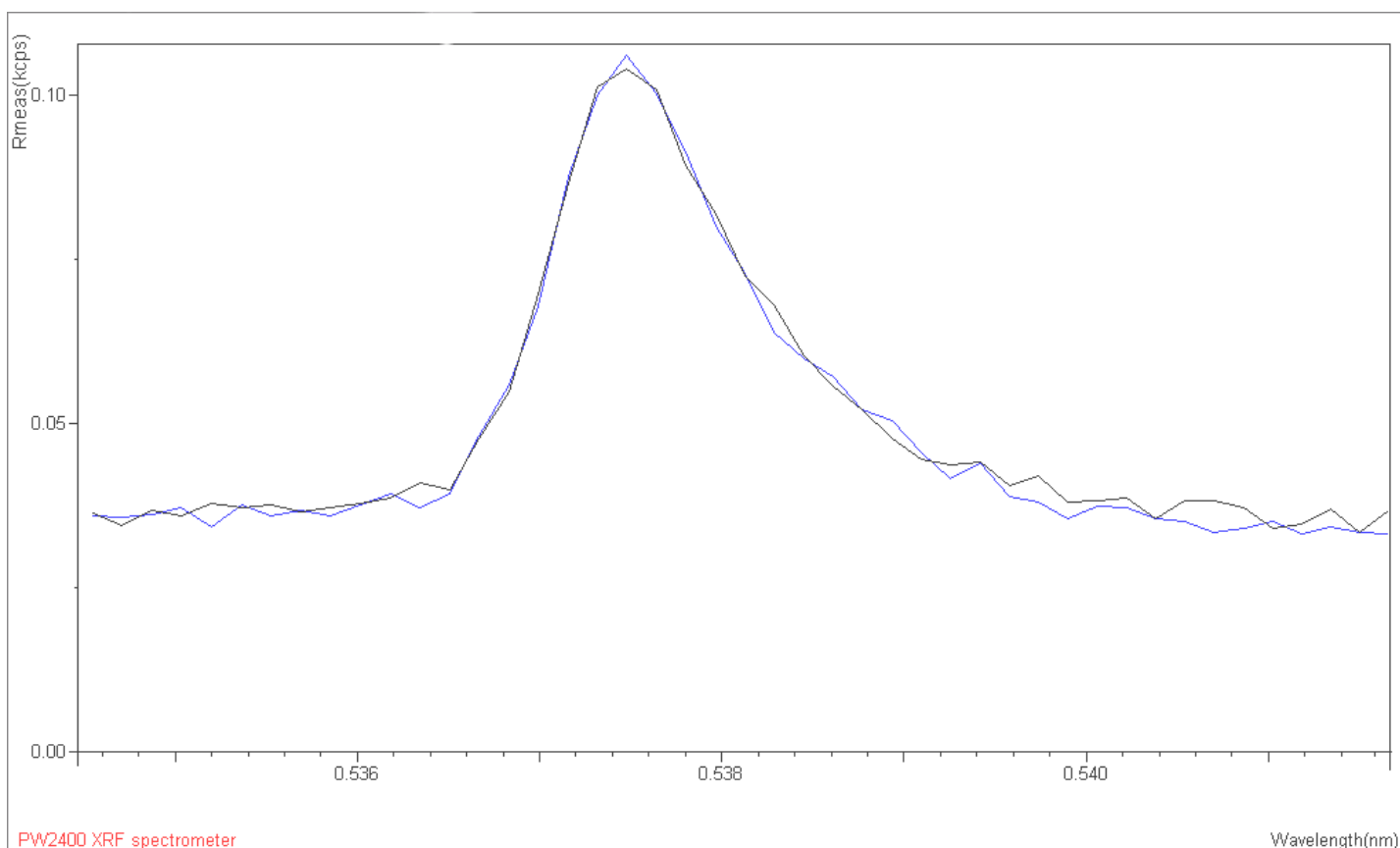


Рис. 15. Рентгенофлуоресцентный спектр ГСО содержания серы МДМС-2.

Оба рисунка хорошо иллюстрируют основную проблему определения серы РФ методами: матричные эффекты, а точнее, разница в матричных эффектах калибровочных и анализируемых проб. Это – основной источник погрешностей в РФА.

Нижняя граница определяемых содержаний метода и точность определения зависит от корректного учета фонового излучения.

Ниже приводится сравнение ЭДРФ и ВДРФ методов по ключевым параметрам.

Разрешающая способность. Определяет ширину спектральных пиков. Чем меньше значение разрешающей способности в единицах энергии или длины волны, тем лучше отделяются друг от друга соседние сигналы (в том числе сигнал серы от линии комптоновского рассеяния титана в ЭДРФ).

Разрешающая способность ВДРФ систем складывается из разрешающей способности монохроматора и детектора. Первая зависит от конструкции оптики, кристалла, воспроизводимости

позиционирования деталей системы; вторая – от типа детектора. Эффективное разрешение ВДРФ системы может меняться от 20 эВ в простых моделях до 5 эВ и менее.

Для ЭДРФ систем разрешающая способность зависит только от детектора. Она может меняться от 145 эВ для кремниевого детектора, до 800 эВ для газонаполненного пропорционального счетчика.

Преимущества ВДРФ: более высокое разрешение позволяет избавиться от возможных наложений на аналитическую линию серы и выполнить прямое измерение фона в позиции спектра, чистой от наложений.

Преимущества ЭДРФ: используется более простое (соответственно, менее дорогое) оборудование. Дифракционный кристалл и оптика, используемые в ВДРФ, – дорогостоящие компоненты и дополнительные источники неисправностей.

Влияние фонового излучения. Фоновое излучение, как уже было показано, – один из основных факторов, ограничивающих нижний предел количественного определения.

Хотя ВДРФ имеет преимущество в разрешающей способности, в ЭДРФ есть способы снизить фоновое излучение в несколько раз, например, путем использования поляризационных фильтров или низкофонового счетчика. Это обстоятельство дало возможность разработать новые высокочувствительные ЭДРФ методы ASTM D7212 и ASTM D7220.

Эффективность источника излучения. В ЭДРФ за счет короткого оптического пути и отсутствия дифракционных устройств потери интенсивности излучения значительно меньше по сравнению с ВДРФ. Чтобы получить одинаковое количество рентгеновских квантов, регистрируемое детектором, ВДРФ системе нужно в 100-1000 раз более мощный поток возбуждающего излучения. Соответственно, нужна более мощная трубка и большее напряжение на ней.

Существенные потери излучения в ВДРФ анализаторах от пробы до детектора обуславливают необходимость использования гелиевой продувки или вакуума для уменьшения поглощения и рассеивания излучения рабочей атмосферой. В ЭДРФ методах гелиевая продувка не обязательна.

Эффективность детектора. Наибольшей эффективностью из всех типов детекторов обладает газонаполненный счетчик. Но он же имеет самое низкое разрешение и побочное фоновое излучение от наполняющего его аргона. Применяются как проточные счетчики, требующие постоянной подпитки аргон-метановой смесью, так и «отпаянные», т.е. заполненные однократно. Во втором случае не требуется подпитывающей смеси, но эффективность детектора со временем постепенно падает из-за улетучивания наполняющего газа. Твердотельные детекторы более дорогие и обладают меньшей эффективностью. Соответственно, нужен более мощный рентгеновский источник возбуждения.

Таким образом, создание эффективного рентгенофлуоресцентного измерителя серы – сложная задача оптимизации параметров стоимости, разрешающей способности, надежности, срока функционирования, интенсивности обслуживания, возможностей многоэлементного анализа и т.д.

Все рентгенофлуоресцентные методы обладают рядом несомненных достоинств: высокой экспрессностью (время одного определения от 2 до 5 минут), отсутствием пробоподготовки, широким диапазоном определяемых содержаний, хорошей воспроизводимостью.

В то же время нужно осознавать, что при кажущейся простоте выполнения анализа этими методами, вероятность получения недостоверных результатов, особенно в области низких концентраций серы, очень велика, если не следовать всем рекомендациям метода и инструкциям производителей приборов. Эти рекомендации обобщены в главе 3.3.

Рассмотрим далее общее и различия в стандартных методах, относящихся к ЭДРФ и ВДРФ.

3.1 Методы энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии

«Классическими», наиболее детально проработанными, являются методы ASTM D4294 (последняя версия, утвержденная в 2003 году, D4294-03) и EN ISO 20847. Именно на них наиболее часто ссылаются как производители приборов, так и разработчики методов. В них наиболее подробно описаны объекты, пригодные для анализа, требования к оборудованию, приведены результаты межлабораторных испытаний. В этих методах декларируется наиболее низкая граница определяемых содержаний серы из всех методов ЭДРФ (табл. 4).

Метод ASTM D 6445 – специализированная версия метода ASTM D 4294 в применении только к автомобильным бензинам, включая бензин-оксигенатные смеси.

Метод EN ISO 8754–IP 336 можно считать «предшественником» EN ISO 20847. На основе результатов межлабораторных испытаний (гл. 6.2) было рекомендовано отменить этот метод и заменить его на EN ISO 20847.

Новые, недавно разработанные и принятые методы, – ASTM D7212, ASTM D7220, IP 531, IP 532, – основаны на том же принципе, что и «классические», но используют новые прогрессивные технологии, что позволяет определять более низкие содержания серы.

3.1.1 ASTM D4294. «Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии».

Один из наиболее детально разработанных методов. Предназначен для анализа углеводородов, таких как дизельное топливо, нефть, керосин, кубовые остатки, базовое масло, гидравлическое масло, реактивное топливо, сырая нефть и другие продукты, например, метанолсодержащие топлива М-85 и М-100. Диапазон определяемых содержаний: от 150 мг/кг до 5 масс. %.

В методе подробно описана сущность спектральных и матричных мешающих влияний и меры их преодоления. Спектральные влияния могут оказывать вода, алкилаты свинца, кремний, фосфор, кальций, калий и галиды, присутствующие в десятикратных концентрациях по отношению к сере или в концентрациях сотен мг/кг. Матричные влияния оказывают, например, оксигенаты. Уделено внимание использованию компенсации спектральных и матричных влияний с помощью математической обработки, используемой в современных приборах. При этом «рекомендуется время от времени проверять эти влияния и не принимать на веру программные коррекции, предлагаемые производителями».

Для компенсации влияний обоих типов рекомендуется готовить калибровочные смеси на растворителе, близком по матричному составу к анализируемым пробам. Для анализа бензина, например, на смеси изооктана и толуола в соотношении, моделирующем реальное содержание ароматических углеводородов в образцах.

Калибровочные смеси готовят из ди-н-бутилсульфида с точно определенным содержанием серы, либо используют калибровочные образцы, служащие вторичными национальными стандартами, например, образцы Национального Института Стандартов и Технологий США (NIST).

Для проверки калибровки рекомендуется использовать дополнительные стандартные растворы, не включенные в калибровку.

Рекомендуется проводить контроль качества результатов испытаний с использованием образцов контроля качества с известным содержанием серы, которые анализируют как пробы. Результаты определения анализируют с помощью статистических карт.

3.1.2 ГОСТ Р 51947-2002. «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии»

Введен как аутентичный перевод ASTM D 4294 и полностью совпадает с ним по диапазону и точностным характеристикам. При этом оригинальный текст ASTM D 4294 сокращен, исключены разделы, посвященные компенсации спектральных и матричных влияний, приготовлению калибровочных образцов на разбавителях, близких по углеводородному составу к анализируемым пробам. В качестве разбавителя для калибровочных растворов оставлено только белое масло. Исключены подробности заполнения ячейки, изменен раздел по контролю качества измерений.

3.1.3 ГОСТ Р 50442-92. «Нефть и нефтепродукты. Рентгено-флуоресцентный метод определения серы»

Метод-предшественник ГОСТ Р 51947. Разработан для определения серы в нефти и нефтепродуктах в диапазоне 0.05...5.0% с использованием анализатора АС-1. Калибровочные образцы готовят из вазелинового масла и серосодержащей присадки. Калибровка осуществляется по двум стандартным образцам, в одном из которых массовая доля серы меньше предполагаемой в испытуемом образце, во втором – больше. Матричные и спектральные влияния не учитываются. В настоящее время метод используется редко.

3.1.4 ISO 8754:2003 – IP 336. «Нефтепродукты – Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии»

Метод-предшественник ISO EN 20847. Впервые был принят в 1992 году. В 1995 году был передан из ведения Технического Комитета 28 (ТК 28) Международной Организации по Стандартизации (ISO) в ведение Технического Комитета 19 (ТК 19) Европейского Комитета по Стандартизации (CEN), которым был утвержден без изменений в редакции 1992 года.

Этот метод изначально был предназначен для анализа более широкого круга объектов, чем EN ISO 20847, предназначенный только для автомобильных топлив.

В 2003 году метод был пересмотрен. Были введены рекомендации использовать при приготовлении калибровочных образцов разбавитель, близкий по составу к анализируемому продукту, с целью снижения матричных влияний. Был пересмотрен также диапазон определяемых содержаний серы, причем в сторону увеличения нижней границы определяемых содержаний от 0.01% в версии 1992 года до 0.03% в версии 2003 года. Это было мотивировано тем, что указанная в версии ISO 8754:1992 воспроизводимость не согласуется с требованиями стандарта ISO 4259 (ГОСТ Р 8.580) «Нефтепродукты. Определение и применение показателей точности методов испытаний». Согласно этим требованиям нижняя граница определяемых содержаний должна составлять минимум двукратную величину воспроизводимости.

3.1.5 EN ISO 20847-2004 – IP 496/05. «Нефтепродукты. Определение содержания серы в автомобильных топливах. Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия».

Аналогичен методу ASTM D 4294. Регламентирует требования к определению содержания серы в автомобильном бензине (включая бензин, содержащий до 2.7 массовых % кислорода) и в дизельном топливе (включая топливо, содержащее до 5 объемных % метиловых эфиров жирных кислот). Может быть применен для анализа и других продуктов, однако приведенные данные по точности относятся только к указанным автомобильным топливам.

Уделяется большое внимание подбору состава матрицы для калибровочных образцов (Приложение А). Для повышения точности определения рекомендуется использовать разбавитель, близкий по составу к анализируемому объекту, например, бензину. Разбавитель должен приблизительно соответствовать пробам по содержанию ароматических и кислородсодержащих соединений. Для калибровки допускается использовать сертифицированные эталонные материалы (CRM).

Диапазон определяемых содержаний серы от 30 до 500 мг/кг. Для определения содержаний серы меньше 100 мг/кг приводятся меры по подготовке проб и проведению измерений:

- работать в чистой атмосфере, содержать ячейки и пленку в чистоте;
- не использовать ячейки повторно;
- использовать одноразовую пипетку для переноса пробы;
- переносить пробу в ячейку непосредственно перед измерением;
- принимать меры к предотвращению испарения пробы;
- следить за качеством сборки ячейки, правильным натяжением пленки.

3.1.6 ASTM D 6445-99(2004). «Стандартный метод определения серы в бензине посредством энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии»

По сути не отличается от ASTM D 4294 и ISO EN 20847, но регламентирует определение содержания серы только в автомобильных бензинах. В качестве разбавителя при приготовлении калибровочных образцов используется только смесь 20% толуола и 80% изооктана.

Диапазон определяемых содержаний от 48 до 1000 мг/кг. При этом на уровне 50 мг/кг указывается допустимая воспроизводимость 55 мг/кг, что находится в противоречии с требованиями ISO 4259

Заметим, что в соответствии с уже упомянутыми требованиями к точности по ISO 4259 нижняя граница определяемых содержаний этого метода, рассчитанная по данным о воспроизводимости, должна быть $2 \times \{36.26(48+10)^{0.1}\} = 108$ мг/кг.

3.1.7 ASTM D 7212-06. «Стандартный метод определения низких содержаний серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием низкофонового пропорционального счетчика». IP 531-06. «Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием низкофонового пропорционального счетчика»

Новые, недавно утвержденные методы, созданные на основе новых разработок фирмы Metorex Industrial Oy. Новые технологии обработки сигнала счетчика позволили резко снизить фоновую

составляющую в области $K\alpha$ линии серы, вносимую паразитным неселективным излучением самого счетчика и понизить за счет этого нижнюю границу определяемых содержаний серы до 2 (ASTM) или 7 (IP) мг/кг. Принцип работы низкофонового счетчика заключается в «отсечении» паразитного сигнала газонаполненного счетчика, вызванного разрядом вблизи его оболочки.

Фактически, можно сказать, что метод ASTM D7212 (IP 531) является усовершенствованным вариантом метода ASTM D4294 (EN 20847). Прибор модели TWIN-X, реализующий этот метод, выпускает фирма Oxford Instruments.

Существенное отличие ASTM D7212 от IP 531 состоит только в указываемых точностных характеристиках (табл. 4).

3.1.8 ASTM D 7220-06. «Стандартный метод определения низких содержаний серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием поляризованного излучения». IP 532-06. «Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием поляризованного излучения»

Использование специальной оптики (вторичных мишеней), дающей возможность получать поляризованное рентгеновское излучение, позволило также резко снизить долю фонового излучения в интенсивности аналитической линии серы и понизить границу определяемых содержаний серы для ЭДРФ до 2...6 мг/кг.

Так же как в ВДРФ анализаторах, из-за длинного оптического пути обязательна гелиевая продувка. Недостаток этого подхода в высокой стоимости используемой аппаратуры.

Обязательное требование – близкое соответствие матрицы анализируемых объектов матрице калибровочных образцов.

Существенное отличие ASTM D7220 от IP 532 состоит только в указываемых точностных характеристиках (табл. 4).

3.2 Методы волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии

ВДРФ методы определения серы можно подразделить на 3 группы:

- а) «классические», наиболее часто используемые, практически эквивалентные методы: ASTM D2622 и EN ISO 20884;
- б) «метод внутреннего стандарта» EN ISO 14596, постепенно выходящий из употребления;
- в) новый метод ASTM D7039 с использованием монохроматического излучения.

3.2.1. ASTM D2622-03 «Стандартный метод определения серы в нефтепродуктах методом волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии».

Предназначен для анализа широкого круга продуктов (табл. 4). Точность метода изучалась на образцах с концентрациями серы от 3 мг/кг до 5.3 масс.% было найдено, что при содержании серы менее 60 мг/кг стандартное отклонение (S_r) воспроизводимости составляет 1.5 мг/кг. Если определять предел количественного определения как $10 \times S_r$, он составляет 15 мг/кг серы. Следует обратить внимание, что в методе предел количественного определения в явном виде не обозначен, а указан именно в такой формулировке. При этом рекомендуется определять его в индивидуальном порядке для приборов различных производителей на уровне ниже 20 мг/кг.

Методом межлабораторных испытаний было найдено, что практическая нижняя граница определяемых содержаний (Practical Limit of Quantification, PLOQ) серы в бензинах составляет 20 мг/кг.

При построении калибровочного графика сначала измеряется интенсивность сигнала при длине волны $K\alpha$ линии серы 0.5373 нм, затем интенсивность фонового излучения при длине волны, близкой к этой, специфичной для используемой рентгеновской трубки: 0.5190 нм для трубки с хромовым или скандиевым анодом или 0.5437 нм для трубки с родиевым анодом. Определяется «чистый» сигнал серы по формуле:

$$R = [(C_K/S_1) - (C_B F'/S_2)]F, \text{ где:}$$

R – «чистый» (скорректированный на фон) сигнал серы,

S_K – число импульсов счетчика при 0.5373 нм за время S_1 ,
 S_B – число импульсов счетчика при выбранной длине волны фонового излучения за время S_2 ,
 S_1 и S_2 – соответствующие времена счета, с,
 F' – отношение скоростей счета (импульсов в секунду) при 0.5373 нм для образца, содержащего серу, и при «фоновой» длине волны для образца, не содержащего серу,
 F – коэффициент поправки на дрейф калибровочной кривой.

Таким способом вычитается «прибавка» фонового излучения к флуоресцентному излучению серы с учетом ее вариаций в зависимости от концентрации серы в пробе. Калибровочный график (кривая 2-го порядка) строится по «чистым» сигналам.

Для калибровки используют образцы с матричным составом, близким к матричному составу анализируемого продукта. Значимое отличие элементного состава матрицы калибровочных образцов от состава матрицы пробы приводит к значимой погрешности определения. Влияние оказывает также различие в С/Н отношении. Для коррекции на С/Н отношение приводится эмпирическая формула. Для анализа бензинов калибровочные образцы рекомендуется готовить на смеси изооктана и толуола в соотношении, приблизительно соответствующем ожидаемому содержанию ароматических углеводородов в пробе.

3.2.2. ASTM D6334. «Стандартный метод определения серы в бензине с методом волонодисперсионной рентгеновской флуоресценции».

Является специализированной версией ASTM D2622 для анализа бензинов.

Диапазон 15...940 мг/кг. Обязательное требование: близкие по составу матрицы калибровочных растворов и анализируемых объектов. Для моделирования матричного состава бензинов по умолчанию используется смесь 20% толуола и 80% изооктана. Для бензинов, не соответствующих такой модели, рекомендуется использовать матрицу калибровочных стандартов, близкую по составу к анализируемым бензинам. Для учета влияния оксигенатов (больше 2.7% кислорода) их добавляют в калибровочных растворах в соответствующих количествах.

3.2.3. EN ISO 20884:2004 – IP 497/05. «Нефтепродукты. Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод волонодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии».

Как следует из названия, метод предназначен для анализа жидких автомобильных топлив: дизельных топлив с содержанием метиловых эфиров жирных кислот (FAME) до 5% и бензинов.

Сигнал измеряется при длине волны 0.5373 нм, а фон при 0.545 нм (это значение отличается от принятого в ASTM D2622).

Диапазон определяемых содержаний серы 5...500 мг/кг. Необходимо строить различные калибровочные графики для диапазонов 5...60 мг/кг и 60...500 мг/кг, соответственно. Если содержание серы превышает 500 мг/кг, пробу следует анализировать другими методами.

Точностные характеристики метода (табл. 4) не распространяются на топлива, содержащие более 2.7% кислорода. При анализе топлив, содержащих FAME, следует в качестве разбавителя для приготовления калибровочных растворов использовать метилолеат или другие кислородсодержащие соединения. В остальных случаях допускается использовать белое парафиновое масло.

3.2.4. ГОСТ Р 52660-2006 (EN ISO 20884:2004). «Топлива автомобильные. Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны».

Введен как модифицированный метод EN ISO 20884 с учетом особенностей национальной экономики Российской Федерации. Модификация касается следующих положений:

а) прецизионность метода определяют в соответствии с ГОСТ Р 8.580-2001 «Государственная система обеспечения единства измерений. Определение и применение показателей точности методов испытаний нефтепродуктов (модифицированный метод ISO 4259:1992). В оригинальном методе EN ISO 20884 прецизионность определяют в соответствии с ISO 4259:1992.

б) пробоотбор допускается производить в соответствии с ГОСТ 2517-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб». В оригинальном методе EN ISO 20884 пробоотбор производится в соответствии с ISO 3170, ISO 3171.

В остальном метод аутентичен EN ISO 20884. Следует отметить неправильный перевод с английского параграфа А.7 Приложения А: «использованные кюветы для образцов не следует применять повторно в том случае, когда предполагают получить большие значения». Следует читать: «использованные кюветы для образцов не следует применять повторно, так как из-за этого могут получиться завышенные результаты».

3.2.5. EN ISO 14596:2005 – IP 447/99. «Нефтепродукты. Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектромерии».

Существенное отличие этого метода от других ВДРФ методов – использование «внутреннего стандарта». В калибровочные образцы и в пробы добавляют цирконий в виде маслорастворимого олеата так, чтобы его концентрация составляла 1% для содержаний серы 0.001...0.1% и 15-18% для содержаний серы 0.1...2.5%. Измеряют скорости счета I_S для $K\alpha$ линии серы (0.5373 нм), I_{Zr} для $L\alpha$ линии циркония (0.607 нм) и I_0 для фонового излучения (0.545 нм). Вычисляют отношение скоростей счета R_0 по формуле:

$$R_0 = \frac{I_S - I_0}{I_{Zr} - I_0}.$$

Калибровочную кривую строят как зависимость R_0 от концентраций серы. Калибровочные образцы готовят на белом масле.

Внутренний стандарт служит для коррекции матричного влияния. Излучение циркония ($L\alpha$ линия) и серы ($K\alpha$ линия) обладают близкой энергией, поэтому поглощаются атомами пробы одинаково, при этом не дают взаимных наложений. Это делает цирконий наиболее подходящим внутренним стандартом при определении серы в нефтепродуктах. Из-за одинакового поглощения излучения циркония и серы углеводородной матрицей отношение их сигналов не зависит от состава матрицы в пределах точности метода.

3.2.6. ASTM D7039-05. «Стандартный метод определения серы в бензине и дизельном топливе посредством монохроматической волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектромерии».

Новый метод, принятый в 2005 году. В отличие от ASTM D2622, к монохроматору, выделяющему поток флуоресцентного излучения, добавляется монохроматор потока возбуждающего излучения (рис. 16).

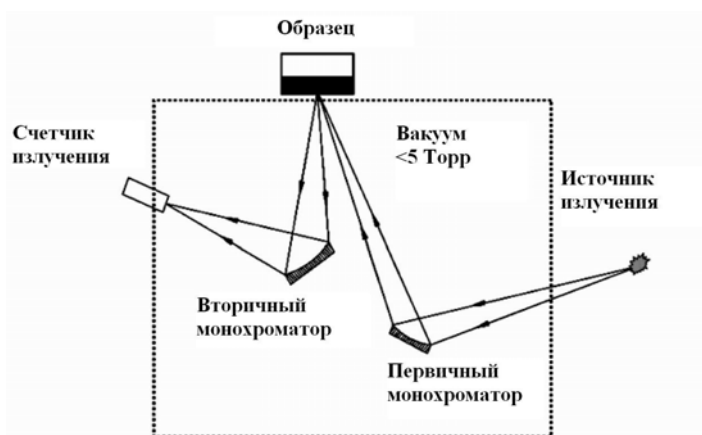


Рис. 16. Схема метода ASTM D7039.

При этом проба возбуждается не сплошным спектром рентгеновской трубки, а монохроматическим излучением. Первичный монохроматор «отсекает» сплошное излучение трубки, дающее релеевское рассеяние в области $K\alpha$ линии серы. Это позволяет резко снизить соотношение сигнал/шум при измерении. Фоновое излучение в ASTM D7039 измеряют на чистом растворителе, не содержащем серу, либо находят методом экстраполяции калибровочной прямой. Калибровочные

образцы готовят на разбавителях, близких по составу к анализируемым пробам, либо используют математические методы фоновой коррекции. В последнем случае должны быть известны массовые фракции углерода, кислорода и водорода в анализируемых образцах.

Практический предел количественного определения (PLOQ), найденный путем межлабораторных испытаний, составляет 4 мг/кг.

3.2.7. Рентгенофлуоресцентные методы для определения элементов присадок

При определении серы в маслах, содержащих присадки, основной проблемой является не снижение предела ее обнаружения, а преодоление спектральных влияний других элементов. Эти влияния носят двоякий характер:

а) флуоресцентное излучение определяемого элемента поглощается другими элементами. При этом его аналитический сигнал ослабляется;

б) флуоресцентное излучение элементов, присутствующих в образце, служит дополнительным источником возбуждения определяемого элемента (вторичная флуоресценция). При этом его аналитический сигнал усиливается.

Используют два способа коррекции спектральных влияний: метод внутреннего стандарта и математическую коррекцию.

Для анализа необходим сканирующий ВДРФ анализатор высокого разрешения. ЭДРФ методы не пригодны для решения этой задачи, так как из-за низкого разрешения к описанным влияниям добавляется значительное перекрытие спектральных линий определяемых элементов.

3.2.7.1. ASTM D 4927-05. «Стандартный метод элементного анализа смазочных масел и компонентов присадок. Определение бария, кальция, фосфора, серы и цинка методом волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии».

Применяется как метод внутреннего стандарта, так и математическая коррекция.

В качестве внутренних стандартов используются элементы, имеющие аналитические линии, лежащие близко к аналитическим линиям определяемых элементов: свинец для серы, олово или титан для бария и кальция, цирконий для фосфора, никель для цинка. Измеряются «чистые» (за вычетом фона) интенсивности сигналов для элемента и соответствующего внутреннего стандарта и вычисляются их отношения, по которым строится градуировочный график.

При математической коррекции готовят серию из 20 калибровочных образцов, содержащих все определяемые элементы в требуемом диапазоне концентраций. Измеряют интенсивности аналитических линий всех определяемых элементов. Затем с помощью метода множественной линейной регрессии находят уравнение градуировочной прямой для каждого определяемого элемента с учетом коэффициентов поправок на содержание других элементов. Программное обеспечение современных рентгенофлуоресцентных анализаторов позволяет выполнять такие расчеты автоматически.

Показано, что метод внутренних стандартов обладает немного лучшими точностными характеристиками. При этом он гораздо более трудоемок.

3.2.7.2. ASTM D 6443-04. «Стандартный метод определения кальция, хлора, меди, магния, фосфора, серы и цинка в неиспользованных смазочных маслах и присадках методом волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (метод математической коррекции)»

Предназначен для определения более широкого круга элементов (табл.4). Для учета взаимных влияний элементов используется только метод математической коррекции.

3.3. Практические рекомендации по работе с рентгеновскими анализаторами серы

Характеристическое излучение серы поглощается средой, заполняющей измерительную камеру. Для снижения поглощения производители приборов применяют различные способы, в частности, замену воздушной среды на гелиевую (гелиевая продувка), либо на вакуум. Кроме этого, на интенсивность измеряемого вторичного излучения влияет проницаемость среды, через которую оно проходит, зависящая от ее состава, температуры и давления.

При эксплуатации приборов следует четко соблюдать руководство по эксплуатации. К наиболее значимым условиям стабильности работы оборудования относится климатическая стабильность в помещении – температурный и влажностный режим – которые могут быть обеспечены

кондиционированием воздуха. Следует размещать спектрометры так, что бы предотвратить даже кратковременное попадание прямых солнечных лучей, т.к. кондиционеры в таких случаях не оказывают заметного эффекта. Перед началом измерений нужно обеспечить стабилизацию температурного и влажностного режима прибора. Если прибор был выключен, его нужно прогреть перед работой несколько часов. Как правило, время выхода спектрометра на стабильный режим соответствует характеристикам, заявленным производителем, но бывают и исключения, например, когда ночная температура в помещении, где установлен спектрометр, существенно отличается от температуры во время рабочего дня. Тогда стабилизация требует времени большего, чем рекомендовано производителем. По возможности держите прибор включенным постоянно.

Источником ошибочных измерений может быть вода, диспергированная в образце. Взвешенные капли воды притягиваются к дну ячейки, электризуемой под действием высокоэнергетичного излучения, и поглощают как возбуждающее, так и вторичное излучение. На это следует обращать особое внимание при анализе нефти с малым содержанием серы. Образец нужно анализировать как можно быстрее после наливания его в ячейку, не давать ему «отстаиваться». Образец также не должен содержать твердых взвесей и осадка. При наличии в пробе механических примесей ее следует профильтровать перед анализом через бумажный фильтр.

На рынке представлены рентгенофлуоресцентные анализаторы с различным набором функций, что отражается на их стоимости.

Существуют спектрометры, снабженные датчиками, следящими за стабильностью условий измерений (температура, давление). При отклонении от условий, при которых была сделана калибровка, программное обеспечение очень ограниченного числа спектрометров позволяет корректировать интенсивность аналитического сигнала. Одним из видов коррекции является поправка на соотношение С/Н, которая выполняется по интенсивности рассеяния излучения трубки. Разнообразные виды коррекции часто не дают хороших результатов определения концентраций. Наиболее точные определения серы достигаются при использовании калибровочных образцов, матричный состав которых, наиболее близок к составу анализируемых проб.

При определении низких концентраций серы калибруйте прибор с помощью калибровочных образцов, близких по матричному составу к анализируемым. Для приборов, не имеющих фоновой коррекции (поправки на С/Н отношение) это обязательное условие получения достоверных результатов.

Наливайте пробу в измерительную ячейку, в количестве, рекомендованном производителем. Обычно точного объема не требуется, высота слоя жидкости должна быть не менее 5 мм. При использовании приборов с мощными источниками излучения толщина слоя может играть роль за счет т.н. «клинового эффекта» (wedge effect) , вызываемого различной глубиной проникновения излучения в матрицы с различной плотностью.

Следите, чтобы в анализируемой пробе не было пузырьков воздуха.

Используйте калибровочные образцы однократно, после измерения не сливайте их обратно в емкости, где они хранились.

При самостоятельном приготовлении калибровочных образцов используйте серосодержащий компонент и разбавитель с аттестованными значениями содержания серы.

Храните калибровочные образцы в плотно закрытых сосудах из темного стекла в темном и холодном месте, например, в холодильнике при температуре +5°C.

Во время анализа температура проб должна быть равна температуре окружающей среды.

При работе с легко испаряющимися образцами не допускайте создания избыточного давления внутри измерительной ячейки, могущего вызвать «вздутие» защитной пленки.

Не касайтесь пальцами защитной пленки ячейки, рабочего окна детектора и твердых образцов сравнения.

Окно детектора имеет толщину несколько микрон. Соблюдайте особую осторожность, чтобы не повредить и не загрязнить его. Дотрагиваться до окна детектора любыми предметами категорически не рекомендуется. Прорыв окна детектора – наиболее частая причина выхода из строя энергодисперсионных спектрометров.

После выполнения анализа сразу же извлекайте ячейки с образцами из измерительного отсека или карусели. При длительном нахождении в ячейке образец может разрушить защитную пленку и протечь внутрь прибора. Поликарбонатная и полиэфирная пленка может растворяться в образцах с большим содержанием ароматических углеводов.

Избегайте проливания проб внутрь прибора. Если это произошло, немедленно свяжитесь с авторизованной сервисной службой производителя и следуйте ее инструкциям. Протечки пробы практически всегда обусловлены разрывом защитной пленки при сборке ячейки. Для контроля качества сборки можно выдержать ячейку 1-2 минуты на чистой фильтровальной бумаге, чтобы обнаружить возможное протекание пробы.

Следите, чтобы поверхность защитной пленки была ровной, без замятий и «морщин».

Пользуйтесь только фирменной защитной пленкой, рекомендованной производителем. Материал пленки, равномерность ее толщины, содержание примесей, вносят дополнительную погрешность в результаты определений. При переходе на новую партию пленки перекалибруйте анализатор, либо введите корректирующий коэффициент, если программное обеспечение прибора это предусматривает.

При определении следовых содержаний серы может оказывать влияние направление волокон защитной пленки, из которой делают дно ячейки. Пленки некоторых типов (в частности, миларовая) имеют незаметную на глаз волокнистую структуру и различную проницаемость к излучению вдоль и поперек волокон. Следите, чтобы при установке ячейки в прибор пленка всегда была натянута волокнами в одну и ту же сторону. Для этого на ячейки можно нанести метки.

Регулярно проверяйте калибровку по контрольным образцам и корректируйте ее при необходимости.

С течением времени интенсивность излучения рентгеновской трубки и эффективность детектора снижаются. Прибор, эксплуатировавшийся несколько лет, теряет чувствительность. Через какое-то время потребуется замена этих деталей. При выборе прибора стоит учитывать возможность замены трубки и счетчика «на месте», без отправки прибора на завод-изготовитель. При определении низких концентраций серы старайтесь использовать возможно более «свежие» приборы.

4. Атомно-эмиссионные методы

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) – аналитический метод, обладающий уникальными возможностями определения большого числа элементов из одной пробы. Чувствительность определения серы этим методом невелика. Основное назначение АЭС-ИСП – одновременное определение большого числа элементов, включая серу.

4.1 ASTM D4951-06. «Стандартный метод определения элементов присадок в смазочных маслах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой»

Позволяет определять те же элементы, что и рентгеновский метод ASTM D6443 (за исключением хлора), а также бор. Пробу разбавляют органическим растворителем, добавляют внутренний стандарт и вводят непосредственно в распылитель спектрометра.

4.2 ASTM D5185-05. «Стандартный метод определения элементов присадок, металлов износа и загрязнений в использованных смазочных маслах и определения некоторых элементов в базовых маслах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)»

Более универсальный метод. Применим не только к свежим, но также к отработанным маслам, в которых можно определять широкий круг элементов (табл.4). Взаимные спектральные влияния корректируются с помощью программного обеспечения анализатора.

5. Производители приборов для определения низких содержаний серы

В табл. 5 перечислены основные фирмы-производители приборов для определения низких содержаний серы и выпускаемые модели.

Таблица 5

Метод	Стандарт	Фирма-производитель	Модель
Ламповый	ASTM D1266, EN ISO 24260	Stanhope-Seta	20410-0
		Normalab Analis	941454
		Petrotest	13-0950
Окислительная микрокулонометрия	ASTM D3120, ISO 16591	Mitsubishi	TOX-100
		Thermo Euroglas	ECS-3000
УФ флуоресценция	ASTM D5453, EN ISO 20846	Antek	9000S, 9000LLS
		Thermo Euroglas	TS 3000
		Mitsubishi	TS-100
		Analytic Jena	Multi EA 3100
		Horiba	SLFA UV21
ЭДРФА	ASTM D4294,	Oxford Instruments;	Lab-X 3500

	ISO 20847, ГОСТ Р 51947	Tanaka Scientific	RX-360SH, RX-620SH
		Horiba	SLFA-20, SLFA-2100/2800
		PANalytical	Minipal 4
		ООО НПО «Спектрон»	Спектроскан-S
		ОАО «НПП Буревестник» и ЗАО «НПО ЭКРОС»	АСЭ-1
ЭД РФА с использованием низкофонового пропорционального счетчика	ASTM D7212-06	Oxford Instruments	TWIN-X
ВД РФА	ASTM D2622, ISO 20884	Oxford Instruments	MDX-1060
		Tanaka Scientific	FX-700
		Rigaku	Mini-Z
		PANalytical	Axios-Petro, Venus 200
		Thermo	AVANT [™] X
		Bruker	S4 Pioneer, S8 TIGER
МВД РФА	ASTM D7039	X-Ray Optical Systems (XOS), Grabner, Horiba	Sindie-7039
РФА с использованием поляризованного излучения	ASTM D7220-06	Spectro	Spectro Xepos, Spectro Phoenix II, Spectro iQ



Рис. 17. ВДРФ анализатор FX-700 фирмы Tanaka Scientific, Япония



Рис. 18. ВДРФ анализатор MDX-1060 фирмы Oxford

6. Сравнительные испытания методов определения серы

Международное сообщество регулярно проводит межлабораторные сличения результатов определения элементов в различных объектах различными методами с целью изучения их применимости и определения точностных характеристик. Приводим данные нескольких таких исследований методов определения серы в нефтепродуктах, проведенных в США и Европе.

6.1. Исследования, проведенные в США.

Известны два обширных сравнительных исследования методов определения низких содержаний серы, выполненные в США в 1998-2004 годах [2], [8], [9], [10].

В первом исследовании, проведенном Юго-западным Исследовательским Институтом (Сан-Антонио, Техас) сравнивались методы ASTM D2622, D4294 и D5453. Результаты исследования обобщены в Исследовательском докладе ASTM D.02-1496. На основе полученных данных были сделаны следующие выводы:

1) все три метода дают эквивалентные результаты в диапазоне 150...500 мг/кг. D5453 и D2622 показывают одинаковую применимость при определении содержаний от 20 мг/кг. В результате тщательного изучения нижнего предела обнаружения (LOD) и нижней границы определяемых содержаний (LOQ) получены убедительные доказательства того, что метод D5453 пригоден для определения содержаний от 1.0 мг/кг для всех участвовавших в испытаниях лабораторий. Отдельные лаборатории доказали применимость метода для содержаний менее 1.0 мг/кг. В диапазоне 50...300 мг/кг методы D5453 и D2622 обладают близкими точностными характеристиками; D2622 показал более высокую точность в диапазоне выше 300 мг/кг, а D5453 – в диапазоне ниже 20 мг/кг.

Полный текст отчета [8] в переводе на русский язык можно прочитать на сайте www.soctrade.com .

Во втором исследовании, проводившимся Комитетом D2 ASTM по нефтепродуктам и смазкам в течение нескольких лет, участвовали около 1300 лабораторий по всему миру [2], [9], [10]. Наибольшее число участников использовали методы ASTM D2622 (ВДРФ), ASTM D5453 (УФ флуоресценция) и D4924 (ЭДРФ). Другие методы, ASTM D1266 (ламповый), ASTM D3120 (микрокулонометрия) и ASTM D4045 (ратеометрическая колориметрия) использовались в меньшей степени.

В целом, продемонстрирована хорошая сходимость полученных средних значений для всех участвовавших методов. Однако, точность результатов, полученных разными методами, различалась значительно.

Некоторые типичные результаты исследования представлены в табл. 6, 7и 8

Таблица 6

Точность методов определения серы по результатам межлабораторных испытаний в США [10]. В скобках – количество результатов.

Метод ASTM	Среднее значение ± стандартное отклонение, мг/кг
<i>Образец моторного бензина MG9904</i>	
D1266	115±38 (5)
D2622	96±8.7 (30)
D3120	69±36 (13)
D4045	82.8±8.7
D4294	105±34 (49)
D5453	78.7±14.2 (15)
<i>Образец реформированного бензина RFG9906</i>	
D2622	16.7±6.0 (66)
D3120	14.4±3.7 (5)
D4045	13.6±3.5 (5)
D4294	29±21 (31)
D5453	13.9±1.6 (22)
<i>Образец дизельного топлива DL9902</i>	
D1266	360 (1)
D2622	466±19 (64)
D4045	422±152 (142)
D4294	487±27 (142)
D5453	471±55 (20)

Таблица 7

Результаты определения низких содержаний серы в образцах бензина, реактивного топлива и дизельного топлива по данным [2], [9]. Среднее значение±стандартное отклонение, мг/кг. В скобках – число результатов.

Метод ASTM / Образец*	D 2622	D 4294	D 5453
JF9811	6.1 ± 15.8 (34)	34 ± 83 (81)	2.85 ± 1.8 (16)
MG9812	184 ± 39 (27)	195 ± 111 (52)	165 ± 68 (16)
MG 9904	96 ± 24 (30)	105 ± 94 (49)	79 ± 39 (15)
RFG 9811	218 ± 39 (69)	235 ± 75 (42)	214 ± 68 (20)
RFG9902	67 ± 24 (73)	72 ± 66 (39)	65 ± 20 (25)
RFG 9904	30 ± 19 (71)	42 ± 69 (39)	29 ± 7 (24)
RFG 9905	99 ± 27 (74)	114 ± 100 (44)	89 ± 22 (25)
RFG 9906	17 ± 17 (66)	29 ± 58 (31)	14 ± 4 (22)
DL 9810	441 ± 52 (63)	456 ± 102 (143)	440 ± 91 (16)
DL 9902	466 ± 53 (64)	487 ± 75 (142)	471 ± 152 (20)
MG 0208	13.4 ± 4.8 (36)	31 ± 21 (39)	11.7 ± 1.9 (22)
MG 0312	6.3 ± 3.1 (24)	27 ± 31 (39)	3.74 ± 0.85 (37)
DL 0202	32.6 ± 6 (80)	44 ± 43 (137)	32.0 ± 4.7 (45)
DL 0402	9.3 ± 4.3 (67)	26 ± 23 (91)	8.22 ± 1.86 (61)
AG 0307	63.6 ± 5.4 (62)	75 ± 24 (117)	59.7 ± 6.0 (43)
AG 0403	9.6 ± 2.8 (60)	26 ± 20 (94)	9.0 ± 1.5 (56)
RFG 0204	23.6 ± 4.1 (64)	36 ± 16 (27)	22.9 ± 3.2 (34)
RFG 0205	55.4 ± 5.4 (67)	77 ± 26 (30)	54.3 ± 6.8 (33)

RFG 0206	25.6 ± 4.9 (72)	32 ± 16 (25)	22.4 ± 2.6 (34)
RFG 0211	9.5 ± 3.4 (63)	24 ± 12 (27)	8.2 ± 1.8 (37)
RFG 0212	32.6 ± 4.7 (66)	44 ± 14 (31)	31.6 ± 3.9 (32)
RFG 0303	19.1 ± 4.2 (67)	27 ± 17 (34)	16.3 ± 3 (40)
RFG 0304	19.2 ± 3.9 (66)	42.1 ± 26.6 (34)	16.9 ± 2.3 (39)
RFG 0307	16.8 ± 3.5 (58)	31 ± 18 (28)	15.0 ± 2.7 (40)
RFG 0308	22.9 ± 4.8 (60)	31 ± 22 (31)	20.7 ± 2.9 (42)
RFG 0310	38.4 ± 4.0 (65)	66 ± 23 (36)	36.8 ± 4.4 (46)
RFG 0403	10.8 ± 4.2 (60)	28 ± 19 (24)	9.31 ± 1.42 (54)

* MG – моторный бензин, DL – дизельное топливо, AG – авиационный бензин, RFG – реформированный бензин, JF – реактивное топливо.

Таблица 8

Результаты определения серы в образцах бензина, реактивного топлива и дизельного топлива методами ВДРФ и УФ флуоресценции по данным [9], [10].

Метод ASTM	D5453			D2622		
1. Образцы с содержанием серы 1...9 мг/кг						
Образец*	Найдено S, мг/кг	SD**, мг/кг	RSD**	Найдено S, мг/кг	SD**, мг/кг	RSD**
RFG 9810	2.5	1.0	40 %	6.5	5.5	85 %
RFG 9907	2.2	1.0	40 %	6.0	5.5	85 %
JF 9711	3.5	1.8	51 %	13.9	13.3	96 %
RFG 9806	4.5	1.4	31 %	9.0	7.1	79 %
RFG 9706	5.0	1.5	30 %	7.4	5.2	70 %
RFG 9712	5.0	1.0	20 %	8.8	5.3	60 %
RFG 9612	8.7	1.9	22 %	12.2	5.7	47 %
1. Образцы с содержанием серы 10...30 мг/кг						
MG 9612	10	2	20 %	14	10	71 %
RFG 9807	11	2	18 %	12	6	46 %
RFG 9709	13	3	23 %	14	6	43 %
RFG 9910	17	2	12 %	18	6	33 %
RFG 9609	14	3	21 %	15	6	40 %
RFG 9906	14	2	14 %	17	6	35 %
RFG 9703	27	5	19 %	28	6	22 %
RFG 9901	29	2	7 %	30	7	23 %
RFG 9803	30	4	13 %	34	10	29 %
RFG 9904	23	2	9 %	24	8	33 %

* RFG – реформированный бензин, JF – реактивное топливо, MG – моторный бензин.

** SD – стандартное отклонение, RSD – относительное стандартное отклонение.

По результатам испытаний были сделаны следующие выводы:

1. Все участвовавшие в испытаниях методы дают сопоставимые средние значения результатов, однако, статистическая погрешность определения сильно отличается.

2. Метод ASTM D4294 дает систематическую погрешность при определении низких концентраций серы и погрешность, достигающую в отдельных случаях 100%. Был сделан вывод, что применимость этого метода ограничена концентрациями >150 мг/кг.

3. Метод ASTM D2622 имеет низкую точность при определении концентраций содержания серы менее 10 мг/кг. На уровне 30 мг/кг метод D2622 имеет более высокую точность, но все равно уступает D5453. В диапазоне концентраций 20...250 мг/кг оба метода имеют близкую точность, а при содержаниях свыше 250 мг/кг точность метода D2622 лучше.

Обратим внимание на то, что, результаты для образцов реактивного топлива JF9711 и JF9811, полученные рентгеновскими методами (табл. 6, 7), резко отличаются как по среднему значению, так и по разбросу данных. Можно предположить, что это вызвано неправильным учетом матричного влияния.

На основе полученных данных комитет по нефтепродуктам и смазкам D02 ASTM вышел с предложением к Агенству по охране окружающей среды (EPA) США с рекомендацией допустить только два метода, ASTM D2622 и ASTM D5453, для контроля содержания серы в низкосернистых топливах будущего.

6.2. Межлабораторные испытания в Европе

Рабочей Группой 27 (WG 27) Технического Комитета 19 по топливам и смазкам (TC 19) Европейского Комитета по Стандартизации (CEN) проводилось два крупных межлабораторных испытания методом определения серы в нефтепродуктах: в 1999 и 2001 годах.

В первом их них (1998-1999 гг.) анализировались топлива с содержанием серы 50 мг/кг и выше. Использовались методы ЭДРФА, ВДРФА, УФ флуоресценции, микрокулонометрии и сжигания по Викболду (ISO 24260). По результатам исследования были сделаны, в частности, следующие выводы:

1. Все методы показали близкие средние результаты, но воспроизводимость результатов определения различными методами отличалась значительно. Наилучшую воспроизводимость показали методы ВДРФА и ультрафиолетовой флуоресценции.

2. Предложено исключить методы сжигания по Викболду и ЭДРФ из числа допустимых для анализа топлив с содержанием серы 30 мг/кг и ниже.

Во втором исследовании [11] участвовали 102 европейские лаборатории. Основная задача заключалась в разработке методов для обеспечения соответствия требованиям европейских спецификаций EN 228 и EN 590 на бензин и дизельное топливо. Участники использовали методы ISO 20847 (ЭДРФА), ISO 14596 (ВДРФА с внутренним стандартом), ISO 20884 (ВДРФА без внутреннего стандарта), ISO 20846 (УФ флуоресценция) и ISO 16591 (микрокулонометрия). Особенностью этих испытаний было то, что некоторые участники использовали ЭДРФ анализаторы с поляризованным излучением (на момент проведения испытаний соответствующие отдельные методы ASTM D7212 и IP 531 еще не были утверждены). Кроме этого, ВДРФ анализаторы были подразделены высокоэнергетические (мощность рентгеновского источника > 3 кВт) и низкоэнергетические (от 0.2 до 1 кВт).

Испытывались топлива с содержанием серы от 1 до 60 мг/кг, в числе которых были бензин, дизельные топлива и биодизельные топлива с содержанием 5% FAME (всего 18 образцов). Изучались повторяемость, воспроизводимость результатов, а также систематическая погрешность. С целью определения систематической погрешности один образец бензина и один образец дизельного топлива были проанализированы высокоточным методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ИР-МС).

Результаты исследования обобщены в отчете CEN [11].

В табл.9 приведены данные по воспроизводимости (среднеквадратичные отклонения) результатов, полученных участвовавшими методами, пересчитанные для концентраций 10, 30 и 50 мг/кг.

Таблица 9

Воспроизводимость методов определения серы (СКО) по результатам межлабораторных испытаний [11].

Концентрация серы, мг/кг	10	30	50
Метод			
ISO 14596 (ВДРФ с внутренним стандартом)			
С высокой энергией	3.4	4.7	6.0
С низкой энергией	4.7	5.6	6.4
ISO 20884 (ВДРФ без внутреннего стандарта)			
С высокой энергией	3.1	5.5	7.9
С низкой энергией	5.3	7.1	8.9

ISO 20846 (УФ флуоресценция)			
Бензин	2.7	6.2	9.7
Дизельное топливо	2.2	4.5	6.7
ISO 20847 (ЭДРФ), все приборы			
Бензин	11.1	14.3	16.6
Дизельное топливо	12.1	12.5	12.8
ISO 20847 (ЭДРФ), приборы с поляризованным излучением			
Бензин	2.3	3.4	4.6
Дизельное топливо	2.1	2.1	2.1
ISO 16951 (Микрокулонометрия)			
Бензин	3.6	7.2	10.8
Дизельное топливо	3.3	4.6	5.9

В табл. 10 приведены результаты определения серы всеми участвовавшими методами по сравнению с результатами, полученными методом МС-ИР. Все результаты хорошо согласуются по среднему значению с данными МС-ИР. Воспроизводимость находится в пределах, допустимых методами.

Таблица 10

Сравнительные данные определения серы с результатами, полученными методом МС-ИР.

Метод	Бензин			Дизельное топливо		
	S, мг/кг	г	\Delta	S, мг/кг	г	\Delta
МС-ИР	20.10 ± 0.52			32.33 ± 0.65		
ISO 14596, высокая энергия	21.22	2.6	1.12	32.78	3.2	0.45
ISO 14596, низкая энергия	20.58	3.9	0.48	31.44	2.3	0.89
ISO 20846	20.14	2.2	0.04	32.80	2.9	0.47
ISO 20847 неполяризованное излучение	20.74	3.4	0.64	31.92	7.6	0.41
ISO 20847 поляризованное излучение	21.11	3.1	1.01	32.44	1.4	0.11
ISO 20884, высокая энергия	20.65	2.5	0.55	31.48	1.9	0.85
ISO 20884, низкая энергия	20.35	4.5	0.25	32.13	4.1	0.20
ISO 16591	19.55	1.9	0.55	31.82	2.5	0.51

По результатам испытаний были сделаны следующие выводы:

ISO 14596. Метод изначально не был предназначен для определения серы на уровне ниже 50 мг/кг. Настоящие исследования показали, что этот метод в принципе пригоден для определения низких концентраций серы.

ISO 20846. Как и в предыдущем исследовании, метод показал хорошие результаты. Общая точность для дизельных топлив выше, чем для бензинов. Метод признан наиболее подходящим для определения серы на уровнях ниже 10 мг/кг.

ISO 20847. Получены лучшие результаты по сравнению с методом ISO 8754, а также по сравнению с результатами предыдущих испытаний 1998-1999 г. Наиболее вероятная причина этого – улучшение конструкции приборов, а также улучшенные протоколы испытаний и опыт, накопленный лабораториями. Полученные данные свидетельствуют о применимости метода для определения концентрации серы 30 мг/кг и выше. Новое поколение приборов, использующих поляризованное рентгеновское излучение, имеют потенциал для определения более низких концентраций (10 мг/кг и ниже). Рекомендуется в следующих межлабораторных испытаниях определить точностные характеристики (повторяемость и воспроизводимость) для них.

ISO 20884. Результаты исследования однозначно показали, что метод пригоден для определения серы в концентрациях от 5 мг/кг с помощью приборов с высокой энергией облучения. Приборы с низкой энергией могут не достигать требуемой точности на уровне 10 мг/кг и ниже. Результаты, полученные этим методом, сопоставимы с результатами, получаемыми методом «внутреннего стандарта» ISO 14596.

ISO 16591. Продемонстрировал точность, худшую, чем установленная стандартом, однако, лучшую, чем в предыдущих испытаниях.

Для анализа низкосернистых топлив следует рекомендовать только методы ISO 20846 и ISO 20884.

В европейские спецификации на топлива следует внести следующие изменения:

– метод ISO 14596, рекомендованный в ранних спецификациях, заменить на ISO 20884. Последний не требует введения внутреннего стандарта и демонстрирует достаточную точность на уровнях 50 и 10 мг/кг;

– метод сжигания в лампе заменить на ISO 20846;

– метод ISO 8754 заменить на ISO 20847.

Результаты межлабораторных испытаний дали хорошую базу для уточнения данных по точности и воспроизводимости методов. Некоторые из полученных точностных данных уже введены в существующие методы, остальные планируется ввести в новые версии.

7. Стандартные образцы и эталонные материалы содержания серы

Российские производители выпускают ГСО массовой доли серы исключительно на парафиновом масле в качестве разбавителя. Калибровочные образцы на других основах имеются у зарубежных производителей.

7.1. ГСО ВНИИ метрологии им. Д.И.Менделеева, Санкт-Петербург.

Выпускаются совместно с НПО «Экрос» под маркировками «СН», «ССН». Концентрации от 0.005 до 5.0 масс.%. Разбавитель – белое парафиновое масло.

7.2. ГСО АНО НПО «Интегрсо», ОАО «ВНИИНП».

ГСО массовой доли серы для определения методом ЭДРФ (маркировка «СРФ»), методом сжигания в лампе («СЛ»), методом сжигания в кварцевой трубке («СУ»), а также образцы массовой доли микропримесей серы для ВДРФ («МДМС») с аттестованными значениями от 5 до 160 мг/кг.

7.3. Калибровочные образцы.

7.3.1. Образцы фирмы Conostan

Выпускаются образцы с содержанием серы от 5 до 20000 мг/кг на основе парафинового масла и на основе матрицы, моделирующей дизельное топливо.

По специальному заказу могут быть изготовлены образцы с концентрациями, указанными заказчиком (от 1 мг/кг).

7.3.2. Образцы фирмы Accustandards

Выпускаются калибровочные образцы на основе различных разбавителей: белого парафинового масла, изооктана, матриц, моделирующих дизельное топливо, легкий и тяжелый керосин, кубовой остаток.

Информацию по образцам фирмы Accustandards можно найти на сайте www.accustandard.com.

7.4. Сертифицированные эталонные материалы (SRM) Национального Института Стандартов и Технологий США (NIST).

Являются национальными стандартными образцами США. Выпускаются образцы массовой доли серы в сырой нефти (SRM 2721, 2722, 2724), дизельном топливе (SRM 1624d, 2724b, 2770), реформированном бензине (SRM 2294, 2295, 2296, 2299), высокооктановом бензине (SRM 2298), керосине (SRM 1616b, 1617a), смазочных маслах, отработанных маслах.

Информацию по образцам NIST можно найти на сайте www.nist.gov.

7.5. Европейские сертифицированные стандартные образцы содержания серы в топливах

В настоящее время Правительственная химическая лаборатория Великобритании (The Laboratory of the Government Chemists, LGC), совместно с Национальным Метрологическим Институтом, Рабочей Группой 27 Европейского Комитета по стандартизации (CEN) и компанией BP Oil Global Fuels Technology работают над совместным проектом разработки общеевропейских первичных стандартов содержания серы в нефтепродуктах. Для стандартизации отобраны шесть образцов дизельного топлива с содержаниями серы на уровне 450, 100, 50, 30, 10 и 1 мг/кг и один образец бензина с содержанием серы

между 10 и 20 мг/кг. Работы по стандартизации включают испытание образцов на гомогенность, стабильность и максимально точное определение концентрации серы.

В испытаниях участвуют 102 европейские промышленные лаборатории. Используются методы ВДРФ и ЭДРФ спектрометрии, УФ флуоресценции, окислительной микрокулонометрии. Референтным значением служит результат определения методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением.

На сегодняшний день закончены работы по сертификации Государственных стандартных образцов содержания серы в дизельном топливе ERM-EF673a 52.4 ± 1.3 мг/кг (2.4%) и ERM-EF674a 11.0 ± 0.9 мг/кг (8.2%) при 95%-ной доверительной вероятности. Получить информацию об образцах и заказать их можно на сайте www.lgcpromochem.com.

8. Методы определения серы в автомобильных топливах, предписываемые европейскими спецификациями и российскими техническими условиями.

В настоящее время в странах Евросоюза действуют следующие спецификации на автомобильные топлива:

1) EN 228-2004 (2006). «Автомобильные топлива. Неэтилированный бензин. Требования и методы испытаний». Версия 2004 г. с коррективами 2006 г;

2) EN 590-2004 (2006) «Автомобильные топлива. Топлива для дизельных двигателей. Требования и методы испытаний» Версия 2004 г. с коррективами 2006 г.

Аналогичные российские технические условия:

1) ГОСТ Р 51866-2002 (EN 228-99) «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия»;

2) ГОСТ Р 52368-2205 (EN 590:2004) «Топливо дизельное Евро. Технические условия».

3) Планируется ввести новый ГОСТ Р 51105 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин», который должен заменить ГОСТ Р 51313 [12].

Методы определения серы, регламентируемые европейскими спецификациями и российскими техническими условиями (ТУ) обобщены в табл. 10. Приведены также требования старой европейской спецификации EN 228:1999 и планируемые требования нового ГОСТ Р 51105.

Спецификации EN 228, на основе которых был разработан ГОСТ Р 51866-2002, были приняты в 1999 году на основе EN 228:1999. В них еще не были отражены результаты европейских межлабораторных испытаний. Соответственно, как в EN 228:1999, так и в ГОСТ Р 51866-2002, регламентируется содержание серы не более 150 мг/кг, а в качестве методов определения серы указаны EN ISO 14596, EN ISO 8754, EN ISO 24260, причем первый из них установлен в качестве арбитражного.

В последней версии европейской спецификации EN 228-2004 (2006) требования к методам определения серы были приведены в соответствии с рекомендациями ТК 19 CEN, сделанными на основе межлабораторных испытаний. Исключены методы сжигания по Викболду (EN ISO 24260) и ВДРФА с внутренним стандартом (EN ISO 14596). Для определения содержаний ≤ 50 мг/кг допущены методы EN ISO 20846 (УФ флуоресценция), EN ISO 20847 (ЭДРФА) и EN ISO 20884 (ВДРФА). Для содержаний ≤ 10 мг/кг применимы только EN ISO 20846 и EN ISO 20884. Единственного арбитражного метода не вводится, однако указывается, что метод EN ISO 20847 не применим для разрешения разногласий.

В новый ГОСТ Р 51105 на неэтилированный бензин планируется в качестве методов определения низких содержаний серы ввести ГОСТ 19191, ГОСТ Р 51589, EN ISO 20846, 20847, 20884, а также ламповый метод ГОСТ Р 51859 (ASTM D1266).

Требования ГОСТ Р 52368-2005 соответствуют требованиям EN 590:2004. Поскольку нормируемое содержание серы ≤ 150 мг/кг, наряду с EN ISO 20846, 20884 применим также EN ISO 20847. В редакции метода 2005 года в п.5.2 табл. 2 была допущена опечатка: в числе допустимых не был указан метод EN ISO 20846. В 2006 г. эта опечатка была исправлена [13].

Регламентированные методы определения низких содержаний серы в бензинах и дизельных топливах Евро в странах Евросоюза и РФ.

Метод Спецификации, технические условия	Содержание серы, мг/кг	EN ISO 24260	EN ISO 8754	EN ISO 20847	EN ISO 14596	EN ISO 20884	EN ISO 20846	ASTM D1266, ГОСТ Р 51859	ГОСТ 19121
EN 228:1999.	≤ 150	+	+	—	+	—	—	—	
ГОСТ Р 51866-2002	≤ 150	+	+	—	+	—	—	—	—
EN 228:2004 (2006)	≤ 150, ≤ 50	—	—	+	—	+	+	—	
Проект ГОСТ Р 51105 (2006)	≤ 150	—	—	+	—	+	+	+	+
	≤ 50	—	—	+	—	+	+	+	—
	≤ 10	—	—	—	—	+	+	+	—
EN 590:2004 (2006).	≤ 50	—	—	+	—	+	+	—	
	≤ 10	—	—	—	—	+	+	—	
ГОСТ Р 52368-2005	≤ 150	—	—	+	—	+	+	—	—

9. Выводы

При выборе метода и оборудования для решения аналитической задачи нельзя руководствоваться только рекламой производителей и продавцов оборудования. Основой для выбора должен служить утвержденный стандартный метод анализа, для которого на основании большого числа данных определены точностные характеристики.

Производители приборов в рекламных целях часто указывают диапазон определяемых содержаний элемента «от нуля до ...», приводят в качестве нижней границы определяемых содержаний предельную сходимост результатов на отдельно взятом приборе в идеальных условиях, умалчивают о мешающих влияниях.

При выборе метода следует учитывать его применимость к объектам анализа, нижнюю границу определяемых содержаний, точность, стоимость необходимого оборудования и расходных материалов, возможность многоэлементного анализа.

Литература

1. Рыбак Б.М., «Анализ нефти и нефтепродуктов»// Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, М., 1962.
2. Nadkarni K. Determining Trace Amounts of Sulfur in Petroleum Products.// World Refining, June, 2000.
3. ASTM standards webstore.// www.astm.org.
4. Фомин Г.С., Фомина О.Н. «Энциклопедия международных стандартов»// М., «Протектор», 2006.
5. Nadkarni K., Guide for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants”// MNL 44. ASTM, West Conshohocken, PA, 2000.
6. А.Д. Гоганов, В.В. Королев, И.В. Котович, В.А. Ковалев, Ю.И. Летягин, Л.Е. Мстибовская, Р.И. Плотников, В.А. Шкуров. “Измерение массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах”// “Мир измерений”, декабрь 2004 г.
7. Field K. Low Sulfur Fuel Analysis – Chasing the Limits.// Petro Industry News, February/March, 2004.
8. Kohl K, Gonzalez R. ASTM D5453. Fitness for Use Study.// World Refining. Summer 1999.

9. Nadkarni K. Trace Levels of Sulfur in the Fuels of the Future: Analytical Perspective.// Journal of ASTM International, March 2005, Vol. 2, No.3. Paper ID JA112978.
10. Nadkarni K. Determination of Sulfur in Petroleum Products and Lubricants: A Critical Review of Test Performance.// American Laboratory, November, 2000, p.16-25.
11. Report 2001 Round Robin. CEN TC19 WG27 Test methods for the determination of sulfur content.// CEN, 2001.
12. Никитина Е.А., Емельянов В.Е., Булатников В.В., Ширякина Е.И., Александрова Е.В. Обсуждаем проект новой редакции ГОСТ Р 51105 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин»// «Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний», 2007 г., №2, стр. 2-4.
13. Информационный указатель стандартов.// М. «Стандартинформ», №6, 2006, стр. 25.

Автор выражает благодарность А.Г.Дедову (РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина), Л.Г.Нехамкиной (ОАО «ВНИИ НП»), А.И.Якушеву (ИГЕМ РАН) за помощь в работе над статьей и ценные замечания.