

Методы измерения серы в нефтепродуктах

Методы основанные на сжигании:

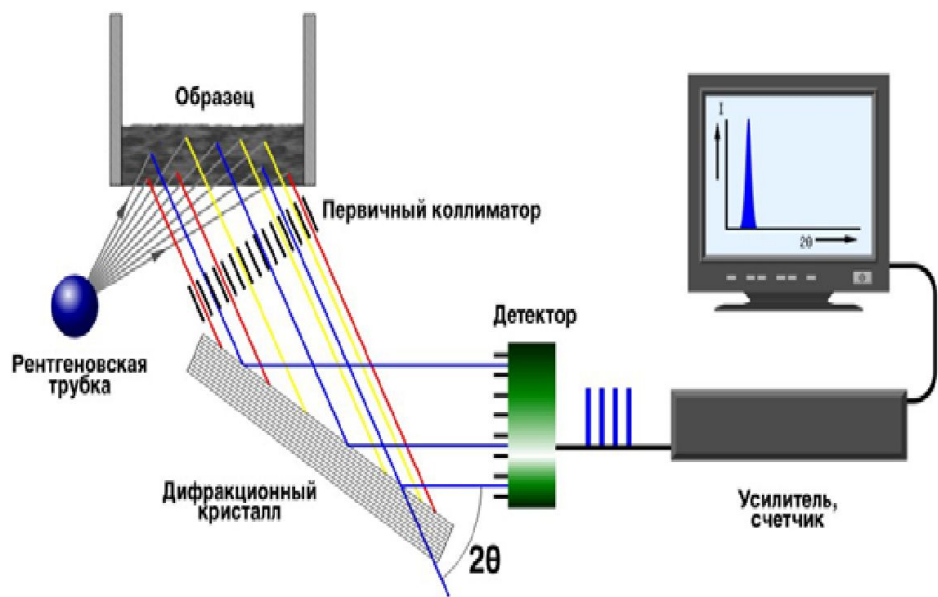
- Бомбовый метод
- Ламповый метод
- Сжигание в кислороде с послед. титрованием или инфракрасным детектором
- Сжигание в кислородно-водородной горелке

Аналитические методы:

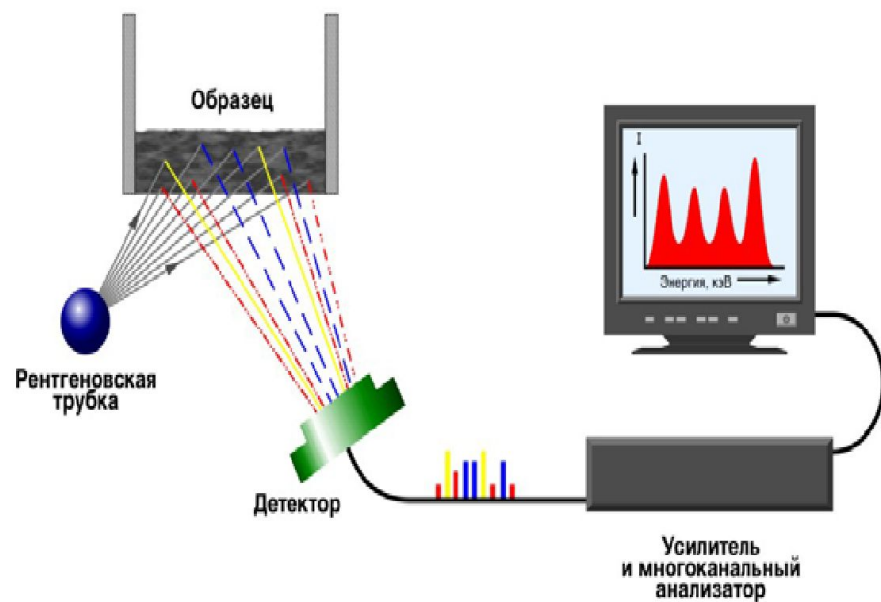
- Ультрафиолет-видимая флуоресценция
- Рентгенофлуоресценция

Методы, основанные на рентгенофлуоресцентном анализе

Волнодисперсионный метод



Энергодисперсионный метод



Приборы на рентгенофлуоресцентном методе

Тип анализатора	АСВ-2	АСЭ-2	Спектроскан S	Horiba SLFA-20
Принцип действия	Волно дисперсион ный	Энерго дисперсион ный	Энерго дисперсион ный	Энерго дисперсион ный
Диапазон Измеряемы х концентр. S, мг/кг	от 3 до 50000	от 5 до 50000	от 20 до 50000	от 5 до 50000
Мощность, Вт	250	100	100	150
Габариты, (Д×Ш×В)м м	450х415х530	470х350х215	360х380х180	430×500×230
Масса, кг	45	15	8,5	24
Срок работы, лет	10	6	10	8

ГОСТ и определение метрологических характеристик (r и R)

ГОСТ 52660-2006

Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны

5-500 мг/кг

ГОСТ 32139-2013

Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

17-50000 мг/кг

Массовая концентрация серы, мг/кг	Повторяемость, r, мг/кг	Воспроизводимость R, мг/кг
От 5 до 60	$1,7 + 0,0248 * X$	$1,9 + 0,1201 * X$
От 60 до 500	4	$4,6 + 0,075 * X$

$$r, \frac{\text{мг}}{\text{кг}} = 0,4347 X^{0,6446} \quad R, \frac{\text{мг}}{\text{кг}} = 1,9182 X^{0,6446}$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;

r -

Повторяемость

R -

Воспроизводимость

Анализаторы АСВ-2 и АСЭ-2



- ГСО (3 мг/кг),
- ГСО (50 мг/кг),
- ГСО (100 мг/кг)
- ГСО (50000 мг/кг)



- ГСО (5 мг/кг),
- ГСО (60 мг/кг),
- ГСО (100 мг/кг)
- ГСО (50000 мг/кг)

Результаты измерений на анализаторе АСВ-2

Анализ концентрации серы		
АСВ-2	Серийный номер:	ZV00011
	Время:	10:29:46
0-50ppm (He)		
3		
Содержания серы		
		C(хим), ppm
Образец 3		
C(изм. 1)		2.3
C(изм. 2)		2.9
C(Еред.)		2.6
r(повт.)		0.6

ГСО – 3 ppm = 3 мг/кг

г должна быть не более 1,8 ppm

Анализ концентрации серы		
АСВ-2	Серийный номер:	ZV00011
	Время:	
0-50ppm (He)		
50		
Содержания серы		
		C(хим), ppm
Образец 50		
C(изм. 1)		53.3
C(изм. 2)		52.1
C(Еред.)		52.7
r(повт.)		1.2

ГСО – 50 ppm = 50 мг/кг

г должна быть не более 4,6 ppm

Результаты измерений анализатора АСВ-2

Анализ концентрации серы		
АСВ-2	Серийный номер:	ZV00011
	Время:	11:43:35
andrei		
600-5%		
5%		
Содержания серы		
Образец 5%		C(хим), ppm
C(изм. 1)		50114.7
C(изм. 2)		49917.3
C(Еред.)		50016.0
r(погр)		197.4

ГСО – 100 ppm = 100

мг/кг

**r должна быть не более 8,2
ppm**

Анализ концентрации серы		
АСВ-2	Серийный номер:	ZV00011
	Время:	11:29:37
andrei		
50-600		
100ppm		
Содержания серы		
Образец 100ppm		C(хим), ppm
C(изм. 1)		102.0
C(изм. 2)		104.3
C(Еред.)		103.1
r(погр)		2.3

ГСО – 50000 ppm = 50000

мг/кг

**r должна быть не более 1318
ppm**

Результаты измерений абсолютной погрешности

Массовая доля серы SO_2 , мг/кг	Не более ΔC , мг/кг	Полученное на АСВ-2 значение абсолютной погрешности, мг/кг	Полученное на АСЭ-2 значение абсолютной погрешности, мг/кг
3	1,8	0,6	-
5	1,8	-	1,6
50	4,6	1,2	2,5
100	8,2	2,3	5,4
50000	1318,9	197,4	897,4

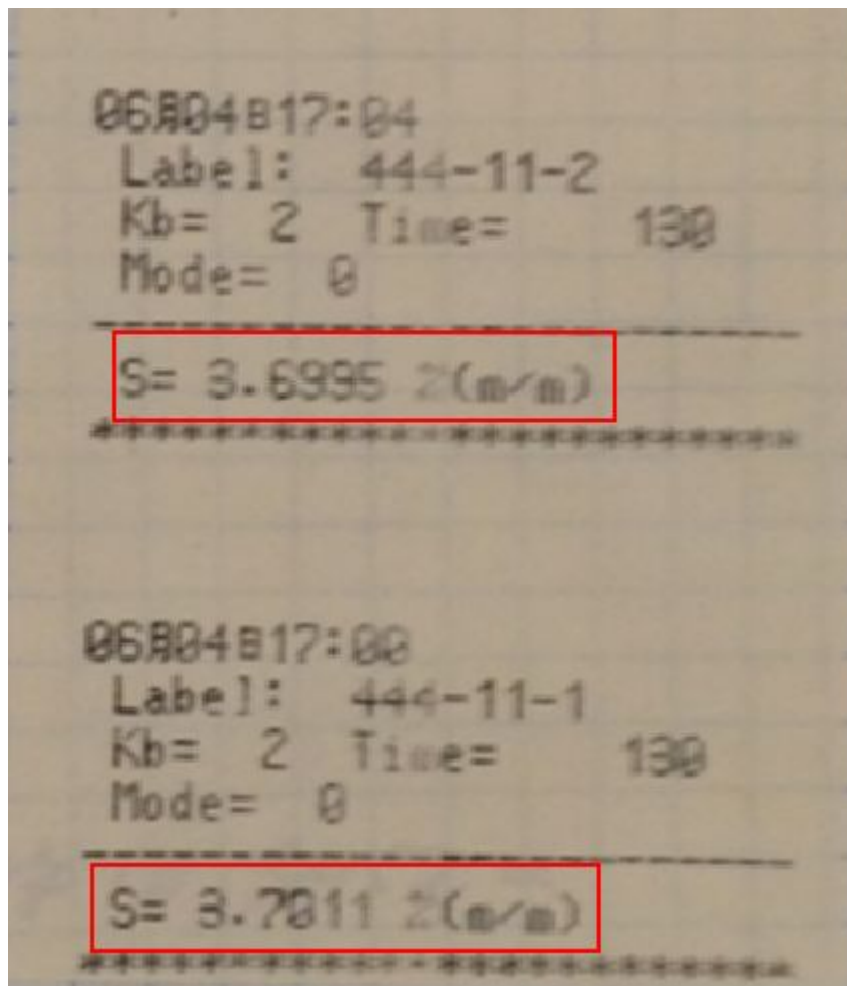
Основные этапы разработанной методики

- .Подготовка аппаратуры
- .Подготовка кюветы для образца
- .Градуировка (проверка по ГСО)**
- .Отбор проб
- .Проведение измерений
- .Расчет
- .Протокол**
- .Контроль качества (Карты качества)**

Опробование методики

п/п	Шифр пробы	Наименование пробы	Результат анализа			Расхождение	Повторяемость г
			1 изм.	2 изм.	Среднее знач.		
1 день, АСЭ-2 №46							
	1	Образец 1	6052,9	6068,2	6060,6	15,2	160,3
	2	Образец 2	3679,5	3704,0	3691,8	24,5	116,4
	3	Образец 3	818,6	824,6	821,6	6,0	44,2
	4	Образец 4	117,0	118,5	117,8	1,5	12,6
	-	ГСО 1000 мг/кг	1000,9	1011,6	1006,3	10,7	50,3

Содержание серы в мазуте



Среднее значение концентрации серы в мазуте составило 3,7003%.

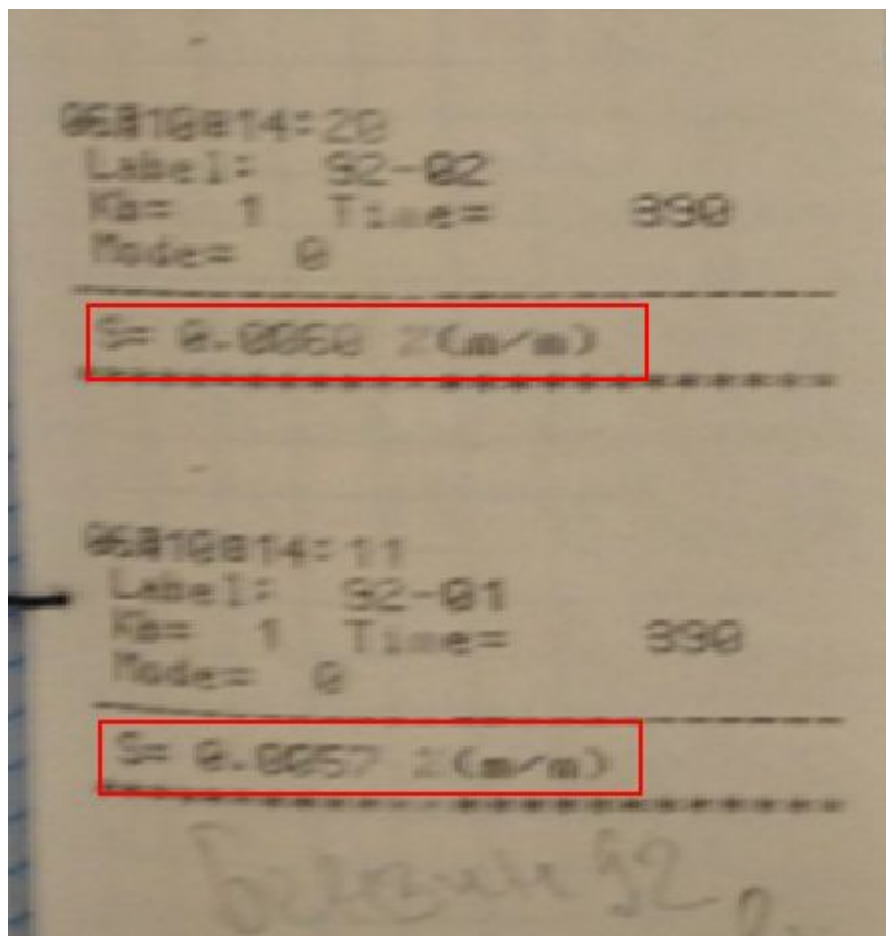
Расхождение r :

$$r = 3,7011 - 3,6995 = 0,0016 (\%) = 0,0016,$$

Должно не превысить значения, рассчитанного 0,0039.

Таким образом, измерение содержания серы большой концентрации в мазуте по разработанной методике прошло успешно.

Содержание серы бензин АИ-95



Для измерения был взят бензин Аи-92 с зашифрованной бензоколонки. Содержание серы в нем по нормам Евро-5 не должно превысить 5 мг/кг или 0,0005 %

Средняя концентрация серы составила 0,00585% или 59 мг/кг, что в 10 раз превышает норму Евро-5 и немного превышает норму Евро-3. Что касается параметра расхождения, то расчеты показали, что экспериментальное расхождение $r=0,0003\%$ и они не превышают расчетного значения $r=0,0005\%$.

Вывод

В результате анализа было выявлено в РФ нефть содержит повышенное содержание серы. Российский прибор АСВ-2 подходит для контроля качества бензина на ЕВРО-5 , прибор АСЭ-2 тоже подходит для контроля качества бензина на ЕВРО-5 хоть и с небольшой погрешностью, но подходит для измерения концентрации в полевых условиях. Разработанная методика позволит усовершенствовать ГОСТ 32139-2013 для энергодисперсионного метода определения серы в нефти.