## 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

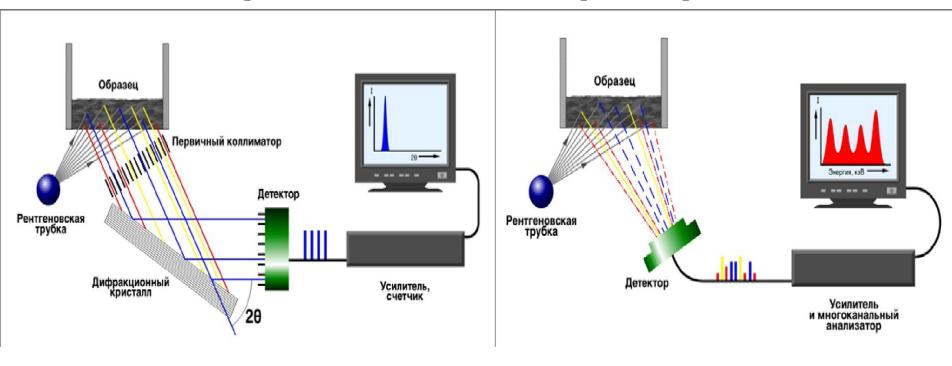
#### Аналитические методы:

- -Ультрафиолет-видимая флуоресценция
- Ренгенофлуоресценция

## Методы, основанные на рентгенофлуоресцентном анализе

Волнодисперсионный метод

Энергодисперсионный метод



# Приборы на ретгенофуоресцетном методе

Тип анализатора	ACB-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	450x415x530	470x350x215	360x380x180	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)

#### **FOCT 52660-2006**

Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны

#### 5-500 мг/кг

Массовая концентрация серы, мг/кг	Повторяемость, г, 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

#### **FOCT 32139-2013**

Определение содержания серы методом энергодисперсионной ренгенофлуоресцентной спектрометрии.

#### 17-50000 мг/кг

$$r, \frac{M\Gamma}{K\Gamma} = 0,4347X^{0,6446}$$
  $R, \frac{M\Gamma}{K\Gamma} = 1,9182X^{0,6446}$ 

где X — общее содержание серы, мг/ кг;

r -Повторяемость R -Воспроизводимость

### Анализаторы АСВ-2 и АСЭ-2





- $\Gamma$ CO (3 M $\Gamma$ /K $\Gamma$ ),
- $\Gamma$ CO (50 M $\Gamma$ /K $\Gamma$ ),
- $\Gamma$ CO (100 мг/кг)
- $\Gamma$ СО (50000 мг/кг)

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

# Результаты измерений на анализаторе ACB-2

	<b>Е</b> ИЛ БИЛЕНА			Анализ	
ко	нцентрации серы		KOHL	дентрации серы	
ACB-2	Серийный номер:	ZV00011	ACB-2	Серийный номер:	ZV00011
	Время	10:29:46		Время:	
0-50ppm (He	1		0-50ppm (He)		
3			50		
3				держания серы	
3	Содержания серы	С[хим], ррт		держания серы	[С[хим], ррт
3		С[хим], ррт	Co	одержания серы зец 50	С[хим], ppm
3	Содержания серы	C[хим], ppm 2.3	Co 06pa		С[хим], ppm
3	Содержания серы Бразец 3 С[изм. 1]		Со Обра С[и	seu, 50	
3	Содержания серы Бразец 3	2.3	Со Обра С[и	зец 50 изм. 1]	53.3

 $\Gamma CO - 3 \text{ ppm } = 3 \text{ MG/kG}$ 

 $\Gamma$ CO – 50 ppm = 50 мг/кг

r должна быть не более 1,8 ppм

r должна быть не более 4,6 ppм

## Результаты измерений анализатора АСВ-2

	Анализ	
	концентрации серы	
ACB-2	Серийный номер:	ZV00011
	Время:	11:43:35
endrei		
600-5%		
5%		
	Содержания серы	
	Содержания серы	С[хим], ppm
-	Образец 5%	С[хим], ррт
		C[хим], ppm 50114.7
	Обрезец 5%	
	Образец 5% С[изм. 1]	50114.7
	Образец 5% С[изм. 1] С[изм. 2]	50114.7 49917.3

	Анализ	
KO	нцентрации серы	
AC3-Z	Серийный номер:	ZV00011
	Время:	11:29:37
endrei		
50-600		
100ppm		
100ppm		
	одержания серы	
	одержания серы	C[xvm], ppm
	ец 100ррм	C[xum], ppn
Образ		C[xum], ppn
Образ	ец 100ррт	
Образ	ец 100ррт [изм. 1]	102.0

ГСО – 100 ppm= 100 мг/кг **г должна быть не более 8,2 ррм**  ГСО – 50000 ppm = 50000 мг/кг **г должна быть не более 1318 ррм** 

# Результаты измерений абсолютной погрешности

Массовая доля серы <u>СО</u> , мг/кг	Не более <u>АС,</u> мг/кг	Полученное на <b>ACB-2</b> значение абсолютной погрешности, мг/кг	Полученное на <b>АСЭ-2</b> 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	

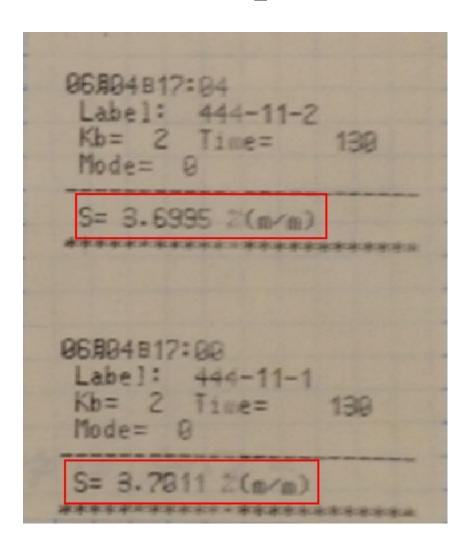
## Основные этапы разработанной методики

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

## Опробование методики

	IIIraha	<b>Патриопорожно</b>	Результат анализа			ergene en	1 8/02 - 11 - 11 - 1
п/п	пробы Наименование пробы 1 изм. 2 изм. Средне знач.		Среднее знач.	Расхождение	Повторяемость г		
	S 72		(D) (4)	1 день,	ACЭ-2 №4	6	
,	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
- 2	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
	12	ГСО 1000 мг/кг	1000,9	1011,6	1006,3	10,7	50,3

### Содержание серы в мазуте



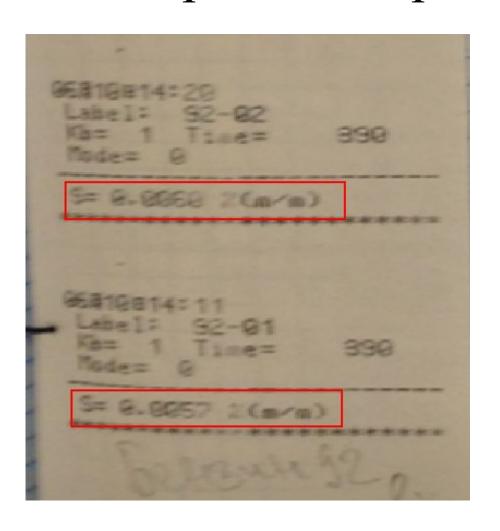
Среднее значение концентрации серы в мазуте составило 3,7003%.

#### 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 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.