

ИНДИКАТОР СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В АВТОМОБИЛЬНОМ ТОПЛИВЕ

А.В. Апрелев, Е.В. Давыдова, В.А. Смирнов

*ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл., Россия,
aprelev@vniiftri.r, davydova@vniiftri.ru, smirnov-va@vniiftri.ru*

Аннотация. В настоящее время актуальной проблемой является выявление нарушений связанных с качеством автомобильного топлива, в том числе по показателю содержания серы и соответствию требованиям стандарта Евро-5. В статье содержится краткое описание разработанного экспресс-метода определения превышения содержания серы в автомобильном топливе, который позволяет контролирующим органам значительно сократить количество образцов, отбираемых для глубинного лабораторного анализа.

Ключевые слова: дизельное топливо, автомобильное топливо, содержание серы, экспресс-метод.

SULFUR CONTENT INDICATOR IN MOTOR FUEL

A.V. Aprelev, E.V. Davydova, V.A. Smirnov

*FSUE "VNIIFTRI", Mendeleevo, Moscow region, Russia,
aprelev@vniiftri.r, davydova@vniiftri.ru, smirnov-va@vniiftri.ru*

Annotation. Currently, an urgent problem is the identification of violations related to the quality of automotive fuel, including in terms of sulfur content and compliance with the requirements of the Euro-5 standard. The article contains a brief description of the developed express method for determining the excess sulfur content in automotive fuel, which allows the governing authorities to significantly reduce the number of samples taken for in-depth laboratory analysis.

Key words: diesel fuel, automotive fuel, sulfur content, express method.

Введение

В соответствии с Проектом постановления Правительства Российской Федерации «О внесении изменений в Правила продажи отдельных видов товаров, утверждённые постановлением Правительства Российской Федерации от 19 января 1998 г. № 55» (подготовлен Минпромторгом России 17.07.2019), внесены изменения в правила продажи и изменения к требованиям качества дизельного топлива. Россия в целях охраны окружающей среды перешла на использование топлива экологического стандарта не ниже Евро-5, предполагающее пятикратное снижение в топливе сернистых соеди-

нений (по сравнению с Евро-4) и уменьшение токсичности выхлопных газов. Также устанавливается, что контроль за соблюдением правил продажи топлива на АЗС будет осуществлять Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии.

По данным Росстандарта, в целом по стране доля топлива с нарушениями по физико-химическим параметрам с 2015 года упала с 20 до 8,9 %, но в ряде регионов она всё ещё остается гораздо более высокой.

Таблица 1

Фрагмент требований к характеристикам дизельного топлива в соответствии с постановлением Правительства РФ № 1076 от 30.12.2008 г.

Характеристики дизельного бензина	Единица измерения	Нормы в отношении			
		класса 2	класса 3	класса 4	класса 5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	350	50	10

Сотрудникам ФГУП «ВНИИФТРИ» была поставлена задача — разработать экспресс-метод определения превышения содержания серы в автомобильном топливе установленным нормам. Разработаны технология приготовления индикатора серы в автомобильном топливе «САД», программа и методика испытаний опытного образца индикатора серы, проведены испытания индикатора в лаборатории «Измерения параметров биотехнологических продуктов и сред». Экспресс-тесты ФГУП «ВНИИФТРИ» также прошли апробацию при участии инспекторов ЦМТУ Росстандарта во время контрольно-надзорных мероприятий на АЗС. Разработаны технические условия и технологическая инструкция, этикетка и упаковка. Индикатор серы в автомобильном топливе «САД» готов к реализации в свободной продаже как для контролирующих организаций, так и обычного потребителя.

Информация о составе индикатора и технология производства является ноу-хау и интеллектуальной собственностью ФГУП «ВНИИФТРИ».

Методы определения содержания серы в автомобильном топливе

К автомобильному топливу относятся такие виды продуктов переработки нефти, как дизельное топливо и бензин. Дизельное топливо и бензины (автомобильное топливо) получают путём переработки нефти. Одним из её обязательных элементов является сера и её производные. Количество серы в автомобильном топливе должно быть регламентировано, поскольку повышенное

содержание серы приводит к коррозии элементов двигателей и поршней, износу топливной и выхлопной систем, образованию смол и нагара, большой дымности автомобильного выхлопа. Полностью удалять серу из горючего не имеет смысла, поскольку она обладает смазывающими свойствами [1, 2].

Дизельное топливо — вещество жидкой консистенции, получаемое путём прямой перегонки нефти с использованием керосиновых и газойлевых фракций. Среди версий, почему дизельное топливо называют соляжкой, можно выделить одну — сходство с соляровым маслом*.

Дизельное топливо (ДТ) — недорогой нефтепродукт, который применяется для обслуживания военной, сельскохозяйственной техники, спецоборудования. Также этот вид топлива применяют для заправки железнодорожных, автомобильных и водных транспортных средств. Кроме перечисленного, это вещество добавляют в закалочные растворы, необходимые для механической и термической обработки металлов.

Дизельное топливо подразделяется на следующие виды, имеющие различные характеристики, позволяющие использовать ДТ в различных климатических условиях: летнее (ДТЛ), зимнее (ДТЗ), арктическое (ДТА). Основными показателями, по которым эти виды отличаются, являются диапазон использования и застывания вещества, вспышка ДТ. В России характеристики ДТ указаны в ГОСТ Р 55475-2013.

Коррозионная активность сернистых соединений зависит от их строения. Наиболее агрессивными являются меркаптаны, сероводород и сера. Сера, если она имеется в свободном состоянии в топливе, практически мгновенно взаимодействует с медью и её сплавами, образуя сульфиды, вследствие чего наряду с коррозией металла, приводящей к потере его массы, наблюдается отложение на металле. Коррозия металлов меркаптанами и меркаптановой серой определяется их концентрацией в топливе и их строением. Известно, что ароматические меркаптаны более коррозионно-агрессивны, чем алифатические, при этом бициклические меркаптаны агрессивнее моноциклических. Тиолы или меркаптаны имеют общую формулу R-S-H. Меркаптановая сера — термин, используемый при определении концентрации меркаптанов в пересчёте на элементарную серу. Меркаптановая сера присутствует во всём спектре углеводородов: в природном газе, бензиновой фракции, керасиновой фракции и др. Меркаптаны являются коррозионно-активными веществами со специфически неприятным запахом [4].

Качество дизельного топлива напрямую зависит от содержания в нём серы и её составляющих. При использовании для питания двигателей внутреннего сгорания некачественного дизельного топлива сера окисляется и, взаимодей-

* Дизельное топливо // Топливная компания Амокс: [сайт]. — URL: <https://ammoxx.ru>.

Альманах современной метрологии, 2021, № 3 (27)

ствуя с водяными парами, образует серную и сернистую кислоты, которые вызывают коррозионные процессы. Такая среда является разрушительной для металлических деталей двигателей автомобилей, повышается нагарообразование, быстрее изнашиваются системы выпуска отработанных газов. Это пагубно также и для окружающей среды — повышение токсичности выхлопных газов за счёт увеличения концентрации оксидов серы твёрдых частиц в воздухе и приводит к ухудшению экологической обстановки.

Известен целый ряд методов определения серы для применения и исполнения обязательных требований технического регламента : ГОСТ 102-2013; ГОСТ Р 52030-2003; ГОСТ 17323-71; ГОСТ Р 52660 ЕН ИСО 20884; ЕН ИСО 8754:1997; ЕН ИСО 20846:2004; ЕН ИСО 29847:2004; ЕН ИСО 20884:2004; АСТМ Д 2622-2003; АСТМ Д 4294-2003; АСТМ Д 7220. Выбор подходящего метода для решения аналитической задачи зависит от природы и состава анализируемого объекта, требуемого диапазона концентраций, точности, а также бюджетных возможностей лаборатории.

Кроме методов, которые применяются для определения содержания серы при выполнении требований технического регламента, существует еще ряд методов на определение содержания серы в автомобильном топливе [3].

Все эти методы можно условно разделить на 3 группы:

- Методы, основанные на окислении серы и последующем определении оксидов: ASTM* D129, D1266, D1551, D1552, D3120, D5453, D6920 и их аналоги.
- Методы, основанные на восстановлении серы до H₂S: ASTM D4045, UOP 357, ГОСТ 13380.
- 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 [3].

* 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, в их числе метод восстановления на никеле Ренея, не имеющий аналогов ASTM, IP, ISO, но имеющий российский аналог — ГОСТ.

*Методы, основанные на окислении серы
и последующем определении оксидов*

- 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 введён в 1922 году [3].
- 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».

ГОСТ Р 51859-2002 введён 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» [3].

Ламповый метод определения серы ГОСТ 19121 является упрощённым вариантом ASTM D1266.

- Сжигание в кислородно-водородной горелке: EN ISO 24260-1994 – IP 243 «Нефтепродукты и углеводороды. Определение серы. Метод сжигания по Викболду».
- ASTM D1552-03. «Метод определения серы в нефтепродуктах (высокотемпературный метод)».
- 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 [3].
- 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» [3].
- 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 ЕН ИСО 20846:2004. «Нефтепродукты. Определение содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции»
- ГОСТ Р ЕН ИСО 20846:2004 введен с 1 января 2008 года. Подготовлен на основе аутентичного перевода EN ISO 20846. Существенных отличий от первоисточника не имеет.

Методы, основанные на восстановлении серы до H₂S

- Восстановление в водороде и ратеометрическая колориметрия на свинцовоацетатной ленте: ASTM D4045-04 «Стандартный метод определения серы в нефтепродуктах посредством гидрогенизации и ратеометрической колориметрии» [3].
- 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.

Методы, основанные на рентгеновском излучении [3]

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

Методы энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. «Классическими», наиболее детально проработанными являются методы ASTM D4294 (последняя версия, утвержденная в 2003 году, D4294-03) и EN ISO 20847:

- ASTM D4294 «Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии».
- 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.
- ГОСТ Р 50442-92 «Нефть и нефтепродукты. Рентгено-флуоресцентный метод определения серы» Метод — предшественник ГОСТ Р 51947.
- ISO 8754:2003 – IP 336 «Нефтепродукты — Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии».
- EN ISO 20847-2004 – IP 496/05 «Нефтепродукты. Определение содержания серы в автомобильных топливах. Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия». 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 объёмных % метиловых эфиров жирных кислот). Может быть применен для анализа и других продуктов, однако приведенные данные по точности относятся только к указанным автомобильным топливам.

- 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.
- ASTM D 7212-06 «Стандартный метод определения низких содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием низкофонового пропорционального счётчика». IP 531-06. «Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием низкофонового пропорционального счётчика».
- ASTM D 7220-06 «Стандартный метод определения низких содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием поляризованного излучения». IP 532-06 «Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием поляризованного излучения».

– Методы волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии [3]. ВДРФ методы определения серы можно подразделить на 3 группы:

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

Атомно-эмиссионные методы [3]

Атомно-эмиссионная спектрометрия 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.

- ASTM D4951-06 «Стандартный метод определения элементов присадок в смазочных маслах методом атомно-эмиссионной спектрометрии 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.

- 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 спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)». Более универсальный метод. Применим не только к свежим, но также к отработанным маслам.

Все вышеперечисленные методы требуют высокой квалификации сотрудников, понимания сложнейшего оборудования и особых условий для осуществления анализа.

Задачей, которая была поставлена перед научными сотрудниками ВНИИФТРИ, являлось создание экспресс-метода определения оценки содержания серы в образце автомобильного топлива, превышающего массовое содержание серы, в топливе класса 5, то есть 10 мг/кг.

ЦМТУ Росстандарта предоставило во ФГУП «ВНИИФТРИ» образцы дизельного топлива и образцы бензинов с различным содержанием серы, которые уже были определены в соответствии с ГОСТ Р 52660-2006.

На основании знания химических свойств серы была выдвинута гипотеза и начата работа над созданием индикатора, который при содержании в образце серы в количестве, не превышающем 10 мг/кг, цвет не меняет, а в случае превышения массовой доли серы в образце топлива цвет изменяется от красного до темно-бурого в зависимости от количества серы.

Технический результат заключается в том, что вещество определённого состава при добавлении в образец дизельного топлива изменяет цвет в зависимости от содержания серы в образце дизельного топлива. Пробоподготовка в экспресс-анализе отсутствует.

Данный технический результат достигается в результате окислительно-восстановительной реакции между раствором-индикатором и химическими веществами, содержащими серу в составе дизельного топлива.



Таблица 2

Характеристики образцов дизельного топлива и бензина,
предоставленные ЦМТУ Росстандарта

	Показатель	Единица величины	НД на метод испытаний	Фактическое значение
Образцы дизельного топлива				
Образец № 1 Дизельное топливо (ДТ-Л-К5)	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	250,8
Образец № 2 Дизельное топливо (ДТ-Е-К5)	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	20,8
Образец № 3 Дизельное топливо (ДТ-Л-К5)	массовая доля серы	%	ГОСТ Р 51947-2002	0,391
Образец № 4 Дизельное топливо (ДТ-Л-К5)	массовая доля серы	%	ГОСТ Р 51947-2002	0,372
Образец № 5 Дизельное топливо (ДТ-Л-К5)	массовая доля серы	%	ГОСТ Р 51947-2002	0,190
Образец № 6 Дизельное топливо (ДТ-Е-К5)	массовая доля серы	%	ГОСТ Р 51947-2002	0,493
Образец № 7 Дизельное топливо (ДТ-Л-К5)	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	345
Образец № 8 Дизельное топливо (ДТ-Е-К5)	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	18,2
Образец № 9 Дизельное топливо (ДТ-Л-К5)	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	56,1
Образец № 10 Судовое маловязкое топливо СМТ (DMA) вид Э	массовая доля серы	%	ГОСТ Р 51947-2002	0,071

Продолжение таблицы 2

	Показатель	Единица величины	НД на метод испытаний	Фактическое значение
Образцы бензина				
Образец № 12 Автомобильный бензин	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	9,5
Образец № 13 Автомобильный бензин	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	8,8
Образец № 14 Автомобильный бензин	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	34,0
Образец № 15 Автомобильный бензин	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	58,3
Образец № 16 Автомобильный бензин	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	77,4
Образец № 17 Автомобильный бензин	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	51,7
Образец № 18 Автомобильный бензин	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	145,1
Образец № 19 Автомобильный бензин	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	105,0
Образец № 20 Автомобильный бензин	массовая доля серы	мг/кг	ГОСТ Р 52660-2006	234,4

Экспресс-метод, разработанный специалистами ВНИИФТРИ, предполагает использование химического индикатора, который изменяет цвет при контакте с дизельным и автомобильным топливом, в котором массовая доля содержания серы превышает установленные нормы, а именно — 10 мг/кг. Такой показатель соответствует классу топлива К5.

Для оценки чувствительности индикатора использовались государственные стандартные образцы массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах.

Показания экспресс-теста «ВНИИФТРИ» не заменяют исследований, проводимых по ГОСТ Р 52660-2006, однако позволяют значительно сократить затраты при осуществлении контрольно-надзорных мероприятий, проводимых органами Росстандарта за счёт исключения из исследований тех образцов, в которых превышение серы экспресс-методом не обнаружено.



Индикатор предназначен для экспресс-определения превышения содержания серы в топливе, регламентированном Постановлением Правительства РФ № 1076 от 30.12.2008 года. Индикатор не отменяет прецизионный лабораторный анализ на содержание серы в автомобильном топливе. Применение индикатора позволяет в течение 10 минут определить превышение содержания серы (более 10 мг/кг) в образце, что позволяет контролирующим органам отправлять на детальный анализ только те образцы, где превышение серы имеет место. Индикатор представляет собой пробирку, объемом 50 мл, в которой уже имеется вещество-реагент. В пробирку доливается анализируемый образец автомобильного топлива до метки, встряхивается. При изменении цвета содержимого пробирки, содержание серы превышает регламентируемое значение 10 мг/кг, если цвет не меняется, то автомобильное топливо по содержанию серы соответствует регламентирующим документам.

Список литературы

1. Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М. О новых разработках и внедрениях в области сероочистки углеводородного сырья // Химия и технология топлив и масел. — № 6. — 2008. — С. 3–8.
2. Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Агаджанян С.И. Нормирование и снижение содержания серы в бензинах и газах // Химия и технология топлив и масел. — 2012. — № 4. — С. 22–23.
3. Новиков Е.А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. — 2008. — № 1, 3–5.
4. Мазгаров А.М., Корнетова О.М. Сернистые соединения углеводородного сырья: учебно-метод. пособие. — Казань: Казан. ун-т, 2015. — 36 с.

Статья поступила в редакцию: 03.12.2020 г.

Статья прошла рецензирование: 06.05.2021 г.

Статья принята в работу: 01.07.2021 г.