

УДК 536.08

ЭКСПРЕСС-МЕТОД АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ НА СООТВЕТСТВИЕ ТРЕБУЕМЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ КАЧЕСТВА

В.А. Смирнов, Е.В. Давыдова

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

Аннотация. В статье содержится краткое описание разработанного экспресс-метода определения превышения содержания серы в автомобильном топливе. Экспресс-метод позволяет контролирующим органам значительно сократить количество образцов, отбираемых для глубокого лабораторного анализа, и в течение 5 минут выявить превышение содержания серы в них.

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

RAPID TEST FOR ANALYZING HIGH-TECH PRODUCTS FOR COMPLIANCE WITH REQUIRED QUALITY CHARACTERISTICS

V.A. Smirnov, E.V. Davydova

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

Abstract. The article contains a brief description of the developed rapid test for determining the excess sulfur content in automotive fuel. The rapid test allows governing authorities to significantly reduce the number of samples taken for in-depth laboratory analysis, and within 5 minutes to detect excess sulfur content in them.

Keywords: diesel fuel, automobile fuel, sulfur content, rapid test.

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.

Сера в дизельном топливе — один из нежелательных элементов в его составе. Допустимое количество серосодержащих примесей строго ограничено, поскольку их присутствие негативно влияет на экологическую обстановку и снижает ресурс оборудования [1]. Согласно нормативной документации, существуют порядка 15 показателей, которые требуется контролировать в автомобильном топливе: концентрация смол, промытых растворителем; индукционный период; объёмные доли бензола и углеводородов и т.д. Полугодовая проверка качества топлива, инициированная в регионах Генеральной прокуратурой РФ, выявила, что основной показатель, по которому браковалось топливо, — это массовая доля серы [2].

Наиболее распространённым нарушением оказалось повышенное содержание серы в топливе. Допустимый показатель (10 мг на 1 кг топлива) указан в техническом регламенте Таможенного союза. Зачастую нарушители превышают это значение в десятки и сотни раз.

Кроме того, в последнее время становится всё более важной необходимость анализа содержания серы в нефти и нефтепродуктах, бензине, дизеле, смазочных маслах ввиду ужесточения экологических требований. Если содержание серы слишком велико, то она взаимодействует с воздухом, растворённым в топливе, уменьшая его стабильность. Более того, во время горения топлива сера вызывает эрозию топливной системы двигателя. Как известно, сера в бензине остаётся в процессе переработки нефти. При сгорании серы с бензином и при соприкосновении с парами воды и кислородом образуются агрессивные серная и сернистая кислоты, которые вызывают коррозию деталей автомобиля и загрязняют окружающую среду. В общем, некачественный бензин с высоким содержанием серы — это яд и для «железного коня», и для лёгких человека [2].

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) [3], внесены изменения в правила продажи дизельного топлива и 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 соединений (по сравнению с Евро-4) и уменьшение токсичности выхлопных газов. Требования к качеству топлива в соответствии с постановлением, указанным выше, представлены в таблице 1. 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 остаётся более высокой.

Таблица 1

Фрагмент требований к характеристикам дизельного топлива и бензина

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

В связи со сложившейся ситуацией очень актуальной является разработка приборов и методов для короткого по времени анализа состава нефтепродуктов, более актуально — создание методов экспресс-анализа. Вот некоторые разработки отечественных учёных в этом направлении.

Комплект «Эксперт-001-сера»

Комплект предназначен для определения содержания серы в нефтепродуктах в соответствии с ГОСТ 17323-71 «Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием» [4] и по ГОСТ 22985-90 «Газы углеводородные сжиженные. Метод определения сероводорода и меркаптановой серы» [5] (рис. 1).



Рис. 1. Комплект «Эксперт-001-сера»

Содержание серы в тёмных нефтепродуктах определять с помощью этого комплекта нельзя (битум, мазут, печное топливо, гудрон, масла, сырая нефть, вакуумные газойли).

«Эксперт-001-сера» — это комплект измерительного оборудования на базе анализатора жидкости (рН-метра — иономера) «Эксперт-001» со специальными электродами для реализации ГОСТ 17323-71. Отдельного руководства по эксплуатации на комплект нет, при измерении (по градуировке и порядку измерения) нужно руководствоваться РЭ на анализатор «Эксперт-001» и ГОСТом по ходу анализа. Процесс измерения достаточно трудоёмкий, занимает в среднем 40–60 мин. Часто задают вопрос об уровне квалификации персонала, который должен работать с этим комплектом или комплектом «Титрион-сера». Желательно иметь хотя бы средне-специальное химическое образование или опыт работы лаборантом на предприятии-изготовителе или предприятии-потребителе нефтепродуктов. Есть вариант пройти обучение у изготовителя этих комплектов. В любом случае перед приобретением комплектов надлежит ознакомиться с нормативными документами, в которых прописана методика определения содержания серы [6].

Комплект для определения сульфидной и меркаптановой серы «Титрион-Сера»

Назначение комплекта: определение сульфидной и меркаптановой серы методом автоматического потенциометрического титрования по действующим нормативным документам.

Комплект построен на базе анализатора жидкости «Эксперт-001». Представляет собой комплект «Титрион-1», укомплектованный электродной парой для определения серы в неводных средах. Текущее значение электродвижущей силы (ЭДС) электродной системы, погружённой в стакан с анализируемым раствором, измеряется анализатором «Эксперт-001» и при необходимости пересчитывается в значение pH (pX) по методу градуировочного графика. В качестве электродной системы выступают: комбинированный стеклянный pH-электрод, стеклянный pH-электрод в паре с электродом сравнения, комбинированный ионоселективный электрод, ионоселективный электрод в паре с электродом сравнения, комбинированный Eh-электрод или Eh-электрод в паре с электродом сравнения в зависимости от вида титрования (рис. 2).



Рис. 2. Комплект для определения сульфидной и меркаптановой серы «Титрион-Сера»

В отличие от известного блока автоматического титрования БАТ 15.2 «Титрион-Сера» позволяет полностью автоматизировать процесс титрования до заданной точки. Значение объёма титранта, пошедшего на титрование, определяется прибором автоматически. Кроме того, «Титрион-Сера» имеет режим регистрации кривой титрования. Построение кривой и определение точки эквивалентности (значения эквивалентного объёма) производится прибором также автоматически. Процесс измерения (после приготовления всех растворов) занимает 5 минут [6]. Определяемые параметры представлены в таблице 2.

Таблица 2

Определяемый параметр	Нормативный документ	Метод титрования / электродная система
Сера меркаптановая и сероводородная в топливах для двигателей, нефтепродуктах, углеводородных сжиженных и природных горючих газах	ГОСТ 17323-71, ГОСТ Р 52030-2003, ГОСТ 22985-90, ГОСТ 22387.2-97	Потенциометрический / ЭА-2 (или ЭСС-01), специальный электрод сравнения для неводных сред

Анализатор СИМ-6

Предназначен для измерения содержания серы в светлых нефтепродуктах (бензин, керосин, дизтопливо), а также в других нефтепродуктах, полностью сгорающих в горелке анализатора, и может применяться для оперативного контроля их качества. Метод определения содержания серы в нефтепродуктах соответствует ГОСТ 19121-73 [7].

Анализатор относится к группе автоматизированных анализаторов по ГОСТ 16851-71 [8]. Принцип его действия основан на методе определения серы в нефтепродуктах, заключающемся в сжигании контролируемого нефтепродукта в потоке воздуха и определении содержания сернистого ангидрида в продуктах сгорания с использованием кулонометрического преобразователя. Анализатор вычисляет содержание серы в продуктах сгорания не более 1 часа и усредняет полученные результаты. Результат измерения (усреднённое значение) содержания серы в контролируемых нефтепродуктах отображается на индикаторе в граммах на кубический дециметр.

Основные технические характеристики анализатора:

- диапазон измерений содержания серы в нефтепродуктах от 0,01 до 2,00 мас. %;
- предел допускаемой относительной погрешности измерения содержания серы в нефтепродуктах не более 10 %.

Для определения содержания серы в нефтепродуктах с более высокой точностью рекомендуется использовать рентгенофлуоресцентные анализаторы «Спектроскан», АСЭ, АСВ различных модификаций в зависимости от требуемой чувствительности.

«Спектроскан S/SL» — рентгеновский энергодисперсионный анализатор серы в нефти и нефтепродуктах

Энергодисперсионный анализатор серы по ГОСТ Р 51947-2002 [9] (ASTM D 4294-98), ISO 8754:2003, ISO 20847:2004 [10, 11] предназначен для измерения массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах [12]. Он реализует арбитражный метод измерения массовой доли серы в автомобильном топливе второго и третьего классов, реактивном топливе, судовом топливе, мазуте и авиационном бензине.

Анализатор серы «Спектроскан S/SL» значительно упрощает процедуру рутинного анализа нефти и нефтепродуктов на содержание серы. Действия оператора сведены к минимуму:

- со встроенной клавиатуры вводят номер/название пробы;
 - пробу заливают в две кюветы;
 - полученные образцы последовательно помещают в анализатор и измеряют.
- Все последующие действия анализатор выполняет автоматически:
- рассчитывает разность между результатами измерения массовой доли серы в первом и втором образцах пробы;
 - рассчитывает и выводит на дисплей среднее значение массовой доли серы;
 - распечатывает на встроенном принтере результаты измерений.

Анализатор представляет собой настольный компактный прибор, управление которым осуществляется с помощью встроенного микропроцессорного компьютера. В корпус анализатора встроены термопринтер, клавиатура и дисплей. Уникальное боковое расположение кюветы с пробой в кюветном отделении исключает необходимость в дополнительной защите от пролива пробы, которая расположена максимально близко к трубке и детектору, что позволяет добиться рекордной чувствительности для приборов такого класса. Аналитические характеристики прибора даются производителем в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3

Аналитические характеристики

Определяемый элемент		S (сера)
Предел обнаружения за 200 с		3 ppm
Диапазон измерений массовой доли серы	1	от 0,0020 до 0,1 % — модификация S; от 0,0007 до 0,1 % — модификация SL
	2	от 0,1 до 5,0 % — модификации S и SL
Способ выделения линии серы		Энергодисперсионный канал со спектральным фильтром
Время измерения двух параллельных образцов (1 проба)		от 1 минуты

Чтобы понять, не повредит ли бензин автомобилю, учёные из РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина создали два уникальных экспресс-теста на его качество. Первый, уже запатентованный, определяет превышение максимально допустимой концентрации в топливе железа и свинца, а второй — серо- и азотсодержащих соединений. Тест, определяющий наличие и концентрацию

серо- и азотсодержащих соединений, пока на стадии разработки. На данный момент создан просто реагент, который можно насыпать, например, в пробирку и капнуть туда образец топлива. В ближайшее время учёные планируют наладить производство удобных для пользователей тестов на серо- и азотсодержащие вещества в виде картонных полосок [13].

Сотрудникам ФГУП «ВНИИФТРИ» была поставлена задача разработать экспресс-метод определения превышения содержания серы в автомобильном топливе установленным нормам. Разработана технология приготовления индикатора серы в автомобильном топливе «САД», разработаны программа и методика испытаний опытного образца индикатора серы, проведены испытания индикатора в лаборатории «Измерения параметров биотехнологических продуктов и сред». Экспресс-тесты ФГУП «ВНИИФТРИ» 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 для обычного потребителя.

Задачей, которая была поставлена перед научными сотрудниками, являлось создание экспресс-метода определения оценки повышенного содержания серы (не более 10 мг/кг) в образце автомобильного топлива для его соответствия классу К5.

ЦМТУ Росстандарта предоставило ФГУП «ВНИИФТРИ» образцы дизельного топлива и образцы бензинов с различным содержанием серы, которые уже были определены в соответствии с ГОСТ Р 52660-2006 [14].

На основании знания химических свойств серы [15] нами 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 тёмно-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. Пробоподготовка в экспресс-анализе отсутствует.

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

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 [16]. Индикатор не отменяет прецизионный лабораторный анализ на содержание серы в автомобильном топливе, его применение позволяет в течение 5 минут определить превышение содержания серы (более 10 мг/кг) в образце, что даёт возможность контролирующим органам отправлять на детальный анализ только те образцы, где превышение серы имеет место. Индикатор представляет собой пробирку объёмом 50 мл, в которой уже имеется вещество-реагент. В неё доливается анализируемый образец автомобильного топлива до метки, встряхивается. При изменении цвета содержимого пробирки делается вывод о том, что содержание серы превышает регламентируемое значение 10 мг/кг; если цвет не меняется, то автомобильное топливо по содержанию серы соответствует регламентирующим документам.

Результаты научных исследований и методики проведения экспериментов описать нет возможности, так как разработка является ноу-хау и собственностью ФГУП «ВНИИФТРИ».

Список литературы

1. Сера в дизельном топливе // Аврора: технологии измерений: [сайт]. — URL: <https://electrochemistry.ru/primenenie/opredelenie-elementnogo-sostava/sera-v-dizelnom-toplive/>.
2. Шумилова А. Сера в бензине — приговор машине // Советская Сибирь: [сайт]. — 2015. — URL: <http://www.sovsibir.ru/news/161337>.
3. Проект 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). — URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/56700133/>.
4. ГОСТ 17323-71. Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием. — М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1971.
5. ГОСТ 22985-2017. Газы углеводородные сжиженные. Метод определения сероводорода, меркаптановой серы и серооксида углерода. — М.: Стандартинформ, 2017.
6. Анализ качества нефтепродуктов (бензин, дизельное топливо, ГСМ) // Группа компаний «Альфа-Пром»: [сайт]. — URL: http://alfa-prom.ru/extran_oil.html.
7. ГОСТ 19121-73. Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200004591>.
8. ГОСТ 16851-71. Анализаторы жидкости. Термины и определения. — М.: Стандартинформ, 2007.

9. ГОСТ Р 51947-2002 Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. — М.: Госстандарт России, 2002.
10. ISO 8754:2003 Petroleum products — Determination of sulfur content. — Switzerland: ISO, 2003. — URL: <https://www.iso.org/standard/30062.html>.
11. ISO 20847:2004 Нефтепродукты. Определение содержания серы в топливе для двигателей внутреннего сгорания. Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия на основе энергетической дисперсии. — ТС 28, 2004.
12. Лабораторное оборудование и приборы: каталог продукции // Loip.ru: [сайт]. — URL: https://loip.ru/catalog/analiticheskie-pribory/spektrometry-i-spektrofotometry/rentgeno-fluorestsentyie-priboryi_76711/spektroskan-s_-analyzer-rentgenovskiy-energodispersionnyiy-seryi-v-nefti-i-nefteproduktah_81138/?sphrase_id=291971.
13. Коленцова О. Береги автомобиль: создан экспресс-тест качества бензина // Известия: [сайт]. — 2019. — URL: <https://iz.ru/878712/olga-kolentcova/beregi-avtomobil-sozdan-ekspress-test-kachestva-benzina>.
14. ГОСТ Р 52660-2006. Топлива автомобильные Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектроскопией с дисперсией по длине волны. — М.: Стандартинформ, 2007.
15. Мазгаров А.М., Корнетова О.М. Сернистые соединения углеводородного сырья: учеб.-метод. пособие. — Казань: Казан. ун-т, 2015. — 36 с.
16. Давыдова Е.В., Смирнов В.А., Апрелев А.В. Индикатор содержания серы в автомобильном топливе // Альманах современной метрологии. — 2021. — № 3 (27). — С. 182–192.

Статья поступила в редакцию: 30.06.2022 г.

Статья прошла рецензирование: 27.07.2022 г.

Статья принята в работу: 01.08.2022 г.