

УДК 543.383.2:543.423.1:543.632.461:665.6

А.В. Колодяжный, А.В. Ардинцева, Т.Н. Ковальчук, В.П. Антонович

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ СЕРЫ
ПРИ ЕЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ В НЕФТЕПРОДУКТАХ**

Изучено влияние органических растворителей (*n*-гексана, изооктана, бензола, толуола, ксилола и керосина) на аналитический сигнал серы при ее определении методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Максимальный отклик получен для растворов элементной серы в высококипящих растворителях (ксилоле и керосине). Установлено, что в этих растворителях природа химических форм серы (элементной, дибутилсульфида, 2-бензоилтиофена, тетраамирамдисульфида) существенно влияет на интенсивность сигнала серы не оказывает, за исключением легколетучего CS₂. Показана возможность применения растворов элементной серы в керосине в качестве градуировочных при определении серы методом АЭС-ИСП. С привлечением независимых методов проведена оценка правильности определения общей серы в нефтях, дизтопливе, керосине, мазутах, бензине.

Общепризнана технологическая, эксплуатационная и экологическая "вредность" примесей серы в нефтях и продуктах ее переработки [1—4]. Соединения серы содержатся в нефтях в широком диапазоне концентраций — от сотых долей до 8—14 %. Показатель "общая сера" включает ряд соединений серы, входящих в состав нефтепродуктов — элементную серу (обычно не более 0.1 %), сероводород (до 0.02 %), органические сульфиды и дисульфиды, тиолы и тиофены. Как правило, в легких фракциях нефти сосредоточены меркаптаны (до 70 % от всех сернистых соединений фракции). В средних дистиллятных фракциях нефти около половины сернистых соединений составляют тиоэфиры, диалкилсульфиды (в бензинах, керосинах), производные тиофена (керосины, дизтоплива, масла).

Содержание общей серы в нефтепродуктах (НП) обычно нормируют на уровне от 0.5 % в дизельном топливе до 0.05 % в авиационном бензине. Для европейских дизельных топлив в последние годы этот показатель ужесточен до 0.0015 %. В ряде случаев нормировано содержание отдельных химических форм серы — тиолов (0.01 % для бензинов, дизельного топлива и 0.005 % в топливах для реактивных двигателей), элементной серы (0.0015 %) и сероводорода (0.0003 %) в автомобильных бензинах [1].

В аналитическом контроле качества нефтепродуктов используют методы качественного и количественного анализов. Для обнаружения до $6 \cdot 10^{-4}$ % сероводорода применяют так называемую

докторскую пробу (по реакции с плюмбитом натрия), для обнаружения H₂S и элементной серы (до $1 \cdot 10^{-5}$ %) — пробу на медную пластинку [1, 2].

Для количественного определения в НП серы и некоторых ее химических форм после их окисления или восстановления широко используют титриметрию с визуальным, потенциометрическим, кулонометрическим или амперометрическим детектированием точки эквивалентности, а также различные виды хроматографии. Для дифференцированного определения различных сернистых соединений эффективны полярографические методы и хромато-масс-спектрометрия. В последние годы для определения общей серы стали применять рентгеновскую флуоресценцию (РФА) и методы атомного спектрального анализа [5], включая атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [6—8]. Многие из перечисленных методов регламентированы для анализа НП в соответствующей нормативной документации [9—14].

Особенностью АЭС-ИСП метода определения серы является влияние на аналитический сигнал природы органического растворителя и химических форм серы [7, 8]. Отмечена возможность возникновения систематических погрешностей при определении общей серы в нефтепродуктах с высоким содержанием H₂S, меркаптанов [7, 8].

Цель данной работы — изучение влияния на аналитический сигнал серы в методе АЭС-ИСП природы сернистых соединений и органи-

ческих растворителей при анализе нефтепродуктов различного фракционного состава для обоснования состава стандартных образцов, необходимых для метрологического обеспечения прямого АЭС-ИСП метода анализа нефтепродуктов на содержание общей серы.

Исследования проводились на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV (Perkin Elmer). Источник возбуждения спектра состоит из плазменной горелки, распылителя, индуктора, перистальтического насоса и твердотельного (не содержащего лампы) радиочастотного генератора с регулируемой мощностью от 750 до 1500 Вт с автоматической стабилизацией, работающей на частоте 40 МГц. Оптическая система имеет двойной эшелле-монокроматор со скрещенной дисперсией с призмой и дифракционной решеткой 79 штр/мм. В качестве детектора используется ПЗС-приемник (приборы с зарядовой связью с двумя сегментами по 176×128 пикселей). Основные технические характеристики прибора — спектральный диапазон 160—190 нм; спектральное разрешение 0.007 нм. При работе в УФ-диапазоне (160—190 нм) использована усиленная продувка спектрального блока особо чистым азотом.

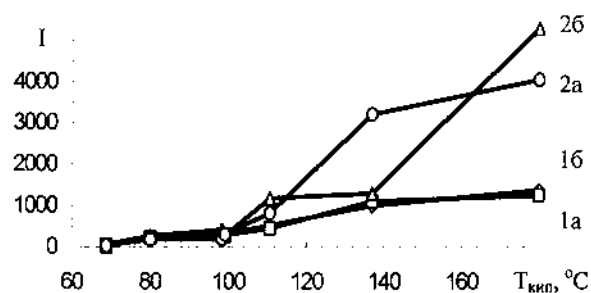
Управление процессом измерения и обработки входной информации осуществлялось от IBM-совместимого компьютера с помощью специального программного комплекса WinLab32.

Для анализа органических растворов были выбраны следующие параметры: тип распылительной камеры — циклоническая экранированная, инжектор — кварцевый с внутренним диаметром 0.8 мм, РЧ мощность — 1500 Вт, поток распылителя — 0.4 л/мин, вспомогательный поток — 0.7 л/мин, поток плазмы — 16 л/мин, расход пробы — 0.7 л/мин.

В работе использовали ряд органических растворителей, различие физических свойств которых может предположительно влиять на процесс распыления анализируемой пробы в плазму. Готовили растворы элементной серы с концентрацией 1 мг/мл в *n*-гексане ($t_{\text{кип}}=68.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{нас.пара}}=16.0\text{ кПа}$), изооктане ($t_{\text{кип}}=99.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{нас.пара}}=5.1\text{ кПа}$), бензоле ($t_{\text{кип}}=80.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{нас.пара}}=9.0\text{ кПа}$), толуоле ($t_{\text{кип}}=110.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{нас.пара}}=2.9\text{ кПа}$), ксилоле ($t_{\text{кип}}=137\text{—}142\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{нас.пара}}=0.8\text{ кПа}$), керосине Merck ($t_{\text{кип}}=180\text{—}208\text{ }^{\circ}\text{C}$). Анализ проводили по трем спектральным линиям серы 181.975, 180.669, 182.563 нм при аксиальном и радиальном обзоре плазмы. Для исследований использовали органические растворители и сернистые

соединения квалификации не ниже ч.д.а.

На рисунке представлена зависимость аналитического сигнала серы от температуры кипения органического растворителя. На основании полученных результатов можно сделать вывод о существенном влиянии природы растворителя на величину аналитического сигнала серы. Для растворителей с низкими температурами кипения и высокими значениями давления насыщенного пара (*n*-гексан, изооктан, бензол) аналитический сигнал серы сильно подавляется. Можно видеть также, что сигналы, полученные при радиальном обзоре плазмы, сильнее подвержены влиянию



Зависимость аналитического сигнала серы от температуры кипения растворителя на примере гексана, бензола, изооктана, толуола, ксилола, керосина: 1 — аксиальный обзор плазмы; 2 — радиальный обзор плазмы; а — спектральная линия 181.975 нм; б — 180.669 нм.

температуры кипения растворителя. Наблюдаемые явления можно объяснить тем, что при введении в плазму более летучих растворителей изменяется форма плазмы. Свечение плазмы становится менее стабильным, появляются длинные светящиеся языки плазмы. Наиболее высокие и стабильные значения интенсивностей сигналов получены для растворов серы в высококипящих растворителях (ксилоле и керосине). Влияние физических свойств органического растворителя на характеристики плазмы может существенно искажать достоверность результатов при анализе нефтепродуктов с большим содержанием легких фракций. Полученные результаты позволяют рекомендовать для устранения подобного влияния разбавление исходного нефтепродукта менее летучим растворителем (ксилолом или керосином) и тщательную оптимизацию параметров работы прибора.

Влияние химических форм серы на аналитический сигнал исследовали на примере пяти ее соединений, по своему химическому строению и физическим свойствам схожих с соединениями серы, присутствующими в нефти и нефтепродуктах. Легколетучие соединения серы представлены

Т а б л и ц а 1

Интенсивность аналитических сигналов различных соединений серы по отношению к аналитическому сигналу элементной серы *

Соединение	Обзор плазмы и длины волн					
	Аксиальный			Радиальный		
	181.975 нм	180.669 нм	182.563 нм	181.975 нм	180.669 нм	182.563 нм
	Керосин					
Сероуглерод	2.95	2.63	9.96	4.12	7.81	14.93
Дибутилсульфид	1.05	1.04	1.13	1.14	0.81	0.94
Сера элементарная	1	1	1	1	1	1
2-Бензоил-тиофен	0.78	0.87	0.74	0.81	0.77	0.72
	Ксилол					
Сероуглерод	4.01	3.30	11.4	4.59	9.92	16.2
Дибутилсульфид	0.86	0.91	0.83	0.86	0.86	0.83
Сера элементарная	1	1	1	1	1	1
2-Бензоил-тиофен	0.79	0.76	0.71	0.80	0.75	0.78
Тетраметил-тиурам-дисульфид **	0.94	0.94	0.89	0.93	0.91	0.93

* Концентрация соединений серы в растворах в пересчете на серу составляет 1 мг/мл; ** тетраметиумдисульфид плохо растворим в керосине.

сероуглеродом ($t_{\text{кип}}=46\text{ }^{\circ}\text{C}$), среднелетучие — дибутилсульфидом ($t_{\text{кип}}=185.5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Для проведения эксперимента были выбраны также соединения с различным атомным окружением серы — элементарная сера, 2-бензоилтиофен и тетраметиумдисульфид. Были приготовлены растворы этих соединений в керосине и ксилоле с концентрацией веществ в пересчете на серу 1 мг/мл. Анализ проводили по трем спектральным линиям серы — 181.975, 180.669, 182.563 нм при аксиальном и радиальном обзорах плазмы. В табл. 1 представлены величины интенсивности сигналов различных соединений серы по отношению к сигналу элементной серы.

Из данных таблицы можно видеть, что интенсивности аналитических сигналов для растворов дибутилсульфида, элементной серы и тетраметиумдисульфида близки. Несколько занижен аналитический сигнал в случае гетероциклического соединения серы бензоилтиофена (относительная интенсивность 0.7—0.8). На основании приведенных данных можно утверждать, что влияние изученных форм серы на интенсивность ее аналитических сигналов существенно только для летучего CS_2 . Для радиального обзора это влияние проявляется более сильно.

Наблюдаемое явление может существенно исказить правильность результатов при анали-

зе нефтепродуктов, содержащих в значительных количествах легколетучие сероводород и меркаптаны. В случае средних фракций нефти (керосинов, дизельных топлив) в качестве градуировочных растворов в прямом АЭС-ИСП методе можно использовать растворы элементной серы в керосине или ксилоле.

В табл. 2 представлены результаты определения серы в бензинах, керосинах и дизельных топливах, полученные с привлечением АЭС ИСП, РФА методов [13] и метода сжигания в лампе [10]. Результаты определения серы в нефтях, вакуумном газойле и мазуте методом АЭС ИСП и ускоренным методом [9] представлены в табл. 3. Результаты метода АЭС-ИСП получены с использованием раствора элементной серы в керосине Merck (1 мг/мл) в качестве градуировочного. Образцы нефтепродуктов разбавляли керосином Merck. Аналитическая линия серы — 181.975 нм, обзор плазмы аксиальный. Проводилась продувка особо чистым азотом спектральной части прибора. Концентрацию серы в НП рассчитывали по формуле: $S\% = C \cdot V \cdot 100 / (m \cdot 1000)$, где $S\%$ — концентрация серы в нефтепродуктах, % мас; C — концентрация серы в смеси пробы нефтепродукта с растворителем, определенная методом АЭС-ИСП, мг/л; V — объем смеси пробы нефтепродукта с растворителем, мл; m — масса

Т а б л и ц а 2

Результаты определения серы в бензинах, керосинах и дизельных топливах, полученные различными методами ($n=3$; $P=0.95$)

Нефтепродукт	S, %		
	АЭС-ИСП	РФА	Сжигание в лампе
Бензин А-95	0.012 ± 0.002	0.006 ± 0.002	0.026 ± 0.005
Бензин технологический П-2	0.080 ± 0.002	0.018 ± 0.002	0.020 ± 0.005
Керосин РТ (проба 1)	0.004 ± 0.002	0.003 ± 0.002	—
Керосин РТ (проба 2)	0.010 ± 0.002	0.012 ± 0.002	0.010 ± 0.005
Дизельное топливо (проба 1)	0.069 ± 0.001	0.071 ± 0.002	0.070 ± 0.005
Дизельное топливо (проба 2)	0.043 ± 0.001	0.045 ± 0.002	0.050 ± 0.005
Дизельное топливо EN-590	0.024 ± 0.001	0.023 ± 0.002	0.030 ± 0.005
Дизельное топливо (сырье КГО)	0.81 ± 0.005	0.790 ± 0.005	0.76 ± 0.02

Т а б л и ц а 3

Результаты определения серы в нефтях, вакуумных газойлях и мазутах, полученные различными методами ($n=3$; $P=0.95$)

Нефтепродукт	S, %	
	АЭС-ИСП	Ускоренный метод
Нефть (проба 1)	1.65 ± 0.02	1.55 ± 0.02
Нефть (проба 2)	1.37 ± 0.02	1.39 ± 0.02
Вакуумный газойль (проба 1)	1.17 ± 0.01	1.61 ± 0.02
Вакуумный газойль (проба 2)	1.27 ± 0.02	1.68 ± 0.02
Мазут (проба 1)	1.70 ± 0.02	2.20 ± 0.02
Мазут (проба 2)	1.63 ± 0.04	2.0 ± 0.02

пробы нефтепродукта, взятой для анализа, мг.

Из приведенных данных следует, что достаточно сходимые результаты определения серы с привлечением независимых методов получены

Т а б л и ц а 4

Результаты определения серы (% мас.) в дизельных топливах при различных разбавлениях ($n=3$; $P=0.95$)

Нефтепродукт	Результаты, полученные по методу [10] (ГОСТ 19121)	Разбавление *			
		1/10	1/5	1/2	Без разбавления
Дизельное топливо (проба 1)	0.071	0.063	0.069	0.067	0.038
Дизельное топливо EN-590	0.023	0.018	0.024	0.021	0.011

* Соотношение объема анализируемой пробы нефтепродукта к общему объему нефтепродукта и растворителя после разбавления.

для проб керосина, дизельного топлива и проб нефти, то есть средних дистиллятных фракций с интервалом температур кипения 150—400 °С.

Для бензинов, имеющих интервал температур кипения 35—200 °С, получены отличающиеся друг от друга результаты по каждому из трех методов. Как было показано ранее, этот факт может быть связан с тем, что на правильность определения серы существенно влияют физические свойства бензинов и свойства сернистых соединений.

Показатели содержания серы в вакуумном газойле и мазу-

те, то есть в тяжелых нефтепродуктах, кипящих в интервале температур 300—550 °С, определенные методом АЭС-ИСП, несколько занижены по сравнению с результатами ускоренного метода по ГОСТ 1437 [9]. Наблюдаемый факт может быть связан с высокой вязкостью высококипящих нефтепродуктов, а также с недостаточной растворимостью компонентов тяжелых нефтепродуктов (парафины и смолы) и входящих в их состав сернистых соединений в керосине.

Для повышения правильности результатов прямого определения серы в НП методом АЭС-ИСП можно варьировать степень разбавления исходного нефтепродукта. В табл. 4 приведены результаты определения серы методом АЭС-ИСП в дизельных топливах при различных соотношениях НП/растворитель. Из данных таблицы можно видеть, что при степенях разбавления исходного НП от 1/2 до 1/10 значительно уменьшается влияние характеристик пробы на интенсивность аналитического сигнала. При введении неразбавленной пробы дизельного топлива были получены

заниженные результаты, что объясняется различием вязкости градуировочных растворов и нефтепродукта. Так кинематическая вязкость проанализированного дизельного топлива (4.3 сст) значительно выше вязкости ксилола (0.8 сст) или керосина (2.2 сст).

В результате проведенной оптимизации степени разбавления для различных проб нефтепродуктов были выбраны следующие соотношения: бензины — 1/5, керосин — без разбавления, дизельные топлива — 1/2–1/10; нефть, вакуумный газойль, мазут — 1/10–1/25.

Проведенные исследования влияния физических свойств растворителя и химических форм серы на интенсивность аналитического сигнала позволили осуществить выбор оптимального состава стандартных образцов, пригодных для градуировки в прямом АЭС ИСП методе определения серы в нефтепродуктах. Показано, что при проведении анализа средних фракций нефтепродуктов (керосинов, дизельных топлив, нефтей) для целей градуировки пригодны растворы элементной серы в высококипящих растворителях (ксилоле и керосине). Для получения достоверных результатов определения серы в бензинах, а также в высококипящих нефтепродуктах (вакуумных газойлях и мазутах) требуется дополнительная оптимизация аналитической процедуры: выбор степени разбавления пробы и параметров атомно-эмиссионного определения (характеристик плазмы, скорости подачи пробы, диаметра инжектора).

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив органічних розчинників (*n*-гексану, ізооктану, бензолу, толуолу, ксилолу та гасу) на аналітичний сигнал сірки при її визначенні методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС–ІЗП). Максимальний відгук отримано для розчинів елементної сірки у висококиплячих розчинниках (ксилолі та гасі). Встановлено, що у цих розчинниках природа хімічних форм сірки (елементної, дибутилсульфіду, 2-бензоїлтіюфену, тетрагіурамдисульфід) суттєво не впливає на інтенсивність сигналу сірки, за винятком легколеткого CS_2 . Показано можливість застосування розчинів елементної сірки у гасі в якості градуювальних при визначенні сірки методом АЕС–ІЗП. Із залученням незалежних методів проведено оцінку правильності визначення загальної сірки в нафті, дизельному паливі, гасі, мазуті, бензині.

SUMMARY. Organic solvents (*n*-hexane, *n*-heptane, isooctane, benzene, toluene, xylene and kerosene) influence on the analytical signal of sulfur at its atomic-emission spectroscopy determination with the inductive-coupled plasma (AES–ICP) has been studied. Maximum response was obtained for the elemental sulfur solutions in highly boiling solvents (xylene and kerosene). It has been established, that sulfur signal intensity in these solvents was not essentially affected by the nature of sulfur chemical forms (elemental, dibutylsulfide, 2-benzoylthiophene, tetra thiuram disulfide), with the exception of light volatile CS_2 . Possibility of application of elemental sulfur solvents in kerosene as a graduating ones at the sulfur determination by the AES–ICP has been demonstrated. The correctness of the total sulfur determination in oils, diesel oil, kerosene, masut and petrol was evaluated by independent methods.

1. Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.Н., Солодова Н.Л. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. -Л.: Химия, 1990.
2. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. -Л.: Химия, 1975.
3. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. -Новосибирск: Наука, 1986.
4. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти. -Л.: Химия, 1984.
5. Кюрегян С.К. Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. -М.: Химия, 1985.
6. Томпсон М., Уолли Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. -М.: Недра, 1988.
7. Fabec J.L., Ruschak M.L. // Anal. Chem. -1985. -57, № 9. -P. 1853—1863.
8. Ellebracht S.R., Fairless C.M., Manahan S.E. // Ibid. -1978. -50, № 12. -P. 1649—1651.
9. ГОСТ 1437-75. Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы.
10. ГОСТ 19121-73. Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе.
11. ГОСТ Р 52030-2003. Нефтепродукты. Потенциометрический метод определения меркаптановой серы. -М.: Изд-во стандартов, 2003.
12. ASTM D 5185-95. Standard test method for determination of additive elements, wear metals and contaminants in used lubricating oils and determination of selected elements in base oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP–AES).
13. ASTM D 4294-90. Standard test method for sulfur in petroleum products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence spectroscopy.
14. ГОСТ Р 50442-92. Нефть и нефтепродукты. Рентгено-флуоресцентный метод определения серы. -М.: Госстандарт России, 1993.

ОАО "Лукойл-Одесский нефтеперерабатывающий завод", Одесса
СКТБ с ОП Физико-химического института им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 27.10.2005