

POROVNÁNÍ STANOVENÍ OBSAHŮ SÍRY VE STŘEDNÍCH DESTILÁTECH TECHNIKOU ULTRAFIALOVÉ A RENTGENOVÉ FLUORESCENCE

Lucie Šindelářová, Lenka Konrádová

Výzkumný ústav anorganické chemie, a.s., lucie.sindelarova@vuanch.cz

S neustálým snižováním limitního obsahu síry v palivech dochází k vývoji a modernizaci instrumentálních analytických metod, které jsou schopny stanovit i nízké obsahy síry. Cílem práce je porovnání dvou analytických metod určených pro stanovení obsahu síry ve středních destilátech, a to ultrafialové fluorescence a vlnově-disperzní rentgenové fluorescence. Konkrétně je porovnávána opakovatelnost stanovení síry, výsledky měření 16 reálných vzorků a vliv přítomnosti kyslíkatých a dusíkatých látek ve vzorku na výsledky stanovení. Dále jsou zkoumány kalibrační závislosti 4 různých sad standardních roztoků. Na základě všech těchto experimentálních měření bylo zjištěno, že ultrafialová fluorescenční analýza je přesnější metodou pro stanovení nízkých obsahů síry než rentgenová fluorescence.

Klíčová slova: síra, ultrafialová fluorescence, rentgenová fluorescence

Došlo 31. 8. 2015, přijato 19. 10. 2015

1. Úvod

Síra je hned po uhlíku a vodíku třetím nejvíce zastoupeným prvkem v ropě, konkrétně surová ropa obsahuje 0,1 – 3 % hmotnostní síry, která se zde nachází ve formě různých organických látek, jako jsou například thiooly, sulfidy, disulfidy, thiofeny, benzothiofeny a dibenzothiofeny [1]. Tyto sirné sloučeniny mají široké rozpětí bodů varu, a tudíž se vyskytují ve všech destilačních frakcích [2]. Zpravidla se stoupajícím bodem varu ropné frakce se v ní zvyšuje i koncentrace sirných sloučenin.

Přestože přítomnost určitého množství sirných látek může být v některých případech z hlediska užitných vlastností prospěšná, ropné produkty je nutné ve většině případů odsířovat. Síra působí jako katalytický jed v technologiích zpracování ropných produktů a také v katalytických systémech určených pro úpravu složení výfukových plynů spalovacích motorů. Dalším důvodem pro desulfurizaci ropných produktů je zápach a korozivní vlastnosti mnoha sirných látek. A v neposlední řadě síra negativně ovlivňuje životní prostředí. Při jejím spalování vzniká oxid siřičitý, který zhoršuje kvalitu ovzduší.

Z těchto důvodů je obsah síry v motorových palivech limitován a tento limit se neustále snižuje. Od roku 2009 musí všechny motorové nafty a automobilové benzíny splňovat požadavek na maximální obsah síry 10 mg.kg⁻¹ [3,4]. Kvůli tomuto výraznému snižování obsahu síry v palivech je nutné využití nových instrumentálních metod pro její stanovení. Staré klasické metody již nebyly schopné určit takto nízké koncentrace síry, zatímco metody instrumentální jsou mnohem citlivější a lze jimi stanovit obsah síry v řádech 10⁻¹ až 1 mg.kg⁻¹.

Instrumentální metody se dělí na metody elektrochemické a spektrální. Metody elektrochemické jsou založeny na sledování elektrochemických reakcí, při nichž se síra může oxidovat nebo redukovat. Patří mezi ně například coulometrie a polarografie. Další kategorií jsou metody spektrální, při kterých je měřena intenzita elektromagnetického záření emitovaného nebo absorbova-

ného vzorkem, řadí se mezi ně optická emisní spektrometrie, a dále pak ultrafialová fluorescence (UVF) a rentgenová fluorescence (XRF), což jsou dvě metody, jejichž porovnáním se tato práce zabývá.

UVF a XRF jsou velmi přesné a citlivé metody pro stanovení obsahu síry, jejichž doby analýz se pohybují řádově jen v několika minutách. Metodou UVF je možno stanovit obsah síry v motorových palivech v rozmezí 3 - 500 mg.kg⁻¹ [5]. Touto metodou se dá dále stanovit i celkový obsah síry v lehkých uhlovodíkových frakcích, kapalných motorových palivech a motorových olejích (1 - 8000 mg.kg⁻¹) [6]. Pomocí XRF se stanovuje obsah síry v automobilových palivech taktéž, ale s nižším koncentračním rozmezím (5 - 500 mg.kg⁻¹) než u UVF [7]. Obsah síry u ropných produktů je určován metodou XRF v rozmezí 3 mg.kg⁻¹ až 4,6 % hm. síry [8].

Největším problémem u stanovení obsahu síry metodou UVF je přítomnost dusíkatých látek, které navyšují výsledky stanovení. Bylo zjištěno, že při obsahu dusíku ve vzorku 100 mg.kg⁻¹ jsou hodnoty stanovené síry zkráceny zvýšením až o cca 1,5 mg.kg⁻¹ [9]. Řešením tohoto problému může být stanovení dusíku a následná korekce výsledků [9].

U XRF je stanovení obsahu síry ovlivněno přítomností kyslíkatých látek, které snižují stanovení síry [9]. Přesnost a spolehlivost metody XRF závisí rovněž na použitých kalibračních standardech, se zvyšujícím se poměrem C/H se snižuje detekovaný obsah síry, přičemž vliv poměru C/H je tím vyšší, čím vyšší je obsah síry v analytu [10]. Tento problém je řešen pomocí metody vnitřního standardu nebo standardního přídatku [9].

2. Experimentální část

2.1. Chemikálie

Následující tabulka uvádí všechny chemikálie, které byly při analýzách použity.

Tab. 1 Použité chemikálie**Tab. 1** Used chemicals

Chemikálie	M (g.mol ⁻¹)	Čistota
Toluen	92,14	p.a.
2,2,4-Trimethylpentan	114,23	p.a.
1-Butyl(sulfanyl)butan	146,30	98 %
Dibenzothiofen	184,26	98 %
Acetonitril	41,05	-
Dekan-1-ol	158,28	-

2.2. Vzorky

Stanovení obsahu síry bylo zkoumáno na vzorcích hydrogenovaného plynového oleje. Pro měření opakovatelnosti byl vybrán olej s obsahem síry v jednotkách mg.kg⁻¹ (vzorek A) a stovkách mg.kg⁻¹ (vzorek B). Vliv přítomnosti kyslíkatých látek byl sledován přidáním dekan-1-olu do vzorku A. U zkoumání vlivu dusíkatých látek byl použit acetonitril naředěný do toluenu, z důvodu předpokládaného navýšování výsledků nebylo nutné ředění do vzorku hydrogenovaného plynového oleje.

2.3. Kalibrace

Byly připraveny čtyři sady kalibračních roztoků s koncentrací síry 1 – 100 mg.l⁻¹. Konkrétně se jednalo vždy o 8 roztoků 1-butyl(sulfanyl)butanu v toluenu, 1-butyl(sulfanyl)butanu v 2,2,4-trimethylpentanu, dibenzothiofenu v toluenu a dibenzothiofenu v 2,2,4-trimethylpentanu. Všechny čtyři sady těchto roztoků byly připraveny tak, aby koncentrace síry byla na dané koncentrační úrovni ve všech sadách přibližně stejná.

2.4. Ultrafialová fluorescence

Analýzy byly prováděny na analyzátoru Trace SN Cube (Elementar Analysensysteme GmbH), kde je vzorek spálen v kyslíkové atmosféře, veškerá síra je převedena na SO₂, jehož molekuly absorbují záření a následně emitují fluorescenční záření, které je detekováno fotonásobičem. Při stanovení síry je fixně nastavena excitační (200 – 230 nm) a emisní vlnová délka (250 – 450 nm) [11].

Pec analyzátoru byla předehřata na 1150 °C, průtoková rychlost vzduchu byla nastavena na 300 - 350 ml.min⁻¹ a sací tlak na 110000 Pa. Vzorky byly dávkovány pomocí automatického dávkovače Vario Liquid 100 µl stříkačkou a byl nastříkovaný objem vzorku 40 µl.

2.5. Rentgenová fluorescence

V tomto případě byl pro měření využit vlnově-disperzní rentgenový fluorescenční spektrometr Micro-Z ULS firmy Rigaku, který používá jako excitační zdroj malou rentgenovou trubici s Cr anodou. Vzorek je nejprve ozářen primárním rentgenovým zářením, a následně atomy excitované tímto zářením emitují fluorescenční

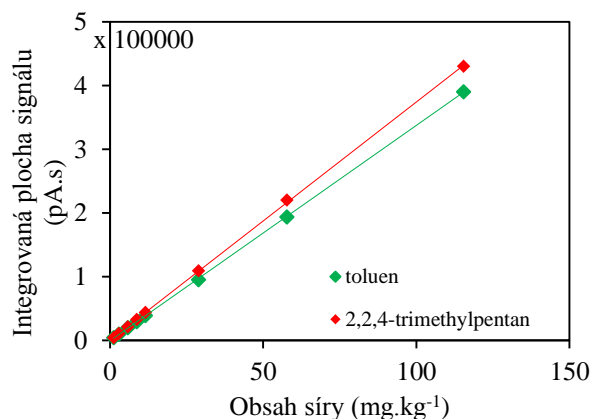
rentgenové paprsky o určité vlnové délce. Toto záření podléhá difrakci a vstupuje do detektoru, kde je stanovena přesná intenzita záření, ze které je poté pomocí kalibrační křivky vypočtena koncentrace síry ve vzorku.

Pro každou analýzu byly odpipetovány 4 ml vzorku do speciální nádoby překryté měřicí folií (2,5 µm, mylar polyester film, Chemplex). Doba měření každého vzorku byla nastavena na 180 s.

3. Výsledky a diskuse

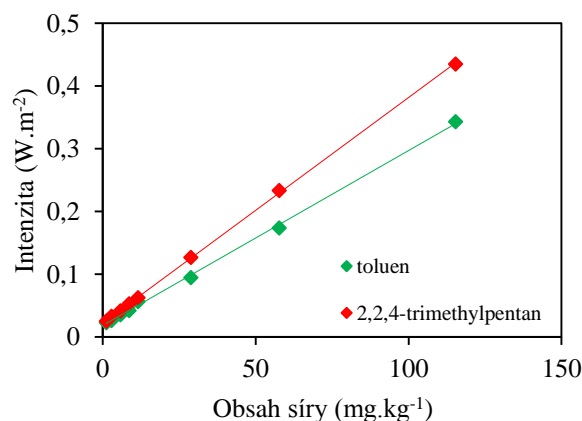
3.1. Vliv použitého rozpouštědla na kalibrační závislost

Pro vyhodnocení vlivu rozpouštědla na kalibrační závislost byly porovnány kalibrační křivky 1-butyl(sulfanyl)butanu v toluenu a 1-butyl(sulfanyl)butanu v 2,2,4-trimethylpentanu. Výsledky stanovení tohoto vlivu jsou znázorněny v grafu na obrázku 1 (pro UVF) a na obrázku 2 (pro XRF).



Obr. 1 Vliv použitého rozpouštědla na kalibrační křivku pro metodu UVF

Fig. 1 The influence of solvent on calibration curve for UVF



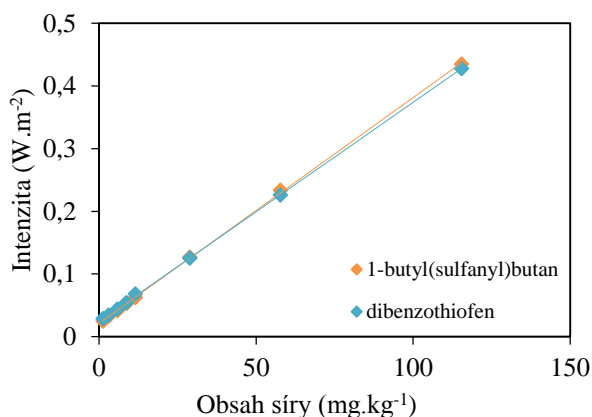
Obr. 2 Vliv použitého rozpouštědla na kalibrační křivku pro metodu XRF

Fig. 2 The influence of solvent on calibration curve for XRF

Z těchto dvou grafů je patrné, že použité rozpouštědlo má vliv na kalibrační závislost, zejména u rentgenové fluorescence. Při použití toluenu jako rozpouštědla má kalibrační křivka nižší směrnici, a tedy vypočtená koncentrace síry ve vzorku s použitím této kalibrační závislosti bude vyšší než v případě použití 2,2,4-trimethylpentanu. Z grafu taktéž vyplývá, že čím je vyšší obsah síry v kalibračních roztocích, tím vyšší je rozdíl mezi směrnici kalibračních křivek. Toto zjištění potvrzuje vliv C/H poměru na stanovený obsah síry u metody XRF.

3.2. Vliv použitého standardu na kalibrační závislost

Pro toto porovnání byly použity dva různé standardy, 1-butyl(sulfanyl)butan a dibenzothiofen a jako rozpouštědlo byl použit 2,2,4-trimethylpentan. Grafická prezentace kalibračních závislostí je vidět na Obrázku 3 (pro XRF), z kterého je zřejmé, že použitý standard nemá v tomto případě na kalibrační závislost žádný vliv. U ultrafialové fluorescence rovněž nebyl vliv standardní látky na kalibrační závislost prokázán, kalibrační křivky se také překrývají podobně jako na obrázku 3.



Obr. 3 Vliv použitého standardu na kalibrační křivku pro metodu XRF

Fig. 3 The influence of standard on calibration curve for XRF

3.3. Opakovatelnost stanovení síry

Proměření vzorků pro stanovení opakovatelnosti, která charakterizuje přesnost stanovení, bylo provedeno na obou přístrojích na dvou koncentračních úrovních. Konkrétně se jednalo o vzorky hydrogenovaného plynového oleje s koncentracemi síry řádově v jednotkách mg.kg^{-1} (vzorek A) a ve stovkách mg.kg^{-1} (vzorek B). V obou případech bylo provedeno vždy 25 měření a získané hodnoty byly zpracovány pomocí statistického programu QC Expert, výsledky statistického vyhodnocení jsou uvedeny v tabulce 2 a tabulce 3.

Z výsledných hodnot šikmosti a špičatosti bylo zjištěno, že všechna naměřená data mají normální rozdělení a lze tedy k vyjádření přesnosti využít vypočtených hodnot směrodatných odchylek. U UV fluorescence není na proměřovaných koncentračních úrovních v podstatě

žádný dramatický rozdíl ve směrodatných odchylkách, u rentgenové fluorescence je tento rozdíl markantní.

Tab. 2 Vyhodnocení opakovatelnosti metody UVF

Tab. 2 Evaluation of repeatability for UVF

Parametr	Vzorek A	Vzorek B
Šikmost	0,00	-0,64
Odchylka od 0	Nevýznamná	Nevýznamná
Špičatost	2,50	3,00
Odchylka od 3	Nevýznamná	Nevýznamná
Prům. obsah S	7,6	100,4
RSD (%)	0,86	0,74

Tab. 3 Vyhodnocení opakovatelnosti metody XRF

Tab. 3 Evaluation of repeatability for XRF

Parametr	Vzorek A	Vzorek B
Šikmost	0,98	-0,06
Odchylka od 0	Nevýznamná	Nevýznamná
Špičatost	3,15	3,47
Odchylka od 3	Nevýznamná	Nevýznamná
Prům. obsah S	7,4 mg.kg^{-1}	105,9 mg.kg^{-1}
RSD (%)	5,00	0,68

Ze srovnání obou metod vyplývá, že ultrafialová fluorescence je na koncentrační úrovni jednotek mg.kg^{-1} přesnější metodou než rentgenová fluorescence, na koncentrační úrovni stovek mg.kg^{-1} je přesnost obou metod v podstatě srovnatelná.

3.4. Vliv přítomnosti kyslíkatých látek na odezvu analyzátorů

Vliv přítomnosti kyslíkatých látek byl prověřen u roztoků s obsahem kyslíku 0, 10, 100, 1000 a 10000 mg.kg^{-1} , které byly připraveny naředěním vzorku A dekan-1-olem, a to z důvodu předpokládaného snižování výsledků síry. Pro stanovení vlivu kyslíkatých látek byla použita kalibrace DBT/T. Výsledky měření uvádí tabulka 4.

Tab. 4 Vliv přítomnosti kyslíkatých látek na stanovené množství síry

Tab. 4 The influence of oxygen substances onto results of determination

Koncentrace kyslíku (mg.kg^{-1})	Obsah síry (mg.kg^{-1})	
	UVF	XRF
0	6,4	8,9
10	6,3	8,7
100	6,6	8,7
1000	6,7	8,6
10000	6,5	8,1

U rentgenové fluorescenční analýzy byl prokázán vliv kyslíkatých látek na stanovení síry. Tento vliv je

zřejmý až u vzorku s koncentrací kyslíku 10000 mg.kg⁻¹, kde dochází ke snižování stanoveného obsahu síry. U ultrafialové fluorescence k žádným změnám výsledků nedochází.

3.5. Vliv přítomnosti dusíkatých látek na odezvu analyzátorů

Pro ověření vlivu přítomnosti dusíkatých látek byly proměřeny roztoky s obsahem dusíku 0, 10, 100, 1000 a 10000 mg.kg⁻¹, pro jejichž přípravu byl použit acetonitril a toluen. Použitá kalibrace byla shodná jako při stanovení kyslíkatých látek, a tedy DBT/T.

Tab. 5 Vliv přítomnosti dusíkatých látek na stanovené množství síry

Tab. 5 The influence of nitrogen substances onto results of determination

Koncentrace dusíku (mg.kg ⁻¹)	Obsah síry (mg.kg ⁻¹)	
	UVF	XRF
0	0,0	0,0
10	0,1	0,3
100	0,4	0,2
1000	1,1	0,7
10000	5,5	0,1

Z výsledků, které jsou uvedeny v tabulce 4 plyne, že se zvyšující se přítomností dusíkatých látek se u ultrafialové fluorescenční analýzy poměrně významně navyšují výsledky stanovení síry, zatímco u rentgenové fluorescenční analýzy toto navyšování prokázáno nebylo.

3.6. Porovnání výsledků stanovení síry v reálných vzorcích

Na obou přístrojích byl naměřen obsah síry u 16 reálných vzorků hydrogenovaných plynových olejů (vybrané hodnoty jsou prezentovány v tabulce 6).

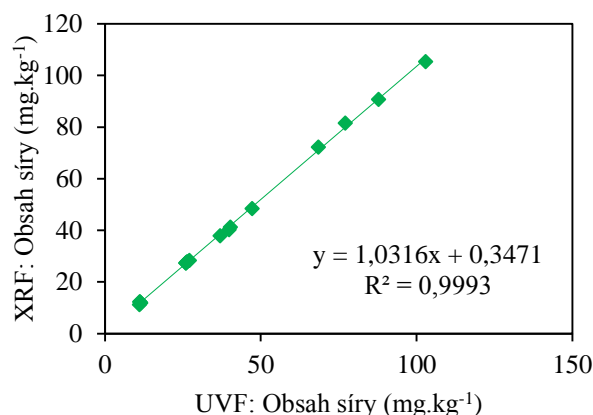
Tab. 6 Stanovený obsah síry v reálných vzorcích

Tab. 6 Resulting sulfur content in real samples

Číslo vzorku	Obsah síry (mg.kg ⁻¹)	
	UVF	XRF
5	11,1	12,3
14	26,3	27,9
4	36,9	37,9
12	68,5	72,3
11	77,1	81,6
10	87,8	90,7
9	102,9	105,4

Pro porovnání všech naměřených hodnot byl vytvořen graf závislosti obsahů síry stanovených pomocí UVF a XRF (obrázek 4), získány regresní koeficienty A a B

rovnice přímky $Y = Ax + B$ a vypočteny intervaly spolehlivosti těchto koeficientů, které jsou uvedeny v tabulce 7.



Obr. 4 Obsah síry v reálných vzorcích stanovený metodou UVF a XRF

Fig. 4 Sulfur content in real samples measured UVF and XRF

Tab. 7 Intervaly spolehlivosti koeficientů regresní rovnice

Tab. 7 Confidence intervals coefficients of regression equation

Koeficienty	Horní mez	Dolní mez
A	1,05	1,02
B	1,12	-0,43

Interval spolehlivosti pro úsek (B) obsahuje hodnotu 0, takže lze říci, že závislost prochází počátkem. Interval spolehlivosti pro směrnici (A) sice neobsahuje hodnotu 1 a nelze tedy tvrdit, že jsou výsledky stanovení síry shodné, jsou si však velice podobné. Za použitých experimentálních podmínek poskytuje rentgenová metoda systematicky vyšší výsledky.

4. Závěr

Cílem práce bylo provést praktické porovnání dvou nových přístrojů pro stanovení nízkých obsahů síry, a sice MWD-XRF spektrometru firmy Rigaku a UVF analyzátoru firmy Elementar, pracujících na zcela rozdílných fyzikálně-chemických principech, proměřením opakovatelnosti stanovení, porovnáním vlivu přítomnosti kyslíkatých a dusíkatých látek na výsledky stanovení síry a měřením 16 reálných vzorků.

Nejprve byly naměřeny a porovnány čtyři kalibrační závislosti, u kterých byl zkoumán vliv použitého rozpouštědla a kalibračního standardu. Bylo zjištěno, že rozpouštědlo (toluen, 2,2,4-trimethylpentan) má vliv na kalibrační závislost, a to hlavně u XRF. Kalibrační křivka s použitím toluenu má nižší hodnotu směrnice než s použitím 2,2,4-trimethylpentanu. Naopak vliv použité standardní látky nebyl prokázán ani u jedné z metod.

Z naměřených dat opakovatelnosti stanovení plyne, že přístroj UVF pracuje velmi přesně, a to na nižší i vyšší koncentrační úrovni, zatímco XRF dosahuje vyšší přesnosti pouze na vyšší koncentrační úrovni.

Další zkoumanou charakteristikou byl vliv přítomnosti kyslíkatých a dusíkatých látek ve vzorku na výsledky stanovení. Bylo dokázáno, že vyšší koncentrace (10000 mg.kg⁻¹) kyslíkatých látek snižují výsledky stanovení síry u XRF. U UVF dusíkaté látky naopak navyšují hodnoty stanovení síry, k tomuto navýšení dochází již u koncentrace 100 mg.kg⁻¹ dusíku. Dusíkaté látky se mohou vyskytovat například v motorových naftách ve formě alkylnitrátů, které se tam přidávají z důvodu navýšení cetanového čísla.

Proměřením 16 reálných vzorků s rozdílnými koncentracemi síry na obou přístrojích a následným statistickým zpracováním těchto dat bylo zjištěno, že výsledky získané těmito dvěma metodami sice nejsou shodné, ale velice podobné.

UVF i XRF jsou velmi citlivé metody pro stanovení nízkých obsahů síry, a přestože poskytují srovnatelné výsledky stanovení, je ultrafialová fluorescence přesnější metodou než metoda rentgenové fluorescence. Nicméně pro správnou aplikaci každé z těchto metod je nutné znát povahu analyzovaného vzorku, zejména přítomnost heteroatomů (kyslík, dusík), aby mohly být získány správné výsledky.

Poděkování

Tato práce vznikla na infrastruktuře podpořené z prostředků projektu UniCRE (reg. č. CZ.1.05/ 2.1.00/ 03.0071), který je financován z prostředků Evropského fondu pro regionální rozvoj EU a státního rozpočtu ČR.

Literatura

1. Gazulla M. F., Orduña M., Vicente S., Rodrigo M.: Development of a WD-XRF analysis method of minor and trace elements in liquid petroleum products; Fuel, Volume 108, June 2013, Pages 247-253
2. Vysoká škola chemicko-technologická: Sirné sloučeniny v ropě. <http://www.petroileum.cz/ropa/sirne-slouceniny.aspx>, staženo 24. června 2015.
3. ČSN EN 228 (656505): Motorová paliva: Bezolovnaté automobilové benzíny: Technické požadavky a metody zkoušení.
4. ČSN EN 590 (656506): Motorová paliva: Motorové nafty: Technické požadavky a metody zkoušení.
5. ČSN EN ISO 20846: Ropné výrobky – Stanovení obsahu síry v motorových palivech – Metoda ultrafialové fluorescence

6. ASTM D 5453: Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence
7. ČSN EN ISO 20884: Ropné výrobky – Stanovení obsahu síry v motorových palivech – Vlnově-disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie
8. ASTM D2622: Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength X-ray fluorescence spectrometry
9. Kowalewska Z., Laskowska H.: Comparison and critical evaluation of analytical performance of wavelength dispersive X-ray fluorescence and ultraviolet fluorescence for sulfur determination in modern automotive fuels; Energy & Fuels, 2012, 6843-6853.
10. Pessayre S., et al.: Deep hydrodesulfurization of diesel oils. Matrix effects in the analysis of low sulfur diesel oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy; Fuel, 1999, 857-860.
11. Olstowski, F.: Excimer UV fluorescence detection, WO 2004061415 A2, July 22, 2004.

Summary

*Lucie Šindelářová, Lenka Konrádová
Research Institute of Inorganic Chemistry a.s.*

The comparison of sulfur content determination in middle distillates using ultraviolet and X-ray fluorescence

Constant decreasing of sulphur limit in fuels leads to the development and modernization of instrumental analytical methods. The aim of this study was to compare two analytical techniques used for determination of sulphur content in middle distillates i.e. ultraviolet fluorescence and wavelength-dispersive X-ray. The measurement repeatability, influence of heteroatoms (N, O) and results for real samples were examined for both techniques used. The influence of calibration substance and solvent on calibration curve was also studied. Based on these experimental measurements, it was found that the ultraviolet fluorescence analysis is more accurate method for determination of low-sulphur content.