В методику ASTM D4929-2017 добавлена процедура С (метод С) для определения содержания органического хлора в сырой нефти рентгеновской флуоресценцией

15 октября 2017 г. ASTM одобрил изменение метода ASTM D4929 (Стандартный метод испытаний для определения содержания органического хлорида в сырой нефти). В опубликованный в декабре 2017 года метод ASTM D4929-2017 добавлена Процедура С: Рентгеновская флуоресценция (XRF) для определения содержания хлора во фракции сырой нефти - нафте.

Отметим, что в ГОСТ Р 52247-2004 (Нефть. Методы определения хлорорганических соединений) уже давно присутствовал метод В – перегонка, рентгенофлуоресцентное определение. В ГОСТ Р 52247 метод В «рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектроскопия» устанавливает определение массовой доли хлорорганических соединений во фракции нефти в прямой зависимости интенсивности линии хлора в спектрах рентгеновской флуоресценции от концентрации хлорорганических соединений

Описание аппаратуры по методу В в ГОСТ Р 52247 приведено в разделе 24.1: «Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр с вакуумированной спектрометрической частью в комплекте с компьютером класса не ниже IBM PC AT 386-586, включая программное обеспечение по проведению количественного анализа». Имеется также Примечание – «Допускается применять другую аппаратуру, не снижающую точность метода, указанную в разделе 30 в ГОСТ Р 52247».

Таким образом, до декабря 2017 года, как и указано в ГОСТ Р 52247, метод ГОСТ являлся модифицированным по отношению к стандарту АСТМ Д 4929-04. А именно: АСТМ Д 4929-04 описывал <u>два</u> метода (процедуры) определения хлорорганических соединений в нефти – метод А - перегонка, восстановление бифенилом натрия и потенциометрическое титрование и метод В (Б в русском переводе) - перегонка, сжигание и микрокулонометрическое титрование. При этом ГОСТ Р 52247-2004 описывал <u>три</u> метода (процедуры) определения хлорорганических соединений в нефти – метод А перегонка, восстановление бифенилом натрия и потенциометрическое титрование, метод Б - перегонка, сжигание и микрокулонометрическое титрование и метод В - перегонка, рентгенофлуоресцентное определение.

Аналога метода В из ГОСТа в методике АСТМ Д 4929 не было.

С декабря 2017 года появление в методе ASTM D4929-2017 дополнительной процедуры (метода) С рентгеновской флуоресценции (XRF) открывает широкие возможности применения при анализе содержания хлора и хлорорганических соединений в нефти современных экспресс-анализаторов, основанных на методе рентгено-флуоресцентного анализа (РФА), не требующих подвода опасных газов, таких как кислород, или опасных для здоровья химических реагентов, таких как бифенил натрия или уксусная кислота.

Анализаторы производителя “X-Ray Optical Systems” (“XOS”) моделей Clora, Clora2XP и Sindie+Cl широко применяются во всем мире для анализа хлора по методу монохроматической волнодисперсионной рентгеновской флуоресценции (MWDXRF – МВДРФА) – ASTM D 7536. Теперь с появлением в АСТМ Д 4929

метода С сделан важный шаг вперед, так как пользователи могут официально использовать анализаторы “X-Ray Optical Systems” Clora, Clora2XP и Sindie+Cl и для анализа органических хлоридов в сырой нефти по методике ASTM D 4929.

Новый метод С методики ASTM D4929-2017 допускает применение нескольких методов рентгеновской флуоресценции – монохроматической волнодисперсионной рентгеновской флуоресценции (MWDXRF - МВДРФА), монохроматической энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции (MEDXRF - МЭДРФА) и просто энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции (EDXRF - ЭДРФА). Точность методов испытаний была определена межлабораторными исследованиями и является разной для разных методов MWDXRF, MEDXRF и EDXRF.

На рисунках 1 и 2 сравниваются показатели воспроизводимости и повторяемости, полученные для процедуры С при межлабораторных испытаниях.

Рис. 1 Воспроизводимость по ASTM D4929 – методы А, В, С, полученная при межлабораторных испытаниях

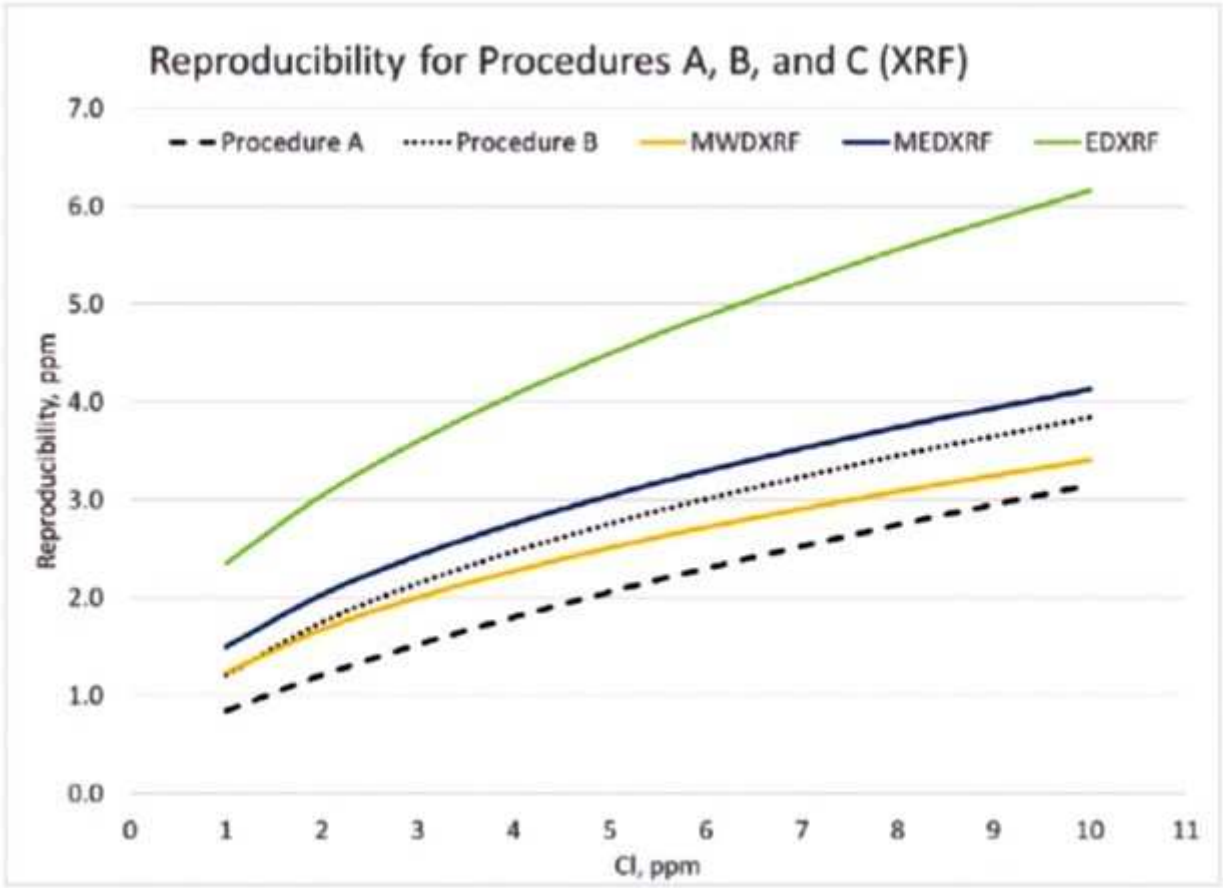
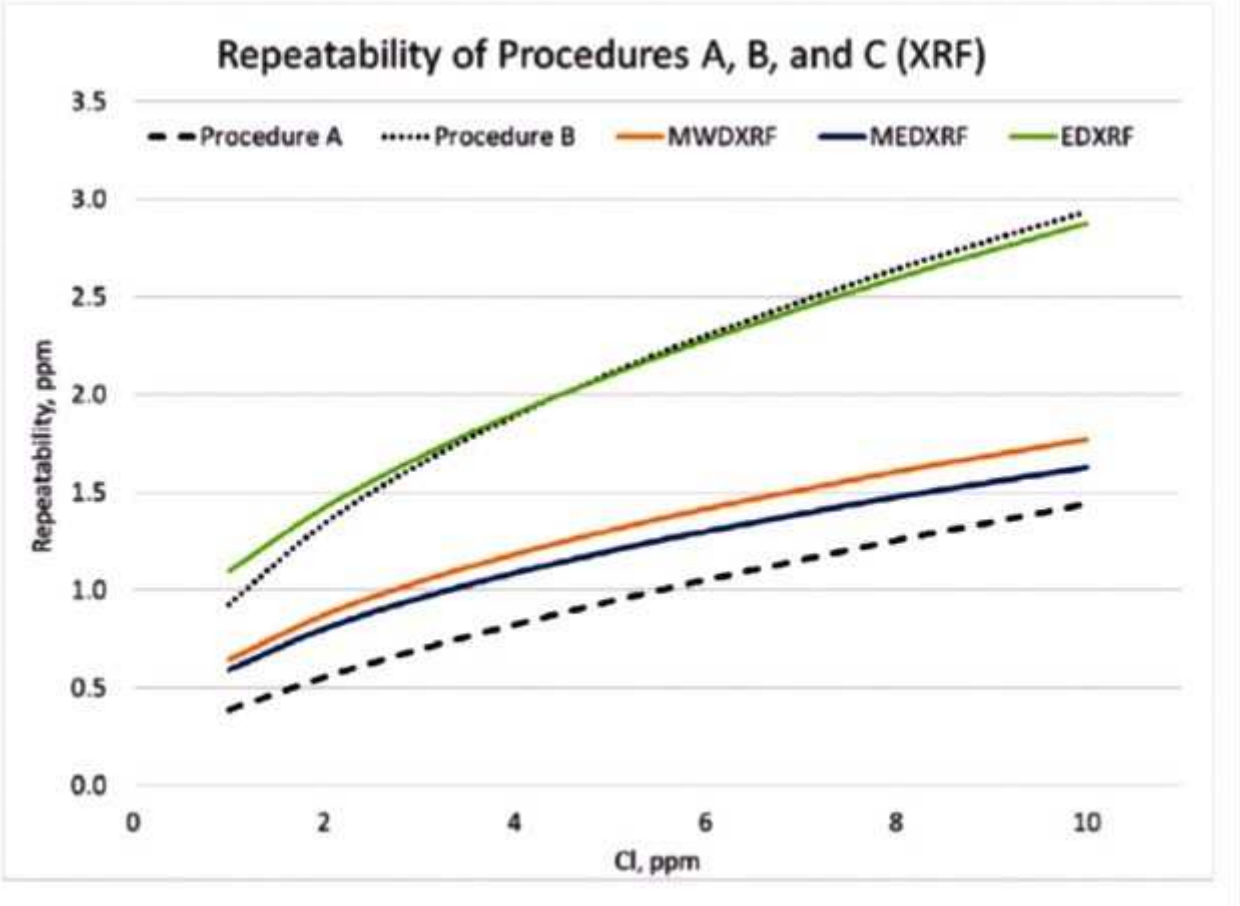


Рис. 1 наглядно демонстрирует, что метод монохроматической волнодисперсионной рентгеновской флуоресценции (MWDXRF), которому соответствуют анализаторы Clora, Clora2XP и Sindie+Cl – имеет воспроизводимость лучше, чем два других энергодисперсионных метода XRF (РФА) процедуры С. Также метод монохроматической волнодисперсионной рентгеновской флуоресценции (MWDXRF) демонстрирует эквивалентную или лучшую воспроизводимость, чем процедура В в ASTM D4929

(микрокулонометрия), которая является наиболее распространенной используемой процедурой для анализа органических хлоридов в сырой нефти.

Рис. 2 иллюстрирует рассчитанную повторяемость для всех методов (A, B и C) из ASTM D4929.

Рис. 2 Повторяемость по ASTM D4929 – методы A, B, C, полученная при межлабораторных испытаниях



Из рис.2 очевидно, что монохроматические методы MEDXRF и MWDXRF последовательно демонстрируют лучшую повторяемость, чем процедура B. Это ожидаемо, так несмотря на то, что процедура B описывает автоматический аппарат, она включает процесс горения и процесс микрокулонометрического титрования, на которые могут оказывать влияние различные факторы, такие как чистота газов и чистота реагентов.

Хорошая точность метода MWDXRF (МВДРФА) в дальнейшем, наряду с простотой работы оператора с анализаторами РФА, может изменить выбор пользователей в его пользу. Анализаторы Clora, Clora2XP и Sindie+Cl обеспечивают исключительную простоту работы оператора, быстроту получения результата теста, отсутствие процедуры сжигания, требующей контроля (при неравномерном сжигании возможно появление копоти в трубке сжигания, что требует очистки аппарата и соответственно, более сложного технического обслуживания аппаратов), отсутствие работы с реагентами, простота подключения к ЛИМС (LIMS). Аппараты РФА не требуют высокой квалификации от оператора и даже предлагают еще большее упрощение анализа, предоставляя

оператору возможность использования как многоразовых, так и одноразовых кювет для проб малой емкости.

Отметим, что прецизионность метода ГОСТ Р 52247 также определена статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний. Однако, текст ГОСТ имеет указание, что «Показатели прецизионности метода установлены для содержания хлора во фракции нефти, выкипающей до 204 °С, в диапазоне от 5 до 50 млн.» Это означает, что в целом по ГОСТ Р 52247 метод В «рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектроскопия» показатели точности нормированы только для содержания хлора от 5 мг/кг (5 ppm), в то время как область применения ГОСТ Р 52247и ASTM D4929 - свыше 1 мкг/г органически связанного хлора в нефти. А для ASTM D4929 метод С точностные характеристики определены от 1 мг/кг.

Из монохроматических методов (энергодисперсионного MEDXRF и волнодисперсионного MWDXRF) наиболее предпочтительным выглядит волнодисперсионный метод MWDXRF.

Приведенные в АСТМ Д4929-2017 данные по повторяемости и воспроизводимости для волнодисперсионного метода МВДРФА при 1 ppm хлора равны или лучше, чем у энергодисперсионноого МЭДРФА:

Cl,	Repeatability r, mg/kg[A]			Reproducibility R, mg/kg[B]		
mg/kg	MWDXRF	MEDXRF	EDXRF	MWDXRF	MEDXRF	EDXRF
1	0.6	0.6	1.1	1.2	1.5	2.4

При этом анализаторы XOS обеспечивают определение даже более низких концентраций хлора и значительно превосходят требования ASTM D 4929-2017. Например, анализатор CLORA 2XP обеспечивает определение хлора в нижеследующих диапазонах:
Предел обнаружения для хлора: 0,07 ppm масс. для углеводородных проб
Динамический диапазон измерения для хлора: 0,07 ppm …3000 ppm

Также преимуществом волнодисперсионных приборов является то, что помимо определения хлора имеется возможность одним и тем же прибором определять и

низкие концентрации серы арбитражным методом по ГОСТ Р 52660 (ЕН ИСО 20884) - ISO 20884. Например, анализатор Sindie+Cl обеспечивает определение серы и хлора в нижеследующих диапазонах:
Предел обнаружения для серы: 0,4 ppm масс.
Динамический диапазон измерения для серы: 0,4 ppm … 5%масс.
Предел обнаружения для хлора: 0,3 ppm масс.
Динамический диапазон измерения для хлора: 0,3 ppm … 3000 ppm

Надо отметить, что верхний предел определения серы данными анализаторами – 5 % масс. и может быть расширен до 10 % масс.

Анализаторы CLORA, CLORA 2 XP и Sindie+Cl - очень компактные приборы (занимают на столе место 37*50 см и имеют высоту всего 34 см), не требуют подвода газов.

Анализаторы CLORA и CLORA 2 XP внесены в Гос.реестр средств измерений под № 65146-16, сертификат действителен до 15.09.2021 г. Анализатор Sindie+Cl находится в процессе проведения испытаний с целью утверждения типа средства измерений.

АО «АВРОРА» с 2018 года является эксклюзивным представителем производителя “X-Ray Optical Systems” (“XOS”) в России и странах СНГ.

АВРОРА ТЕХНОЛОГИИ ИЗМЕРЕНИЙ	**АО «Аврора»** Почт.адрес: 119071, Россия, Москва, а/я 33 Тел.: (495) 258-83-05/-06/-07, 958-63-19 Факс: (495) 958-29-40 Internet: www.avrora-test.ru E-mail: test@avrora-lab.com (коммерческий отдел) service@avrora-lab.com (сервисный отдел)