



中华人民共和国国家标准

GB/T 17040—1997

石油产品硫含量测定法 (能量色散 X 射线荧光光谱法)

Petroleum products—Determination of sulfur
—Energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy

1997-10-14 发布

1998-04-01 实施

国家技术监督局 发布

前 言

本标准等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D 4294—90(1995)¹⁾《用能量色散 X 射线荧光光谱法测定石油产品中硫含量的标准实验方法》。

本标准与 ASTM D 4294—90(1995)¹⁾的主要差异如下：

1 ASTM D 4294—90(1995)¹⁾标准推荐的第一组和第三组硫标样都是 4 个，本标准均增加到 6 个，使测定更加准确。

2 在 ASTM D 4294—90(1995)¹⁾中，没有对 X 射线光路提出明确的要求，本标准对 X 射线光路规定：空气。并在注释中说明，如果仪器配置了氦气通道或其他气体通道，可以在测定硫含量小于 1.0% (m/m) 的样品时采用它们，这样可提高分析灵敏度，满足使用单位的要求。

3 ASTM D 4294—90(1995)¹⁾标准是采用校准标样对仪器漂移进行校正，而本标准除了保留原标准中的校正方法外还提出用标准化试样对仪器漂移进行校正，不用在每次分析样品前重新测定校准标样和绘制校准曲线，只需测定 1~2 个标准化试样就可以了，既简化操作手续又提高分析速度和节约校准标样。

本标准由中国石油化工总公司提出。

本标准由中国石油化工总公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位：中国石油化工总公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人：顾岩晶、裴乙琦。

中华人民共和国国家标准

石油产品硫含量测定法 (能量色散 X 射线荧光光谱法)

GB/T 17040—1997

Petroleum products—Determination of sulfur
—Energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy

1 范围

- 1.1 本标准规定了用能量色散 X 射线荧光光谱法测定石油产品中硫含量的方法。
- 1.2 本标准适用于石脑油、馏分油、燃料油、渣油、润滑油基础油和无铅汽油等碳氢化合物。硫含量测定范围从 0.05% (m/m) ~ 5% (m/m)。
- 1.3 本标准涉及到一些有害健康的材料、操作和设备,但本标准没有说明使用它时所涉及到的所有安全问题。因此在使用本标准以前,用户必须建立一些合适的安全措施和有适用性的管理制度。对于一些特殊的预防说明见第 7 章。

2 引用标准

下列标准包括的条文,通过引用而构成本标准的一部分。除非在标准中另有明确规定,下述引用标准都应是现行有效标准。

GB/T 4756 石油和液体石油产品取样法(手工法)

GB 4076 密封放射源一般规定

3 方法概要

把样品置于从 X 射线源发射出来的射线束中,激发能量可以从放射性源或者从 X 射线管得到,测定能量为 2.3 keV 的硫 K α 特征谱线强度,并将累积强度与预先制备好的校准样品的强度相比,从而获得用质量百分浓度表示的硫含量。本标准规定需要三组校准标准。

4 意义和应用

许多石油产品的质量与硫的存在量有关,了解硫含量对于石油加工过程是很必要的,硫含量在石油产品中都有一定限制。

5 干扰

当样品中含有重金属添加剂如烷基铅时,对硫的测定有干扰。还有一些元素,如硅、磷、钙、钾和卤化物,在含量超过几百毫克/千克时也有干扰。在确定本标准精密度所使用的样品中钒含量高到 250 mg/kg、镍含量高到 50 mg/kg 和铁含量高到 15 mg/kg 时,对测定没有影响。

6 仪器

- 6.1 能量色散 X 射线荧光光谱仪:本标准使用的能量色散 X 射线荧光光谱仪至少要满足下列条件,并

国家技术监督局 1997-10-14 批准

1998-04-01 实施

且用它测定一些标准参考物质时,结果应该与已知值一致。

- 6.1.1 X射线激发源:其有效能量高于2.5 keV。
- 6.1.2 可拆卸的样品盒:用可更换的能被X射线穿透的聚酯膜做窗口,装样最小深度为3 mm。
- 6.1.3 X射线探测器:对能量为2.3 keV的硫K α 谱线有最佳灵敏度。
- 6.1.4 过滤器或能把硫K α 谱线与其他X射线区别开来的其他装置。
- 6.1.5 信号调节电子单元:具有脉冲计数功能和脉冲高度分析的功能。
- 6.1.6 显示器或打印机:能读出硫的计数率(cps)和质量百分浓度(%(m/m))。

注

1 如果使用放射性源,则必须按照GB 4076的要求把它屏蔽起来。注意把放射性源取出时,必须由经过专门训练、懂得防护技术的人员来完成。

2 在使用X射线管作为激发源的分析仪时,要按照仪器厂家的安全说明书进行操作。

6.1.7 光路¹⁾;空气。

注:如果仪器配置了氩气通道或其他气体通道,则可以在测定硫含量小于1.0%(m/m)的样品时采用它们。

6.2 分析天平:感量为0.1 mg。

7 试剂与材料

7.1 试剂

7.1.1 2-正丁基硫醚:高纯。分子式为(C₄H₉)₂S,硫含量为21.91%(m/m)。

注:本标准使用的2-正丁基硫醚是由美国“Phillips petroleum Co. Bartlesville, Okla”提供的。

注意:2-正丁基硫醚是可燃和有毒化合物。

7.2 材料

7.2.1 白油:食品机械专用白油,硫含量小于20 mg/kg,在本标准中作为配制标样的稀释剂。

7.2.2 标准化试样²⁾:几个含硫的液体石油样品或熔融样品,其硫含量在绘制的校准曲线的含量范围内。在本标准中用于校正仪器的漂移。

注:熔融样品有的仪器厂家可以提供,也可以自己制备,不用时要保存在干燥器中。

8 取样

按GB/T 4756取得有代表性的样品。

9 准备工作

9.1 样品盒的准备

样品盒在使用前要保持清洁和干燥,样品杯不要重复使用,窗口材料用6 μ m的聚酯膜和聚碳酸酯膜。每测定一个样品,必须更换聚酯膜以防止被污染。样品盒上方应该有一小孔,防止分析挥发性样品时窗口膜变形。

注:芳香烃含量高的样品,有可能溶解聚碳酸酯膜。

9.2 硫标样的制备

9.2.1 按表1准确称取适量的白油和2-正丁基硫醚于一个合适的具塞细口容器中,在室温下充分地混合,分别配成含量为5%(m/m)、2.5%(m/m)和1%(m/m)的三个初始标样,然后再按表2推荐的硫含量,用白油将三个初始标样稀释成三组不同含量范围的标样。每个标样的准确硫含量应该计算到小数后第三位。

采用说明:

1) ASTM D 4294--90(1995)¹⁾未对光路作出明确规定。

2) ASTM D 4294-90(1995)¹⁾没有采用标准化试样校正仪器的漂移。

表1 初始标样的组成

硫的浓度 %(m/m)	白油的质量 g	2-正丁基硫醚的质量 g
5	48.6	14.4
2.5	44.7	5.7
1	47.7	2.3

表2 硫标样的浓度 % (m/m)

序号	第一组	第二组	第三组
1	0.00 ¹⁾	1.0 ¹⁾	2.5 ¹⁾
2	0.10	1.5	3.0
3	0.25	2.0	3.5
4	0.50	2.5	4.0
5	0.75		4.5
6	1.0		5.0

1) 白油-假定硫含量为0.0%(m/m)。

2) 第一组中的1.0%(m/m)的硫标样也可以用。

3) 第二组中的2.5%(m/m)的硫标样也可以用。

9.2.2 被某些可靠的标准组织制备和鉴定过的标准参考物质,当它们的硫含量在本标准的测定范围时,也可作为本标准的标样。

9.2.3 标样在不用的时候要保存在一个具塞棕色玻璃瓶子中,放在黑暗和温度低的地方,发现标样有沉淀或浓度有变化,此标样就要报废。

9.3 仪器的准备

按照仪器厂家提供的说明书安装仪器,只要有可能,仪器应该连续运转以保持最佳的稳定性。

9.4 绘制校准曲线

9.4.1 将标样装入准备好的样品盒中,装样最小深度为3 mm。

9.4.2 将样品盒放入仪器的样品室中,按6.1给出的条件,在仪器推荐的计数时间(一般为50 s~300 s)内测定能量为2.3 keV的硫K α 谱线强度。

9.4.3 每个标样要重复测定四次,每次测定都要用新样品盒和新取的标样,从获得的数据计算出每个标样的平均强度。

9.4.4 用计算出的平均强度对标样浓度绘制出三条含量范围不同的校准曲线。若仪器配置了计算机,则它可根据输入的标样浓度和测量的谱线强度,自动进行回归,绘制校准曲线。

9.4.5 为了确保仪器轻微漂移后校准曲线的有效性,必须进行标准化工作¹⁾,即在建立校准曲线的同时和在分析试样时,分别测定标准化试样的硫K α 谱线强度(至少测定两次,取平均值),由11.1计算出仪器校正因子F,再由11.2计算出每个试样校正后的谱线强度。

采用说明:

1) ASTM D 4294 90(1995)¹⁾中的标准化工作是用校准标样完成的,即每次分析样品前都要重新测定校准标样,绘制校准曲线。

10 试验步骤

10.1 将待测试样和选定的标准化试样分别装入样品盒,装样到所需深度并保证在窗口和液体之间没有空气泡。

注

1 如果是粘稠样品,则必须先加热,使它容易地倒入样品盒中。

2 若试样中硫含量大于 5.0% (m/m),则需事先用白油稀释。

注意:避免可燃性液体溢漏在分析仪内。

10.2 按照 9.4.2 步骤测定标准化试样和待测试样中硫 K α 谱线强度,每个试样连续读取两次谱线强度,算出平均值。

11 计算

11.1 仪器校正因子 F 按式(1)计算¹⁾:

$$F = A/B \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: A ——在建立校准曲线时测得的标准化试样谱线强度;

B ——在分析试样时测得的标准化试样谱线强度。

11.2 试样经校正后的谱线强度 I 按式(2)计算¹⁾:

$$I = I_1 F \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: I_1 ——试样在未校正前的平均谱线强度。

注:上述强度是指硫的 K α 谱线强度,均以计数率(cps)表示,即单位时间内的总计数。

11.3 把计算得到的 I 值在校准曲线上查出对应的硫含量,以质量百分数% (m/m) 表示。如果仪器配置了计算机和自动分析程序,则以上计算将由计算机完成,并由打印机给出分析结果。

注:在使用本标准时,若不用标准化试样校正仪器漂移,就不需进行 11.1 和 11.2 中的计算,可在测定所需的校准标样和绘制校准曲线后,立即按 10.1 和 10.2 测定待测试样,然后用每个试样的平均谱线强度在校准曲线上查出对应的硫含量。若仪器配置了计算机,则它将自动进行回归,计算硫含量,并由打印机给出分析结果。

12 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

12.1 重复性(r)

同一操作者,在相同条件下使用同一设备测定同一样品的两个结果之差不应超过式(3)所得的数值(见表 3)。

$$r = 0.029(S + 0.6) \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: S ——两个结果的算术平均值,% (m/m)。

12.2 再现性(R)

两个实验室所提供的同一样品的两个结果之差不应超过式(4)所得的数值(见表 3)。

$$R = 0.063(S + 0.6) \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: S ——两个结果的算术平均值,% (m/m)。

13 报告

取重复测定两个结果的算术平均值作为试样的硫含量,以质量百分数% (m/m) 表示,取至 0.01% (m/m)。

采用说明:

1) ASTM D 4294—90(1995)⁴⁾中没有使用公式(1)和(2)。

表 3 硫含量测定的重复性和再现性

%(m/m)

两个结果的平均值	重复性	再现性
0.05	0.02	0.04
0.1	0.02	0.04
0.5	0.03	0.07
1.0	0.05	0.10
2.0	0.08	0.16
3.0	0.10	0.23
4.0	0.13	0.29
5.0	0.16	0.35