



中华人民共和国国家标准

GB/T 11140—2008
代替 GB/T 11140—1989

石油产品硫含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法

Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength
dispersive X-ray fluorescence spectrometry

2008-08-25 发布

2009-02-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D2622:2007《波长色散 X 射线荧光光谱法测定石油产品硫含量的方法》。

本标准根据 ASTM D2622:2007 重新起草。

为了适合我国国情,本标准在采用 ASTM D2622:2007 时进行了修改。本标准与 ASTM D2622:2007 的技术差异如下:

——本标准将 ASTM D2622:2007 中部分引用标准修改为引用我国相应国家标准和行业标准。

为了使用方便,本标准还做了如下编辑性修改。

——重复性和再现性的文字表达按我国的习惯进行了修改。

本标准代替 GB/T 11140—1989《石油产品硫含量测定法(X 射线光谱法)》,GB/T 11140—1989 是参照采用 ASTM D2622:1982 制定的。

本标准与 GB/T 11140—1989 相比主要技术差异如下:

——本标准的名称进行了修改,由《石油产品硫含量测定法(X 射线光谱法)》修改为《石油产品硫含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》;

——本标准扩充了适用范围;

——本标准的测定限值有所改变,由 10 mg/kg~5.0%(质量分数)改为 3 mg/kg~4.6%(质量分数);

——本标准引用标准有所增加;

——本标准干扰元素有增减;

——本标准的试验步骤章中不同晶体的 2θ 角度有增减;

——本标准增加了意义与用途、干扰因素、质量控制三个章;

——本标准将 GB/T 11140—1989 方法中的取样、准备工作章修改为取样和试样制备、校准章;

——本标准的精密度进行了修改;

——本标准增加了附录 A《精密度的说明》。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会提出。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司上海高桥分公司。

本标准主要起草人:曹毅春、桑国翠。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 11140—1989。

石油产品硫含量的测定

波长色散 X 射线荧光光谱法

1 范围

1.1 本标准规定了单相及室温条件下液态的、适当加热呈液态的或者可溶于烃类溶剂的石油和石油产品总硫含量的测定方法。本标准适用于测定柴油、喷气燃料、煤油、其他馏分油、石脑油、渣油、润滑油基础油、液压油、原油、车用汽油、含醇汽油和生物柴油。

1.2 用 ASTM D6259 统计过程计算出本标准的合并测定极限值为 3 mg/kg。

1.2.1 对于一台特定的实验室仪器,其测定极限值和精密度取决于仪器的 X 射线管的功率(低或高功率)、样品的类型以及实验室对此方法的具体操作。

1.3 对于硫含量超过 4.6%(质量分数)的样品可以通过对样品的稀释,使其硫含量达到本标准的适用范围。稀释后样品测定结果会比第 14 章提到的未稀释样品测定结果的误差高。

1.4 挥发性样品(如高蒸气压汽油或轻质烃类)因为分析期间轻质组分的选择性损失,可能不符合本标准的精密度。

1.5 本标准的一个基本假定,是标准样品与待测样品的基体物质非常匹配或如 12.2 中所说明的基体物质的不同。标准样品与待测样品之间碳氢质量比的差异或存在其他干扰元素或物质(见表 1),会造成基体物质的不匹配。

1.6 本标准采用 SI 国际单位制单位。

1.7 本标准只对某些与试验过程有关的特殊危险予以说明,而没有提及所有的安全问题。因此,用户在使用本标准之前应建立适当的安全和防护措施,并制定相应的管理制度。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 4756 石油液体手工取样法(GB/T 4756—1998,eqv ISO 3170:1988)

GB/T 8170 数值修约规则

GB/T 17040 石油和石油产品硫含量的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法

SH/T 0631 润滑油和添加剂中钡、钙、磷、硫和锌测定法(X 射线荧光光谱法)

ASTM D6259 测量下限值的确定标准实用方法

ASTM D6299 应用统计学质量认证技术评价分析测定体系性能的方法

ASTM D7343 用 X 射线荧光光谱法对石油产品和润滑油进行样品处理校准和验证以及元素分析最优化

3 方法概要

将样品置于 X 射线光束中,测定 0.537 3 nm 波长下硫 K α 谱线强度。将最高强度减去在 0.519 0 nm(对于铑靶 X 射线管为 0.543 7 nm)的推荐波长下测得的背景强度,作为净计数率与预先制定的校准曲线进行比较(见第 12 章),从而获得质量分数或毫克每千克(mg/kg)表示的硫含量。

4 意义与用途

- 4.1 本标准提供了样品量较少、快速而精确的测定石油和石油产品硫含量方法。典型分析时间是每个样品 1 min~2 min。
- 4.2 许多石油产品的质量与其硫含量相关。出于加工目的,应了解油品中的硫含量。
- 4.3 本标准为石油或石油产品硫含量限值提供了分析手段。
- 4.4 当本标准测定的石油产品其基体物质明显不同于本标准规定的白油基体物质时,其对测定结果的影响可参照第 5 章的介绍。

注: 本标准使用的仪器,价格往往高于诸如 GB/T 17040 等备选的试验方法所要求使用的仪器。

表 1 干扰元素的浓度

元素及化合物	允许的质量分数/%
磷	0.3
锌	0.6
钡	0.8
铅	0.9
钙	1
氟	3
氧	2.8
脂肪酸甲酯(见 10.13.1 中的注 2)	25
乙醇(见 10.13.1 中的注 2)	8.6
甲醇(见 10.13.1 中的注 2)	6

5 干扰

5.1 待测样品所含的元素(除硫外)与校准样品明显不同时,会导致硫含量测定出错。比如,待测样品与校准样品的碳氢质量比差异会导致测定结果出现误差。表 1 列出了一些干扰元素及其浓度。如果待测样品所含干扰元素的浓度超过表 1 所列的浓度时,应用无硫溶剂进行稀释,以降低干扰元素的浓度,减少干扰元素的影响。

注: 表 1 中列出的物质的浓度主要是通过对每种元素的质量吸收系数之和的计算而得到的,对于含有 3%(质量分数)的干扰物质及 0.5%(质量分数)硫的有代表性的样品,对其进行稀释,然后再进行计算。

5.2 待测样品含有大量乙醇和甲醇的燃料(见表 1),其氧含量高,会明显的吸收硫 $K\alpha$ 辐射,造成硫含量测定值偏低。不过,如果用校正因子进行校正(用白油校准时)或者校准样品与待测样品的基体物质一致,可以运用本标准来分析这类燃料(见 11.5)。

5.3 通常可以用成分相同或相似的基体物质制成校准样品,来测定与 9.1 条所规定的与白油基体物质不同的石油样品。这样,可以按照待测样品的芳烃化合物含量的比例,混合异辛烷和甲苯来模拟汽油。用这种模拟汽油制成的标准测得的结果,比用白油基体物质制成的校准样品测得的结果更为精确。

5.4 由于 SH/T 0631 使用元素间校正因子,因此常作为测定硫含量大于 100 mg/kg 的润滑油和润滑油添加剂的推荐试验方法。而本标准是不适合的,因为它不能测定润滑油和其添加剂中存在的造成基体物质不匹配的元素。

6 仪器设备

6.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪,其配套的波长检测器范围为 0.52 nm~0.55 nm(最适宜在

0.537 nm 处)。具有对硫的最适宜灵敏度,仪器应配备下述装置:

6.1.1 光程,由仪器供应商指定,氮是比较适合的,空气和氮气次之。

6.1.2 脉冲高度监测器,或其他能量甄别装置。

6.1.3 检测器,用于检测其波长在 0.52 nm~0.55 nm 的 X 射线。

6.1.4 分光晶体,适用于检测器角度范围内硫 $K\alpha$ 和背景 X 射线的色散。通常使用季戊四醇或锗。也可参考仪器供应商的意见,使用一些其他的晶体。

6.1.5 X 射线管,能激发硫 $K\alpha$ 辐射。尽管可使用其他阳极管,但带有铯、铬和钨阳极管最为常用。

注:暴露在大量高能量如 X 射线光谱仪产生的射线中,对人体非常有害,分析者应采取一定的防护措施,不仅包括一级 X 射线,还包括次级和散射的 X 射线。所以,应根据操作规程,正确使用 X 射线光谱仪。

6.2 分析天平,精确到 0.1 mg,最大量程为 100 g。

7 试剂与材料

7.1 试剂纯度:试验中所用化学试剂均为分析纯。如果其他纯度的试剂可确保不降低测定结果的准确度,也可以使用。

7.2 二正丁基硫醚:优级纯。分子式为 $C_8H_{18}S$ 。在计算校准样品准确浓度时,应使用经鉴定的硫含量及其纯度(见 9.1)。

警告——二正丁基硫醚易燃,有毒。其配制好的溶液的有效期只有几个月。

注:由于杂质也可能是化合态的硫,因而不仅要知道二正丁基硫醚的纯度,更要了解二正丁基硫醚的硫浓度。其硫含量可以通过与 NIST(美国国家标准技术院)或其他主要标准化团体的参考材料进行对比分析,用无硫的白油进行稀释来测定。

7.3 漂移校正检测物(可选的):人们发现,有几种不同物质适宜用作于漂移校正检测物。适当的漂移检测物应该是重复放入 X 射线中,其测定值是稳定的。稳定液体如多硫化物,玻璃或金属类样品都是适宜的漂移检测物。有分解现象的液体、粉末和固体材料将不能使用。适用的含硫物质的样品包括可再生的液态石油样品、金属合金或熔化玻璃圆盘。一定时间内的检测物计数率,应小于 1% 的相对计算误差。在校准(见 9.4)和分析(见 10.1)时,应测定检测物质的计数率。这些计数率用于计算漂移校正因子(见 11.1)。

7.3.1 尽管可以手工计算,但通常用软件进行漂移校正。对于高度稳定的 X 射线光谱仪,单个漂移校正因子的大小可能没有明显差异。

7.4 多硫化物油,一般为用某碳氢化合物稀释后的已知其硫含量的壬基多硫化物。

警告——可能会引起过敏性皮肤反应。

注:多硫化物油一般为含有 50%(质量分数)硫含量的高分子量油。当完全溶解在白油中时,仍保持原有的特性,如低黏度,低挥发性及持久的有效性。多硫化物油有很广的商业用途。其硫含量可以通过与 NIST 或其他主要标准化团体的参考材料进行对比分析,用无硫的白油进行稀释来测定。

7.5 矿物油:白油,其硫含量低于 2 mg/kg,分析纯,或者其他硫含量低于 2 mg/kg 的适当基体物质。当预测样品硫含量低于 200 mg/kg 时,基体物质的硫含量也应纳入校正标准浓度的计算之内(见 9.1)。当溶剂或试样的硫含量未知时,应测定其硫含量。用最纯级别的物质来校正。另外,测定其碳氢质量比也是非常重要的(见第 12 章和图 1)。

7.6 X 射线透明薄膜:所有耐样品腐蚀的透明薄膜,无硫,足以被 X 射线穿透。薄膜包括聚酯薄膜、聚丙烯薄膜、聚碳酸酯薄膜和聚酰亚胺薄膜。不过,芳烃含量高的样品能溶解聚酯薄膜和聚碳酸酯薄膜。

7.7 氮气:最低纯度为 99.9%(体积分数)。

7.8 计数气体:用于带流通式比例计数器的仪器。其纯度应与仪器说明书上的规格一致。

7.9 样品皿:与样品和荧光光谱仪的几何尺寸要求一致。对于硫含量低于 50 mg/kg 的样品,应使用一次性样品皿。

7.10 校正用对照样品:已知硫含量(包括多硫化物油、二正丁基硫醚、噻吩等)且不用于制备校准曲线

的液态石油或石油产品。校正用对照样品一般用于测定初始校准曲线的准确度和精密度(见 9.5)。

7.11 质量控制样品:能代表被测样品特性的稳定的石油产品或固态样品,用来检查系统是否处于满意的工作状态下(见第 13 章)。

注 1: 建议,通过使用质量控制样品和控制图来检查系统控制情况。每个实验室必须具备质量控制程序。

注 2: 如果这些典型样品比较稳定,可以通过混合其留存物,来经常制备合适的质量控制样品。作为检测物,常用固体材料。质量控制样品的保质期必须很长。

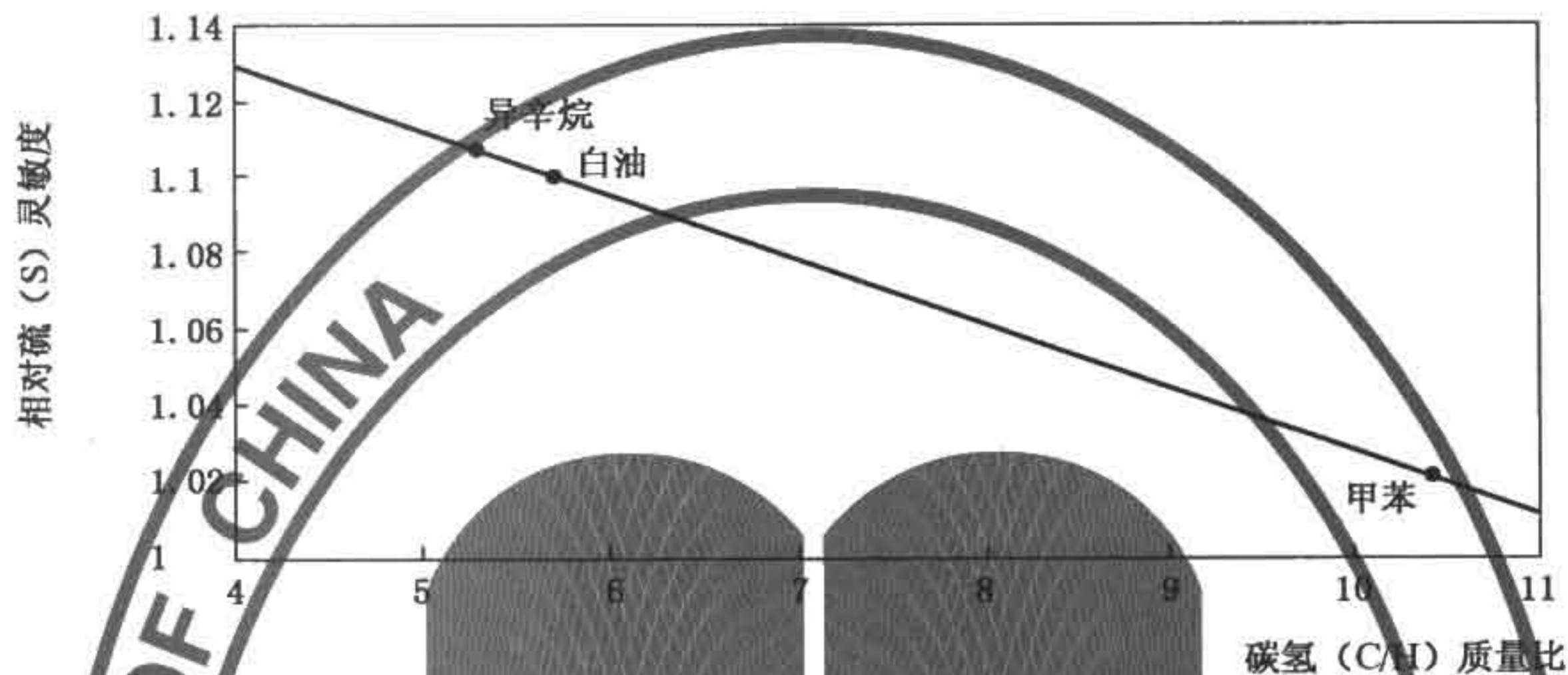


图 1 相对硫灵敏度

8 取样和样品制备

8.1 除非另有规定,取样应按 GB/T 4756 进行。

8.2 如果使用的是重复使用的样品皿时,每次使用前应清洁样品皿并使之干燥。一次性样品皿不能重复使用。每测定一个样品都要使用新的 X 射线透明薄膜,避免接触样品皿的内部、窗口薄膜部分,或者暴露于 X 射线的仪器窗口。分析低硫含量样品时,指纹印上的油污会影响测定结果,薄膜起皱也会影响硫的 X 射线透射强度。为了确保试验结果可靠性,应保持薄膜拉紧和清洁,如果窗口薄膜的类型和厚度有变化,分析者可按要求重新校准。样品皿装样后,应有一个小的排气孔,除非样品皿是全封闭的类型。

8.3 选取合适的方法取样、保存样品和混合样品。冷却汽油或其他相似的易挥发性的样品,保持样品在贮存状态下的完整性,但在测定前,应将其升到室温。然后在周围环境中放置一段时间,使样品适于分析。

8.4 每卷/批聚酯薄膜的杂质或厚度各不相同,都会影响低硫含量样品的测定结果。因此,在开始使用新卷或新批的薄膜前,应对校准情况进行核对。

9 校准

9.1 用无硫白油或其他适当的基体物质稀释经鉴定的二正丁基硫醚(见 7.2),得到一系列不同浓度的校准样品,来制备校准曲线。未知样品的含量必须在此曲线的测定范围内。有关标准硫含量的范围列于表 2 中。在计算硫含量低于 0.02%(质量分数)(200 mg/kg)样品时,考虑到基体物质中的硫含量,用式(1)来计算:

$$S = [(m_{\text{DBS}} \times S_{\text{DBS}}) + (m_{\text{WO}} \times S_{\text{WO}})] / (m_{\text{DBS}} + m_{\text{WO}}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

S——校准样品中的硫含量,用%(质量分数)表示;

m_{DBS} ——二正丁基硫醚的实际质量,单位为克(g);

S_{DBS} ——二正丁基硫醚中的硫含量,一般为 21.91%(质量分数);

m_{WO} ——白油的质量,单位为克(g);

S_{wo} ——白油的硫含量,用%(质量分数)表示。

注:如果有需求,可以对表2所列浓度范围外的校准样品进行配制和分析。

表2 硫校准曲线浓度范围

0(mg/kg)~1 000(mg/kg)	0.10%(质量分数)~1.00%(质量分数)	1.0%(质量分数)~5.0%(质量分数)
0.0 ^{a,b}	0.100	1.0
5 ^b	0.250	2.0
10 ^b	0.500	3.0
100 ^b	1.000	4.0
250	—	5.0
500	—	—
750	—	—
1 000	—	—

^a 基体物质;
^b 重复分析这些校准样品,取其平均值用于校准曲线。

9.1.1 校准样品可以通过混合相同基体物质的有证标准样品来制得,这些混合物的硫含量及其不确定性必须已由鉴定机构鉴定。

9.1.2 另外,校准样品也可以通过用白油稀释多硫化物油来制得。用多硫化物油制得的校准曲线应该由有证标准样品来校正。多硫化物油校准曲线建立好以后,校准样品应装入琥珀色的玻璃瓶里,在室温下贮存好,避免日光直射。多硫化物油校准样品的浓度范围可以从百万分之几到百分之几不等。它们很容易配制,也是很好的质量控制样品。充分混合每一个新配制的多硫化物油校准样品,以使其混合均匀。这些硫混合物的分子量比较大,蒸气压低,抑制了X射线透明膜的膜扩散。因此,在测定过程中,可以使用自动取样器。结果证明,由多硫化物油制得的校准曲线的线性非常好,这也有利于分析者观察此方法的动态范围。

注:如果已知市售样品准确的硫含量,且其浓度近似在表2中所列的浓度范围内,则也可以使用。

9.2 按第10章和第11章规定的步骤,仔细测量每个校准样品发射的硫辐射净强度,来确立校准曲线数据。

9.2.1 总硫含量等于或小于100 mg/kg的校准样品应测定两次,两次测定值或它们的平均值均可用于制作校准曲线。测定范围内的所有样品(见10.12)都应分析两次,其测定结果见12.1.1。

9.3 用设备供应商提供的软件建立一个校正模型。这个校正模型可以采用下列任一种形式(参考仪器供应商提供的软件而建立的准确的公式):

$$\text{线性校正: } C_s = a + bI \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{基体物质影响的校正: } C_s = (a + bI)(1 + \sum \alpha_{ij}c_j) \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{基体物质影响的可选择性校正: } C_s = a + bI(1 + \sum \alpha_{ij}c_j) \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{二次项校正: } C_s = a + bI + cI^2 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

C_s ——硫含量,%(质量分数),取决于校正变量 a 、 b 、 c 的值;

I ——测得的硫射线的净强度;

a ——校正曲线的截距;

b ——校正曲线的斜率;

c ——二次项的校正系数;

α_{ij} ——干扰元素(j)对硫(i)测定的影响因子,当 a 被基体物质抵消时,干扰元素可能是硫,则可直接

使用经验校正值；

c_j ——干扰元素(j)的浓度。

注：可以根据经验和理论测定公式中的系数 a_{ij} 。仪器销售商往往可以提供计算理论 α 的软件。

9.3.1 在做校准曲线时，如果有必要，可根据平时所测样品硫含量的范围，选择多个范围内的校准曲线。例如(表 2)：硫含量(质量分数)的范围包括：0%~0.1%，0.1%~1.0%，1.0%~5.0%。

注：校准曲线与 0.10%(质量分数)范围内的硫含量呈线性。分析者在绘制此范围的曲线时，应选择一个线性模型。当绘制更高硫含量的曲线时，可以选择其他的校正模型(基体物质影响的校正或二次项的校正)。

9.4 使用漂移校正检测物时，在校准期间测定漂移校正检测物的强度。测定值与 11.1 式(7)的系数 A 一致。

9.5 在完成校准后，立即测定校准样品的硫含量(见 7.10)。两次测得值的差应在本标准的重复性范围内(见 14.1.1)，否则，仪器的稳定性和样品制备的重复性便是不可信的，应重新进行校准。当评定校准曲线时，还应考虑待测样品和校准样品之间基体物质不匹配的程度。如第 13 章所描述的，如果此方法在统计控制范围内，也可以建立一个这些物质的统计质量控制图。

10 试验步骤

10.1 仪器设置——在使用任何波长色散 X 射线荧光光谱仪之前，必须按说明书将仪器设定好。参照说明书，对光谱仪进行质量控制检查。

10.2 特别注意测角仪安装，以确保测角仪的位置准确无误。在进行测角仪的校正前，对于每一种元素及其应用的背景而言，角度由脉冲高度监测器设定。应首先检查角度，再检查脉冲高度监测器，如果脉冲高度监测器的设定改变了，还需对角度重新进行检查。一点点的校正角度偏差都会导致脉冲高度监测器的不准确。对于高含硫量样品的测定，可以选用硫的 $K\beta$ 线，其灵敏度低于 $K\alpha$ 线的 10%。

10.3 对于仪器干扰因素的说明。包括晶体荧光，管线的交迭以及仪器材料中某些元素的光谱污染等。铅是硫测定的一个很重要的影响因素。许多干扰因素可以通过对窗口设定的选择来避免，如脉冲高度监测器的安装，对于元素的干扰，可以采用不同的分析线，用高解析度瞄准器最大化的减少管线的交迭以及晶体的选择。

10.4 在式(8)中使用系数 F' 时(第 11 章)，定期分析空白样品，以便测定系数 F' 。用无硫样品如基体物质，来测定适当硫峰强度和背景角度。

10.5 使用与特定仪器的良好使用规范相一致的技术，将试样置入适当的样品皿内。虽然硫辐射仅经过一小段距离透过样品，但从样品皿散射，样品会各不相同。确保样品皿的装样超过最小深度，装入的样品超过这个深度，计数率的变化就不明显了。通常，将样品皿装样至容量的三分之二以上。样品皿应有一个小的排气孔，除非样品皿是封闭的。

10.6 将试样置于 X 射线束中，使 X 射线光程达到平衡。

10.7 通过在此波长的精确角度位置进行计数率的测定，测定 0.537 3 nm 波长下硫 $K\alpha$ 辐射的强度。

注：建议取足够多的计数数字，以满足 1.0% 或 1.0% 以下的变异系数(% 相对偏差)。由于灵敏度或浓度这两者的原因，不能收集足够的计算数字以达到 1.0% 的变异系数时，应使用能够在每项分析规定时间内得到最大统计精密度的公认的技术。

10.8 按式(6)计算变异系数 CV：

$$CV = [100(N_p + N_b)^{1/2}] / (N_p - N_b) \dots\dots\dots(6)$$

式中：

CV——变异系数，%；

N_p ——硫光谱线在波长 0.537 3 nm 处收集到的计数数字；

N_b ——与收集 N_p 计数所花费的相同时间内，在背景波长下所收集的计数数字。

10.9 在先前选择并固定的角度位置、接近硫 K α 峰强度下测量背景计数率。

注：所有背景位置的适宜性都取决于所使用的 X 射线阳极管。建议在使用铬或钨时波长为 0.519 0 nm；而锗射线管最适宜的波长为 0.543 7 nm。表 3 列出了各种晶体的 2θ 、峰强度和背景以及角度。

10.10 按 11 章所示，测定校正计数率，并且计算试样的硫含量。

表 3 各种晶体的 2θ 角度

晶体	$2d/\text{nm}$	硫 K α (0.537 3 nm)	背景/度	
			0.519 0 nm	0.543 7 nm
季戊四醇(002)	0.874 2	75.85	72.84	76.92
锗(111)	0.653 2	110.68	105.23	112.68

10.11 按照 10.5~10.10 进行测定，计数率大于校准曲线最高点的计数率时，用基体物质来稀释样品，直至硫计数率在校准曲线的限量范围内，并且重复第 10.5~10.10 所述的测定步骤。

10.12 对于总硫含量 ≤ 100 mg/kg 的试样，需进行重复测定。每次都要更换新的试样进行测定，并按 10.5~10.10 进行分析。两次分析之间的误差应等于或低于 14.1.1 中规定的重复性值。如果误差很大，就要仔细分析试样制备过程中各种可能污染的原因并进行重新分析。重复测定也是为了保证低硫样品的精确度。

10.13 当试样所含干扰物的浓度大于表 1 所列出的浓度时，应用基体物质稀释试样至表中列出的浓度。

10.13.1 当试样质量吸收系数乘质量分率与校准标准质量吸收系数乘质量分率的差值不大于后者的 4%~5% 时，收集的数据(见 5.1 注)显示出较好的 X 射线结果。吸收干扰是附加的，只能通过稀释来降到最低，不能完全消除。因此，表 1 可作为干扰元素的参考浓度，作为一相对量，如果不造成明显误差，这些干扰元素的浓度是可以接受的。

注 1：也可以以经验或理论来校正基体物质干扰的影响。

注 2：把乙醇(或甲醇)加到烃类和二正丁基硫醚的混合物中，直到总的质量系数增加 5%，这时，可以通过计算得到乙醇和甲醇的浓度。换言之，就是计算造成硫测量结果 5% 误差的乙醇(或甲醇)的量。采用本标准来测定含醇汽油(或 M85 和 M100)的硫含量，乙醇(或甲醇)的允许浓度参见表 1。

10.13.2 将混合物完全混合(混合方法主要取决于基体物质的类型)，以确保均匀并将其移到测量仪器中。

10.13.3 以 10.5~10.9 所述的方法步骤测定混合物的硫含量，并且根据第 11 章计算所述初始标准样品的硫含量。

11 计算

11.1 在使用 7.3 所述的漂移校正检测物时，按式(7)计算日常仪器灵敏度变化的校正因子：

$$F = A/B \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中：

F ——校正因子；

A ——校准时(见 9.4)测定的漂移校正检测物的计数率；

B ——分析时(见 10.1)测定的漂移校正检测物的计数率。

11.2 按式(8)测定经校正的净计数率(强度)：

$$R = [(N_p/S_1) - (N_b F'/S_2)]F \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中：

R ——校正的净计数率；

N_p ——0.537 3 nm 波长下收集的总计数；

N_b ——从 10.8 条中选择的背景位置收集的总计数；

S_1 和 S_2 ——收集 N_p, N_b 计数所需的时间, s;

F' ——在选择的背景下, 无硫样品在 0.537 3 nm 波长下的计数率/s;

F ——可选择因子(见注)。

注: 对于一些仪器, 式(8)中此系数就不是必需的或必要的。在此情况下, F 是统一规定的。建议用户基于仪器使用的稳定性和标准质量控制原则, 绘制 F 系数图, 并且制定相关准则。

11.2.1 式(8)中系数 F' 是可选择的。通常, 应使用多通道光谱仪来测量峰强度和背景强度。

注: 绘制 F' 系数图, 即使不用于式(8), 也可使用户警觉因诸如晶体、高解析度瞄准器和固定窗口等系统部件的玷污而造成的仪器工作的变化。

11.3 将式(8)的校正净计数率放入第 9 章的校准模式, 计算试样硫含量。在许多情况下, 仪器销售商会提供计算软件。

11.4 按式(9)计算稀释试样的硫含量:

$$S = S_b \times [(m_s + m_o)/m_s] \dots\dots\dots(9)$$

式中:

S ——试样的硫含量, %(质量分数);

S_b ——试样稀释后硫含量, %(质量分数);

m_s ——试样的质量, g;

m_o ——稀释剂质量, g。

11.4.1 要求输入所需的质量时, 仪器销售商可能会提供进行该项计算的软件。

11.5 当用白油作为基体物质制备校准样品的校准曲线分析高乙醇或高甲醇含量(见表 1)的燃料时, 按式(10)对 11.3 获得的测定结果进行修正(见 10.13.1 中注 2):

$$S_{fuel} = M/F \dots\dots\dots(10)$$

式中:

S_{fuel} ——校正后的试样硫含量, %(质量分数);

M ——测得的试样硫含量, %(质量分数);

F ——校正因子, 例如: 对于 M85, $F=0.59$; 对于 M100, $F=0.55$ 。

11.5.1 如 5.2 中所叙述的那样, 如果校准样品和试样的基体物质一致, 就可以不用式(10)修正。

11.6 关于回归计算的内容可以参考 ASTM D 7343 中的内容。

12 报告

12.1 对于未经稀释的试样, 报告按 11.3 计算的结果。对于经过稀释的试样, 报告按 11.4 计算的结果。总硫含量结果大于 0.100 0%(质量分数)的取 3 位有效数字、介于 1 000(mg/kg)~10(mg/kg)的取 3 位有效数字、小于 10 mg/kg 的取 2 位有效数字。在控制舍入的有效数字上, 应符合 GB/T 8170。

12.1.1 对于总硫含量低于 100 mg/kg 的试样, 重复测定, 取其平均值, 结果按 12.1 报告。

12.2 当用做校准曲线的基体物质为白油时, 可以用式(11)进行修正:

$$S_{C/H} = [1.195 - 0.016 4(C/H)_{whiteoil}] / (1.195 - 0.016 4(C/H)) \cdot S_{whiteoil} \dots\dots(11)$$

式中:

$S_{C/H}$ ——对碳氢质量比不同的基体物质校正后试样的硫浓度;

$(C/H)_{whiteoil}$ ——白油的碳氢质量比, 由图 1 得出, 数值为 5.7;

(C/H) ——样品的碳氢质量比;

$S_{whiteoil}$ ——由校正曲线得到的白油硫浓度。

12.2.1 对于未知样品, 可以输入碳氢质量比的值, 对于不同的碳氢质量比, $S_{whiteoil}$ 需要校正。如果用不同的溶剂来稀释校准样品, 溶剂的碳氢质量比可以用 $(C/H)_{whiteoil}$ 来代替。校准样品和试样之间的碳氢质量比的不同将会导致测量结果的误差(见表 6)。如果误差太大, 就要用式(11)来校正。

13 质量控制

13.1 建议每个实验室制定计划,以确保本标准所述测量体系处于统计控制下。计划的其中一个部分可以是质量控制样品的定期使用与绘制(见 7.11)。建议按照方法 ASTM D6299,对代表典型实验室样品的至少一种质量控制样品进行分析。

表 4 所有样品的精密度

S/(mg/kg)	重复性(r)/(mg/kg) 式(12)的值	再现性(R)/(mg/kg) 式(13)的值
1.0	0.8	2.5
5.0	0.9	2.9
10.0	1.1	3.5
25.0	1.6	5.0
50.0	2.3	7.6
100.0	3.9	12.5
500	15	49
1 000	28	91
0.500%	123	102
1.00%	235	164
4.60%	968	3 148

13.2 在日常测定中,除了对质量控制样品(7.11)进行分析外,还应对校准样品(如基体物质)进行分析。

13.2.1 基体物质的硫含量应低于 2 mg/kg,如果高于 2 mg/kg,需要重新标定仪器,并重新对基体物质进行测定(用新鲜的样品和样品皿)。如果测定结果仍超出了范围,就要对曲线重新校正。尤其在测定小于 20 mg/kg 的低硫样品时,如果样品的放入通道被污染,在使用前,应按照说明书,对其进行清洗。

13.2.2 为了使校准曲线在低浓度下也有很好的适用性,应在浓度逐渐变小的同时调整权重系数,或者改变加权方法。有的软件默认为加权平方根误差,也有的加权线性误差或不加权误差。

13.3 结果的确认:一旦进行样品和校准样品的测定,程序将会自动执行,以使测量有效。这就要求分析者在操作前仔细检查样品是否有明显破损的地方,如样品盒的泄漏,样品盒窗口是否褶皱以及对二次膜的检查。

13.4 分析结果的观察——如果测定结果超出了正常的范围,分析者应重新测定。

13.5 经常对仪器进行检查,以确保净化气在仪器的规格范围内。

13.6 在日常分析中,应使用漂移和质量控制标准物检测。如果测定结果超出了正常的范围,可以对仪器进行漂移检测或重新标定。所有的检测结果被接受前需重复测定的测定方法都应是被外界所接受的现在通用的检测方法。

14 精密度与偏差

14.1 按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平),包括 27 种样品,如汽油、馏分油、生物柴油、残渣油和原油,确定了本标准的精密度。对于所有类型的样品,都限制合并测量极限值约为 3 mg/kg。无论高功率或低功率的 X 射线荧光光谱仪,汽油和柴油样品的精密度列于附录 A 中。一些样品的硫含量范围及其精密度列在 14.1.1 和 14.1.2 中。这些统计表适用的样品的干扰物质的含量低于表 1 列出

的值(见 1.4)。

表 5 NIST SRM(工作标准样品)数据和 ASTM 实验室测定结果的比较

NIST SRM 编号	S/ (mg/kg) NIST	ASTM 样品 编号	基体物质	平均值/ (mg/kg) ASTM	再现性/ (mg/kg) ASTM	误差/ (mg/kg)	相对误差/ %
2298	4.7	1	汽油	6.0	2.9	1.3	27.7
2723a	11.0	5	柴油	10.1	3.6	-0.9	-8.18
2299	13.6	3	汽油	14.2	3.8	0.6	4.41
2296	40.0	2	汽油	40.2	6.6	0.2	0.5
2770	41.6	7	柴油	42.1	6.8	0.5	1.20
2724b	426.5	8	柴油	420.9	42.5	-5.6	-1.31
2722	2 103	10	原油	2 054	181	-49	-2.33
1619b	6 960	12	残渣燃料油	6 448	546	-512	-7.36
2721	15 830	9	原油	15 884	1 170	54	0.34
1620c	45 610	13	残渣燃料油	44 424	3 123	-1 186	-2.60

表 6 用矿物油做校准样品时,对于不同碳氢质量比,NIST SRM 数据和 ASTM 实验室测定结果的比较

NIST SRM 编号	S/ (mg/kg) NIST	碳氢 质量比	基体物质	平均值/ (mg/kg) ASTM	再现性/ (mg/kg) ASTM	误差/ (mg/kg)	相对误差/ %
2298	4.7	5.47	汽油	6.0	6.0	1.3	27.66
2723a	11.0	5.99	柴油	10.1	10.2	-0.8	-7.27
2299	13.6	6.17	汽油	14.2	14.3	0.7	5.15
2296	40.0	6.42	汽油	40.2	40.6	0.6	1.50
2770	41.6	5.75	柴油	42.1	42.4	0.8	1.92
2724b	426.5	7.18	柴油	420.9	426.4	-0.1	-0.02
2722	2 103	7.22	原油	2 054	2 105	2	0.10
1619b	6 960	8.80	残渣燃料油	6 448	6 804	-156	-2.24
2721	15 830	7.17	原油	15 884	16 217	387	2.44
1620c	45 610	7.93	残渣燃料油	44 424	46 535	935	2.05

14.1.1 重复性(r)

同一操作者在同一实验室,使用相同仪器,按方法规定的步骤,对同一样品进行重复测定所得两个结果之差,不应超过式(12)的计算值,计算值见表 4。

$$r = 0.045 19(X + 20)^{0.928 8} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

X——总硫的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

14.1.2 再现性(R)

不同操作人员在不同实验室,使用不同仪器,按方法规定的步骤,对同一样品进行测定所得的两个独立结果之差,不应超出式(13)的计算值,计算值见表 4。

$$R = 0.146 9(X + 20)^{0.928 8} \dots\dots\dots(13)$$

式中：

X ——总硫的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

14.1.3 前面所提到的实验室间研究的有关汽油和柴油样品的重复性和再现性的值列于附录 A 中。高功率(>1 kW)的仪器的精密度的值及其图表在附录 A 中也有叙述。

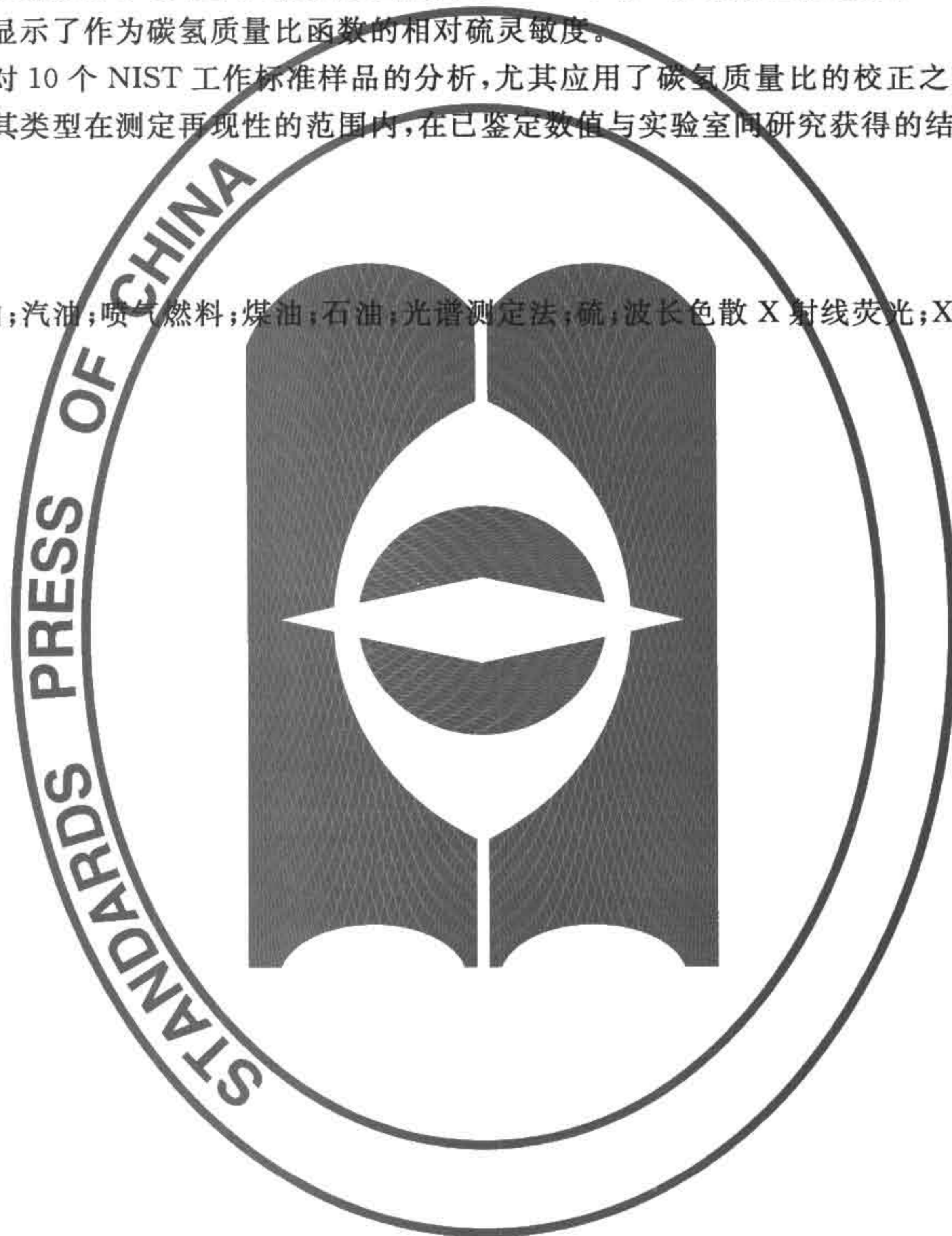
14.2 偏差——实验室间研究包括 10 个 NIST 的工作标准样品。表 5 给出了经鉴定的硫含量数值、实验室间循环试验(RR)数值、测得的碳氢质量比、绝对偏差以及相对偏差。表 6 将 NIST 数值与碳氢质量比经校正的硫浓度作了比较。人们假定白油具有 5.698(C₂₂H₄₆)的碳氢质量比。

14.2.1 图 1 显示了作为碳氢质量比函数的相对硫灵敏度。

14.2.2 基于对 10 个 NIST 工作标准样品的分析,尤其应用了碳氢质量比的校正之后,对于任何的工作标准样品和其类型在测定再现性的范围内,在已鉴定数值与实验室间研究获得的结果之间,没有显著的偏差。

15 关键词

分析;柴油;汽油;喷气燃料;煤油;石油;光谱测定法;硫;波长色散 X 射线荧光;X 射线。



附录 A
(资料性附录)
精密度的说明

A.1 汽油的精密度

实验室间的研究中,用了5个汽油样品,其总硫含量大约在5(mg/kg)~70(mg/kg),其精密度的控制为:

- 样品 1 NIST SRM 2298,高辛烷值汽油
- 样品 2 NIST SRM 2296,含13%的乙基叔丁基醚汽油
- 样品 3 NIST SRM 2299,新配方汽油
- 样品 4 含5%乙醇的汽油
- 样品 11 普通无铅汽油

A.1.1 重复性(r)

同一操作者在同一实验室,使用相同仪器,按方法规定的步骤,对同一样品进行重复测定所得两个结果之差不应超过式(A.1)的计算值,计算结果见表A.1,其数据图见图A.1。

$$r = 0.5006X^{0.4377} \dots\dots\dots(A.1)$$

式中:

X——总硫含量,mg/kg。

A.1.2 再现性(R)

不同操作人员在不同实验室,使用不同仪器,按方法规定的步骤,对同一样品进行测定所得的两个独立结果之差,不应超出式(A.2)的计算值,计算结果见表A.1,其数据图见图A.1。

$$R = 1.4533X^{0.4377} \dots\dots\dots(A.2)$$

式中:

X——总硫的含量,mg/kg。

表 A.1 汽油的精密度值

S/(mg/kg)	式(A.1)的重复性值 r/(mg/kg)	式(A.2)的再现性值 R/(mg/kg)
5.0	1.01	2.94
10.0	1.37	3.98
25.0	2.05	5.95
70.0	3.21	9.33

A.2 柴油的精密度

实验室间的研究中,用了5个柴油样品,其总硫含量大约在11(mg/kg)~5500(mg/kg),其精密度的控制为:

- 样品 5 NIST SRM 2723a
- 样品 7 NIST SRM 2770
- 样品 8 NIST SRM 2724b
- 样品 15 柴油

样品 22 含 5%生物柴油的柴油

A.2.1 重复性(*r*)

同一操作者在同一实验室,使用相同仪器,按方法规定的步骤,对同一样品进行重复测定所得两个结果之差不应超过式(A.3)的计算值,计算结果见表 A.2,其数据图见图 A.2。

$$r = 0.1037X^{0.8000} \dots\dots\dots(A.3)$$

式中:

X——总硫的含量,mg/kg。

A.2.2 再现性(*R*)

不同操作人员在不同实验室,使用不同仪器,按方法规定的步骤,对同一样品进行测定所得的两个独立结果之差,不应超出式(A.4)的计算值:计算结果见表 A.2,其数据图见图 A.2。

$$R = 0.3856X^{0.8000} \dots\dots\dots(A.4)$$

式中:

X——总硫的含量,mg/kg。

表 A.2 柴油的精密度值

S/(mg/kg)	式(A.3)的重复性值 <i>r</i> /(mg/kg)	式(A.4)的再现性值 <i>R</i> /(mg/kg)
11	0.71	2.63
25	1.36	5.06
100	4.13	15.35
500	15.0	55.6
0.100%	26.0	96.9
0.550%	102	379

A.3 高功率仪器的精密度

X 射线荧光光谱源的功率会影响其测定结果的精密度,大于 1 000 W 的为高功率,小于 1 000 W 的为低功率。在实验室间的研究中,5 个参与者用了低功率的仪器,10 个参与者用了高功率的仪器。高功率仪器的精密度规定如下。

A.3.1 重复性(*r*)

同一操作者在同一实验室,使用相同的仪器,按方法规定的步骤,对同一样品重复测定所得两个结果之差不应超过式(A.5)的计算值,计算结果见表 A.3。

$$r = 0.08681X^{0.8383} \dots\dots\dots(A.5)$$

式中:

X——总硫的含量,mg/kg。

A.3.2 再现性(*R*)

不同操作者在不同实验室,使用不同仪器,按方法规定的步骤,对同一样品进行测定所得的两个结果之差,不应超出式(A.6)的计算值:计算结果见表 A.3。

$$R = 0.3086X^{0.8383} \dots\dots\dots(A.6)$$

式中:

X——总硫的含量,mg/kg。

表 A.3 所有样品在高功率仪器下的精密度值

S/(mg/kg)	式(A.5)的重复性值 r /(mg/kg)	式(A.6)的再现性值 R /(mg/kg)
1.0	0.09	0.31
5.0	0.33	1.19
10.0	0.60	2.13
25.0	1.28	4.58
50.0	2.31	8.20
100.0	4.12	14.66
500	15.9	56.5
0.100%	28.4	101.0
0.500%	109.5	389.3
1.00%	196	696
4.60%	704	2 501

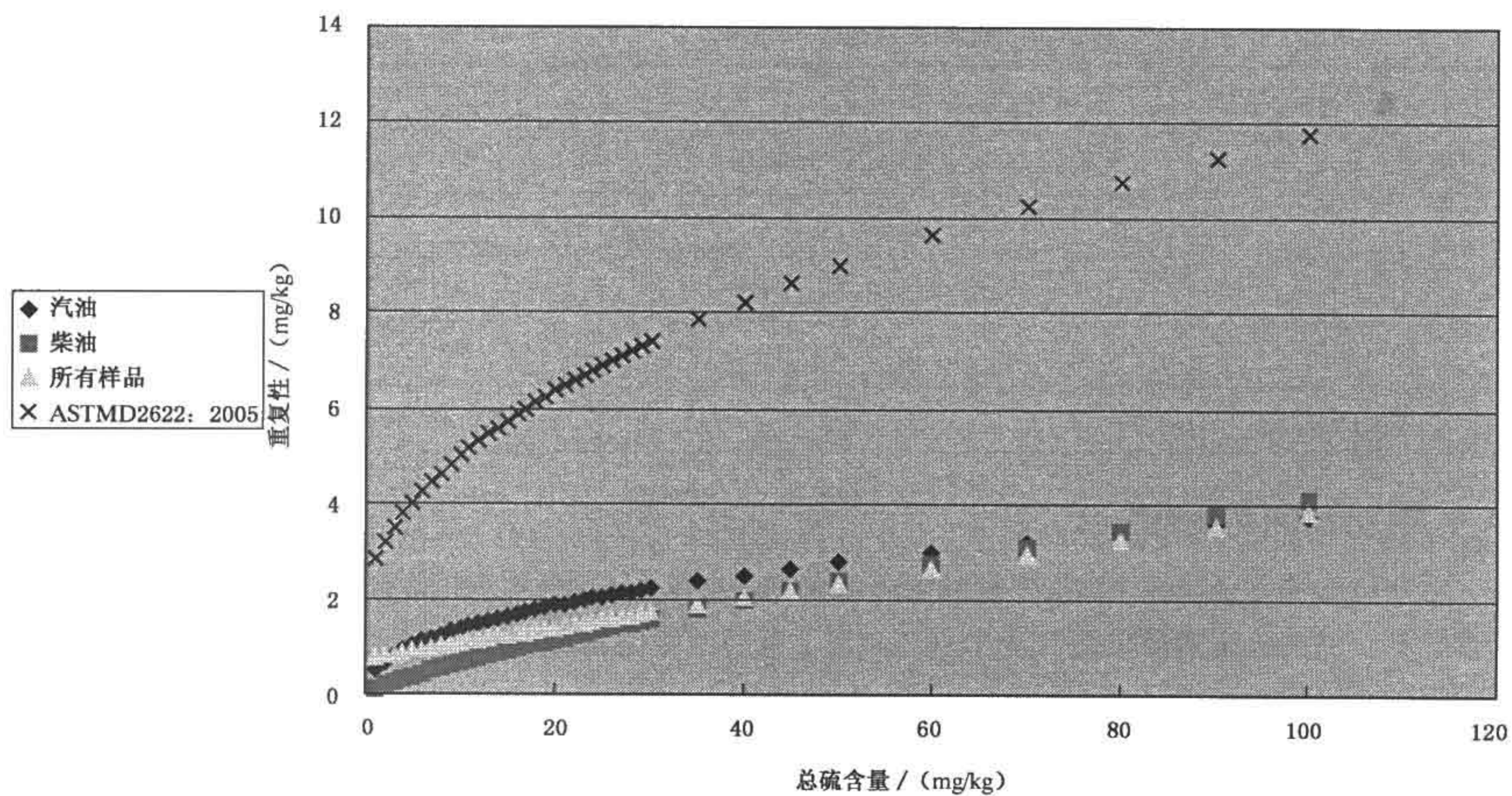


图 A.1 汽油、柴油和所有样品的重复性

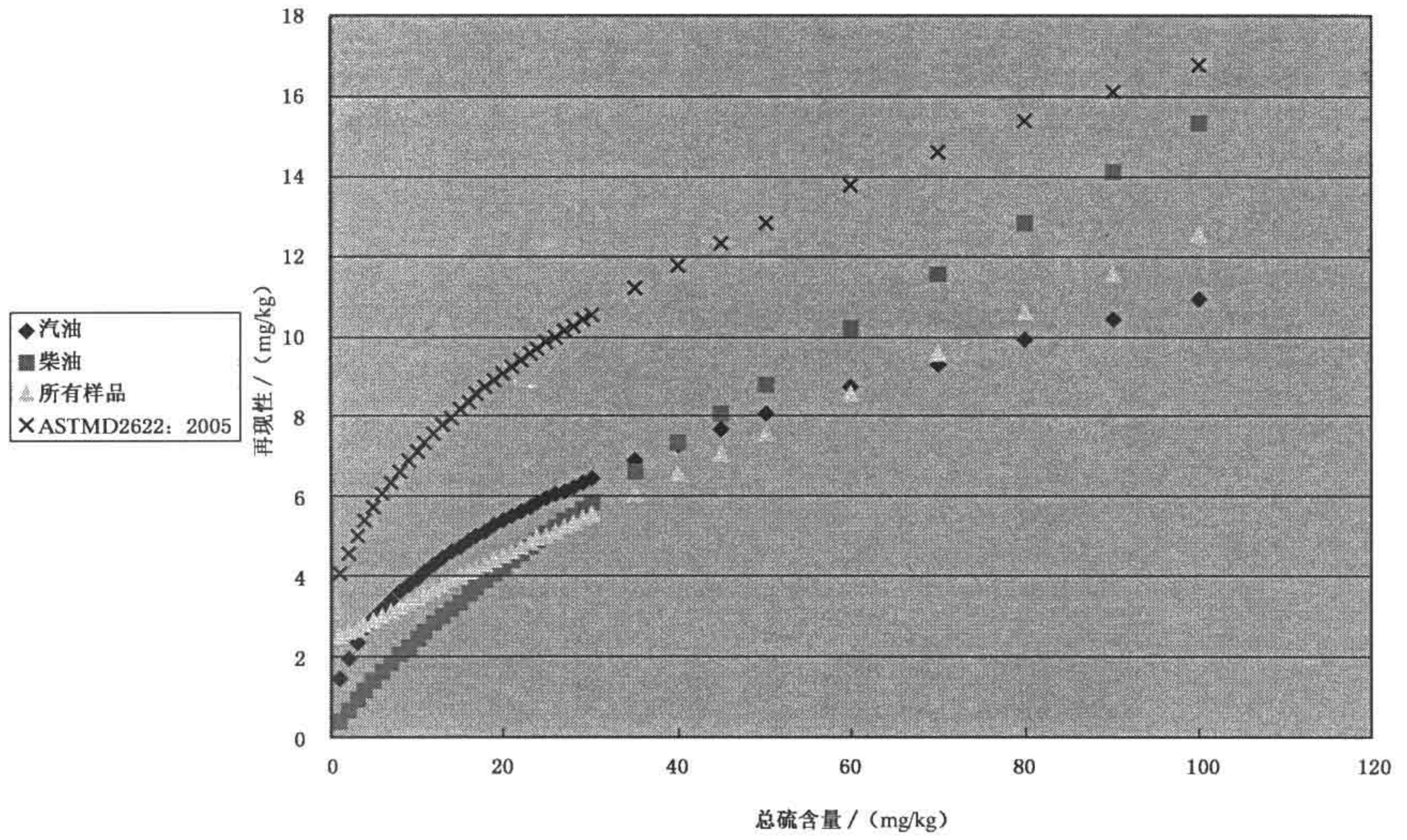


图 A.2 汽油、柴油和所有样品的再现性

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
石 油 产 品 硫 含 量 的 测 定
波 长 色 散 X 射 线 荧 光 光 谱 法
GB/T 11140—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 31 千字

2008年12月第一版 2008年12月第一次印刷

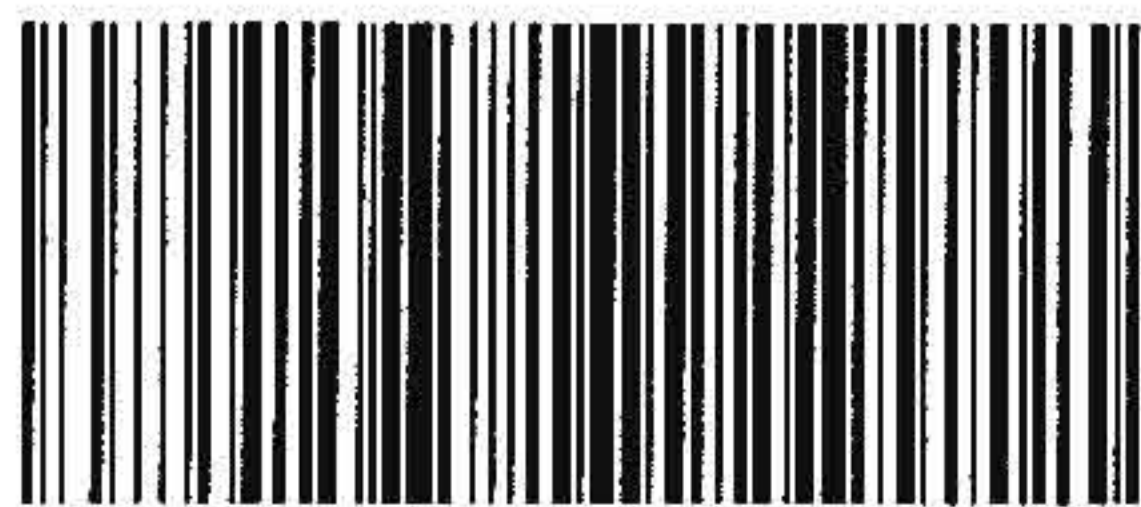
*

书号: 155066·1-34940 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 11140—2008