

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4570—2016

石油及石油产品中氯和溴含量的测定 波长色散 X 荧光光谱法

Determination of chlorine and bromine content in petroleum and
related products—Wavelength-dispersive X-ray fluorescence
spectrometry

(ISO 15597:2001(E), MOD)

2016-08-23 发布

2017-03-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布



前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准修改采用 ISO 15597:2001(E)《石油及石油产品中氯和溴含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》。

为便于使用,本标准对 ISO 15597:2001(E)进行了下列编辑性修改:

——删除国际标准前言;

——将引用文件中 ISO 3170 替换为国家标准 GB/T 4756, ISO 3171 替换为国家标准 GB/T 27867, ISO 4259 替换为国家标准 GB/T 6683。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准主要起草单位:中华人民共和国新疆出入境检验检疫局、中华人民共和国宁波出入境检验检疫局、中华人民共和国辽宁出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:张金龙、王群威、王豪、王东、索金玲、吴建国、徐颖洁。

石油及石油产品中氯和溴含量的测定

波长色散 X 荧光光谱法

1 范围

本标准规定了液体石油产品、合成油和流体、石油产品(包括使用过的油)添加剂(均可溶于不含或含有已知氯和溴含量的有机溶剂)中氯和溴含量的波长色散 X 射线荧光光谱法。

本标准适用于液体石油产品、合成油和流体、石油产品(包括使用过的油)添加剂(均可溶于不含或含有已知氯和溴含量的有机溶剂)中氯和溴的测定。本方法测定范围:氯的质量分数为 0.000 5%~0.100 0%,溴的质量分数为 0.001 0%~0.100 0%。尽管铅的质量分数大于 0.150 0%能形成干扰,但其他元素一般不产生干扰(参见注 2)。

注 1: 本方法中单位%用于表示物质的质量分数。

注 2: 由于润滑剂中可能含有高浓度宽范围的干扰元素,容易产生特殊的问题。但对于使用过的润滑剂,即使是出现 9.3 最后一段所述情况,最低的灵敏度也能达到 0.005 0%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

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

GB/T 6683—1997 石油产品试验方法精密度数据确定法(ISO 4259:1992, NEQ)

GB/T 27867—2011 石油液体管线自动取样法(ISO 3171:1988, IDT)

3 方法提要

将测试样品和铋内标溶液按一定的质量比混合,在液体杯中经 X 荧光照射,分别测定氯 K α 线(0.472 9 nm)和铋 M β 线(0.490 9 nm)以及氯背景线(0.480 7 nm)的计数率、溴 K α 线(0.104 1 nm)和铋 L α 线(0.114 4 nm)以及溴背景线(0.108 5 nm)的计数率,扣减计算氯和溴的净计数率的比例。根据氯或溴标准物质建立的标准曲线确定样品中氯或溴的含量。

4 试剂和材料

除非另有说明,仅使用分析纯试剂。

4.1 铋化合物,三苯基铋。

4.2 异辛酸。

4.3 精制白油(轻石蜡油),最高允许含 1 mg/kg 的硫。

4.4 氯化物,一氯辛烷或其他已知氯含量的油溶性化合物,用于配置主要标准物。氯含量应精确到 0.01%。

4.5 溴化合物,1,1,2,2-四溴乙烷或其他已知溴含量的油溶性化合物,用于配置主要标准物。溴含量应精确到 0.01%。

4.6 标准参考物质,由国家标准组织或授权机构提供,具有制备标准曲线所需要的氯含量或溴含量范围。

5 仪器

5.1 波长色散 X 荧光光谱仪:带有表 1 所述的组件,能测定 Cl-K α , Br-K α , Bi-M β 和 Bi-L α 计数率的光谱仪,并根据生产商的说明进行安装。

表 1 光谱仪的总体要求

元件	要 求
阳极	铯,钨,钨,或者其他计数时间能达到精度要求的阳极管
准直器(若使用)	测氯用粗准直器,测溴用细准直器
分析晶体	测氯用锗晶体,测溴用氟化锂晶体,或者其他合适的晶体
光路环境	氦气
液体杯	聚酯或聚丙烯膜,不含氯和溴,厚度:2 μm ~6 μm
探测器	脉冲高度正比计数器。对于溴,推荐使用脉冲高度闪烁计数器

- 5.2 分析天平:能精确称重到 0.1 mg。
- 5.3 均质器:非曝气式高速剪切型,或可加热电磁式,或超声波搅拌器。
- 5.4 过滤装置:由烧结玻璃制成,孔径:10 μm ~60 μm 。
- 5.5 烧瓶:25 mL 到 100 mL,中部细颈,由硼硅酸盐玻璃制成,带有磨口塞。
- 5.6 棕色玻璃瓶:25 mL 到 100 mL,具塞。

6 取样

- 6.1 除非另有规定,应根据 GB/T 4756 或 GB/T 27867 标准规定的程序取样。
- 6.2 在充分混合之后从样品中取得测试样。加热粘性样品使之均匀易流动,必要时采用均质器或搅拌器。

注:本程序中样品的概念包括由添加剂、半固体或固体状石油产品配制的溶液,并经适当预处理或稀释。

7 校准溶液

7.1 概述

采用标准参考物质(4.6)或用白油(4.3)配制的含氯(4.4)或溴(4.5)的标准物,来配制合适浓度的标准储备液。

7.2 标准储备液的制备

7.2.1 含氯和溴的标准储备液

称取一定量(精确至 0.1 mg)氯(4.4)或溴(4.5)的化合物用于配置 0.10% 的标准储备液。将称得的化合物溶于室温下的白油(4.3)中,计算浓度,精确至 0.001%。用均质器充分混合溶液,储于具塞烧瓶(5.5)中备用。

注:建议使用包裹四氟乙烯(PTFE)或玻璃的磁力搅拌子和搅拌装置混合烧瓶中的各化合物。

根据所用白油和化合物的量,按式(1)计算氯或溴的质量分数 $w_2(\%)$,精确到小数点后 3 位。

$$w_2 = \frac{m_c \times w_1}{m_c + m_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_c —— 氯或溴化合物的质量,单位为克(g);

w_1 —— 化合物中氯或溴化合物的质量分数,%;

m_0 —— 白油质量,单位为克(g)。

7.2.2 铋溶液

称取一定量三苯基铋(4.1)(精确至 0.1 mg)用于配置 1%的内标溶液。搅拌或加热(不超过 80 ℃),使三苯基铋溶解在白油中,并加入异辛酸(4.2),使异辛酸的浓度达到 5%。过滤微热后的混合物以除去不溶物。密封保存于具塞烧瓶(5.5)中。

注:在干燥的环境下,铋溶液能保存达数月之久。若出现混浊则该溶液不能再使用。

7.3 标准溶液的制备

称取一定量的标准储备液(7.2.1)(精确至 0.1 mg),用白油(4.3)稀释,以同样的精度称量混合液并在室温下充分混合。制备一个总量约为 25 g 浓度为 0.000 5%,0.001 0%,0.002 0%,0.005 0%,0.010 0%,0.025 0%,0.050 0%的一系列氯或溴的标准溶液。按式(2)计算氯或溴的质量分数 w_3 精确至 0.000 01%。将溶液密封保存于棕色玻璃瓶(5.6)中,并在瓶外标上浓度。

$$w_3 = \frac{w_2(m_2 - m_1)}{m_3 - m_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 —— 烧瓶的质量,单位为克(g);

m_2 —— 烧瓶加标准储备液的质量,单位为克(g);

m_3 —— 烧瓶加标准储备液和白油的质量,单位为克(g)。

7.4 校准溶液的配制

将一系列的烧瓶称重,然后在各烧瓶中分别加入一定量的标准溶液(7.3)。或者在各烧瓶中加入一定量的标准储备液(7.2.1),然后加入不同量的白油(4.3),重新称量。将校准溶液与铋溶液(7.2.2)按 10:1 的比例混合。室温下混匀。所配制的溶液量应满足实验要求。

注:通常,在 25 g±0.1 g 校准溶液中加入 2.5 g±0.01 g 铋溶液能满足体积要求。

7.5 标准溶液的储存

将用白油和氯或溴化合物配置的标准溶液放在具塞棕色玻璃瓶(5.6)中,避光隔热保存。

8 校准

8.1 概述

调整并检查光谱仪,并用氦气冲洗光路。

8.2 测量

按氯或溴浓度递增的顺序往液体杯中倒入各校准溶液(7.4)。将各液体杯放入光谱仪接受原级谱线照射。

SN/T 4570—2016

测量表 2 所指波长处的计数率 I ，并测定合适波长处的 X-光管的背景。

注：铅会对溴在短波一侧的背景测量产生干扰。

尽可能的减少总的照射时间。先测定各溶液中氯或溴的 X-荧光放射量，然后测定铋。对于氯或溴的照射，总测量时间不超过 100 s，若使用末端窗管，则不得超过 40 s。

选择合适的测量程序，在总的测量过程中，Bi-M β 或 Bi-L α 的照射不少于 50 000 个脉冲。

表 2 被测元素特征谱线和背景的波长

特征谱线		波长/nm
氯	Cl-K α	0.472 9
铋 (Cl)	Bi-M β	0.490 9
背景, Cl	B, Cl	0.480 7
溴	Br-K α	0.104 1
铋 (Br)	Bi-L α	0.114 4
背景, Br	B, Br	0.108 5

按式(3)和式(4)分别计算氯和溴的净计数率 $R_{0,Cl}$ 和 $R_{0,Br}$ ：

$$R_{0,Cl} = \frac{I_{Cl} - I_{B,Cl}}{I_{Bi,Cl} - I_{B,Cl}} \dots\dots\dots (3)$$

$$R_{0,Br} = \frac{I_{Br} - I_{B,Br}}{I_{Bi,Br} - I_{B,Br}} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- I_{Cl} ——Cl-K α 的计数率；
- $I_{B,Cl}$ ——背景谱线的计数率(氯)；
- $I_{Bi,Cl}$ ——Bi-M β 的计数率；
- I_{Br} ——Br-M α 的计数率；
- $I_{B,Br}$ ——背景谱线的计数率(溴)；
- $I_{Bi,Br}$ ——Bi-L α 的计数率。

8.3 校准曲线

确定标准溶液的计数率 R_0 与氯或溴含量之间的函数关系，作出氯或溴的校准曲线。

注：实验数据的数学分析可能需要多项式方程。

8.4 检查

配置新的铋溶液后，需检查校准曲线，平时定期检查校准曲线。在日常的使用中，至少每隔六个月对曲线的两个以上的点进行检查。如果发现结果超出了方法的重复性，新建一条标准曲线。

9 分析步骤

- 9.1 确保实验所用的玻璃容器不含任何氯或溴，实验室空气中不含任何含卤素蒸气。
- 9.2 往烧瓶(5.5)中称取 25 g \pm 0.1 g 的样品(精确至 0.1 mg)，然后加入 2.5 g \pm 0.01 g 的铋溶液(7.2.2)，称准至同样的精度。立即盖上塞子，用均质器混匀，并缓慢加热到一定的温度(不超过 50 $^{\circ}$ C)。

9.3 等溶液冷却至室温,将其倒入液体杯中,放入光谱仪接受原级谱线照射。测定指定波长处的计数率 I 和谱线背景。测定铋线的计数率 I_B ,根据式(3)或式(4)计算计数率 $R_{0,Cl}$ 或 $R_{0,Br}$ 。

如果底部起泡对测量产生影响,而氯和溴含量又都需要测定,则将溶液分到两个液体杯中分别测定浓度,以减少总体照射时间。

如果有干扰元素,例如铅超过 0.15%,建议在测定 Cl-K α 线时用高分辨率的准直器替代普通准直器。

10 计算

根据校准曲线 8.3 读取氯或溴的含量。如果氯或溴含量超过方法指定的范围,用白油稀释样品,按 9.2 和 9.3 所述的方法重新测定。

注:很多现代的仪器带有计算机,能保存校准曲线,读出数据。

11 结果表示

报告样品的氯或溴含量,精确到 0.000 1%或 1 mg/kg。

12 精密度

12.1 概述

根据 GB/T 6683 规定的统计方法,实验室间精度如 12.2 和 12.3 所述。

12.2 重复性

同一分析人员使用同一装置,对同一样品,在相同操作条件下,以正常和正确的操作方法进行重复测定,两次测定的结果之差应不大于表 3 所列数值(95%置信区间)。

12.3 再现性

在任意两个不同的实验室,由不同操作员,不同仪器,在相同或不同时间内,用同一试验方法,对同一试样所得的两个试验结果之差应不大于表 3 所列数值(95%置信区间)。

表 3 方法的精密度

含量 %(m/m)	重复性 %(m/m)	再现性 %(m/m)
氯		
0.000 5~0.001 0	0.000 15	0.000 3
0.001 0~0.005 0	0.000 3	0.000 6
0.005 0~0.010 0	0.000 5	0.001 0
0.010 0~0.100 0	平均值的 3%	平均值的 10%
溴		
0.001 0~0.005 0	0.000 2	0.000 5
0.005 0~0.010 0	0.000 3	0.001 0
0.010 0~0.100 0	平均值的 3%	平均值的 10%

SN/T 4570—2016

13 报告

测试报告应包含以下信息：

- a) 所依据的方法；
 - b) 测试样品的品种和完整编号；
 - c) 测试结果(参见第 11 章)；
 - d) 合同约定的对方法偏离；
 - e) 测试日期。
-

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
石油及石油产品中氯和溴含量的测定
波长色散 X 荧光光谱法

SN/T 4570—2016

*

中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)
总编室:(010)68533533

网址 www.spc.net.cn

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2017 年 12 月第一版 2017 年 12 月第一次印刷
印数 1—500

*

书号: 155066 · 2-32358 定价 16.00 元



SN/T 4570-2016