



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3712—2013

石油产品硫含量测定 偏振 X-射线荧光 光谱法

Determination of sulfur in petroleum products—Polarization X-ray
fluorescence spectrometry

2013-11-06 发布

2014-06-01 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。

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。

本标准起草单位：中华人民共和国宁波出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：奚中威、邬蓓蕾、任飞、林振兴、袁丽凤、王豪、陈铁杉。

石油产品硫含量测定 偏振 X-射线荧光 光谱法

1 范围

本标准规定了用偏振能量色散 X-射线荧光光谱法测定石油产品中硫含量的试验方法。

本标准适用的石油产品有：汽油、柴油、石脑油等。硫含量的测定范围为 6 mg/kg～50 mg/kg。

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。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样

GB/T 6683 石油产品试验方法精密度数据确定法

SN/T 0975 进出口石油及液体石油产品取样法（自动取样）

3 方法提要

样品置于偏振 X-射线束上，在 2.307 keV 的 Ka 线上测定硫的 X-射线荧光辐射计数率，再测定无硫的轻质白油或基体与样品匹配的空白样品 X-射线荧光背景光谱辐射计数率，样品的辐射计数率减去背景辐射计数率，从而得到净辐射计数率，进而从校准曲线上求得硫含量。

警告：接触过量的 X 射线有害健康，操作者应当采取适当的措施以防身体的任何部位受到一次以及二次或散射的 X 射线的照射，X 射线光谱仪的操作尽管须符合仪器生产厂家的安全准则和国家及地方的安全规定。

4 干扰

4.1 待测样品和标准样品元素组成的不同会导致硫含量测定的偏差。例如样品和标准样品的碳氢比不同会导致结果的偏差。

4.2 对于某些特殊样品如 E10 车用乙醇汽油、M15 车用甲醇汽油和 M85 车用甲醇汽油，氧含量较高，对硫的 Ka 辐射线有吸收，可对结果进行校正，或使用匹配样品的稀释剂配制标准样品来建立曲线等方法。

4.3 石油产品的组成不同于第 9 章所规定的标准样品，通常可用与石油产品相同或相似的稀释剂来配制标准样品。如将异辛烷和甲苯按一定比例混合，使所得到的物质其芳烃含量与汽油相似。用这种类似汽油组成的物质配制标准样品来分析汽油样品，得到的结果准确性要高于使用白油配制的标准样品。

5 仪器

5.1 偏振 X-射线荧光光谱仪

5.1.1 X 射线源：X 射线管窗使用铅或铍阳电极和铍窗，再结合 X 射线偏振片，偏振片能偏振 Pb 或 Rh 的 La 射线。

5.1.2 X射线检测器:在 5.9 keV 处分辨率不超过 175 eV(10 cps),可使用硅漂移室,低的分辨率有利于消除氯的干扰。

5.1.3 信号和数据处理器:包括 X 射线强度计数器,光谱背景扣除和反重叠处理,重叠校正计算和转换硫的 X 射线荧光计数率到质量浓度。

6 试剂和材料

除非另有说明,所有试剂纯度应为分析纯以上。

6.1 二正丁基硫醚:标准物质,优级纯以上。

注:应知道二正丁基硫醚中硫含量,而不仅仅是纯度,因为杂质也有可能含有硫。

6.2 白油(轻质石蜡油)或基体匹配的稀释剂:硫含量小于 0.2 mg/kg。测汽油样品,推荐用甲苯和异辛烷按照 2:8 的体积比例混合作为稀释剂来配制标准样品,测柴油样品,推荐使用运动黏度(20 °C)约为 4.5 mm²/s 的轻质白油。

6.3 氦气:纯度不低于 99.9%,用于吹扫光路。

6.4 样品池:适合样品和仪器的几何尺寸要求,能提供装样深度至少 4 mm,推荐一次性使用。

6.5 可透过 X 射线的薄膜:任何一种能耐样品腐蚀、不含硫、能使 X 射线充分通过的薄膜都可使用,膜的厚度 2 μm~6 μm。比较合适的有聚酯膜、聚丙烯膜、聚碳酸酯膜和聚酰亚胺膜。典型的是 5 μm~6 μm 聚碳酸酯膜,然而,高芳烃的样品能溶解聚酯膜和聚碳酸酯膜。要注意的是,建标准曲线和测试样品时使用同一种和同一批膜以避免误差。

6.6 漂移监测样品(可选):有几种材料适合做漂移监测样品,含硫的材料如液体石油产品或熔融玻璃片。在合适的计数时间下,在建校准曲线时(见 9.4)和测试样品时(见 10.1)测定漂移监测样品的计数率,这些计数率用来计算漂移校正因子(见 11.1),在建标准曲线与检测样品时监测样品所显示的计数率应满足相对误差小于 1%。

注:通常由软件自动完成漂移校正,也可手工完成。即使 X 射线仪很稳定,漂移校正因子的大小有明显不同的。

6.7 校准检查样:已知硫含量的石油产品或标准样品(见 9.5)。

7 取样和样品准备

7.1 按照 GB/T 4756 或 SN/T 0975 规定的方法取有代表性样品。

7.2 如果使用可重复使用的样品池,使用前要保证样品池的清洁和干燥。一次性样品池不能重复使用。每测定一个样品都使用新的窗膜。避免接触样品池的内壁和窗膜,以及暴露在 X 射线下的仪器窗膜。当测定硫含量较低的样品时,手指上的油污会影响测试结果。窗膜上的褶皱也会影响硫的反射 X 射线荧光强度。因此,须保证装配后的窗膜是平整和干净的。如果改变了窗膜的型号或厚度,须重新建立标准曲线。样品池装填四分之三深度的样品,在样品池盖上开一小出孔。

7.3 如果仪器配了可更换的二次窗口(安全窗口),测每个样品前须更换窗膜。

7.4 聚酯膜如果目测不纯净或厚度不均,会影响低浓度硫的测试,因此,要检查每一个新卷膜或每一批新膜。

7.5 更换氦气应做空白测试,以使氦气把管线中的空气置换干净。

8 仪器的准备

按照制造商的说明书安装调试仪器,尽可能保持仪器通电开机状态,以获得最佳的稳定性。

9 校准和标准化

9.1 标准储备样品的制备:按表 1 准确称取白油或基体匹配的稀释剂到容量瓶里,精确至 0.1 mg,然后按推荐量准确称取二正丁基硫醚,在室温下充分混合,按式(1)计算标准储备样品的准确硫含量:

$$S_P = \frac{m_1 \times S_D \times 10^6}{m_1 + m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:
S_P ——标准储备样品的硫含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
m₁ ——二正丁基硫醚的实际称取量,单位为克(g);
S_D ——二正丁基硫醚的质量分数,典型值为 21.91%;
m₂ ——白油或基体匹配的稀释剂实际称取量,单位为克(g)。

表 1 推荐的标准储备样品配制

硫含量/(mg/kg)	白油或基体匹配的稀释剂质量/g	二正丁基硫醚质量/g
2 498	98.86	1.14

9.2 标准样品的制备:按表 2 准确称取白油或基体匹配的稀释剂到容量瓶里,精确到 0.1 mg,然后按推荐量准确称取标准储备样品,在室温下充分混合,按式(2)计算标准样品的准确硫含量:

$$S_C = \frac{m_3 \times S_P}{m_3 + m_4} \dots\dots\dots (2)$$

式中:
S_C ——标准样品的硫含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
m₃ ——标准储备样品的实际称取量,单位为克(g);
S_P ——标准储备样品的硫含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
m₄ ——白油或基体匹配的稀释剂实际称取量,单位为克(g)。

注 1: 参照表 2 所列的浓度,也可使用市售的有准确浓度值的硫标准样品。
注 2: 如有需求,也可用参照表 2 所列浓度之间的浓度。

表 2 推荐标准样品配制

硫含量/(mg/kg)	白油或基体匹配的稀释剂质量/g	标准储备样品质量/g
0	100.0	0.0
5	99.8	0.2
10	99.6	0.4
30	98.8	1.2
50	98.0	2.0
60	97.6	2.4

9.3 标准样品和质量控制样品的存放:所有的标准样品在不使用的时候都应存放在棕色玻璃瓶中,并放在黑暗和温度低的地方。如果发现标准样品有沉淀或浓度变化,应报废。
9.4 按第 9 章和第 10 章所描述,测量每一个标准样品中硫的净 X 荧光计数率,建立校准曲线。

SN/T 3712—2013

9.5 用以下两种方法之一建立线性校准模型：

- a) 使用仪器制造商提供的软件,或者
- b) 按式(3)：

$$S = a \times R + b \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

S —— 硫含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；

R —— 样品中硫的净计数率；

a —— 斜率；

b —— 截距。

9.6 若使用漂移校正,则在校准时测量漂移监测样品的硫 X 荧光计数率,此值就是 11.1 中 C_1 因子。

9.7 完成校准后,立即测定一个或多个校准检查样(见 6.7),得到的结果应在其标准值加减本方法精密度的范围内,如果达不到这个标准,校准过程或标准样品可能有问题,要采取适当措施,重复校准过程。在评估校准时,要考虑到校准检查样品和标准样品之间的基体相符程度。如果截距 b 为负值,这表明稀释剂有明显的硫存在。

10 试验步骤

10.1 若使用漂移校正,则在分析试样前要对校准时测定的漂移监控样品进行分析。测得的计数值计为 11.1 中的 C_2 因子。

10.2 样品装入样品池约四分之三的深度,在样品池盖上开一小出孔。

10.3 按照仪器制造商的说明书将装有试样的样品池放入仪器中,开始测量。

10.4 样品和无硫白油或基体匹配的稀释剂在 2.304 keV 处测量硫 Ka 线的辐射峰面积,各得一计数率,样品的计数率扣掉空白的计数率后得到一净计数率。

注:如果使用铅靶 X 射线管,背景调整区在 2.86 keV~2.92 keV 和 2.95 keV~3.04 keV 是比较适合的。

10.5 用测得的净计数率,按照第 11 章计算样品中的硫含量。

注:可直接分析试样,但试验结束后不能把试样留在仪器里。如果仪器配有自动进样器,建议只使用一个进样位,这有助于减少样品池泄漏或变形的风险。

11 计算

11.1 当使用漂移监控校正(6.6)时,根据式(4)计算漂移校正因子 f , f 代表每天仪器灵敏度的变化：

$$f = \frac{C_1}{C_2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

C_1 —— 漂移监控样品在校准时所测得的计数率；

C_2 —— 漂移监控样品在分析试样时所测得的计数率。

11.2 把硫的净计数率代入第 9 章的校准模型里得到样品的硫含量,通常仪器商会提供软件或计算。

12 精密度

12.1 重复性限(r):在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于重复性限(r),大于重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按式(5)计算：

$$r = 1.034\ 8X^{0.25} \dots\dots\dots(5)$$

式中：

X——两个独立测试结果的平均值，单位为毫克每千克(mg/kg)。

12.2 再现性限(R)：在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限(R)，大于再现性限(R)的情况不超过 5%，再现性限(R)按式(6)计算：

$$R = 2.059\ 1X^{0.25} \dots\dots\dots(6)$$

式中：

X——两个独立测试结果的平均值，单位为毫克每千克(mg/kg)。

13 报告

硫含量结果以毫克每千克(mg/kg)表示，保留一位小数。
