ICS 75.040
E 21

中华人民共和国国家标准

GB/T 17606—2009
代替 GB/T 17606—1998

原油中硫含量的测定 能量色散X-射线荧光光谱法

Determination of sulfur in crude-oil by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

2009-04-08 发布　　2009-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

前　言

本标准修改采用 ASTM D 4294:2003《石油及石油产品硫含量测定标准试验方法　能量色散 X-射线荧光光谱法》(英文版)。

本标准根据 ASTM D 4294:2003 重新起草。本标准与 ASTM D 4294:2003 的主要差异如下:

——ASTM D 4294:2003 的名称为《石油及石油产品中硫含量测定标准试验方法　能量色散 X-射线荧光光谱法》,本标准名称为《原油中硫含量的测定　能量色散 X-射线荧光光谱法》;

——ASTM D 4294:2003 适用于石油及石油产品,本标准适用于原油;

——本标准适用于含水质量分数不超过 0.5%的原油样品;

——本标准没有采纳 ASTM D 4294:2003 中专门关于石油产品的叙述。

本标准代替 GB/T 17606—1998《原油中硫含量的测定　能量色散 X-射线荧光光谱法》。

本标准与 GB/T 17606—1998 的主要技术差异如下:

——本标准在"1 范围"中,将硫含量质量分数测定范围从 GB/T 17606—1998 中的"0.05%～5.00%"改为"0.015 0%～5.00%";

——本标准增加了"4 干扰";

——本标准将 GB/T 17606—1998 中"4 试剂"改为"6 试剂及材料";

——GB/T 17606—1998 中规定用氮气做光路,本标准不再对光路提出要求;

——GB/T 17606—1998 中校准标样为三组 14 个,本标准为两组 10 个;

——GB/T 17606—1998 中没有对稠油和重油的装样问题进行叙述,本标准增加了这部分内容;

——GB/T 17606—1998 中没有进行质量控制的叙述,本标准增加了"13 质量控制";

——本标准依 ASTM D 4294:2003 对 GB/T 17606—1998 中"9 精密度"中的公式进行了修改。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由全国石油天然气标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:中国石油大庆油田工程有限公司分析检测中心、中国石化石油化工科学研究院、中国石油大连石化公司质量环保检测中心、中国石化西北石油地质中心实验室。

本标准主要起草人:李季成、高萍、于婴、蒋齐光、李飞雪。

本标准于 1998 年首次发布。

原油中硫含量的测定 能量色散X-射线荧光光谱法

1 范围

1.1 本标准适用于测定原油的总硫含量，硫含量质量分数测定范围为0.015 0%～5.00%。

1.2 本标准适用于含水质量分数不超过0.5%的原油样品，如果原油样品含水质量分数超过0.5%，可在不破坏样品完整性的情况下进行脱水。原油水含量依据GB/T 8929—2006进行检测。

1.3 以国际单位制中规定的浓度单位作为标准，首选的硫含量单位为质量分数。

1.4 此标准没有列出所有的安全问题，使用者应建立一些合适的安全措施和实用的管理制度，以确保安全，预防知识见第5章。

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 4075—2003 密封放射源 一般要求和分级

GB/T 4756—1998 石油液体手工取样法

GB/T 8929—2006 原油水含量测定法 蒸馏法

3 方法概述

将样品放在X-射线源发出的射线束中，测定硫的特征X-射线谱线强度，并将累积的谱线强度与预先制备好的标准样品的谱线强度相比较，且样品的硫含量应在已知校准标样的硫含量范围内，从而得到样品用质量分数表示的硫含量。

4 干扰

4.1 当原油样品中其他元素发射X-射线，产生光谱干扰时，检测器就不能正确检测硫元素发射的X-射线，结果产生光谱叠加。样品中含水、烷基铅、硅、磷、钙、钾以及卤化物时，含量超过硫含量十分之一或几百毫克每千克时，会产生光谱干扰。按照仪器生产厂家的操作说明书去校正仪器，从而消除干扰。

4.2 样品中元素浓度的变化可使基质发生变化，直接影响X-射线吸收，从而改变每种元素的测量结果。此干扰通常发生在X-射线荧光分析中，但不是光谱干扰。

4.3 有的仪器装有减少干扰的软件，可自动检查并减少干扰。

4.4 成分与8.1中所述的白油有较大差别的原油样品，可由选用基质物的成分与之成分相同或相近的标样进行分析。

5 仪器

能量色散X-射线荧光光谱分析仪，只要是设计结构完整的能量色散X-射线荧光光谱分析仪都可使用，仪器至少应具有下列部件：

5.1 X-射线发射源，其能量高于2.5 keV。

警告：除其他的预防之外，使用放射源时，应按照GB 4075—2003要求将其很好地屏蔽起来，以免

出现任何危险。任何时候都应注意，取出放射源时，应由经过专门训练并有能力的人员用正确的防护技术来完成。使用X-射线管分析操作时，应符合厂家的安全指导和国家的相关规定。

5.2 样品盒，装样深度至少4 mm，使用可更换的，能被X-射线穿透的透明塑料膜做窗口。

5.3 X-射线检测器，在能量为2.3 keV处具有最佳灵敏度，并且分辨率数值不应超过800 eV。可使用已见的一种气体填充式的均衡检测器。

5.4 过滤器或能把硫Kα谱线与能量高于Kα谱线区分开的其他装置。

5.5 信号调节和数据处理电子元件，包括如下功能：计算X-射线强度、至少有两个能量区间(更正背景的X-射线)、矫正光谱叠加、将硫X-射线强度转化成硫含量。

5.6 显示器和打印机，能给出硫的质量分数。

6 试剂及材料

6.1 试剂纯度，本标准使用的所有试剂都是分析纯以上级别，或是取得国家标准物质证书的标准物质。

6.2 2-正丁基硫醚，硫含量分析标准试剂。

警告：2-正丁基硫醚是可燃和有毒的化合物。

注：应掌握2-正丁基硫醚中硫含量的确切浓度，不纯的2-正丁基硫醚可能含有其他硫化物。

6.3 白油(MOW)，硫含量质量分数小于0.000 2%。

6.4 能被X-射线穿透的透明窗膜，需保证样品不受污染、不影响X-射线的辐射、不影响硫含量的测定。

6.5 样品盒，防止样品污染，满足光谱仪的结构特点。

7 取样及样品的准备工作

7.1 按照GB/T 4756—1998方法中相应的细则进行取样，将样品倒入样品盒后，应立即测定，避免产生气泡。

7.2 如果使用可重复使用样品盒，在使用之前应保证其清洁、干燥。在用可重复使用样品盒测量样品时，首先要求X-射线的透明窗膜应是新的，不得触摸样品盒的内侧和样品盒上透明窗膜或仪器上透明窗膜暴露在X-射线中的部分。因为指纹留下的油印可影响低硫样品的读数，透明窗膜上的褶皱也可影响硫X-射线的辐射强度。因此，为获得可靠结果，应拉展透明窗膜，并保持其清洁。如果透明窗膜的类型或厚度改变时，分析仪器需重新校准。

8 校准及标准化

8.1 校准标样的准备

8.1.1 用白油(见6.3)作为配制硫含量校准样品的稀释剂。

8.1.2 分别配制硫含量质量分数为0.1%、5%的初始标样，每个标样硫含量精确计算到四位小数。不得由单一浓度连续稀释。

8.1.3 按照表1称量给定的白油，称准至0.1 mg，倒入合适的细口瓶中，再按给定值称量2-正丁基硫醚，使两者在室温下充分混合(可使用带聚四氟乙烯涂层的磁力搅拌器)。

8.1.4 制备包含样品预计硫浓度的校准标样，用白油(8.1.1)和初始标样(8.1.2)制备空白和已知浓度的标样分别建立不同的校准范围，参阅厂家的建议来确定制备标样的数量和范围。表2提供了一个用白油稀释初始标样来制备两个含量范围的校准标样的例子。

表1 给定初始标样组成

硫质量分数/%	白油用量/g	2-正硫醚用量/g
5	48.6	14.4
0.1	43.6	0.200

表 2 硫标样含量范围

项目	硫的质量分数范围/%	
	0.002 0～0.1	0.1～5.0
标样 1	0.00	0.000
标样 2	0.002 0	0.100
标样 3	0.005 0	0.500
标样 4	0.010 0	1.00
标样 5	0.030 0	2.50
标样 6	0.060 0	5.00
标样 7	0.100	

8.1.5 也可使用按上述方法制备、或由待测基体构成、能溯源到取得国家标准物质证书的标准物质的标样。

8.1.6 如果用于制备标样的白油含有硫，把这个硫的质量分数加到标样的硫含量计算上(参考供应商提供的有书面证明的硫含量。)

8.1.7 按给定质量称量 2-正丁基硫醚和白油，称准至 0.1 mg，确知实际质量是很重要的，因为要计算制备标样的实际含量，并以校准为目的输入仪器。硫含量可用式(1)计算：

$$w_s = [(m_{DBS} \times w_{DBS}) + (m_{MO} \times w_{MO})]/(m_{DBS} + m_{MO}) \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

w_s——标样中硫的质量分数，%；

m_{DBS}——2-正丁基硫醚的实际质量，单位为克(g)；

w_{DBS}——2-正丁基硫醚中硫的质量分数，%，其值一般为 21.91%；

m_{MO}——白油的实际质量，单位为克(g)；

w_{MO}——白油中硫的质量分数，%。

8.2 有证标准样品

取得国家标准物质证书的原油或重油含硫标样可取代 8.1 中规定的部分或所有标样。其他国家的一级或二级原油或重油含硫标样也可使用。所用的标样应包括表 2 中给出的浓度范围。

8.3 校准验证标样

额外的没有用来制作校准曲线的那些标样可用来验证校准曲线的可靠性，校准验证标样可以是依 8.1 自行制备的，也可以是 8.2 中的有证标样。校准验证标样的含量应接近预期分析样品的含量。

8.4 质量控制样品

可进行定期检测有代表性的稳定的原油样品，来验证系统是在统计学规律的控制下(见 13 章)。

8.5 标样和质量控制样品的储存

所有标样在不用时都应保存在棕色玻璃瓶中，由玻璃塞子封盖，附性塑料衬里螺旋帽或其他同样惰性密封的盖子，放在低温黑暗处。一经发现某标样有沉淀或含量变化时，立即废弃该标样。

9 仪器的准备

仪器应该连续通电以保持最佳的稳定性。

10 实验步骤

10.1 注入样品

在分析中注入样品盒的样品量宜为样品盒体积的四分之三。

警告：禁止将可燃性液体渗漏到仪器中。

10.2 仪器校准

根据厂家说明书，将仪器校准到合适的范围。常用的校准步骤包括：通过测量已知标样设定仪器纯硫 X-射线强度记录。按照表 3 给定的仪器计数时间，获得标样的两个读数，在最短的时间内，用新样品盒和新注入的标样重复这一步骤。当所有的标样分析完毕，根据厂家的说明，基于每个标样四次分析得到的纯硫含量，生成最佳校准曲线。当校准完成时，立即测定一份或多份校准验证标样（见 8.3）的硫含量，测量值和标称值的相对偏差不超过 3%。否则，要进行校正检测和重新校准。

表 3 硫含量分析计数时间

硫质量分数范围/ %	计数时间/s
0.000～0.100	200～300
0.100～5.00	100

10.3 未知样品分析

按 10.1 的叙述将待测样品注入样品盒中，在注入样品盒之前，可能要将粘稠的或较重的样品加热使之能容易注入到样品盒内，确保样品盒透明窗膜和液体样品之间不存在气泡。如果样品在注入样品盒前加热超过 50 ℃，应在将样品注入到样品盒后，使样品盒处于不密封状态，防止样品冷却时使透明窗膜变形。依表 3 中根据具体浓度范围给定的计数时间进行样品测量，在最短的时间内，用新样品盒和新注入的样品重复测量，获得两次未知样品硫含量读数的平均值。如果该平均读数不在校准曲线的浓度范围内，用能包括样品平均值的浓度范围的校准曲线，对样品重复进行两次测量。

11 计算

样品硫含量可自动从校准曲线上计算出来。

12 精密度

本试验方法的精密度是实验室间试验结果统计分析获得的，如下所述。

12.1 重复性

同一操作者用同一仪器在恒定的操作条件下，用同一样品，在长期的正常的按此方法正确操作的情况下，连续试验各结果之间的差值，二十次只有一次超过下列数值：

$$0.028\,94(X+0.169\,1) \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：

X——硫含量的质量分数，%。

12.2 再现性

工作在不同实验室中的不同操作者用同一样品，获得的独立结果之间的差值，长期情况下，二十次只有一次超过下列数值：

$$0.121\,5(X+0.055\,55) \quad \cdots\cdots(3)$$

式中：

X——硫含量的质量分数，%。

13 质量控制

质量控制程序的运用，能有助于维持本方法的统计学控制。

有效校准以后，以建立试验过程统计学控制状态为目的，依 8.3 和 8.4 选料并保存的质量控制样品就要定期的当作未知样品进行试验。记录结果并立即用控制曲线图或其他相当的统计学技术分析整个

试验过程的统计学控制状态。如有超控的数据，就要调查原因，并进行仪器的重新校准。质量控制样品试验的频率依测量质量的临界性和试验过程的稳定性而定，在试验仪器使用状态下，可以每天一次，也可以每周两次。建议每次至少分析一个硫含量与常规分析中原油样品硫含量接近的质量控制样品。

注：强力推荐通过使用质量控制样品来验证系统控制，许多实验室都建立了质量控制措施，从而保证试验数据的准确性。

14 报告

报告样品中硫含量，用质量分数表示，结果取3位有效数字，并注明结果是依据本标准方法获得。