

# X荧光光谱技术在油品硫分析中的应用

黄黑成 尹平

中石化股份有限公司九江分公司质量管理中心 江西九江 332004

**摘 要:**选择校正曲线法定量,在能量色散X荧光光谱仪上建立汽油、柴油和重油中硫分析方法。方法重复性、再现性符合国家标准要求,分析效率高。

**关键词:**X荧光 油品 硫分析

## 前言

由于计算机和核探测技术的突飞猛进,近年来,在油品硫含量分析方面,能量色散X荧光分析技术开辟了新天地<sup>[1]</sup>,将经典的燃灯法(GB/T380)<sup>[2]</sup>和管式炉法(GB/T387)<sup>[3]</sup>分析一个油品中硫含量所需的3h缩减到短短200s,大大提高了分析效率,减轻了劳动强度。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器和试剂

X荧光分析仪:XEPOS,工作站和分析软件(德国SPECTRO公司生产);迈拉膜,样品分析盒(美国CHEMPLEX公司生产)。

汽油标样:139~1390 $\mu\text{g/g}$ 。柴油质量含量标样:0.05~0.74%。重油质量含量标样:0.05~1.00%。(以上三种标样均由石油化工科学研究院生产)。

### 1.2 方法原理

待测样品受到特定能量的X射线照射后,其中特定元素原子的内壳层(K、L或M壳层)电子被激发离开原子,从而引起壳层电子跃迁补缺,电子跃迁过程会发射出该元素的特征X射线荧光。由莫斯莱定律:每一种元素都有其特定波长的特征X射线,通过测定试样中特征X射线的波长,便可以确定试样中存在何种元素,即为X射线荧光定性分析。元素特征X射线的强度与该元素在试样中的原子数量(即含量)成比例<sup>[4]</sup>。因此,通过测量油品中硫元素特征X射线的强度,采用外标方法

进行定性和定量,便可求出硫元素在油品中的百分含量。

### 1.3 油品硫定量校正曲线的制作

用与待测的汽油、柴油、重油基体类似的组分配置多个标样,根据其硫含量和测得的X荧光强度的关系,制作定量校正曲线,见图1~3。已知样品X荧光脉冲强度,再用校正曲线来确定其硫含量。

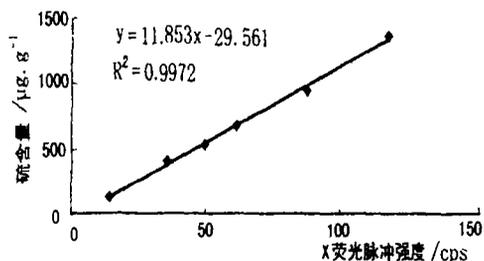


图1 汽油硫定量校正曲线

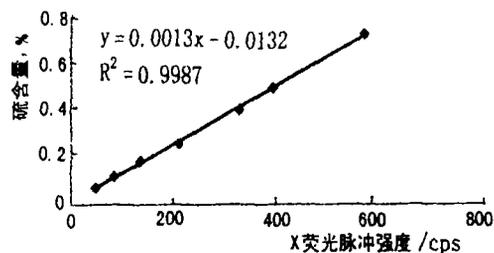


图2 柴油硫定量校正曲线

收稿日期:2003-05-15;修改稿返回日期:2003-11-22。

作者简介:黄黑成,男,1966年生,工程师。1986年毕业于兰州石油学校油品分析专业,1992年毕业于石油大学计算机应用专业,2002年华东理工大学工程硕士毕业,现就职于九江分公司质量管理中心炼油成品分析室,曾在本刊发表过文章。

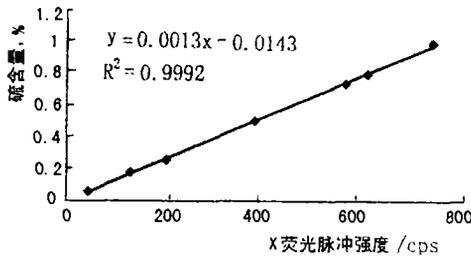


图3 重油硫定量校正曲线

## 2 应用考察讨论

### 2.1 汽油硫分析方法重复性考察

取不同硫含量的汽油样品,每个样品用X荧光法连续测定5次,考察汽油硫分析方法的重复性见表1。

从表1看出,计算极差在0.002%到0.005%之间,远低于国家标准规定的允许偏差,证明汽油硫X荧光分析方法具有良好的重复性。

表1 荧光法汽油硫含量重复性试验数据

项目	分析次数					平均值	荧光法极差	国标允许偏差
	1	2	3	4	5			
90#汽油	0.035	0.033	0.034	0.035	0.034	0.034	0.002	0.02
93#汽油	0.083	0.085	0.086	0.083	0.088	0.085	0.005	0.02
二催精油	0.026	0.025	0.024	0.026	0.025	0.026	0.002	0.02
一催精油	0.040	0.042	0.042	0.041	0.043	0.042	0.003	0.02

### 2.2 柴油硫分析方法重复性考察

取不同硫含量的柴油样品,每个样品用X荧

光法连续测5次,考察柴油硫分析方法的重复性见表2。

表2 荧光法柴油硫含量重复性试验数据

项目	分析次数					平均值	极差	GB/T17040允许偏差
	1	2	3	4	5			
加氢柴油	0.022	0.023	0.024	0.024	0.024	0.023	0.002	0.02
加氢进料	0.459	0.462	0.467	0.463	0.465	0.463	0.008	0.02
0#柴油	0.198	0.200	0.196	0.198	0.200	0.198	0.004	0.02
-10#柴油	0.132	0.134	0.133	0.135	0.132	0.133	0.003	0.02
半成品柴油	0.223	0.220	0.225	0.220	0.219	0.221	0.006	0.02

从表2看出,计算极差在0.002%到0.008%之间,远低于国家标准规定的允许偏差,证明柴油硫X荧光分析方法具有良好的重复性。

### 2.3 重油硫分析方法重复性考察

取不同硫含量的重油样品,每个样品用X荧光法连续测定5次,考察方法的重复性见表3。

表3 荧光法重油硫含量重复性试验数据

样品名称	分析次数					平均值	极差	GB/T17040允许偏差
	1	2	3	4	5			
管混原油	0.90	0.88	0.89	0.89	0.89	0.89	0.02	0.05
西文兰油	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.01	0.03
长庆原油	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.01	0.05
减二线油	0.67	0.65	0.67	0.67	0.65	0.66	0.02	0.03
蜡+渣油	0.70	0.72	0.72	0.72	0.73	0.72	0.03	0.03
减压渣油	0.77	0.75	0.76	0.76	0.76	0.76	0.02	0.03

从表3看出,计算极差在0.01%到0.03%之间,都低于国家标准规定的允许偏差,证明重油硫X荧光分析方法具有良好的重复性。

### 2.4 方法再现性考察

就同一个汽油、柴油和重油样品,九江分公司和石科院再现性分析结果见表4。

表4 X荧光硫分析法再现性分析结果

项 目	本方法结果	石科院结果	结果偏差	硫含量, %
				GB/T17040允许偏差
汽油1 <sup>#</sup>	0.04	0.038	0.002	0.02
汽油2 <sup>#</sup>	0.07	0.069	0.001	0.02
柴油1 <sup>#</sup>	0.10	0.102	0.002	0.02
柴油2 <sup>#</sup>	0.40	0.403	0.003	0.03
重油1 <sup>#</sup>	0.17	0.160	0.010	0.02
重油2 <sup>#</sup>	0.80	0.082	0.002	0.05

从表4可以看出,本方法和石科院分析同一个样品的误差在0.001%到0.01%之间,小于国家标准允许偏差,说明本方法的再现性良好。

和X荧光法(GB/T17040)分析同一个油样中硫含量,考察分析结果的可信度。

### 2.5 方法可信度考察

#### 2.5.1 荧光法与燃灯法对比结果

采用燃灯法(GB/T380)或管硫法(GB/T387)

取不同浓度的汽油、柴油样品,分别用燃灯法和荧光法测定其硫含量,分析结果见表5。

表5 不同方法对比试验数据

名 称	硫含量(燃灯法)			硫含量(荧光法)			不同方法
	1(次)	2(次)	平均值	1(次)	2(次)	平均值	偏 差
	加氢精柴	0.026	0.028	0.027	0.029	0.030	0.030
加氢进料	0.456	0.460	0.458	0.463	0.462	0.463	0.005
0 <sup>#</sup> 柴油	0.221	0.225	0.223	0.226	0.228	0.227	0.002
90 <sup>#</sup> 汽油	0.073	0.071	0.072	0.075	0.076	0.076	0.004
93 <sup>#</sup> 汽油	0.052	0.056	0.054	0.58	0.057	0.058	0.004

从表5看出,燃灯法和荧光法分析同一个样品的硫含量,结果偏差在0.002%到0.005%之间,证明X荧光分析法测定的汽油、柴油硫结果准确可信。

#### 2.5.2 荧光法与管硫法对比结果

取不同浓度的重油样品,分别用管硫法和荧光法测定其硫含量,分析结果见表6。

表6 重油方法对比试验数据

名 称	管硫法结果	X荧光法结果	结果偏差	硫含量, %	
				管硫允许误差	GB/T17040允许误差
管混原油	0.88	0.89	0.01	0.20	0.05
西文兰原油	0.32	0.30	0.02	0.20	0.03
长庆原油	0.10	0.14	0.02	0.20	0.02
减二线油	0.66	0.66	0.0	0.20	0.03
蜡+渣油	0.70	0.72	0.02	0.20	0.03
催化油浆	0.86	0.85	0.01	0.20	0.05
渣油罐样	0.81	0.79	0.02	0.20	0.05
减压渣油	0.75	0.76	0.01	0.20	0.03

从表6可以看出,管硫法和荧光法分析同一个样品的硫含量,偏差在0.01%到0.02%之间,远低于两个方法的允许误差,证明X荧光分析法测定的重油硫结果准确可信。

### 3 结论

采用SPECTRO公司的XEPOS荧光光谱仪建立的汽油、柴油和重油硫分析方法,具有操作方便、速度快、效率高、减轻工人工作量等优点。

X荧光汽油、柴油和重油硫分析方法精密度完全满足国家标准(GB/T17040-1997)要求,分析

结果准确可靠。

X荧光法完全可以取代燃灯法、管硫法分析汽、柴油和重油中的硫含量。分析一个样品的时间从3h减少到200s,大大缓解了人手少、任务重的矛盾。

### 参 考 文 献

- 1 GB/T17040-1997 石油产品硫含量测定法(能量色散X射线荧光光谱法)
- 2 GB/T380-88 石油产品硫含量测定法(燃灯法)
- 3 GB/T387-90 深色石油产品硫含量测定法(管式炉法)
- 4 张小辉. 光谱分析. 成都:成都地质大学出版社,2000.