

中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIF 00XX—20XX

石油产品中硫、氯、硅、磷元素的测定
单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法

Determination of sulfur, chlorine, silicon and phosphorus in petroleum products. Single-wavelength excitation energy dispersion X-ray fluorescence spectrometry

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中国石油和化学工业联合会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

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专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：鸿尼泰检测技术服务有限公司、中国石油浙江销售分公司、北京易兴元石化科技有限公司、中国石油化工科学研究院。

本文件主要起草人：杨丽华、张占宇、杜彪、吴梅。

石油产品中硫、氯、硅、磷元素的测定 单波长激发能量色散 X 射线 荧光光谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了用单波长激发能量色散X射线荧光光谱法测定石油产品中硫、氯、硅、磷元素含量的方法。

本文件适用于硅含量大于0.8mg/kg、硫大于0.2mg/kg、氯大于0.1mg/kg、磷大于0.2mg/kg的样品，超出范围的也可测试，精密度未经验证。

本文件适用于测定汽油、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。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 11140-2008 石油产品硫含量的测定 波长色散X射线荧光光谱仪

GB/T 17040-2019 石油和石油产品中硫含量的测定 能量色散X射线荧光光谱法

GB 17930-2016 车用汽油

GB/T 18612-2011 原油有机氯含量的测定

GB 19147-2016 车用柴油

GB/T 33647-2017 车用汽油中硅含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

SH/T 0020-2006 汽油中磷含量测定方法（分光光度法）

SH/T 0689-2000 轻质烃及发动机燃料和其他油品的总硫含量测定法（紫外荧光法）

SH/T 0706-2001 燃料油中铝和硅含量测定法（电感耦合等离子体发射光谱及原子吸收光谱法）

SH/T 1757-2006 工业芳烃中有机氯的测定 微库仑法

ASTM D5453-2016 采用紫外荧光法测定轻烃，火花点火发动机燃料，柴油发动机燃料和发动机油总硫含量的测定

ASTM D6481-14（2019） 采用能量色散X射线荧光光谱法测定润滑油中磷、硫、钙和锌的标准试验方法

ASTM D7039-15 汽油、柴油、喷气燃料、煤油、生物柴油、生物柴油混合物、乙醇汽油混合燃料中硫含量的测定 单波长色散X射线荧光光谱法

ASTM D7757-17 用单波长色散X射线荧光光谱法测定汽油及相关产品中硅的标准试验方法

3 方法概要

单波长激发-能量色散型 X 荧光光谱分析仪采用 XRF 领域尖端技术全聚焦型双曲面弯晶技术 (Johansson-type DCC) 和 FAST FP (基本参数) (算法将来自光管的 X 射线进行单色化聚焦, 消除光管连续谱线散射背景的干扰, 同时对轻元素 Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl 等产生高效激发。)

由 X 射线源发出的 X 射线经入射光单色器衍射能够激发待测元素 (硫、氯、硅和磷元素) 相应电子层的激发光束; 其照射在试样上, 试样中的待测元素发出该元素的特征 X 射线荧光, 记录 X 射线荧光的计数率及背景的计数率。通过计算最终得到相应元素的含量。

4 试剂和材料

4.1 二苯并噻吩: 纯度大于 99%。

4.2 氯苯: 纯度大于 99%。

4.3 六甲基二硅氧烷: 纯度大于 99%。

4.4 三苯基磷: 纯度大于 99%。

4.5 1000 mg/kg 的标准储备液: 可以购买市售的能够满足使用要求的储备液; 也可按照下述方法进行配制。准确称取 0.5746 g 二苯并噻吩、0.3175 g 氯苯、0.2891 g 六甲基二硅氧烷以及 0.8469 g 三苯基磷至细口瓶中, 用异辛烷/稀释剂稀释至 100 g, 具体浓度以计算结果为准, 混匀。储备液可进一步稀释到不同浓度的标准溶液。

4.6 标准工作溶液: 利用 4.5 的约 1000 mg/kg 的标准储备液采用逐级稀释法, 分别移取适量的标准储备液, 用异辛烷/稀释剂得到四种元素含量约为 500 mg/kg, 100 mg/kg, 50 mg/kg, 20 mg/kg, 10 mg/kg, 5 mg/kg, 2 mg/kg 的标准溶液, 具体浓度以计算结果为准, 混匀。根据实际样品浓度范围, 其他浓度的标准溶液也可以使用。

4.7 异辛烷: 分析纯。

4.8 稀释剂: 购自 CONOSTAN。

4.9 氢气: 纯度大于 99.5%, 用于仪器的光室驱气。

4.10 水: 符合 GB/T 6682 三级水的要求。

5 仪器设备

5.1 高灵敏度 X 射线荧光光谱仪: 利用晶体分光技术的单波长激发-能量色散型 X 荧光光谱分析仪, 全聚焦型双曲面弯晶技术 (Johansson-type DCC) 和 FAST FP (基本参数)。任何能够测量 Si-K α 计数率的单波长激发-能量色散型 X 荧光光谱分析仪均可使用。该仪器应配置相应的操作软件。

5.2 样品杯: 装样品用, 形状要与单波长激发-能量色散型 X 荧光光谱分析仪的要求符合。

5.3 样品膜: 用来盛载并支撑样品杯中的试样, 同时提供一个对 X 射线低吸收的窗口, 允许激发光穿透样品膜照射到样品上, 并且样品发射的特征 X 射线荧光也能穿透样品膜。任何能够耐样品化学反应, 不含四种元素、不吸收 X 射线的薄膜都可以使用。

5.4 气密性注射器: 5 mL。

6 分析步骤

6.1 仪器准备

6.1.1 推荐的仪器操作条件见表1。

表1 单波长激发-能量色散型 X 射线荧光光谱分析仪推荐设定条件

项 目	参 数
管电压	50 KV
管电流	0~1 mA
最大功率	50 W
焦点尺寸	100 μm
灯丝特性	50 kV/1mA If≈1.7A
灯丝电压	≈2.0V
铍窗厚度	100 μm
X 光辐射角	25°
靶材	Cr
冷却方式	强制风冷
扫描时间	200 s

6.2 标准曲线的绘制

6.2.1 在绘制标准曲线之前必须对仪器首先进行校准，确定光谱是否重叠。

6.2.2 在样品杯内加入4.6中制备的与之相一致的标准样品，确保样品液面高度不低于5 mm，然后将样品杯放入仪器的样品仓内，按照仪器设备厂商给出的操作规程和表1的测定条件依次将这些标准样品进行测量，测量激发产生的相应特征射线计数率，同时测量对应的背景辐射计数率，并计算净计数率。

6.2.3 依次完成所有标准样品的测试。

6.2.4 选用合适的拟合方式，对采集到的同一元素标准样品的数据按照操作软件进行回归分析，得出样品中相应元素含量与计数率之间的标准工作曲线。

6.2.5 对于各元素的标准工作曲线，其线性相关系数的应大于0.999；如果线性相关系数过低，说明标准样品配制过程或测定过程存在问题，应重新配制标准样品并重新建立工作曲线。

6.2.6 为了获得满意的测试结果，尽量避免曲线范围过大，但可以分段建立工作曲线。建议2 mg/kg~50 mg/kg及50 mg/kg以上浓度分别建立工作曲线。

6.3 样品的测定

6.3.1 通过摇动或搅拌获得均匀具有代表性的样品，但不能对它进行加热(防止分解)。

6.3.2 在样品杯中加入待测样品，样品深度至少为5 mm或达到样品杯的杯座刻度线，在样品杯放入仪器的样品仓之前，确定样品池窗薄膜上没有褶皱或凸起，薄膜平整，并保证样品中没有气泡。

6.3.3 将样品杯放入 X 射线荧光光谱仪的样品仓中，选择与样品类型相一致的仪器操作条件和标准曲线，按照仪器的操作步骤测定并记录，测定结束，工作软件会自动根据工作曲线给出样品中相应元素的含量。

6.3.4 测定结束后，及时从样品仓取出样品，防止对设备造成损坏。

6.3.5 取第二份试样重复 6.3.2~6.3.4。

7 结果表示

7.1 取两次测定结果的算术平均值作为试样中相应元素的含量，测定元素的结果为质量分数，单位为mg/kg，结果保留小数点后三位。

7.2 如果测定元素的质量分数低于方法检出限，应给出“低于检出限”的说明并给出所测元素的方法检出限值。

7.3 当测定结果大于或等于100 mg/kg时，结果精确到1 mg/kg；当测定结果小于1 mg/kg时，结果精确到0.1 mg/kg。

8 精密度

8.1 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立测试获得的两次独立测试结果的各元素的绝对差值 r （每个值均为两次结果的平均值）不大于算术平均值的5%。

8.2 再现性

在不同实验室，由不同操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的各元素绝对差值 R （每个值均为两次结果的平均值）不大于表2中列出的再现性。

表 2 再现性

元素	再现性，%
硫	算术平均值的 10%
氯、硅、磷	算术平均值的 5%

9 试验报告

测试报告中应明确包括下列内容：

- a) 本文件编号；
- b) 试验样品相关信息；
- c) 试验仪器型号、仪器参数；
- d) 测试结果（见第9章）；
- e) 不同于本文件规定的操作步骤，或测试中出现可能影响测定结果的现象说明；
- f) 试验日期、试验人员以及单位。

《石油产品中硫、氯、硅、磷元素的测定 单 波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法》团体 标准编制说明

鸿尼泰检测技术服务有限公司
二〇一九年十月

《石油产品中硫、氯、硅、磷元素的测定 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法》

团体标准编制说明

1 工作简况

根据中石化联质标(2018)108号文件《关于印发2018年第一批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》的要求,《石油产品中硫、氯、硅、磷元素的测定 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法》标准制订项目列入2018年第一批团体标准制定计划,主要牵头单位为鸿尼泰检测技术服务有限公司,计划2020年6月完成标准制订工作。鸿尼泰检测技术服务有限公司接到任务后,成立了制标工作组,落实了责任人,拟定了工作计划,并按照计划开展标准制定工作。

2 团标背景及概况

近年来,雾霾天气频现,空气污染加重,PM2.5持续超标,严重影响了人民的生活质量和身体健康。调查表明机动车排放是形成雾霾天气的主要因素之一。颁布的车用柴油(VI)和车用汽油(VIA)标准,也规定了与雾霾天气形成相关的磷、硫、氯的含量,硫含量从国(III)要求的150mg/kg降低到国(IV)的50mg/kg和国(V)、国(VI)的10mg/kg,氯含量内控指标要求5mg/kg。硅元素含量过高对发动机的损害严重,内控指标要求5mg/kg。因此,准确测定油品中的硫、氯、硅、磷元素含量尤其重要。硫含量测定通常采用紫外荧光法、库仑法;氯含量的测定通常采用库仑法;通常硅含量的测定采用ICP-OES,测样品需充高纯氩气、氧气;而磷含量的测定需要分光光度计或者X射线荧光光谱仪。然而,这几种方法影响因素多,分析耗时,系统稳定性差,测试和仪器的维护成本较高,且测硫、氯、硅、磷元素分别需要相应仪器,这些都局限了它们在实际生产中的应用。

单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪具有检出限极低、检测速度快、操作简单、实用成本低、可同时检测油品中的硫、氯、硅、磷元素的优点。

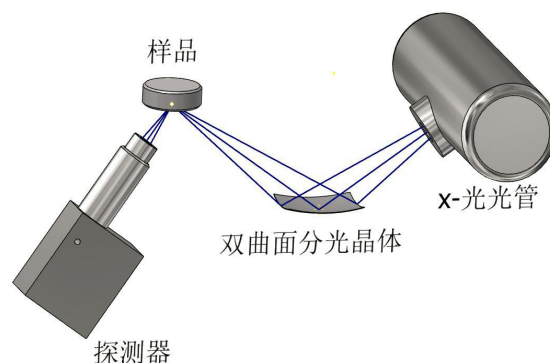
3 标准编制原则和主要内容

本次制订标准在编写格式上主要依据GB/T 1.1-2009,收集到的相关标准有:GB 17930-2016《车用汽油》、GB 19147-2016《车用柴油》、GB/T 17040-2019《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》、GB/T 11140-2008《石油产品硫含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱仪》、SH/T 0253-1992《轻质石油产品中总硫含量测定法(电量法)》、GB/T 0689-2000《轻质烃及发动机燃料和其他油品的总硫含量测定法(紫外荧光法)》、GB/T 34100-2017《轻质烃及发动机燃料和其他油品中总硫含量的测定 紫外荧光法》、SH/T 1757-2006《工业芳烃中有机氯的测定(微库仑法)》、GB/T 18612-2011《原油有机氯含量的测定》、GB/T 33465-2016《电感耦合等离子体发射光谱仪测定汽油中的氯和硅》、GB/T 33647-2017《车用汽油中硅含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》、SH/T 0706-2001《油中铝和硅含量测定法(电感耦合等离子体发射光谱及原子吸收光谱法)》、SH/T 0631-1996(2004)《润滑油和添加剂中钼、钙、磷、硫和锌测定法(X 射线荧光光谱法)》、SH/T 0020-1990《汽油中磷含量测定方法(分光光度法)》、ASTM D7039-15《汽油、柴油、喷气燃料、煤油、生物柴油、生物柴油混合物、乙醇汽油混合燃料中硫含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法》、ASTM D5453-2016《采用紫外荧光法测定轻烃,火花点火发动机燃料,柴油发动机燃料和发动机油总硫含量的测定》、ASTM D4929-19《原油中有机氯含量的测定》、

ASTM D5808-18《工业芳烃中有机氯的测定（微库仑法）》、ASTM D7757-17《用单波长色散 X 射线荧光光谱法测定汽油及相关产品中硅的标准试验方法》、ASTM D5185-18《采用电感耦合等离子体发射光谱法测定使用过和未使用过的润滑油和基础油的标准试验方法》、ASTM D7040-04(2015)《用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 ILSAC GF 4 和类似级别发动机油中低磷的标准试验方法》、ASTM D6481-14(2019)《采用能量色散 X 射线荧光光谱法测定润滑油中磷、硫、钙和锌的标准试验方法》等国内和国际标准，综合各标准的优缺点，结合生产和实际工作需要情况，探索出一个合适的方法标准。

本标准为首次制定，没有现成的标准做参考。本公司与北京安科慧生科技有限公司合作研究该团体标准，同时主要试验也是在其 MERAK-LE 高灵敏度 X 射线荧光光谱仪上进行。仪器由微焦斑 X 射线光管、全聚焦双曲面弯晶、Fast SDD 探测器组成。见图 3.1，微焦斑 Cr 靶 X 射线管发出的连续 X 射线进行单色化，采用的单色器为自主研发的高通量全聚焦双曲面弯晶。单色后为单波长 Cr 的 $K\alpha$ 射线，用于激发样品中特定的元素，得到待测元素的特征荧光 X 射线。由于入射到样品的 X 射线除了选定的波长以外，连续背景很低，所以从样品出射的 X 射线，几乎不存在散射背景，信噪比很高，检出限较低。Fast SDD 探测器具有较高的能量分辨率，能够将特征 X 线能量比较接近的 Si、P、S、Cl 的 $K\alpha$ 线分开。本次制定标准，拟在参考北京安科慧生科技有限公司仪器设计思路的基础上，通过试验，确定用 XRF 测定 Si、P、S、Cl 含量的分析方法。

图 3.1 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪的结构原理



4 主要试验情况

4.1 测试条件的影响

4.1.1 光源靶材和晶体组合方面

通过软件模拟不同光管和晶体组合情况下，对 S、Cl 元素的激发效率，选择模拟结果较好的两种方案，分别设计光路和加工晶体，再用实验验证，选择实际效果最好组合，作为最终方案。

4.1.1.1 光管和晶体组合性能比较

针对不同 X 射线管靶材对轻元素激发效率不同，分别将 Ag 靶和 Cr 靶作为激发源模拟和实际测量硅、磷、硫、氯的检出限。Ag 靶取 $L\alpha$ 射线 2.98keV，根据布拉格衍射公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 选取 $Ge\langle 111 \rangle$ 晶体。Cr 靶取 $K\alpha$ 射线 5.412keV，根据布拉格衍射公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 选取 $Li\langle 200 \rangle$ 晶体。Ag 靶 $L\alpha$ 的激发效率要高于 Cr 靶 $K\alpha$ ，但是同样功率情况下 Cr 靶 $K\alpha$ 射线高于 Ag 靶的 $L\alpha$ 射线强度。

1) 模拟计算结果

用 QT 语言编写了模拟不同靶材 X 射线光管、单色化、不同材质不同厚度的滤波片、不同含量样品的 X 射线谱的软件。用此软件分别模拟单色光 Ag 靶的 $L\alpha$ 射线和 Cr 靶的 $K\alpha$ 激发石油本底中

的硅、磷、硫、氯含量为 10mg/kg。Ag 靶的模拟结果如下图 4.1。Cr 靶的模拟结果如下图 4.2。

图 4.1 Ag 靶 L α 单波长激发 10mg/kg 的硅、磷、硫、氯模拟谱图

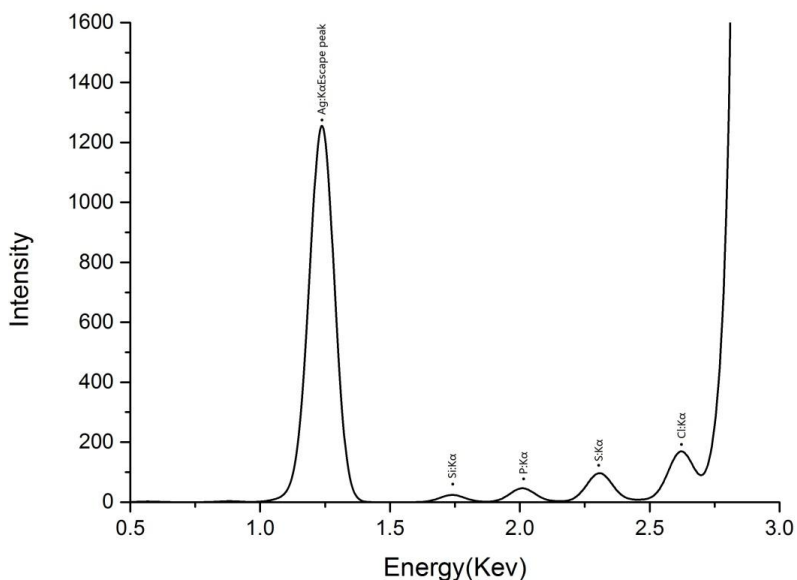
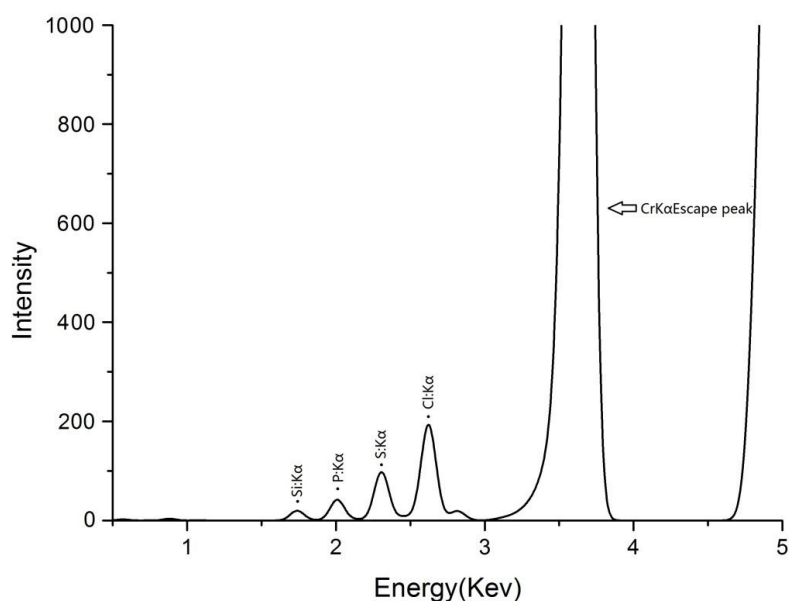


图 4.2 Cr 靶 K α 单波长激发 10mg/kg 的硅、磷、硫、氯模拟谱图



由模拟结果可以看出用 Ag 靶激发效率高,但是 Ag 靶的 L α 线 2.984keV 和 Cl 的 K α 线 2.622keV 用 SDD 探测器有点重合,影响氯的本底。模拟没有考虑探测器本身的拖尾相应,实际测试结果影响更大。用 Cr 的单色 K α 线激发比较理想。根据模拟结果选择 Cr 靶合适。

2) 实际测试结果

搭建两套测试系统: Ag 靶材、全聚焦 Ge<111>晶体、精密机加工件、Fast SDD 探测器、高压电源等; Cr 靶材、全聚焦 LiF<200>晶体、精密机加工件、Fast SDD 探测器、高压电源等; 用 Ag

靶测试混合标液 0mg/kg、5mg/kg、10mg/kg、20mg/kg、50mg/kg 谱图如下图 4.3。用 Cr 靶测试混合标液 0mg/kg、2mg/kg、5mg/kg、10mg/kg、20mg/kg 谱图如下图 4.4。

图 4.3 Ag 靶不同浓度硅、硫、氯谱图

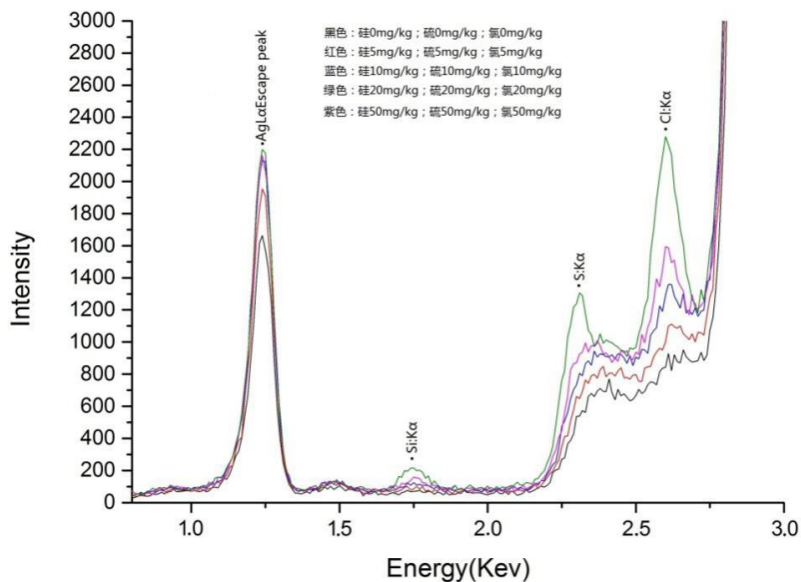
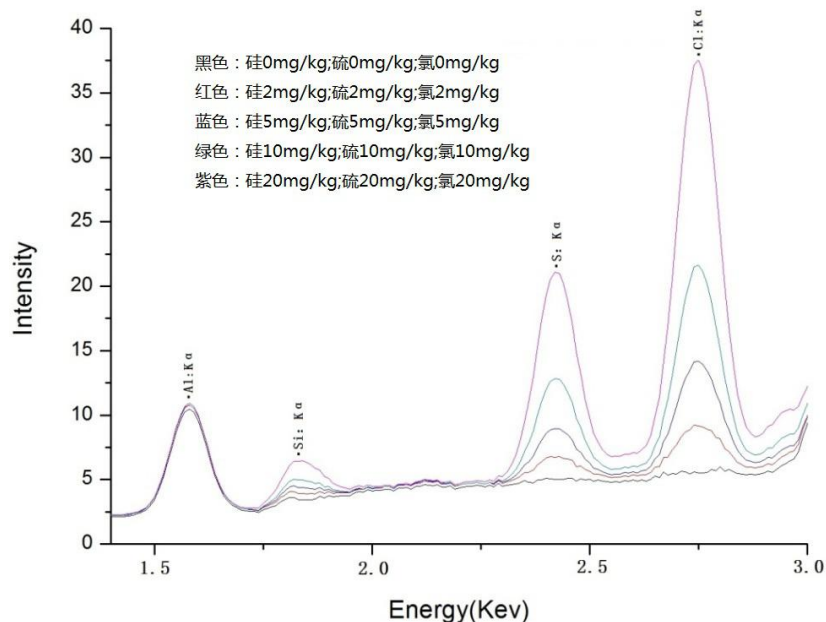


图 4.4 Cr 靶不同浓度硅、硫、氯谱图



结论：根据实际测试不同浓度的谱图可以看出用 Ag 靶氯和硫的本底很高是由于 SDD 探测器自身的拖尾相应的原因。导致硫和氯的检出限高。Cr 靶测试结果 0mg/kg 和 2mg/kg 的混合标液谱图分的很清楚，最后仪器选择 X 射线管 Cr 靶材为激发源。

4.1.2 仪器测试参数

在考察靶材影响并最终确定仪器选择 X 射线管 Cr 靶材的情况下，我们针对其他性能参数如管电压等也进行了考察，并最终确定下表中参数为该状态下合适的测试条件。

表 4.1 X 射线管性能参数

项目	具体要求
管电压	50KV
管电流	0~1mA
最大功率	50W
焦点尺寸	100 μ m
灯丝特性	50kV/1mA If \approx 1.7A
灯丝电压	\approx 2.0V
铍窗厚度	100 μ m
X 光辐射角	25 $^{\circ}$
靶 材	Cr
冷却方式	强制风冷

4.1.3 样品基质元素的影响

试剂：美国 VHG 基体油、异辛烷 GR，要求硅、硫、磷、氯的含量小于 0.2mg/kg，用做标准样品的稀释剂。

石油化工科学研究所的硫含量用标准物质及氯含量标准物质。

美国 VHG 的硅、磷、硫、氯标准物质。分别用基体油和异辛烷稀释硅、硫、氯、磷含量为 1mg/kg、2mg/kg、5mg/kg、10mg/kg、20mg/kg、50mg/kg 标液。

通过试验表明：基质（无论是异辛烷还是基体油）对硅、磷、硫、氯的测定影响不大。

4.2 硫氯硅磷含量测定线性试验

用 VHG 高浓度单元素标准试剂，GR 异辛烷作为稀释剂，配制不同浓度的硅、硫、氯混合溶液。标准样品溶液中相应元素的浓度为横坐标，荧光强度计数率为纵坐标，制作元素标准曲线硅见图 4.5、磷见图 4.6、硫见图 4.7、氯见图 4.8。

图 4.5 硅的工作曲线

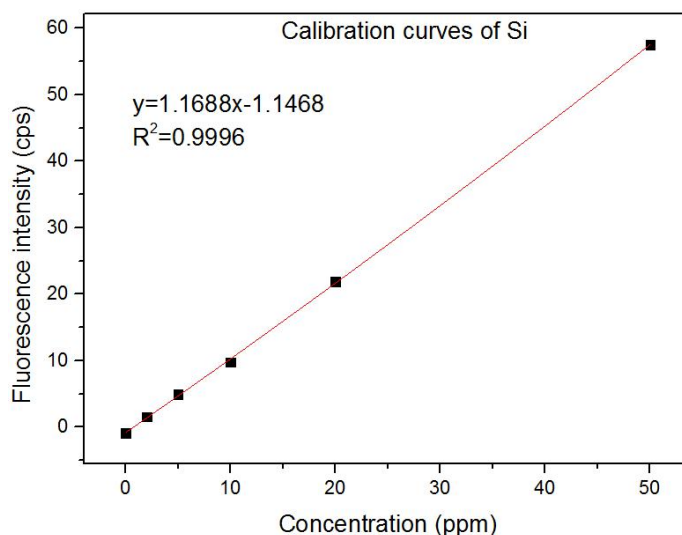


图 4.6 磷的工作曲线

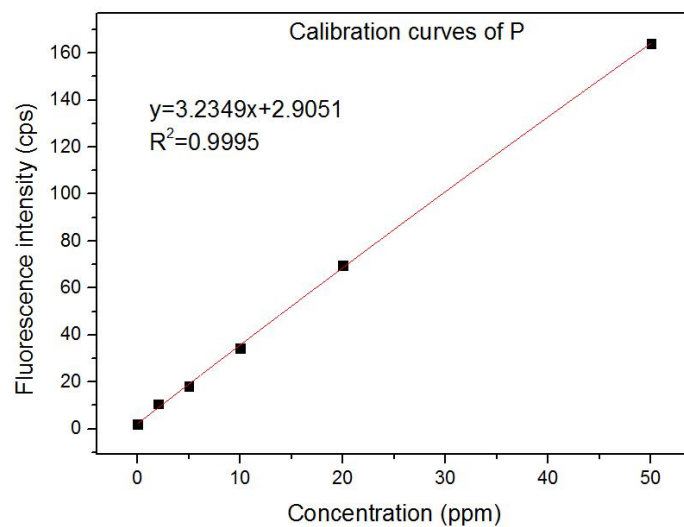


图 4.7 硫的工作曲线

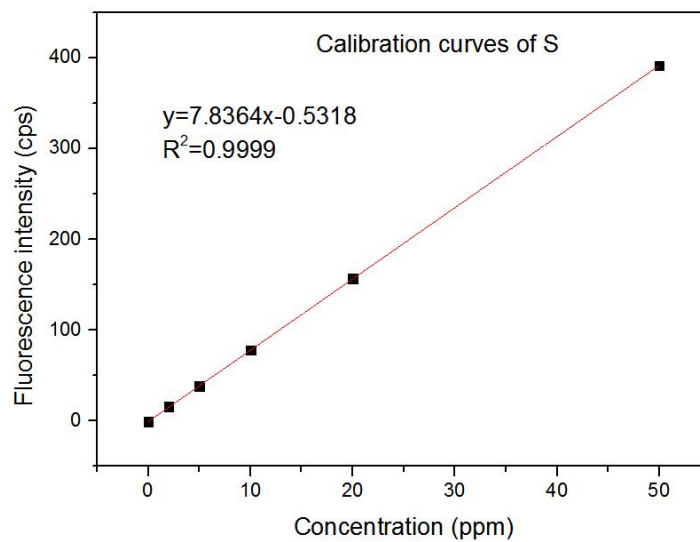


图 4.8 氯的工作曲线

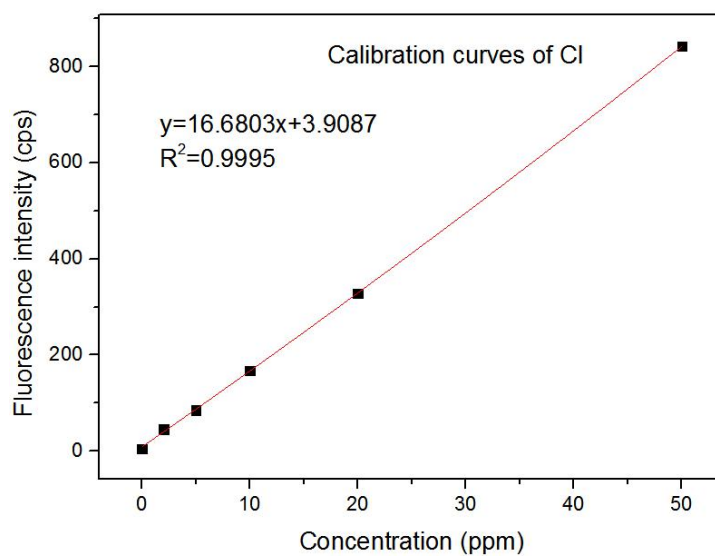


图 4.5~4.8 表明在 0-50mg/kg 范围内线性范围内，三种元素的线性关系非常好，相关系数均大于 0.99。

将硅、硫、氯分别为 0mg/kg、2mg/kg、5mg/kg、10mg/kg、20mg/kg 的标准溶液谱图进行叠加，得到图 4.4。由图中可以看出，不同元素的峰能够清晰地分离开，同样浓度的元素，硅的峰强度明显要低于硫和氯，这是由于硅比硫的 $K\alpha X$ 射线荧光产额比硫的要少，其能量为 1.74KeV，X 射线穿透率也低，导致硅的灵敏度较低，因此其检出限也稍高。

4.3 仪器重复性数据

测试各元素不同浓度的标准溶液，每个浓度点测 11 遍，计算 RSD 值。图 4.9~4.11 为硅、硫、氯三种元素不同浓度的重复性测试数据。

图 4.9 硅含量重复性测试数据

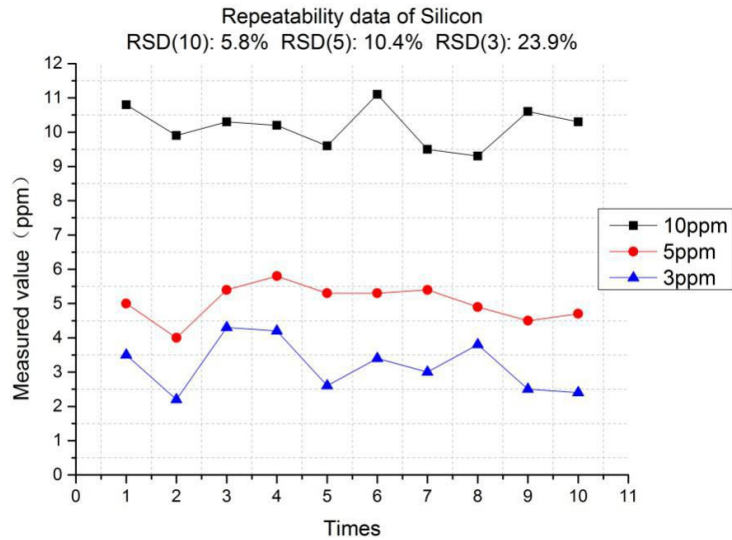


图 4.10 硫含量重复性测试数据

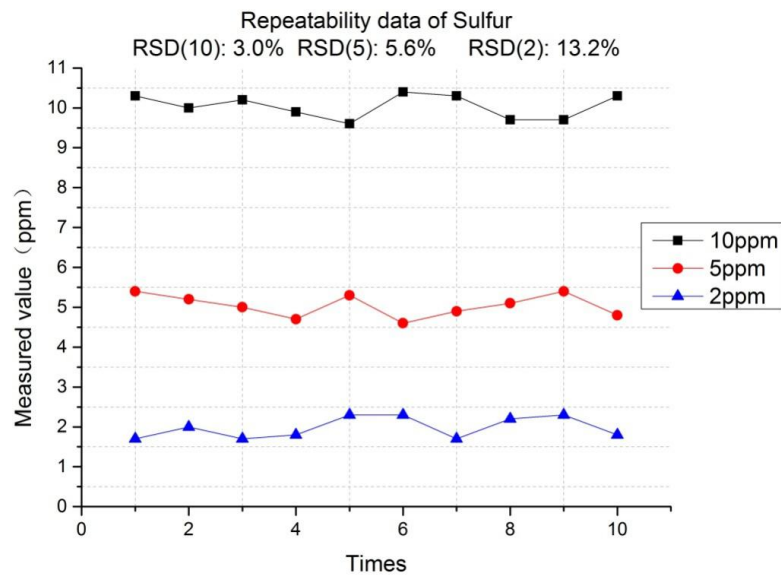
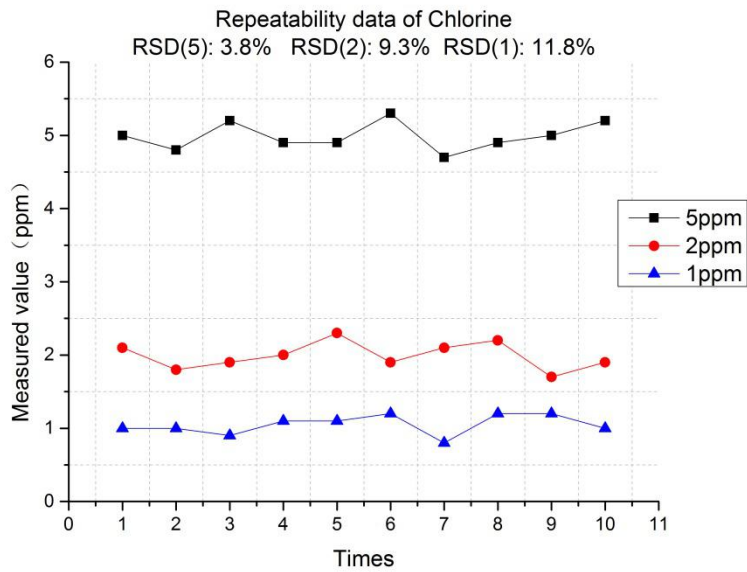


图 4.11 氯含量重复性测试数据



三种元素的重复性结果满足标准 ASTM D7039、ASTM D7536、ASTM D7757 规定的允许误差。

4.4 方法测量检出限

硅、硫、氯的测量检出限按照公式为：

$$LLD = \frac{3}{s} \sqrt{\frac{Rb}{t}}$$

式中 s 为测量元素的灵敏度，Rb 为背景强度，t 为测试时间单位（S），S 为元素的灵敏度可有上图 4.5~4.8 给出。Si 元素 Rb=62；t=300；S=1.17。S 元素 Rb=81；t=300；S=7.84。Cl 元素 Rb=148；t=300；S=22.23 经计算 Si、S、Cl 的检出限分别为：0.8mg/kg、0.18mg/kg、0.1mg/kg。

4.5 与石化工业方法测试结果的比较

我们分别选取三个柴油样品和汽油样品，用单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法，并且与石化工业方法作了比较。（因为我们通过大量试验：测试的实际汽油、柴油等成品油中均未检出磷元素，故在这里就不作磷测定的比较。）

4.5.1 对硫含量的测定

对三个柴油样品和三个汽油样品，我们分别用单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法和紫外荧光硫进行了测试。测试结果见下表 4.2。

所用仪器为北京安科慧生科技有限公司的 MERAK-LE 高灵敏度 X 射线荧光光谱仪和江苏新高科分析仪器有限公司的 ZDS-3000A 全自动紫外荧光硫测定仪，所用标准样品分别由北京安科慧生科技有限公司和石油化工科学研究院提供。（为了统计方便，我们将单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法称为方法一，紫外荧光硫称为方法二。每个样品每种方法平行测定七次。）

表 4.2 硫含量测定比较

方法	柴油样品中硫含量/ppm						汽油样品硫含量/ppm					
	样品一		样品二		样品三		样品一		样品二		样品三	
	一	二	一	二	一	二	一	二	一	二	一	二
1	1.81	1.99	4.39	4.79	4.82	5.28	2.92	3.37	4.24	4.42	6.20	6.35
2	1.81	1.97	4.62	4.70	4.88	5.24	3.13	3.45	4.29	4.77	6.09	6.63
3	1.82	1.95	4.56	4.94	4.62	5.52	3.23	3.23	4.33	4.62	6.38	6.68
4	1.92	1.87	4.62	4.77	4.90	5.17	3.12	3.51	4.32	4.37	6.26	6.49
5	1.91	2.01	4.60	4.86	4.79	5.34	3.17	3.33	4.24	4.52	6.31	6.42
6	1.87	2.02	4.75	4.89	4.79	5.50	2.93	3.33	4.42	4.66	6.48	6.57
7	1.89	1.95	4.39	4.84	4.62	5.49	3.10	3.43	4.69	4.56	6.18	6.28
平均值	1.86	1.97	4.56	4.83	4.77	5.36	3.09	3.38	4.36	4.56	6.27	6.49
标准偏差	0.05	0.05	0.13	0.08	0.11	0.14	0.12	0.09	0.16	0.14	0.13	0.15
RSD, %	2.69	1.86	2.85	1.66	2.31	2.61	3.88	2.66	3.67	3.07	2.07	2.31

由上表可以看出，该方法的精密度较高，按照 RSD 计算值看，最大值为 3.67%，完全满足分析要求。考虑到不同人员之间的水平不同，规定本标准的最大允许差为算术平均值的 4%。

4.5.2 对氯含量的测定

对三个柴油样品和三个汽油样品，我们分别用单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法和微库仑法进行了测试。测试结果见下表 4.3。

所用仪器为北京安科慧生科技有限公司的 MERAK-LE 高灵敏度 X 射线荧光光谱仪和江苏新高科分析仪器有限公司的 ZWK-2001A 微机硫氯分析仪，所用标准样品分别由北京安科慧生科技有限公司和石油化工科学研究院提供。（为了统计方便，我们将单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法称为方法一，微库仑法称为方法二。每个样品每种方法平行测定七次。）

表 4.3 氯含量测定比较

方法	柴油样品中氯含量/ppm						汽油样品氯含量/ppm					
	样品一		样品二		样品三		样品一		样品二		样品三	
	一	二	一	二	一	二	一	二	一	二	一	二
1	2.06	2.18	4.62	4.81	6.80	7.01	1.85	1.95	3.34	4.42	5.69	5.74
2	2.10	2.16	4.66	4.83	6.64	6.91	1.76	1.91	3.56	4.77	5.49	5.69
3	2.09	2.16	4.58	4.79	6.51	6.90	1.75	1.95	3.45	4.62	5.44	5.81
4	2.24	2.25	4.59	4.70	6.70	6.88	1.70	1.82	3.42	4.37	5.51	5.79
5	2.11	2.19	4.49	4.69	6.44	6.75	1.65	1.88	3.51	4.52	5.57	5.69
6	2.11	2.21	4.51	4.85	6.51	6.81	1.82	1.75	3.39	4.66	5.54	5.70
7	2.14	2.29	4.49	4.95	6.59	6.79	1.80	1.92	3.29	4.56	5.39	5.90
平均值	2.12	2.21	4.56	4.80	6.60	6.86	1.76	1.88	3.42	4.56	5.52	5.76
标准偏差	0.06	0.05	0.07	0.09	0.12	0.09	0.07	0.07	0.09	0.14	0.10	0.08
RSD, %	2.83	2.26	1.54	1.88	1.82	1.31	3.98	3.72	2.63	3.07	1.81	1.39

由上表可以看出，该方法的精密度较高，按照 RSD 计算值看，最大值为 3.987%，完全满足分析要求。考虑到不同人员之间的水平不同，规定本标准的最大允许差为算术平均值的 4%。

4.5.3 对硅含量的测定

对三个柴油样品和三个汽油样品，我们分别用单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法和 ICP-OES 法进行了测试。测试结果见下表 4.3

所用仪器为北京安科慧生科技有限公司的高灵敏度 X 射线荧光光谱仪和德国斯派克分析仪器公司的 SPECTROBLUE 电感耦合等离子体光谱仪，所用标准样品分别由北京安科慧生科技有限公司和德国斯派克分析仪器公司提供。（为了统计方便，我们将单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法称为方法一，ICP-OES 法称为方法二。每个样品每种方法平行测定七次。）

表 4.4 硅含量测定比较

方法	柴油样品中硅含量/ppm						汽油样品硅含量/ppm					
	样品一		样品二		样品三		样品一		样品二		样品三	
	一	二	一	二	一	二	一	二	一	二	一	二
1	3.32	3.26	4.52	4.33	7.33	7.06	2.29	2.11	4.52	4.22	5.93	5.77
2	3.39	3.31	4.44	4.40	7.48	7.19	2.30	2.01	4.58	4.29	5.86	5.90
3	3.40	3.19	4.59	4.36	7.59	7.15	2.50	2.13	4.49	4.33	5.74	5.82
4	3.35	3.31	4.39	4.50	7.56	7.09	2.44	2.18	4.41	4.29	5.88	5.71
5	3.49	3.28	4.55	4.29	7.36	7.13	2.31	1.99	4.50	4.20	5.96	5.69
6	3.40	3.29	4.60	4.25	7.55	7.24	2.50	2.03	4.60	4.39	5.89	5.69
7	3.37	3.34	4.43	4.33	7.39	7.29	2.43	1.99	4.33	4.26	6.03	5.49
平均值	3.39	3.28	4.50	4.35	7.47	7.16	2.40	2.06	4.49	4.28	5.90	5.72
标准偏差	0.05	0.05	0.08	0.08	0.11	0.08	0.09	0.08	0.09	0.06	0.09	0.13
RSD, %	1.47	1.52	1.78	1.84	1.47	1.12	3.75	3.88	2.00	1.40	1.53	2.27

由上表可以看出，该方法的精密度较高，按照 RSD 计算值看，最大值为 3.88%，完全满足分析要求。考虑到不同人员之间的水平不同，规定本标准的最大允许差为算术平均值的 4%。

结论：通过上述测试数据的比较，我们发现采用单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法测试石油产品中硫氯硅等元素，与我们石化工业方法能够很好对应，重复性好，该方法可靠，准确性可以满足生产和实际需要。

4.6 再现性试验

取同一样品经鸿尼泰检测技术服务有限公司、中国石油浙江销售公司、中国石油化工研究院、中石油潍坊油库、中石化周村油库、北京中化、华联化工和海跃化工等单位测试，数据见表 4.5~4.7。

表 4.5 再现性数据（硫含量/ppm）

序号	鸿尼泰	中石油浙江公司	石油化工研究院	中石油潍坊油库	中石化周村油库	北京中化	华联化工	海跃化工
1	1.46	1.36	1.11	1.56	1.68	1.30	1.20	1.50
2	1.42	1.44	1.19	1.49	1.72	1.33	1.44	1.26
3	1.41	1.32	1.09	1.39	1.56	1.41	1.29	1.44
4	1.43	1.49	1.06	1.42	1.53	1.40	1.34	1.23
5	1.47	1.33	1.06	1.38	1.56	1.39	1.33	1.52
6	1.33	1.40	1.18	1.44	1.52	1.55	1.26	1.43
7	1.43	1.36	1.08	1.52	1.67	1.29	1.55	1.36
平均值	1.42	1.39	1.11	1.46	1.61	1.38	1.34	1.39
标准偏差	0.05	0.06	0.05	0.07	0.08	0.09	0.12	0.11
RSD, %	3.52	4.32	4.50	4.79	4.97	6.52	8.96	7.91

由上表可以看出，该方法的精密度较高，按照 RSD 计算值看，最大值为 8.96%，完全满足分析要求。考虑到不同人员之间的水平不同，规定本标准的最大允许差为算术平均值的 10%。

表 4.6 再现性数据（氯含量/ppm）

序号	鸿尼泰	中石油浙江公司	石油化工研究院	中石油潍坊油库	中石化周村油库	北京中化	华联化工	海跃化工
1	5.26	5.23	5.33	5.03	5.89	6.03	5.87	5.39
2	5.16	5.33	5.69	5.12	5.79	5.87	5.69	5.34
3	5.43	5.09	5.67	5.33	6.01	5.94	5.34	5.25
4	5.62	5.22	5.89	5.29	5.39	5.39	5.49	5.19
5	5.69	5.37	5.38	5.37	5.36	5.47	5.38	5.49
6	5.49	5.43	5.62	5.49	5.97	5.59	5.75	5.33
7	5.54	5.29	5.83	5.73	5.49	5.37	5.64	5.17
平均值	5.46	5.28	5.63	5.34	5.70	5.67	5.59	5.31
标准偏差	0.19	0.11	0.21	0.23	0.28	0.28	0.20	0.11
RSD, %	3.48	2.08	3.73	4.31	4.91	4.94	3.58	2.07

由上表可以看出，该方法的精密度较高，按照 RSD 计算值看，最大值为 4.94%，完全满足分析要求。考虑到不同人员之间的水平不同，规定本标准的最大允许差为算术平均值的 5%。

表 4.7 再现性数据（硅含量/ppm）

序号	鸿尼泰	中石油浙江公司	石油化工研究院	中石油潍坊油库	中石化周村油库	北京中化	华联化工	海跃化工
1	3.69	3.56	3.66	3.49	3.49	3.67	3.59	3.66
2	3.56	3.49	3.59	3.59	3.66	3.70	3.66	3.59
3	3.61	3.58	3.71	3.44	3.54	3.65	3.52	3.66
4	3.70	3.61	3.79	3.39	3.49	3.72	3.49	3.44
5	3.66	3.44	3.68	3.46	3.55	3.66	3.55	3.66
6	3.56	3.51	3.74	3.52	3.60	3.51	3.66	3.59
7	3.70	3.49	3.78	3.50	3.39	3.77	3.44	3.39
平均值	3.64	3.53	3.71	3.48	3.53	3.67	3.56	3.57
标准偏差	0.06	0.06	0.07	0.06	0.09	0.08	0.08	0.11
RSD, %	1.65	1.70	1.89	1.72	2.55	2.18	2.25	3.08

由上表可以看出，该方法的精密度较高，按照 RSD 计算值看，最大值为 4.94%，完全满足分析要求。考虑到不同人员之间的水平不同，规定本标准的最大允许差为算术平均值的 5%。

结论：从表 4.5~4.7 数据可以看出，硫、氯、硅数据的重现性较好。该方法可靠。

5、涉及专利情况

本标准为自主研发的方法，未涉及到专利内容。

6、标准水平评价

本标准在制定过程中未收集到国际相关标准，国内标准中也只收集到硫、氯、硅、磷四种元素中一种或两种元素的方法，未收集到能同时分析三种或四种元素的分析方法，本标准为国内首创，填补了国内国际方法空白。各验证试验表明该试验方法准确可靠。

7、贯彻标准的要求和措施建议

本标准由中石化联合会负责解释、组织宣贯。