ICS 75. 160. 20
E 31

SH

中华人民共和国石油化工行业标准

NB/SH/T 0993—2019

汽油及相关产品中硅含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法

Standard test method for silicon in gasoline and related products by monochromatic wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry

2019-06-04 发布　　2019-10-01 实施

国家能源局 发布

前　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D7757-17《汽油及相关产品中硅含量的测定单波长色散 X 射线荧光光谱法》。

本标准与 ASTM D7757-17 的主要技术性差异如下：

——为使用方便，将部分引用标准修改为我国相应的国家标准或行业标准；

——为适应我国国情，对第 1 章范围中样品种类作适当修改，增加“小于 3mg/kg 的样品也可以测量，但本标准未考察其测定结果的精密度”；

——在第 6 章中增加 6.2 条分析天平；

——在第 7 章中增加 7.10 条有关 500mg/kg 硅标准储备溶液的制备步骤；依据 ASTM D7757-17 中 5.3.2 内容，增加 7.11 条“稀释剂”；

——在第 7 章中增加 7.12 条有关硅标准工作溶液的制备步骤；

——依据 ASTM D7757-17 中 9.3 条、9.4 条和 10.2 条内容，重新编写 8.3 条和 8.4 条。

本标准由中国石油化工集团有限公司提出。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会（SAC/TC280/SC1）归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院。

本标准参加起草单位：广州能源检测研究院。

本标准主要起草人：赵荣林、凌凤香、秦平、张萍、孙振国、葛琳、马涛、关雎。

本标准为首次发布。

汽油及相关产品中硅含量的测定　单波长色散X射线荧光光谱法

警告：使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准的使用可能涉及某些有危险的材料、设备和操作，本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1　范围

本标准规定了用单波长色散X射线荧光光谱法（MWDXRF）测定汽油及相关产品中硅含量的试验方法。

本标准适用于测定石脑油、车用汽油及车用汽油调和组分、车用乙醇汽油（E10）及车用乙醇汽油调和组分油、乙醇和车用乙醇汽油E85，以及甲苯等产品中的硅含量。本标准测定硅质量分数的范围为3 mg/kg~100 mg/kg。用合适的溶剂稀释后，硅含量超过100 mg/kg的样品也可以用本标准测定，但本标准未考察稀释后样品中硅含量测定的精密度和偏差。硅含量小于3 mg/kg的样品也可以测量，但本标准并未考察其测定结果的精密度。

注1：具有高挥发性的样品如高蒸气压汽油或较轻的烃类化合物，由于分析过程中轻组分的挥发，有可能造成结果精密度达不到标准的要求。

注2：芳香族化合物如甲苯属于芳香烃及相关化合物范畴。然而，甲苯可能是汽油中硅污染来源之一（见4.4），所以将甲苯纳入此标准范围。

如果试样的基体与所用标准样品的基体相符，或者将附录A的基体校正应用在分析结果上，则添加了乙醇及其它氧化物的汽油样品同样适用于本标准。基体相符和基体校正的条件见第5章。

本标准前提是样品基体与标样基体良好匹配，或者基体差异在12.5条所述范围之内。基体差异可能是由样品与标样的C/H值差异或存在其他干扰元素造成的。注意事项及推荐方法见第5章。

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　石油液体手工取样法

GB 18350　变性燃料乙醇

GB 18351　车用乙醇汽油（E10）

GB/T 27867　石油液体管线自动取样法

GB 35793　车用乙醇汽油E85

NB/SH/T 0843　石化行业分析测试系统的评价统计技术法

ASTM D 7343　石油产品和润滑剂元素分析用X射线荧光光谱测定法的优化、试样处理、校准与确认的规程（Standard Practice for Optimization, Sample Handling, Calibration, and Validation of X-ray Fluorescence Spectrometry Methods for Elemental Analysis of Petroleum Products and Lubricants）

3　方法概要

如图1所示，由X射线源发出的X射线经入射光单色器形成一束能够激发硅元素K层电子的单色

激发光束；该光束照射到试样上，试样中的硅元素发出波长为 0.713 nm 的 Kα 特征 X 射线荧光；此波长的 X 射线荧光由一固定的单色器收集并聚焦到检测器上，即可得到试样的 X 射线荧光强度（计数/s）。用校准曲线所拟合的校准方程将试样 X 射线荧光强度转换成被测试样中硅的含量（mg/kg）。

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 射线光谱仪的操作应符合仪器生产厂家的安全准则和国家及地方的安全规定。

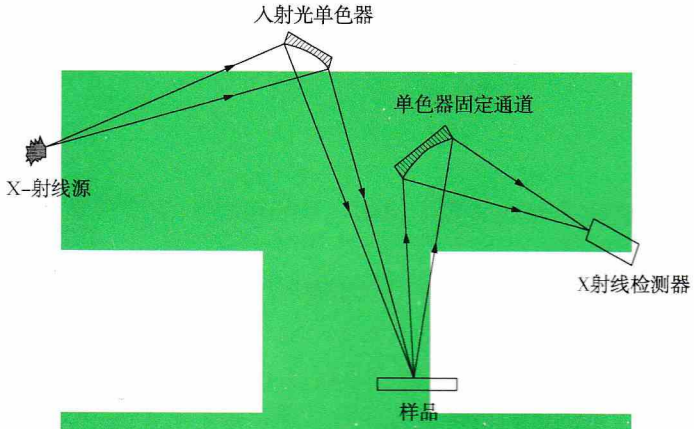

图 1　MWDXRF 分析仪示意图

4　方法应用

4.1　本方法是一种快速而准确的硅含量测定方法，适用于测定石脑油、车用汽油及车用汽油调和组分、车用乙醇汽油（E10）及车用乙醇汽油调和组分油、乙醇和车用乙醇汽油 E85，以及甲苯等产品中的硅含量。样品准备和分析操作步骤简单，每个样品测量时间为 5min～10min。

4.2　与传统的波长色散 X 射线荧光分析技术相比，单色 X 射线激发方式降低了背景，简化了基体校正过程，提高了硅含量测量的灵敏度。

4.3　在焦化加工过程中添加硅油消泡剂可减少泡沫。而焦化汽油中残留的硅会对下游石脑油的催化过程产生不利影响。本标准为石脑油中硅含量提供了一种检测手段。

4.4　汽油、乙醇汽油、变性燃料乙醇和高乙醇含量汽油中含有污染物硅，会引起汽车部件（如火花塞、尾气氧传感器、催化转化器等）堵塞，导致维修或者更换部件。硅污染物可经多种途径引入成品汽油与高乙醇含量汽油中。如向汽油中添加甲苯等含溶解态硅化合物的废烃溶剂，含硅消泡剂的乙醇，这都会导致硅残留在油品中。本标准可测定汽油、乙醇汽油及乙醇调和燃料中的硅含量。

4.5　本标准中涉及的易挥发形态的硅化合物是指比标准溶液中含有的硅化合物挥发性强的硅化合物。由于分析过程中易挥发物质选择性损失，分析数据不能达到方法指定的精密度。

5　干扰因素

5.1　待测样品与标准样品元素组成不同会导致硅含量测定结果的偏差。对于在本标准范围内的样品，引起偏差的主要因素是待测样品与标准样品的基体中碳、氢、氧元素含量的差异。基体校正系数（C）可用来校正此偏差，计算方法见附录 A。对于一般的测试，当基体校正系数 C 值在 0.95～1.05 之间时，待测样品与标准样品的基体可以认为是相符的，此时不需进行基体校正。当 C 值不在 0.95～1.05 之间时则需进行基体校正。对于大多数测试，选择合适的标准样品可避免基体校正。例如，图 2 及附录 A.1 的计算结果显示，当用碳质量分数为 87.5%、氢质量分数为 12.5%的标样测定 C/H 比值在 5.0～11.0

内的无氧样品时，其对应的 C 值在 0.95~1.05 之间，此时不需进行基体校正。

5.2 含有大量乙醇的燃料，如车用乙醇汽油（E10）（GB 18351）、变性燃料乙醇（GB 18350）、车用乙醇汽油 E85（GB 35793），其氧含量高，会导致硅 Kα 辐射被大量吸收，从而使测量的硅含量偏低。对于此类燃料，可在计算结果中使用校正系数校正（见表 1 和表 2），或者使用与待测样品基体吻合良好的校正标样。对于含氧的汽油样品，当测试样品与校正标样有相同的 C/H 比时，最高允许氧质量分数为 3.1%。

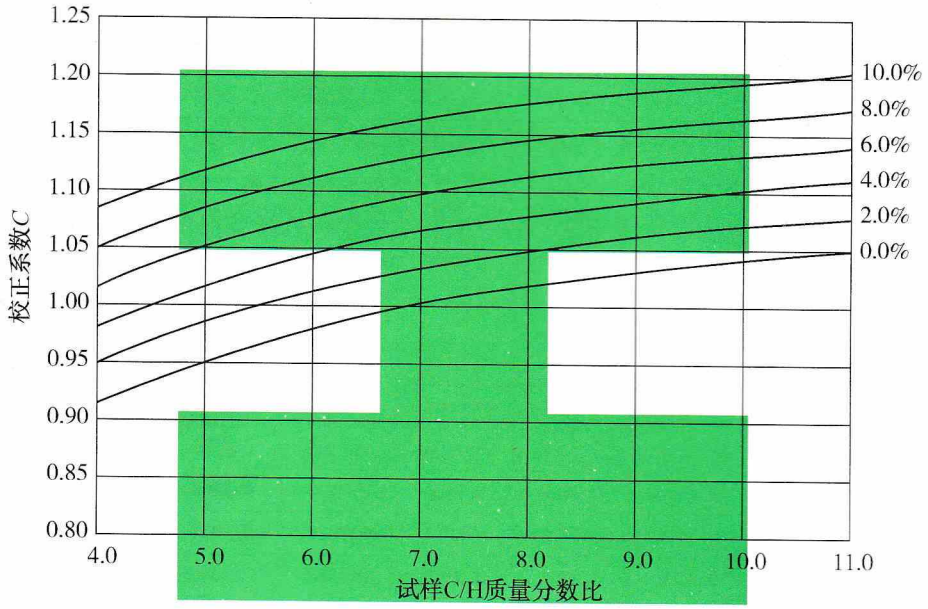

图 2 在不同氧含量时基体校正系数与 C/H 比的关系曲线（使用 Cr Kα 辐射激发光谱）

5.3 对于氧化物含量高的样品，车用乙醇汽油（E10）（GB 18351）、变性燃料乙醇（GB 18350）、车用乙醇汽油 E85（GB 35793），可使用乙醇基体标准样品按 5.1 条所述校正系数对结果进行校正。若使用异辛烷校准曲线或乙醇校准曲线，则用表 1 和表 2 中的校正系数对乙醇汽油和变性燃料乙醇样品测量结果进行校正。

注：测定高含氧化合物的样品建议使用乙醇基体校准标准曲线。

5.4 为了减少测定结果的偏差，应使用与待测样品具有相同或相似元素组成的无硅的基体材料配制标准样品。

5.4.1 当样品稀释时，所用溶剂组成要与用来配制标准样品所用基体物质的元素组成相同或相似。

5.4.2 2,2,4-三甲基戊烷（异辛烷）和甲苯混合可得到类似汽油组成的基体物质，混合比例要与待测样品具有相似的芳烃含量。

表 1 用异辛烷校准曲线测定乙醇汽油和变性燃料乙醇样品的校正系数

乙醇质量分数	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	9%
0%	1.0000	1.0056	1.0112	1.0169	1.0225	1.0281	1.0337	1.0394	1.0450	1.0506
10%	1.0562	1.0619	1.0675	1.0731	1.0787	1.0844	1.0900	1.0956	1.1012	1.1069
20%	1.1125	1.1181	1.1237	1.1294	1.1350	1.1406	1.1462	1.1519	1.1575	1.1631
30%	1.1687	1.1744	1.1800	1.1856	1.1912	1.1969	1.2025	1.2081	1.2137	1.2194
40%	1.2250	1.2306	1.2362	1.2419	1.2475	1.2531	1.2587	1.2644	1.2700	1.2756

表 1（续）

乙醇质量分数	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	9%
50%	1.2812	1.2868	1.2925	1.2981	1.3037	1.3093	1.3150	1.3206	1.3262	1.3318
60%	1.3375	1.3431	1.3487	1.3543	1.3600	1.3656	1.3712	1.3768	1.3825	1.3881
70%	1.3937	1.3993	1.4050	1.4106	1.4162	1.4218	1.4275	1.4331	1.4387	1.4443
80%	1.4500	1.4556	1.4612	1.4668	1.4725	1.4781	1.4837	1.4893	1.4950	1.5006
90%	1.5062	1.5118	1.5175	1.5231	1.5287	1.5343	1.5400	1.5456	1.5512	1.5568

注：查表方法：根据样品的已知乙醇含量（例如：乙醇的质量分数 15%）查看第一列和第一行的加和（例如：15=10+5），两个值的交点即是校正系数（例如：1.0844）。按照 12.5 条运用校正系数。见 7.6 条和 10.1 条。

表 2　用乙醇校准曲线测定乙醇汽油和变性燃料乙醇样品的校正系数

乙醇/质量分数	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	9%
0%	0.6400	0.6436	0.6472	0.6508	0.6544	0.6580	0.6616	0.6652	0.6688	0.6724
10%	0.6760	0.6796	0.6832	0.6868	0.6904	0.6940	0.6976	0.7012	0.7048	0.7084
20%	0.7120	0.7156	0.7192	0.7228	0.7264	0.7300	0.7336	0.7372	0.7408	0.7444
30%	0.7480	0.7516	0.7552	0.7588	0.7624	0.7600	0.7696	0.7732	0.7768	0.7804
40%	0.7840	0.7876	0.7912	0.7948	0.7984	0.8020	0.8056	0.8092	0.8128	0.8164
50%	0.8200	0.8236	0.8272	0.8308	0.8344	0.8380	0.8416	0.8452	0.8488	0.8524
60%	0.8560	0.8596	0.8632	0.8668	0.8704	0.8740	0.8776	0.8812	0.8848	0.8884
70%	0.8920	0.8956	0.8992	0.9028	0.9064	0.9100	0.9136	0.9172	0.9208	0.9244
80%	0.9280	0.9316	0.9352	0.9388	0.9424	0.9460	0.9496	0.9532	0.9568	0.9604
90%	0.9640	0.9676	0.9712	0.9748	0.9784	0.9820	0.9856	0.9892	0.9928	0.9964

注：查表方法：根据样品的已知乙醇含量（例如：乙醇的质量分数 85%）查看第一列和第一行的加和（例如：85=80+5），两个值的交点即是校正系数（例如：0.9460）。按照 12.5 条运用校正系数。见 7.8 条和 10.1 条。

6　仪器

6.1　单波长色散 X 射线荧光光谱仪（MWDXRF）：配置 0.713 nm X 射线检测器。任何符合下列条件并且测定结果能够达到第 15 章所述的精密度要求的此类仪器均可使用。

6.1.1　X 射线源：可产生能激发硅元素的 X 射线。推荐使用功率大于 20 W，能产生 Rh Lα、Pd Lα、Ag Lα、Ti Kα 、Sc Kα 和 Cr Kα 辐射的 X 射线管。

6.1.2　X 射线单色器：能聚焦且能选择一个单一波长的特征 X 射线作为激发源。

6.1.3　光路：真空或通氦气，使激发光和 X 射线荧光在光路中被吸收最少。

6.1.4　固定通道单色仪：波散硅元素 Kα X 射线。

6.1.5　检测器：能有效检测硅 Kα X 射线。

6.1.6　单通道分析器：能量分析器，只检测硅辐射。

6.1.7　样品杯：装样品用，其形状与大小要与 MWDXRF 光谱仪的要求相符。建议使用一次性样品杯。

6.1.8　样品膜：用于盛载并支撑样品杯中的试样，同时提供一个对 X 射线较低吸收的窗口，允许激发光穿透样品膜照射到试样，并且试样发射的特征 X 射线荧光也能穿透样品膜。任何能够耐试样化学腐蚀、不含硅、不吸收 X 射线的薄膜都可以使用。

6.2 分析天平：感量 0.1 mg。

7 试剂和材料

7.1 试剂的纯度：如无特殊说明，试验过程中所使用的试剂均为分析纯及以上试剂，在不降低测量结果精确度的前提下，可以使用其他纯度的试剂。

7.2 校准检查样品：用于验证校准曲线的准确性。校准检查样品的硅含量是已知的，并且在建立校准曲线时未使用过。与用来建立校准曲线的标准样品同批的标准样品也可以用作校准检查样品。

7.3 八甲基环四硅氧烷（D4）：纯度不低于 98%。分子式：$C_8H_{24}O_4Si_4$，相对分子质量：296.62，硅质量分数为 37.88%。适用于配制硅的标准样品。用其已知硅浓度和纯度可计算出标准样品中精确的硅含量。

7.4 漂移监测样品（选项）：用来测定和校正仪器随时间的漂移（见 10.4，11.1 和 12.1）。各种状态稳定的含硅物质都适用于做漂移监测样品，例如，液体样品、固体样品、粉末压片、金属合金和熔融玻璃片。在合适的计数时间下，检测样品所显示的计数率应该满足相对标准偏差小于 1%（参见附录 B）。

注 1：标准样品也可用作漂移校正监测样品。因为每次测试结束都会丢弃测试样品，所以建议使用便宜的材料。

注 2：任何一种在 7.4 条中推荐的稳定材料都可用于样品分析时的漂移校正。

注 3：漂移校正对于本标准的精密度和偏差的影响尚未研究。

注 4：如果仪器配有漂移校正功能，只需通过一般的数据计算处理，漂移校正可以自动完成。

7.5 质量控制（QC）样品：用于建立和检验分析仪器的稳定性和精密度（见第 14 章）。使用组成与被测样品相近、均匀的、可以大量获取并能保持长时间稳定的样品。

注 1：推荐使用质量控制样品和控制图来验证系统控制。

注 2：合适的质量控制样品可以通过混合典型样品来制备。

7.6 2,2,4-三甲基戊烷（异辛烷）：分子式：C_8H_{18}，相对分子质量：114.23。当计算标准样品的硅含量时，要考虑其中的硅含量。

警告：易燃，吞食和吸入有害健康。对眼睛有刺激作用，也可能导致皮肤过敏。

7.7 甲苯：当计算标准样品的硅含量时，要考虑其中的硅含量。

警告：易燃，吞食和吸入有害健康。对眼睛有刺激作用，也可能导致皮肤过敏。

7.8 乙醇：当计算标准样品的硅含量时，要考虑其中的硅含量。

警告：易燃，吞食或吸入有害健康。对眼睛和皮肤有刺激作用。

7.9 氦气：纯度大于 99.9%，用于光路系统净化。

7.10 硅标准储备溶液：用分析天平准确称取八甲基环四硅氧烷（D4）0.1320g（精确到 0.0001g）于烧杯中，加入稀释剂至 100 g，混合均匀，得到硅浓度为 500 mg/kg 标准储备溶液。贮存在聚乙烯塑料瓶中，冷藏保存。此溶液用于制备标准工作溶液和待测样品。

7.11 稀释剂：标准样品与分析样品的稀释溶剂，在元素组成上应当相同或相似。一般将甲苯和异辛烷按照一定体积比混合，得到与汽油元素组成相似的有机溶液即稀释剂。

7.12 硅标准工作溶液：用稀释剂稀释上述标准储备溶液，得到以稀释剂为介质的硅标准工作溶液。标准工作溶液浓度见 10.1。

注：根据储备液使用频率和有效期，需定期配制标准工作溶液。

8 取样和样品准备

8.1 按照 GB/T 4756 或 GB/T 27867 规定的方法取样。

8.2 对汽油样品，在取样和处理样品时，要特别留意以防止样品挥发导致硅含量的变化。汽油样品应置于 0℃~4℃ 条件下密封保存。如果可能，任何转移或处理过程中均保持此温度。在测量前允许样品

从原来维持的0℃~4℃升至室温，样品只有在取样分析时才暴露于环境中。在取样后，应尽可能快地完成样品测试。在二次取样时，不要让容器敞口时间过长。

8.3 测定每个样品都要使用新的样品膜，避免用手直接接触样品杯内壁、样品膜、样品及仪器X射线透光窗（建议在准备测试样品时使用干净的一次性无粉橡胶或塑料手套）。手指上的油污和样品膜上的褶皱都会导致硅含量的测定结果产生偏差，因此，为了确保得到可靠的测定结果，样品膜要绷紧，保证膜上没有气泡、褶皱，并且保持干净。如果样品膜的种类和厚度发生变化，要用校准检查样品（见7.2）来重新检查校准曲线的有效性。当试样装入样品杯并用样品膜封好后，在样品杯上面开一个小气孔以防止样品挥发使薄膜弯曲。如果使用的是可重复使用的样品杯，那么在使用前应确保样品杯的清洁和干燥。一次性的样品杯不能重复使用。

8.4 由于市场上薄膜材料所含杂质及厚度有差别，而且可能差别很大。因此，在开始使用每批新薄膜时，或者窗口薄膜的类型和厚度发生改变时，应用校准检查样品（见7.2）重新检查校准曲线的有效性。

9 仪器和测试样品的准备

9.1 分析仪器的准备：确保按照制造商的说明书安装调试MWDXRF分析仪。要有足够的时间让仪器稳定。完成所需的任何仪器检验程序。尽可能让仪器连续运转，以保持最佳的稳定性。操作人员认真阅读附录C内容。

9.1.1 根据样品预期的最低硅含量，使用仪器制造商推荐的计数时间（T），一般每次测量时间为5min~10min。

9.1.2 也可以参照附录B中的步骤来确定计数时间（T）以达到所要求的精密度。

9.2 样品的准备：按下列方法准备测试样品或校准样品。

9.2.1 小心地将足量的液体样品转移到样品杯中，填充至样品杯最小深度，超过此深度不会影响结果，一般来说，测试样品装入样品杯三分之二深度即可。

9.2.2 将一张新的X射线薄膜安装在样品杯开口端上，并固定牢固。分析试样和用来建立校正曲线的标样都使用同一批次的薄膜。避免触摸样品杯内壁、样品膜、样品及仪器X射线透光窗（建议在准备测试样品时使用干净的一次性无粉橡胶或塑料手套）。油性指纹对硅分析产生偏差。应确保样品膜整洁不起皱，以及测试样品不泄漏。

9.2.3 样品杯上方要开一个小孔以防止样品膜因为液体样品挥发而发生弯曲。市场上可买到预留可开口的样品杯。

9.2.4 标准样品或测试样品装好后要马上进行测定。在测定之前，标准样品或测试样品在样品杯中的存放时间尽可能短。

10 校准

10.1 选择适当的基体材料（BM）（见第5章）来稀释八甲基环四硅氧烷（D4）（见7.3）制备系列标准样品，硅质量分数要覆盖分析样品预期的含量范围（最高为100 mg/kg）。一般来说，常用的基体材料是异辛烷和稀释剂（见7.6和7.11）。分析中使用的所有标准物质应有可靠而又稳定的来源，包括采购的标准样品。在3 mg/kg~100 mg/kg范围内，推荐标准样品硅含量为：0.0 mg/kg（基体），10 mg/kg，25 mg/kg，100 mg/kg和250 mg/kg。

10.1.1 计算每个标准样品中硅含量时，应将基体材料中的硅的质量分数考虑进去，见式（1）：

$$Si = [(D4 \times Si_{D4}) + (BM \times Si_{BM})] / (D4 + BM) \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

Si——制备的校准标样中硅含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

D4——八甲基环四硅氧烷的质量，单位为克（g）；

Si_{D4}——八甲基环四硅氧烷中硅含量（一般为 37.88%），单位为毫克每千克（mg/kg）；

BM——基体材料的质量，单位为克（g）；

Si_{BM}——基体材料中硅含量，单位为毫克每千克（mg/kg）。

10.2 按照仪器生产商的说明书和 11.2 条、11.3 条及 11.4 条中的说明，测量每个标准样品中硅的 X 射线荧光强度 N（总计数），将总计数 N 除以计数时间 T（s）得到计数率 R_S（见 9.1.1、9.1.2 及式（2））。

$$R_S = N / T \quad (2)$$

式中：

R_S——从 10.2 条得到的硅的 X 射线荧光总计数率，计数/s；

N——在 0.713nm 波长处的总计数；

T——计数时间，单位为秒（s）。

10.3 采用下述任一方式建立线性校准模型：

10.3.1 使用仪器厂商提供的软件。

10.3.2 对校准测量进行线性回归计算，线性回归方程见式（3）：

$$R_S = Y + (E \times Si) \quad (3)$$

式中：

R_S——从 10.2 条得到的硅的 X 射线荧光总计数率，计数/s；

Y——校准曲线的截距，计数/s；

E——校准曲线的斜率，计数·kg/（s·mg）；

Si——硅含量，mg/kg。

10.4 如果使用漂移校正，则在校正时测量漂移监控样品的硅 X 荧光强度总计数，用总计数除以计数时间（T）得到 R_S。在校正时由漂移监测样品得到的 R_S 就是 12.1 条中式（4）的 A 因子。

10.5 测定校准标样后，马上测定一个或多个校准检查样品（见 7.2）的硅含量，得到的结果应该在本方法要求的精密度范围之内，如果达不到这个标准，校准过程和校准标样可能有问题，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基体的相符程度。

11 试验步骤

11.1 如果使用漂移校正，则测定试样前要对校正时测定的漂移监控样品进行测定。用所得的总计数除以 T 得到 R_S，此 R_S 即为 12.1 条中式（4）中的 B 因子。

11.2 按 9.2 所述准备试样。

11.3 按仪器制造商的说明书将装有试样的样品杯放入仪器中，让 X 射线光路达到平衡。

11.4 测量硅荧光强度的总计数（N），然后除以计数时间 T，得到 R_S（见式（2））。

11.5 如果试样的 R_S 值大于校准曲线上最大的计数率，则用与制备校准标样相同的基体材料来定量稀释试样，使其计数率在校准曲线的范围内。对稀释后的待测试样重复 11.2 条的步骤。

11.6 按第 12 章所述方法计算试样中硅的质量分数。

12 计算

12.1 当使用漂移监测样品时，按式（4）计算设备灵敏度变化的漂移校正因子（F），F 代表每天仪器灵敏度的变化。如果没有使用漂移监控样品，F 就等于 1 。

$$F = A/B \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：

A——漂移监控样品在校正时所测得的 R_S 值（见 10.4）；

B——漂移监控样品在测量时所测得的 R_S 值（见 11.1）。

12.2 试样经过漂移校正过的计数率（R_{cor}）按式（5）计算：

$$R_{cor} = F \times R_S \quad \cdots\cdots (5)$$

式中：

F——漂移校正因子，由式（4）计算得到；

R_S——试样的总计数率，计数/s。

12.3 用 R_{cor} 代替 10.3.2 式（3）中的 R_S，计算试样中硅含量。

12.4 如试样是经过定量稀释的，计算原试样中硅含量，按式（6）计算：

$$Si_o = [Si_d \times (M_o + M_b) / M_o] - [Si_b \times (M_b / M_o)] \quad \cdots\cdots (6)$$

式中：

Si_o——原试样中硅的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

Si_d——稀释后试样中硅的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）（从 12.3 条得到）；

M_o——初始试样的质量，单位为克（g）；

M_b——稀释剂的质量，单位为克（g）；

Si_b——稀释剂中硅的质量分数，单位为毫克每千克（mg/kg）。

12.5 如果使用校正因子对待测试样和校准标样的基体差异（见第 5 章）进行了校正，则用式（6）中得到的硅的含量 Si_o 应乘以校正因子。

13 报告

报告从第 12 章中计算得到的试样的硅含量，单位为 mg/kg。对于含量小于 100 mg/kg 的试样，精确到 0.1 mg/kg，对于含量大于或等于 100 mg/kg 的试样，精确到 1 mg/kg。

14 质量保证和控制

14.1 为了验证仪器性能和确保测定过程准确，每次开机后，在分析样品前至少测定一次 QC 样品（见 7.5）。建议每个实验室应至少分析一种 NB/SH/T 0843 标准所述的具有代表性的质量控制样品。

14.2 如果实验室已经建立质量控制或质量保证措施，只要它们包括了监测测试结果可靠性的步骤，也可以使用。

14.3 除了测试 QC 样品（见 7.5）外，建议每天分析样品前都要进行空白样品（例如，异辛烷）分析。

14.4 测量的空白样品硅含量应该小于 1mg/kg。如果测量的空白样品硅含量大于 1mg/kg，则需要重新校准仪器，并使用新的空白样品和样品杯重新测量空白。如果测量结果超出可接受范围，则需进行全面校准。如果样品装载台受到污染，尤其是在测定硅含量小于 20mg/kg 的样品时，在使用之前需要按仪器操作说明书打开样品室并清理。

14.5 结果确认：测量试样或标准样品后，应按程序对结果进行确认。这需要操作者检查样品是否有明显破坏迹象（如样品杯泄漏），且对二级膜进行检查。

14.6 结果观察分析：如果结果超出正常范围，则需重新进行检测以验证结果是否可靠。

14.7 应对净化气体进行定期检查，以确保其合乎仪器制造商的说明书要求。

14.8 漂移校正和质量控制标准/监测应定期运行。如果结果落在规定的偏差范围之外，则需进行漂移

校正和全面的重新校准。如果当前检测结果超出了范围，则校正后，从上一次可接受的检测结果到当前这个点之间的所有测试结果都要重新测量。

15 精密度和偏差

15.1 精密度

本标准的精密度由多个实验室间协作试验结果的统计分析获得，有7个不同实验室的7台新仪器参与试验，每台仪器分析了24个硅含量在3 mg/kg～100 mg/kg的样品；包括6个汽油样品、4个含有10%体积分数乙醇的汽油样品、2个石脑油样品、2个甲苯样品、4个车用乙醇汽油E85样品和6个乙醇燃料E100样品。每种样品都进行了两次分析。所有样品种类的合并测定极限值（PLOQ）为3 mg/kg。用下述规定判断试验结果的可靠性（95%置信水平）。

15.1.1 重复性

同一个操作者，在同一实验室，使用同一仪器，在相同的操作条件下，对同一试样进行重复测定，所得两个试验结果之差不应超过式（7）所得数值：

$$r = 0.5582X^{0.5471} \quad \cdots\cdots (7)$$

式中：

X——两个重复试验结果的平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）。

典型的硅浓度值对应的重复性值见表3。

15.1.2 再现性

不同实验室的不同操作人员，使用不同的仪器，使用正确的测试方法，对同一试样进行测定，所得两个单一且独立的试验结果之差不应超过式（8）所得数值：

$$R = 1.0535X^{0.5471} \quad \cdots\cdots (8)$$

式中：

X——两个独立试验结果的平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）。

典型的硅浓度值对应的再现性值见表3。

表3 典型浓度值对应的重复性和再现性值

硅含量/（mg/kg）	重复性（r）/（mg/kg）	再现性（R）/（mg/kg）
3.0	1.0	1.9
5.0	1.3	2.5
10.0	2.0	3.7
25.0	3.2	6.1
50.0	4.7	9.0
100.0	6.9	13.1

15.2 偏差

目前还没有可用于本方法偏差的参考物质，故本标准未给出偏差。

附 录 A
（规范性附录）
基体校正

A.1 对于试样和标准样品之间碳、氢、氧成分的不同，可按式（A.1）（A.2）（A.3）计算出一个基体校正因子（C），如果没有基体校正，C 就是 1。下标“cal”是指标准样品，下标“test”是指试样。变量 μ 是指质量吸收系数的平均值。

$$C=\left[{}^{\lambda_0}\mu_{test}+{}^{\lambda_{Si}}\mu_{test}G\right]/\left[{}^{\lambda_0}\mu_{cal}+{}^{\lambda_{Si}}\mu_{cal}G\right] \quad \cdots\cdots (A.1)$$

$${}^{\lambda_0}\mu={}^{\lambda_0}\mu_C X_C+{}^{\lambda_0}\mu_O X_O+{}^{\lambda_0}\mu_H X_H \quad \cdots\cdots (A.2)$$

$${}^{\lambda_{Si}}\mu=454.7X_C+1034.0X_O+1.18X_H \quad \cdots\cdots (A.3)$$

式中：

G——常数，由样品表面和入射、反射 X 射线之间的角度来确定。仪器生产商提供 G 的数值。对如图 1 所示的分析仪器 G 的值一般为 0.87；

${}^{\lambda_0}\mu$——试样或标准样品对波长为 λ_0 的入射光的质量吸收系数平均值，单位为平方厘米每克（cm^2/g）；

${}^{\lambda_{Si}}\mu$——试样或标准样品对波长为 0.713nm 的硅辐射的质量吸收系数平均值，单位为平方厘米每克（cm^2/g）；

${}^{\lambda_0}\mu_C$——碳对波长为 λ_0 的入射光的质量吸收系数，单位为平方厘米每克（cm^2/g）（对 Cr Kα 激发光谱为 14.8）；

${}^{\lambda_0}\mu_O$——氧对波长为 λ_0 入射光的质量吸收系数，单位为平方厘米每克（cm^2/g）（对 Cr Kα 激发光谱为 37.7）；

${}^{\lambda_0}\mu_H$——氢对波长为 λ_0 入射光的质量吸收系数，单位为平方厘米每克（cm^2/g）（对 Cr Kα 激发光谱为 0.34）；

X_C——标准样品或试样中碳的质量分数，%；

X_O——标准样品或试样中氧的质量分数，%；

X_H——标准样品或试样中氢的质量分数，%。

A.2 试样的吸收校正后的计数率（R_C）用式（A.4）计算：

$$R_C=C\times R_S \quad \cdots\cdots (A.4)$$

式中：

R_C——试样校正后的计数率，计数/s；

C——由式（A.1）计算出的基体校正因子；

R_S——试样的总计数率，计数/s。

A.3 将经基体校正的计数率 R_S（由式 A.4 获得）代入 10.3 条的式（3）中，计算出试样中的硅含量。

A.4 图 2 给出了一个用 Cr Kα 作为激发光的基体校正的例子，其中试样 C/H 质量分数比为 5～11，总的氧含量为 0%～10%。校正因子是用式（A.1）计算的，标准样品的 C/H 质量分数比为 7.0 且不含有氧化合物。

附 录 B
（资料性附录）
确定计数时间

B.1 X射线荧光分析的质量是计数精度的函数，增加计数时间（T）可提高计数精度。当灵敏度和含量允许时（见B.3），建议收集足够多的计数以使荧光净强度的相对标准偏差（RSD）达到1.0%或更好。

B.2 为了确定达到预期的相对标准偏差RSD（%）所需的计数时间，使用100s来分析样品以确定R_S和R_B。然后用式（B.1）来计算T：

$$RSD=100T^{-0.5}(R_S+R_B)^{0.5}/(R_S+R_B) \quad \cdots\cdots (B.1)$$

式中：

R_S——样品的总计数率，计数/s；

R_B——不含硅的空白样品的背景计数率，计数/s。

B.2.1 如果可能知道待测样品的硅含量，那么可以用现有的校准方程来估计R_S值。式（B.1）中的背景计数率R_B可用最近期的线性回归校准中的截距来估算（见10.3.2）。

B.2.2 如果使用T能获得预期的精密度，则T也适用于那些与用来决定T的样品有相同或更高硅含量的样品。

B.2.3 因为使用单通道分析仪检测硅辐射，R_B不能直接由含硅的样品来决定。R_B可通过测量不含硅的空白样品得到，或者用最近期的校准曲线中的截距Y来代替。

B.3 随着硅浓度的减少，获取预期精度所需的计数时间增加。如果要用相同的计数时间去分析所有样品的话，需要选择预期含硅量最低的样品决定计数时间。

附 录 C
(资料性附录)
对分析人员帮助的信息

C.1 为获得准确的测量结果最佳试验操作包括：减少样品污染步骤、正确的样品制备和测量，以及仪器的质量控制。当测定低浓度样品时，这些步骤尤为重要。

C.1.1 关于X射线荧光光谱法的优化、样品处理、校准和验证的进一步指导，请参见相关方法ASTM D 7343。

C.2 始终保持样品制备区域清洁，以最大限度地减少样品污染。应将样品池、X射线透明膜和移液管始存放在无尘区域内，如塑料袋、有盖容器或抽屉中。如果使用扎孔工具（不必将样品杯预先开孔），应将其存放在无尘环境中，并且在每次使用后，用合适的溶剂处理，处理后可重复使用。

C.3 咨询仪器生产商有关怎样正确清洁仪器以及允许使用的清洁溶剂。按步骤每天清洗一次样品区域，视需要可每天清洗多次。如果出现可疑的测量结果，则随时进行清洗。

C.3.1 在清洁仪器和样品制备过程中，强烈建议使用罐装或压缩空气，但不强制要求。罐装空气在清洁后还可用作干燥剂，帮助去除空气污染物（比如粉尘）。在使用前不要晃动空气罐，否则可能导致空气从罐中喷出，形成一层污染物覆盖层，则需再次按照清洁步骤清除污染物或适时更换一次性窗膜。

C.3.2 一般来说，可以用干净的、不起球的、异丙醇润湿的布来清洁样品室区域，包括盖子内部、样品架和相邻区域，但不包括任何窗口膜。请用罐装空气烘干该区域。

C.3.3 不能清洁一级和二级窗口薄膜，应该按仪器使用说明书对其进行更换。组装后，请用空气吹扫新膜，并确保贴好的窗口膜没有褶皱。在启用新一批的样品膜之后，应重新校正仪器。

C.3.4 应按照仪器说明书仔细清洁非一级窗口。可以用异丙醇润湿的海绵尖头或无绒的棉签清洁聚酰亚胺材质的主窗口。摇动棉签来去除多余的溶剂，然后将棉签平行放置于分析仪的顶部，并用棉签小心地擦拭一级窗口。聚酰亚胺材质的主窗口很精密，在清洁这些主窗口时应加倍小心，以避免破损。用罐装空气干燥主窗口。如果在烘干窗口时，可看见罐装空气中的推进剂，请重复一级窗口清洁过程。

C.4 严格按照第9章采样和样品处理要求及第10章仪器和样品制备说明操作。除了这些说明外，建议在样品准备中使用罐装空气。在准备样品前使用罐装空气吹扫样品杯（不必预先吹扫样品池）。

C.4.1 遵循恰当的样品储存和混合程序。在将样品转移到样品池之前，确保样品均匀。如有必要，过滤样品以去除颗粒物质。建议使用一次性移液管将样品加入样品杯，而不是从样品容器中倒出。不要重复使用一次性移液管。

C.4.2 将薄膜覆盖在样品池上之前，使用罐装空气吹扫薄膜接触样品的一侧。当翻转样品池进行扎孔时，一定将其放在样品架或无绒布上以防止薄膜污染。如果使用预先组装的预通气孔的样品池，则不需要这些步骤。

C.4.3 使用罐装空气吹扫样品杯薄膜。在将样品放入分析仪之前，肉眼检查薄膜表面是否有泄漏、皱纹或颗粒物质。在启用新一批的覆膜之前，应进行仪器校准。请在制备样品后立即进行测量；完成测量后则立即将样品从仪器中取出。目视检查样品是否泄漏，如果样品泄漏，请清理漏出样品，并根据需要更换或清洁一级和二级窗口膜，然后重新测量样品。

C.5 为了确保分析仪性能满意，除非在测试设备中另行确立了质控/质检协议，否则请完全执行第14章质量控制的内容。

NB/SH/T 0993—2019

中华人民共和国
石油化工行业标准
汽油及相关产品中硅含量的测定
单波长色散X射线荧光光谱法
NB/SH/T 0993—2019
*
中国石化出版社出版发行
地址：北京市东城区安定门外大街58号
邮编：100011　电话：(010) 57512500
石化标准编辑部电话：(010) 57512453
发行部电话：(010) 57512575
http://www.sinopec-press.com
E-mail:press@sinopec.com
北京艾普海德印刷有限公司印刷
版权专有　不得翻印
*
开本880×1230　1/16　1.25印张　26千字
2019年10月第1版　2019年10月第1次印刷
*
书号：155114·1621　定价：25.00元