ICS 75.080
E 30

中华人民共和国国家标准

GB/T 17040—2019
代替 GB/T 17040—2008

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

Determination of sulfur in petroleum and petroleum products—Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

2019-03-25 发布　　2019-10-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会　发布

目　次

前言 …… Ⅲ
引言 …… Ⅳ
1　范围 …… 1
2　规范性引用文件 …… 1
3　方法概要 …… 1
4　方法使用条件 …… 1
5　仪器设备 …… 2
6　试剂与材料 …… 2
7　样品盒的准备 …… 3
8　校准 …… 4
9　仪器的准备 …… 6
10　取样 …… 6
11　试验步骤 …… 6
12　计算 …… 6
13　试验报告 …… 6
14　质量控制 …… 7
15　精密度和偏差 …… 7
附录A（资料性附录）　干扰 …… 9
附录B（资料性附录）　含氧燃料的处理 …… 10
附录C（资料性附录）　柴油精密度 …… 11
附录D（资料性附录）　汽油精密度 …… 12

前　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 17040—2008《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》，本标准与 GB/T 17040—2008 相比除编辑性修改外主要技术变化如下：

——扩大了硫含量的测定范围。本标准测定硫的质量分数范围为 0.001 7%(17 mg/kg)～4.6%(46 000 mg/kg)，在 GB/T 17040—2008 中，测定硫的质量分数范围为 0.015 0%～5.00%(见第 1 章，2008 年版的第 1 章)；

——增加了引用标准 GB/T 8170、GB/T 27867、NB/SH/T 0843、ASTM D6259 、ASTM D7343，取消了 GB/T 17040—2008 中的 GB/T 4076 和 SH/T 0253(见第 2 章，2008 年版的第 2 章)；

——增加了漂移监测样品、聚硫化物油、氮气、探测气体和四种试剂和材料(见 6.3、6.4、6.7 和 6.8，2008 年版的第 7 章)；

——增加了除二正丁基硫醚外，用其他含硫物质配制标准样品时硫质量分数的计算公式(见 8.1，2008 年版的第 9 章)；

——增加了用聚硫化物油配制标准样品的方法(见 8.1.2，2008 年版的第 9 章)；

——推荐使用的硫含量校准范围为三个系列，在 GB/T 17040—2008 中是两个系列(见第 8 章，2008 年版的第 9 章)；

——无论是校准还是试样的测定，仅对硫质量分数小于 100 mg/kg 的标准样品或试样进行重复测定，在 GB/T 17040—2008 中所有含量的样品都要进行重复测定(见 8.3 和 11.4，2008 年版的第 11 章)；

——测试结果的报告方式以质量分数 0.01%为界分两种，在 GB/T 17040—2008 中报告方式为一种(见第 14 章，2008 年版的第 14 章)；

——修改了重复性计算公式(见 15.1.2，2008 年版的 15.1.2)；

——修改了再现性计算公式(见 15.1.3，2008 年版的 15.1.3)；

——增加了含氧燃料的处理(见附录 B)；

——增加了柴油精密度(见附录 C)；

——增加了汽油精密度(见附录 D)；

——删除了关键词，因该内容不属于我国标准的内容(见 2008 年版的第 16 章)。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出并归口。

本标准起草单位：中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准参加起草单位：中海油(青岛)重质油加工工程技术研究中心。

本标准主要起草人：高萍、何沛、范艳璇、田茂宏。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 17040—1997、GB/T 17040—2008。

引　言

许多石油产品的质量与其硫含量有关。了解硫含量对石油加工过程是很必要的。有关标准通过限制燃料中的硫含量，来防止或限制环境污染。本标准为确定石油和石油产品硫含量是否符合规格限制规定值提供了一种手段。

如果用本标准测定的样品与 8.1 中的标准样品的基体有显著差别，那么就应该注意附录 A 中的提示，分析结果会受干扰。

本标准可以快速、准确地测定石油和石油产品中的硫含量。样品处理简单，一般一个样品的分析时间是 1 min～5 min。

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

警示——本标准涉及某些有危害的材料、操作及设备，但未对所涉及的所有安全问题提出建议。因此，在使用本标准以前，用户应建立适当的安全和保护措施，并确定相关规章限制的适用性。对于一些特殊的预防说明见6.2和6.4。

1 范围

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

本标准适用于测定单相的、常温下或适当加热下为液态，或可以溶解于烃类溶剂中的石油和石油产品，包括车用汽油、乙醇汽油、柴油、生物柴油及其调合燃料、喷气燃料、煤油、其他馏分油、石脑油、渣油、原油、润滑油基础油、液压油以及类似的石油产品。

本标准适用于测定硫的质量分数范围为0.001 7%(17 mg/kg)～4.6%(46 000 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/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 27867 石油液体管线自动取样法

NB/SH/T 0843 石化行业分析测试系统的评价 统计技术法

ASTM D6259 确定合并测定极限值的标准规程(Practice for determination of a pooled limit of quantitation for a test method)

ASTM D7343 X射线荧光光谱法测定石油产品和润滑剂中元素的优化、样品处理、校准及验证的标准规程(Practice for optimization, sample handing, calibration, and validating of X-ray fluorescence spectrometry methods for elemental analysis of petroleum products and lubricants)

3 方法概要

将试样置于从X射线源发射出来的射线束中，测量激发出来能量为2.3 keV的硫K_α特征X射线强度，并将累积计数与预先制备好的标准样品的计数进行对比，从而获得用质量分数表示的硫含量(见ASTM D7343)。至少需要3组标准样品涵盖质量分数范围：0.0%～0.1%，0.1%～1.0%，1.0%～5.0%。

4 方法使用条件

本标准的使用前提为标准样品和待测样品的基体匹配或者已考虑到基体的不同(参见A.2)。待测样品和标准样品(参见附录A)的碳氢质量比(m_C/m_H)不同或者其他杂原子的存在可导致基体不匹配。表1给出了待测样品中杂原子及乙醇和甲醇存在的允许含量。

含氧燃料中乙醇和甲醇的含量超出表1给出的范围时，用本标准也可以进行分析，但精密度和偏差不适用(参见附录B)。

对于含氧量较高(质量分数大于3%)的样品，应对样品进行稀释或使用基体匹配的标准样品以保证测定结果的准确。

表1 干扰物质存在的允许含量

干扰物质	可允许的质量分数/%	可允许的体积分数/%
磷	0.3	—
锌	0.6	—
钡	0.8	—
铅	0.9	—
钙	1	—
氯	3	—
乙醇(见11.4注)	8.6	6.8
甲醇(见11.4注)	6	4.8
脂肪酸甲酯	5	4.5

5 仪器设备

5.1 能量色散X射线荧光光谱仪

5.1.1 任何能用于本试验方法的能量色散X射线荧光光谱仪至少应包含5.1.2～5.1.8规定的部件并且对样品的测试结果相同。

5.1.2 X射线激发源：X射线管的有效能量高于2.5 keV。在使用X射线管作为激发源的光谱仪时，应按照仪器厂家的安全说明书进行操作。

5.1.3 可移动的样品盒：用可更换的能被X射线穿透的聚酯薄膜做窗口膜可盛装样品且适合X射线荧光光谱仪的几何形状，装样的最小深度为4 mm，最小直径为10 mm。对于测量低硫(质量分数小于50 mg/kg)样品时，优选一次性的样品盒。

5.1.4 X射线探测器：对能量为2.3 keV的硫的K_α特征X射线有较高灵敏度，分辨率不超过800 eV。

5.1.5 过滤器：能把硫$K\alpha$谱线与其他X射线区别开来的装置。

5.1.6 信号调节和数据处理电子系统：具有X射线强度计数、背景X射线的扣除、谱线的平滑校正和将硫的X射线强度转换成质量分数的功能。

5.1.7 在优化好的条件下，此光谱仪的灵敏度应可测量硫含量约为质量分数0.05%的样品，其误差应该是由于计数统计引起的，其标准偏差不大于0.5%。

5.1.8 显示器或打印机：能读出或打印硫的质量分数。

5.2 分析天平

感量为0.1 mg，最大称量范围为100 g。

6 试剂与材料

6.1 试剂的纯度：本标准中使用的所有化学试剂均为分析纯或以上级别的纯度。

6.2 二正丁基硫醚(DBS):不低于优级纯,分子式为$(C_4H_9)_2S$。在本标准中用它作标准物质,标有经过认证的硫含量[一般硫含量(质量分数)为21.91%],用此含量来计算配制的标准样品中的精确的硫含量(见8.1)。

警示——正丁基硫化物是可燃和有毒化合物。

注:需要知道的是正丁基硫醚中硫的含量,而不仅仅是纯度,因为杂质也可能是含硫化合物。

6.3 漂移监测样品(可选):各种状态的在X射线反复照射下保持稳定的含硫物质都可作为漂移监测样品,例如聚硫化物油、玻璃或金属样品。不应使用在X射线反复照射下会分解的液体、压制粉末和固体材料。可用的含硫物质包括可长期使用的液体石油产品、金属合金或熔融的玻璃圆片。在合适的计数时间下,监测样品所显示的计数率应该满足相对标准偏差小于1%。监测样品的计数率应该在校准时测定(见8.2.1)并且在分析时要再次测定(见11.2)。计数率将用于计算漂移校正因子(见14.6)。虽然手动也能进行计算,但漂移校正通常由软件自动完成。对于稳定性较好的X射线光谱仪,漂移校正因子的大小整体上不会发生明显的变化。

6.4 聚硫化物油:硫含量已知的壬基聚硫化物,通常用烃类基体的溶剂稀释。

警示——可能引起皮肤过敏。

注:聚硫化物油是一种高分子量的油,其硫含量高达质量分数50%。它们在与白油充分混合后仍具有优良的物理性能,例如低黏度、低挥发性和较长的保质期。用白油对聚硫化物油进行稀释,然后通过与相应的有证标准物质,进行直接对比来得到聚硫化物油的硫含量。

6.5 白油:硫含量小于2 mg/kg。在本标准中作为配制标准样品的稀释剂(本标准中所用其他种类稀释剂中的硫含量均小于2 mg/kg)。当进行低硫(质量分数小于200 mg/kg)测试时,标准样品硫含量的计算应包含基体物质中的硫含量(见8.1)。当溶剂或试剂中的硫含量不确定时,需要进行确定,或用更高纯度的试剂去配制标准样品。

6.6 可透过X射线的薄膜:任何一种能耐样品化学腐蚀、不含硫、能使X射线充分通过的薄膜都可以使用。比较适合的有聚酯膜、聚丙烯膜、聚碳酸酯膜和聚酰亚胺膜。但是如果样品中芳烃含量高时会溶解聚丙烯膜、聚碳酸酯膜和聚酯膜。

6.7 氦气(可选):吹扫气,需要时请按照仪器制造商的建议来选择相应的规格。

6.8 计数气体:对于安装了流气正比计数器的仪器,计数气体的纯度应满足仪器制造商的规格要求。

6.9 校准检查样品:一个或多个具有确定的硫含量(包括聚硫化物油、二正丁基硫醚、噻吩等)、并且在建立校准曲线时没使用过的液体石油产品或标准样品。校准检查样品可以用来确定初始校准曲线的准确性和精密度(见第8章)。

6.10 质量控制(QC)样品:为确保测定系统处于令人满意的状态,定期测定的稳定的石油产品或其他固体样品(见第14章)。建议通过QC样品和质量控制图来验证系统的状态。质量控制过程应由各个实验室独立完成。能长时间保持稳定、典型的样品可以用来作为QC样品。对于漂移监测样品,推荐使用固体材料。

7 样品盒的准备

7.1 如果使用的是重复使用的样品盒,那么在使用前应保证其清洁和干燥。一次性样品盒不应重复使用。常选厚度小于10 μm的聚酯或聚碳酸酯薄膜(见6.6)作为窗膜,因其对于硫特征X射线有高的透射率。每测定一个样品都要使用新的窗膜。避免接触样品盒内部和暴露在X射线下的窗膜及仪器的窗口。当测量硫含量较低的样品时,手指上的油污能影响测定结果。窗口膜上的褶皱会影响硫的X射线的透过率。因此,为确保测定结果的可靠,应保证窗膜是平展的和干净的。

7.2 当窗膜的类型或厚度发生变化时或开始使用新批次聚酯膜前应重新校准仪器。

7.3 芳烃含量高的样品宜使用其他不含杂质元素的膜作为窗膜,可优先选择6 μm厚的聚酰亚胺膜。

8 校准

8.1 标准样品

8.1.1 用不含硫的白油或其他合适的基体物质稀释二正丁基硫醚来配制标准样品(见 6.5)。未知样品的硫含量应在使用的校准曲线范围内。表 2 给出了推荐的标准样品的硫含量。当标准样品硫质量分数低于 0.02%(200 mg/kg)时,应将基体物质中的硫含量考虑进去,如式(1)所示。准确称取推荐量的二正丁基硫醚和基体稀释剂,计算出所配制的标准样品的硫含量并输入仪器中进行校准。标准样品中硫含量可按式(1)计算。

$$w(S)=[m_{DBS}\times w(S_{DBS})+m_{MO}\times w(S_{MO})]/(m_{DBS}+m_{MO}) \quad \cdots\cdots(1)$$

式中:

$w(S)$ ——标准样品中硫的质量分数,%;

m_{DBS} ——正丁基硫醚的质量,单位为克(g);

$w(S_{DBS})$ ——DBS 中硫的质量分数,一般为 21.91%;

m_{MO} ——白油的质量,单位为克(g);

$w(S_{MO})$ ——白油中硫的质量分数,%。

如果使用其他含硫物质,标准样品中硫含量可按式(2)计算:

$$w(S)=[m_{SC}\times w(S_{SC})+m_{D}\times w(S_{D})]/(m_{SC}+m_{D}) \quad \cdots\cdots(2)$$

式中:

$w(S)$ ——标准样品中硫的质量分数,%;

m_{SC} ——含硫物质的质量,单位为克(g);

$w(S_{SC})$ ——含硫物质中硫的质量分数,%;

m_{D} ——稀释剂的质量,单位为克(g);

$w(S_{D})$ ——稀释剂中硫的质量分数,%。

表 2 初始标准样品的组成

硫的质量分数/%	稀释剂质量/g	二正丁基硫醚质量/g
5	48.6	14.4
0.1	43.6	0.200

8.1.2 可以用与待测样品相同的基体物质混合的有证标准物质来获得标准样品,但需要认证机构给出混合物的硫含量以及不确定度。

8.1.3 此外,可用无硫白油稀释聚硫化物油得到标准样品。聚硫化物油标准样品的硫含量可以有很大的范围,用聚硫化物油标准样品建立的校准曲线应该用有准确硫含量且基体匹配的可溯源标准物质进行验证。当聚硫化物油校准曲线建好后,标准样品应置于棕色玻璃瓶中避光常温保存,取样前应充分振荡以保证混合均匀。

注:如果市售标准物质的硫含量已知并且与表 3 中的浓度近似,那么也可以使用。

8.1.4 按表 2 所示的配比,准确称量适量的稀释剂,置于一个合适的细口径容器中,然后准确称量适量的二正丁基硫醚,在室温下充分混合(可以使用包有聚四氟乙烯的磁力搅拌器)。

8.1.5 根据待测样品预期的硫含量,按照表 3,通过稀释初始标准样品来配制 1 个或多个系列的标准样品。或通过混合有证标准物质的方法(8.1.2)以及稀释聚硫化物油的方法(8.1.3)来配制。

注:如果需要也可以配制其他标准样品,浓度在表 3 的范围内(见 8.1.2)。

表 3 硫标准校准范围

硫的质量分数/(mg/kg)	硫的质量分数/%	硫的质量分数/%
0.0[a,b]	0.100	1.0
5[b]	0.250	2.0
10[b]	0.500	3.0
100[b]	1.00	4.0
250	—	5.0
500	—	—
750	—	—
1 000	—	—

[a] 空白样。

[b] 要进行重复测试，在校准曲线中可用平均结果也可用单个样品的结果。

8.1.6 如有市售，可以购买表 3 范围内的标准样品。

8.1.7 如果所用的稀释剂中含硫，那么按式(1)将这部分硫加入配制的标准样品的硫含量中。(向供应商询问稀释剂中准确的硫含量或者用其他低硫测定方法进行测试)。

8.2 有证标准校准样品

8.2.1 当与试样的基体相同时，某些有证标准物质也可以用作本标准中的标准样品。

8.2.2 硫质量分数小于 100 mg/kg 的标准样品要进行重复测试。作校准曲线时可以选择单个结果或平均结果。

8.3 校准仪器

按照仪器说明书，依据表 3 选择适当范围校准仪器。通常，校准过程调整仪器，使其能够记录硫的 X 射线净强度，然后是已知含量标准样品的测定。用表 4 中推荐的计数时间，每个标准样品得到一个强度计数。当标准样品硫质量分数小于 100 mg/kg 时，用新的样品盒和新取的标准样品，立刻重复测试。所有的标准样品都分析完后，根据得到每个标准样品硫的净强度计数，按照仪器说明书建立最优的校准曲线。

警示——避免将可燃性液体溢漏在仪器里。

表 4 测量硫含量的计数时间

硫质量分数范围/%	计数时间/s
0.000 0～0.100 0	200～300
0.1～5.0	100
1.0～5.0	100

8.4 质量控制(QC)样品

使用 QC 样品是有必要的。QC 样品可以按 8.1 配制，也可使用合适的认证标准物质(见 8.2)。QC 样品的浓度应接近试样的预期浓度。

8.5 标准样品的存放

所有的标准样品在不用时都应存放在带有玻璃或其他惰性材料塞子的棕色或用不透明材料包裹的玻璃瓶中，置于黑暗、低温环境下。发现有沉淀或浓度有变化，这个标准样品就要报废。

9 仪器的准备

按照仪器制造商提供的说明书安装仪器，仪器应尽可能连续运转以保持最佳的稳定性。

10 取样

按照 GB/T 4756 或 GB/T 27867 规定的方法取样。样品倒入样品盒后应立即分析，并且使由于搅动产生的气泡溢出。

11 试验步骤

11.1 在分析未知试样前应先测量 QC 样品，验证测量系统是否在满意的状态下。如果 QC 样品的重复性比此浓度下要求的重复性差(见表 5)，说明仪器已出现偏差，需要进行重新校准。可用合成的固体 QC 样品来代替液体样品(见第 14 章)。

11.2 试样的测定：将试样装入样品盒中，试样约占样品盒的 75%。如果试样黏稠，在装入样品盒前，应先加热使其容易倒入样品盒。保证窗口和液体之间没有气泡。测定每一个试样。如果第一次测定的硫质量分数小于 100 mg/kg，那么用新的样品盒和新取的试样进行重复测定，得到的两次测定结果的平均值即为试样的硫含量。

11.3 如果分析多个试样，在一个系列的分析结束时(不多于 10 个试样)应进行 QC 样品的测定，以确定系统是否在满意的状态下。如果 QC 样品的偏差超过了该浓度下的重复性允差(见表 5)，应停止分析，找出原因并纠正。所用 QC 样品的浓度应和试样浓度相近(见第 14 章)。

11.4 对于硫质量分数小于 100 mg/kg 的试样，应进行重复测定。每次测定都要用新取的试样按照 11.1和 11.2 进行。重复测定结果之间的差别如果大于 15.1.2 中重复性允差，考虑是否由于样品准备过程被污染所致，再重复测定。

注：表 1 中的信息提示了用本标准对乙醇汽油、甲醇汽油(或 M85 以及 M100)硫含量进行测定时的误差情况。

12 计算

通过硫 X 射线强度计数在校准曲线上自动计算出试样中的硫含量。

13 试验报告

测试结果为试样的总硫含量。对于质量分数大于 0.01%的，以质量分数(%)报告结果，修约至三位有效数字；对于质量分数小于 0.01%的，以质量分数(mg/kg)形式报告结果，其中质量分数在10 mg/kg～100 mg/kg 之间的，修约至两位有效数字，低于质量分数 10 mg/kg 的，修约至一位有效数字(见 GB/T 8170)。要注明是用本标准方法进行的测试。硫质量分数小于 100 mg/kg 的试样，对重复试验结果取平均值给出报告。

14 质量控制

14.1 每个实验室都应建立一个质量控制程序来保证本标准的测量系统处于满意状态。可采用对 QC 样品定期测定并做质量控制图的方法(见 6.10)。至少要选择一种有代表性的 QC 样品进行测定(见 NB/SH/T 0843)。

14.2 除了对 QC 样品(见 6.10)进行定期测定外,在每天分析试样前也应对校准空白样品(例如,稀释剂)进行测定。空白样品硫质量分数应小于 2 mg/kg。如果测试结果硫质量分数大于 2 mg/kg,应对仪器进行重新校准并重新测定空白样品(使用新的样品盒和新的样品)。如果结果仍不在可接受的范围内,则应进行全面的校准。如果仪器进样口被污染,在分析硫质量分数小于 20 mg/kg 的样品时,则应按照仪器说明书对其进行清理。为了在低浓度下得到较好的校准曲线,可改变回归的权重因子。

14.3 结果确认:每次测试结束,都应对测试进行确认,需要检查样品是否有明显的破坏,例如,样品盒泄漏、样品盒薄膜有褶皱或者是双层膜。

14.4 观察分析结果,如果认为结果超常,则应进行重复试验予以确认。

14.5 定期检查确保吹扫气符合仪器制造商的规格要求。

14.6 定期测定漂移监测样品和质量控制标准样品。规定一个界限,当结果超出界限时,应进行漂移校正或是全面的校准。从上一个结果正常的监测样品起到发现超出可接受的范围的监测样品之间的样品都应进行重复测试。

15 精密度和偏差

15.1 精密度

15.1.1 本标准的精密度是由多个实验室对 27 个样品的测定结果进行统计分析得到的,27 个样品包括:馏分油、含氧或不含氧的汽油、乙醇汽油、煤油、柴油、生物柴油及其调和燃料、渣油和原油,硫质量分数范围是 0.000 1%(1 mg/kg)~4.6%(46 000 mg/kg)。所有类型样品的 PLOQ(合并测定极限值)确定为 16 mg/kg(按照 ASTM D6259 方法计算)。由于制造商或型号不同,本标准使用的仪器在灵敏度上会有差异,当硫质量分数低于 20 mg/kg 时要根据样品的具体情况来确定本标准的适用性。本标准检出限和定量限的估计值分别为再现性标准偏差的 3 倍和 10 倍。对于硫质量分数超过 4.6%的样品可对样品进行稀释使硫质量分数在本标准的适用范围内。本标准中没有考察稀释后样品中硫含量测定的精密度和偏差,稀释后样品测定结果的精密度不适用第 15 章的精密度和偏差,会比未稀释样品测定结果的偏差大。附录 C 和附录 D 分别对柴油和汽油的精密度进行了陈述。本标准硫含量范围内的精密度见 15.1.2 和 15.1.3。只有当样品中的干扰物质含量小于表 1 所示时,数据才可用。按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

注:挥发性的样品可能达不到所示精密度,可能的原因有:分析前或分析过程中轻组分的挥发,硫在样品盒窗口处有增强效应,导致结果偏高。

15.1.2 重复性(r):同一个操作者,在同一个实验室,使用同一台仪器,在相同条件下对同一试样采用正确的操作方法进行测定,得到的两个试验结果之差不应超过式(3)或式(4)的数值。表 5 为精密度典型值。

$$r = 0.434\ 7X^{0.644\ 6} \qquad (3)$$

$$r = [0.434\ 7(10\ 000Y)^{0.644\ 6}]/10\ 000 \qquad (4)$$

式中:

X ——两个重复试验结果的质量分数平均值,单位为毫克每千克(mg/kg);

Y ——两个重复试验结果的质量分数平均值,%。

15.1.3 再现性(R):不同的操作者,在不同的实验室,使用不同仪器,对同一试样采用正确的操作方法进行测定,得到两个单一、独立的试验结果之差不应超过式(5)或式(6)的数值。表5为精密度典型值。

$$R = 1.918\ 2X^{0.644\ 6} \quad \cdots\cdots (5)$$

$$R = [1.918\ 2(10\ 000Y)^{0.644\ 6}]/10\ 000 \quad \cdots\cdots (6)$$

式中:

X ——两个单一、独立试验结果的质量分数平均值,单位为毫克每千克(mg/kg);

Y ——两个单一、独立试验结果的质量分数平均值,%。

表5 不同浓度样品的精密度典型值

硫质量分数/(mg/kg)	重复性 r/(mg/kg)	再现性 R/(mg/kg)
16.0	2.6	11
25.0	3.4	15
50.0	5.4	24
100.0	8.5	37
500	24	105
1 000	37	165
5 000	105	465
10 000	165	727
46 000	440	1 943

15.1.4 附录C和附录D中分别给出了柴油和汽油的重复性和再现性。

15.2 偏差

15.2.1 多个实验室对10个NIST标准物质(SRM)进行测定。表6给出了其标准值、实验室循环测定值、偏差以及相对偏差。假定白油的 m_C/m_H 为5.698($C_{22}H_{46}$),碳氢比不会引起明显的偏差。

15.2.2 实验室间对8个NIST标准物质的测定结果表明各种类型样品在标准值和测定值之间无统计学上的显著偏差。

表6 ASTM实验室间协作实验结果与NIST标准值的比较

NIST SRM 编号	硫的质量分数 NIST 标准值/(mg/kg)	协作实验样品编号	基体	硫质量分数测定平均值/(mg/kg)	硫质量分数偏差/(mg/kg)	质量分数相对偏差/%	偏差显著性
2296	40.0	2	新配方汽油(含13%ETBE的汽油)	46.3	+6.3	+15.8	否
2299	13.6	3	新配方汽油	18.1	+4.5	+33.1	否
2770	41.6	7	柴油	49.4	+7.8	+18.8	否
2724b	426.5	8	柴油	430.8	+4.3	+1.01	否
2721	15 832	9	轻质高硫原油	16 118	+288	+1.82	是
2722	2 104	10	重质低硫原油	2 082	−21	−1.00	否
1619b	6 960	12	残渣燃料油	6 654	−306	−4.40	是
1620c	45 610	13	残渣燃料油	45 801	+191	+0.42	否

附 录 A
（资料性附录）
干 扰

A.1 当检测器不能分辨样品中的一些共存元素发射的 X 射线与硫元素发射的 X 射线时，测定结果会受到干扰，光谱峰互相重叠。当样品中含有烷基铅、硅、磷、钙、钾、卤化物和催化剂颗粒时，如果其含量超过硫含量的十分之一或含量超过几百毫克每千克，就会引起光谱干扰。

A.2 样品中共存元素的含量变化会产生基体干扰，直接影响硫元素特征 X 射线的吸收，使其测量强度发生变化。例如，汽油中增强性能的添加剂如含氧化合物可能影响硫的测定。重金属添加剂，烷基铅以及硅、磷、钙、钾和卤化物的存在，尤其是当它们的含量超过硫含量的十分之一或者大于几百毫克每千克时，也可能引起基体干扰。这种影响在 X 射线荧光分析中总是存在的，与光谱干扰没有关系。

A.3 在 A.1 和 A.2 中提到的干扰可以通过现代仪器内置的软件中的基体校正或重叠校正来进行消除，也可以通过多次回归或其他数学方法进行元素间干扰的校正。

A.4 如果石油产品的组成不同于 8.1 中的白油，那么用与石油产品的组成相同或类似的基体物质配制的标准样品也可以分析这些石油产品。将异辛烷和甲苯按一定比例混合，所得到的物质其芳烃含量与汽油相近。用这种类似汽油组成的物质配制标准样品来分析汽油，得到的结果的准确性要高于使用白油配制的标准样品。表 A.1 给出推荐使用的基体稀释剂。

A.5 对于含有悬浮水的石油样品，一定注意在测定前除去水或者使样品完全均质化并立即测定。如果在透明膜上有一层水，会降低硫的 X 射线强度，产生很大的干扰。可以通过在环境密封的条件下离心分离样品以除水，注意不要损坏样品。

表 A.1 基体稀释剂

基体	基体稀释剂	替代稀释剂
柴油	柴油	煤油
石脑油	煤油	—
煤油	煤油	柴油
渣油	润滑油	白油
润滑油基础油	润滑油	白油
液压油	润滑油	白油
原油	润滑油	白油
喷气燃料	煤油	—
汽油	汽油	—

附 录 B
（资料性附录）
含氧燃料的处理

B.1 M85 和 M100 分别是含有体积分数 85%和体积分数 100%甲醇的燃料，E85 是含有体积分数 85%乙醇的燃料。它们高含量的氧会吸收硫特征 K_α 射线。如果校准标准样品与样品的基体相匹配的话，那么也可以用本标准对这种燃料进行测试。但是可能会损失灵敏度和精密度。本标准中的重复性、再现性和偏差值均不包括 M85 和 M100 样品。

B.2 当用不含甲醇的白油为基体物质的标准样品分析 M85 和 M100 燃料时，将得到的结果按式(B.1)和式(B.2)进行校正。如果标准样品的基体和样品相同，那么就不需要进行校正。

$$w(S_{M85}) = w'(S_{M85})/0.59 \quad \cdots\cdots (B.1)$$

$$w(S_{M100}) = w'(S_{M100})/0.55 \quad \cdots\cdots (B.2)$$

式中：

$w(S_{M85})$ ——校正后 M85 中硫的质量分数，单位为毫克每千克(mg/kg)；

$w'(S_{M85})$ ——不含甲醇白油为基体的标准样品测得 M85 中硫的质量分数，单位为毫克每千克(mg/kg)；

$w(S_{M100})$ ——校正后 M100 中硫的质量分数，单位为毫克每千克(mg/kg)；

$w'(S_{M100})$ ——不含甲醇白油为基体的标准样品测得 M100 中硫的质量分数，单位为毫克每千克(mg/kg)。

附 录 C
（资料性附录）
柴油精密度

C.1 多个实验室的研究中有 6 个柴油样品（见表 C.1），总硫质量分数范围为 20 mg/kg～5 500 mg/kg。

表 C.1 精密度测定样品

样品名称	样品类型
5 号	柴油
7 号	NIST SRM 2770
8 号	NIST SRM 2724b
15 号	柴油
17 号	柴油
22 号	B5 生物柴油调合燃料

C.2 重复性（r）：同一个操作者，在同一个实验室，使用同一台仪器，在相同条件下对同一试样采用正确的操作方法进行测定，得到的两个试验结果之差不应超过式（C.1）或式（C.2）的数值。表 C.2 为精密度典型值。

$$r = 1.665\ 8X^{0.330\ 0} \quad \cdots\cdots (C.1)$$

$$r = [1.665\ 8(10\ 000Y)^{0.330\ 0}]/10\ 000 \quad \cdots\cdots (C.2)$$

式中：

X——两个重复试验结果的质量分数平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）；

Y——两个重复试验结果的质量分数平均值，%。

C.3 再现性（R）：不同的操作者，在不同的实验室，使用不同仪器，对同一试样采用正确的操作方法进行测定，得到两个单一、独立的试验结果之差不应超过式（C.3）或式（C.4）的数值。表 C.2 为精密度典型值。

$$R = 8.979\ 8X^{0.330\ 0} \quad \cdots\cdots (C.3)$$

$$R = [8.979\ 8(10\ 000Y)^{0.330\ 0}]/10\ 000 \quad \cdots\cdots (C.4)$$

式中：

X ——两个单一、独立试验结果的质量分数平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）；

Y ——两个单一、独立试验结果的质量分数平均值，%。

表 C.2 柴油样品的精密度典型值

硫的质量分数/(mg/kg)	重复性 r/(mg/kg)	再现性 R/(mg/kg)
25	4.8	26
100	7.6	41
500	13	70
1 000	16	88
5 500	29	154

附 录 D
（资料性附录）
汽油精密度

D.1 多个实验室的研究中有5个汽油样品（见表D.1），总硫质量分数范围为11 mg/kg～5 500 mg/kg。

表 D.1 精密度测定样品

样品名称	样品类型
2号	含13%ETBE的汽油
3号	新配方汽油
4号	含5%乙醇的汽油
11号	汽油
20号	E85

D.2 重复性（r）：同一个操作者，在同一个实验室，使用同一台仪器，在相同条件下对同一试样采用正确的操作方法进行测定，得到的两个试验结果之差不应超过式（D.1）或式（D.2）的数值。表D.2为精密度典型值。

$$r = 1.447\ 7X^{0.366\ 1} \quad \cdots\cdots (D.1)$$

$$r = [1.447\ 7(10\ 000Y)^{0.366\ 1}]/10\ 000 \quad \cdots\cdots (D.2)$$

式中：

X ——两个重复试验结果的质量分数平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）；

Y ——两个重复试验结果的质量分数平均值，%。

D.3 再现性（R）：不同的操作者，在不同的实验室，使用不同仪器，对同一试样采用正确的操作方法进行测定，得到两个单一、独立的试验结果之差不应超过式（D.3）或式（D.4）的数值。表D.2为精密度典型值。

$$R = 7.129\ 5X^{0.366\ 1} \quad \cdots\cdots (D.3)$$

$$R = [7.129\ 5(10\ 000Y)^{0.366\ 1}]/10\ 000 \quad \cdots\cdots (D.4)$$

式中：

X ——两个单一、独立试验结果的质量分数平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）；

Y ——两个单一、独立试验结果的质量分数平均值，%。

表 D.2 汽油样品的精密度典型值

硫的质量分数/(mg/kg)	重复性 r/(mg/kg)	再现性 R/(mg/kg)
50	6.0	30
100	7.8	38
500	14	69
1 000	18	89
5 500	34	167