

石油及石油产品温度对能量色散 X 射线 荧光光谱法测定硫含量结果影响的研究

牟明仁 赵景红 白翎 郑江 赵雪蓉 贺新安^a 李莉

(辽宁出入境检验检疫局技术中心 辽宁省大连市人民路 81 号 116001)

^a(舟山出入境检验检疫局 浙江省舟山市定海区 316000)

摘 要 考察样品温度对能量色散 X 射线荧光光谱法测定硫含量的影响; 通过改变样品温度, 观察测定结果的变化。结果表明: 石油及石油产品的样品温度对 X 荧光光谱仪测试结果具有显著影响; 多数含硫和高硫石油及其产品的样品温度对 X 荧光光谱仪测试结果的影响呈现正相关关系, 低硫石油或低硫石油产品的样品温度对 X 荧光光谱仪测试结果的影响具有波动性。能量色散 X 射线荧光光谱法测定仪安装测试温度控制装置和改进样品温度自动校正曲线, 对控制样品温度对 X 荧光光谱仪测试结果的准确度是十分必要的。

关键词 石油及石油产品, 样品温度, 能量色散 X 射线荧光光谱法, 硫含量。

中图分类号: O 657. 34

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)05-0848-04

1 前言

X 射线荧光分析技术(XRF)作为一种分析手段, 它具有分析速度快、不破坏样品、灵敏度高、一次可以分析多种成分等优点, 其可分析的样品种类从固体到液体、粉末、颗粒以及薄膜; 分析浓度范围从百万分之几到百分之几^[1-3]。能量色散 X 射线荧光光谱法不仅是石油产品硫含量常用快速测定方法之一, 而且是标准方法之一^[4, 5]。保证和提高能量色散 X 射线荧光光谱法测量石油产品中硫含量的准确度对拓展该方法的应用领域和提高石油产品质量具有重要意义^[6-10]。而在影响硫含量测量结果的诸多因素中, 样品温度变化对测量结果的影响是长期以来被忽视的一个重要因素, 因此, 本文针对样品温度对能量色散 X 射线荧光光谱法测定硫含量的影响进行了研究。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂材料

SL FA-1800H 型能量色散 X 射线荧光光谱仪(日本 Horiba Ltd 生产); 试剂: 2-正丁基硫醚, 分子式为(C₄H₉)₂S, 硫含量为 21. 1% (m/m); 材料: 白油, 硫含量小于 20mg/kg。

2.2 试验条件与样品选取

测量时间: 选择每次 30s; 测定次数: 每个样品分别重复 3 次与 10 次; 测定温度: 选择 20、35、50 作为实验样品的测定温度。选取工作中经常检验的原油、燃料油、润滑油、柴油、汽油以及校正仪器用的标样作为分析用样。

联系人, 电话: (0411)87511275; E-mail: mumingren@sina.com

作者简介: 牟明仁(1960—), 男, 辽宁省大连市人, 研究员, 主要从事进出口石油检验工作。

收稿日期: 2007-06-19; 接受日期: 2007-07-02

2 3 试验步骤

用 10mL 玻璃注射器吸取 6mL 的试样(分别在 20 、35 、50 下恒温的待测标样及所选待测样品), 装入干净待用的样品盒, 保证在窗口和液体之间没有空气泡。将样品盒放入仪器的样品室中, 按照给定的条件, 测定不同样品在不同温度下的硫含量值。

3 结果与讨论

3 1 实验数据

采用能量色散 X 射线荧光光谱仪, 按照试验条件及试验步骤要求, 对 1[#] 标样、2[#] 标样、3[#] 标样、原油、1[#] 原油、2[#] 原油、燃料油、润滑油、柴油、汽油的样品分别恒温在 20 、35 、50 下取样进行测试, 每个样品做 3 次。测定结果平均值如表 1 所示。

表 1 标样、原油、燃料油、润滑油、柴油、汽油测定结果 (wt%)

	1 [#] 标样	2 [#] 标样	3 [#] 标样	润滑油	1 [#] 原油	2 [#] 原油	燃料油	柴油	汽油
20()	0.9242	1.0132	2.0800	0.4398	1.9798	0.0656	2.7292	0.4271	0.0214
35()	0.9285	1.0215	2.0960	0.4444	2.0001	0.0651	2.7336	0.4291	0.0184
50()	0.9303	1.0290	2.1108	0.4496	2.0195	0.0640	2.7423	0.4301	

汽油初馏点为 37 , 没有做 50 下的数据。

3 2 测定结果的重复性

在重复性条件下, 对标准样品测试 10 次, 得到每个水平下测试结果的相对标准偏差, 作为测定结果重复性的估计。本文对表 1 中的所有样品在 3 个温度下分别测定 10 次, 并算出其相对标准偏差, 计算结果见表 2。

表 2 测试结果的重复性

相对标准偏差(%)									
	1 [#] 标样	2 [#] 标样	3 [#] 标样	润滑油	1 [#] 原油	2 [#] 原油	燃料油	柴油	汽油
20()	0.13	0.18	0.12	0.21	0.22	0.45	0.11	0.28	3.69
35()	0.17	0.09	0.31	0.11	0.09	0.72	0.02	0.04	0.87
50()	0.06	0.07	0.09	0.29	0.02	1.50	0.02	0.13	

3 3 改变样品温度考察测定结果的变化

由表 1 可以看出, 在所测的 10 个样品中, 当样品温度变化时, 检测结果的平均值也在变化; 并且随着温度的升高, 多数样品的平均值变大, 变化情况如表 3 所示。

表 3 不同温度下样品测定结果变化情况表 (wt%)

	1 [#] 标样	2 [#] 标样	3 [#] 标样	润滑油	1 [#] 原油	2 [#] 原油	燃料油	柴油	汽油
T2	0.9242	1.0132	2.0800	0.4398	1.9798	0.0656	2.7292	0.4271	0.0214
T3	0.9285	1.0215	2.0960	0.4444	2.0001	0.0651	2.7336	0.4291	0.0184
T5	0.9303	1.0290	2.1108	0.4496	2.0195	0.0640	2.7423	0.4301	
比较	T2< T3< T5	T2< T3< T5	T2< T3< T5	T2< T3< T5	T2< T3< T5	T2> T3> T5	T2< T3< T5	T2< T3< T5	T2> T3

表中 T2、T3、T5 分别代表对应样品在 20 、35 、50 下的平均数值。

3 4 考察样品温度对测定结果影响的显著性

由表 1 实验数据统计可以看出, 同一样品中的硫含量测定结果随测定温度的变化而变化。其中多数样品中的硫含量随样品温度的升高而变大, 变化大小与样品类型、样品中的硫含量不同而不同。采用方差分析法对样品测试结果进行数据处理^[11]。处理结果见表 4。

表 4 标样、原油、燃料油、润滑油、柴油、汽油方差分析结果汇总

	$\bar{X}_{20}$	$\bar{X}_{35}$	$\bar{X}_{50}$	$\bar{\bar{X}}$	S_A	S_E	F 值
1 [#] 标样	0.9242	0.9285	0.9303	0.9277	0.0001	0.00001304	23.01
2 [#] 标样	1.0132	1.0215	1.0290	1.0212	0.0004	0.0000399667	30.02
3 [#] 标样	2.0800	2.0960	2.1108	2.0956	0.0014	0.000112293	37.40
润滑油	0.4398	0.4444	0.4496	0.4446	0.0001	0.00000532667	6.26
1 [#] 原油	1.9798	2.0001	2.0195	1.9998	0.0024	0.00032712	22.01
2 [#] 原油	0.0652	0.0651	0.0640	0.0649	0.00000394889	0.00000098	12.09
燃料油	2.7292	2.7336	2.7423	2.7350	0.00266376	0.000218313	36.60
柴油	0.4271	0.4291	0.4301	0.4288	0.0000146756	0.000000676	6.51

$\bar{X}_{20}$ 、 $\bar{X}_{35}$ 、 $\bar{X}_{50}$ 分别代表样品在 20、35、50 下测试结果的平均数值, $\bar{\bar{X}}$ 代表总平均值, S_A 为因素 A 的偏差平方和, S_E 为随机误差均方和, F 值是一个统计量。

3.5 考察样品温度影响测定结果的线性

根据表 1 中的数据, 计算了硫含量对样品温度的相关系数, 得到的相关系数汇总于表 5。

表 5 标样、原油、燃料油、润滑油、柴油、汽油相关系数计算表

样品	相关系数	样品	相关系数	样品	相关系数	样品	相关系数	样品	相关系数
1 [#] 标样	0.8817	2 [#] 标样	0.9502	3 [#] 标样	0.9626	润滑油	0.9815	1 [#] 原油	0.9372
2 [#] 原油	-0.8827	燃料油	0.7288	柴油	0.8112	汽油	-0.9525		

3.6 讨论

3.6.1 测试结果的重复性

从表 2 可知, 除 2[#] 原油样品和汽油样品外, 测试结果的相对标准偏差均在 0.5% 以内。这一结果表明, 在同一温度下, 多数样品的测试结果具有高重复性, 说明在控制样品温度相对稳定的条件下, X 射线荧光光谱仪测定硫含量具有良好的稳定性。考察 2[#] 原油样品和汽油样品, 其硫含量明显比其他样品低, 说明测试结果的重复性与硫含量水平有一定的联系, 这需要进行进一步的实验验证。

3.6.2 测定结果随样品温度的变化

由表 3 可知, 改变样品温度, 被测样品的测试结果都发生变化; 多数样品的测试结果随样品温度的升高而变大。少数样品测试结果随样品温度的升高变大或变小。

3.6.3 样品温度对测试结果的影响

设给定显著性水平 $\alpha = 0.05$, 即 95% 置信概率下, 查 F 分布表得到临界值 $F_{0.05}(2, 6) = 5.14$, 而我们对上述样品所做的实验数据中, 通过方差分析计算得到的统计量 F 值最大为 37.40, 最小为 6.26。所测油品中的 F 值都大于临界值 $F_{0.05}(2, 6) = 5.14$, 因而拒绝 H_0 。表明不同温度对油品中的硫含量测定结果是有显著性的影响。因此在油品硫含量实际测定中, 要获得稳定的测试结果, 则应该对温度范围加以限制。

3.6.4 样品温度与测试结果的线性相关性

从表 4 中可知, 对多数样品, 样品温度与硫含量测试结果具有正相关性, 即随着样品温度的升高硫含量测试结果增大。而 2[#] 原油样品和汽油样品的样品温度与测试结果具有负相关性, 即样品中硫含量较低时, 受到测试结果的重复性等多种因素的影响, 样品温度对测试结果的影响变得比较复杂。影响测试结果的因素较多, 在本文所涉及的实验中, 以下两个方面值得深入讨论: 一是样品中轻组分含量的影响, 在 2[#] 原油样品中, 轻组分明显高于其他原油样品, 随着温度的上升, 样品中的活性有机硫在仪器测试过程中有可能随轻组分挥发, 这可能是 2[#] 原油样品的硫含量测试结果随温度的增加而减小的主要原因, 而汽油样品中的轻组比率更高, 导致测试过程中轻组分、活性有机

硫的挥发比率波动较大,致使在3次重复测试中,样品温度与测试结果呈负线性关系。二是测试结果重复性的影响,2[#]原油样品和汽油样品的测试结果重复性较差,这会增加对这两个样品测试结果与样品温度相关关系的不确定性。

4 结论

综上分析与讨论,石油及其产品的样品温度对X荧光光谱仪测试结果具有显著影响;多数含硫和高硫石油及其产品的样品温度对X荧光光谱仪测试结果的影响呈正相关关系,低硫石油或低硫石油产品的样品温度对X荧光光谱仪测试结果的影响具有波动性。建议生产能量色散X射线荧光光谱法测定仪时,安装测试温度控制装置及改进样品温度自动校正曲线。这对控制样品温度对X荧光光谱仪测试结果的准确度不仅十分必要,而且具有重要意义。

参考文献

- [1] 刘尚华,陶光仪,吉昂 X射线荧光光谱分析中的粉末压片制样法[J]. 光谱实验室,1998,15(6): 9—15
- [2] 金进照,应林初 能量色散X射线荧光光谱测定延迟焦化石油焦中的硫[J]. 光谱实验室,1999,16(4): 357—360
- [3] 田松柏 能量色散-X射线荧光光谱测定硫含量[J]. 石油化工腐蚀与防护,2001,18(6): 57—60
- [4] ASTM standard ASTM. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy[S]. ASTM D4294-98 West Conshohocken, United States ASTM, 1998 805—809
- [5] 石油和石油产品试验方法国家标准汇编(下). 石油产品硫含量测定法(能量色散X射线荧光光谱法)[S]. GB/T 17040-1997. 北京: 中国标准出版社,1998 630—635
- [6] 牟明仁,于孝展,刘心同 大连口岸进口原油质量浅析[J]. 国际石油经济,2006,14(3): 49—65
- [7] 张凤华,赵杉林 含硫油品储罐硫铁化合物自然氧化倾向性研究[J]. 石油化工设备,2006,35(6): 5—7
- [8] 李鹏,汤海涛,郭群 汽柴油质量升级及相关技术的发展趋势[J]. 石油炼制与化工,2004,35(12): 1—6
- [9] 牟明仁,白翎,卫锋等 大连口岸进口柴油装船前检验结果分析与评价[J]. 检验检疫科学,2006,16(5): 40—43
- [10] 牟明仁,刘丽,章晓英等 对进口燃料油(180CST)在国外装船前检验结果的研究[J]. 石油商技,2006,24(1): 84—86
- [11] 曹志军,卢利军,郑江等 测试实验室中测量不确定度评定[M]. 长春: 吉林科学技术出版社,2003 76—80

Study on the Temperature Effect on the Sulfur Determination in Petroleum Oil and Its Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy

MU Ming-Ren ZHAO Jing-Hong BAILing ZHENG Jiang ZHAO Xue-Rong HE Xin-An^a LILi
(Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian, Liaoning 116001, P. R. China)
^a(Zhoushan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhoushan, Zhejiang 316000, P. R. China)

Abstract The sample temperature effect on the sulfur determination by energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy was studied. The results indicated that it was a obvious influence of the temperature of petroleum oil and its products on the determination by energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy; for most sulfur and high sulfur petroleum and its products, the temperature effect had positive correlativity with determination and for the low sulfur petroleum and its products, the influence was fluctuant. It is necessary to fit a temperature controller on the determination instrument or improve the sample temperature auto-calibration curve for the determination accuracy.

Key words Petroleum and Petroleum Products, Sample Temperature, Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Sulfur Content