

X射线荧光测定石油产品中硫的探讨

◆ 韩爱荣

(中国石油化工股份有限公司沧州分公司 沧州 061000)

摘要: 实验室 Lab-X3500 荧光定硫分析仪采用 X 射线荧光法测定石油产品中的硫, 通过探测仪和微型计算机将特征 X 射线的光子能量转化为脉冲形式的电信号测出硫含量。本文简要论述了此定硫分析仪的测定原理、分析流程和主要特点, 同时与燃灯法 (GB/T380) 及管式炉法 (GB/T387) 进行比较, 可知两种国标方法有较好的一致性, 且 X 射线荧光法操作简单、分析速度快、结果符合要求偏差。

关键词: X 射线; 荧光法; 燃灯法; 管式炉法

Probing into Mensuration of Sulphur in Petroleum by X-ray Fluorescence

Han Airong

(Cangzhou Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, Cangzhou, 061000)

Abstract: Lab-X3500 fluorescence sulfur content analyzer uses X-rays fluorescence to determine sulphur in the petroleum products. Making use of scouting instrument and microcomputer, the photon energy of characteristic X rays is converted into electrical signals in the form of pulse to determine sulphur content. This paper briefly introduces the determination principle, analysis process and main characteristic of the analyzer. It also compares the analyzer with lamp-kindled method (GB/T380) and to tubular oven method (GB/T387) to conclude that the two methods have good uniformity, and that X rays fluorescence method is easy, fast and the analysis results meet required bias.

Key words: X-radiation; lighted method; lamp-kindled method; tubular oven method

自 2005 年 7 月 1 日起, 汽油中硫的质量分数应升级到不大于 0.05%, 所以硫含量的测定关系到沧炼汽油、柴油等产品的达标。加强馏出口物料、成品罐样品的硫含量检测已非常重要。目前硫的测定方法有: 燃灯法、管式炉法、氧弹法、镍还原法、微库仑法、X 射线法, 其中氧弹法、镍还原法应用不多。燃灯法是国标方法, 适用于雷德饱和蒸汽压力不高于 80kPa 的汽油、煤油、柴油等的硫含量。原理是将样品在灯中燃烧, 用 0.3% 碳酸钠水溶液吸收生成的二氧化硫, 过剩的碳酸钠用 0.05N 盐酸标准溶液滴定, 从而计算出样品中的硫含量。管式炉法用于测定深色石油产品 (如润滑油、原油、渣油、原油、焦炭等) 硫含量, 原理是试样在空气流中燃烧, 用 30% 过氧化氢和硫酸溶液将生成的亚硫酸酐吸收, 生成的硫酸用氢氧化钠标准溶液进行滴定。微库仑法应用较多, 其测定原理是试样在裂解管气化段气化并与载气 (氮气) 混合进入燃烧段, 在此与氧气混合, 试样裂解氧化, 硫转化为二氧化硫, 随载气一并进入滴定池, 被电解液中三碘离子氧化为三氧化硫。滴定池中三碘离子浓度降低, 指示-参比电极对指示出这一变化并和给定的偏压相比较, 然后将此信号输入微库仑仪放大器, 经放大后输出电压

加到电解电极, 在电解电极处被消耗的三碘离子得到补充, 消耗的电量就是电解电流对时间的积分, 根据法拉第电解定律即可求出试样的硫含量。

1 X 射线荧光法原理和工作流程

X 射线又称为伦琴射线, 当电子或其他高能辐射粒子撞击元素的原子时, 就能产生 X 射线, X 射线是一种波长为 0.001~10nm 的电磁光谱。每个元素都具有数条特征谱线, 这些谱线是由于原子内部电子的跃迁产生的, 并且波长与元素的原子序数有确定的关系; 这些谱线也是物质吸收 X 射线激发内部电子从高能级跃迁到 K、L、M 等低能级电子层时, 释放多余能量的结果。X 射线照射物质时, 除发生散射和吸收现象外, 还能产生 X 射线荧光。荧光 X 射线是用初级 X 射线激发原子内层电子所产生的次级 X 射线。基于测量荧光 X 射线的波长和强度以进行定性和定量分析的方法, 称为 X 射线荧光光谱法。

Lab-X³⁵⁰⁰ 定硫分析仪属于能量色散光谱仪, 其组成是:

- 1、X 射线激发源: 其有效能量高于 2.5keV。
- 2、可拆卸的样品盒: 用可更换的能被 X 射线穿透的聚

酯膜做窗口, 装样最小深度 3mm。

3、X射线探测器: 对能量为 2.3keV 的硫千安培谱线有最佳灵敏度。封闭式正比计数器是具有同时接受所有能量 X 射线的单一检测器, 检测器的最大计数效率为 30000 CPS。它由金属圆筒、金属丝和氦气组成。正比计数器的工作原理: (1) X 入射线光子使检测氦气电离生成离子-电子对; (2) 离子-电子对发生雪崩放大; (3) 计数器输出电压的脉冲高度与入射光子的能量成正比。入射 X 射线的光子数越多, 峰就越高。因此, 计数器的计数率是定量分析的依据。

表 2 成品汽油硫含量两种方法测量结果对比

样品日期	1月5日	1月6日	1月8日	1月9日	1月10日	1月14日	1月28日	1月31日	2月2日
燃灯法 / %	0.029	0.052	0.032	0.039	0.043	0.034	0.048	0.058	0.036
X射线荧光法 / %	0.033	0.055	0.034	0.039	0.041	0.032	0.054	0.060	0.036
差值	0.004	0.003	0.002	0	-0.002	-0.002	0.006	0.002	0

仪器能自动检查分辨率。

4、过滤器或能把硫千安培谱线与其他 X 射线区别开来的其他装置。

5、信号调节电子单元: 具有脉冲计数功能和脉冲高度分析的功能。

6、显示器或打印机: 能读出硫的计数率 (cps) 和质量百分数 (%)。

7、氦气净化装置: 为清除样品和探测器之间的空气。在测量时氦气在仪器入口的压力为 $35\text{kPa} \pm 7\text{kPa}$, 流速为 $1.7\text{L}/\text{min}$ 。

X 射线荧光光谱仪的工作过程:

X 射线管发出的 X 射线经滤光片滤光通过样品池产生特征荧光射线, 进入探测器。作为探测器的正比计数器将荧光 X 射线光子的能量转化为脉冲电压信号, 计数器输出电压的

表 4 成品柴油硫含量两种方法测量结果对比

样品日期	1月5日	1月6日	1月9日	1月12日	1月14日	1月28日	2月10日	2月18日
燃灯法 / %	0.145	0.131	0.126	0.115	0.093	0.149	0.194	0.172
X射线荧光法 / %	0.142	0.132	0.129	0.116	0.097	0.154	0.198	0.178
差值 / %	-0.003	0.001	0.003	0.001	0.004	0.005	0.004	0.006

脉冲高度与 X 射线光子的能量成正比, 即计数器的入射光子数与脉冲高度分析器得到的脉冲峰高成正比。因此计数器的计数频率是定硫分析仪器定量分析的依据。

Lab-X³⁵⁰⁰ 定硫仪属于 X 射线荧光技术, 是一种相对比较的方法, 采用标准曲线进行定量分析。曲线横坐标为浓度, 纵坐标为能强。

2 硫含量的对比数据及分析:

2.1 燃灯法与 Lab-X³⁵⁰⁰X 射线荧光法对汽油硫含量测定比较

燃灯法与 Lab-X³⁵⁰⁰X 射线荧光法对催化稳汽硫含量测定

的比较见表 1。

表 1 催化稳汽硫含量两种方法测量结果对比

样品日期	1月5日	1月6日	1月8日	1月9日	1月10日	1月14日
燃灯法 / %	0.091	0.124	0.062	0.069	0.073	0.073
X射线荧光法 / %	0.100	0.134	0.074	0.071	0.080	0.081
差值 / %	0.009	0.010	0.012	0.002	0.007	0.008

燃灯法与 Lab-X³⁵⁰⁰X 射线荧光法对成品汽油硫含量测定的比较见表 2。

2.2 燃灯法与 Lab-X³⁵⁰⁰X 射线荧光法对柴油硫含量测定比较

燃灯法与 Lab-X³⁵⁰⁰X 射线荧光法对柴油一部馏出口硫含量测定的比较见表 3。

表 3 炼油一部馏出口硫含量两种方法测量结果对比

样品日期	2月12日	2月14日	2月28日	2月15日	3月1日
燃灯法 / %	0.765	0.497	0.706	0.499	0.713
X射线荧光法 / %	0.776	0.521	0.696	0.523	0.722
差值 / %	0.011	0.024	-0.010	0.024	0.009

燃灯法与 Lab-X³⁵⁰⁰X 射线荧光法对成品柴油硫含量测定的比较见表 4。

通过上述不同的仪器、分析方法进行的对比分析结果可以看出, X 射线荧光法与燃灯法的相差值符合国际方法所允许的误差范围 (国际方法允许的误差范围要求不大于最小测定值的 6%)。同时燃灯法对样品硫含量测定值普遍偏低 (极个别样品高), 主要是因为灯硫法有诸多人为操作因素: (1) 灯芯的点燃、火焰的高度、抽气泵吸气的速率、火焰带黑烟与否试油决定能否燃烧完全, 如果燃烧不完全, 将使结果偏低; (2) 在每个吸收器内加入的碳酸钠量是否一致, 若加入的少, 则滴定时消耗盐酸量少, 将使结果偏低; (3) 对滴定终点的判断是否准确, 指示剂是 5 份体积的溴甲酚绿和 1

份体积的甲基红混合而成, 酸显红色, 碱显绿色, 滴定终点红色的判断较浅, 将使结果偏低; (4) 周围环境是否存在含硫气体干扰物对结果有影响; (5) 吸收器、烟道、液滴收集器的清洗及灯、灯芯的洗涤和干燥也有影响。同时燃灯法分析时间长 (一般一个样品需 2~3h), 不利于及时指导生产。

2.3 管式炉法与 Lab-X³⁵⁰⁰X 射线荧光法对重油硫含量测定比较

管式炉法与 Lab-X3500X 射线荧光法对重油硫含量测定的比较见表 5。

表 5 管式炉法与 Lab-X³⁵⁰⁰X 射线荧光法对重油硫含量测定测定结果

样品名称	管式炉法	Lab-X ³⁵⁰⁰ X 射线荧光法	差值
回炼油 (2月9日)	1.041	0.880	0.161
油浆 (2月9日)	1.225	1.010	0.215
催化原料 (2月8日)	0.917	0.640	0.277
催化原料 (2月9日)	0.737	0.550	0.187
管线 (2月9日)	0.717	0.420	0.297
渣油 (2月9日)	1.327	1.146	0.181
催化原料 (2月12日)	0.930	0.640	0.290
催化原料 (2月25日)	0.910	0.630	0.280
催化原料 (3月2日)	0.806	0.600	0.206

通过上述进行的对比结果可以看出, X 射线荧光法与管式炉法的相差值较大, 同时管式炉法对样品硫含量测定值偏低, 主要是因为管式炉法有很多人操作因素, 如灼烧时间短、石英管温度低造成燃烧不完全, 将使结果偏低; 称取试油量是否准确、滴定终点判断是否正确, 以及空气流速、净化程度都对测定结果有一定影响; 系统如果不密闭遇到漏气时, 也会使结果偏低; 接受器内过氧化氢和硫酸浓度偏低、量偏少, 会使结果偏低。而 X 射线荧光法操作简单、小型化、耐用性强、样品可重复使用、结果可靠。分析结果应以 X 射线荧光法为准。但重油分析完后, 样品盒的清洗较繁琐, 可采用电热板或电热炉加热的方法来清洗。同时 Lab-X³⁵⁰⁰X 射线荧光法对重油硫含量测定的介质为空气 (对轻油硫含量测定的介质为氮气) 也对结果有影响。

2.4 X 射线荧光法应用范围很广, 也可测定固体样品中的硫含量

对焦炭的硫含量测定与管式炉法的结果对比见表 6 (新采的焦炭样品应干燥并粉碎, 粉碎后粒度大小影响测定结果)

通过上表对比结果可以看出, 两者结果差别较大, 但 X 射线荧光法测定石油焦时干燥温度控制、颗粒直径、试样紧密程度等问题还需商榷。适用于石油焦硫含量测定的标准曲线还需建立。我单位亦没有小于 0.25mm 的分子筛, 故不能对石油焦进行有效的筛分。

3 讨论

(1) Lab-X³⁵⁰⁰X 射线荧光法的安全性: 因 X 射线管被装在一个金属屏蔽的辐射罩内, 辐射完全符合规定, 并有安全灯指示。

表 6 焦炭的硫含量测定与管式炉法的结果对比

样品日期(2005年)	X 射线荧光法	GB/T387	差值
2.28	1.68	1.64	0.04
3.1	1.61	1.55	0.05
3.2	1.43	1.54	-0.11
3.3	1.44	1.59	-0.15
3.4	1.33	1.54	-0.21
3.5	1.02	1.34	-0.32
3.6	1.40	1.61	-0.21
3.7	1.34	1.48	-0.16
3.8	1.31	1.51	-0.20
3.9	1.36	1.53	-0.17
3.10	1.31	1.50	-0.19
3.11	1.28	1.39	-0.11
3.12	1.65	1.74	-0.09
3.13	1.58	1.56	0.02
3.14	1.66	1.73	-0.07
3.15	1.79	1.78	0.01
3.16	1.52	1.62	-0.1
3.17	1.33	1.63	-0.3

(2) 测定时的干扰因素: 当样品中含有重金属添加剂如烷基铅时, 对硫的测定有干扰。还有一些元素 (如硅、磷、钙、钾和卤化物) 在含量超过几百 mg/kg 时也有干扰。在确定精确度所使用的样品中钒含量高达 250mg/kg, 钼含量高达 50mg/kg, 铁含量高达 15mg/kg 时, 对测定没影响。因为沧炼现生产的是无铅汽油 (不添加四乙基铅), 并且硅、磷等金属含量较低, 故不会对汽油的硫含量测定形成影响。

(3) 为了确保仪器轻微漂移后校准曲线的有效性, 必须进行标准化工作, 即在建立校准曲线的同时和在分析标样时, 分别测定标准化试样的硫 X 射线谱线强度 (至少测定两次, 取平均值), 算出仪器校正因子, 从而测出每个试样校正后的谱线强度。在再标准化前后, 对样品的测定值有时会有较大出入 (轻油测定差别小, 重油测定差别较大)。再标准化并不是每次测量样品时都需要做, 其时间间隔是这样确定的: 可以自己准备一个样品, 通常称之为 QC Sample, 即控制样品, 或称管理样品。持续监测此样品, 如果分析值超出允许的范围 (用户自定义), 则需要对该曲线进行再标准化, 否则, 可以不对曲线进行再标准化。

(4) 将待测试样和选定的标准化试样分别装入样品盒时, 应注意装样到所需深度并保证在窗口和液体之间没有空气泡。同时避免可燃性液体泄漏在分析仪内损坏设备。当样品硫的质量分数大于 5.0% 则可用白油稀释。分析仪应 24h 开机, 短时间停机, 不会影响仪器的正常操作。如果停机时间较长 (1h 以上), 必须开机 2h 以上, 然后再测试。而且, 建议在正式测定样品前, 做几次废样的测试, 这对需要通氮气的仪器尤为重要。

海洋沉积物样品中多元素快速分析的问题^[5-6]。表2为GBW07249号海洋沉积物标样10次结果的平均值,由表2可以看出准确度和精密度都较好。

表2 海底沉积物结果分析

元素	测定值 / mg/kg	标准值 / mg/kg	RSD / %
Cu	0.29	0.28	0.6
Pb	664	659	2.0
Zn	578	563	0.9
Cr	12	10	5.5
Ni	0.35	0.35	0.3
As	175	179	8.7

3 X射线荧光光谱分析法在空气中颗粒物分析的应用

空气中的颗粒物用大气采样器采集于滤膜后,直接用X射线荧光光谱分析法的膜分析程序分析即可得到空气中颗粒物中金属的浓度,分析速度快,由于分析过程不会破坏滤膜,所以就减少了滤膜本身对测定的干扰^[7-8],使测定更加准确。

另外,在X射线荧光光谱分析法中,在没有标样的情况下可以运用IQ+半定量程序来分析样品,这样就改变了过去只能在有标样的情况下才能分析的未知样品状况。

4 结束语

随着科技的发展,X射线荧光光谱仪的分析精度、灵敏

度和准确度进一步提高,其检出限也越来越低,不再仅仅是用于岩矿、区域化探样品的分析方法,也逐渐用于环境分析。其不破坏样品、方法简单快速准确、经济的优点被越来越多的人认同。面对日益繁重的环境监测任务,X射线荧光分析法越来越凸显其优势。

参考文献

- 1 楼蔓藤. X射线荧光光谱分析法标准化的进展[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1): 42~48
- 2 梁国立, 邓赛文, 吴晓军, 等. X射线荧光光谱分析检出限问题的探讨与建议[J]. 岩矿测试, 2003, 22(4): 291~296
- 3 Jenkins R, de Vries J. Practical X - Ray Spectrometry [M]. 2nd Edn. Macmillan, London, 1972, 293~328
- 4 Tertian R, Claisse F. Principles of Quantitative X - Ray Fluorescence Analysis[M]. Heyden & Son Ltd, 1982, 334~355
- 5 李国会, 王晓红, 王毅民. X射线荧光光谱法测定大洋金属结核中多种元素[J]. 岩矿测试, 1998, 17(3): 197~202
- 6 李国会, 卜维, 樊守忠. 光谱学与光谱分析, 1994, (2): 105
- 7 陈远盘. XRF分析空气悬浮微粒中的痕量元素[J]. 环境化学, 1991, 10(6): 56~63
- 8 Schmelting M., Klockenkamper R., Klockow D. Application of totan-reflection X-ray fluorescence spectrometry to the analysis of airborne particulate matter. Spectrochimica Acta Part B 52(1997): 985~994

◀第58页

(5) X射线荧光法的经济性: 燃灯法测定硫含量每次都需要碳酸钠、盐酸、指示剂、95%乙醇、标准正庚烷、石油醚等物品, 消耗较多。管式炉法测定硫含量需要硫酸、氢氧化钠、过氧化氢、高锰酸钾、甲基红次甲基蓝指示剂等物品, 比较繁琐, 消耗物品多。而X射线荧光法只是需要清洗样品盒所需的石油醚和清洗溶剂, 但是荧光法所需标样暂时需要购买, 成本较大。注意: 标样在不用的时候要保存在一个具塞棕色玻璃瓶子中, 放在黑暗、温度低的地方。

(6) 荧光法测定结果的重复性: 同一操作者, 在相同条件下, 使用同一仪器测定同一样品的两个结果之差不应超过 $r = (0.029 + 0.6)s$, 具体数值见表7。

对各种产品(汽油、柴油、重油、石油焦)进行重复性试验, 结果见表8。

表7 荧光法测定结果的重复性要求

测定值 / mg/kg	测定值 / mg/kg	测定值 / mg/kg
0.05	0.02	0.04
0.1	0.02	0.04
0.5	0.03	0.07
1.0	0.05	0.10
2.0	0.08	0.16
3.0	0.10	0.23
4.0	0.13	0.29

报告: 取两结果的算术平均值做式样的硫含量

从表中可见: Lab-X³⁵⁰⁰X射线荧光法能够达到GB/T17040—1997所规定的重复性要求。相对于重油结果之间相差大一些, 但也完全符合标准。

表8 各种产品(汽油、柴油、重油、石油焦)重复性试验结果

样品名称	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值
304#	0.034	0.036	0.035	0.034	0.034	0.035	0.036	0.034	0.035
507#	0.116	0.119	0.1117	0.118	0.117	0.117	0.116	0.117	0.117
催化原料油	0.737	0.739	0.740	0.737	0.736	0.739	0.737	0.737	0.738
油浆	1.225	1.232	1.229	1.221	1.230	1.228	1.226	1.229	1.237
石油焦	1.712	1.678	1.736	1.741	1.692	1.720	1.738	1.726	1.718