

ICS 75.040
E 21



中华人民共和国国家标准

GB/T 17606—2009
代替 GB/T 17606—1998

GB/T 17606—2009

原油中硫含量的测定 能量色散 X-射线荧光光谱法

Determination of sulfur in crude-oil
by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

中华人民共和国
国家标准
原油中硫含量的测定
能量色散 X-射线荧光光谱法
GB/T 17606—2009

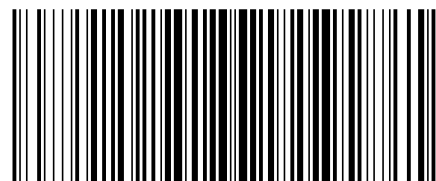
*
中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn
电话:68523946 68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 11 千字
2009 年 7 月第一版 2009 年 7 月第一次印刷

*
书号: 155066·1-37877 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 17606—2009

2009-04-08 发布

2009-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准修改采用 ASTM D 4294:2003《石油及石油产品硫含量测定标准试验方法 能量色散 X-射线荧光光谱法》(英文版)。

本标准根据 ASTM D 4294:2003 重新起草。本标准与 ASTM D 4294:2003 的主要差异如下:

——ASTM D 4294:2003 的名称为《石油及石油产品中硫含量测定标准试验方法 能量色散 X-射线荧光光谱法》,本标准名称为《原油中硫含量的测定 能量色散 X-射线荧光光谱法》;

——ASTM D 4294:2003 适用于石油及石油产品,本标准适用于原油;

——本标准适用于含水质量分数不超过 0.5% 的原油样品;

——本标准没有采纳 ASTM D 4294:2003 中专门关于石油产品的叙述。

本标准代替 GB/T 17606—1998《原油中硫含量的测定 能量色散 X-射线荧光光谱法》。

本标准与 GB/T 17606—1998 的主要技术差异如下:

——本标准在“1 范围”中,将硫含量质量分数测定范围从 GB/T 17606—1998 中的“0.05%~5.00%”改为“0.015 0%~5.00%”;

——本标准增加了“4 干扰”;

——本标准将 GB/T 17606—1998 中“4 试剂”改为“6 试剂及材料”;

——GB/T 17606—1998 中规定用氮气做光路,本标准不再对光路提出要求;

——GB/T 17606—1998 中校准标样为三组 14 个,本标准为两组 10 个;

——GB/T 17606—1998 中没有对稠油和重油的装样问题进行叙述,本标准增加了这部分内容;

——GB/T 17606—1998 中没有进行质量控制的叙述,本标准增加了“13 质量控制”;

——本标准依 ASTM D 4294:2003 对 GB/T 17606—1998 中“9 精密度”中的公式进行了修改。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由全国石油天然气标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:中国石油大庆油田工程有限公司分析检测中心、中国石化石油化工科学研究院、中国石油大连石化公司质量环保检测中心、中国石化西北石油地质中心实验室。

本标准主要起草人:李季成、高萍、于婴、蒋齐光、李飞雪。

本标准于 1998 年首次发布。

警告：禁止将可燃性液体渗漏到仪器中。

10.2 仪器校准

根据厂家说明书,将仪器校准到合适的范围。常用的校准步骤包括:通过测量已知标样设定仪器纯硫 X-射线强度记录。按照表 3 给定的仪器计数时间,获得标样的两个读数,在最短的时间内,用新样品盒和新注入的标样重复这一步骤。当所有的标样分析完毕,根据厂家的说明,基于每个标样四次分析得到的纯硫含量,生成最佳校准曲线。当校准完成时,立即测定一份或多份校准验证标样(见 8.3)的硫含量,测量值和标称值的相对偏差不超过 3%。否则,要进行校正检测和重新校准。

表 3 硫含量分析计数时间

硫质量分数范围/ %	计数时间/s
0.000~0.100	200~300
0.100~5.00	100

10.3 未知样品分析

按 10.1 的叙述将待测样品注入样品盒中,在注入样品盒之前,可能要将粘稠的或较重的样品加热使之能容易注入到样品盒内,确保样品盒透明窗膜和液体样品之间不存在气泡。如果样品在注入样品盒前加热超过 50℃,应在将样品注入到样品盒后,使样品盒处于不密封状态,防止样品冷却时使透明窗膜变形。依表 3 中根据具体浓度范围给定的计数时间进行样品测量,在最短的时间内,用新样品盒和新注入的样品重复测量,获得两次未知样品硫含量读数的平均值。如果该平均读数不在校准曲线的浓度范围内,用能包括样品平均值的浓度范围的校准曲线,对样品重复进行两次测量。

11 计算

样品硫含量可自动从校准曲线上计算出来。

12 精密度

本试验方法的精密度是实验室间试验结果统计分析获得的,如下所述。

12.1 重复性

同一操作者用同一仪器在恒定的操作条件下,用同一样品,在长期的正常的按此方法正确操作的情况下,连续试验各结果之间的差值,二十次只有一次超过下列数值:

$$0.028\ 94(X + 0.169\ 1) \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X——硫含量的质量分数, %。

12.2 再现性

工作在不同实验室中的不同操作者用同一样品,获得的独立结果之间的差值,长期情况下,二十次只有一次超过下列数值:

$$0.121\ 5(X + 0.055\ 55) \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X——硫含量的质量分数, %。

13 质量控制

质量控制程序的运用,能有助于维持本方法的统计学控制。

有效校准以后,以建立试验过程统计学控制状态为目的,依 8.3 和 8.4 选料并保存的质量控制样品就要定期的当作未知样品进行试验。记录结果并立即用控制曲线图或其他相当的统计学技术分析整个

原油中硫含量的测定 能量色散 X-射线荧光光谱法

1 范围

1.1 本标准适用于测定原油的总硫含量,硫含量质量分数测定范围为 0.015 0%~5.00%。

1.2 本标准适用于含水质量分数不超过 0.5%的原油样品,如果原油样品含水质量分数超过 0.5%,可在不破坏样品完整性的情况下进行脱水。原油水含量依据 GB/T 8929—2006 进行检测。

1.3 以国际单位制中规定的浓度单位作为标准,首选的硫含量单位为质量分数。

1.4 此标准没有列出所有的安全问题,使用者应建立一些合适的安全措施和实用的管理制度,以确保安全,预防知识见第 5 章。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB 4075—2003 密封放射源 一般要求和分级

GB/T 4756—1998 石油液体手工取样法

GB/T 8929—2006 原油水含量测定法 蒸馏法

3 方法概述

将样品放在 X-射线源发出的射线束中,测定硫的特征 X-射线谱线强度,并将累积的谱线强度与预先制备好的标准样品的谱线强度相比较,且样品的硫含量应在已知校准标样的硫含量范围内,从而得到样品用质量分数表示的硫含量。

4 干扰

4.1 当原油样品中其他元素发射 X-射线,产生光谱干扰时,检测器就不能正确检测硫元素发射的 X-射线,结果产生光谱叠加。样品中含水、烷基铅、硅、磷、钙、钾以及卤化物时,含量超过硫含量十分之一或几百毫克每千克时,会产生光谱干扰。按照仪器生产厂家的操作说明书去校正仪器,从而消除干扰。

4.2 样品中元素浓度的变化可使基质发生变化,直接影响 X-射线吸收,从而改变每种元素的测量结果。此干扰通常发生在 X-射线荧光分析中,但不是光谱干扰。

4.3 有的仪器装有减少干扰的软件,可自动检查并减少干扰。

4.4 成分与 8.1 中所述的白油有较大差别的原油样品,可由选用基质物的成分与之成分相同或相近的标样进行分析。

5 仪器

能量色散 X-射线荧光光谱分析仪,只要是设计结构完整的能量色散 X-射线荧光光谱分析仪都可使用,仪器至少应具有下列部件:

5.1 X-射线发射源,其能量高于 2.5 keV。

警告:除其他的预防之外,使用放射源时,应按照 GB 4075—2003 要求将其很好地屏蔽起来,以免