

ICS 75.080
E 30



中华人民共和国国家标准

GB/T 34100—2017

轻质烃及发动机燃料和其他油品 中总硫含量的测定 紫外荧光法

Test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil—Ultraviolet fluorescence method

2017-07-31 发布

2018-02-01 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

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 仪器设备	2
5 试剂和材料	4
6 取样	4
7 安全事项	5
8 仪器准备	5
9 校准	5
10 试验步骤	7
11 结果计算	7
12 精密度	8
13 质量保证和控制	9
14 试验报告	9
附录 A (资料性附录) 注射器直接进样方式测定烃类化合物中硫含量的重要影响因素	10
附录 B (资料性附录) 舟进样方式测定烃类化合物中硫含量的重要影响因素	13
附录 C (资料性附录) 质量控制	16
参考文献	17

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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。

本标准起草人：何沛、高萍。

引 言

在石油炼制过程中,即使原料中含有痕量硫化物都能造成某些加工用的催化剂中毒。本标准适用于测定加工原料及产品中的硫含量,也可用于中间产品控制分析中硫含量的测定。

轻质烃及发动机燃料和其他油品 中总硫含量的测定 紫外荧光法

警示——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

本标准规定了采用紫外荧光法测定轻质烃及发动机燃料和其他油品中总硫含量的方法。

本标准适用于测定沸点范围在 25 ℃~400 ℃之间,室温下运动黏度在 0.2 mm²/s ~20 mm²/s 之间液体烃中总硫含量,包括石脑油、馏分油、发动机油、乙醇、脂肪酸甲酯(FAME)及发动机燃料,如:汽油、含氧汽油(乙醇调合油、E-85、M-85)、柴油、生物柴油、生物柴油调合燃料和喷气燃料。总硫含量测定范围在 1.0 mg/kg~8 000 mg/kg 之间。

本标准适用于测定卤素含量不大于 100 mg/kg 液体烃中总硫含量。

注:若硫含量较低,而氮含量较高时,氮含量对硫含量测定结果有影响。

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 1884 原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)

GB/T 1885 石油计量表

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 27867 石油液体管线自动取样法

GB/T 29617 数字密度计测定液体密度、相对密度和 API 比重的试验方法

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法(U形振动管法)

3 方法概要

可使用注射器将试样直接注射到高温燃烧管中;也可以将试样注射到样品舟中,再将舟推入到高温燃烧管中。在高温、富氧条件下,试样中的硫氧化生成二氧化硫(SO₂)。试样燃烧后生成的气体先通过除水装置脱除气体中的水,然后经紫外(UV)灯照射,二氧化硫(SO₂)吸收紫外光的能量,转化为激发态的二氧化硫(SO₂^{*})。二氧化硫(SO₂)从激发态返回到基态时所发射出的荧光,被光电倍增管检测,由所得信号值计算出试样的硫含量。

警告——暴露在过量的紫外光下对身体有害。操作者应避免人体任何部位暴露在紫外灯及次级或散射的辐射光下,特别是眼睛。

4 仪器设备

4.1 燃烧炉

用电加热炉控制温度($1\ 075\ ^\circ\text{C} \pm 25\ ^\circ\text{C}$),所设温度应确保全部试样热裂解,且将试样中的硫氧化为二氧化硫。

4.2 燃烧管

石英材质,可使用注射器直接进样方式和舟进样方式两种结构的石英管。注射器直接进样方式是用注射器直接将试样注射到高温氧化区;舟进样方式是将试样注入到进样舟内,再用进样器将其推至进样管的末端。燃烧管侧臂应有氧气和载气入口管。燃烧管的氧化区要足够大(见图1),以确保试样完全氧化燃烧。图1为常用燃烧管结构示意图。也可使用精密度能达到方法要求的其他结构石英管。

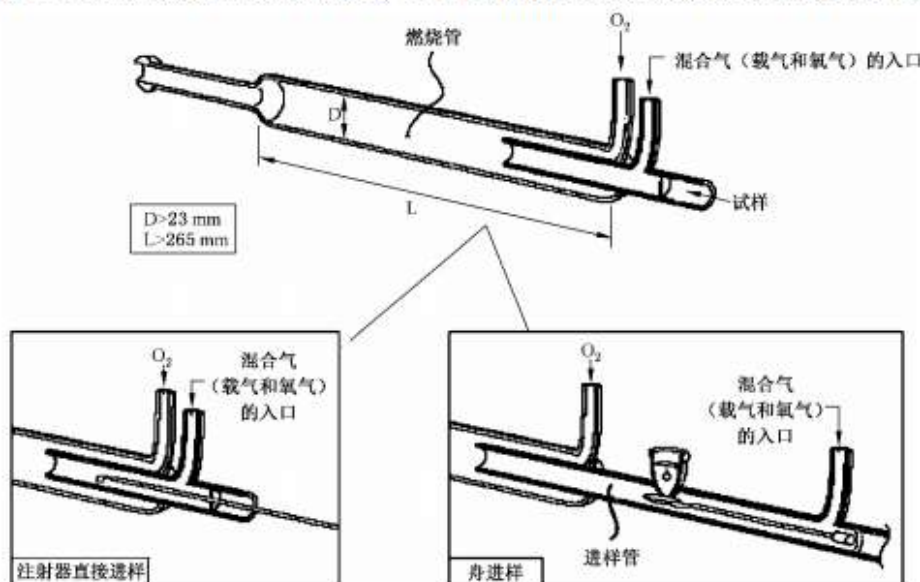


图1 常用石英燃烧管的结构

4.3 流量控制器

为保证氧气和载气流速稳定,仪器应安装气体流量控制器。

4.4 干燥管

试样氧化燃烧生成气中含有水蒸气,在进入检测器前应除去。可采用膜式干燥管或渗透式干燥管,主要是利用膜对水的选择性透过而达到除水目的。

4.5 紫外(UV)荧光检测器

定性、定量的检测器。测量被紫外灯照射后形成的激发态二氧化硫回到基态时所发射的荧光信号。

4.6 微量注射器

可选用 $10\ \mu\text{L}$ 、 $25\ \mu\text{L}$ 、 $50\ \mu\text{L}$ 、 $100\ \mu\text{L}$ 的注射器。注射器针头长 $50\ \text{mm}\pm 5\ \text{mm}$ 。

4.7 进样系统

4.7.1 有下列两种进样系统可供选择。

4.7.2 注射器直接进样系统：用进样器将注射器中的试样以约 $1\ \mu\text{L}/\text{s}$ 的恒定速度注射到石英管的载气流中，气化后的试样随载气进入氧化区。进样器的速度是可控制和可重复的。见图 2。

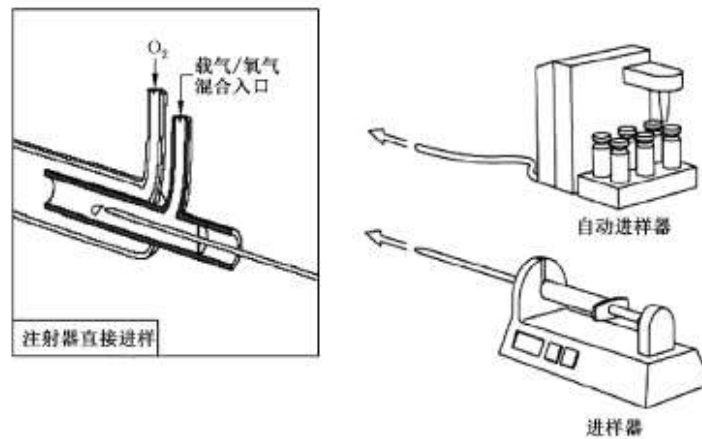


图 2 注射器直接进样系统

4.7.3 舟进样系统：进样舟和燃烧管均为石英材质。见图 3，进样管插入到燃烧管内，连接处密闭不漏气，并且进样管的前端有载气入口。进样器能将进样舟完全推入至炉子入口最热的区域，也可以将其从燃烧管中拉出。从高温区拉出的进样舟退至进样口处，此处有冷却装置，可使进样舟完全冷却。进样舟完全冷却后可以进行下一次样品的测定。进样器的速度是可控和可重复的。

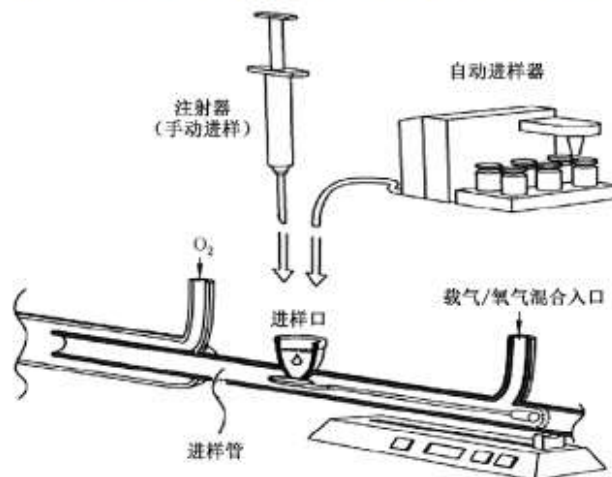


图 3 舟进样系统

4.8 制冷模块

用于舟进样方式,要求冷却温度达到4℃。可选用电子制冷器,也可选用冷却套管。冷却套管需要在进样管的外层加一层石英套管,冷却液在套管内循环,以达到冷却进样舟的目的。

4.9 记录仪(可选件)

4.10 天平(可选件)

感量为±0.01 mg。

5 试剂和材料

5.1 试剂纯度:试验过程中所使用的试剂均为分析纯,在不降低测定结果精度的前提下,可使用其他纯度的试剂。

5.2 载气:氩气或氦气,高纯,纯度≥99.998%,水含量≤5 mg/kg。

5.3 氧气:高纯,纯度≥99.75%,水含量≤5 mg/kg,可用分子筛干燥。

警告——氧气能加剧燃烧。

注:样品能充分燃烧,且测量精密度没有降低情况下也可以选择使用其他种类的气体,如:空气。

5.4 溶剂:甲苯,二甲苯,异辛烷,或与待测样品组分相似的其他溶剂,用于配制标准溶液和稀释试样。如果溶剂硫含量远远低于试样的硫含量,则不需要对其进行空白校正,否则,需要进行空白校正。

警告——易燃。

5.5 二苯并噻吩:相对分子质量184.26,硫质量分数为17.40%。

5.6 正丁基硫醚:相对分子质量146.29,硫质量分数为21.92%。

5.7 苯并噻吩:相对分子质量134.20,硫质量分数为23.90%。

注:对试剂纯度需进行校正。

5.8 石英毛。

5.9 硫标准溶液(母液):硫质量浓度1 000 mg/L;准确称取约0.574 8 g二苯并噻吩(或0.456 2 g正丁基硫醚或0.418 4 g苯并噻吩)至100 mL容量瓶中,再用所选溶剂稀释至刻度。母液可进一步稀释至测定所需的各个浓度。

注1:可根据母液使用频率和有效期,定期重新配制。一般情况下,母液有效期为3个月。

注2:选用与待测样品组分相近或相匹配的标准溶液能减少注射器直接进样系统和舟进样系统之间测定结果的偏差。

注3:如果校准用标准溶液采用质量比的方式进行配制和稀释,则计算测定结果时需考虑单位转换问题。

注4:可购买市售的标准物质。

5.10 质量控制(QC)样品:稳定的、具有代表性的石油样品。用于验证整个试验过程的准确性,见第13章。

6 取样

6.1 按GB/T 4756或GB/T 27867方法取样。某些样品中含有易挥发性的组分,所以测定前打开装样容器,取出样品后应尽快分析,以避免样品暴露或与样品容器接触造成硫的损失和污染。

警告——低于室温采取样品,在室温时样品膨胀,甚至会损坏装样容器。因此采此类样品时,不要将样品装满容器,应在样品上方留有充分的膨胀空间。

6.2 样品采到容器后,如果不立刻使用,则分析前需将样品在容器内充分地混合。

7 安全事项

本方法涉及高温,在燃烧炉附近使用易燃品时应特别小心。

8 仪器准备

8.1 按照仪器厂家提供的说明书安装仪器,并进行漏气检查。

8.2 根据进样方式,按仪器厂家提供的操作参数调节仪器,表 1 给出了典型操作条件。

表 1 典型操作条件

(注射器直接进样方式)注射器进样速度/($\mu\text{L}/\text{s}$)	1
(舟进样方式)舟进样速度/(mm/min)	140 ~ 160
炉温/ $^{\circ}\text{C}$	1 075 \pm 25
氧气流量/(mL/min)	450 ~ 500
入口氧气流量/(mL/min)	10 ~ 30
入口载气流量/(mL/min)	130 ~ 160

8.3 按照仪器厂家的要求,调节仪器的灵敏度和基线稳定性,并进行仪器的空白校正。

9 校准

9.1 选择标准曲线范围和标准溶液浓度

根据待测样品的浓度,选择表 2 中推荐的校准曲线范围和标准溶液浓度。建立校准曲线用的标准溶液应包含了待测试样的浓度。在精密度能达到方法要求的前提下,也可用比给出的曲线范围更窄的浓度范围建立校准曲线;而且,每条曲线的标准溶液浓度和数量也是可以改变的。

9.2 清洗注射器

分析前,用试样反复冲洗微量注射器。如果液体柱内存有气泡,则需重新冲洗注射器,确保液体柱内无气泡后,再抽取试样。

9.3 称取标准溶液

9.3.1 参考表 2 选择进样体积,按以下两种方法之一读取进样量,再将定量的试样注射到燃烧管或进样舟内。

注 1: 操作条件选定后,所有待测样品的进样量也最好相同或相近,这可使燃烧的条件一致。

注 2: 如果样品能充分燃烧,测量精密度没有降低,也可以改变进样量。

表 2 硫校准曲线范围和标准溶液浓度

曲线 I		曲线 II		曲线 III	
硫质量浓度 /(mg/L)	进样体积 /μL	硫质量浓度 /(mg/L)	进样体积 /μL	硫质量浓度 /(mg/L)	进样体积 /μL
0.50	10~20	5.0	2~10	100	5
1.0		25.0		500	
2.5		50.0		1 000	
5.0		100			
10.0					

9.3.2 体积法。将试样充满注射器至所需刻度,回拉注射器的柱塞,吸入一段空气,使最低液面落至 10% 刻度,记录注射器中液体体积。进样后,再回拉注射器,使最低液面落至 10% 刻度,记录注射器中液体体积,两次体积读数之差即为试样的进样体积。也可以使用全自动进样器进样。

9.3.3 重量法。按 9.3.2 所述方法用注射器抽取试样至所需体积,称量注射试样前、后注射器的质量,其差值即为注射试样的质量。注射器的质量需要用感量为 ±0.01 mg 的天平称量。

9.4 注射标准溶液

9.4.1 用注射器取样后,应快速地将试样定量地注入到仪器中。试样的进样方式有两种可供选择。

9.4.2 注射器直接进样方式。采用 4.7.2 进样系统,小心地将注射器针头全部插入到燃烧管入口,并将注射器放在进样器上。注射器针头内残留的试样在高温下气化、燃烧从而导致基线发生变化,此基线变化产生的峰即为针头峰。待基线重新稳定后,立即开始进样分析,当仪器再次恢复到稳定的基线后,拔出注射器。注射器直接进样方式测定硫含量的重要影响因素参见附录 A。

9.4.3 舟进样方式。采用 4.7.3 进样系统,慢慢地将注射器内的试样定量地注入到放有石英毛的进样舟内,最后一滴试样也要转移到进样舟上。拔出注射器,立刻开始进样分析。分析前仪器的基线一直保持平稳,当进样舟接近燃烧炉,试样气化,基线出现变化。在试样气化、燃烧后,基线又重新稳定,然后将进样舟从炉子内拉回至进样前的位置。进样舟在冷却模块上至少停留 60 s,以使其完全冷却,然后再进行下一个试样的测试。舟进样方式测定硫含量的重要影响因素参见附录 B。

注:为使试样能完全燃烧,可减慢进样舟进样速度或增加进样舟在炉内的停留时间,对于含有易挥发性硫的样品,注射器直接进样方式操作比较容易,还可以改善样品燃烧效果。

9.4.4 进样舟所需的冷却程度和试样注射后硫检测器启动时间均与待测样品的挥发性有关。对于易挥发性样品,进样前进样舟的冷却效果很重要。使用 4.8 中的制冷模块冷却进样舟或加长进样舟冷却时间可使试样的挥发降至最低。

9.5 建立校准曲线

9.5.1 采用以下两种方法之一校准仪器。

9.5.2 按步骤 9.2~9.4 操作方法,测定空白溶液和每个校准用标准溶液,每种溶液分别重复测定三次。每次测定标准溶液的积分响应值后都要减去空白溶液的平均积分响应值,最后得到校准用标准溶液的平均积分响应值。绘制校准曲线图,y 轴为标准溶液的平均积分响应值,x 轴为注入的标准溶液中硫的绝对量,单位为微克。曲线应是线性的,仪器使用时每天都需要用校准溶液检查系统性能至少一次,见第 13 章。

注 1:注射浓度为 100 mg/L 的标准溶液 10 μL,相当于建立一个 1 000 ng 或 1.0 μg 的标准点。

注2:在不影响精密度和准确度的情况下,可使用其他技术建立标准曲线。

9.5.3 如果仪器具有自动校准功能,按步骤 9.2~9.4 中的操作方法,分别对每个空白溶液和校准用标准溶液重复测定三次,取三次结果的平均响应值校准仪器。如果需要进行空白校正(见 5.4),但又不具备此功能的仪器,可按照仪器说明书校准仪器,从而得到硫含量,单位为微克。曲线应该是线性的,每天都需要用校准溶液检查系统性能至少一次,见第 13 章。

9.5.4 如果采用了不同于表 2 给出的方法建立曲线,则要选择与待测样品浓度最接近的几个浓度建立曲线;进行样品测定时,所用的进样体积也要与建立曲线所用进样体积一致。建立校准曲线是为了计算待测样品的硫含量。

10 试验步骤

10.1 称取试样

按第 9 章方法获取待测试样,试样的硫含量应在校正所用标准溶液浓度范围之内,即大于低浓度标准溶液,小于高浓度标准溶液。如有必要,试样可采用质量法或体积法进行稀释,以满足范围要求:

- 质量稀释法(m/m):记录试样的质量、试样和溶剂的总质量;
- 体积稀释法(m/v):记录试样的质量、试样和溶剂的总体积。

10.2 测定试样

按 9.2~9.4 所述方法,测定试样溶液的响应值。

10.3 检查燃烧效果

10.3.1 检查燃烧管和气体所经流路中的其他部件,以确保试样完全氧化燃烧。

10.3.2 直接进样系统:如果观察到有积炭生成,应减少试样进样量或降低进样速度,也可以同时采取这两种措施。

10.3.3 舟进样系统:如果发现进样舟上有积炭生成,应增加进样舟在炉内的停留时间。如果在燃烧管的出口端发现有积炭,应降低进样舟的进样速度或减少试样进样量,也可以同时采取这两种措施。

10.3.4 清除和再校准:按照仪器说明书,清除部件上的积炭。在清除、调节之后,重新安装仪器,并进行漏气检查。再次分析试样前,需重新校准仪器。

10.4 计算试样平均响应值

每个试样重复测定三次,并计算出平均响应值。

10.5 试样密度

按照 GB/T 1884、GB/T 1885、GB/T 29617 或 SH/T 0604 方法测定试样在被检测时室温下的密度。

11 结果计算

11.1 使用校准曲线进行校正的仪器,试样硫含量 X (mg/kg)按式(1)或式(2)计算。

$$X = \frac{(I - Y) \times 1\,000}{S \times M \times K_s} \dots\dots\dots (1)$$

或

$$X = \frac{(I - Y) \times 1\,000}{S \times V \times K_v} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- I —— 试样平均积分响应值;
- K_g —— 质量稀释系数,即试样质量与试样加溶剂总质量的比值,单位为克每克(g/g);
- K_v —— 体积稀释系数,即试样质量与试样加溶剂总体积的比值,单位为克每毫升(g/mL);
- M —— 注射试样的质量,重量法或通过进样体积和密度计算得出, $V \times D$,单位为毫克(mg);
- D —— 试样的密度,单位为克每毫升(g/mL);
- S —— 标准曲线斜率,响应值/(μgS);
- V —— 进样体积,体积法或通过质量和密度计算得到, M/D ,单位为微升(μL);
- Y —— 空白溶液的平均积分响应值;
- 1 000 —— 转换因子。由 $\mu\text{g/mg}$ 转化为 $\mu\text{g/g}$ 时的系数。

11.2 具有自动校正功能的仪器,试样中硫含量 X (mg/kg)计算公式见式(3)和式(4):

$$X = \frac{G \times 1\,000}{M \times K_g} \dots\dots\dots (3)$$

或

$$X = \frac{G \times 1\,000}{V \times D} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- K_g —— 质量稀释系数,即试样质量与试样加溶剂总质量的比值,单位为克每克(g/g);
- M —— 注射试样的质量,直接称量或通过进样体积和密度计算得出, $V \times D$,单位为毫克(mg);
- V —— 进样体积,体积法或通过质量和密度计算得到, M/D ,单位为微升(μL);
- G —— 试样中硫的质量,单位为微克(μg);
- D —— 试样的密度,单位为克每毫升(g/mL) (未稀释试样),或溶液浓度,单位为克每毫升(g/mL)(体积稀释法);
- 1 000 —— 转换因子,由 $\mu\text{g/mg}$ 转化为 $\mu\text{g/g}$ 时的系数。

12 精密度

12.1 按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

12.2 重复性(r):同一操作者,在同一实验室,使用同一仪器,对同一试样进行测定所得两个重复测定结果之间的差值,不应超过式(5)和式(6)所得数值。

$$\text{小于 } 400 \text{ mg/kg}; r = 0.178\,8X^{0.75} \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{大于 } 400 \text{ mg/kg}; r = 0.029\,02X \dots\dots\dots (6)$$

式中:

X —— 两次试验测定结果的平均值。

12.3 再现性(R):不同操作者,在不同实验室,使用不同仪器,对同一试样进行测定,所得两个单一和独立的结果之差不应超过式(7)和式(8)所得数值。

$$\text{小于 } 400 \text{ mg/kg}; R = 0.579\,7X^{0.75} \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{大于 } 400 \text{ mg/kg}; R = 0.126\,7X \dots\dots\dots (8)$$

式中:

X —— 两次试验测定结果的平均值。

12.4 试样硫含量低于 400 mg/kg,按上述精密度估算实例见表 3。

12.5 偏差:本方法的偏差是通过对已知硫含量的烃类标准物质(SRMs)进行研究得到的。对标准参考物质进行分析所得测试结果在本标准的重复性范围内。

表 3 重复性 r 和再现性 R

硫含量/(mg/kg)	r	R
1	0.2	0.6
5	0.6	1.9
10	1.0	3.3
50	3.4	10.9
100	5.7	18.3
400	16.0	51.9

13 质量保证和控制

13.1 在每次校准后需要进行质量控制(QC)样品(见 5.10)分析;使用时,每天至少分析一次 QC 样品。分析 QC 样品是为了验证仪器性能及确定试验过程的准确性。

13.2 若实验室已建立了 QC 及质量保证(QA)程序,可用于确定测定结果的可靠性。

13.3 若实验室没有建立 QC/QA 程序,可参照附录 C 作为 QC/QA 评价系统。

14 试验报告

测定结果大于或等于 10 mg/kg 时,报告结果保留至 1 mg/kg;测定结果小于 10 mg/kg 时,报告结果保留至 0.1 mg/kg。

附录 A

(资料性附录)

注射器直接进样方式测定烃类化合物中硫含量的重要影响因素

A.1 燃烧炉温度

燃烧炉温度设定为 $1\ 075\ ^\circ\text{C} \pm 25\ ^\circ\text{C}$ ，并且在燃烧管的燃烧裂解区域内装填石英碎片。

A.2 注射时针头位置

应将针头全部插入至燃烧管入口温度最高区域。参见仪器厂商提供的说明书，确保针头能全部推入。

A.3 针头峰

试样被定量的取到注射器后，回抽注射器的柱塞，此时试样上层存有一段空气柱，此段空气柱约占注射器玻璃管上刻度的 10%。将注射器针头全部插入到进样口内，当针头穿过进样口的进样垫时会引起基线波动，此时不要积分，等针头峰消失、基线回到初始状态后再开始积分。如有需要，在注射试样前，重新设置仪器的基线。

A.4 针头在燃烧炉中的停留时间

针头在炉子中的停留时间应与注射样品的时间保持一致。对于直接注射方式，建议等到试样分析完成，仪器基线回到初始位置时，再将针头拔出，否则针头应一直插在炉子中。

A.5 进样量

通常对于硫含量较低的试样需要使用较大的进样量。选定进样量后，还需要经常检查样品燃烧情况，观察是否有样品不完全燃烧的现象（即有积炭生成），不完全燃烧的产物（积炭）可能会存在于试样燃烧后所流经的各个地方。通过减缓样品注射速度，增加裂解氧气和入口氧气的流量，或综合考虑几种因素以确保试样燃烧完全，推荐的进样量见表 A.1。

表 A.1 推荐使用的进样量

硫质量浓度范围/(mg/kg)	进样量/ μL
<5	10~20
5~100	5~10
>100	5

A.6 进样速度与频率

缓慢地将注射器内的试样注入燃烧管内,进样速度约为 $1 \mu\text{L}/\text{s}$, (如果采用 735 型进样器,可将速度档调节至 700~750 之间)。两次进样之间的间隔即进样频率与样品类型、注射的操作技术、注射速度和针头在炉子内的停留时间有关。建议两次进样间隔最少 3.5 min。

A.7 流路、漏气检查和背压

按照仪器厂商推荐的方法进行压力测试时(压力在 13.8 kPa~20.7 kPa 之间),气体样品流路应该无漏点。在正常操作条件下,流路的背压应该在 5.2 kPa~13.8 kPa 之间。

A.8 气体流速设定

仪器提供的气体应是连续、稳定的,并且流速是可控的,以确保试样能连续、完全地燃烧。见表 A.2。

表 A.2 气体流速设定——直接注射方式

典型气体流速	浮子流量计/格	质量流量控制器(MFC)/(mL/min)
入口载气流速*	3.4~3.6	140~160
入口氧气流速	0.4~0.6	10~20
裂解氧气流速	3.8~4.1	450~500
* 载气可以使用氮气或氩气。		

A.9 膜式干燥器的净化

膜式干燥器主要用于除去试样燃烧后产生的水,而此部分水也要从膜式干燥器中去除。可以采用干燥剂方法,也可以采用辅助气法。干燥剂法是仪器循环气经过装有干燥剂的洗涤管洗涤后,再给膜式干燥器提供净化气体,当洗涤管内指示剂颜色由蓝色变为粉色时需要更换干燥剂。辅助气法是外接一路经干燥后的气体以吹扫膜干燥器,设定此气体流速为 $200 \text{ mL}/\text{min}$ ~ $250 \text{ mL}/\text{min}$ 。

A.10 样品的均匀化和校准响应值

分析前将样品或标准溶液充分地混合,使其均匀。型号为 7000 的仪器,校准曲线上所用的最低硫含量的标准溶液,其响应值不能少于 2 000 到 3 000 计数值;型号为 9000 的仪器其响应值不能低于 200 到 300 计数值;或者响应值应大于 3 倍的基线噪音。校准曲线上最高硫含量的标准溶液,其响应值要低于检测器饱和点。一般情况下,7000 型仪器使用的最高响应值在 35 000 到 45 000 计数值;9000 型仪器要求不能出现平头峰。可以调节增益因子,光电倍增管(PMT)电压和样品量,或根据需要同时进行调节以满足响应值的要求。

A.11 基线稳定性

测试前,特别是分析硫含量较低的样品前,要保证仪器的基线是稳定的、无噪音的。对于固定增益的仪器,可以通过调节光电倍增管的电压以获得仪器最大的灵敏度,同时还要保持基线稳定和无噪音信号。9000型仪器用户可以利用基线评估和峰的临界值功能降低基线的噪音。

A.12 校准用标准溶液和标准曲线的建立

用相对于样品中硫含量较低的或者不含硫的溶剂配制校准用标准溶液,同时还需要校正溶剂和溶质纯度引入的硫含量误差。校准曲线要包括待测样品的浓度。一般情况下,不要强迫校正曲线通过原点(0,0)。测定标准溶液后,会产生一条校正曲线,此曲线是线性的,且不超过检测器动态检测范围(校正系数达到0.999。检测器动态范围在1个数量级到2个数量级之间,如5.0 mg/kg到100 mg/kg)。建立曲线后,再通过计算,最后得到样品中以质量比表示的硫含量。

附录 B

(资料性附录)

舟进样方式测定烃类化合物中硫含量的重要影响因素

B.1 燃烧炉温度

燃烧炉温度设定为 $1\ 075\ ^\circ\text{C} \pm 25\ ^\circ\text{C}$ ，并且在燃烧管的燃烧裂解区域内装填石英碎片。

B.2 进样舟的通道

参照仪器说明书要求，在组装仪器时要注意确保整个进样舟全部都能放入到炉子入口区域。

B.3 进样舟的进样速度及试样在燃烧炉内停留时间

进样舟的进样速度为 $140\ \text{mm}/\text{min} \sim 160\ \text{mm}/\text{min}$ 之间(735 型进样器档位应设定为 700~750 之间)。为确保样品能完全地燃烧，可以再降低进样舟的进样速度，也可以增加进样舟在燃烧炉内停留时间。测定完毕后，需将进样舟从燃烧炉内全部的拉出。进样舟在燃烧炉内停留时间与样品的挥发性及被测样品硫含量有关。通常情况下，样品舟在燃烧炉内停留时间为 $15\ \text{s} \sim 60\ \text{s}$ 之间。

B.4 进样量

进样量与样品的硫含量有关。一般情况下，低硫含量的样品需要采用的进样量大。确定合适的进样量后，还需要经常检查样品燃烧情况，观察是否有样品不完全燃烧的现象(即有积炭生成)，不完全燃烧的产物(积炭)可能会存在于试样燃烧后所流经的各个地方。控制积炭生成的方法是降低进样舟的速度、增加进样舟在燃烧炉内的停留时间或增加裂解氧气的流量，也可以同时调节几个条件。推荐使用的进样量见表 B.1。

表 B.1 推荐使用的进样量

硫质量浓度范围/(mg/kg)	进样量/ μL
<5	10~20
5~100	5~10
>100	5

B.5 进样速度和进样频率

缓慢地将注射器内的试样注射到进样舟中(进样速度约为 $1\ \mu\text{L}/\text{s}$)，同时小心地排出最后一滴试样。建议在进样舟中放入石英毛或类似的物体，以帮助试样定量地转移到进样舟中。两次进样之间的间隔即进样频率与进样舟的进样速度、样品硫含量、进样舟在燃烧炉内的停留时间及放置进样舟的制冷模块的制冷能力有关。典型的注射频率是两次进样之间应至少间隔 $2.5\ \text{min}$ 。

B.6 注射试样时进样舟的温度

试样被注射到进样舟前,应了解待测样品的挥发性;注射试样时,要保证进样舟已经降到室温或低于室温。两次注射试样之间,进样舟在冷却套或者冷却区域内停留时间不少于 1 min。当进样舟接近燃烧炉时,随着试样的挥发,某些硫化物可能已经被检测,低于室温进样可以减少这种挥发。

B.7 流路、漏气检查和背压

按照仪器厂商推荐的方法进行压力测试时(压力在 13.8 kPa~20.7 kPa 之间),气体样品流路应无漏点。正常操作条件下,对于没有大气进入的系统,流路的背压应该在 5.2 kPa~13.8 kPa 之间。

B.8 气体流速设定

为确保试样能连续、完全地燃烧,则仪器提供的气体应是连续、稳定地,并且流速是可控的。见表 B.2。

表 B.2 气体流速设定——舟进样方式

典型气体流速	浮子流量计/格	质量流量计(MFC)/(mL/min)
入口载气流速*	3.4~3.6	130~160
入口氧气流速	0.4~0.6	10~20
裂解氧气流速	3.8~4.1	450~500
* 载气可以使用氮气或氩气。		

B.9 膜式干燥器的净化

膜式干燥器主要用于除去试样燃烧后产生的水,而此部分水也要从膜式干燥器中去除。可以采用干燥剂方法,也可以采用辅助气法。干燥剂法是仪器中循环气经过装有干燥剂的洗涤管洗涤后,再给膜式干燥器提供净化气体,当洗涤管内指示剂颜色由蓝色变为粉色时需要更换干燥剂。辅助气法是外接一路经干燥后的气体以吹扫膜干燥器,设定此气体流速为 200 mL/min~250 mL/min。

B.10 样品的均匀化和校准响应值

分析前需将样品和标准溶液充分地混合,使其均匀。对于 7000 型的仪器,校准曲线上所用的最低硫含量的标准溶液,其响应值不能少于 2 000 到 3 000 计数值;型号为 9000 的仪器其响应值不能低于 200 到 300 计数值;或者响应值应大于 3 倍的基线噪音。校准曲线上最高硫含量的标准溶液,其响应值要低于检测器饱和点。一般情况下,对于 7000 型仪器,使用的最高响应值在 35 000 计数值到 45 000 计数值;9000 型仪器要求不能出现平头峰。因此,可以相应的调节增益因子,PMT 电压和样品量,或根据需要进行调节。

B.11 进样舟的空白和基线的稳定性

分析试样前,特别是分析硫含量低的样品前,将空的进样舟推入燃烧炉内,以确保进样舟和接近进样口的燃烧管内没有被污染。在燃烧炉内加热空的进样舟可以保证进样舟是干净的,然后快速的将样品舟移出燃烧管至样品注射区域。

注:如果热的进样舟返回到注射区域时引起基线的波动,则需要反复地将进样舟推入、拉出燃烧炉,直到再没有检测到硫信号。对于固定增益的仪器,可以通过调节光电倍增管的电压以获得仪器最大的灵敏度,同时还要保持基线的稳定和无噪音信号。9000型仪器用户可以利用基线评估和峰的临界值功能降低基线的噪音。

B.12 校准用标准溶液和标准曲线的建立

用相对于样品中硫含量较低的或者不含硫的溶剂配制校准用标准溶液,同时还需要校正溶剂和溶剂纯度引入的硫含量误差。校准曲线要包括待测样品的浓度。一般情况下,不要强迫校正曲线通过原点(0,0)。测定标准溶液后,会产生一条校正曲线,此曲线是线性的,且不超过检测器动态检测范围(校正系数达到0.999。检测器动态范围在1个数量级到2个数量级之间,如5.0 mg/kg到100 mg/kg)。建立曲线后,再通过计算,最后得到样品中以质量比表示的硫含量。

附 录 C
(资料性附录)
质量控制

- C.1 通过分析质量控制(QC)样品以确定仪器性能及试验过程的准确性。
- C.2 在监控试验过程之前,用户需测定 QC 样品的平均值和控制范围(见 NB/SH/T 0843,ASTM MNL7)。
- C.3 记录 QC 样品数据结果,并通过控制图表或其他统计技术进行分析,以确定总体试验过程的统计控制状态(见 NB/SH/T 0843,ASTM MNL7)。调查任何一个不受控数据的产生原因,调查的结果可能(但不一定)需要重新校正仪器。
- C.4 本标准中没有规定 QC 分析频率,其取决于被测样品的重要程度、检测过程的稳定性及客户的要求。通常情况下,每天测定样品时,需将 QC 样品与待测样品同时进行测定。如果当天待测样品数量增加,则 QC 分析频率也应相应增加。如果测试结果在统计控制范围内,则可相应减少 QC 分析频率。为保证数据质量,QC 数据的精密度应定期检测,见 NB/SH/T 0843 及 ASTM MNL7。
- C.5 建议所选用的 QC 样品是能代表日常检测的样品。在计划使用的时间内,QC 样品能充足供应,且其在储存时间内应是均匀、稳定的。进一步的 QC 和控制图表技术见 NB/SH/T 0843 及 ASTM MNL7。

参 考 文 献

- [1] NB/SH/T 0843 石化行业分析测试系统的评价 统计技术法
 - [2] ASTM MNL7 数据控制图像分析演示手册(Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis)
-