



现行硫含量测定标准总结

(X 射线荧光方法原理)

硫含量检测 X 射线荧光方法

能量色散型 X 射线荧光光谱法(EDXRF)

国际标准 → 中国国内标准

ASTM D4294 → GB/T 17040

ISO 8754

ISO 20847



波长色散型 X 射线荧光光谱法(WDXRF)

国际标准 → 中国国内标准

ASTM D2622 → GBT 11140

ISO 20884

EN ISO 14596



(I) 能量色散 X 射线荧光光谱法

1. ASTM D4294 能量散射 X 射线荧光光谱法测定石油和石油产品中的硫含量的标准试验方法所有版本以及对应的中文和俄文的版本：

1.1 GB/T 17040 系列标准：GB/T 17040-2019 石油和石油产品中硫含量的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法以及更早的版本（该标准实际上是国际 ASTM D4294-2010 标准中文版，中国于 2019 年发布），适用于俄罗斯 SPECTROSCAN SL 型硫分析仪。

1.2 俄罗斯 ГOCT32139-2013 (GOST 32139-2013) Petroleum and petroleum products. Determination of sulfur content by method of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry（该标准实际上是国际 ASTM D4294-2010 标准俄文版，俄罗斯于 2013 年发布，比中国早发布 6 年），适用于俄罗斯 SPECTROSCAN SL 型硫分析仪。

1.3 本身 ASTM D4294 系列标准：ASTM D4294 - 10 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry 以及 ASTM D4294 更早的版本），适用于俄罗斯 SPECTROSCAN SL 型硫分析仪。

1.4 GBT 17411-2012 船用燃料油两个标准中 X 射线荧光光谱法（以及其来源国际标准 ISO 8217:2010 Petroleum products - Fuels (class F) - Specifications of marine fuels）。该油品标准把 GB/T 17040 硫含量分析方法规定为唯一的仲裁方法。适用于俄罗斯 SPECTROSCAN SL 型硫分析仪。

1.5 GB 252-2015 普通柴油，该油品标准把 GB/T 17040 硫含量分析方法规定为可以使用的方法。适用于俄罗斯 SPECTROSCAN SL 型硫分析仪。

2. ISO 8754-2003 石油产品.硫含量的测定.能量分散 X 射线荧光光谱测定法 (英文原名为 : ISO 8754 Petroleum Products - Determination of Sulfur Content - Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Method)。该标准虽然没有 ASTM D4294 的严格的计量指标, 但是被 MARPOL 国际防止船舶造成污染公约附则 6 (MARPOL Annex VI) 指定为船用燃料油中硫含量的测定唯一的方法。该标准检测对象为重油、柴油等油品, 硫含量在 300~50000mg/kg 之间。国际燃料工业协会 International Bunker Industry Association (IBIA)以及联合国国际海事组织国际海洋环境保护委员会 IMO's Marine Environment Protection Committee 特别指出 ISO 8754 也可以用于测定硫含量低于 300mg/kg 的油品。ISO 8217:2010 所规定的油品测硫方法也包含 ISO 8754-2003。适用于俄罗斯 SPECTROSCAN SL 型硫分析仪。

2.1 俄罗斯对应的标准 ГОСТ ISO 8754-2013 Petroleum products. Determination of sulfur content by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry。

中国至今没有发布国内版的类似标准。

3. ISO 20847 汽车汽油硫含量测定标准。该标准是在 ISO 8754-2003 标准基础上发展, 只对汽车燃油。

3.1 ISO 20847-2004 石油制品.机动车燃料的硫含量的测定.能量分散 X 射线荧光光谱法 (英文名: ISO 20847:2004 Petroleum products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry) 该标准检测对象为车用汽油及柴油, 硫含量在 30~500mg/kg 之间。俄罗斯相关的标准为ГОСТ Р ЕН ИСО 20847-2010, 对外电子公司北京代表处可以提供相关的标准咨询。

中国至今没有发布国内版的类似标准。

(II) 波长色散 X 射线荧光光谱法 (适用于俄罗斯 SPECTROSCAN SWD3, CLSW 型硫分析仪)

4. ASTM D2622-2010 用波长色散 X 射线荧光光谱测定法测定石油产品中硫磺的试验方法所有版本以及对应的中文和俄文的版本 :

4.1 GBT 11140-2008 石油产品硫含量的测定波长色散 X 射线荧光光谱法

4.2 ASTM D2622-2010 Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

4.3 ГОСТ Р 53203-2008 Petroleum products. Determination of sulfur by method of wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (ASTM D2622-05)

4.3 ГОСТ 33194-2014 Petroleum and petroleum products. Determination of sulfur content by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry method. (STM D2622-2010, 3mg/kg~ 4.6%)

5. ISO 20884:2011 «Petroleum products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry» (适用于俄罗斯 SPECTROSCAN SWD3, CLSW 型硫分析仪)

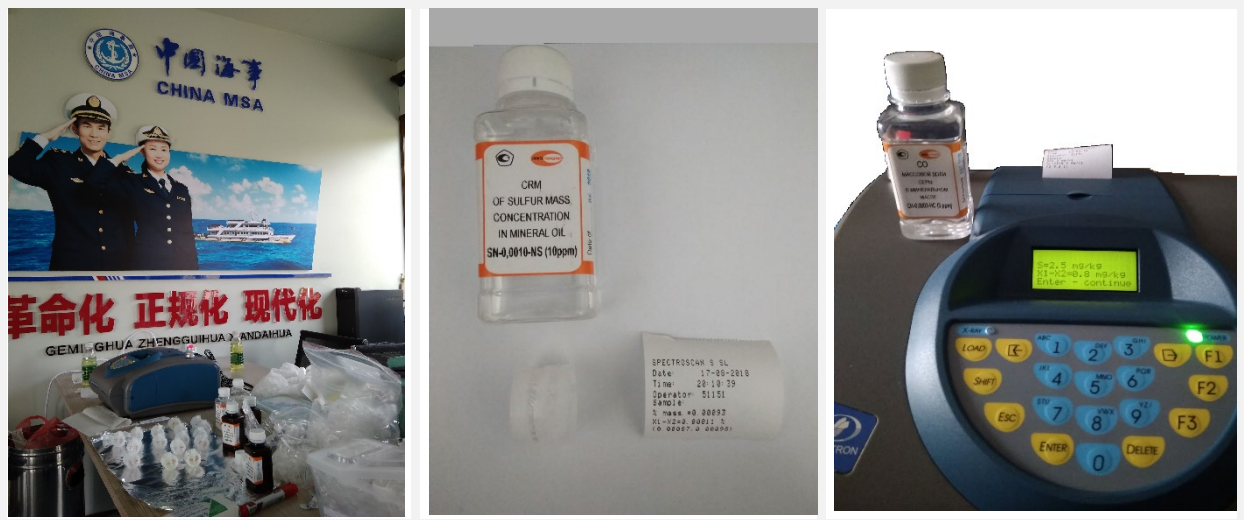
ГОСТ Р 52660-2006 (ИСО 20884:2011) Automotive fuels. Method for determination of sulfur content by wavelength-dispersive

X-ray fluorescence spectrometry 5 до 500 мг/кг

6. EN ISO 14596:1998 «Petroleum products - Determination of sulfur content - Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry» 波长色散内标方法。(适用于俄罗斯 SPECTROSCAN SWD3, CLSW 型硫分析仪) 俄罗斯相关的标准为 ГОСТ Р ЕН ИСО 14596-2008

中国至今没有发布国内版的类似标准。

SPECTROSCAN SL 型能量色散型 X 射线荧光硫含量分析仪当时的设计基础是必须符合能量色散型 X 射线荧光光谱法硫含量测定所有国家的标准分析方法的要求。硫含量分析仪除了分析准确使用方便稳定耐用等方面以外，在仪器硬件设计、操作流程等应该符合标准分析方法！



因此，我们从现有的标准分析方法解释角度，证明 SPECTROSCAN SL 型能量色散型 X 射线荧光硫含量分析仪符合标准分析方法的要求。首先，我们总结油品硫含量测定 X 射线荧光光谱法三大类：

表 1 基于 XRF 原理的硫含量测定方法可以再分类为三种方法

方法原理	能量色散型 X 射线荧光光谱法	波长色散型 X 射线荧光光谱法	单波长型 X 射线荧光光谱法
俄罗斯型号	SPECTROSCAN SL	SPECTROSCAN SWD3	俄罗斯不生产,但是单波长技术是俄罗斯人的
方法主要特点	仪器成本最低，方法通用性很强，适合测定油品中低限在 3-7ppm，上限在 5%(50000ppm) 的硫含量。动态监测范围最宽。	仪器成本比较高，仪器有一定的维护成本。适合高精度测定油品中低限在 1-3ppm，上限在 5%(50000ppm)的硫含量。动态监测范围最宽。	仪器成本比较高，仪器有一定的维护成本。适合测定油品中低限在 2ppm，上限在 500ppm)的硫含量。动态监测范围比较窄。
相关的标准	ASTM D4294 能量散射 X 射线荧光光谱法测定石油和石油产品中的硫含量的标准试验方法以及中俄文版本： - GB/T 17040-2019 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 - GOST 32139-2013 柴油质量标准： - GBT 17411-2012 船用燃料油(仲裁法) - GB 252-2015 普通柴油 其他标准： ISO 8754-2003 石油产品.硫含量的测定.能量分散 X 射线荧光光谱测定法以及俄罗斯对应的	ASTM D2622-2010 用波长色散 X 射线荧光光谱测定石油产品中硫磺的试验方法以及中俄文版本： - GBT 11140-2008 石油产品硫含量的测定波长色散 X 射线荧光光谱法 - GOCT 33194-2014 其他国际方法： ISO 20884:2011 EN ISO 14596:1998	MOD ASTM D7039-2007 NB/SH/T 0842-2010

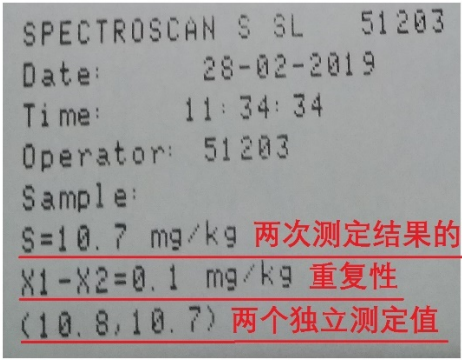
标准： - GOST ISO 8754-2013 ISO 20847-2004 石油制品.机动车燃料的硫含量的测定.能量分散 X 射线荧光光谱法		
--	--	--

根据表 1 可以看出：目前能量色散 X 射线荧光光谱法是硫含量测定最常用的方法，标准分析方法最齐全，仪器成本比较低。

下面我们解读 GB/T 17040-2019 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 (ASTM D4294-2010 中国版) 并解释，为什么 SPECTROSCAN SL 适合该标准。

表 2 SPECTROSCAN SL 符合 GB/T 17040-2019 (ASTM D4294-2010 的中国版标准) 说明

GB/T 17040-2019 标准方法要求	俄罗斯 SPECTROSCAN SL 型硫分析仪
1. 定量测定范围： 0.0017%(17mg/kg)~4.6%(46000mg/kg)，允许进行测定低于该界限的硫含量。	定量测定范围： 0.0003%(3mg/kg)~5%(50000mg/kg)。
6.3 漂移监测样品。	具备控制样品（固体的金属 Mo 圆片）。
6.5 白油硫含量小于 2mg/kg。	分析仪供货成套性包含 2000mL 无硫白油。
6.9 校准检查样品（含硫物质为二正丁基硫醚）。	不需要自己配制，供货成套性包括多个标准浓度值样品。
6.10 质量控制样品（QC）：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。	配套的漂移监测样品集成有状态自检功能。
8.1.1 标准样品制备：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。	用户不用自己制备标样，俄罗斯提供足够的量现成的标样。
8.1.6 如有市售,可以购买表 3 范围内的标准样品。	俄罗斯仪器标准配置包括系列足够的量现成的标样。
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。	供应的俄罗斯标准物质都有证书，可以按用户需求提供美国的或者中国产的标准物质。
8.3 校准仪器 按照仪器说明书对仪器进行校准, 推荐校准范围为：0.0~0.1%，0.1~1.0%，1.0~5.0%。	SPECTROSCAN SL 分析仪是出厂设置好的校准曲线：0.0~0.1%，0.1~5.0% 用户不需要自己进行校准，只需要定期的检验校准曲线有没有漂移，如果漂移的话，用单个标准物质进行自动修正。
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 样品的重复性低于规定值，需要重新校准。	提供多个不同浓度的带证标样可以作为 QC 样。

<p>11.2 质量分数小于 100mg/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。</p>	 <p>SPECTROSCAN S SL 51203 Date: 28-02-2019 Time: 11:34:34 Operator: 51203 Sample: S=10.7 mg/kg <u>两次测定结果的平均值</u> X1-X2=0.1 mg/kg <u>重复性</u> (10.8,10.7) <u>两个独立测定值</u></p> <p>SPECTROSCAN SL 型硫分析仪固化的测量程序要求你每一次平行测量两个样品, 自动计算平均值以及重复性数据。</p>
<p>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, 确认重复性在允许范围之内。QC 样品浓度应跟试样浓度接近。</p>	<p>SPECTROSCAN SL 型硫分析仪提供多个不同浓度的带证标样可以作为 QC 样, 自动计算平均值以及重复性数据。</p>
<p>11.4 对于硫质量分数小于 100mg/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。</p>	<p>SPECTROSCAN SL 型硫分析仪固化的测量程序要求你每一次平行测量两个样品, 自动计算平均值以及重复性数据。</p>
<p>13 试验报告要求: 质量分数单位(%)或者 mg/kg 选择, 有效数字修约规则。</p>	<p>SPECTROSCAN SL 型硫分析仪内置菜单可以设置所显示的并打印的结果格式, 即(%)或者 mg/kg 以及有效数字位数。</p>
<p>14 质量控制 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进行测定。空白样品硫含量质量分数应小于 2mg/kg。如果仪器进样口被污染, 进行清理。</p>	<p>配套供应 2000mL 无硫白油做空白, 硫含量标准值小于 1mg/kg。操作菜单自动提醒测空白。 样品进样口在侧面, 便于清理。</p>
<p>15 精密度和偏差。</p>	<p>SPECTROSCAN SL 型硫分析仪在俄罗斯已获得了计量器具型式批准证书。精密度和准确度属于可控指标。</p>
<p>附录 A.4 表 A.1 被分析的石油产品集体和标准样品集体稀释剂同类型问题。</p>	<p>SPECTROSCAN SL 型硫分析仪采用背景校正方法, 即标准曲线采用的是 X 射线荧光和散射信号的比值, 这种方法大幅度低效掉了不同的石油产品集体的影响。分析柴油的时候, 可以把白油作为集体稀释剂。</p>