

# Study on Determination of Sulfur Content in Petroleum Products by Ultraviolet Fluorescence

Hongwei Xu<sup>1</sup>, Yue Liu<sup>2</sup>, Zheng Mu<sup>1</sup>, Yong Zheng<sup>1</sup>, Shoucheng Zhao<sup>1</sup>, Dong Cheng<sup>2</sup>, Jinghong Zhao<sup>1</sup>, Mingyang Liu<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centre of Technique, Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian Liaoning

<sup>2</sup>College of Environment and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning

Email: liumy@mail.tsinghua.edu.cn

Received: May 13<sup>rd</sup>, 2018; accepted: Jun. 4<sup>th</sup>, 2018; published: Jun. 11<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

This paper studied the determination of the accuracy and precision of sulfur content in petroleum products by ultraviolet fluorescence. Sulfur content exhibited good linearity with the regression coefficients 1 at the concentration ranged from 1 to 10 mg/kg and from 10 to 100 mg/kg. For determination of sulfur content in 50 batches of gasoline, diesel and aero coal, the relative error of ultraviolet fluorescence is within 45 batches of less than  $\pm 3.8\%$ . The relative error of the energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry is several times or even dozens of times than the ultraviolet fluorescence method. The accuracy is low, and the precision of ultraviolet fluorescence method is less than 3.44%. The results show that the sulfur content in petroleum products is high accuracy and precision measured by ultraviolet fluorescence.

## Keywords

Ultraviolet Fluorescence, Petroleum Products, Sulfur Content, Comparative Analysis

# 紫外荧光法测定石油产品中硫含量的研究

徐宏伟<sup>1</sup>, 刘月<sup>2</sup>, 慕铮<sup>1</sup>, 郑勇<sup>1</sup>, 赵守成<sup>1</sup>, 成栋<sup>2</sup>, 赵景红<sup>1</sup>, 刘名扬<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>辽宁出入境检验检疫局技术中心, 辽宁 大连

<sup>2</sup>大连交通大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连

Email: liumy@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2018年5月13日; 录用日期: 2018年6月4日; 发布日期: 2018年6月11日

## 摘要

本文研究了用紫外荧光法测定石油产品中硫含量的准确度与精密度。硫含量范围在1~10 mg/kg和10~100 mg/kg的浓度范围内线性关系均良好,  $r = 1$ 。对50批次汽油、柴油、航煤进行硫含量测定, 紫外荧光法的相对误差有45批次在 $\pm 3.8\%$ 以内, 而能量色散X射线荧光光谱法的相对误差是紫外法的几倍甚至几十倍, 准确度低, 紫外法的精密度低于3.44%。结果表明, 紫外荧光测硫仪测石油产品中的硫含量具有较高的准确度和精密度。

## 关键词

紫外荧光法, 石油产品, 硫含量, 对比分析

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

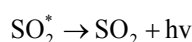
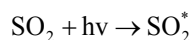
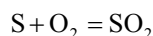
## 1. 引言

随着我国经济的快速发展, 石油产品的消耗量也在逐渐增加, 目前石油产品主要有汽油, 柴油, 航空煤油(以下简称航煤)、石脑油等。为了保护环境空气质量, 降低大气污染, 2018年1月1日起, 全国范围内实施国五排放标准[1], 降低石油产品中的硫含量。石油产品中的硫主要以硫化物存在, 不仅影响着石油产品的质量, 也影响运输、腐蚀设备, 因此硫作为石油产品检验的一项重要指标[2] [3]。传统的测硫方法有管式炉法[4]和微库仑法[5], 虽然准确度较高, 但是操作起来麻烦。目前实验室常用的测石油产品中的硫含量的方法主要有能量色散 X 射线荧光光谱法、波长色散 X 射线荧光光谱法和紫外荧光法。能量色散 X 射线荧光光谱法操作简单, 但测试成本较高, 并且多用于测试硫含量较高的油品; 波长色散 X 射线荧光光谱法分析速度快, 操作简便, 但仪器设备昂贵, 而紫外荧光法精密度高, 灵敏度高, 有较好的选择范围并且也是进出口检验仲裁的方法[6] [7]。本论文主要研究用紫外荧光测硫仪测定石油产品中的硫含量的准确度与精密度。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验原理

紫外荧光法测定硫含量采用标准 ASTM D5453-16 [8]。在氧气充足的条件下, 样品在 1050℃ 的温度下完全氧化, 样品中的硫转化成  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  在特定波长的紫外线照射下变为激发态, 当激发态的  $\text{SO}_2$  跃迁到基态时释放出光量子, 发射出的光信号由光电倍增管按特征波长检测, 发射出来的荧光强度与样品中的硫呈线性相关关系[9] [10] [11]。反应式如下:



### 2.2. 仪器与实验操作条件

实验仪器与操作条件见表 1。

### 2.3. 绘制标准曲线

用紫外荧光法测定石油产品中的硫含量，此方法检测分析前需要根据标准样建立标准曲线，本实验选取了 1 mg/kg, 3 mg/kg, 5 mg/kg, 7 mg/kg, 10 mg/kg, 30 mg/kg, 50 mg/kg, 70 mg/kg, 100 mg/kg 硫含量的标准溶液建立标准曲线，分析数据并由系统软件自动处理建立曲线。进行样品分析时仪器自动将样品数据与标准曲线比较，由此确定样品中硫的含量。1~10 mg/kg 硫标准曲线如图 1 所示，10~100 mg/kg 硫标准曲线如图 2 所示。

#### 2.3.1. 标准曲线方程

1~10 mg/kg 和 10~100 mg/kg 标准曲线方程以及曲线的相关系数如表 2 所示，曲线的线性相关系数为  $r = 1$ ，曲线的线性相关良好。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 不同测试方法测硫结果与厂检结果

用紫外荧光测硫仪和能量色散 X 射线荧光光谱仪分别对进口的 50 批次石油产品进行硫含量的测定，其中汽油 32 批次，柴油 13 批次，航煤 5 批次，每个样品测两遍，取平均值，将测定结果与厂检结果进行比对，相对误差 1 为紫外法与厂检的相对误差，相对误差 2 为 X-荧光法与厂检的相对误差，结果如表 3 所示。

### 3.2. 紫外荧光法的准确度分析

以厂检结果为参考值，紫外荧光测硫仪测得的结果和能量色散 X 射线荧光光谱仪测得的结果为实测

Table 1. Instrument and experimental operating conditions

表 1. 仪器与实验操作条件

仪器	裂解温度	氩气	氧气	进样量
紫外荧光测硫仪 (Antek 9000 s)	1050 °C	纯度: 99.99% 流量: 50~200 mL/min	纯度 99.75% 流量 400~650 mL/min	5 $\mu$ L 10 $\mu$ L

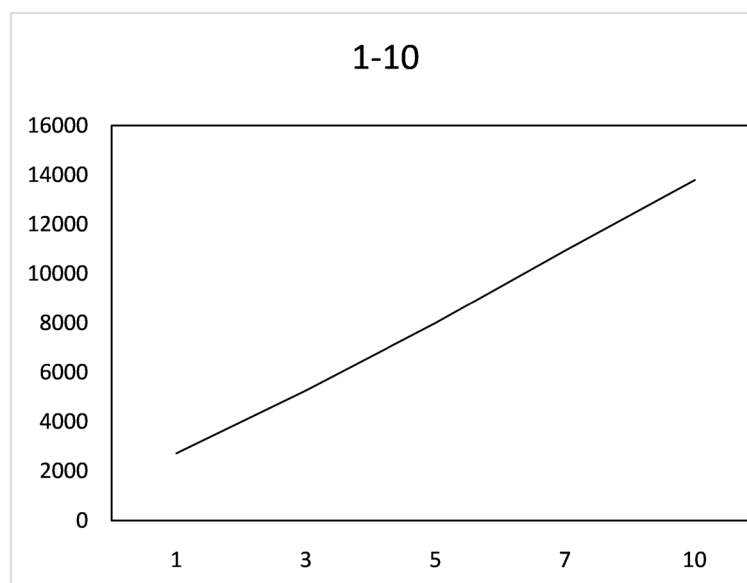


Figure 1. Sulfur standard curve of 1~10mg/kg

图 1. 1~10 mg/kg 硫标准曲线

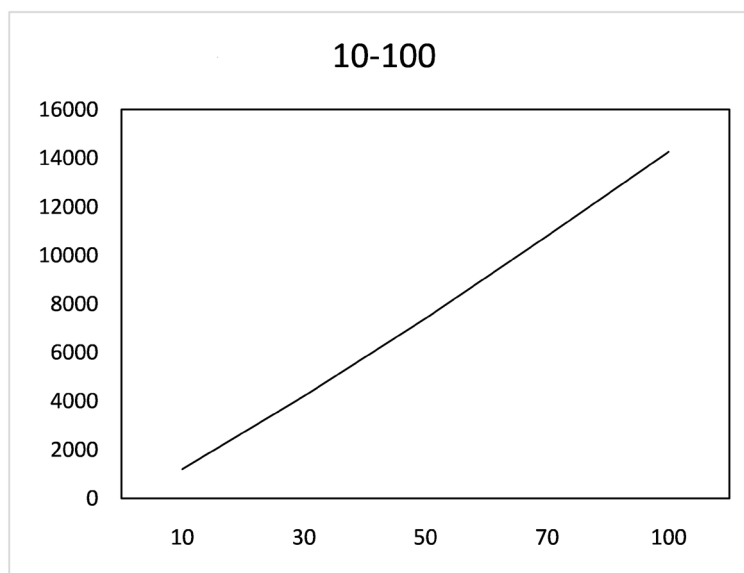


Figure 2. Sulfur standard curve of 1~10mg/kg

图 2. 1~10 mg/kg 硫标准曲线

Table 2. Standard curves of different concentrations

表 2. 不同浓度的标准曲线

浓度范围(mg/kg)	曲线方程	相关系数
1~10	$y = 1219x + 1601.7$	$r = 1$
10~100	$y = 145.03x - 242.32$	$r = 1$

Table 3. The result of Sulfur Measurement with different test methods and the result of factory inspection

表 3. 不同测试方法测硫结果与厂检结果

编号	样品	紫外法(mg/kg)	厂检(mg/kg)	X-荧光法(mg/kg)	相对误差 1 (%)	相对误差 2 (%)
1	汽油	13.66	13.2	46.8	3.5	2.54
2	汽油	13.49	13.5	40.9	-0.074	2.03
3	汽油	3.00	3.0	11.5	0	4.25
4	汽油	5.70	5.7	64.0	0	10.23
5	汽油	7.30	7.3	74.0	0	9.14
6	汽油	10.22	10.4	57.4	-1.7	4.52
7	汽油	18.71	19	82.8	-1.5	3.36
8	汽油	8.95	8.8	42.4	1.7	3.82
9	汽油	8.93	8.8	41.2	1.5	3.68
10	汽油	8.95	8.8	42.0	1.7	3.77
11	汽油	8.91	8.8	42.4	1.2	3.82
12	汽油	8.93	8.8	41.9	1.5	3.76
13	汽油	8.96	8.8	41.8	1.8	3.75
14	汽油	8.94	8.8	41.6	1.6	3.73

## Continued

15	汽油	8.95	8.8	43.4	1.7	3.93
16	汽油	8.99	8.8	42.0	2.2	3.77
17	汽油	8.95	8.8	41.8	1.7	3.75
18	汽油	6.20	5.9	46.1	5.1	6.81
19	汽油	8.94	8.8	41.9	1.6	3.76
20	汽油	15.10	15.8	56.7	-4.4	2.59
21	汽油	10.31	10.4	57.4	-0.86	4.52
22	汽油	6.23	6.6	40.9	-5.6	5.20
23	汽油	12.80	13.7	42.4	-6.6	2.09
24	汽油	9.44	9.5	49.3	-0.63	4.19
25	汽油	7.52	7.8	38.9	-3.6	3.99
26	汽油	38.09	38.1	91.2	-0.26	1.39
27	汽油	9.78	9.8	44.0	-0.20	3.49
28	汽油	3.36	3.4	30.7	-1.2	8.03
29	汽油	9.59	9.8	51.0	-2.1	4.20
30	汽油	32.49	32.3	68.9	0.59	1.13
31	汽油	8.66	8.5	36.8	1.9	3.33
32	汽油	7.52	7.8	38.9	-3.6	3.99
33	柴油	6.36	6.5	38.2	-2.2	4.88
34	柴油	4.20	4.0	13.8	5.0	2.45
35	柴油	8.67	8.6	17.5	0.81	1.03
36	柴油	33.51	33.5	81.8	0.030	1.44
37	柴油	7.57	7.5	31.1	0.93	3.15
38	柴油	6.70	6.7	56.6	0	7.45
39	柴油	5.23	5.2	38.0	0.58	6.31
40	柴油	7.61	7.91	51.4	-3.8	5.50
41	柴油	3.42	3.6	30.9	-5.0	7.58
42	柴油	36.20	35.9	41.7	0.84	0.16
43	柴油	8.30	8.6	17.5	-3.5	1.03
44	柴油	6.21	6.2	13.9	0.16	1.24
45	柴油	5.50	6.1	12.4	-9.8	1.03
46	航煤	40.81	40.9	102.8	-0.22	1.51
47	航煤	30.50	29.6	77.6	3.0	1.62
48	航煤	40.36	40.1	96.2	0.65	2.30
49	航煤	9.13	9.2	59.4	-0.76	5.46
50	航煤	66.70	66.3	125.2	0.60	0.89

**Table 4.** Precision analysis of different samples  
**表 4.** 不同样品的精密度分析

	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1	4.92	6.13	36.14	48.77	9.12
2	4.48	6.18	36.26	46.60	9.47
3	4.56	6.20	36.21	48.06	9.30
4	4.68	6.15	36.20	48.15	9.25
5	4.46	6.18	36.16	49.43	9.19
6	4.52	6.17	36.23	47.98	9.33
RSD (%)	3.44	0.37	0.11	1.79	1.19

值, 通过计算得出两种方法每个样品测定的相对误差, 结果如表 2 所示, 在 50 批次的石油产品中, 只有 5 批次石油产品的相对误差大于 $\pm 4.4\%$ , 剩下 45 批次石油产品的相对误差均在 $\pm 3.8\%$ 范围内, 具有较高的准确度。而在 50 批次的石油产品中, 用能量色散 X 射线荧光光谱法测得结果与相对误差比较, 相对误差均很大, 是紫外法的几倍甚至几十倍, 由此可以看出紫外荧光法测石油产品中的硫含量具有较高的准确度。

### 3.3. 方法的精密度分析

选取实验室五种石油产品, 用紫外荧光法测定硫含量, 每个样品测定个六次, 精密度分析结果见表 4。

如表 3 所示, 每种石油产品测定六次的结果都很接近, 样品 1 的相对标准偏差为 3.44%, 样品 2 的相对标准偏差为 0.37%, 样品 3 的相对标准偏差为 0.11%, 样品 4 的相对标准偏差为 1.79%, 样品 5 的相对标准偏差为 1.19%, 五种石油产品的硫含量结果的相对标准偏差均小于 3.44%, 可以说明紫外荧光法具有良好的精密度。

## 4. 结论

从分析结果中我们可以看出, 在 50 批次的汽油、柴油、航煤石油产品中, 用紫外荧光法测定结果与厂检的结果相对误差最小, 有 45 批次结果在 $\pm 3.8\%$ 范围内, 具有很好的准确性, 而能量色散 X 射线荧光光谱法测得的硫含量与厂检结果相差较大。选取五种石油产品分别测定六次, 从结果中看出五种石油产品的硫含量结果的相对标准偏差均小于 3.44%。实验结果表明, 紫外荧光法测定石油产品的硫含量具有较高的准确度和精密度, 符合进出口检验要求, 而能量色散 X 射线荧光光谱法不适用于低硫含量的石油产品检测。

## 基金项目

国家自然科学基金资助项目(21175017), 大连市标准化资助奖励项目(DLBZH-ZJ 2015-12045)。

## 参考文献

- [1] 冯鲁煜, 王斌, 危红媛, 等. 满足国五排放标准的柴油甲醇双燃料发动机非常规排放研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(2): 681-688.
- [2] 杨晓斌, 柯东贤, 朱全力. 紫外荧光法测定油品中硫含量[J]. 广东化工, 2008, 35(8): 137-139.
- [3] 刘名扬, 杨铎, 郭慧慧, 等. 俄罗斯进口原油中硫含量检验标准的比对研究[J]. 大连交通大学学报, 2014, 31(4): 92-96.

- [4] GB/T 387-90 《深色石油产品硫含量测定法(管式炉法)》[S]. 1990.
- [5] GB/T 11141-1989 轻质烯烃中微量硫的测定·氧化微库仑法[S]. 1989.
- [6] 牟明仁, 李百舸, 赵彤彤, 等. 紫外荧光法与 EDX 射线荧光法测定出口汽油中硫含量的数据对比[J]. 光谱实验室, 2013, 30(4): 1683-1685.
- [7] 赵志武, 刘祥楼, 王策. 基于紫外荧光分析的汽柴油硫含量检测方法研究[J]. 自动化与仪器仪表, 2014(6): 30-32.
- [8] ASTM D5453-16. (2016) Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence.
- [9] 刘荣, 郭桦. 紫外荧光法测定低硫柴油中总硫含量的研究[J]. 化工技术与开发, 2015, 44(8): 31-33.
- [10] 刘伟宁, 甘莉霞, 徐嘉曾. 紫外荧光光谱法测定试样中的总硫量[J]. 广东化工, 2001, 28(1): 51-52.
- [11] 毛容妹, 谭智毅, 梁炜峰, 等. 紫外荧光法及微库仑法测定生物柴油中硫含量[J]. 检验检疫学刊, 2012, 22(6): 14-17.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2574-4127, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [cc@hanspub.org](mailto:cc@hanspub.org)