

如何选择燃料用X射线荧光测硫仪

关键词:

X射线荧光测硫仪

重复性

再现性R

合并定量限(PLOQ)

检测限(LOD)

能量色散X射线荧光
(EDXRF)

波长色散X射线荧光
(WDXRF)

单色能量色散X射线荧光
(MEDXRF)

单色波长色散X射线荧光
(MWDXRF)

超低硫

摘要

本文通过解读燃料硫浓度的强制性国家标准，比较了尽可能多的各国燃料中硫测定的 X 射线荧光光谱法标准，主要是比较标准中的重要指标，如：重复性 r、再现性 R、合并定量限 (PLOD) 等，及不同标准所采用的各种不同的 X 射线荧光光谱法，结合具体应用和市场上大部分的 X 射线荧光测硫仪，给出了选择 X 射线荧光测硫仪的方法。特别是结合本公司的 X 射线荧光测硫仪，给出了选择本公司的各种不同的 X 射线荧光测硫仪的方法。

介绍

在燃料的使用过程中，燃料中的硫污染物通过增加细颗粒物 (PM) 的排放，在汽车、船舶、锅炉等废气中形成破坏性硫酸盐，在大气中形成硫氧化物 (SOx)，对空气污染有显著的影响。此外，还会毒害催化转化器系统，增加氮氧化物 (NOx) 等其他排放物。

近年来，随着我国环境保护工作的持续深入，改善空气质量已成为其核心内容。国家为此出台了一系列燃料的强制性质量标准，其中对硫浓度的限量要求越来越低，这使得对燃料中硫的测量成为必需。

常用的微量硫分析方法多种多样，有化学方法，如滴定法、离子和气相色谱法、微库仑法、燃烧光谱法，还有原子吸收 / 发射光谱法 (AAS 或 AES) 和电感耦合等离子体 (ICP) 光谱法。这些方法都有复杂的样品制备和处理要求，并且需要频繁的校准和繁琐的维护，是一些难以使用的方法。特别是当需要进行燃料中硫的现场测量时，对这些方法来说几乎是不可能完成的任务。

X 射线荧光光谱 (XRF) 分析方法是测定燃料中硫的快速、准确、简单的试验方法。基于 XRF 法的 X 射线荧光测硫仪，具有结构简单、基体的吸收和增强效应较易克服、不破坏样品、精密度高、测定迅速、不用或仅需简单制样等优点，已成为生产，监督，流通，使用各环节中燃料中硫测定的首选仪器。

X 射线荧光测硫仪的广泛使用，使得市售 X 射线荧光测硫仪种类繁多，形式多样，价格不一，鱼龙混杂。如何选择合适的 X 射线荧光

测硫仪成为一个重要课题。

X 射线荧光测硫仪，是否价格越贵越好？是否指标越高越好？进口的是否一定比国产的好？波长色散的是否一定比能量色散的好？台式的还是便携式的好？等等这些问题都困扰着对 X 射线荧光测硫仪的选择。



本解决方案从 X 射线荧光测硫仪的术语、采用方法、符合标准情况、主要技术指标等出发，结合具体应用，给出了 X 射线荧光测硫仪，特别是本公司的各种不同的 X 射线荧光测硫仪的选择方法。

燃料标准

我国目前最新发布的有关燃料的标准主要有：适用于车辆的 GB17930-2016《车用汽油》、GB19147-2016《车用柴油》，适用于船舶的 GB17411-2015《船用燃料油》，适用于拖拉机、内燃机车、工程机械、内河船舶和发电机组等压燃式发动机的 GB252-2015《普通柴油》。各燃料标准中有关硫含量的技术要求和试验方法见表 1。

表 1. 各燃料标准中硫含量技术要求和试验方法

标准号	GB17930		GB19147		GB252	GB17411			
标准名	车用汽油		车用柴油		普通柴油	船用燃料油			
对象	IV	V、VI	IV	V、VI		内河	海[洋]I	海[洋]II	海[洋]III
硫含量 mg/kg	50	10	50	10	10	10	10000	5000	1000
试验方法	SH/T0689		SH/T0689		SH/T0689	SH/T0689	GB/T17040		
也可采用试验方法	GB/T11140 SH/T0253 ASTM D7039		GB/T11140 ASTM D7039		GB/T380 GB/T11140 ASTM D7039	GB/T11140 SH/T0253 NB/SH/T0842	GB/T387、GB/T11140 SH/T0872、SH/T0253 SH/T0689、NB/SH/T0842		
标准中未列出，但也可采用的用 X 射线荧光光谱法的试验方法	ISO20884 ASTM D2622 ASTM D7220 NB/SH/T0842 GB/T17040 (只适用于IV) ASTM D4294 (只适用于IV)		ISO20884 ASTM D2622 ASTM D7220 NB/SH/T0842 GB/T17040 (只适用于IV) ASTM D4294 (只适用于IV)		ISO20884 NB/SH/T0842 ASTM D2622 ASTM D7220	ISO20884 ASTM D2622 ASTM D7039 ASTM D7220	ISO20884 ASTM D2622 ASTM D7039 ASTM D7220 ASTM D4294		

由表 1 可见，标准中，车用汽、柴油国 V、VI，普通柴油，内河船舶用燃料油的硫含量限值是 10ppm。车用汽、柴油国 IV 的硫含量限值是 50ppm。海 [洋] 船用燃料油 I、II、III 的硫含量限值分别是 10000ppm、5000ppm、1000ppm。

车用汽、柴油，普通柴油，内河船舶用燃料油等的试验方法都是 SH/T0689《轻质烃及发动机燃料和其他油品的总含量测定法(紫外荧光法)》。海 [洋] 船用燃料油 I、II、III 的试验方法是 GB/T17040。表中还列出了标准中列出的也可采用的其他试验方法。

表中还列出了标准中未列出，但也可采用的用 X 射线荧光光谱法的试验方法。

X射线荧光光谱法及其分类

X 射线荧光光谱法(X-Ray Fluorescence Spectrometry) 是利用原级 X 射线光子或其他微观粒子激发待测物质中的原子，使之产生特征 X 射线荧光而进行物质成分分析、化学态研究和表面涂层厚度测量的方法。在成分分析方面，X 射线荧光光谱法是现代常规分析中的一种最为有效的方法之一。

根据莫斯莱定律，只要测出特征 X 射线荧光的波长或者能量，就可以知道元素的种类，这就是 X 射线荧光定性分析的依据。而特征 X 射线荧光的强度与相应元素的含量有一定的关系，这就是 X 射线荧光定量分析的依据。

X 射线荧光光谱法测硫就是用原级 X 射线激发样品中能量为 2.3keV (波长为 0.5373nm) 的硫的 Ka 特征 X 射线，测出它的强度，从而得到样品中的硫浓度。

根据色散方式不同，X 射线荧光光谱法分为两种基本类型：通过区分样品中各元素的波长来测量各元素的称为波长色散 X 射线荧光光谱法，通过区分样品中各元素的能量来测量各元素的称为能量色散 X 射线荧光光谱法。

进一步地，根据激发射线的不同，每种又分为多色激发 (Polychromatic excitation) 和单色激发 (Monochromatic excitation) 两种，共四种。

(1)多色激发的波长色散 X 射线荧光光谱法不特别指出，就称**波长色散 X 射线荧光光谱法** (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry) (WDXRF)。

(2)单色激发的波长色散 X 射线荧光光谱法特别指出，称为**单色波长色散 X 射线荧光光谱法** (Monochromatic excitation Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry) (MWDXRF)。

(3)同样的，多色激发的能量色散 X 射线荧光光谱法也不特别指出，就称**能量色散 X 射线荧光光谱法** (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry) (EDXRF)。

(4)单色激发的能量色散 X 射线荧光光谱法特别指出，称为**单色能量色散 X 射线荧光光谱法** (Monochromatic excitation Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry) (MEDXRF)。

标准试验方法

表 2 列出了几乎所有 ISO、中国、美国有关 X 射线荧光光谱法测定燃料中硫的标准。

表 4 列出了表 2 所列标准中的最主要的技术要求：合并定量限 PLOQ、重复性 r 及其典型值、再现性 R 及其典型值。

为便于读者解读表 4，下面将详细介绍这些技术要求的定义。

定量限 LOQ

定量限 LOQ (limit of quantity)，以浓度表示，指在依可接受准确度与精密度的被测物质在某特定样品中可以进行定量检测的最低浓度 CLQ。

合并定量限 PLOQ

合并定量限 PLOQ (pooled limit of quantitation) 的定义见美国标准 ASTM D6259 第 1.1 条和第 3.2.1 条：

1.1 This practice covers the use of standard regression techniques and data from an interlaboratory study to determine a lower quantitative limit for a test method. This determined lower limit represents the numerical limit at or above which the test results are considered to be quantitatively meaningful for commerce or regulatory activities by this practice. It is defined by this standard as the pooled limit of

quantitation (PLOQ) for the test method.

1.1 本实施规程包括使用标准回归技术和实验室间研究的数据，以确定试验方法的定量下限。该确定的下限表示数值极限，在该数值极限或以上，试验结果被本规程认为对商业或监管活动具有定量意义。本标准将其定义为试验方法的合并定量限 (PLOQ)。

3.2.1 pooled limit of quantitation (PLOQ), n—level of property or concentration for a test method at which the ratio: $[10 \times \text{pooled repeatability standard deviation of results for a concentration level} / \text{concentration level}] = 1$.

3.2.1 合并定量限 (PLOQ)，名词一在比值： $[10 \times \text{浓度值结果的合并重复性标准偏差} / \text{浓度值}] = 1$ 时，试验方法的特性或浓度的值。

简单地说，合并定量限 (PLOQ) 就是试验方法适用的所有样品测量结果的再现性标准偏差的 10 倍。

表 2 所列标准的大部分都以 D6259 的方法确定合并定量限，并以该合并定量限作为试验方法**测量范围的下限**。

合并定量限 PLOQ 与定量限 LOQ 的区别：定量限 LOQ 是指在**某特定**样品中，合并定量限 PLOQ 是指在试验方法适用的**所有样品**中。

表2. X射线荧光光谱法测定燃料中硫的标准

标准号	标准名	所用方法	备注
ASTM D2622-16	用波长色散 X 射线荧光光谱法测定石油产品中硫的标准试验方法	波长色散 X 射线荧光光谱法 (WDXRF)	等效
GB/T 11140-2008	石油产品硫含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	波长色散 X 射线荧光光谱法 (WDXRF)	
ASTM D7039-15a	用单色波长色散 X 射线荧光光谱法测定汽油、柴油、航空燃料、煤油、生物柴油、生物柴油混合物和汽油-乙醇混合物中硫的标准试验方法	单色波长色散 X 射线荧光光谱法 (MWDXRF)	等效
NB/SH/T 0842-2017	轻质液体燃料中硫含量的测定 单波长色散 X 荧光光谱法	单色波长色散 X 射线荧光光谱法 (MWDXRF)	
ISO 20884-2019	石油产品 汽车燃料中硫含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	单色波长色散、波长色散 X 射线荧光光谱法 (MWDXRF、WDXRF)	
ASTM D4294-16	用能量色散 X 射线荧光光谱法测定石油和石油产品中硫的标准试验方法	能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDXRF)	等效
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	能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDXRF)	
ASTM D7212-13	使用低本底正比计数管的能量色散 X 射线荧光光谱法测定汽车燃料中低硫的标准试验方法	能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDXRF)	特指探测器使用低本底正比计数管的
ASTM D7220-12 (Reapproved 2017)	用单色能量色散 X 射线荧光光谱法测定汽车燃料、加热燃料和喷气燃料中硫的标准试验方法	单色能量色散 X 射线荧光光谱法 (MEDXRF)	

重复性 r

测量重复性 (measurement repeatability), 简称重复性 r (repeatability), 是在重复性测量条件下的测量精密性。以包括相同测量程序、相同操作者、相同测量系统、相同操作条件和相同地点, 在短时间内对同一或相类似被测对象重复测量的一组测量条件称为重复性测量条件 (repeatability condition of measurement), 简称重复性条件 (repeatability condition)。重复性可用测量结果的分散性定量表示。

表 2 所列标准均要求: 同一个操作者, 在同一个实验室, 使用同一台仪器, 在相同条件下对同一试样采用正确的操作方法连续进行测定, 得到的两个试验结果之差, 20 个中仅有 1 个 (也就是 95% 置信度) 超过测试结果的重复性 r。

再现性 R

测量再现性 (measurement reproducibility), 简称再现性 R (reproducibility), 是在再现性测量条件下的测量精密性。以包括不同地点、不同操作者、不同测量系统、对同一或相类似被测对象重复测量的一组测量条件, 称为再现性测量条件 (reproducibility condition of measurement), 简称再现性条件 (reproducibility condition)。在给出再现性时应说明改变和未变的条件及实际改变到什么程度。再现性可用测量结果的分散性定量地表示, 最为常用的是实验标准差。测量结果在这里通常理解为已修正结果。

表 2 所列标准均要求: 不同的操作者, 在不同的实验室, 使用不同的仪器, 对同一试样采用正确的操作方法进行测定, 得到的两个单一、独立的试验结果之差, 20 个中仅有 1 个 (也就是 95% 置信度) 超过测试结果的再现性 R。

重复性 r 与再现性 R 的区别: 重复性 r 是在相同测量条件下, 再现性 R 是在改变了的测量条件下。

仪器选择

前面我们对有关标准做了详细的说明。现在进入正题, 如何选择仪器。

了解所采用方法或标准

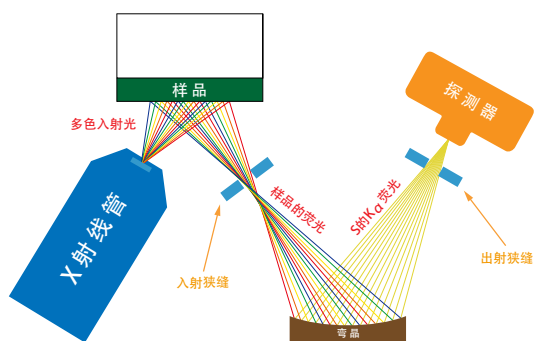


图1 WDXRF测硫仪原理图

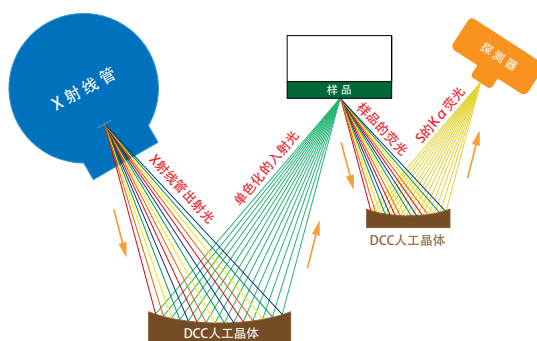


图2 MWDXRF测硫仪原理图

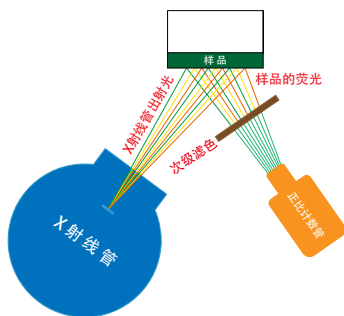


图3 EDXRF测硫仪原理图

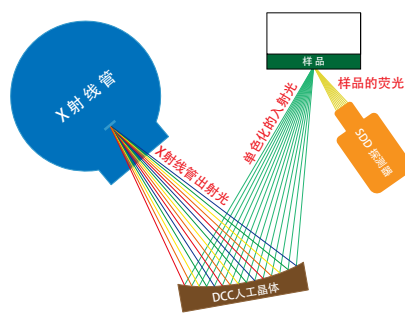


图4 MEDXRF测硫仪原理图

选择燃料用 X 射线荧光测硫仪首先需了解一下它用的是什么方法。一般来说从测硫仪的名称或样本就能了解该测硫仪采用的方法和标准。

图 1 到图 4 为采用四种不同的 X 射线荧光光谱法的测硫仪的原理图。

但测硫仪采用什么方法或标准不是主要的，主要的是看它的技术指标，其中最重要的是测硫仪的检出限 LOD。一般来说市面上的测硫仪除了 EDXRF 测硫仪仅能符合 GB/T 17040 和 ASTM D4294 外，其他的都能满足所有表 2 所列标准的相关要求。

有些用户在标书中指明要求某一类测硫仪，比如一定要单色波长色散 X 射线荧光(MWDXRF)测硫仪，这是毫无道理的。因为，如果你要测量的燃料中硫限值是 10ppm，那么 MWDXRF 测硫仪能测，WDXRF 测硫仪或 MEDXRF 测硫仪都能测，如果你要测量的燃料中硫限值是 50ppm，那么 MWDXRF 测硫仪能测，WDXRF 测硫仪或 MEDXRF 测硫仪甚至 EDXRF 测硫仪都能测，而且 EDXRF 测硫仪一般比 MWDXRF 测硫仪便宜得多。所以标书中不应该指定测硫仪采用的方法或标准，你采购时也不应该考虑这一点。

当然也有例外。如果你除了需要测硫，还兼用来测其他元素，那么建议采用 MEDXRF 的光谱仪，因为能量色散的仪器一般都能同时测量多种元素。如果你虽然只测硫，但试样中有其他需要考虑的干扰元素(这种情况在燃料中较少)，比如高氯并且氯变化较大的情况下测微量的硫，则也建议采用 MEDXRF 的光谱仪，它能校正其他干扰元素对硫的影响。

式样

这个很简单。测硫仪一般分为立式，台式，便携式等。立式的体积大价格高，所以如果单独测硫则不考虑立式仪器。现场室外使用选用便携式的，室内外都要能用也选用便携式的。仅室内使用可选用台式或便携式的，但尽量选用台式的，因为同档次仪器的性能指标，台式的肯定比便携式的好。便携式的仪器，又要做得小又要做得轻，比台式的肯定要难做得多。

测量氛围

测量氛围有充气，真空，大气等。测硫仪用的最多的是充气，可用钢瓶气体，也可以用气体发生器。也有用真空的。但如果测量精确度能满足要求，则也可以在大气氛围下使用测硫仪。

波长色散的 WDXRF 测硫仪或 MWDXRF 测硫仪由于光路太长，所以必须在充气或真空条件下使用，不能在大气下使用。所以 WDXRF 测硫仪或 MWDXRF 测硫仪只能是台式的，不能做成便携式的。

便携式的肯定要求是能在大气氛围中测量的，能量色散的测硫仪能满足这个要求。如果要求不高，仅需符合标准 GB/T 17040 或 ASTM D4294，则可用便携式的 EDXRF 测硫仪。

如果要求高，比如测微量的硫，要求测量燃料中限值为 10ppm 的硫，则可用便携式的 MEDXRF 测硫仪。

目前市场上也有便携式的 MWDXRF 测硫仪，它要求在真空下，但这是国外在能量色散的测硫仪还做不出能测燃料中限值为 10ppm 的硫的时候，不得不开发出来作为现场便携式的来使用的。现在便携式的 MEDXRF 测硫仪，完全能满足标准要求，能准确测量燃料中限值为 10ppm 的硫，再用需要真空的、外接电源的、笨重的、准确度还不高的 MWDXRF 测硫仪就不正常了。

检出限 LOD

X 射线荧光光谱仪的检测限 LOD (limit of detection)，以浓度表示，是指由特定的分析步骤能够合理地检测出的最小分析信号 X_{LD} 求得的最低浓度 C_{LD} 。用信噪比法，是指由基质空白所产生的仪器背景信号标准偏差的 3 倍值的相应量，即：

$$C_{LD} = \frac{3C}{R - R_b} \sqrt{R_b / T} \quad (1)$$

式中， R_b 为背景(本底)计数强度， R 为已知浓度为 C 的低浓度试样的计数强度， T 为测量时间。

检出限与测量时间有关，不给出测量时间的检出限是没有意义的。

综合各标准的要求及使用 X 射线荧光测硫仪测燃料中硫的实际需要，一般测量时间取 $T=300s$ 。

如果要比较不同仪器的检出限，则必须在同样的测量时间下比较。A 仪器的检出限为 0.3ppm (600s)，B 仪器的检出限为 0.4ppm (300s)，你不能说 A 仪器的检出限好，因为换算后 A 仪器的检出限为 0.42ppm (300s)，比 B 仪器差。

检出限对 X 射线荧光测硫仪来说是最重要的指标，没有之一。检出限越小则仪器越好。

检出限 LOD 和定量限 LOQ 两者的区别在于，定量限所规定的最低浓度，应满足一定的精密度和准确度的要求。

一般来说，仪器生产厂家给出的检出限指标是可信的。仪器生产厂家生产仪器其检出限应该都好于厂家给出的检出限。比如厂家生产的一批仪器它所测得的检出限是 0.25ppm、0.26ppm、0.27ppm、0.28ppm 等，那它就会将检出限定为 0.3ppm 给出。但也不是所有厂家都是可信的，有些厂家会将最小的一个作为指标给出，甚至于为了满足标准，给出一个达不到的检出限。

如果用户不相信厂家给出的检出限，用户可以提供样品让厂家用你要买的仪器实际来测量检出限。测量的方法其实很简单，做一条校准曲线，低硫的校准曲线一般是直线，粗略地，最少用 2 个试样就行，1 个用空白样，1 个用定量限附近的样。

$$\text{若校准曲线为：} \quad C = a + bR \quad (2)$$

式中， a 表示校准曲线的截距； R 表示分析线的强度或计数率； b 表示校准曲线的斜率。

从 (2) 式可知灵敏度 S 。灵敏度 S (sensitivity) 是测量系统示值变化除以相应的被测量值变化所得的商。X 射线荧光光谱分析的灵敏度为单位浓度对应的计数率或校准曲线斜率的倒数, 为:

$$S = (R - R_b) / C = 1 / b \quad (3)$$

从 (2) 式可知本底。本底就是 $C=0$ 时的计数率, 为:

$$R_b = -a / b \quad (4)$$

将 (3)、(4) 代入 (1), 则检测限为:

$$C_{LD} = 3b\sqrt{R_b / T} = 3b\sqrt{-a / bT} \quad (5)$$

例: 测得空白样的计数率为 160cps, 浓度为 3ppm 的试样的计数率为 184cps。代入 (2) 式, 解二元一次方程组, 则可得校准曲线为:

$$C = -20 + 0.125R \quad (6)$$

将 (6) 式的系数代入 (5) 式, 取 $T=300$, 则 $T=300s$ 时的检出限为:

$$C_{LD} = (3 \times 0.125) \sqrt{20 / (0.125 \times 300)} = 0.274 \text{ppm} \quad (7)$$

测量范围下限值和上限值

测量范围下限值 (measuring range lower limit): 是在规定条件下, 可由具有一定的仪器不确定度的测量仪器或测量系统能够测量出的最低量值, 一般就是定量限 LOQ。测量范围上限值 (measuring range higher limit): 是在规定条件下, 可由具有一定的仪器不确定度的测量仪器或测量系统能够测量出的最大量值。

有些公司在给出产品的技术指标时将测量范围下限值写为“0”, 这时极不科学的。还有的是以检出限作为测量范围下限值, 这也是错误的, 并且还带有欺骗性。

一般在技术指标中只要给出检出限就可以了, 因为给出了检出限也就给出了定量限及测量范围下限值。从检出限我们可以知道定量限, 定量限一般是检出限的 3 倍或 10/3 倍。如果在技术指标中再给出测量范围, 那么主要是为了给出测量范围上限值。

需要注意的是仪器技术指标中给出的测量范围下限值也就是定量限 LOQ 与试验方法标准中给出的合并定量限 PLOQ 是 2 个不同的概念。如果仪器的测量范围下限值大于标准中的合并定量限 PLOQ, 那么该仪器肯定不符合标准, 但如果仪器的测量范围下限值小于标准中的合并定量限 PLOQ, 那么该仪器也不一定符合标准。

测硫仪的重复性 $r_{\text{仪}}$

[测量仪器的]重复性 (repeatability [of a measuring instrument]) 是指, 在相同测量条件下, 重复测量同一个被测量, 测量仪器提供相近示值的能力。这些条件包括: 相同的测量程序; 相同的观测者; 在相同条件下使用相同的测量设备; 在相同地点; 在短时间内重复。重复性可用示值的分散性定量地表示, 最为常用的是实验标准差。

为与表2所列标准相一致, 测硫仪的重复性 $r_{\text{仪}}$ 也要求: 同一个操作者, 在同一个实验室, 使用同一台测硫仪, 在相同条件下对同一试样采用正确的操作方法连续进行测定, 得到的两个示值之差, 20个中仅有1个超过测硫仪的重复性 $r_{\text{仪}}$, 也就是95%置信度。我们可以对这些示值进行标准偏差计算, 得到重复性标准偏差 S_r , 95%置信度下, $r_{\text{仪}}$ 就是3倍的 S_r , 为:

$$r_{\text{仪}} = t_p \times \sqrt{2} \times S_r \approx 3S_r \quad (8)$$

式中 t_p 为自由度为 P 时, 置信区间为 95% 的双边 t 分布表中的数值。

用户可以提供样品让厂家用你要买的仪器实际来测量重复性。测量的方法其实很简单, 对 S 浓度为 PLOQ 附近, 比如 3ppm 左右的同一个样品连续测量 10 次以上, 必须按仪器说明书制备同样数量的样品杯并注入同一 S 浓度为 3ppm 左右的样品, 连续注入, 连续放入仪器进行测量。用所有连续测量的示值计算 S_r , 代入 (8) 就能得到仪器的重复性 $r_{\text{仪}}$ 。

我们也可以通过检出限 LOD 来从理论上直接计算仪器的重复性 $r_{\text{仪}}$ 。仪器的检测限就是空白样 (本底) 的标准偏差 $S_{\text{本底}}$ 的 3 倍, $C_{LD} = 3S_{\text{本底}}$, 则:

$$3S_{\text{本底}} = C_{LD} = \frac{3C}{R - R_b} \sqrt{R_b / T} \quad (9)$$

浓度为 C 时的重复性标准偏差 S_r 为:

$$3S_r = \frac{3C}{R - R_b} \sqrt{R / T} \quad (10)$$

由 (9)、(10) 可得, S_r 为:

$$S_r = S_{\text{本底}} \sqrt{R / R_b} \quad (11)$$

由 (8)、(9)、(11) 可得, $r_{\text{仪}}$ 为:

$$r_{\text{仪}} = C_{LD} \sqrt{R / R_b} \quad (12)$$

例: 已知仪器的检出限 $C_{LD} = 0.274 \text{ppm}$, 测得空白样的计数率为 160cps, 浓度为 3ppm 的试样的计数率为 184cps。代入 (12) 式, 则该测硫仪在浓度为 3ppm 时的重复性 $r_{\text{仪}}$ 为:

$$\begin{aligned} r_{\text{仪}} &= C_{LD} \times \sqrt{184 / 160} = C_{LD} \times 1.0724 \\ &= 0.274 \times 1.0724 = 0.294 \text{ppm} \end{aligned} \quad (13)$$

我们还可以将本底计数率 R_b 转换为相当的本底浓度 C_b 来计算 (12 式), 此时 R 就转换为 $C + C_b$, $r_{\text{仪}}$ 为:

$$r_{\text{仪}} = C_{LD} \sqrt{(C + C_b) / C_b} \quad (14)$$

上例中, 灵敏度为 8cps/ppm, 空白样的计数率 160cps 相当于本底浓度 C_b 为 20ppm, 代入 (14) 式, 则该测硫仪在浓度为 3ppm 时的重复性 $r_{\text{仪}}$ 为:

$$\begin{aligned} r_{\text{仪}} &= C_{LD} \times \sqrt{(3 + 20) / 20} = C_{LD} \times 1.0724 \\ &= 0.274 \times 1.0724 = 0.294 \text{ppm} \end{aligned} \quad (15)$$

表 3 列出了不同方法的 X 射线荧光测硫仪从检出限估算重复性的典型值。



从表 3 可以看出，不同类型的测硫仪，其检测限相同，但重复性是不一样的，所以不能对不同类型的仪器以检测限来比较。比如：一台 MWDXRF 的测硫仪与一台 MEDXRF 的测硫仪比，检出限都是 0.4ppm，则对浓度为 3ppm 的试样，MWDXRF 的测硫仪的重复性是 0.63ppm，MEDXRF 的测硫仪的重复性是 0.43ppm，MWDXRF 的测硫仪的重复性比 MEDXRF 的测硫仪的重复性差。

需要指出表 3 中的本底是估计值，同一类仪器也有差别，每台仪器都不同，但一般同类仪器相差不大。

实际测量的重复性 $r_{\text{仪}}$ 要比理论上从检出限计算的重复性 $r_{\text{仪}}$ 大一点。这可能是由于测量时样品杯制作导致样品杯的不一致及每次放入时位置的不一致造成的误差，但这种不一致是很小的。

当理论上从检出限计算的重复性 $r_{\text{仪}}$ 比标准中的要求大时，则认定该测硫仪不符合该标准。当理论上从检出限计算的重复性 $r_{\text{仪}}$ 比标准中的要求小时，则可认为该测硫仪符合该标准。如果还不放心则对重复性 $r_{\text{仪}}$ 进行实际测量，当实际测量的重复性 $r_{\text{仪}}$ 比标准中的要求小时，则认定该测硫仪符合该标准。就是说以实际测量为准。

一般来说，测硫仪的重复性符合标准要求，则可以认为该测硫仪符合标准。

功耗、重量、体积

整机功耗、重量、体积肯定是越小越好。这些对台式测硫仪是无所谓的，一般功耗都差不多，重量、体积也无需考虑。但对便携式测硫仪，这一点很重要，功耗越小则单次充电

使用时间越长。测硫仪的功耗主要是用在 X 射线源上，X 射线源功耗越小，同时还使得仪器的重量更轻、体积更小。但用小功率的 X 射线源测微量硫在技术上有难度的，现在应用单色激发技术，MEDXRF 测硫仪能用 15w 功率的小焦点光管做到准确测量燃料中微量硫，最小达到亚 ppm 级。

价格、产地、品牌

价格肯定是越低越好。但又要马儿好又要马儿不吃草，这怎么可能？只有在满足前面所说的所有性能指标的前提下才去考虑价格。

产地主要考虑的是用国外进口的还是用国内的。不得不说国外先进国家的技术水平比我们要高，进口的产品固然好，但对测硫仪来说，现在国内的产品基本上能达到国外的同等水平，国外产品价格比国内的贵得多，服务也是国内的一般更方便更好，所以还是选择国内的产品为好。其实国内的产品关键器件如探测器还是进口的，SDD 探测器国内至今无法生产，这 1 个器件就占仪器材料成本的一半左右，你说有必要选择国外的吗？

品牌也是一个重要因素。本公司自 1992 年成立至今一直从事 X 射线荧光光谱仪的开发和生产，具有所有四种类型的燃料用 X 射线荧光测硫仪。自 2006 年推出第一台测硫仪 DM1260 型 EDXRF 测硫仪至今已销售出千台以上，占有很高的市场份额。爱斯特在燃料硫检测行业是家喻户晓的品牌。

表3. 不同方法的X射线荧光测硫仪从检出限估算重复性的典型值

所用方法	本底※ (ppm)	$r_{\text{仪}}$ (3 ppm)	$r_{\text{仪}}$ (5 ppm)	$r_{\text{仪}}$ (10 ppm)	$r_{\text{仪}}$ (25 ppm)
MWDXRF	2	1.58 C_{LD}	1.87 C_{LD}	2.45 C_{LD}	3.67 C_{LD}
WDXRF	20	1.07 C_{LD}	1.12 C_{LD}	1.23 C_{LD}	1.50 C_{LD}
MEDXRF	20	1.07 C_{LD}	1.12 C_{LD}	1.23 C_{LD}	1.50 C_{LD}
EDXRF	200		1.01 C_{LD}	1.03 C_{LD}	1.072 C_{LD}
EDXRF (正比管)	1000			1.00 C_{LD}	1.01 C_{LD}

※表中的本底是不同类型测硫仪的估计值。

本公司测硫仪的选择

本公司X射线荧光测硫仪主要技术指标及对燃料的适用情况见表5。

- ◆ DM1260为能量色散台式仪器，可测限值50ppm的燃料中硫浓度，仅适合室内使用。
- ◆ DM1262为能量色散便携式仪器，可测限值50ppm的燃料中硫浓度，适合室外、室内使用。
- ◆ DM2400SCI为单色能量台式仪器，可测所有燃料中硫浓度，但仅适合室内使用。可校正氯的影响。
- ◆ DM2402为单色能量便携式仪器，可测所有燃料中硫浓度，适合室外、室内使用。可校正氯的影响。
- ◆ DM8116为单色波长色散台式仪器，可测所有燃料中硫浓度，但仅适合室内使用。不能校正干扰元素的影响。
- ◆ DM2400为单色能量色散台式仪器，可测所有燃料中硫浓度，但仅适合室内使用。还能同时测其他元素，消除其他元素的干扰，但价格较高，单独测燃料中硫，不建议选它。
- ◆ DM8000为大型立式仪器，价格高，不适合作为单独测硫的仪器使用。

测硫仪选择的步骤

①了解所采用方法或标准

这不是主要的，主要的是看它的技术指标。一般来说市面上的测硫仪除了 EDXRF 测硫仪仅能符合 GB/T 17040 和 ASTM D4294 外，其他的都能满足所有表 2 所列标准的相关要求。

②式样

现场室外用选用便携式的，室内外都要能用也选用便携式的。仅室内使用可选用台式或便携式的，但尽量选用台式的。

③测量氛围

台式的测量氛围充气，真空，大气等都可以。便携式的要求是能在大气氛围中测量，能量色散的 EDXRF 测硫仪、MEDXRF 测硫仪能满足要求。

④检出限 LOD

检出限对 X 射线荧光测硫仪来说是最重要的指标，没有之一。检出限越小则仪器越好。

$$C_{LD} = \frac{3C}{R - R_b} \sqrt{R_b / T} \quad T = 300s$$

实际测量方法：做一条校准曲线，低硫的一般是直线， $C = a + bR$ ，粗略地，最少用 2 个试样就行，1 个用空白样，1 个用定量限附近的样。则检测限为：

$$C_{LD} = 3b \sqrt{R_b / T} = 3b \sqrt{-a / bT}$$

⑤测量范围下限值

测量范围下限值就是定量限 LOQ，一般是检出限的 3 倍或 10/3 倍。仪器技术指标中给出的 LOQ 与试验方法标准中给出的 PLOQ 是 2 个不同的概念。

⑥测硫仪的重复性 $r_{仪}$

测硫仪的重复性 $r_{仪}$ 是 3 倍的重复性标准偏差 S_r ，为：

$$r_{仪} = t_p \times \sqrt{2} \times S_r \approx 3S_r$$

实际测量方法：对 S 浓度为对 PLOQ 左右的同一个样连续测量 10 次以上，计算 S_r ，就能得 $r_{仪}$ 。也可以通过检出限 LOD 来从理论上直接计算 $r_{仪}$ 。仪器的检出限为空白样（本底）的标准偏差 $S_{本底}$ 的 3 倍， $C_{LD} = 3S_{本底}$ ，则：

$$r_{仪} = C_{LD} \sqrt{R / R_b}$$

还可以将本底计数率 R_b 转换为相当的本底浓度 C_b 来计算则：

$$r_{仪} = C_{LD} \sqrt{(C + C_b) / C_b}$$

一般来说，测硫仪的重复性符合标准要求，则可认为该测硫仪符合标准。

⑦功耗、重量、体积

整机功耗、重量、体积肯定是越小越好。台式测硫仪无需考虑。便携式测硫仪这一点很重要，现在 MEDXRF 测硫仪能做到功耗、重量、体积都小。

⑧价格、产地、品牌

价格肯定越低越好。产地还是选择国内的产品为好。爱斯特是燃料硫检测行业家喻户晓的品牌。

图5 选择燃料用X射线荧光测硫仪步骤简明图

上海爱斯特电子有限公司
Shanghai East Electronic Co., Ltd.

地址：上海市金山区朱泾工业区中发路 169 号
邮编：201500
传真：(021)57348305
电话（总机）：(021)64851191
网址：www.eastcc.com.cn，www.instrument.com.cn/netshow/SH100738/

电话（手机）：1350163716
电话（直线）：(021)54500549 64850549
E-mail: eastsc@163.com

表4. X射线荧光光谱法测定燃料中硫标准的合并定量限PLOQ、重复性r及其典型值、再现性R及其典型值

标准	D7212		D7039		D7220		D2622						D4294				ISO20884						
对应国内标准			NB/SH/T0842				GB/T11140						GB/T17040										
PLOQ	7 mg/kg		3.2 mg/kg		3 mg/kg		3 mg/kg						16.0 mg /kg				5 mg/kg						
Type	All		All		All		All		Gasoline		Diesel		High Power		All		Gasoline		Diesel		All		
r	1.6196X ^{0.1}		0.4998X ^{0.54}		0.6430X ^{0.504}		0.1462X ^{0.8015}		0.5006X ^{0.4377}		0.1037X ^{0.8000}		0.08681X ^{0.8383}		0.4347X ^{0.6446}		1.6658X ^{0.3300}		1.4477X ^{0.3661}		1.7+0.0248X		
R	3.7668X ^{0.1}		0.7384X ^{0.54}		1.1121X ^{0.504}		0.4273X ^{0.8015}		1.4533X ^{0.4377}		0.3856X ^{0.8000}		0.3086X ^{0.8383}		1.9182X ^{0.6446}		8.9798X ^{0.3300}		7.1295X ^{0.3661}		1.9+0.1201X		
S, mg/kg	r	R	r	R	r	R	r	R	r	R	r	R	r	R	r	R	r	R	r	R	r	R	
1.0													0.09	0.31									
3.0					1.1	1.9	0.4	1.1															
3.2			0.9	1.4																			
5.0			1.2	1.8	1.4	2.5	0.5	1.6	1.01	2.94			0.33	1.19							1.8	2.5	
8.0	2.0	4.6																					
10.0	2.0	4.7	1.7	2.6	2.1	3.5	0.9	2.7	1.37	3.98			0.60	2.13							1.9	3.1	
11.0												0.71	2.63										
15.0	2.1	4.9	2.2	3.2																			
16.0															2.6	11							
20.0	2.2	5.1																					
25.0	2.2	5.2	2.8	4.2	3.3	5.6	1.9	5.6	2.05	5.95	1.36	5.06	1.28	4.58	3.4	15	4.8	26			3.3	5.6	
50.0			4.1	6.1	4.6	8.0	3.4	9.8					2.31	8.20	5.4	24			6.0	30	4.6	8.0	
70.0									3.21	9.33													
100			6	9	6.5	11.3	5.9	17.1			4.13	15.35	4.12	14.66	8.5	37	7.6	41	7.8	38	6.5	11.3	
250			10	15	10.4	18.0																10.4	18.0
500			14	21	14.7	25.2	21	62			15.0	55.6	15.9	56.5	24	105	13	70	14	69	14.7	25.2	
942					20.3	35.1																	
1000			21	31			37	108			26.0	96.9	28.4	101.0	37	165	16	88	18	89			
2000			30	45																			
2822			36	54																			
5000							135	394					109.5	389.3	105	465							
5500											102	379					29	154	34	167			
10000							235	687					196	696	165	727							
46000							798	2333					704	2501	440	1943							

表5. 本公司X射线荧光测硫仪主要技术指标及燃料适用范围

型号	DM8000	DM8116	DM1260	DM1262	DM2400	DM2400SCI	DM2402
名称	WDXRF多元光谱仪	MWDXRF微量测硫仪	EDXRF测硫仪	EDXRF便携式测硫仪	MEDXRF轻元素光谱仪	MEDXRF微量测硫仪	MEDXRF便携式微量测硫仪
外观							
式样	立式	台式	台式	便携式	台式	台式	便携式
测量氛围	充气	充气	大气（或充气）	大气	充气	充气	大气
采用标准	D2622	D7039	D4294	D4294	D7220	D7220	D7220
符合标准相关要求	所有表3所列标准	所有表3所列标准	仅 D4294 GB/T 17040	仅 D4294 GB/T 17040	所有表3所列标准	所有表3所列标准	除D2622、 GB/T 11140外所有
S检测限 (300s)	0.33ppm	0.33ppm	2.6ppm	2.6ppm	0.15ppm	0.26ppm	0.5ppm
供电电源	220V ± 20V、50Hz	220V ± 20V、50Hz	220V ± 20V、50Hz	20.8Ah、22.2V 内置锂离子电池组	220V ± 20V、50Hz	220V ± 20V、50Hz	20.8Ah、11.1V 内置锂离子电池组
整机功耗	≤500W	≤200W	≤100W	≤50W	≤200W	≤200W	≤50W
尺寸 (W×D×H)	760×790×1200	330×460×350	300×410×165		330×460×350	330×460×350	270×320×174
重量	195kg	25kg	10kg	5.2kg (含电池、打印机)	25kg	25kg	5.2kg (含电池、打印机)
燃料适用范围	大型立式仪器, 不适合作为单独测硫的仪器使用。	所有燃料中硫浓度的室内快速检测分析。 (不能校正干扰元素的影响)	国 IV 标准的车用汽、柴油和海 [洋] 船用燃料油 I、II、III 中硫浓度的室内快速检测分析。	国 IV 标准的车用汽、柴油和海 [洋] 船用燃料油 I、II、III 中硫浓度的现场、室内快速检测分析。	所有燃料中硫浓度的室内快速检测分析。 (可校正其他干扰元素的影响。)	所有燃料中硫浓度的室内快速检测分析。 (可校正氯的影响。)	所有燃料中硫浓度的现场、室内快速检测分析。 (可校正氯的影响。)