

ICS 75.080
E 30

SH

中华人民共和国石油化工业行业标准

NB/SH/T 0704—2010
代替 SH/T 0704—2001



石油和石油产品中氮含量的测定 舟进样化学发光法

Standard test method for nitrogen in petroleum and
petroleum products by boat-inlet chemiluminescence



2011-01-09 发布

2011-05-01 实施

国家能源局 发布

前 言

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D5762 -09《石油和石油产品氮含量测定法(舟进样化学发光法)》。

本标准根据 ASTM D5762 -09 重新起草。

为了适合我国国情,本标准在采用 ASTM D5762 -09 时进行了修改。本标准与 ASTM D5762 -09 的主要技术差异如下:

本标准的部分规范性引用文件采用了我国相应的国家标准和石油化工行业标准;

本标准取消了 ASTM D5762 -09 方法中(5.5, 5.5.2)能将载气转换到纯氧载气气流的仪器及相关内容,因国内目前无此类配置的仪器。

本标准代替 SH/T 0704—2001《石油及石油产品氮含量测定法(舟进样化学发光法)》,SH/T 0704—2001 是等效采用 ASTM D5762—1998《石油和石油产品氮含量测定法(舟进样化学发光法)》制定的。

本标准与 SH/T 0704—2001 相比主要变化如下:

——本标准在“试剂与材料”6.11 条、6.12 条增加校准检查样品和质量控制样品;

——本标准在 8.2.1、8.2.2 和 8.2.3 增加了气体流量的范围要求;

——本标准增加第 10 章“质量控制”相应条款;

——本标准增加第 13 章“报告”内容;

——本标准对第 14 章“精密度与偏差”精密度计算公式进行了修改;

——本标准增加第 15 章“关键词”;

——本标准增加附录 A“质量控制检测”;

——本标准增加“参考文献”。

本标准的附录 A 是资料性附录。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会(SAC/TC 280/SC 1)归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院。

本标准主要起草人:张会成、耿敬远。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——SH/T 0704—2001。

石油和石油产品中氮含量的测定 舟进样化学发光法

1 范围

1.1 本标准适用于测定包括石油馏分、润滑油在内的液体烃中的总氮含量，测定范围为40mg/kg ~ 10000mg/kg。对于氮含量小于100mg/kg的轻质烃，采用SH/T 0657进行测定更为合适。

1.2 本标准采用国际单位制[SI]单位。

1.3 本标准的使用可能涉及某些有危险的材料、操作和设备，但并未对与此有关的所有安全问题都提出建议，用户在使用本标准之前有责任建立相应的安全和保护措施，并确定相关规章限制的适用性。

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/T 4756 石油液体手工取样法(GB/T 4756—1998, eqv ISO 3170:1988)

SH/T 0657 液态石油烃中痕量氮的测定 氧化燃烧和化学发光法

SY/T 531 石油液体管线自动取样法(SY/T 5317—2006, ISO 3171:1988, IDT)

3 方法概要

在室温下将试样放入样品舟中，由进样器将盛有试样的样品舟送至高温燃烧管，在含氧气氛下，氮被氧化成一氧化氮，一氧化氮与臭氧接触后，转化为激发态的二氧化氮，激发态的二氧化氮衰减时发射的光由光电倍增管检测，由所得信号值计算出试样中的氮含量。

4 意义和用途

许多含氮化合物能污染炼油催化剂，这类含氮化合物是最难加氢的一类化合物，因而加氢反应产物中的氮含量可衡量加氢过程的效果。对润滑油中氮含量的测定可以得知润滑油中是否含有含氮添加剂。本标准适用于工厂控制分析和科学研究。

5 仪器

5.1 舟进样系统：燃烧管入口可密封，并且可用惰性气体吹扫。样品舟由铂金或石英制成，为了保证液体试样的定量注射，需要在样品舟中加少许石英毛或适量的吸附物。舟进样器应能将样品舟完全送入燃烧管的入口部位，并且能以可控制和可重复的速度将样品舟送入和退出裂解炉。

5.2 化学发光检测器：能测量一氧化氮与臭氧反应发出的光，它包括可变衰减放大器、积分仪和读数器。

注：为维持化学发光反应室在减压条件下使用而设计的检测器同样适用，在确定本标准精密度时包括了此种仪器。

5.3 燃烧管：由石英制成，燃烧管的入口端要足够大，能使样品舟进入。燃烧管必须有引入氧气和载气的支管，载气吹扫燃烧管入口区，可将挥发的试样全部带到高温氧化区，氧化区应具有确保试样完全氧化的空间。适用于5.5.1和5.5.2所述两种裂解炉的燃烧管见5.3.1和5.3.2。也可以

使用不致使方法精密度和偏差降低的其他结构的燃烧管。

5.3.1 用于单段炉的石英燃烧管：如图1所示。燃烧管入口区可带有水夹套，在注入试样前冷却样品舟。

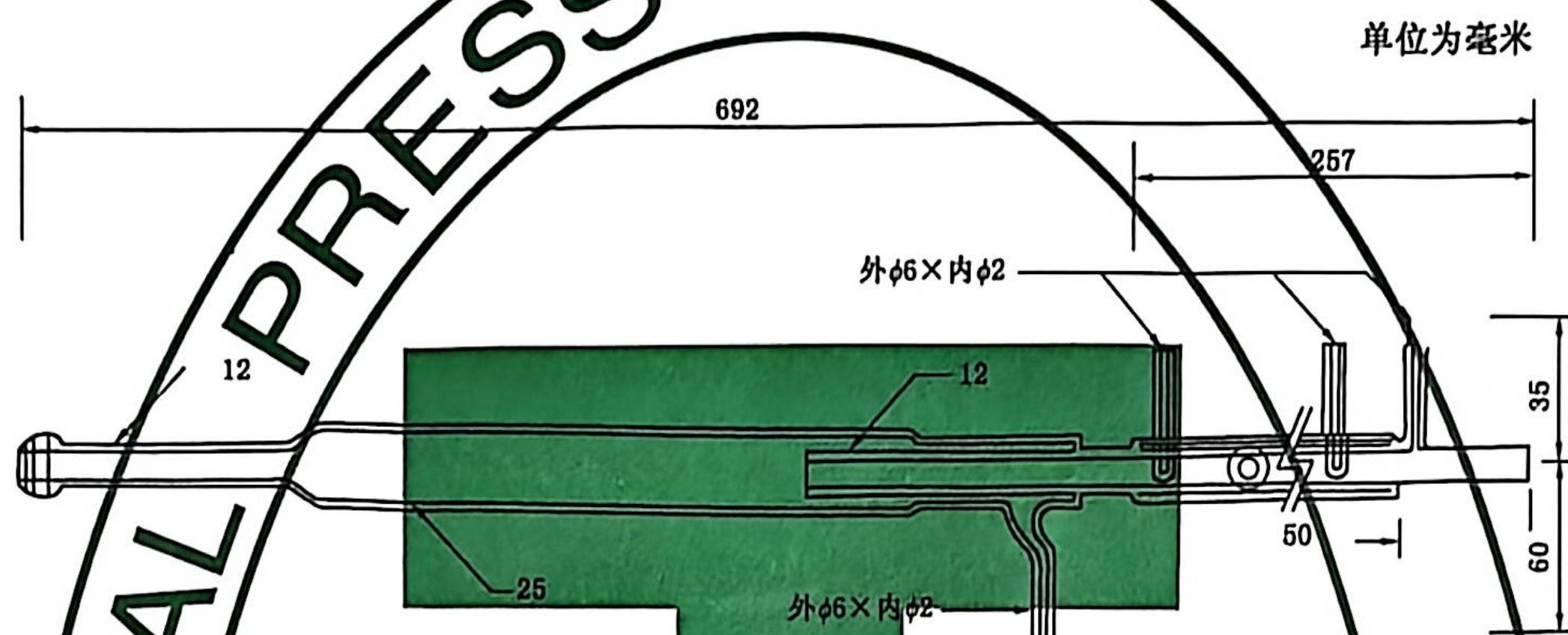


图1 石英燃烧管(单段炉)

5.3.2 用于两段炉的石英燃烧管：如图2所示。燃烧管的出口端能容纳可移动的石英插入管，此管内填充氧化催化剂，该催化剂由仪器生产厂家推荐。

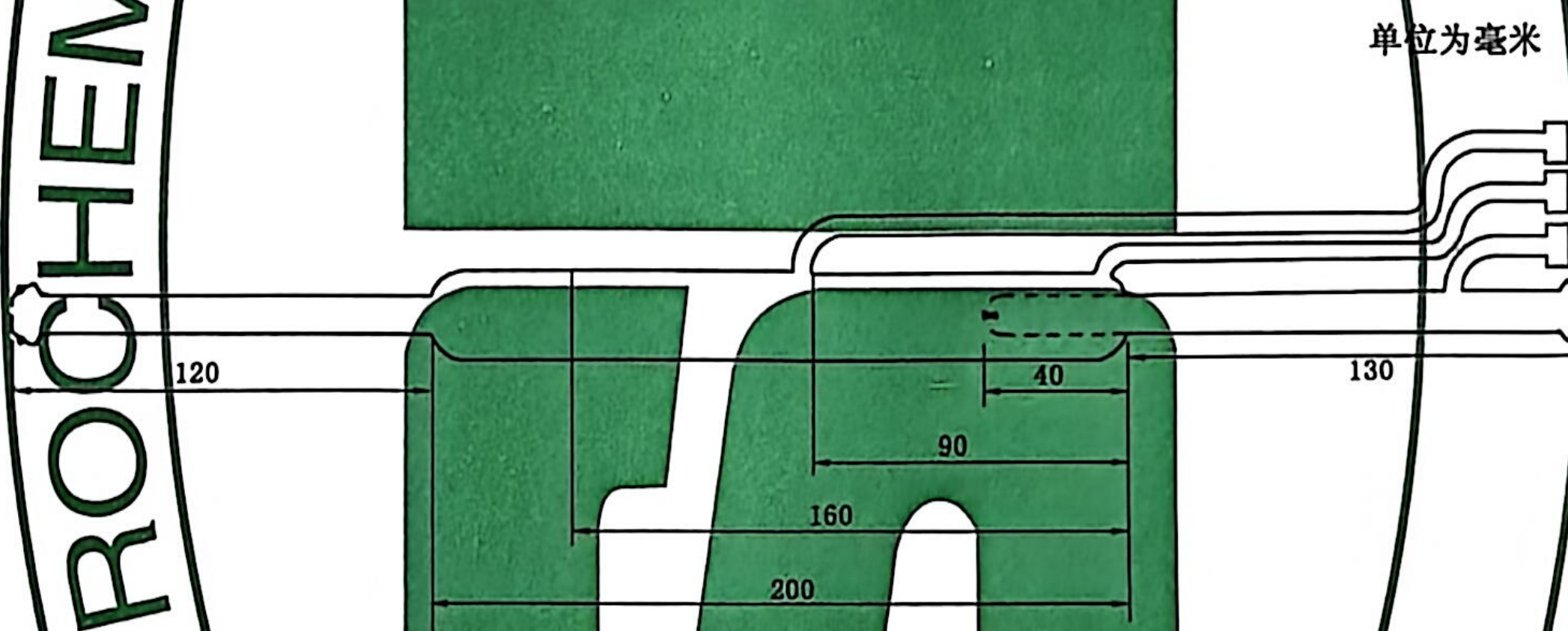


图2 石英燃烧管(两段炉)

5.4 干燥管：用于除去水蒸气。反应产物中含有水蒸气，在反应产物进入检测器前应将其除去。可以用高氯酸镁、涤气器、膜干燥器或急冷去湿器除去水蒸气。

5.5 电加热炉：能保持一定的温度，在该温度下能保证样品完全裂解，并将氮氧化为一氧化氮(NO)。如下设计的燃烧炉也可以使用，所有燃烧炉组装部件均含有气体流量控制，如针形阀、质量流量计。

5.5.1 带有温度控制器的单段炉：能保持炉温 $1100^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 。

5.5.2 带有温度控制器的两段炉：能保持每段温度在 $950^{\circ}\text{C} \sim 1050^{\circ}\text{C}$ 。

5.6 微量注射器： $5\mu\text{L}$ 或 $10\mu\text{L}$ ，能准确注入微升级量的试样。

5.7 臭氧发生器：为检测器反应室提供臭氧。

5.8 记录仪(可选)：记录化学发光检测器信号。

6 试剂与材料

6.1 试剂纯度：试验使用的试剂均为分析纯。如果使用其他纯度的试剂，应保证测定的精确度。

6.2 吡啶： $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ，相对分子质量 179.21，氮含量 7.82%。

警告：吡啶有刺激性。

6.3 氧化催化剂：根据仪器选用。氧化铜丝(CuO)，铂催化剂($PtAl_2O_3$)。

6.4 惰性气体：高纯氩气或高纯氮气，纯度不小于99.998%，水含量不大于5mg/kg。

6.5 高氯酸镁(无水)：干燥燃烧产物用(在不使用膜干燥器或急冷器时用无水高氯酸镁)。

警告：高氯酸镁是强氧化剂，有刺激性。

6.6 氮标准储存溶液，500ngN/ μ L：称取0.64g的吡啶(精确到0.1mg)放入100mL的容量瓶中，用二甲苯溶解，并稀释至刻度，计算标准储存溶液的氮含量(ngN/ μ L)，可将该标准储存溶液稀释至所需要的浓度。

警告：标准溶液的配制应以使用的频次和时间为基础，一般标准溶液的有效期为三个月。

6.7 氧气：高纯氧气，纯度不小于99.75%，水含量不大于5mg/kg，经分子筛干燥。

警告：氧气会剧烈加速燃烧。

6.8 石英毛：或其他合适的吸附物，性质稳定、耐高温。

注：在样品引入燃烧炉前，由于毛细作用，针头有样品残余液滴，为达到统一的样品注射量，推荐使用满足

6.8条要求的材料，详细指导请咨询仪器商。

6.9 银毛：根据仪器选用。

6.10 二甲苯。

警告：二甲苯易燃，对健康有害。

6.11 校准检查样品：可用一个或几个已知氮含量的液体石油产品作校准样品，但不能用于作标准曲线。校准检查样品用于按第10章所述确认标准曲线的有效性。

6.12 质量控制样品：最好用一个或几个稳定的有代表性的液体石油样品作质量控制样品，质量控制样品用于按第10章所述确认测试过程在统计控制状态。

7 取样

7.1 按GB/T 4756或SY/T 5317标准采取样品。

警告：低于室温采取的样品，由于样品在室温时膨胀会损坏容器，故采取此类样品时不要将容器装满，应留有足够的样品膨胀空间。

警告：为减少某些样品中易挥发性组分的损失，开启样品容器盖时间应尽可能短，取出试样后立即分析，以避免氮损失，或由于暴露空气及与样品容器接触而使样品污染。

7.2 如果样品采取后不能立即分析，在取试样分析前样品要在容器内充分混合。为了保证样品均匀，有些样品需要加热。

8 仪器准备

8.1 按照说明书安装仪器。

8.2 调节臭氧发生器的氧气流量，按照需要的操作条件调节燃烧管气体流量和裂解温度。

警告：臭氧毒性极强，应采取适当的措施防止臭氧泄漏。

8.2.1 对于单段炉，按下列数值调节燃烧管气体流量：裂解氧气360mL/min $\pm$ 36mL/min，入口氧气60mL/min $\pm$ 6mL/min，入口惰性载气155mL/min $\pm$ 15mL/min。如果精密度和偏差不降低，也可使用其他气体流量。调节炉温到1100℃ $\pm$ 25℃，舟进样器进样速度150mm/min $\pm$ 10mm/min。

8.2.2 对于两段炉，按下列数值调节燃烧管气体流量：燃烧氧气165mL/min $\pm$ 16mL/min，入口惰性载气85mL/min $\pm$ 9mL/min，舟惰性载气50mL/min $\pm$ 5mL/min。如果精密度和偏差不降低，也可使用其他气体流量。调节入口炉温1050℃ $\pm$ 25℃，出口炉温925℃ $\pm$ 25℃，舟进样器进样速度150mm/min $\pm$ 10mm/min(舟速度数4)，具体参数设置参照说明书。

警告：本方法采用高温操作，在高温炉附近使用易燃品时必须特别小心。

8.3 将样品舟送入炉中，停留至少2min，以除去残留的氮。

9 校准和标准化

9.1 以二甲苯作溶剂，用体积稀释法稀释 500ngN/ μ L 的氮标准储存液，制备 1ngN/ μ L, 5ngN/ μ L, 10ngN/ μ L, 50ngN/ μ L 和 100ngN/ μ L 氮的标准溶液。

9.2 取 5 μ L 待测样品定量注入样品舟，测量化学发光的响应值。有两种进样方法可供选择，体积法和称重法。

注：液体烃中所含氮化物氧化燃烧时生成的一氧化氮和二氧化氮的量取决于燃烧条件，如：温度和氧气的浓度。用同一种溶剂稀释所有的试样和标准溶液，进样量一致，以保证试样和标准溶液的燃烧条件相同。

9.2.1 体积法：用微量注射器抽取待测样品，并用待测样品清洗微量注射器几次，每次都应将洗涤液弃去。用 10 μ L 微量注射器抽取 5 μ L 的试样，回拉针杆使最低液面落至 10% 刻度，如果在液柱中有气泡，将微量注射器内试样弃去；并重新抽取相当量的试样，记录下注射器中试样的体积，立即将试样注入到小舟中，注射器针尖触及样品舟、石英毛或吸附物，小心地排出最后一滴（见 6.8）。进样后，再回拉注射器，使最低液面落至 10% 刻度，记录微量注射器中试样的体积，两次体积读数之差为注射试样量。

注：可以用自动进样代替手动进样。

9.2.2 称重法：按 9.2.1 所述方法，用微量注射器抽取试样，称重充样的微量注射器，准确至 0.01mg，立即将试样注入到样品舟中，使注射器针尖触及样品舟边壁、石英毛或吸附物，小心地排出最后一滴（见 6.8）。注射后，取出微量注射器再称重，两次质量值之差即为注射试样的质量。如果使用感量 0.01mg 的天平，称重法要比体积法准确。

9.3 启动舟进样装置，将样品舟送入裂解炉中。在样品舟接近炉中，样品开始气化前，仪器的基线应保持稳定，测量结束后，退回样品舟。样品舟从裂解炉中退回之前，仪器的基线应重新稳定。记录化学发光积分响应值。在下次进样前，使样品舟冷却至少 1min。

9.4 选用以下两种方法之一校准仪器。

9.4.1 使用 9.2 条和 9.3 条所述方法，测定标准溶液和空白溶液。每个标准溶液和空白溶液重复测定三次，求出每个标准溶液的平均化学发光响应值。以平均化学发光响应值为 Y 轴，标准溶液中氮的质量数 (ngN) 为 X 轴，绘制工作曲线。

9.4.2 如果系统具有内部校正功能，使用 9.2 条和 9.3 条所述方法，对每个标准溶液和空白溶液重复测定三次，取每个标准溶液和空白溶液三次结果的平均值校准仪器。

9.5 如果仅用 9.1 条所述标准溶液校准仪器，则与待测样品浓度接近的标准溶液必须在 9.1 条所述标准溶液的范围（即如果待测样品的氮含量是 20ngN/ μ L，则校准用标准溶液浓度应包括 10ngN/ μ L 和 50ngN/ μ L）。每天必须至少用标准溶液校验系统性能一次。

10 质量控制

10.1 校准检查样品：每次校准结束后，要用已知氮含量的样品进行分析验证。该样品也可用于进行定期的系列分析验证，以检查仪器性能和工作曲线的有效性。该样品可以是标准参考物质，可以用吡啶与二甲苯制备的没用于校准仪器的标准溶液，也可采用经过多次重复分析得到的大量数据、并经过数理统计而确定其平均值的物质。对已知样品的分析，结果应在其已知值的 $\pm 10\%$ 内，如果测定结果不在此范围内，要对仪器进行相应的校正维护，并按 9.4 条所述的步骤重新校正。

10.2 质量控制样品：通过分析质量控制样品（见 6.12），确认仪器性能和试验过程。

10.2.1 如果实验室已建立质量控制和质量保证程序，且证实了试验结果的可靠性，则可采用此程序。

10.2.2 如果实验室没有建立质量控制和质量保证程序，可参照附录 A 的步骤建立质量控制程序。

11 试验步骤

11.1 按第 7 章所述方法取样。用二甲苯作稀释剂，制备试样溶液。稀释系数至少 1:5（见 9.2

注)。试样溶液的氮含量应低于所用标准溶液的最高浓度，但要高于 3ngN/μL。可以用称重法或体积法稀释试样。

11.1.1 称重稀释：记录试样的质量、试样加溶剂的总质量。

11.1.2 体积稀释：记录试样的质量、试样加溶剂的总体积。

11.2 按 9.2 条和 9.3 条所述方法测定试样溶液的化学发光响应值。

11.3 如果试样溶液的化学发光响应值高于最高浓度标准溶液的响应值，按 11.1 条所述用高稀释系数重新稀释试样。按 9.2 条和 9.3 条所述的方法对重新稀释的试样溶液进行分析。

11.4 检查样品舟和燃烧管，以确保试样溶液完全燃烧。如果发现样品舟上有积炭，应延长样品舟在裂解炉中的停留时间；如果在燃烧管的出口端发现积炭，应降低样品舟的进样速度，清除部件上的积炭，在每次清除或调节后，进行再次分析前，需重新校正仪器。

11.5 每个样品测定三次，计算平均化学发光响应值。

12 计算

12.1 用标准工作曲线校正仪器，按式(1)或式(2)计算试样的氮含量 $X(\text{mg/kg})$ ：

$$X = (I - Y)/(S \times M \times K_g) \dots\dots\dots (1)$$

或

$$X = (I - Y)/(S \times V \times K_v) \dots\dots\dots (2)$$

式中：

I ——试样溶液化学发光响应值的平均值，积分或实测 ngN；

K_g ——质量稀释系数，试样质量/试样加溶剂的总质量，g/g；

K_v ——体积稀释系数，试样质量/试样加溶剂的总体积，g/mL；

M ——注射的试样溶液质量，直接称量或由进样体积与密度计算， $V \times D$ ，mg；

S ——标准曲线的斜率，积分/ngN(或实测 ngN/ngN)；

V ——注射的试样溶液体积，直接测量或由进样质量与密度计算， M/D ，μL；

Y ——标准曲线的 Y 轴截距，积分(或实测 ngN)；

D ——试样溶液的密度，g/mL。

12.2 对有内部校正功能校正的仪器，按式(3)或式(4)计算试样的氮含量 $X(\text{mg/kg})$ ：

$$X = I'/(M \times K_g) \dots\dots\dots (3)$$

或

$$X = I'/(V \times K_v) \dots\dots\dots (4)$$

式中：

I' ——试样溶液显示值的平均值，ngN；

K_g ——质量稀释系数，试样质量/试样加溶剂的总质量，g/g；

K_v ——体积稀释系数，试样质量/试样加溶剂的总体积，g/mL；

M ——注射的试样溶液质量，直接称量或由进样体积与密度计算， $V \times D$ ，mg；

V ——注射的试样溶液体积，直接测量或由进样质量与密度计算， M/D ，μL；

D ——试样溶液的密度，g/mL。

13 报告

测定结果报告两位有效数字。

14 精密度和偏差

按以下规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

14.1 重复性(r):

在同一实验室,同一操作者,使用同一台仪器,对同一试样进行试验,所得两个重复试验结果的差值,不应超过式(5)的值:

$$r = 0.087X \dots\dots\dots (5)$$

式中:

X ——两次试验结果的算术平均值, mg/kg。

14.2 再现性(R):

在不同的实验室,由不同的操作者使用不同仪器,对同一试样进行分析,所得的两个单一、独立试验结果的差值,不应超过式(6)的值:

$$R = 0.266X \dots\dots\dots (6)$$

式中:

X ——两次试验结果的算术平均值, mg/kg。

14.3 偏差

由参与方法重复性和再现性协作试验的操作者对标准参考样品进行分析,本方法在重复性内没有明显的偏差。

15 关键词

化学发光; 氮。

附录 A
(资料性附录)
质量控制检测

- A.1 通过分析质量控制样品确认仪器性能或测定过程。
- A.2 进行试样分析前，本标准的使用者需要测定质量控制样品的平均值和控制限。
- A.3 记录质量控制结果，用控制图表或其他统计技术分析，确定整个测定过程的统计控制状态。如果方法没有另外的要求，该条款对质量控制测定频率提供指导，分析任何超出控制的数据的根源，有可能导致对仪器进行重新校正，但不是必须的。
- A.4 质量控制测定的频次取决于测定质量的关键程度、测定过程的稳定性和顾客要求。通常，质量控制样品和日常分析样品一起分析，如果日常分析样品量大，质量控制频次应增加。然而，如果测定在统计控制状态下，质量控制测定频次可以减少。用质控样品精密度和样品精密度对比，以确保数据可靠性。
- A.5 如有可能，日常使用的质量控制样品的类型应当与日常分析样品性质相似，质量控制样品应充足，满足使用的预期，在储存期内，样品应当均匀、稳定。
- A.6 对质量控制和控制图表技术更进一步的指导见方法 ASTM D6299 和 ASTM MNL7。

参 考 文 献

- [1] ASTM D6299 Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance
 - [2] ASTM MNL7 Manual on Presentation of Data Control Chart Analysis, 6th ed. , Section 3, ASTM International, W. Conshohocken, PA.
-

中华人民共和国石油化工
行 业 标 准
石油和石油产品中氮含量的测定 舟进样化学发光法
NB/SH/T 0704—2010

*

中国石化出版社出版发行
地址：北京市东城区安定门外大街 58 号
邮编：100011 电话：(010)84271850
石化标准编辑部电话：(010)84289937
读者服务部电话：(010)84289974
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com.cn
北京金明盛印刷有限公司印刷
版权专有 不得翻印

*

开本 880 × 1230 1/16 印张 1 字数 22 千字
2011 年 4 月第 1 版 2011 年 4 月第 1 次印刷

*

书号：155114 · 0244 定价：15.00 元
(购买时请认明封面防伪标识)