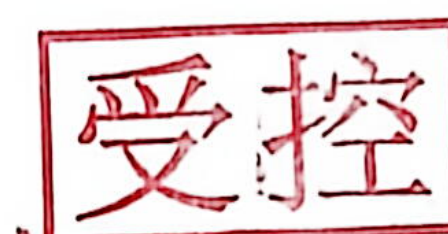


ICS 75.080
E 30

SH

中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 0657—2007
代替 SH/T 0657—1998



液态石油烃中痕量氮的测定 氧化燃烧和化学发光法

Standard test method for trace nitrogen in liquid petroleum hydrocarbons by
syringe/inlet oxidative combustion and chemiluminescence detection



2007-08-01 发布

2008-01-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D4629 - 02《液态石油烃中痕量氮测定法(氧化燃烧和化学发光法)》。

本标准根据 ASTM D4629 - 02 重新起草。

为了适合我国的国情,本标准在采用 ASTM D4629 - 02 时进行了少量修改。本标准与 ASTM D4629 - 02 的主要差异如下:

- 本标准的部分引用标准采用了我国相应的国家标准或行业标准;
- 在试剂与材料中,根据我国实际情况,增加了 8-羟基喹啉作为氮标准物;
- 删除了第 13 章质量保证/和有关质量控制资料性附录 X1。

为了使用方便,本标准还作了如下编辑性修改:

- 重复性和再现性的表述修改为我国的习惯表述形式。

本标准代替 SH/T 0657—1998《液态石油烃中痕量氮测定法(氧化燃烧和化学发光法)》,SH/T 0657—1998 是等效采用 ASTM D4629 - 96 制定的。

本标准对 SH/T 0657—1998 的主要修订内容如下:

- 删除了“燃烧管图”、“典型的仪器方框图”;
- 删除了 SH/T 0657—1998 中 10.2 条,本标准对进样体积和含量之间没做严格的规定;
- 修改了计算公式;
- 对精密度作了修改。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司大连润滑油研究开发中心、中国石化股份有限公司润滑油上海分公司。

本标准主要起草人:崔光淑、于兵、陆美玉。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- SH/T 0657—1998。

液态石油烃中痕量氮的测定 氧化燃烧和化学发光法

1 范围

1.1 本标准规定了液态石油烃中总氮含量的测定方法。本标准适用于测定沸点范围为 $50^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ ，室温下粘度范围约 $0.2\text{mm}^2/\text{s} \sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ ，总氮含量为 $0.3\text{mg/kg} \sim 100\text{mg/kg}$ 的石脑油、石油馏分和其他油品。

1.2 对于液态石油烃中总氮含量大于 100mg/kg 的样品，SH/T 0704 方法更为适用。由实验室之间的协作试验研究表明，对于超出方法规定范围的样品，通过选择适当的溶剂将样品的氮含量和粘度范围稀释至方法规定的范围后，本方法也可适用。然而，操作人员应核查试样在溶剂中的溶解度，并确认用注射器直接将稀释试样注入炉中时，不会因试样或溶剂在针管内的热解而造成测量结果偏低。

1.3 本标准采用国际单位制[SI]单位。

1.4 本标准涉及某些有危险性的材料、操作和设备，但是无意对与此有关的所有安全问题都提出建议。因此，用户在使用本标准之前应建立适当的的安全和防护措施并且确定有适用性的管理制度。

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 1884 原油和液体石油产品密度实验室测定法（密度计法）（GB/T 1884—2000，eqv ISO 3675：1998）

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

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法（U形振动管法）（SH/T 0604—2000，eqv ISO 12185：1996）

SH/T 0704 石油及石油产品中氮含量测定法（舟进样化学发光法）

3 方法概要

将液态石油烃试样通过注射器或是舟进样系统导入到惰性气流（氮气或氩气）中，试样蒸发，被携带到通氧的高温区时，有机氮转化成一氧化氮，一氧化氮与臭氧接触后转化成激发态的二氧化氮，激发态的二氧化氮回到基态时的发射光被光电倍增管检测，测量产生的电信号以得到试样中的氮含量大小。

4 意义和用途

原料中即使存在痕量的氮也可能使石油加工过程中的催化剂中毒。本方法可用于测定中间原料中非游离氮，也可用于控制最终产品中氮化物的含量。

5 仪器

5.1 燃烧炉：电子控温，保持在某一温度下使试样能充分的汽化和裂解，并将其中的有机氮氧化成一氧化氮。炉温应由制造商推荐（一般为 1000°C 左右）。

5.2 燃烧管：根据仪器制造商的规格要求制成。

5.3 干燥管：在进入检测器之前，必须除掉反应物中的水蒸气。可采用高氯酸镁过滤器或者膜干燥管（渗透干燥管）。化学发光检测器：测定一氧化氮和臭氧反应发射的光。

5.4 化学发光检测器：测定一氧化氮和臭氧反应发射的光。

5.5 计算部件：有可变的衰减，能测量、放大和积分化学发光检测器给出的电流。由内置的微处理器或相连接的电脑系统来完成。

5.6 微量注射器：容量为 $5\mu\text{L}$ 、 $10\mu\text{L}$ 、 $25\mu\text{L}$ 、 $50\mu\text{L}$ 或 $250\mu\text{L}$ 。能够准确的量取微升级的样品。针头必须足够长，保证进样时能够伸到燃烧炉进样段最热的部分。注射器可以是仪器所带自动进样器和注射装置的一部分。

5.7 记录仪（可选）。

5.8 进样系统：选择下述一种注射器。

5.8.1 手动操作注射器。

5.8.2 注射器：有恒速注射系统，能够精确的控制进样速度。

5.8.3 舟进样系统（可选）：便于那些可能与注射器或者注射针头发生反应的试样分析。所用的燃烧管应允许舟完全进入炉中入口区。舟进样系统在燃烧炉外应冷却至室温以下，以帮助其释放从炉中带出的热量。同时也可减少试样在引入炉中之前燃烧的可能性，当采用舟进样系统测定挥发性样品如石脑油时，需冷却舟进样系统。

5.9 石英填充管（可选）：装入氧化铜或者其他由仪器制造商推荐的氧化催化剂，以促进氧化。置于高温燃烧管的出口端。

5.10 抽真空系统（可选）：化学发光监测器可以安装抽真空系统，使反应池的压力减小（通常是 2666Pa — 1333Pa ）这样可以提高检测器的信噪比。

5.11 分析天平（可选）：感量为 0.01mg 。

6 试剂与材料

6.1 试剂的纯度：试验中所用的试剂均为分析纯，如果确定试剂的纯度不会影响测试精度，也可用其他级别的试剂。

6.2 高氯酸镁：干燥燃烧产物（如果没用渗透干燥管）。

注意：强氧化剂，具有刺激性。

6.3 惰性气体：氩气或氦气，纯度不低于 99.9%。

6.4 氧气：高纯，不低于 99.9%。

注意：剧烈加速燃烧。

6.5 溶剂：甲苯、异辛烷、二甲苯、丙酮和十六烷（或与待测样品中组分相似的其他溶剂）。溶剂含氮量应小于 $0.1\mu\text{g/mL}$ 。

6.6 氮标准溶液储备液，浓度为 $1000\mu\text{g/mL}$ ：准确称量 1.195g 咔唑（或 0.565g 吡啶、或 1.036g 8-羟基喹啉），放入容量为 100mL 的容量瓶中。采用咔唑时，加入 15mL 的丙酮以帮助溶解。并用溶剂稀释至刻度线，这个储备液可以稀释到所需的氮浓度。

注1：选用吡啶、8-羟基喹啉配备标样时，应选用低沸点溶剂（沸点低于 220°C ）。

注2：选用咔唑配备标样时，应选用高沸点溶剂（沸点高于 220°C ）。

注3：氮标准溶液应该根据使用的次数和时间而定期配制。通常的标准溶液的使用寿命是3个月。不用时应冷藏保存。

6.7 氧化铜丝：由仪器制造商推荐。

6.8 石英毛。

6.9 吡啶。

注意：易燃，有刺激性。

6.10 咔唑。

6.11 8-羟基喹啉。

7 危险

本试验是在高温下进行的。易燃物品接近高温燃烧炉的时候要小心。

8 取样

可按 GB/T 4756 采样。取易挥发性样品时瓶口敞开的时间应尽量短。取样后尽快分析,避免氮化物损失或样品受到污染。

9 仪器准备

9.1 按照仪器使用说明装配仪器。

9.2 按照仪器制造商的指导调整气流和燃烧温度。

10 校正和标准化

10.1 用氮标准溶液储备液配备一系列的氮标准溶液,这些氮标准溶液要与被分析试样氮的类型和范围相似。除溶剂空白外应至少测两个标准溶液,绘制标准曲线。

10.2 用下述规定的方法确定进样的体积或者质量。

10.2.1 体积进样法:将试样充满注射器的 80%,回拉注射器,使最低液面落在 10% 刻度,记录注射器中液体体积。进样后,再回拉注射器,使最低液面落在 10% 刻度,记录注射器中液体体积,两次体积读数的差即为注射试样量。

10.2.2 采用自动进样注射器可以提高注射样品体积的重复性。

10.2.3 质量进样法:在进样前后分别称量注射器的质量,以确定进样的质量。如果用感量为 0.01mg 的精密天平,比体积进样的精度更高。

10.3 将注射器针头完全插入进样垫,以 $0.2\mu\text{L/s} \sim 1.0\mu\text{L/s}$ 的速度注入试样或氮标准溶液。进样速度与样品粘度、碳氢化合物的种类和氮含量有关,进样时速度必须连续、均匀。自动注射器可保证重复的进样速度,如果没用自动进样注射器装置,用 10.2.1 或者 10.2.3 确定进样量。

注 1:用恒速进样装置或自动进样注射器,可得到恒定的进样速度和最好的分析结果。进样速度过快可能会导致燃烧管白炭。可向制造商咨询。

注 2:直接注射氮含量低于 5mg/kg 的试样时,注射针头空白相当重要,将注射器的针头插入热的入口部,并让针头空白在注射前先行消散,可避免测定误差。

10.4 如果采用舟进样系统,用 10.2.1、10.2.2、10.2.3 中描述的方法,把试样注射到石英舟中,石英舟被推到燃烧管内。参照使用说明,选择石英舟移动的速率和石英舟在燃烧管最热部分的停留时间。

10.5 根据仪器情况用以下描述的方法之一确定标准曲线。

10.5.1 对于用微处理器或者是电脑系统采集数据并绘制标准曲线的系统,标准曲线应该通过每个标准样品最少三次重复结果的线性回归产生。

10.5.2 对于没有微处理器或者是电脑系统的检测器,需制定标准曲线。将每个标准试样和空白溶剂重复测定三次,得到每个标准试样的净响应信号,用注射的氮含量对测定信号(积分值)做标准曲线。

10.5.3 标准曲线应该是直线,相关系数不能小于 0.999,截距不一定是 0。设备使用之前,每天应检查在用仪器的标准曲线。

11 试验步骤

11.1 按第 8 章中所述方法获得试样。试样中氮的含量应该小于标准试样中最大的氮含量值,根

据仪器的需要注射 $3\mu\text{L} \sim 100\mu\text{L}$ 的试样。注射试样的体积要与注射标准样的体积相近。

11.2 用待测试样反复的冲洗注射器几次。然后用 10.2 条 ~ 10.4 条所述的方法进样。总氮含量在 $1\text{mg/kg} \sim 100\text{mg/kg}$ 之间的试样, 进样量一般为 $10\mu\text{L}$; 总氮含量低于 1mg/kg 的试样, 进样量可以提高到 $100\mu\text{L}$ 。根据试样类型和氮含量及仪器制造商的建议决定进样量。

11.3 每一个试样应测量三次, 取平均值作为试验结果。

12 计算

12.1 对于按体积进样(10.2.1 或 10.2.2)的试样, 用 GB/T 1884、SH/T 0604 或其他测试密度的方法来计算密度值。

12.2 按式(1)或式(2)计算试样中氮含量 N , 单位为 mg/kg :

$$N = (I - I_0) \times K / (S \times V \times D) \quad \text{..... (1)}$$

或

$$N = (I - I_0) \times K / (S \times M) \quad \text{..... (2)}$$

式中:

I ——检测器平均响应信号, 积分值;

I_0 ——校正曲线的截距, 积分值;

K ——稀释倍数;

S ——标准曲线的斜率, 积分值/ ng N ;

V ——试样体积, μL ;

D ——试样的密度, g/cm^3 ;

M ——样品质量, mg 。

12.3 对于配有标定校正功能的分析仪器, 按式(3)或式(4)计算试样中氮含量 N , 单位为 mg/kg :

$$N = (I - B) \times K / (V \times D) \quad \text{..... (3)}$$

或

$$N = (I - B) \times K / M \quad \text{..... (4)}$$

式中:

I ——试样的显示值, ng N ;

B ——空白的平均显示值, ng N ;

K ——稀释倍数;

V ——试样体积, μL ;

D ——试样的密度, g/cm^3 ;

M ——样品质量, mg 。

13 精密度和偏差

13.1 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

13.1.1 重复性(r)

同一个操作者, 使用同一台仪器, 对同一试样进行试验所得的两个连续试验结果之差, 不应超过式(5)或表1中的值:

$$r = 0.1825X^{0.5149} \quad \text{..... (5)}$$

式中:

X ——重复测定结果的算术平均值。

13.1.2 再现性(R)

在不同的实验室, 由不同的操作者对同样的试样进行的两次独立的试验结果之差, 不应超过式(6)或表1中的值:

$$R = 0.8094X^{0.5149} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

X ——两个测定结果的算术平均值。

表 1 重复性和再现性的典型值

氮含量, mg/kg	重复性 r	再现性 R
100	2.0	8.7
75	1.7	7.5
50	1.4	6.1
25	1.0	4.2
10	0.6	2.6
1	0.18	0.81
0.3	0.10	0.44

13.2 偏差

因为没有已知痕量级氮的液态石油烃标准物, 所以本方法没有确定偏差。

中华人民共和国石油化工
行业标准
液态石油烃中痕量氮的测定
氧化燃烧和化学发光法
SH/T 0657—2007

*

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
读者服务部电话：(010)84289974
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com.cn
北京密云红光制版公司排版
北京金明盛印刷有限公司印刷
全国各地新华书店经销
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 12 千字
2008 年 3 月第 1 版 2008 年 3 月第 1 次印刷

*

书号：1580229·150