

前 言

本标准是等效采用美国材料与试验协会标准 ASTM D4629 - 96《氧化燃烧和化学发光检测液态石油烃中痕量氮的标准测定法》。

本标准与 ASTM D4629 - 96 主要差异：

1. 本标准在“试验步骤”章条中补充有关内容。
2. 本标准除采用 ASTM D4629 - 96 中所列标样外，又增加标样，溶质为 8 - 羟基喹啉，溶剂为甲苯。

本标准由中国石化大连石油化工公司提出。

本标准由中国石油化工总公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位：中国石化大连石油化工公司。

本标准主要起草人：王 萍。

液态石油烃中痕量氮测定法 (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

1 范围

1.1 本标准规定了氧化燃烧和化学发光检测液态石油烃中痕量氮的方法。

本标准适用于测定沸点范围约 50 ~ 400℃, 室温下粘度约 0.2 ~ 10mm²/s、总氮含量为 0.3 ~ 100mg/kg 的石脑油、石油馏分和其他油品。

1.2 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安全和防护措施并确定有适用性的管理制度。

2 引用标准

下列标准包括的条文, 通过引用而构成本标准的一部分, 除非在标准中另有明确规定, 下述引用标准应是现行有效标准。

GB/T 4756 石油液体手工取样法

3 方法概要

将液态石油烃试样注射到惰性气流(氮气或氩气)中, 试样挥发, 进入通氧的高温区时, 有机结合的氮就转化为一氧化氮, 一氧化氮与臭氧接触后, 转化为激发态的二氧化氮, 激发态的二氧化氮驰豫时的发射光被光电倍增管检测, 由所得的信号值计算出试样的含量。

4 意义和应用

石油化工厂加工的原料中含有痕量氮化合物会引起催化剂中毒。本标准可用于测定加工原料中有机氮, 也可用于控制产品中的氮化合物含量。

5 仪器

见图 1、图 2 和图 3。

5.1 燃烧炉: 电加热, 在工作的温度下, 试样能充分挥发和燃烧, 并将其中的有机氮氧化成一氧化氮。

注意: 本标准采用高温, 在燃烧炉附近使用易燃材料时, 需要格外小心。

5.2 燃烧管: 石英制成, 入口端有注射样品的垫片, 管侧有两支管分别引进氧气和惰性气体, 惰性气体流过入口区, 将所有挥发试样带进高温氧化区, 氧化区应足够大, 以保证试样完全氧化。图 1 和图 3 给出常用的燃烧管, 如使用其他结构, 精密度要达到要求。

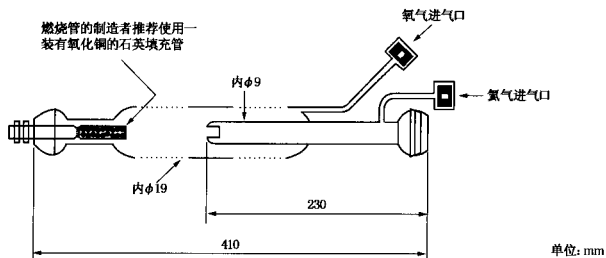


图1 燃烧管

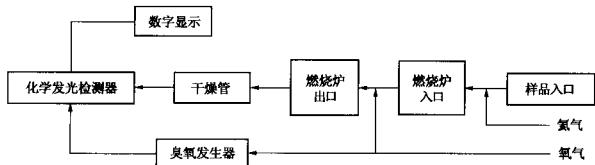


图2 典型的仪器方框图

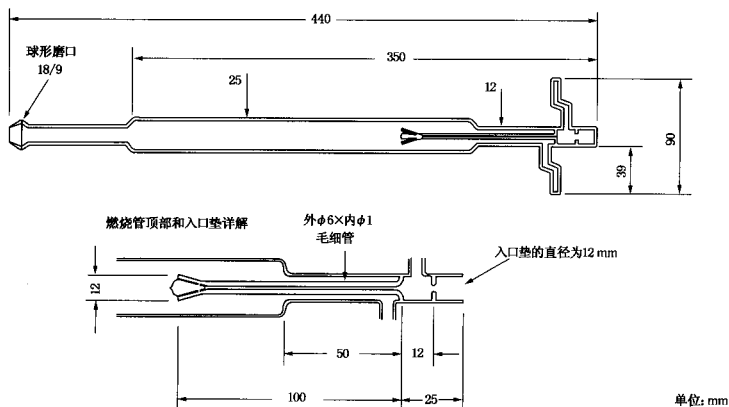


图3 燃烧管

5.3 干燥管: 除掉进入检测器前反应物中的水蒸气, 可采用高氯酸镁过滤器或膜干燥管(渗透干燥管)或二者同时用。

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 检测部分: 有可调的衰减, 能测量、放大和积分化学发光检测器给出的电流, 得到的输出信号可用数字显示。如果需要, 也可用长条图纸记录仪记录。

5.6 微量注射器: 容量为 5、10、25、50 或 250 μ L, 要求能精确移取所需要的体积, 注射器针头长度要求能到达炉中进样段温度最高区。

5.7 记录仪(可自选)。

- 5.8 恒速进样系统(可选):能精确控制进样速度。
- 5.9 舟进样系统(可选):用在不适于注射器进样的试样分析。所用的燃烧管应允许舟完全进入炉中入口区。
- 5.10 燃烧管的出口端(可选):能装入可移动的石英填充管。
- 5.11 石英填充管(可选):见图1。装入氧化铜(CuO)以助于试样完全氧化,有的制造厂家将其置于燃烧管的出口端。

6 试剂与材料

- 6.1 试剂的纯度:试验使用的试剂均为分析纯。如果使用其他纯度的试剂,应保证测量的精确度。
- 6.2 高氯酸镁 $Mg(ClO_4)_2$:干燥燃烧产物。
注意:强氧化剂,具刺激性。
- 6.3 惰性气体:氩气或氮气,高纯,纯度 $\geq 99.9\%$ 。
- 6.4 氧气:高纯,纯度 $\geq 99.9\%$ 。
注意:剧烈加速燃烧。
- 6.5 溶剂:甲苯、异辛烷、十六烷,或与待分析样品中组分相似的其他溶剂。
注意:易燃。
- 6.6 氧化铜丝:由仪器制造厂家提供。
- 6.7 石英毛。
- 6.8 吡啶。
注意:易燃,具刺激性。
- 6.9 咪唑。
- 6.10 丙酮。
注意:易燃。
- 6.11 8-羟基喹啉。

7 取样

可按 GB/T 4756 获取试样。某些试样中含易挥发性组分,取出试样后应尽快分析。

8 仪器准备

- 8.1 按照制造厂家提供的说明书安装仪器。
- 8.2 按所需的操作条件设定气流和分解温度,入口端温度取决于所用的进样方法。参看 5.2 和 5.9。

9 校准

- 9.1 氮标准溶液(母液), $1000\mu gN/mL$:准确称取 1.195g 咪唑(或 0.565g 吡啶,或 1.036g 8-羟基喹啉)放入 100mL 容量瓶中,可先用丙酮溶解咪唑,再用所选的溶剂稀释至刻度线,该标准液可稀释至所需要的氮浓度。

注:1. 标准溶液的配置量应以使用的次数和时间为基础,一般标准溶液有效期为三个月。

2. 在选用吡啶、8-羟基喹啉配备标样时,应选用低沸点溶剂。

3. 在选用咪唑配备标样时,应选用高沸点溶剂。

- 9.2 用标准溶液(母液)配置一系列校正用标准溶液,这些标准溶液要与被分析试样氮的类型和含量范围相似。

- 9.3 为了确定进样量,将注射器充至 80% 刻度,回拉,使最低液面落入 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。

9.4 也可采用进样前后进样器称重的方法，确定进样量。该方法如果用感量 $\pm 0.01\text{mg}$ 精密天平，可得到比体积法更好的精确度。

9.5 将注射器针头完全插入入口垫，以 $0.2 \sim 1.0\mu\text{L/s}$ 的恒定速度注入试样或标准液，进样速度依赖于如下因素：粘度、碳氢化合物种类和氮含量。每个试验者必须采用同一速度进样。

注：1. 为了得到最一致的进样速度和最好的分析结果，可用一恒速进样器，向制造商咨询即可。

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扩散，此法可避免误差。

9.6 方法的空白测定，用空白溶剂彻底清洗注射器，然后注射与标准液同样量的空白溶剂，记录读数，测定空白两次，取平均值，空白溶剂含氮应小于 1mg/kg 。

9.7 若系统具有校正调解功能，每个校正标样重复测定三次，取三次结果的平均值用来校正仪器。每次试验需采用合适的校正标准样检查系统功能，当改变所测浓度范围时，也需用相应浓度的标准样校准。

9.8 没有校正调解功能的检测器，需制定标准曲线：将每个校正标准试样和空白溶剂重复测定三次，得到每个标准样的平均净响应信号。用注射的氮含量对测定信号(积分值)做响应曲线，应是线性的，并应每周至少校正一次。

10 试验步骤

10.1 所用试样体积为 $3 \sim 40\mu\text{L}$ 。建议注射试样的体积应与注射标准样的体积相近。

10.2 根据经验得到最好的进样体积范围如下：

N, mg/kg	试样体积, μL
1 ~ < 10	不超过 40
10 ~ 100	不超过 8
> 100	稀释试样至最佳体积

10.3 用试样冲洗微量注射器多次。按 10.2 选定的试样体积，并按 9.5 所述恒速进样。

10.4 以后的测试过程由仪器自动完成，自动计算、显示并打印出结果；对不能自动计算的分析仪，读取试样和空白的显示值，或试样的积分值，并按第 11 章提供的公式计算，详细操作步骤见仪器说明书。

11 计算

11.1 配有标定校正功能的分析仪，试样中的氮含量 $N(\text{mg/kg})$ 按式(1)或式(2)计算：

$$N = (I_1 - B)K / (V \cdot D) \dots\dots\dots (1)$$

$$N = (I_1 - B)K / M \dots\dots\dots (2)$$

式中：D——试样在 20°C 下的密度， g/mL ；

K——稀释倍数；

V——试样体积， μL ；

M——试样量， mg ；

I_1 ——试样的显示值， ngN ；

B——空白的平均显示值， ngN 。

11.2 没有配备标定校正的分析仪，试样中的氮含量 $N(\text{mg/kg})$ 按式(3)计算：

$$N = I_2 \cdot S \cdot K / (V \cdot D) \dots\dots\dots (3)$$

式中： D ——试样在 20℃ 下的密度，g/mL；
 S ——标准曲线斜率，ngN/积分值；^{1]}
 V ——试样体积， μ L；
 I_2 ——试样的积分值；
 K ——稀释倍数(若采用稀释时)。

12 精密度和偏差

12.1 由试验室之间的试验结果经统计分析得出的本标准精密度如下：

12.1.1 重复性：同一操作者，同一台仪器，在同样的操作条件下，对同一试样进行试验，所得的两个试验结果的差值，在正确操作下，二十次中只有一次超过下列值：

$$r = 0.15x^{0.54}$$

其中： x 表示两次试验结果的平均值。

12.1.2 再现性：在不同的试验室，由不同的操作者对同样的试验材料进行的两次独立的试验结果的差值，在正确操作下，二十次中只有一次超过下列值：

$$R = 0.85x^{0.54}$$

其中： x 表示两次试验结果的平均值。

表 1 重复性和再现性

mg/kg

浓 度	r	R
0.3	0.08	0.44
1	0.15	0.85
10	0.52	2.9
25	0.85	4.8
50	1.2	7.0
75	1.5	8.7
100	1.8	10.2

12.2 本标准的偏差还未确定。

采用说明：

1] ASTM D4629—96 中 S 单位为 mgN/积分值，本标准改为 ngN/积分值。