

ICS 75.040  
E 21



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 17674—2012  
代替 GB/T 17674—1999

GB/T 17674—2012

## 原油中氮含量的测定 舟进样化学发光法

Determination of nitrogen in crude oil by boat-inlet  
chemiluminescence

中华人民共和国  
国家标准  
原油中氮含量的测定  
舟进样化学发光法  
GB/T 17674—2012

\*

中国标准出版社出版发行  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)  
网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)  
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235  
读者服务部:(010)68523946  
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

\*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字  
2013年5月第一版 2013年5月第一次印刷

\*

书号: 155066·1-47064 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68510107



GB/T 17674-2012

2012-12-31 发布

2013-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

10.2 对于具有内部校准程序的仪器,样品中氮含量以质量分数  $w$  计,数值以微克每克( $\mu\text{g/g}$ )表示,按式(3)或式(4)计算:

$$w = \frac{I}{mK_m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

或

$$w = \frac{I}{VK_v} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- $I$  —— 试样溶液平均响应积分值,数值;
- $K_m$  —— 质量稀释系数,试样质量/(试样质量+溶剂质量),g/g;
- $K_v$  —— 体积稀释系数,试样质量/(试样体积+溶剂体积),g/mL;
- $m$  —— 注入试样溶液质量,直接称量或由注入试样溶液体积和密度计算, $V\rho$ ,单位为毫克(mg);
- $V$  —— 注入试样溶液体积,直接测量或由注入试样溶液质量和密度计算, $m/\rho$ ,单位为微升( $\mu\text{L}$ );
- $\rho$  —— 试样溶液密度(按 GB/T 1884 或 SH/T 0604),单位为克每毫升(g/mL)。

10.3 测量结果报告至  $1 \mu\text{g/g}$ 。

## 11 精密度

11.1 重复性( $r$ ):由同一操作者,在同一实验室,使用同一台仪器,对同一试样,使用本方法进行试验,所得两个结果之差不大于按式(5)计算的值(95%置信水平):

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

式中:

$X$ ——两次测定结果的平均值,单位为微克每克( $\mu\text{g/g}$ )。

11.2 再现性( $R$ ):由不同操作者,在不同实验室,使用同类型仪器,对同一试样,使用本方法进行试验,所得两个结果之差不大于按式(6)计算的值(95%置信水平):

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

式中:

$X$ ——两次测定结果的平均值,单位为微克每克( $\mu\text{g/g}$ )。

## 12 质量保证和控制

12.1 通过分析一种受控的质控样品保证仪器的性能和试验步骤的准确。

12.2 检测机构应制定质量控制和质量评价方法,并能确保试验结果的可靠性。

## 13 试验报告

报告至少应包括以下几方面的内容:

- a) 识别被测试的样品所需的全部资料;
- b) 使用的标准(包括发布年号);
- c) 试验结果,按第 10 章的规定计算;
- d) 与规定的分析步骤的差异;
- e) 在试验中观察到的异常现象;
- f) 试验日期。

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 17674—1999《原油及其产品中氮含量的测定 化学发光法》,与 GB/T 17674—1999 相比,主要技术变化如下:

- 将标准名称更改为“原油中氮含量的测定 舟进样化学发光法”;
- 增加了“警告”的内容;
- 删除了规范性引用文件 GB/T 2538,增加了规范性引用文件 GB/T 1884、SH/T 0604 和 SY/T 5317(见第 2 章,1999 年版的第 2 章);
- 修改并增加了对燃烧管、加热炉的描述(见 4.3、4.5,1999 年版的第 5 章);
- 修改并增加了对氧化催化剂的描述(见 5.2,1999 年版的第 5 章);
- 增加了对原油样品预处理的要求(见 6.2);
- 增加了注(见 8.1、8.2、8.2.1、9.1);
- 重新规定了精密度指标(见第 11 章,1999 年版的第 9 章);
- 将“质量保证”一章修改为“质量保证和控制”,并增加其内容(见第 12 章,1999 年版的 7.4)。

本标准使用重新起草法修改采用 ASTM D5762—2010《化学发光法检测石油和石油产品中氮含量(舟进样)的标准试验方法》。

本标准与 ASTM D5762—2010 的技术性差异及其原因如下:

- 将标准名称更改为“原油中氮含量的测定 舟进样化学发光法”。
- 关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,以适应我国的技术条件,调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中,具体调整如下:
  - 用等效采用国际标准的 GB/T 4756 代替了 ASTM D4057(见 6.1);
  - 用等同采用国际标准的 SY/T 5317 代替了 ASTM D4177(见 6.1);
  - 增加引用了 GB/T 1884(见第 10 章);
  - 增加引用了 SH/T 0604(见第 10 章)。
- 增加了 5.6 注 1 中也可使用 8-羟基喹啉配制标准储备液的内容,以增加可操作性,便于标准的执行。

本标准由全国石油天然气标准化技术委员会(SAC/TC 355)提出并归口。

本标准起草单位:大庆油田工程有限公司、中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院、中国石油兰州润滑油研究开发中心。

本标准主要起草人:宋守国、何沛、程型国、杨帆、呼爱华。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 17674—1999。

6.2 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,取出试样后应立即进行分析,以避免氮的损失或由于暴露在空气中及与样品容器接触而使样品污染。如果取样后不能立即分析,则在进行分析前应充分混合样品。为保证样品均匀,有些样品需要加热。

## 7 仪器准备

7.1 按仪器说明书安装仪器。

7.2 按仪器说明书调节臭氧发生器的氧气流量。按以下对不同规格加热炉的规定,调节燃烧管气体流量和温度以满足所需的操作条件。

**警告: 臭氧毒性极强,应采取适当措施防止臭氧泄漏。**

7.2.1 舟完全进入炉内时,对于不具有将载气切换成氧气功能的单段管式炉,参照仪器说明书调节燃烧管气体流量到下列值:裂解氧气 360 mL/min±36 mL/min;入口氧气 60 mL/min±6 mL/min;入口载气 155 mL/min±15 mL/min。调节炉温 1 100 °C±25 °C,舟进样器进样速度 150 mm/min±10 mm/min。

7.2.2 舟完全进入炉内时,对于不具有将载气切换成氧气功能的双段管式炉,参照仪器说明书调节燃烧管气体流量到下列值:裂解氧气 165 mL/min±16 mL/min;入口载气 85 mL/min±9 mL/min;舟载气 50 mL/min±5 mL/min。调节加热炉入口温度 1 050 °C±25 °C,加热炉出口温度 925 °C±25 °C,舟进样器进样速度 150 mm/min±10 mm/min。

7.2.3 舟完全进入炉内时,对于具有将载气切换成氧气功能的双段管式炉,参照仪器说明书调节燃烧管气体流量到下列值:裂解氧气 400 mL/min±40 mL/min;入口氩气 400 mL/min±4 mL/min;入口氧气 400 mL/min±4 mL/min。调节加热炉入口温度 600 °C±25 °C,加热炉出口(催化剂段)温度 950 °C±25 °C,自动舟进样程序按仪器说明书设置。

7.3 将样品舟送入加热炉内至少加热 2 min,以除去所有残留的氮化物。

## 8 标准曲线绘制和仪器校准

8.1 用二甲苯稀释 500 ng/μL 氮标准储备液(5.6),配制成 1 ng/μL、5 ng/μL、10 ng/μL、50 ng/μL、100 ng/μL 氮标准溶液。

注:由 8-羟基喹啉标准储备液(见 5.6 的注 1)配制标准溶液时用甲苯稀释。

8.2 选用体积法或质量法,将 5 μL 标准溶液注入样品舟中,检测化学发光响应值。

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配制标准溶液,进样量一致,以保证试样和标准溶液的燃烧条件相同。

8.2.1 体积法:用标准溶液冲洗微升注射器几次,弃去每次的冲洗液。用 10 μL 注射器抽取 5 μL 溶液。拉回推杆使最低弯液面落到 10% 刻度上,当液柱中有气泡时,冲洗注射器,重新抽取溶液,记录注射器中溶液的体积。将溶液立即注入样品舟,用针尖接触样品舟边缘或石英棉,小心地注入最后一滴液滴。注入后再次拉回推杆,使最低弯液面落至 10% 的刻度上,并记录注射器中溶液的体积。两次读数的体积之差即为进样的体积。

注:可用自动进样代替手动进样。

8.2.2 质量法:按 8.2.1 所述的方法用注射器抽取溶液。称量抽取溶液的微升注射器,记录其质量,准确至 0.01 mg。立即将溶液注入样品舟中,用针尖接触样品舟边缘或石英棉,小心地注入最后一滴液滴。注入后取出微升注射器,再次称量注射器和剩余溶液,记录质量,准确至 0.01 mg。两次称量的质量之差即为进样的质量。如所用的天平感量为 0.01 mg,则质量法较体积法具有更高的准确度。

8.3 启动舟进样器,将样品舟送入加热炉内。在样品开始汽化之前,基线应保持稳定。测量完成后,退

# 原油中氮含量的测定 舟进样化学发光法

**警告: 使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。**

## 1 范围

本标准规定了采用舟进样化学发光法测定原油中氮含量的方法。

本标准适用于氮含量为 40 μg/g~10 000 μg/g 的原油及其产品。对于氮含量小于 100 μg/g 的轻质烃类,可采用 SH/T 0657 进行测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

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)

SY/T 5317 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,通过进样器将载有试样的样品舟送入高温燃烧管,氮在富氧的条件下氧化成一氧化氮,一氧化氮与臭氧接触转化为激发态的二氧化氮,激发态的二氧化氮衰减时的发射光被光电倍增管检测,由所测得的信号值计算试样中的氮含量。

## 4 仪器

4.1 舟进样系统:能与燃烧管的入口密封连接,并易于用惰性气体吹扫。样品舟由铂或石英制成。为便于液体样品的注入,样品舟内应加一小片石英棉。舟进样器应能将样品舟完全送入燃烧管入口段,送入和移出的速度应是可控制的。

4.2 化学发光检测器:能够测定一氧化氮与臭氧反应发射的光,带有可调衰减放大器、积分仪和数字显示器。

4.3 燃烧管:由石英制成。入口应能使样品舟进入,且应带有用来导入氧气和惰性气体的侧管。氧化段的空间应能确保试样完全燃烧。在保证精密度的情况下,也可使用其他结构的燃烧管。

4.3.1 适用于单段管式炉的石英燃烧管如图 1 所示。入口段应具有循环水夹套,用于进样前冷却样品舟。