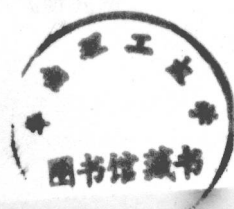


中华人民共和国国家标准

GB/T 16781.2—1997
neq ISO 6978:1992

天然气中汞含量的测定 冷原子荧光分光光度法

Natural gas—Determination of mercury
—Cold atomic fluorescent spectrophotometry



C9802267

1997-05-08 发布

1997-10-01 实施

国家技术监督局 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
天然气中汞含量的测定
冷原子荧光分光光度法
GB/T 16781.2—1997

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 20 千字
1997年10月第一版 1997年10月第一次印刷
印数 1—1 000

*

书号: 155066·1-14107 定价 10.00 元

*

标 目 319—065

前 言

本标准非等效采用 ISO 6978:1992《天然气中汞含量的测定》。本标准中包括分析仪器在内的部分技术内容与 ISO 6978:1992 有所差别,编写方法与 ISO 6978:1992 基本相对应。技术内容和编写方法上的差异是为了使本标准在我国更好地推广和应用。

ISO 6978:1992 选用的分析仪器是无火焰原子吸收光谱仪,而多数天然气井场,集输站和计量站等地理位置偏僻,不具备无火焰原子吸收光谱仪等大型分析仪器和相应的分析测试条件;另一方面天然气中汞含量一般较低,加上汞的特殊物理化学性质,因此现场取样远距离送回分析实验室进行测试会使汞严重损失。鉴于以上原因,本标准使用操作简单、价廉、易推广的便携式冷原子荧光测汞仪作为分析仪器。

为防止汞的穿透,本标准中用双吸收瓶或双石英管取样代替 ISO 6978:1992 中单吸收瓶或单石英管取样。

本标准方法 B 的取样方法与 ISO 6978:1992 中的方法 B 都是采用吸附法。与之不同的是,本标准直接用金丝一次吸附取样,再进行脱附测定,这是因为二次吸附和中间转移容易造成汞的损失。

ISO 6978:1992 中取样体积规定换算为 0℃,101.325 kPa 标准状态下的体积。根据我国对计量状态的规定,本标准中取样体积规定换算为 20℃,101.325 kPa 状态下的体积。

本标准使用冷原子荧光测汞仪,采用方法 A(高锰酸钾溶液吸收法),取样 2 h,检出下限是 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$;采用方法 B(金丝吸附法),在大气压下取样 2 h,检出下限是 $3 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

《天然气中汞含量的测定》标准包括二个部分。本标准是第 2 部分:GB/T 16781.2—1997《天然气中汞含量的测定 冷原子荧光分光光度法》。

本标准由中国石油天然气总公司提出。

本标准由中国石油天然气总公司规划设计总院归口。

本标准起草单位:四川石油管理局天然气研究所。

本标准主要起草人:毛筑贻、罗勤。

本标准 1997 年 5 月 8 日首次发布。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国标准机构(ISO 成员机构)组成的一个世界性联盟。一般由 ISO 技术委员会执行国际标准的制定工作。对某个已建立技术委员会的项目感兴趣的各成员机构均有权参加该委员会。同 ISO 协作的官方和非官方的各国际性组织也可参加有关工作。ISO 就电工技术标准化的各项问题与国际电工委员会(IEC)保持密切合作关系。

由技术委员会正式通过的国际标准草案交各成员机构投票。作为国际标准的出版物需要取得至少 75% 参加投票成员机构的同意才能正式通过。

国际标准 ISO 6978 是由天然气技术委员会 ISO/TC 193 下的天然气分析小组 SC1 制定的。

中华人民共和国国家标准

天然气中汞含量的测定 冷原子荧光分光光度法

GB/T 16781.2—1997
neq ISO 6978:1992

Natural gas—Determination of mercury
—Cold atomic fluorescent spectrophotometry

1 主题内容与适用范围

本标准规定了天然气中汞(包括元素汞、二甲基汞和二乙基汞)的 A 和 B 二种测定方法。

方法 A 规定在大气压下取样,采用高锰酸钾溶液吸收汞,接着汞离子被还原,然后用冷原子荧光测汞仪分析。取样 2 h,检出下限是 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。芳烃会产生干扰。假若存在芳烃,建议使用 B 法。

方法 B 规定在大气压或更高压力下取样,采用金丝吸附汞,接着脱附,然后用冷原子荧光测汞仪分析。在大气压下取样 2 h,检出下限是 $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

方法 A 用于高含汞天然气($>0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)的测定,方法 B 用于汞浓度较低的天然气($10^{-3} \sim 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时所示版本均为有效。所有的标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 6682—92 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 11415—89 实验室烧结(多孔)过滤器 孔径、分级和牌号

GB/T 16781.1—1997 天然气中汞含量的测定 原子吸收光谱法

3 原理

3.1 方法 A:大气压下取样时汞的测定

气体通过盛有高锰酸钾-硫酸溶液的吸收瓶,气体中的汞被氧化成汞(Ⅱ)离子。过剩的高锰酸钾用盐酸羟胺溶液还原,而汞(Ⅱ)离子被氯化亚锡(Ⅱ)溶液还原成元素汞进入氮气流,氮气流进入冷原子荧光测汞仪中的荧光池,低压汞灯发出波长 253.7 nm 的激发光束使汞原子被激发而产生荧光,光电流经放大后由仪表读数或记录峰值。

3.2 方法 B:大气压或更高压力下取样时汞的测定

气体通过已充填金丝的石英管,气体中的汞被金丝捕集,然后在炉中将充填有金丝的已吸附汞的石英管加热至 900°C 并通入氮气,气流进入冷原子荧光测汞仪进行测定。

4 方法 A 大气压下取样时汞的测定

4.1 试剂和材料

全部试剂应是分析纯,其汞含量尽可能低。对所有提到水的场合,均应使用适宜纯度的水,最好是去离子水,其汞含量极微;水的各种类型在 GB/T 6682 中都有描述。

4.1.1 王水清洗液

国家技术监督局 1997-05-08 发布

1997-10-01 实施

三体积浓盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$)和一体积浓硝酸($\rho_{20}=1.40\text{ g/mL}$)相混合。

4.1.2 硫酸溶液

小心地把一体积浓硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$)加到一体积水中。

4.1.3 40 g/L 高锰酸钾溶液

称取 40 g 高锰酸钾,溶于 1 L 水中,倾出清液,在清液中加入 5 g 二氧化锰,用力摇匀 30 min,静置过夜,过滤除去二氧化锰,滤液储于棕色瓶中备用。

4.1.4 高锰酸钾吸收液

混合一体积高锰酸钾溶液(4.1.3),一体积硫酸溶液(4.1.2)和二体积水。

4.1.5 氯化亚锡(Ⅰ)(SnCl_2)还原液

称取 20 g 二水氯化亚锡(Ⅰ)($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 40 mL 温的浓盐酸中;用不含汞的氮气或空气以约 50 L/h 的流率通 5 min,吹提出溶液中的游离汞,用水稀释到 200 mL。

注:吹提目的是为了脱去氯化亚锡(Ⅰ)还原液中一切痕量的汞。

4.1.6 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)溶液

称取 10 g 盐酸羟胺,溶于水中,用水稀释到 100 mL。

4.1.7 1 mg/L 汞标准溶液(市售)

标准溶液也可配制,其方法和要求见 GB/T 16781.1。

4.1.8 纯氮

纯度不低于 99.99%。

4.1.9 硝酸溶液

一体积浓硝酸($\rho_{20}=1.40\text{ g/mL}$)和 26.6 体积水混合。

4.1.10 稀释液

称取 1 g 铬酸钾溶于少量水中,加热后冷却,转移到 100 mL 浓硝酸($\rho_{20}=1.40\text{ g/mL}$)中用水稀释至 2000 mL。

4.2 仪器

4.2.1 便携式冷原子荧光测汞仪

检出限 $10^{-11} \sim 10^{-12}\text{ g/mL}$ (溶液浓度)。

注:汞蒸气监控器特别适用于本方法,可由市场买到。也可选择金膜电阻型测汞仪。

4.2.2 三个吸收瓶

100 mL,内附玻璃烧结过滤板 P 160($100 \sim 160\text{ }\mu\text{m}$,见 GB/T 11415)。

4.2.3 二套可加热的阀及其附件

不锈钢材料(见图 1)。

4.2.4 二个转子流量计

允许测定空气流率为 $0 \sim 160\text{ L/h}$ 。

4.2.5 湿式气体流量计

每转 2.5 L。

4.2.6 注射器

$50\text{ }\mu\text{L}$ 、2 mL、5 mL。

4.3 取样和分析

取样装置和取样点之间的任何连接件应是不锈钢材料并尽可能的短,最好加热到气源管线的温度。

当取样点到取样装置距离太远时,应作特别处理(例如使用旁通快速通路)。

用王水(4.1.1)清洗所有使用的玻璃器皿。经常做空白试验检查玻璃器皿、氮气和试剂的汞污染情况。定期检查吸收瓶内高锰酸钾溶液中汞的穿透;具体方法是串联二个吸收瓶,检查第二个瓶中的汞含量。

4.3.1 仪器装配

分别置 40 mL 和 20 mL 高锰酸钾吸收液(4.1.4)于吸收瓶(C)和(D)(4.2.2)中,按图 1 装配。阀(B)放置在盛有热水(>80℃)的适当的容器中,阀(A)连接到取样点上。

注

1 阀件可选择其他方式加热(伴线加热等)。

2 假如气压小于 1 MPa,阀(B)的加热装置可以省去。

4.3.2 汞的吸收

全开阀(A),调节阀(B)使样品气的流率为 50~140 L/h。假如溶液在吸收后不再是紫色,则减少气体总量或增加吸收溶液重新试验。记录通过流量计的气体体积并测量温度。

4.3.3 汞的测定

4.3.3.1 测定流程如图 2 所示。按照“冷原子荧光测汞仪”说明书开启电源,预热 30 min。同时接通氮气(4.1.8),调节流率为 0.2~0.3 L/min。

4.3.3.2 混合吸收瓶(C)和(D)在 4.3.2 中得到的试液,一滴一滴加入盐酸羟胺溶液(4.1.6)直至全部高锰酸钾被还原,溶液变为无色。

4.3.3.3 如图 2,在吸收瓶(A)(4.2.2)中加入 4 mL 硝酸溶液(4.1.9)和 1 mL 氯化亚锡还原液(4.1.5),振摇吸收瓶 30 s,再将瓶连接到测汞仪上。打开测汞仪进样阀(a),氮气进入吸收瓶(A),调节仪器回零,关进样阀(a)。

4.3.3.4 从吸收瓶(A)(4.2.2)的注射口用注射器(4.2.6)注入一定量的在 4.3.3.2 中得到的试液(加量多少视含量高低而定),振摇 30 s,开进样阀(a),氮气进入吸收瓶(A),在仪表上读取最高值。继续吹扫,使仪器回零。

4.3.4 校正

按 4.3.3.3 和 4.3.3.4 所述从气体吸收瓶(A)(4.2.2)注射口注入一定体积的汞标准溶液(4.1.7)进行测定。

注

1 为了提高方法的准确度,推荐测试溶液中汞量与汞标准溶液(4.1.7)中的汞量尽可能接近。对此,多级校正会有利的。

2 可选择使用标准的加入方法。

4.3.5 空白试验

做空白试验,所用试剂的量同 4.3.3 中测定所加的量相同。按 4.3.3 测定。

注:用 10 mL 高锰酸钾吸收液(4.1.4)做空白试验,其空白汞含量应小于 6 ng 汞。假如空白试验的结果高于此值,那么玻璃器皿或试剂可能被汞污染。在这种情况下,用王水再次清洗玻璃器皿。必要时对试剂的污染进行研究试验。

4.3.6 结果的表述

4.3.6.1 通过吸收瓶的气体体积用公式(1)换算为 20℃和 101.325 kPa 状态下的体积 V ,单位 m^3 :

$$V = V_1 \times \frac{293.15}{273.15 + t} \times \frac{P - P_{\text{水}}}{101.325} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_1 ——从气体流量计上读出的气体体积, m^3 ;

t ——气体流量计中气体的温度,℃;

P ——取样中的大气压力,kPa;

$P_{\text{水}}$ ——气体流量计中记录的气体温度 t 下的饱和水蒸气压力,kPa。

4.3.6.2 20℃和 101.325 kPa 状态下气体中汞含量 ρ_{Hg} 用式(2)计算,单位是 $\mu\text{g}/m^3$:

$$\rho_{\text{Hg}} = \frac{h_s - h_b}{h_c \times V} \times F \times m \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: h_s ——样品峰高,标尺刻度;

h_b ——空白试验峰高,标尺刻度;

h_c ——标准物的峰高,标尺刻度;

F ——吸收液体积与 4.3.3.4 中注入的试液体积之比;

m ——加入标准物的汞量, μg ;

V ——气体体积按 4.3.6.1 计算, m^3 。

5 方法 B 大气压或更高压力下取样时汞的测定

5.1 试剂和材料

全部试剂应是分析纯,其汞含量尽可能低。对所有提到水的场合,均应使用适宜纯度的水,最好是去离子水,其汞含量极微;水的各种类型在 GB/T 6682 中都有描述。

5.1.1 丙酮

5.1.2 纯氮

纯度不低于 99.99%。

5.1.3 金丝

直径大约 0.5 mm,纯度不低于 99.99%。

5.1.4 异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)

5.1.5 汞

纯度不低于 99.9%。

5.1.6 银纤维屑

约 $0.05\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$,纯度不低于 99.99%。

5.1.7 王水清洗液

三体积浓盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$)和一体积浓硝酸($\rho_{20}=1.40\text{ g/mL}$)相混合。

5.2 仪器

5.2.1 便携式冷原子荧光测汞仪

检出限 $10^{-11} \sim 10^{-12}\text{ g/mL}$ (溶液浓度)。

注:测定仪器也可选择金膜电阻型测汞仪。

5.2.2 燃烧炉

500 W 半开闭式电炉,内径 20 mm,长 120 mm;带有温度控制器,能使温度保持在 $900^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ 。

5.2.3 二支石英管

外径 12 mm,长 300 mm,两端是带 O 型环的球面接头(球状,直径约为 13 mm),管内有两组三锯齿,如图 3 所示。

5.2.4 高压容器(如图 7 所示)

不锈钢材料,工作压力 8 MPa,装有带不锈钢针形阀的旁通管和量程为 0~10 MPa、分度值不大于 0.1 MPa 的压力表(如 Bourdon 型)。输入管应配有连接石英管(5.2.3)的接头。在容器入口一侧,应设置安全装置,当压力达到 8 MPa 时放空。

注:也有可能出现更高的工作压力,在此情况下所有设备都应适应此压力。

5.2.5 可加热的阀及其附件

不锈钢材料(见图 6)。

5.2.6 二个转子流量计

允许测定空气流率为 0~160 L/h。

5.2.7 干式气体流量计

能够测定 $8\text{ m}^3/\text{h}$ 的空气流率,带温度计。

5.2.8 二个药液瓶

50 mL, 橡皮膜上钻两孔, 孔内装玻璃管或不锈钢管, 作汞饱和蒸气发生用(见图 4)。

5.2.9 注射器

1 mL。

5.2.10 滤汞器

例如充填有银纤维屑(5.1.6)的玻璃管, 并且在玻璃管上带有适宜于供气线上安装的连接件(见图 2和图 8)。

5.2.11 进样器

玻璃材料, 配备丝扣接头和带有硅橡胶隔膜的注射孔, 用于校正仪器(见图 5)。

5.2.12 管子

不锈钢材料, 内径 1.4 mm, 外径 2.0 mm 或注射器针, 用于校正仪器(见图 4)。

5.2.13 压力表

量程 0~10 MPa, 分度值 0.1 MPa。

5.3 取样和分析

取样装置和取样点之间的任何连接件应是不锈钢材料并尽可能短, 最好加热到气源管线的温度。

当取样点到取样装置距离太远时, 应作特别处理(例如使用旁通快速通路)。

用王水(5.1.7)清洗所有使用的玻璃器皿。经常做空白试验检查玻璃器皿、氮气和试剂的汞污染情况。定期检查石英管中金丝汞的穿透。具体方法是串联二根已充填金丝的石英管, 检查第二根管中的汞含量。

5.3.1 用金丝充填石英管

用金丝(5.1.3)卷成长 5 mm, 直径 2 mm 的螺圈, 把他们从石英管(5.2.3)的 C 端(见图 3)填入, 将 B 段充填至大约一半。每管约填 4 g。

5.3.2 净化已充填的石英管

将燃烧炉(5.2.2)的温度设置在 900℃, 插入一根已充填的石英管(5.3.1)。以 75 L/h 的流率通入氮气几分钟, 让石英管冷却。至少重复此过程三次。按图 8 所示将石英管连接到测汞仪上, 检查汞信号直到为零。

另一支已充填的石英管重复以上步骤。

5.3.3 校正

在二个 50 mL 药液瓶(5.2.8)中加入几滴汞(5.1.5), 旋紧瓶盖, 然后用不锈钢管(或选用聚氯乙烯(PVC)管, 两端带注射器针)(5.2.12)将二个瓶连接, 按图 4 装配。

把带有注射口的进样器按图 5 所示连接到氮气供给线上, 并安装已充填金丝的石英管。调节氮气流率为 75 L/h。从药液瓶的顶部空间抽取标准样品洗涤注射器至少三次。然后再用注射器取适量标准样品从进样器注射口注入系统。测定温度并精确到 1℃, 再根据表 1 记录汞的浓度, 单位为 ng/mL。将药液瓶和注射器保持在相同的恒定温度下。按 5.3.5 中的规定用测汞仪进行测定。至少重复三次。

注: 为了提高方法的准确度, 推荐样品中汞量与所取汞饱和蒸气中的汞量尽可能接近。

表 1 不同温度下汞的饱和蒸气浓度表

温度 ℃	汞的饱和蒸气浓度 ng/mL
16	9.4
18	11.2
20	13.2
22	15.6
24	18.3

表 1(完)

温度 ℃	汞的饱和蒸气浓度 ng/mL
26	21.5
28	25.2
30	29.5
32	34.4
34	40.1
36	46.6
38	54.0
40	62.5

5.3.4 汞的吸附

5.3.4.1 大气压下取样时汞的吸附

按图 6 装配仪器并连接在取样管线上,用阀(C)放空,用阀(B)调节压力,压力不得大于 0.5 MPa,使通过已净化石英管(5.3.2)的气体的流率在 80~100 L/h,记录通过干式气体流量计(5.2.7)的气体体积及温度。

5.3.4.2 更高压力下取样时汞的吸附

假如气体在大气压下取样 2 小时而收集到的汞量小于 6 ng,为了测定天然气中含量低于 30 ng/m³ 的微量汞,则应在更高压力下取样。

5.3.4.2.1 置已充填金丝的石英管于高压容器(5.2.4)内,按图 7 装配仪器。置阀(B)和(D)于装有热水(>80℃)的适宜容器内,阀(A)连接到取样点。

注

1 阀件可选择其他方式加热(伴线加热等)。

2 假如气压小于 8 MPa,阀(B)的加热装置可以省去。

5.3.4.2.2 打开旁通阀(C)和供气阀(A),使气体通过阀(B)进入高压容器直至压力增至取样点压力。仔细调节阀(B)和(D)以便得到大气压下的适宜样品流率。此样品流率单位是 m³/h,在数字上等于高压容器中以 MPa 表示的绝对压力。注意保证不要超出容器的最大工作压力。

5.3.4.2.3 关闭旁通阀(C),同时记录干式气体流量计数值(5.2.7),测定气体流量计附近气体的温度,精确到 1℃。为了捕集到 6~100 ng 的汞,通过系统的气体为 0.2~6 m³。

5.3.4.2.4 打开旁通阀(C),同时记录干式气体流量计数值(5.2.7)。关闭阀(A)。当再次达到大气压时记录气体流量。拆开高压容器,移出石英管,用橡皮塞封上两端。计算通过干式气体流量计(5.2.7)的气体体积,并记录气体流量计上的温度。

注:在吸附时为防止汞的穿透,用双管串联吸附,测定值为两管测定值之和。

5.3.5 汞的脱附与测定

5.3.5.1 按图 8 装配仪器提取汞;已吸附汞的石英管必须按照通过的氮气流与吸附取样时的气流方向相反的方式连接。

5.3.5.2 升炉温至 900℃,调整氮气流率为 75 L/h。将已吸附汞的石英管迅速置入炉内加热 30 s,打开冷原子荧光测汞仪(5.2.1)的测定开关,使氮气通过石英管并将汞带入仪器内进行测定。

注:当芳烃和其他污染物含量高干扰微量汞的测定时,采用银金二步吸附法,见 GB/T 16781.1。

要点:对于富含凝液的天然气,为了去掉大部分烃类,分析前用异辛烷(5.1.4)和丙酮(5.1.1)冲洗管子,再用氮气流干燥。

5.3.6 结果的表述

5.3.6.1 通过石英管的气体体积用公式(3)换算为 20℃和 101.325 kPa 状态下的体积 V,单位为 m³:

$$V = V_1 \times \frac{293.15}{273.15 + t} \times \frac{P}{101.325} \dots\dots\dots (3)$$

式中： V_1 ——从气体流量计上读出的气体体积， m^3 ；

t ——气体流量计中气体的温度， $^{\circ}C$ ；

P ——取样中的大气压力， kPa 。

5.3.6.2 20 $^{\circ}C$ 和 101.325 kPa 状态下气体中汞含量 ρ_{Hg} 用式(4)计算，单位是 $\mu g/m^3$ ：

$$\rho_{Hg} = \frac{h_s \times m}{h_c \times V} \dots\dots\dots (4)$$

式中： h_s ——样品峰高，标尺刻度；

h_c ——标准物的平均峰高，标尺刻度；

m ——所取标准物的汞量， μg ；

V ——气体体积按 5.3.6.1 计算， m^3 。



6 精密度

目前还没有符合统计学要求的判别标准。因天然气中汞含量属微量范围，取样时间长，在一天不同的时间中很难取得平行的样。在实验室用人工进行配样做重复性测定，两种方法各自的相对标准偏差均小于 6%。

7 试验报告

试验报告包括以下内容：

- a) 取样日期和时间；
- b) 取样点；
- c) 取样点气体条件，如温度、压力和取样量；
- d) 有关取样方法(包括钢瓶尺寸)；
- e) 有关分析样品的方法；
- f) 测出的浓度；
- g) 如可能，测定的精密度，包括测定次数；
- h) 需要说明的异常现象；
- i) 引用标准。

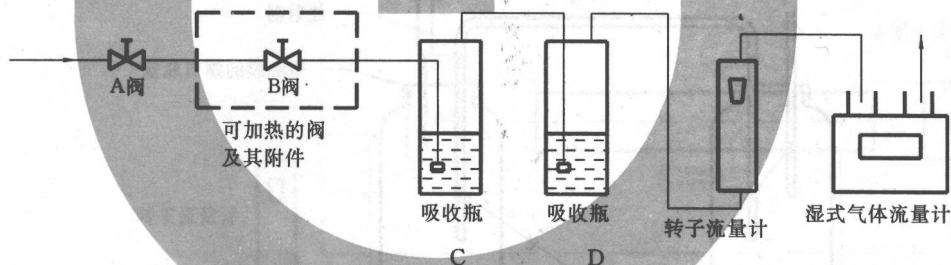


图 1 方法 A 取样仪器装配图

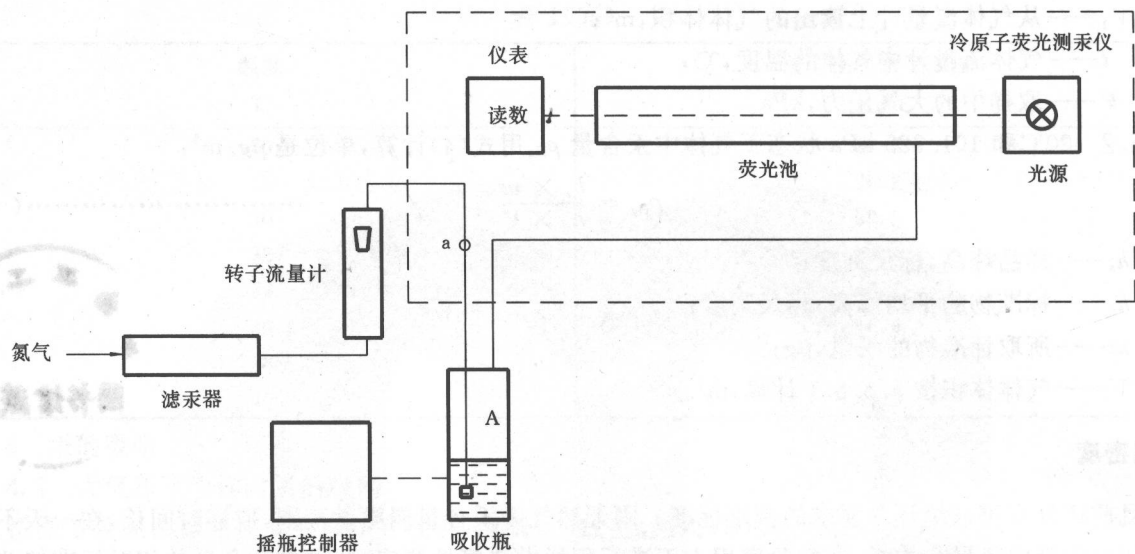


图 2 方法 A 分析仪器装配图

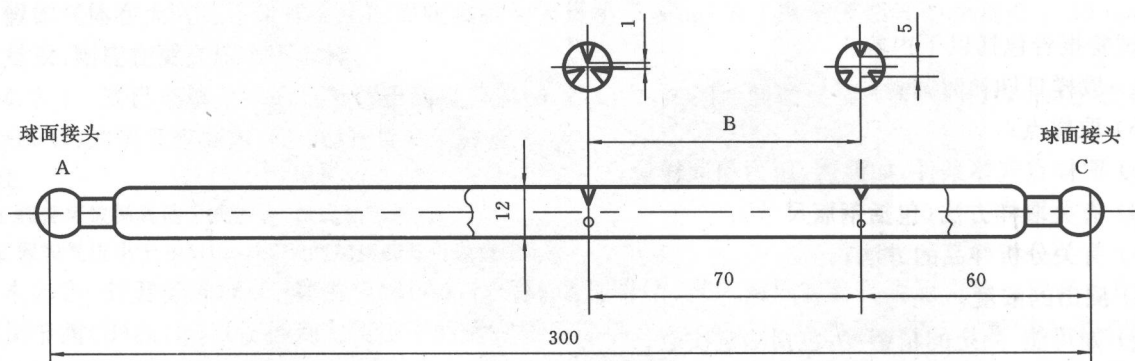


图 3 方法 B 中石英管(所给尺寸作为示例,球面接头直径约为 13 mm)

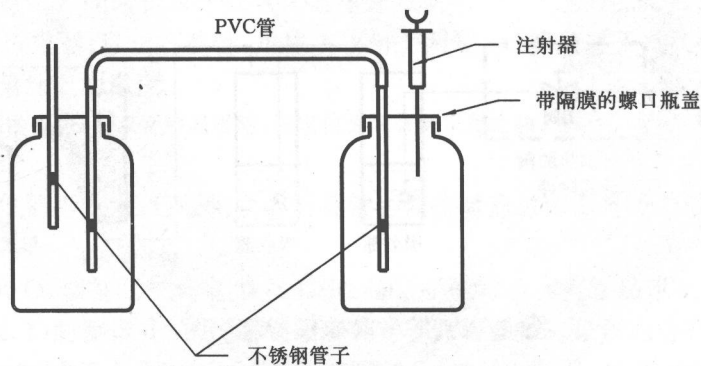


图 4 方法 B 汞校正标准制备仪器

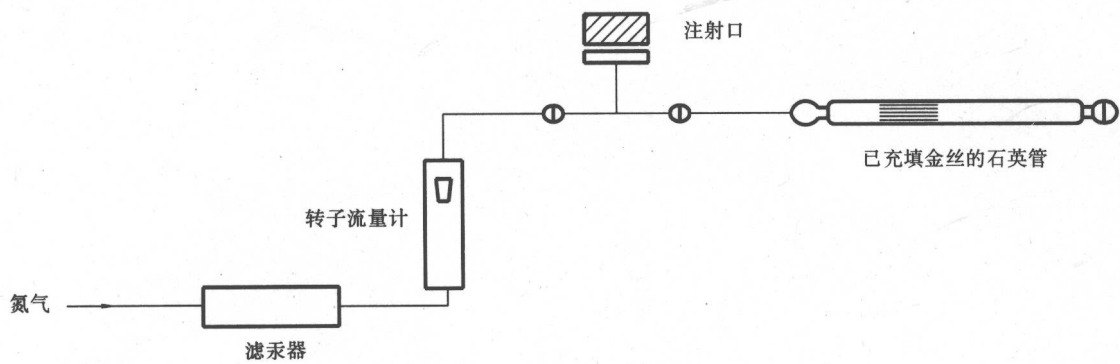


图 5 方法 B 校正仪器

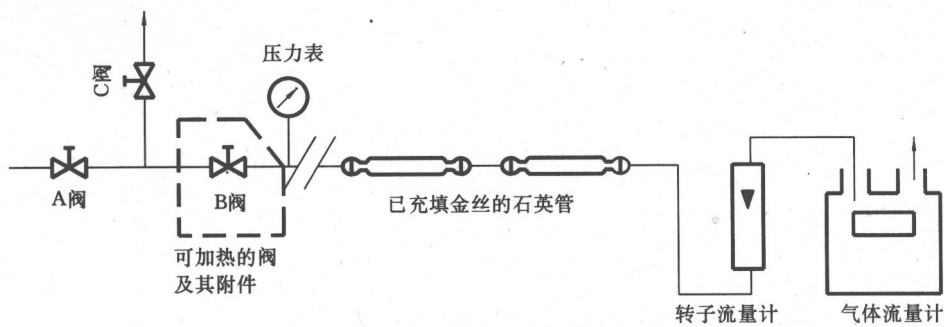


图 6 方法 B 大气压下取样仪器装配图

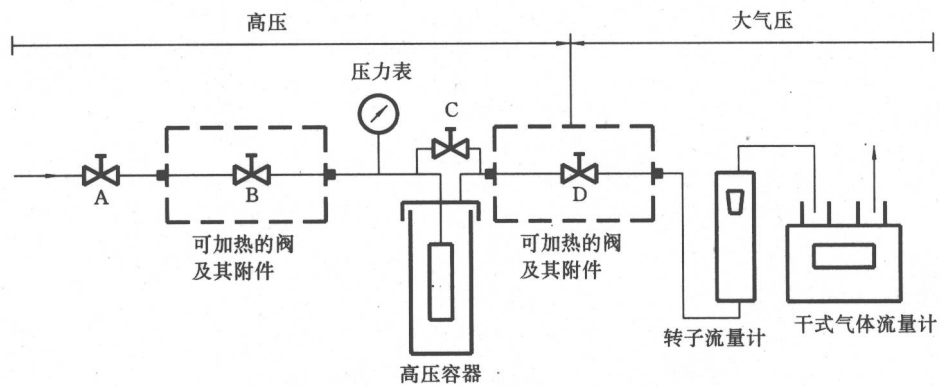


图 7 方法 B 高压下取样仪器装配图

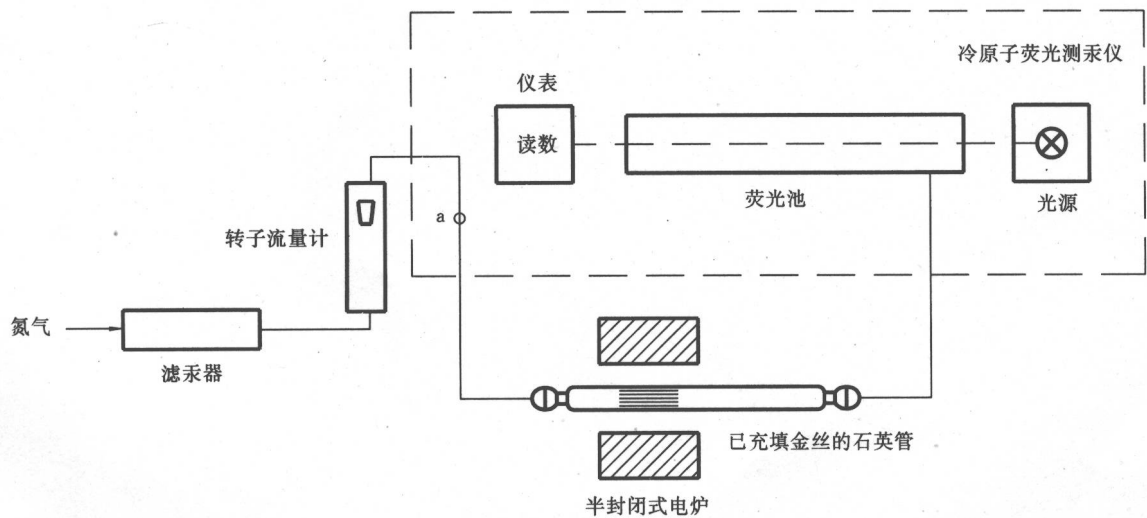


图 8 方法 B 分析仪器装配图