

前 言

本标准等效采用 ISO 6978:1992《天然气中汞含量的测定》。本标准在技术内容上与 ISO 6978:1992 等效。

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。

本标准方法 B 的取样方法与 ISO 6978:1992 中的方法 B 都是采用吸附法, 即先用银屑吸附, 然后脱附到金丝上, 再进行脱附测定。本标准与之不同的是, 也允许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; 当芳烃和其他污染物含量低, 不干扰微量汞的测定时可进行一次吸附取样。

较 ISO 6978:1992, 本标准在第 2 章增加引用标准 GB/T 16781.2—1997。

本标准使用无火焰原子吸收光谱仪, 采用方法 A(高锰酸钾溶液吸收法), 取样 2 h, 检出下限是 $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 采用方法 B(银/金吸附法), 在 3 MPa 最小压力下取样 2 h, 检出下限是 $3 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

《天然气中汞含量的测定》标准包括以下二个部分:

GB/T 16781.1—1997 天然气中汞含量的测定 原子吸收光谱法

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。

本标准主要承办人: 罗 勤、毛筑貽。

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 SC 1 制定的。

中华人民共和国国家标准

天然气中汞含量的测定 原子吸收光谱法

GB/T 16781.1—1997
eqv ISO 6978:1992

Natural gas—Determination of mercury—
Atomic absorption spectrometry

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,然后用无火焰原子吸收光谱分析。取样 2 h,检出下限是 $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。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,采用银/金吸附汞,接着脱附,然后用无火焰原子吸收光谱分析。在 3 MPa 最小压力下取样 2 h,检出下限是 $3 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

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 16781.2—1997 天然气中汞含量的测定 冷原子荧光分光光度法

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,氮气流通过置于原子吸收光谱仪中的吸收池(池长 175 mm)。在 253.7 nm 波长处测量汞共振线的吸收率进行汞的测定。

3.2 方法 B 大气压或更高压力下取样时汞的测定

气体通过置于不锈钢高压容器内已充填银纤维屑的石英管。气体中的汞被银纤维屑定量地捕集,接着在炉中将石英管加热至 850℃使汞析出,同时通过空气流;汞蒸气在第二根已充填金丝的石英管中被捕集,而烃类和其他杂质被氧化随气流除去。充填有金丝的已吸附汞的石英管在炉中加热至 850℃并通过空气流使汞蒸气进入吸收池,用无火焰原子吸收光谱仪在 253.7 nm 波长处测定。

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

国家技术监督局 1997-05-08 批准

1997-10-01 实施

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

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,再离心分离出二氧化锰,滤液储存在棕色瓶中。

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(Ⅱ)(SnCl_2)还原液

称取 20 g 二水氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),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 的流率吹提溶液 5 min,然后用水稀释到 200 mL。

注:吹提目的是为了脱去氯化亚锡(Ⅱ)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,用水稀释到 100 mL。

4.1.7 1.0 g/L 汞标准溶液

称取 1.353 g 氯化汞(Ⅱ)(HgCl_2),溶于水中,加入 5 mL 浓硝酸,在 1 000 mL 容量瓶中用水稀释至刻度。

注:溶液可选用硝酸汞(Ⅱ)[$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$]配制。

4.1.8 1 mg/L 汞标准溶液

移取 10 mL 汞标准溶液(4.1.7)到一刻度的 1 000 mL 容量瓶中,加入 5 mL 浓硝酸后用水稀释到刻度。再移取 10 mL 此溶液到一刻度的 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 浓硝酸后用水稀释到刻度。

每周配制新鲜的溶液。

4.1.9 纯氮

纯度不低于 99.99%。

4.2 仪器

4.2.1 原子吸收光谱仪

有适宜的气体吸收池的任何无火焰原子吸收光谱仪,只要能够在吹扫气流下于 253.7 nm 波长处 0~100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内测量都可以使用。

注:汞蒸气监控器特别适用于此方法,可由市场买到。

4.2.2 记录仪或电子积分仪

适用于原子吸收光谱仪(4.2.1)的记录仪或电子积分仪。

4.2.3 二个吸收瓶

100 mL,内附玻璃烧结过滤板 P 160(100~160 μm ,见 GB/T 11415);在低于 10°C 下使用可以对其加热。

4.2.4 二套可加热的阀及其附件

不锈钢材料(见图 1)。

4.2.5 二个转子流量计

允许测定空气流率最高至 150 L/h。

4.2.6 湿式气体流量计

每转 1 L。

4.2.7 干式气体流量计

每小时 2.5 m³,带温度计。

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、空气、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

置 40 mL 高锰酸钾吸收液(4.1.4)于吸收瓶(4.2.3)中,按图 1 装配仪器。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。通过的气体总量大致按吸收汞 0.1~5 μg 来计算。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 光谱测定

将 4.3.2 中得到的试液转移一定量到吸收瓶(4.2.3)中,然后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。用水稀释到 40 mL,加入 2 mL 氯化亚锡(Ⅱ)还原液(4.1.5),旋摇瓶子使溶液混合。如图 2 所示将瓶子连接到光谱仪上。用氮气以 75 L/h 的流率吹提出汞,记录峰高或面积。

4.3.4 校正

拆下 4.3.1 中装有高锰酸钾溶液的吸收瓶,加入 100 μL 汞标准溶液(4.1.8),相当于 0.1 μg 汞。一滴一滴加入盐酸羟胺溶液(4.1.6)直至所有的高锰酸钾被还原,然后按 4.3.3 所述进行测定。

注

1 为了提高方法的准确度,推荐测试溶液中汞量与标准溶液(4.1.8)中的汞量尽可能接近。对此,多级校正会是有利的。

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,所用试剂和水的量同 4.3.3 中测定所加的量相同。测定峰高或面积。

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 5 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¹⁾

4.3.6.1 通过吸收瓶的气体体积用下面公式换算为 20℃和 101.325 kPa 状态下的体积 V ,单位是 m³:

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

式中: V_1 ——从气体流量计上读出的气体体积,m³;

t ——气体流量计中气体的温度,℃;

P ——取样中的大气压力,kPa;

P_{*} ——气体流量计中记录的气体温度 t 下的饱和水蒸气压,kPa。

采用说明:

1) ISO 6978:1992(E)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。

4.3.6.2 20℃和 101.325 kPa 状态下气体中汞含量 ρ_{Hg} 用下式计算,单位是 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

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

式中: h_s ——样品峰高或面积,标尺刻度;

h_b ——空白试验峰高或面积,标尺刻度;

h_c ——标准物的峰高或面积,标尺刻度;

F ——吸收液体积与 4.3.3 中转移的试液体积之比;

m ——加入标准物的汞量, μg (式中为 0.1 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 压缩空气

不含油和水。在供气线上使用滤汞器(5.2.11)以除去所存在的汞。

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 99.9%。

5.1.6 银纤维屑

约 0.05 mm×0.4 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 原子吸收光谱仪

有适宜气体吸收池的任何无火焰原子吸收光谱仪,只要能够在吹扫气流下于 253.7 nm 波长处 0~100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内测量都可以使用。内装有样品吸气泵。

5.2.2 记录仪或电子积分仪

适用于原子吸收光谱仪(5.2.1)的记录仪或电子积分仪。

5.2.3 燃烧炉

内径 20 mm,长 120 mm;带有温度控制器,能使温度保持在 $850^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$;

5.2.4 二支石英管

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

5.2.5 高压容器(如图 6 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(5.2.4)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。

5.2.6 二套可加热的阀及其附件

不锈钢材料(见图 6)。

5.2.7 二个转子流量计

能够测定空气的最大流率分别为 75 L/h 和 8 m³/h。

5.2.8 干式气体流量计

能够测定 8 m³/h 的空气流率,带温度计。

5.2.9 二个药液瓶

50 mL,配备和瓶口相匹配的金属螺口瓶盖和橡胶隔膜,隔膜上钻二孔,孔内装玻璃管或不锈钢管,作汞饱和蒸气发生用(见图 4)。

5.2.10 注射器

1 mL。

5.2.11 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 7)。

5.2.12 进样器

玻璃材料,配备丝扣接头和带有硅橡胶隔膜的注射口(见图 5)。

5.2.13 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)。

5.3 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、空气、氮气和试剂的汞污染情况。定期检查石英管中银纤维屑汞的穿透;具体方法是串联二根充填有银的石英管,检查第二根管中的汞含量。

5.3.1 用银纤维屑充填石英管

将石英管(5.2.4)的 A 端(见图 3)连接到真空源上,从管的另一端(C)向 B 段充填银纤维屑。不要充填得太紧。

注:每管充填 3 g 左右银纤维屑。

5.3.2 用金丝充填石英管

用金丝(5.1.3)做成长 5 mm,直径 2 mm 的螺圈,把它们从石英管(5.2.4)的 C 端(见图 3)填入,将 B 段充填至大约一半。

5.3.3 净化已充填的石英管

将燃烧炉(5.2.3)的温度设置在 850℃,插入一根已充填的石英管(5.3.1 或 5.3.2)。以 60 L/h 的流率通入空气几分钟,让石英管冷却。至少重复此过程三次。按图 8 将石英管连接到汞蒸气测定仪上,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。

5.3.4 校正

在二个 50 mL 药液瓶(5.2.9)中加入几滴汞(5.1.5),旋紧螺口瓶盖,然后用不锈钢管(或选用聚氯乙烯(PVC)管,两端带注射器针)(5.2.13)将二个瓶连接,按图 4 装配。

把带有注射口的进样器按图 5 所示连接到供空气线上,并安装上已充填金丝的石英管。调节空气流率为 60 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 1 mL 标准样品注入系统。测定温度并精确到 1℃,再借助表 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 5.3.7 的规定进行测定。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汞量尽可能接近。

表 1 不同温度下汞的饱和蒸气浓度

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
26	21.5
28	25.2
30	29.5
32	34.4
34	40.1
36	46.6
38	54.0
40	62.5

5.3.5 汞的吸附

5.3.5.1 置已充填银纤维屑的石英管于高压容器(5.2.5)内,按图 6 装配仪器。置阀(B)和(D)于装有热水($>80^{\circ}\text{C}$)的适宜容器内,阀(A)连接到取样点。

注

1 阀门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。

3¹⁾为了减少二次吸附和中间转移造成汞的损失,当芳烃和其他污染物含量低,不干扰微量汞的测定时,也可直接用金丝一次吸附取样,具体方法见 GB/T 16781.2。

5.3.5.2 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)以使得得到大气压下样品的适宜流量。此样品流量单位是 m^3/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。

5.3.5.3 关闭旁通阀(C),同时记录干式气体流量计数值(5.2.8),测定气体流量计附近气体的温度,精确到 1°C 。为了捕集到 $2\sim 100\text{ ng}$ 的汞,通过系统的气体为 $0.1\sim 6\text{ m}^3$ 。

5.3.5.4 打开旁通阀(C),同时记录干式气体流量计数值(5.2.8)。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(5.2.8)的气体体积,并记录气体流量计上的温度。

注:假如气体可在大气压下取样则步骤简化成如图 9 所示。气体通过石英管的最大流量为 $0.1\text{ m}^3/\text{h}$ 。

5.3.6 汞的脱附

5.3.6.1 移去充填银纤维屑的已吸附汞的石英管的塞子,把它和已充填金丝的石英管连接,按图 7 装配仪器提取汞;先不要将已充填银纤维屑的石英管的部分插入炉中。已吸附汞的石英管必须按照通过的空气流与吸附时的气流方向相反的方式连接。

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

5.3.6.2 升炉温至 850°C ,调节空气流量为 60 L/h 。将已吸附汞的石英管缓慢地滑入炉内加热,并在此温度下保持 10 min 。

5.3.7 光谱测定

采用说明:

1] 在 ISO 6978:1992(E)的 5.3.5 中无该注。

取下充填有金丝的已吸附汞的石英管,用 PVC 管连接到汞蒸气测定装置上(见图 8)。开机至待机状态(泵处于关闭),管子置于 850℃ 的炉中。30 s 后,将仪器开关置于选定位置(此时泵自动接通),在记录仪上出现汞信号,测定峰高或面积。

注

1 为了测定峰面积,模拟或数字型积分仪都适用。假如用手工测量峰面积,或是作几何测量,或是用面积仪,均应加快记录纸的速度以便得到宽峰。

2 除抽气泵外,也可选择氮气或氦气流将汞从已加热的石英管传送到光谱仪。

5.3.8 结果的表述¹⁾

5.3.8.1 通过高压容器的气体体积用下式换算为 20℃ 和 101.325 kPa 状态下的体积 V ,单位是 m^3 :

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

式中: V_1 ——气体体积, m^3 ,按 5.3.5.4 计算;

t ——气体流量计中气体的温度,℃;

P ——取样中的大气压力,kPa。

5.3.8.2 20℃ 和 101.325 kPa 状态下气体中汞含量 ρ_{Hg} 用式(4)计算,单位是 $\mu\text{g}/\text{m}^3$:

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

式中: h_s ——样品峰高或面积;

h_c ——标准物的平均峰高或面积;

m ——校正时加入的汞量, μg ;

V ——气体体积, m^3 ,按 5.3.8.1 计算。

6 精密度

目前还没有符合统计学要求的判别标准。从有限的资料数据来看,由同一操作者使用 B 方法测定 10 ng 级的汞作结果的重复性测定,其结果相互间的差别不大于平均值的 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。

采用说明:

- 1] ISO 6978:1992(E)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。

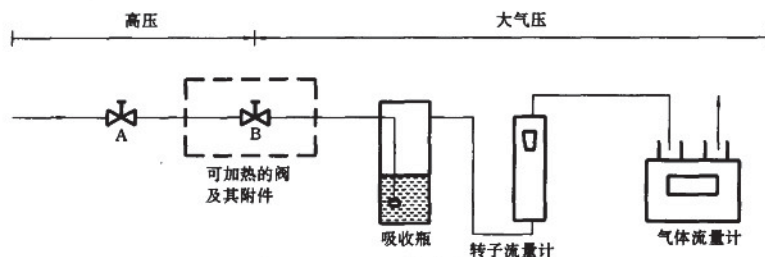


图1 方法A取样仪器装配图

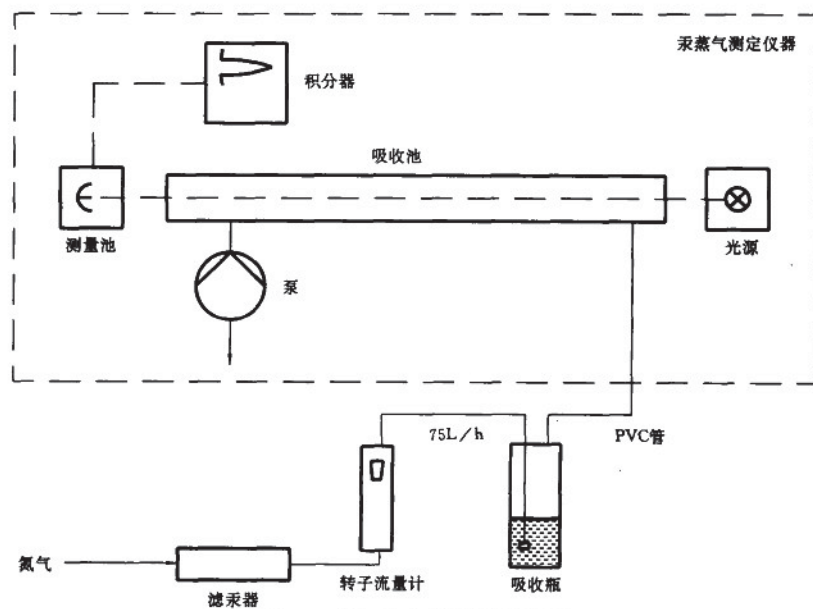


图2 方法A分析仪器装配图

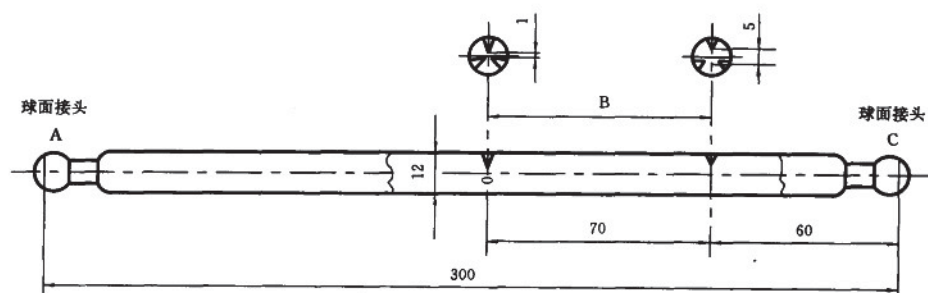


图3 方法B中石英管（所给尺寸作为示例，球面接头直径约为13 mm）

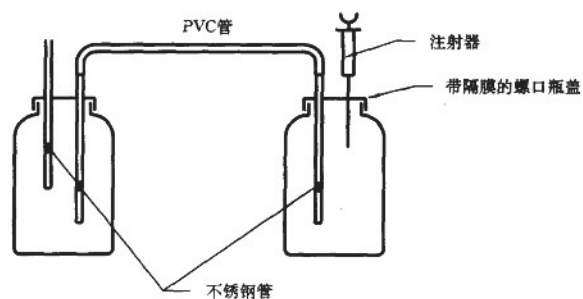


图4 方法B汞校正标准制备仪器

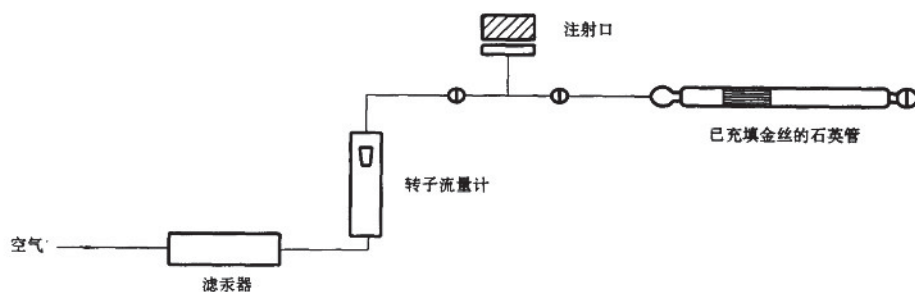


图5 方法B校正仪器

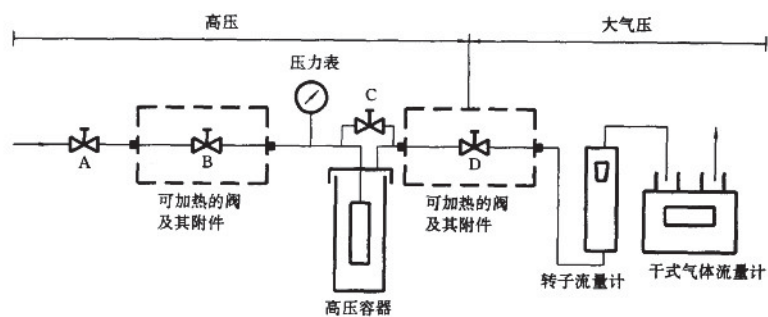


图6 方法B高压下取样仪器装配图

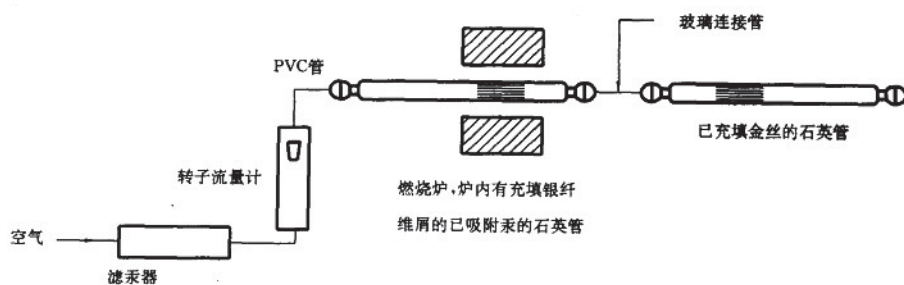


图7 方法B汞提取仪器装配图

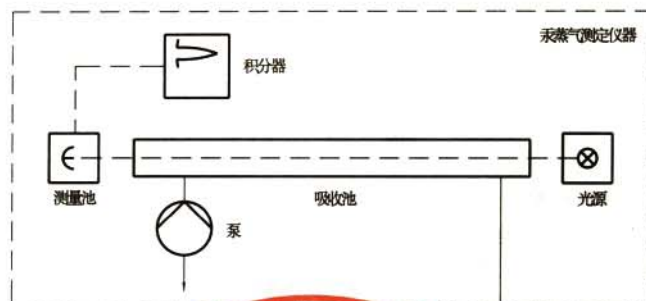


图 8 方法 B 分析仪器装配图



图 9 方法 B 大气压下取样仪器装配图(见 5.3.5.4 注)