
ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EASC)

EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
_____201_
(ISO 6978-1:2003)

Газ природный

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ.
ЧАСТЬ 1: ПОДГОТОВКА ПРОБЫ
ПУТЕМ ХЕМОСОРБЦИИ РТУТИ НА ИОДЕ**

(ISO 6978-1:2003,
Natural gas—Determination of mercury- Part 1:
Sampling of mercury by chemisorption
on iodine
, MOD)

Издание официальное

Минск
Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации
2 0 1 _

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0-92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2-2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Закрытым акционерным обществом «Росшельф» (ЗАО «Росшельф») и Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») на основе собственного аутентичного перевода международного стандарта ISO 6978-1:2003 (E) «Natural gas - Determination of mercury - Part 1: Sampling of mercury by chemisorption on iodine» и методики измерений «Методика измерений массовой концентрации ртути в пробах природного газа методом атомно-абсорбционной спектроскопии (холодного пара) с предварительным отбором путем хемосорбции на иоде, разработанной ЗАО «Росшельф» и аттестованной ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», свидетельство об аттестации № 741/242- 01.00250-2016 от 16.03.2016.

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № _____ от _____ 20_____ г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004-97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004-97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 6978-1:2003 «Газ природный. Определение ртути. Часть 1: Подготовка пробы путем хемосорбции ртути на иоде» (ISO 6978-1:2003 (E) «Natural gas - Determination of mercury - Part 1: Sampling of mercury by chemisorption on iodine»). При этом дополнительные положения в тексте стандарта выделены курсивом с целью учета особенностей межгосударственной стандартизации.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ.

6 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от « ____ » _____ 201_г. № _____ межгосударственный стандарт ГОСТ _____201_ введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с _____ 201_ г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Межгосударственные стандарты», а текст изменений - в информационных указателях «Межгосударственные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Межгосударственные стандарты»

© Стандартиформ, 201_

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	2
3 Термины и определения	3
4 Принцип метода	5
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование.	5
5.1 Пробоотборное устройство	6
5.2 Стеклянная установка, используемая для растворения иодида ртути	7
5.3 Стеклянное устройство для обработки силикагеля иодидом	7
5.4 Атомно-абсорбционный спектрометр («холодный пар») (АСС) или атомно-флуоресцентный спектрометр (АФС)	7
5.5 Дополнительные средства измерений и вспомогательное оборудование	7
6 Реактивы и материалы	15
6.1 Вода дистиллированная с содержанием ртути менее 1 мкг/дм ³	15
6.2 Реактивы для хемосорбции	15
6.3 Реактивы для извлечения.	15
6.4 Реактивы для приготовления восстановительного раствора	15
6.5 Стандартный образец	15
6.6 Азот газообразный	15
7 Отбор проб	16
7.1 Общие требования	16
7.2 Подготовка к отбору проб	16
7.3 Отбор проб	18
8 Определение содержания ртути	21
8.1 Приготовление растворов	21
8.2 Градуировка.	24
8.3 Холостой опыт.	25
8.4 Подготовка отобранной пробы.	26
8.5 Выполнение измерений массовой концентрации ртути методом ААС или АФС	26

9	Вычисление результатов измерений	27
10	Характеристики погрешности измерений	30
10.1	Неопределенность	30
10.2	Контроль стабильности градуировочного коэффициента.	30
10.3	Контроль правильности результатов измерений	31
11	Протокол измерений.	32
	Приложение А (рекомендуемое) Отбор проб	33
	Приложение Б (рекомендуемое) Определение содержания жидких углеводов	35
	Приложение В (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта	36
	Приложение С (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте	39
	Библиография	40

Введение

Природный газ может содержать значительное количество ртути, которая в большинстве случаев присутствует в элементарной форме. Газы с высоким содержанием ртути должны быть очищены во избежание конденсации ртути в процессе переработки и транспортировки, а также для обеспечения его соответствия требованиям договора поставки газа. Природный газ, направляемый на сжижение, необходимо очищать от ртути до достаточно низких концентраций с целью предотвращения серьёзных проблем, связанных с коррозией, например, алюминиевых теплообменников установок для сжижения газа.

Так как присутствующие почти во всех природных газах углеводороды, в особенности ароматические, оказывают мешающее влияние при определении ртути методами атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) или атомно-флуоресцентной спектрометрии (АФС), содержание ртути в природном газе невозможно определить напрямую. Поэтому, перед проведением анализа ртуть необходимо сконцентрировать и отделить от ароматических углеводородов.

Разработано несколько методов выделения и концентрирования ртути из природного газа. Выделение ртути из сухого природного газа обычно не вызывает никаких проблем. Однако следует соблюдать осторожность при выделении ртути из природного газа при условиях, близких к конденсации тяжелых углеводородов (см. ИСО 6570).

Комплекс межгосударственных стандартов под общим наименованием «Газ природный. Определение ртути» состоит из двух частей. Первая часть стандарта - ГОСТ «Газ природный. Определение ртути. Часть 1. Подготовка пробы путем хемосорбции ртути на иоде» - содержит описание метода выделения ртути из пробы газа посредством хемосорбции на силикагель, пропитанный йодом; вторая часть - ГОСТ «Газ природный. Определение ртути. Часть 2. Подготовка пробы путем амальгамирования сплава золото/платина» устанавливает процедуру выделения ртути из пробы газа путем амальгамирования нити из сплава золота/платины.

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т**Газ природный
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ.****ЧАСТЬ 1: ПОДГОТОВКА ПРОБЫ ПУТЕМ ХЕМОСОРБЦИИ РТУТИ НА ИОДЕ****«Natural gas - Determination of mercury - Part 1:
Sampling of mercury by chemisorption on iodine»**

Дата введения _____

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает требования к отбору проб для определения содержания общей ртути в природном газе при давлении не более 40 МПа путем хемосорбции на пропитанном иодом силикагеле. Этот способ отбора проб предназначен для определения содержания ртути в природном газе в диапазоне от 0,1 мкг/м³ до 5000 мкг/м³ методом атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектрометрии. Метод предназначен для анализа природного газа с массовой концентрацией углеводородов C_{5+высш}, не превышающей 10 г/м³, и содержащего в объеме пробы не более 20 мг сероводорода¹.

П р и м е ч а н и е — ИСО 6978-2 устанавливает требования к отбору проб для определения содержания ртути в природном газе, транспортируемом по трубопроводам, путем амальгамирования нити из сплава золота/платина при атмосферном давлении для диапазона концентраций ртути от 0,01 мкг/м³ до 100 мкг/м³ и при давлении до 8 МПа для диапазона от 0,001 мкг/м³ до 1 мкг/м³.

Издание официальное

¹ Определение сероводорода проводят по ГОСТ 22387.2. Определение компонентов природного газа, конденсирующихся в условиях отбора, проводят согласно приложению Б.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные и государственные стандарты:

ГОСТ 8.578-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 215-73 Термометры ртутные стеклянные лабораторные. Технические условия

ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4159-79 Реактивы. Йод. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия

ГОСТ 7995-80 Краны соединительные стеклянные. Технические условия

ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435–73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10157-79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 19034-82 Трубки из поливинилхлоридного пластика. Технические условия

ГОСТ 19710-83 Этиленгликоль. Технические условия

ГОСТ 22387.2-2014 Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы

ГОСТ 23932-90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

ГОСТ 24363-80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 24484-80 (СТ СЭВ 1705-79) Промышленная чистота. Сжатый воздух. Методы измерения загрязненности

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31370-2008 (ИСО 10715:1997) Газ природный. Руководство по отбору проб

ГОСТ 31371.7.-2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ OIML R 111-1-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов точности E (индекс 1), E (индекс 2), F (индекс 1), F (индекса 2), M (индекс 1), M (индекс 1-2), M (индекс 2), M (индекс 2-3) и M (индекс 3). Часть 1. Метрологические и технические требования

П р и м е ч а н и е — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории государства по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 прямой отбор пробы (direct sampling): *Отбор проб при наличии прямой связи между отбираемым природным газом и аналитическим блоком.*

3.2 природный газ высокого давления (*high-pressure natural gas*): Природный газ с избыточным давлением, превышающим 0,2 МПа.

3.3 природный газ низкого давления (*low-pressure natural gas*): Природный газ, имеющий избыточное давление от 0 до 0,2 МПа.

3.4 время продувки (*purging time*): Период времени, в течение которого пробоотборное оборудование продувается пробой.

3.5 время пребывания (*residence time*): Время, в течение которого проба проходит через пробоотборное оборудование.

3.6 ретроградная конденсация (*retrograde condensation*): Процесс, заключающийся в том, что при критических термодинамических условиях при изотермическом расширении или изобарическом нагревании газообразной смеси образуется жидкость (изотермическая и изобарическая конденсация), а при изотермическом сжатии или изобарическом охлаждении - некоторое количество пара (изотермическое и изобарическое испарение).

Ретроградное поведение характерно для многокомпонентных смесей, каким является природный газ, и отражает неидеальность их фазовых свойств.

3.7 пробоотборная линия (*sample line*): Линия, предназначенная для передачи газовой пробы от точки отбора пробы. Она может включать устройства, необходимые для подготовки пробы для транспортирования и анализа.

3.8 байпас сети газораспределения [газопотребления]: Обводной газопровод сети газораспределения [газопотребления].

3.9 пробоотборный зонд (*sample probe*): Устройство отбора пробы, помещаемое в газопровод, к которому подсоединяется пробоотборная линия.

3.10 точка отбора пробы (*sampling point*): Точка в потоке газа, в которой может быть отобрана представительная проба.

3.11 точечная проба (*spot sample*): Проба определенного объема, отобранная из потока газа в определенном месте в определенное время.

3.12 линия передачи (*transfer line*): Линия, предназначенная для переноса подлежащей анализу пробы из точки отбора на вход аналитического блока.

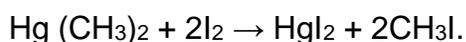
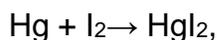
3.13 точка росы воды (*water dew point*): Температура при конкретном давлении, при которой начинается конденсация паров воды.

3.14 хемосорбция (компонентов природного газа) (chemisorption): Абсорбция или адсорбция одного или нескольких компонентов природного газа, сопровождающаяся образованием химических соединений с абсорбентом или адсорбентом.

3.15 сжиженный природный газ; СПГ (liquefied natural gas): Природный газ, сжиженный после переработки с целью хранения или транспортирования.

4 Принцип метода

При отборе пробы газ пропускают через стеклянную трубку, содержащую силикагель, пропитанный иодом. При этом ртуть (Hg), содержащаяся в газе в элементарном виде или в виде органических соединений (например, диметилртути $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ или диэтилртути $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), подвергается хемосорбции:



Пробоотборную трубку обрабатывают водным раствором иодида аммония и иода ($\text{NH}_4\text{I}/\text{I}_2$), при этом образовавшийся в результате хемосорбции иодид ртути (HgI_2) переходит в раствор. Конденсированные углеводороды на этой стадии отгоняют под вакуумом. Ртуть, присутствующую в виде водорастворимого комплекса, определяют восстановлением из aliquоты полученного раствора щелочным раствором олова (II) до ртути в элементарной форме. Ртуть в элементарной форме («холодный пар»), продувая раствор инертным газом (аргоном, азотом) или очищенным от паров ртути воздухом, направляют в атомно-абсорбционный спектрометр (ААС) или атомно-флуоресцентный спектрометр (АФС) для измерения интенсивности поглощаемого (или излучаемого) света (излучения) на длине волны 253,7 нм. Градуировку для количественного определения ртути выполняют, используя стандартный водный раствор ртути, массовая концентрация ртути в котором близка к ожидаемому содержанию ртути в пробе. Если специально не указано, то объем газа выражают в кубических метрах (м^3) при температуре 293,15 К¹ и давлении 101,325 кПа.

¹ В соответствии с ГОСТ Р 56333-2015 «Газы горючие природные. Стандартные условия измерения и вычисления физико-химических свойств» в Российской Федерации принята стандартная температура определения физико-химических свойств газа горючего природного, равная 293,15 К.

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование

5.1 Пробоотборное устройство [см. рисунок 1а для отбора проб при давлении не более 10 МПа и рисунок 1б для отбора проб при давлении не более 40 МПа] включает следующие составляющие:

5.1.1 Камера (ячейка) для отбора проб при высоком давлении (см. рисунок 2), изготовленная из сплава ХН65МВ (зарубежный аналог NiMo16Cr15W), которая включает следующие компоненты:

5.1.1.1 Средства измерений температуры и давления.

5.1.1.2 Стекловолоконно, обработанное кислотой (7.2.2).

5.1.1.3 Пробоотборная трубка (см. рисунок 3), изготовленная из боросиликатного стекла и снабженная винтовым колпачком, подготовленная согласно (7.2.4).

5.1.2 Средства измерений температуры (датчики температуры или термометры) (см. рисунки 1, 1а, 1б, 2).

5.1.3 Средства измерений давления (см. рисунки 1, 1а, 1б, 2).

5.1.4 Клапаны сброса давления (см. рисунок 1), которые могут быть

а) электрически нагреваемые - для отбора проб при давлении до 10 МПа (см. рисунок 1а) или

б) соединенные с теплообменником (5.1.5) - для отбора проб при давлении до 40 МПа (см. рисунок 1б)

При установке в опасной зоне электрически нагреваемый клапан сброса давления должен удовлетворять установленным требованиям безопасности.

5.1.5 Теплообменник (см. рисунок 1б) емкостью, достаточной для того, чтобы нагреть пробу газа и перепускные устройства (байпасная линия) до 90 °С. При установке в опасной зоне теплообменник должен удовлетворять установленным требованиям безопасности.

5.1.6 Средство измерения расхода газа (см. рисунок 1а и 1б) с термометром и датчиком давления, например:

5.1.6.1 Счетчик газа объемный диафрагменный СГК – 1,6.

5.1.6.2 Термометр лабораторный шкальный; цена деления 1 °С, пределы измерения от 0°С до 100 °С по ГОСТ 215.

5.1.6.3 Барометр - anerоид специальный БАММ-1, диапазон измерений 80-106 кПа, погрешность ± 200 Па по [4].

5.2 Стеклянная установка (см. рисунок 4), используемая для растворения иодида ртути и состоящая из:

5.2.1 Резервуара для раствора.

5.2.2 Градуированного приемника.

5.2.3 Запорных кранов по ГОСТ 7995.

5.2.4 Трехходового крана по ГОСТ 7995.

5.2.5 Насоса лабораторного вакуумного мембранного или водоструйного по ГОСТ 25336.

5.3 Стеклянное устройство для обработки силикагеля иодом (см. рисунок 5), состоящее из:

5.3.1 Круглодонной колбы вместимостью 2 дм³.

5.3.2 Трубки для ввода газа.

5.3.3 Воздушного фильтра для удаления ртути из воздуха, заполненного пропитанным (насыщенным) серой активированным древесным углем, или фильтра ртутепоглощающего ФРП-1.

5.4 Атомно-абсорбционный спектрометр (спектрофотометр) любого типа с гидридной приставкой, позволяющий проводить измерения по методу «холодного пара», оборудованный спектральными лампами для определения ртути и устройством для коррекции неселективного поглощения (фона) или

Атомно-флуоресцентный спектрометр с гидридной приставкой.

5.5 Дополнительные средства измерений и вспомогательные оборудование

5.5.1 Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ по ГОСТ 29227.

5.5.2 Пипетки с одной меткой 2-го класса точности вместимостью 10 см³ по ГОСТ 29169.

5.5.3 Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 200, 1000 см³ по ГОСТ 1770.

5.5.4 Мерный цилиндр 2-го класса точности вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770.

5.5.5 Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г, по ГОСТ OIML R 76-1/.

5.5.6 Набор гирь (1 – 100) г 2-го класса точности по ГОСТ OIML R 111-1 или F1 по ГОСТ OIML R 111-1.

5.5.7 Дозаторы пипеточные одноканальные переменного объема 0,010 - 1,0 см³, 1 – 5 см³, 5 – 10 см³ по [9].

5.5.8 Стаканы термостойкие вместимостью 50, 250, 500 и 1000 см³ по ГОСТ 25336.

5.5.9 Колбы конические термостойкие вместимостью 200 и 250 см³ по ГОСТ 25336.

5.5.10 Круглодонная колба, вместимостью 2 дм³ по ГОСТ 23932.

5.5.11 Сорбционные трубки СТ 412 или СТ 212 по [5].

5.5.12 Эксикатор 2-230 по ГОСТ 25336.

5.5.13 Трубки из фторопласта-4Д длиной от 0,2 до 5,0 м с внутренним диаметром от 2 до 4 мм по ГОСТ 22056.

5.5.14 Силиконовые трубки длиной от 0,2 до 5,0 м с внутренним диаметром от 4 до 8 мм по [8].

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других средств измерений и вспомогательных устройств аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным, а также реактивов и материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

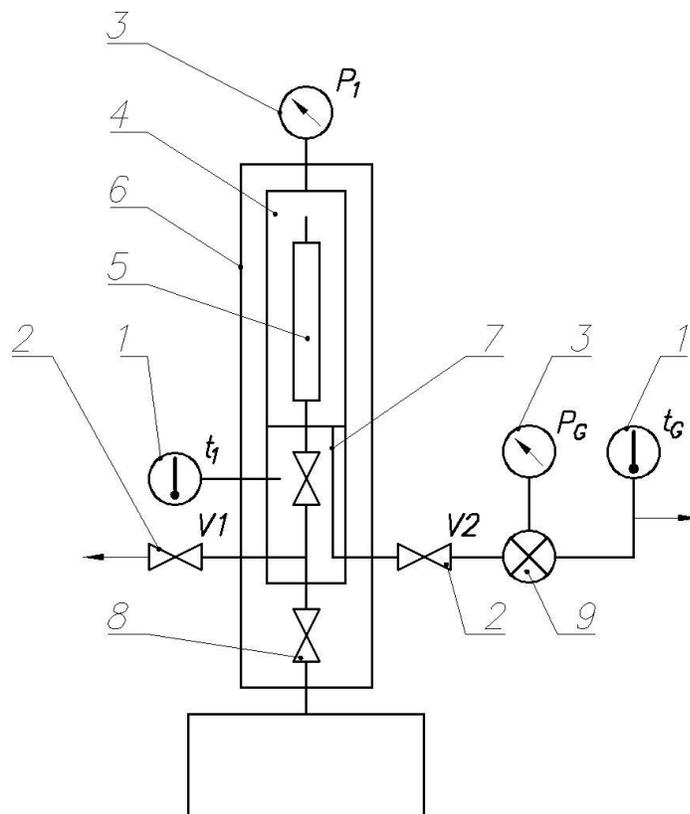


Рисунок 1 а) — Пробоотборное устройство для отбора проб при давлении до 10 МПа
 1 - средства измерений температуры, 2- клапаны сброса давления; 3 - средства измерений давления; 4 – камера (ячейка) для отбора проб при высоком давлении (см. рисунок 2); 5 - пробоотборная трубка; 6 – изолирующий корпус; 7 - клапан ячейки; 8 - пробоотборный клапан; 9 – средство измерений расхода газа с термометром и датчиком давления.

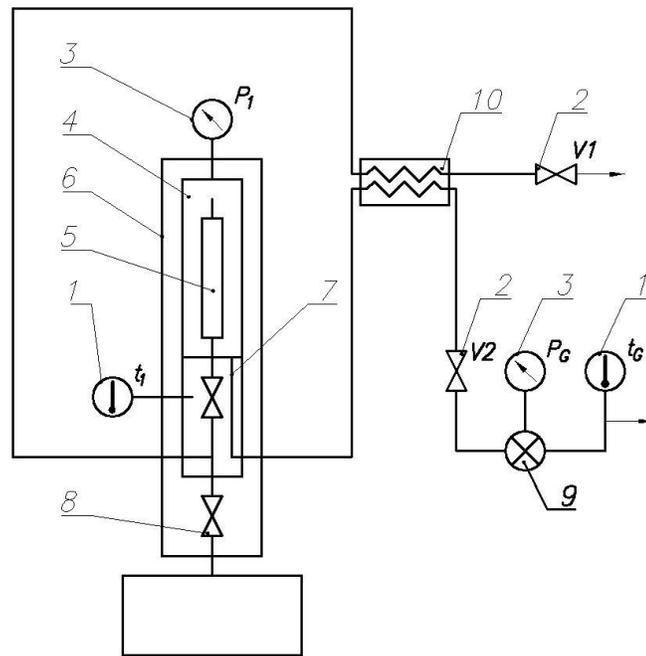


Рисунок 1 б) — Пробоотборное устройство для отбора проб при давлении до 40 МПа
 1 - средства измерений температуры; 2 - клапаны сброса давления; 3 - средства измерений давления; 4 - камера (ячейка) для отбора проб при высоком давлении (см. рисунок 2); 5 - пробоотборная трубка; 6 - изолирующий корпус; 7 - клапан ячейки; 8 - пробоотборный клапан; 9 - средство измерений расхода газа с термометром и датчиком давления; 10 – теплообменник.

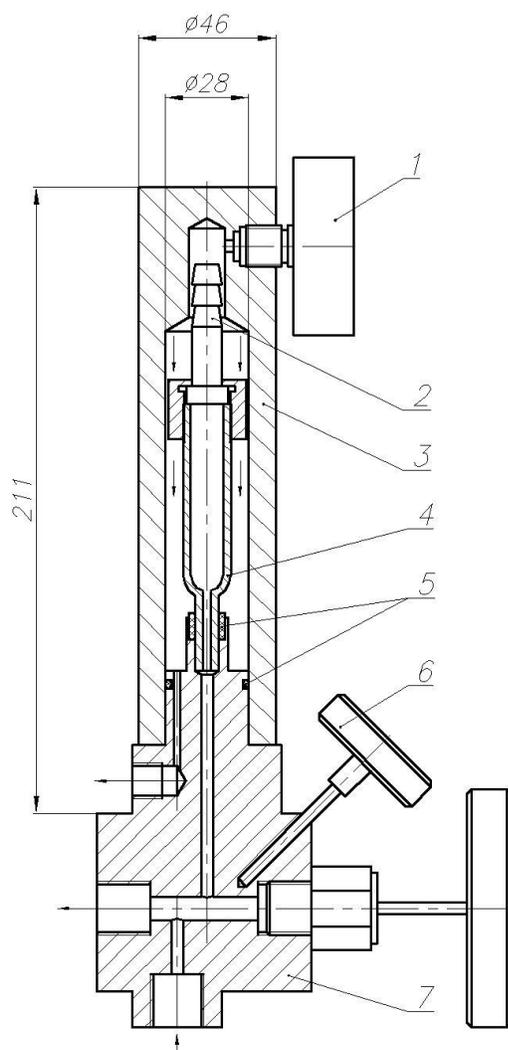


Рисунок 2 — Камера (ячейка) для отбора проб при высоком давлении
1 - средства измерений температуры; 2 - соединительная трубка; 3 - корпус ячейки высокого давления; 4 - пробоотборная трубка; 5 - кольцевая прокладка; 6 - средства измерений давления; 7 - нижняя часть ячейки со встроенным клапаном.

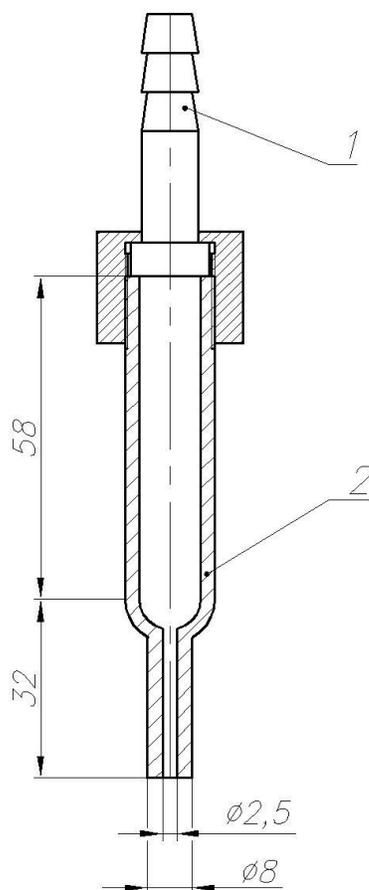


Рисунок 3 — Пробоотборная трубка
1 - соединительная трубка; 2 - пробоотборная трубка.

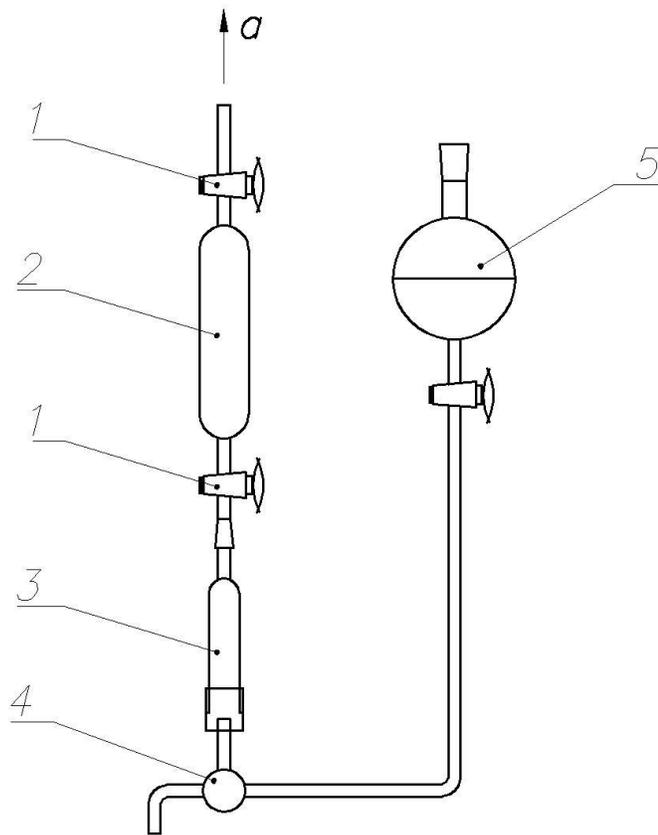


Рисунок 4 — Стекло́нная установка для растворения иодида ртути
1 - запорный кран; 2 - градуированный приемник; 3 - пробоотборная трубка; 4 - трехходовой кран; 5 - резервуар со сферическим дном; а - выход к вакуумному насосу.

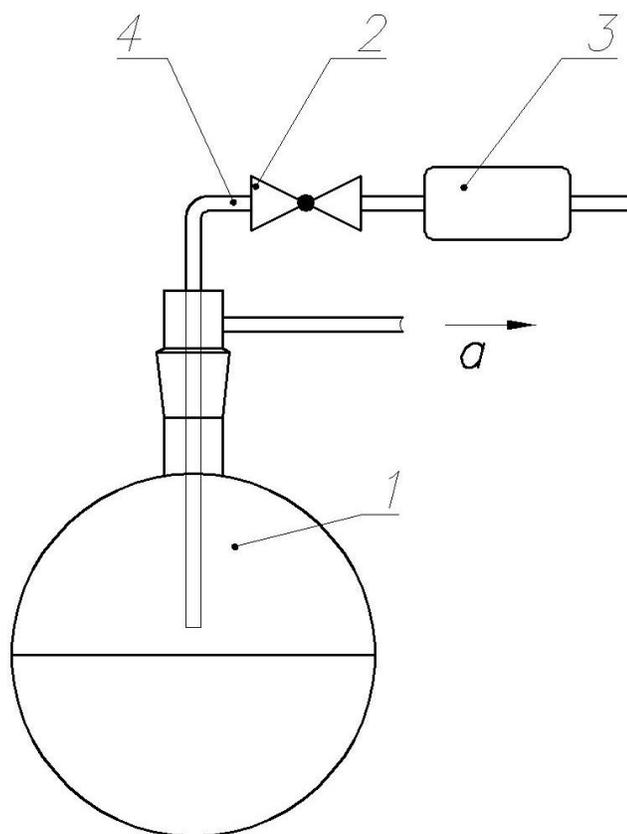


Рисунок 5. Стеклое устройство для обработки силикагеля иодом
1- круглодонная колба вместимостью 2 дм³; 2 – стеклянный клапан; 3 - воздушный фильтр, заполненный активированным древесным углем; 4 – трубка для ввода газа; а – выход к вакуумному насосу.

6 Реактивы и материалы

6.1 Вода дистиллированная с содержанием ртути менее 1 мкг/дм³ (деионизированная)¹.

6.2 Реактивы для хемосорбции:

6.2.1 Иод по ГОСТ 4159, ос.ч.

6.2.2 н-Пентан (C₅H₁₂), плотность 0.63 г/см³ (20 °С), фирмы Мерск, номер по каталогу 10777, или по [6], или аналогичный.

6.2.3 *Силикагель 60 (0,2-0,5 мм) фирмы Merck, номер по каталогу 101908, или аналогичный.*

6.2.4 *Азотная кислота по ГОСТ 11125, ос.ч.*

6.2.5 *Стекловолокно или стеклянная вата фирмы Supelco, номер по каталогу 104086, или аналогичные.*

6.3 Реактивы для извлечения.

6.3.1 *Иод, по п. 6.2.1.*

6.3.2 *Аммония иодид, по ГОСТ 3764, ч.*

6.3.3 *Уголь активированный древесный по ГОСТ 6217 или Уголь активированный Norit RBHG по ТВ 71/03-03.*

6.4 Реактивы для приготовления восстановительного раствора.

6.4.1 *Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, хч.*

6.4.2 *Хлорид олова (II) 2-х водный, ч.д.а по [7], или импортный, например, производства фирмы «Fluka», номер по каталогу 96528.*

6.5 *Стандартный образец состава водного раствора ионов ртути (номинальное значение массовой концентрации 1,00 г/дм³, погрешность ± 1 %), например, ГСО 7440.*

6.6 *Азот газообразный по ГОСТ 9293, высший сорт.*

¹ На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 52501-2005 (ISO 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

7 Отбор проб

При отборе проб природного газа и выполнении измерений массовой концентрации ртути необходимо соблюдать требования стандартов ГОСТ 12.1.005, [3] и документов [10], [11].

Помещения должны соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7.1 Общие требования

7.1.1 Меры предосторожности

При определении ртути в малых концентрациях следует соблюдать меры предосторожности для того, чтобы получить достоверные результаты. На определение ртути влияют следующие факторы:

а) возможная сорбция ртути пробоотборным устройством, приводящая к неверным, заниженным результатам измерения ртути;

б) фоновое содержание ртути внутри оборудования и в химических реагентах или в воздухе лаборатории, приводящее к неверным, завышенным результатам измерения ртути.

Перед проведением работ по отбору проб и анализу необходимо проверять все оборудование и химические реагенты на наличие ртути.

Ртуть легко сорбируется большинством материалов, обычно применяемых для пробоотбора. Следовательно, для того, чтобы получить приемлемые результаты, необходимо использовать оборудование, изготовленное из материалов, не сорбирующих ртуть: кварцевое стекло, боросиликатное стекло или нержавеющая сталь. В зависимости от длины пробоотборных линий, используемого материала и расхода, рекомендуется предварительное кондиционирование пробоотборной системы. Для ввода паров ртути в спектрометр рекомендуется использовать поливинилацетатные шланги. Допускается использовать шланги из других полимерных материалов, например, тефлона или полиамида.

7.2 Подготовка к отбору проб

7.2.1 Приготовление азотной кислоты 1:1

В химический стакан вместимостью 1000 см³ помещают 250 см³ деионизированной воды (6.1), затем осторожно приливают 250 см³ концентрированной азотной кислоты и перемешивают. Приготовленный раствор хранят в емкости из темного стекла 1 год.

7.2.2 Подготовка стекловолокна

Стекловолоконно помещают в стеклянный стакан вместимостью 1,0 дм³, заполняя им стакан на треть объема. Заливают азотной кислотой 1:1 (7.2.1) таким образом, чтобы все волокно оказалось в растворе, выдерживают в течение 12 часов, сливают раствор, затем промывают стекловолоконно деионизированной водой не менее 3-х раз. Промытое стекловолоконно помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре 105 °С в течении 2-х часов. Высушенное стекловолоконно помещают в эксикатор и хранят до использования. Срок хранения не ограничен.

7.2.3 Подготовка сорбента

В круглодонной колбе вместимостью 2 дм³ (5.3.1) растворяют 12 г иода (6.2.1) в 1 дм³ н-пентана (6.2.2.). К этому раствору добавляют при перемешивании 0,5 кг силикагеля порциями. По истечении 30 мин (после завершения загрузки силикагеля в раствор и перемешивания) закрепляют колбу в устройстве, показанном на рисунке 5, с воздушным фильтром (5.3.3), заполненным древесным углем, пропитанным серой, *или другим подходящим поглощающим материалом, например углем активированным Norit RBHG.* При прокачивании воздуха через фильтр и колбу время от времени наблюдается бурление содержимого колбы, постепенно испаряется н-пентан. Испарение н-пентана проводят при уменьшенном давлении, примерно 3 кПа, закрывая на короткое время стеклянный клапан. Не следует удалять н-пентан полностью (*визуально гранулы силикагеля должны оставаться влажными*), чтобы избежать испарения иода. Хранят силикагель, пропитанный иодом, в контейнере из темного стекла для защиты от света. Срок хранения – 6 месяцев.

7.2.4 Подготовка пробоотборной трубки

Сначала в пробоотборную трубку (рисунок 3) помещают слой стекловолокна (5.1.1.1.) толщиной 0,5 см для удержания абсорбента (поглотителя). Затем заполняют трубку четырьмя граммами силикагеля, обработанного иодом (п. 7.2.3) до получения 5 см поглощающего слоя. Затем добавляют ещё один слой стекловолокна толщиной 0,5 см (5.1.1.1.)

для удержания верха поглощающего слоя. Закрывают трубку винтовым колпачком. Срок хранения в эксикаторе 6 месяцев.

7.3 Отбор проб

7.3.1 Условия для представительного отбора проб

Общие аспекты отбора проб природного газа приведены в ГОСТ 31370.

Вследствие сорбционной способности ртути (7.1.1) следует выполнять только прямой отбор проб.

Перед началом отбора пробы следует продуть пробоотборную систему (пробоотборник и пробоотборный клапан) в течение 5 мин для того, чтобы удалить любые загрязнения. Следует избегать чрезмерной продувки, так как это может вызвать промерзание пробоотборной системы вследствие расширения газа (эффект Джоуля-Томпсона).

Пробоотборная линия должна быть как можно короче. Настоятельно рекомендуется использовать короткую байпасную линию. Это гарантирует высокую скорость газа в пробоотборной системе (в пробоотборнике и пробоотборном клапане) и минимизирует любые сорбционные явления.

7.3.2 Отбор проб при высоком давлении

Отбор проб при высоком давлении (выше 0,2 МПа) позволяет пропускать довольно большой объем газа через пробоотборную трубку за короткое время без изменения давления и температуры газа. Это также может предотвратить ретроградную конденсацию углеводородов. Для точного измерения объема газовой пробы необходимы теплообменники для нагрева газа во избежание изменения его температуры при снижении давления. (При измерении объема важными параметрами являются давление и температура, чтобы изменения температуры при уменьшении давления не происходило, требуется подогревать газ, подогрев газа осуществляют в соответствии с 6.2 ГОСТ 31370).

Для обеспечения безопасности байпас должен быть подсоединен или к газовой линии низкого давления (менее 0,2 МПа), или к линии сброса.

7.3.3 Процедура отбора проб

Проводят прямой непрерывный отбор проб в соответствии с ГОСТ 31370 при рабочем давлении в газопроводе (см. рисунок 1).

Открывают пробоотборный клапан (см. рисунок 1) и продувают систему в течение 5 минут, чтобы очистить ее от загрязнения. При этой процедуре руководствуются положениями ГОСТ 31370 и следят за тем, чтобы излишнее продувание не привело к замерзанию пробоотборной системы из-за эффекта Джоуля-Томпсона.

Пробоотборная линия к пробоотборной ячейке высокого давления (см. рисунок 1б) должна быть как можно короче, чтобы предотвратить потери из-за сорбции ртути на внутренней поверхности пробоотборной линии, а также предотвратить падение температуры.

Подсоединяют нижнюю часть пробоотборной ячейки высокого давления (см. рисунок 2) так, чтобы она была зафиксирована в вертикальном положении. Если требуется подсоединение трубки, используют трубки из нержавеющей стали.

После замены винтовой крышки в пробоотборной трубке (см. рисунок 3) соединительной трубкой вставляют пробоотборную трубку в нижнюю часть ячейки (см. рисунок 2), где она уплотняется кольцевой прокладкой. Подсоединяют корпус ячейки высокого давления (см. рисунок 2) к нижней части и уплотняют ее вручную.

Для предотвращения конденсации и замерзания клапана сброса давления (см. рисунок 1) нагревают его (при давлении до 10 МПа, см. рисунок 1а) или нагревают газ, используя теплообменник (см. рисунок 1б), расположенный выше по потоку по отношению к клапану сброса давления. Теплообменник подсоединяют двумя линиями из стали марки NiMo16Cr15W (российский аналог ХН65МВ) или покрытыми тефлоном, шлангами высокого давления к пробоотборной ячейке высокого давления.

Когда температура нагреваемого клапана сброса давления достигнет приблизительно 50 °С или когда температура t_2 теплообменника достигнет приблизительно 90 °С, постепенно открывают пробоотборный клапан и клапан сброса давления v_1 (см. рисунок 1). В зависимости от диаметра и длины пробоотборной линии и давления регулируют объемный расход газа из системы через байпас до достижения объемного расхода 10 м³/ч.

Пробоотборное отверстие с пробоотборным клапаном (см. рисунок 1) и нижняя часть ячейки (см. рисунок 2) начинают нагреваться до температуры газа. Измеряют температуру

t_1 , используя средство измерения температуры (см. рисунок 1). Когда температура станет постоянной (т.е. определенное отклонение будет меньше чем $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 10 мин), начинают отбор проб.

Заполняют пробоотборную ячейку, постепенно открывая клапан ячейки (см. рисунок 1). Следует соблюдать осторожность и не открывать клапан слишком быстро, так как это может привести к разрыву (механическим повреждениям) пробоотборной трубки.

Следует проверить систему на герметичность, проведя обмыливание соединений, а затем продув системы. Если утечка обнаружена, то следует заменить кольцевую прокладку в нижней части ячейки. Если при отборе проб температура газа выше, чем температура окружающего воздуха, следует изолировать всю пробоотборную ячейку высокого давления и пробоотборный клапан, включая входное отверстие, с помощью соответствующего изолирующего материала.

Рекомендуется выполнять эту процедуру один раз перед проведением пробоотбора для того, чтобы дополнительно не нагревать пробоотборную ячейку.

Извлекают пробоотборную трубку, использованную для этой цели, и помещают в ячейку новую.

Записывают показание p_1 средства измерения давления (см. рисунок 1).

Записывают начальное значение объема V_1 на газовом счетчике (см. рисунок 1), затем регулируют клапан сброса давления V_2 до получения следующего расхода газа:

— для давления в системе $p > 6,0$ МПа, расход газа от $6\text{ м}^3/\text{ч}$ до $8\text{ м}^3/\text{ч}$;

— для давления в системе $p \leq 6,0$ МПа, расход газа ($\text{м}^3/\text{ч}$) численно равный значению давления, выраженному в единицах МПа.

Записывают показания температуры газа t_G и давления p_G у газового счетчика через одинаковые интервалы времени, не реже 1 раза в час. Обязательно записывают показания температуры и давления у газового счетчика в начале и конце отбора пробы.

Одновременно записывают значение атмосферного давления согласно показаниям барометра.

Когда требуемый объем пробы (от $0,15\text{ м}^3$ до 2 м^3) пройдет через систему, плавно закрывают клапан ячейки (см. рисунок 1) и записывают конечное показание V_f газового счетчика.

После каждого отбора пробы следует менять использованную пробоотборную трубку на новую как можно быстрее, чтобы избежать потери тепла.

Если поглощающий слой внутри пробоотборной трубки почти полностью обесцветился в течение отбора пробы, т.е. иод испарился или пробоотборная трубка насытилась, следует установить новую пробоотборную трубку и повторить процедуру, используя меньший объем пробы.

В каждой точке отбора (скважина, магистраль, байпасная линия) отбирают две пробы.

П р и м е ч а н и е — Допускается проводить отбор проб согласно приложению А.

8 Определение содержания ртути

8.1 Приготовление растворов

8.1.1 Приготовление раствора иодида аммония с молярной концентрацией $c(\text{NH}_4\text{I}) = 1$ моль/дм³.

Навеску иодида аммония массой 144,9 г растворяют в 200 см³ деионизированной воды (6.1) в стакане вместимостью 250 см³, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1,0 дм³, и разбавляют до метки деионизированной водой (6.1) и перемешивают.

Хранят раствор йодида аммония в темных флаконах, чтобы защитить от воздействия света. Срок хранения раствора не более 6 месяцев.

8.1.2 Приготовление раствора иода в иодиде аммония – раствор *разбавления*

Раствор готовят растворением 10 г иода в 1,0 дм³ раствора иодида аммония (по 8.1.1) и разбавлением полученного раствора в десять раз деионизированной водой (6.1). Хранят раствор разбавления во флаконах из темного стекла, чтобы защитить от воздействия света. Срок хранения раствора не более 6 месяцев.

8.1.3 Приготовление 20 % раствора гидроокиси натрия

В термостойкий стакан вместимостью 800 см³ помещают 125 г гидроокиси натрия и растворяют в 500 см³ деионизированной воды (6.1). Охлаждают до

комнатной температуры. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде без доступа воздуха в течение 1 месяца.

8.1.4 Приготовление восстановительного раствора

В термостойкую коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см³ помещают 100 см³ 20 % раствора гидроокиси натрия (по 8.1.3).

Растворяют 12,2 г двухлористого олова в 100 см³ деионизированной воды (6.1) в стакане вместимостью 150 см³. Полученный раствор небольшими порциями приливают при перемешивании в колбу с 20 % раствором гидроокиси натрия. Раствор перемешивают до растворения осадка, охлаждают до комнатной температуры и закрывают колбу пробкой. Восстановительный раствор готовят перед использованием в день проведения измерений.

8.1.5 Градуировочные растворы ртути готовят разбавлением стандартного образца ртути (6.5) раствором разбавления (8.1.2) до соответствующих концентраций, подходящих для рабочего диапазона прибора (атомно-абсорбционного или атомно-флуоресцентного спектрометра).

8.1.5.1 Раствор ртути массовой концентрации 10 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 30 см³ раствора разбавления (8.1.2), пипеткой вносят 1,0 см³ СО состава раствора ионов ртути массовой концентрации 1,00 г/дм³ (номинальное значение) и доводят до метки раствором разбавления, тщательно перемешивают. Действительное значение концентрации ртути вычисляют по формуле:

$$C_{\text{кон}} = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{к}}} C_{\text{исх}}$$

(1)

где $C_{\text{кон}}$ - действительное значение массовой концентрации ртути в конечном растворе, мг/дм³;

$C_{\text{исх}}$ - действительное значение массовой концентрации ртути в СО состава раствора ртути (по паспорту), мг/дм³;

$V_{\text{п}}$ - объем пипетки, см³;

V_k - объем мерной колбы, см³

Срок хранения раствора в холодильнике - 6 месяцев.

8.1.5.2 Раствор ртути массовой концентрации 100 мкг/дм³ (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 30 см³ раствора разбавления (8.1.2), пипеткой вносят 1,0 см³ раствора ртути с массовой концентрацией 10 мг/дм³ (8.1.5.1), доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Срок хранения в холодильнике - 5 дней.

8.1.5.3 Раствор ртути массовой концентрации 1,0 мкг/дм³ (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 20 см³ раствора разбавления (п.8.1.2), пипеткой вносят 1 см³ раствора ртути с массовой концентрацией 100 мкг/дм³ (8.1.5.2), доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают¹. Срок хранения в холодильнике - 5 дней.

8.1.5.4 Раствор ртути массовой концентрации 0,5 мкг/дм³ (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 20 см³ раствора разбавления (п.8.1.2), пипеткой вносят 0,5 см³ раствора ртути с массовой концентрацией 100 мкг/дм³ (8.1.5.2), доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают.¹ Срок хранения в холодильнике - 5 дней.

8.1.5.5 Раствор ртути массовой концентрации 0,2 мкг/дм³ (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой помещают 10 см³ раствора ртути с массовой концентрацией 1,0 мкг/дм³ (8.1.5.3), доводят до метки раствором разбавления (8.1.2) и тщательно перемешивают¹. Раствор готовят непосредственно перед измерением.

8.1.5.6 Раствор ртути массовой концентрации 0,1 мкг/дм³ (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой помещают 10 см³ раствора ртути с массовой концентрацией 1,0 мкг/дм³ (8.1.5.3), доводят до метки раствором разбавления (8.1.2) и тщательно перемешивают¹. Раствор готовят непосредственно перед измерением.

8.1.5.7 Раствор ртути массовой концентрации 0,05 мкг/дм³ (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой помещают 2,5 см³ раствора ртути с массовой концентрацией 1,0 мкг/дм³ (8.1.5.3), доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед измерением.

8.1.5.8 Раствор ртути массовой концентрации 0,01 мкг/дм³ (номинальное значение)

В мерную колбу вместимостью 50 см³ пипеткой помещают 0,5 см³ раствора ртути с массовой концентрацией 1,0 мкг/дм³ (8.1.5.3), доводят до метки раствором разбавления и тщательно перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед измерением.

8.1.5.9 Пересчет номинального значения массовой концентрации ртути вготавливаемых градуировочных растворов в действительное

Действительное значение концентрации ртути в растворе, приготовленном по 8.1.5.2, определяют по формуле 1.

Действительное значение концентрации ртути в растворах по 8.1.5.3-8.1.5.4 определяют по формуле 1, принимая в качестве $C_{исх}$ действительное значение концентрации ртути в растворе, приготовленном по 8.1.5.2.

Действительное значение концентрации ртути в растворах по 8.1.5.5-8.1.5.8 определяют по формуле 1, принимая в качестве $C_{исх}$ действительное значение концентрации ртути в растворе, приготовленном по 8.1.5.3.

8.2 Градуировка анализатора

Проводят градуировку анализатора ААС или АФС, анализируя градуировочные растворы с массовыми концентрациями ртути (8.1.5) (не менее 5), максимально

приближенными к ожидаемому содержанию ртути в анализируемых пробах. Повторяют эту процедуру до тех пор, пока относительное стандартное отклонение для трех последовательных измерений каждого из градуировочных растворов (8.1.5) будет не более 3%. Градуировку проводят с использованием программного обеспечения анализатора. Градуировку анализатора проводят ежедневно перед выполнением измерений.

8.2.1 Проверка приемлемости

Проверку приемлемости градуировочного коэффициента проводят непосредственно после его установления по 8.2, используя программное обеспечение, вычисляют коэффициент корреляции и относительное отклонение (d , %) значения массовой концентрации ртути, рассчитанного по градуировочному коэффициенту, от приписанного значения массовой концентрации ртути в градуировочном растворе.

Градуировочный коэффициент признается приемлемым при выполнении следующих условий:

коэффициент корреляции не менее 0,99;

значение относительного отклонения d , %, для каждой градуировочной точки не превышает по абсолютной величине 10 %.

В противном случае находят и устраняют причины неудовлетворительных результатов, после чего градуировку повторяют.

Градуировку проводят заново при отрицательных результатах контроля стабильности градуировочной характеристики (10.2).

При постоянном применении методики рекомендуется регистрировать результаты измерений на контрольных картах (карте средних значений и карте размахов), руководствуясь нормативными документами¹.

8.3 Холостой опыт

Используемые реактивы могут содержать остаточные количества ртути. Поэтому необходимо определять содержание ртути в холостой пробе и учитывать в расчете массовой концентрации ртути в пробе. Проверяют содержание ртути в

¹ На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике»

холостой пробе для каждой новой партии используемых реактивов. Используют последовательность операций как описано в 8.5, применяя по меньшей мере три неиспользованные ранее пробоотборные трубки. Холостая проба не должна содержать более 1 мкг/дм^3 ртути в конечном растворе, используемом для определения.

8.4 Подготовка отобранной пробы

Фиксируют пробоотборную трубку в устройстве для растворения (см. рисунок 4). Извлечение отобранной пробы из пробоотборной трубки осуществляют через верхний запорный кран в калиброванный приемник объемом 50 см^3 , используя вакуумный насос и удерживая трехходовой клапан закрытым. После закрытия нижнего запорного крана калиброванного приемника открывают трёхходовой клапан так, чтобы весь силикагель в пробоотборной трубке вступил в полный контакт с раствором разбавления (8.1.2), подающимся из резервуара со сферическим дном.

Слегка приоткрывают нижний запорный кран калиброванного приемника так, чтобы раствор разбавления (8.1.2) начал поступать в калиброванный приемник. Пропускают 50 см^3 этого раствора через пробоотборную трубку в приемник приблизительно за 10 минут.

В ходе этого процесса следует держать открытым верхний запорный кран калиброванного приемника, соединенного с вакуумным насосом. Благодаря наличию вакуума поглощенные углеводороды почти полностью улетучиваются, что позволяет свести к минимуму неблагоприятный эффект от их влияния при последующем анализе.

Закрывают запорный кран калиброванного приемника, трехходовой клапан, и разъединяют детали конструкции. Встряхивают приемник, содержащий раствор разбавления (8.1.2), несколько раз и переливают содержимое в пробоотборную колбу из темного стекла.

8.5 Выполнение измерений массовой концентрации ртути методом ААС или АФС

Выполняют количественное определение ртути, используя ААС (5.4) с возможностью коррекции фона, или АФС (5.4) с гидридной приставкой. Могут быть использованы проточные и инъекционные методы.

Наливают 20 см^3 раствора гидроксида натрия (8.1.3) и 20 см^3 деионизированной воды (6.1) в емкость агрегата (гидридной приставки) для восстановления ртути в приборе

ААС или АФС. Затем добавляют в емкость от 10 мкл до 1000 мкл раствора пробы. Измеряемая массовая концентрация ртути должна находиться в линейном диапазоне ААС или АФС. Разбавляют при необходимости пробы с более высоким содержанием ртути раствором разбавления (8.1.2).

Добавляют 1,25 см³ восстановительного раствора (8.1.3) для того, чтобы восстановить ртуть из соединений до элементарной ртути. Продувают выделившуюся ртуть инертным газом (аргон, очищенный воздух) и направляют в анализатор. При использовании проточной или инъекционной системы применяют тот же восстановительный раствор. Присутствие конденсата в растворе может влиять на определение ртути, если не использовать коррекцию фона в методе ААС.

9 Вычисление результатов измерений

9.1 Вычисляют массу ртути в нанограммах, нг, сорбированной в пробоотборной трубке, по формуле (2)

$$m_{\text{Hg}} = \frac{A \times V_1}{R_f \times V_2}, \quad (2)$$

где A — аналитический сигнал, выраженный в условных единицах, для методов ААС или АФС;

V_1 — общий объем подготовленной пробы, см³;

R_f — градуировочный коэффициент, выраженный в относительных единицах в расчете на нанограмм, *рассчитанный с помощью программного обеспечения анализатора*;

V_2 — объем аликвоты пробы, взятый для анализа, см³.

Учитывают вклад «холостой пробы» по формуле (3)

$$m_{\text{Hg,corr}} = m_{\text{Hg}} - m_{\text{blank}}, \quad (3)$$

где $m_{\text{Hg,corr}}$ — откорректированная масса ртути в пробе, нг;

m_{blank} — масса ртути в холостой пробе, рассчитанная по формуле (2), нг.

9.2 Рассчитывают объем газовой пробы при 293,15 К и 101,325 кПа, дм³, V_G , по формуле

$$V_G = \frac{(V_f - V_i) \times (p_a + p_G) T_N}{p_N (T_N + t_G)}, \quad (4)$$

где V_f — показания газового счетчика после отбора пробы, дм³;

V_i — показания газового счетчика в начале отбора, дм³;

p_a — давление окружающего воздуха, гПа;

p_G — давление на входе в газовый счетчик (в среднем по продолжительности отбора), гПа;

T_N — стандартная температура 293,15 К;

p_N — стандартное давление, равное 101,325 кПа;

t_G — температура газа у газового счетчика (в среднем по продолжительности отбора), °С.

9.3 Вычисляют массовую концентрацию ртути, β_{Hg} , нг/дм³, и пересчитывают в мкг/м³ при стандартных условиях по формуле (5):

$$\beta_{\text{Hg}} = \frac{m_{\text{Hgcorr}}}{V_G} \quad (5)$$

9.4 За результат измерения содержания ртути в природном газе принимают среднее арифметическое значение результатов двух определений (7.3.3), для которых выполняется условие:

$$|\beta_1 - \beta_2| \leq 0,01 \cdot \beta \cdot r_{\text{отн}}, \quad (6)$$

где $\beta_{1,2}$ - результаты двух определений, мкг/м³;

β - среднее арифметическое результатов определений, мкг/м³;

$r_{\text{отн}}$ - предел повторяемости (табл. 1), %.

При невыполнении условия 6 проводят ещё одно (или два) параллельных определения и проверяют приемлемость трёх (или четырёх) полученных значений. Если разность максимального и минимального из полученных значений массовой концентрации ртути превышает соответствующий норматив, то находят и устраняют причины неудовлетворительной прецизионности, после чего измерение повторяют.¹

¹ На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике»

Таблица 1 - Пределы повторяемости для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации ртути, мкг/м^3	Пределы повторяемости результатов определений $\Gamma_{\text{отн}}$, %
от 0,1 до 100,0 включ.	30
Св. 100,0 до 5000 включ.	25

9.5 Результат измерений β , мкг/м^3 , представляют в виде: $\beta \pm U$, мкг/м^3 , $k=2$,

$$U = 0,01 \cdot U^0 \cdot \beta . \quad (7)$$

где U^0 – относительная расширенная неопределённость измерений, значение U^0 приведено в таблице 2.

9.6 Округление результата измерения массовой концентрации ртути проводят следующим образом.

Сначала проводят округление вычисленного значения расширенной неопределенности $U(\beta)$ до значащей цифры, при этом сохраняют:

- две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;
- одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более.

Затем проводят округление результата. Результат округляют до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение расширенной неопределенности $U(\beta)$.

Если полученное значение массовой концентрации ртути в пробе менее нижней границы диапазона измерений, то результат измерений записывают в виде «<0,10 мкг/м^3 » или «менее 0,10 мкг/м^3 ».

Примеры правильной записи результата измерений массовой концентрации:

$$\beta = (0,100 \pm 0,025) \text{ мкг/м}^3;$$

$$\beta = (1,00 \pm 0,25) \text{ мкг/м}^3;$$

$$\beta = (50 \pm 13) \text{ мкг/м}^3;$$

$$\beta = (0,39 \pm 0,07) 10^3 \text{ мкг/м}^3 \text{ или } (0,39 \pm 0,07) \text{ мг/м}^3.$$

$$\beta < 0,10 \text{ мг/м}^3 \text{ или } \beta \text{ менее } 0,10 \text{ мг/м}^3.$$

Примеры неправильной записи результата измерений массовой концентрации:

$$\beta = (0,103 \pm 0,02) \text{ мг/м}^3;$$

$$\beta = (10 \pm 1,3) \text{ мг/м}^3;$$

$$\beta = (50 \pm 9,6) \text{ мг/м}^3.$$

10 Характеристики погрешности измерений

10.1 Неопределенность

Относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата, равном 2, представлена в таблице 2.

Таблица 2 — Характеристики точности измерений

Диапазон измерений массовой концентрации ртути, мкг/м ³	Относительная расширенная неопределенность измерений, * U ⁰ , %
От 0,1 до 100,0 включ.	25
Св. 100,0 до 5000 включ.	20

Примечание — * Соответствует границам относительной суммарной погрешности измерений при доверительной вероятности P = 0,95.

10.2 Контроль стабильности градуировочного коэффициента

Контроль стабильности градуировочного коэффициента проводят при помощи контрольного раствора ртути массовой концентрации 0,1 мкг/дм³ (8.5.4.) после построения градуировки и через каждые 15-20 проб.

Анализируют две аликвоты контрольного раствора по 9.2.8 – 9.2.10 и, используя градуировочный коэффициент, полученный при градуировке, вычисляют массу ртути в контрольном растворе, соответствующую каждой аликвоте. Рассчитывают среднее арифметическое значение m_{Hg} и относительное отклонение δ_0 (в %) по формуле:

$$\delta_0 = \frac{|m_{\text{Hg}} - m_k|}{m_k} \cdot 100 \quad (8)$$

где m_k – присписанное значение массы ртути в контрольном растворе, нг.

Относительное отклонение δ_0 (норматив контроля стабильности градуировочного коэффициента) не должно превышать 10 %.

В противном случае необходимо проверить расход воздуха, вымыть барботеры, заново приготовить раствор ртути с массовой концентрацией 0,1 мкг/дм³ и повторить контрольные операции.

При повторном невыполнении условия (8) необходимо заново провести определение градуировочного коэффициента.

Примечание - При применении контрольных карт значения δ_0 используют в качестве первоначального норматива (предел действия), который затем корректируются по накопленным в лаборатории данным.

10.3 Контроль правильности результатов измерений

Контроль проводят при освоении методики оператором, а также в соответствии с планом внутрилабораторного контроля.

В качестве контрольной используют газовую смесь, получаемую на термодиффузионном генераторе ГГС-Т с источником микропотока ртути ИМ-Нг 1-го разряда (по ГОСТ 8.578), газ-разбавитель – метан, или аттестованную газовую смесь в баллоне.

Массовую концентрацию ртути на выходе генератора вычисляют по формуле

$$\beta_{\text{Нг д}} = \frac{П \cdot 1000}{Q}, \quad (9)$$

где $\beta_{\text{Нг д}}$ - действительное значение массовой концентрации ртути, нг/м³;

П – производительность ИМ-Нг, указанная в паспорте, нг/мин;

Q – расход газовой смеси, дм³/мин.

Для контрольной газовой смеси выполняют операции по отбору проб, описанные в 8.6 и операции по проведению измерений, описанные в 9.2, получая результат измерения $\beta_{\text{Нг}}$ в нг/м³.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия:

$$\left| \beta_{\text{Нг}} - \beta_{\text{Нг д}} \right| \leq U(\beta_{\text{Нг}}) \quad (10)$$

где U – расширенная неопределённость измерений, $нг/м^3$.

11 Протокол измерений

Протокол измерений должен включать следующую информацию:

- ссылку на нормативный документ ГОСТ _____;
- дату и время отбора проб;
- место, где была отобрана проба;
- условия отбора пробы газа, например, температура, давление, скорость отбора;
- аналитический метод (ААС или АФС);
- общее содержание ртути, ($мкг/м^3$), с рассчитанной неопределённостью в соответствии с НД;
- дополнительные сведения, отмеченные в ходе отбора проб и измерений.

Приложение А (рекомендуемое)

Отбор проб

А1 Отбор и подготовка проб

А1.1 Подготовку пробоотборной трубки проводят согласно п.7.2.4 настоящего стандарта

А1.2 Проводят прямой отбор проб при атмосферном давлении в газопроводе, см. рисунок А.1.

Пробы природного газа для проведения измерений отбирают непосредственно из пробоотборной линии (соединения в месте отбора должны быть как можно короче и выполнены из нержавеющей стали или фторопласта) через вентиль тонкой регулировки на сорбционную трубку, для предотвращения конденсации нагревают пробоотборную линию и вентиль используя теплообменник по 5.1.5.

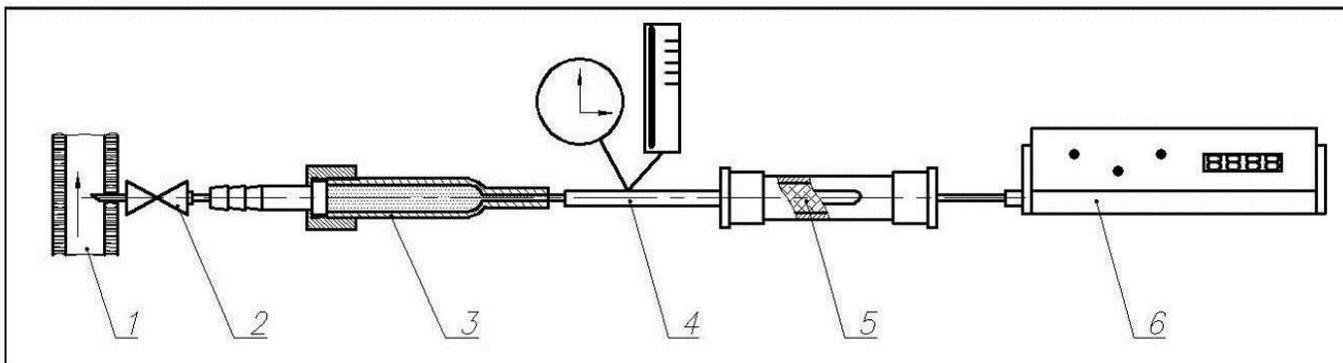


Рисунок А.1 — Схема отбора проб

1 – газовая линия (байпас); 2 – вентиль тонкой регулировки; 3 – сорбционная трубка в защитной ячейке; 4 - средства измерений температуры и давления; 5 - угольный фильтр; 6 – газовый счетчик.

Записывают начальное показание V_1 на газовом счетчике, затем регулируют вентиль 2 до получения следующего расхода газа:

— для давления в системе $p > 6,0$ МПа, объемный расход газа от $6 \text{ м}^3/\text{ч}$ до $8 \text{ м}^3/\text{ч}$;

— для давления в системе $p \leq 6,0$ МПа, объемный расход газа ($\text{м}^3/\text{ч}$) численно равный значению давления, выраженному в единицах МПа.

Записывают показания газового счетчика, температуры газа t_G и давления p_G через одинаковые интервалы времени. Обязательно записывают показания газового счетчика (температуры и давления) в начале и конце отбора пробы. В то же самое время записывают показания барометра для определения атмосферного давления.

При отборе сорбционная трубка должна быть защищена от света бумагой (пакетом) темного цвета. Отобранные пробы в герметичной светонепроницаемой упаковке могут храниться в холодильнике в течение суток.

Когда требуемый объем пробы (от $0,15 \text{ м}^3$ до 2 м^3) пройдет через систему, плавно закрывают вентиль на пробоотборной линии и записывают конечное показание V_f прибора (газового счетчика).

После каждой процедуры пробоотбора заменяют пробоотборную трубку новой.

Если поглощающий слой внутри пробоотборной трубки почти полностью обесцветился в течение пробоотбора, т.е. иод испарился или пробоотборная трубка насытилась, устанавливают новую пробоотборную трубку и повторяют процедуру, используя меньший объем пробы.

Проводят два последовательных отбора пробы газа.

Примечание: Не допускается применять пробоотборные линии из металлов и сплавов, образующих амальгаму (медь, латунь, алюминий).

Приложение Б

(рекомендуемое)

Определение содержания жидких углеводородов (жидкого остатка)

Транспортируемый по магистралям природный газ подвергается предварительной подготовке (сепарация, нагрев) и не должен содержать жидких углеводородов. В тех случаях, когда транспортируется неподготовленный природный газ, существует вероятность образования жидкой фазы при отборе проб природного газа для определения в нем ртути.

Определение содержания жидких углеводородов выполняют расчетным методом по результатам определения компонентного состава природного газа по ГОСТ 31371.7.

Б.1 Определяют компонентный состав по ГОСТ 31371.7.

Б.2 При расчете учитывают содержание компонентов природного газа с количеством атомов углерода 5 и более (C_5 и более), которые могут конденсироваться в условиях отбора, и при содержании каждого из них более чем 0,005 %.

Б.3 Пересчитывают значения молярной доли, % для выбранных компонентов в значения массовой концентрации, г/м³, по формуле:

$$\beta_x = \frac{10 \cdot X \cdot M}{24,04}, \quad \text{Б.1}$$

где X – молярная доля компонента, %

M – молярная масса компонента, г/моль;

24,04 – молярный объём газа при стандартных условиях (101,325 кПа и 293,15 К), дм³/моль.

10 – коэффициент пересчета.

Б.4 Суммируют полученные значения массовой концентрации компонентов природного газа, которые могут конденсироваться при условиях отбора, по формуле:

$$\beta_{\text{PHCL}} = \sum_{i=1}^n \beta_x, \quad \text{Б.2}$$

Приложение В
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта ИСО 6978-1:2003 приведено в таблице В.1. Указанное в таблице В.1 изменение структуры межгосударственного стандарта относительно структуры примененного международного стандарта обусловлено приведением в соответствие с требованиями, установленными в ГОСТ 1.5 и ГОСТ Р 1.7.

Т а б л и ц а В.1 — Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Структура настоящего стандарта	Структура международного стандарта
1 Область применения (1)	1 Область применения
2 Нормативные ссылки (2)	2 Нормативные ссылки
3 Термины и определения (3) 3.1-3.15*	3 Термины и определения
4 Принцип метода (4)	4 Принцип метода
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование (5)	5 Аппаратура
5.1 Пробоотборное устройство (5.1)	5.1 Пробоотборное устройство
5.2 Стеклянная установка для растворения (5.2)	5.2 Стеклянная установка для растворения
5.3 Стеклянное устройство для обработки силикагеля иодом (5.3)	5.3 Стеклянное устройство для обработки силикагеля иодом
5.4 Атомно-абсорбционный спектрометр («холодный пар») (ААС) или атомно-флуоресцентный спектрометр (АФС) (5.4)	5.4 Атомно-абсорбционный спектрометр («холодный пар») (ААС) или атомно-флуоресцентный спектрометр (АФС)
5.5 Дополнительные средства измерений и вспомогательные оборудование*	6 Реагенты
6 Реактивы и материалы (6)	6.1 Дистиллированная вода, с содержанием ртути не более 1 мкг/дм ³
6.1 Вода, дистиллированная с содержанием ртути менее 1 мкг/дм ³ (6.1)	6.2 Реактивы для хемосорбции
6.2 Реактивы для хемосорбции (6.2)	6.2.1 Иод (I ₂)
6.2.1 Иод, по ГОСТ 4159, ос.ч. (6.2.1)	6.2.2 n-Пентан
6.2.2 n-Пентан по ТУ 6П-37 (6.2.2)	6.2.3 Силикагель, обработанный иодом, с размером гранул от 0,2 мм до 0,5 мм, приготовленный следующим образом
6.2.3 Силикагель 60 (0,2-0,5 мм) фирмы Merck, номер по каталогу 101908 или аналогичный (6.2.3)	6.3 Реактивы для извлечения
6.2.4 Азотная кислота, по ГОСТ 11125, ос. ч.*	6.3.1 Иод (I ₂)
6.2.5 Стекловолокно или стеклянная вата фирмы Supelco, каталожный номер 104086 или аналогичный*	6.3.2 Иодид аммония

Продолжение таблицы В.1

6.3 Реактивы для извлечения (6.3)	6.3.3 Раствор йодида аммония, с молярной концентрацией, $c(\text{NH}_4\text{I}) = 1$ моль/дм ³
6.3.1 Йод, по ГОСТ 4159, ос.ч. (6.3.1)	6.3.4 Раствор иода в йодиде аммония, готовят растворением сначала 10 г иода в 1,0 дм ³ раствора йодида аммония (по 6.3.3), затем разбавляют этот раствор в десять раз водой (6.1). Хранят растворы $\text{NH}_4\text{I}/\text{I}_2$ (раствор реагента) и раствор NH_4I в темных флаконах, чтобы защитить их от воздействия света. Срок хранения растворов не более 6 месяцев.
6.3.2 Аммония йодид, по ГОСТ 3764, ч. (6.3.2)	6.4 Реактивы для приготовления восстановительного раствора
6.3.3 Уголь активированный древесный по ГОСТ 6217 или Уголь активированный Norit RBHG по ТВ 71/03-03*	6.4.1 Гидроксид калия, 15 %-ный раствор
6.4 Реактивы для приготовления восстановительного раствора (6.4)	6.4.2 Двуххлористое олово (SnCl_2)
6.4.1 Натрия гидроокись по ГОСТ 4328 (6.4.1)	6.4.3 Приготовление восстановительного раствора
6.4.2 Хлорид олова (II) 2-х водный по ТУ 6-09-5384, ч.д.а или импортный, например производства фирмы «Флука», номер по каталогу 96528 (6.4.2)	6.5 Градуировочные растворы
6.5 Стандартный образец состава водного раствора ионов ртути (номинальное значение массовой концентрации в 1,00 г/дм ³ , погрешность ± 1 %), например ГСО 7440-98 (6.5.1)	6.5.1 Стандартный образец ртути с массовой концентрацией рНг в диапазоне (0,95-1,05) г/дм ³ , прослеживаемый к национальному или межгосударственному эталону
6.6 Азот газообразный по ГОСТ 9293*	6.5.2 Градуировочные растворы ртути, готовят разбавлением стандартного образца ртути (6.5.1)
7 Отбор проб (7)	7 Отбор проб
7.1 Общие требования (7.1)	7.1 Общие требования
7.1.1 Меры предосторожности (7.1.1)	7.1.1 Меры предосторожности
7.2 Подготовка к отбору проб*	7.1.2 Условия для представительного отбора проб
7.2.1 Приготовление азотной кислоты 1:1*	7.1.3.Отбор проб при высоком давлении
7.2.2 Подготовка стекловолкна*	7.1.4 Применимость (пригодность)**
7.2.3 Подготовка сорбента (6.2.3)	7.2 Процедура отбора проб (см. рис.1 и 2)
7.2.4 Подготовка пробоотборной трубки*	7.3 Подготовка отобранной пробы
7.3 Отбор проб*	8 Определение содержания ртути
7.3.1 Условия для представительного отбора проб (7.1.2)	8.1 Выполнение измерений массовой концентрации ртути методом ААС или АФС
7.3.2 Отбор проб при высоком давлении (7.1.3)	8.2 Градуировка
7.3.3 Процедура отбора проб (7.2)	8.3 Холостой опыт
8 Определение содержания ртути (8)	9 Расчет измерений
8.1 Приготовление растворов*	10 Точность
8.1.1 Приготовление раствора йодида аммония, с молярной концентрацией, $c(\text{NH}_4\text{I}) = 1$ моль/дм ³ (6.3.3)	10.1 Общие требования**
8.1.2 Приготовление раствора иода в йодиде аммония – раствор разбавления (6.3.4)	10.2 Повторяемость и воспроизводимость**
8.1.3 Приготовление 20 % раствора гидроокиси натрия (6.4.1)	10.2.1 Повторяемость
8.1.4 Приготовление восстановительного раствора (6.4.3)	10.2.2 Воспроизводимость**

Окончание таблицы В.1

8.1.5 Градуировочные растворы (6.5.2)	10.3 Неопределенность
8.2 Градуировка анализатора (8.2)	11 Протокол измерений
8.2.1 Проверка приемлемости градуировочного коэффициента*	Библиография
8.3 Холостой опыт (8.3)	
8.4 Подготовка отобранной пробы (7.3)	
8.5 Выполнение измерений массовой концентрации ртути методом ААС или АФС (8.1)	
9 Вычисление результатов измерений (9)	
9.1 Вычисляют массу ртути, в нанограммах, нг, сорбированную на пробоотборной трубке (9)	
9.2 Рассчитывают объем газовой пробы (9)	
9.3 Вычисляют массовую концентрацию ртути (9)	
9.4 За результат измерения содержания ртути в природном газе принимают (10.2.1)	
9.5 Результат измерений (X) представляют*	
9.6 Округление результата измерения*	
10 Характеристики погрешности измерений (10)	
10.1 Неопределенность (10.3)	
10.2 Контроль стабильности градуировочного коэффициента*	
10.3 Контроль правильности результатов измерений*	
11 Протокол измерений (11)	
Приложение А* (рекомендуемое) Отбор проб	
Приложение Б* (рекомендуемое) Определение содержания жидких углеводородов (жидкого остатка)	
Приложение В* (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта	
Приложение С* (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте	
Библиография (Библиография)	
* Включение в настоящий стандарт данных разделов и подразделов обусловлено необходимостью приведения его в соответствие с требованиями ГОСТ 1.5	
** Данный раздел исключен, т.к. его положения размещены в других разделах настоящего стандарта.	
Примечание – После заголовков разделов (подразделов) настоящего стандарта приведены в скобках номера аналогичных им разделов (подразделов, пунктов) международного стандарта.	

Приложение С
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Т а б л и ц а С.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 31370-2008 (ИСО 10715:1997)	MOD	ИСО 10715:1997 «Газ природный – Руководство по отбору проб»
Примечание - В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - IDT- идентичные стандарты; - MOD- модифицированные стандарты; - NEQ - неэквивалентные стандарты.		

Библиография

- [1] ИСО 6978-2:2003 Природный газ — Измерение ртути — Часть 2. Отбор проб ртути путем амальгамирования на сплав золота/платины
- [2] ИСО 14111 Natural gas - Guidelines to traceability in analysis (ИСО 14111, Газ природный – обеспечение прослеживаемости при анализе)
- [3] ГОСТ Р 12.4.297 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от повышенных температур теплового излучения, конвективной теплоты, выплесков расплавленного металла, контакта с нагретыми поверхностями, кратковременного воздействия пламени. Технические требования и методы испытаний
- [4] Технические условия
ТУ 25-04-1513 Барометр-анероид метрологический БАММ-1
- [5] Технические условия
ТУ 25-1110.039 Трубки сорбционные СТ 412 или СТ 212
- [6] Технические условия
ТУ 6П-37 Н-Пентан
- [7] Технические условия
ТУ 6-09-538 Хлорид олова (II) 2-х водный
- [8] Технические условия
Компании «ТЕХПРОМ»,
Москва
ТУ 9398-003-00152102-2003 Трубка силиконовая прозрачная
- [9] Технические условия
ТУ 9452-001-33189998 Дозаторы пипеточные ДПВ-1, ДПВ-8, ДПФ-1

- [10] Санитарные правила
№ 4607-88 от 04.04.88 Санитарные правила при работе с ртутью и
ее соединениями и приборами с ртутным за-
полнением
- [11] Межотраслевые правила Межотраслевые правила по охране труда
ПОТ Р М-016 (правила безопасности) при эксплуатации
электроустановок

УДК 662.767: 658.562: 006.354

МКС

75.060

Б19

Ключевые слова: газ природный, определение ртути, подготовка пробы, хемосорбция на иоде

Председатель ТК

личная подпись

инициалы, фамилия