

天然气中汞及其化合物的检测系统与分析方法研究^{*}

陈义龙¹ 陈旭² 张亚非¹ 李巨峰¹ 马琳¹

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院; 2. 中国石油天然气股份有限公司天然气与管道分公司)

摘 要 准确测定天然气中汞及其化合物的采样方法和分析技术成为近年来一个重要的研究内容。文章对该项技术进行了实验研究, 并依据研发的实验装置建立了相应分析方法。实验表明: 甲基汞加标回收率为 87.5% ~ 92.2%; 乙基汞加标回收率为 86.5% ~ 92.0%, 采用该套检测系统可以对天然气中汞及其化合物进行有效的分离和定量分析。

关键词 天然气 汞 化合物 检测 加标回收

0 引言

由于汞的高挥发性, 在油气生产过程或燃烧后, 汞均有机会进入大气造成环境污染。随着分析技术的不断发展, 对汞在天然气中的存在形式有了进一步认识, 准确地测定天然气中汞及其化合物的采样方法和精密的分析技术成为近年来研究的方向。因为天然气中一些汞及其化合物利用常规的分析技术很难检测到, 目前已有关于不同汞化合物的检测方法报道, 但由于其在天然气中存在的浓度变化范围很大, 因此, 针对天然气中汞及其化合物的分析方法和检测系统的研制工作, 已列为中国石油勘探开发的第一批科技创新性课题。

1 检测系统

1.1 设计原理

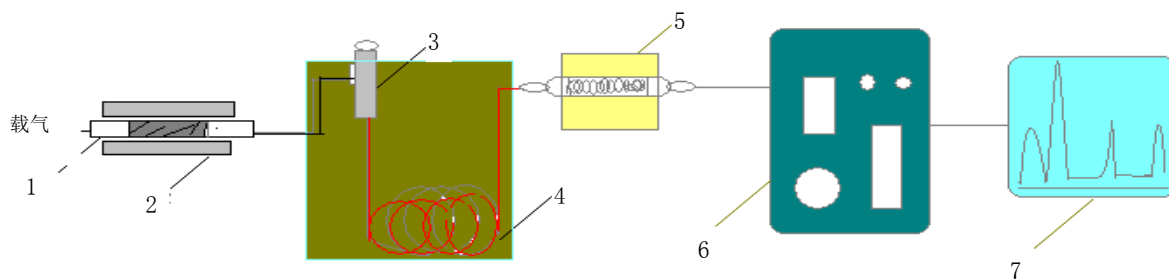
检测系统包括采样管和测定仪器两部分。当吸附有汞及其化合物的采样管在 350 °C 的温度下解吸, 经色谱柱将各组份分离, 流经柱后金膜器反应还原成单质汞蒸汽, 最后经冷原子分光检测器检测定量。

1.2 采样管制备

- ◆ 硫酸修饰活性炭采样管: 将活性炭采样管用 10% 硫酸浸渍 24 h 后自然控干。
- ◆ 碘化活性炭管: 将活性炭采样管用饱和的 KI+I 溶液浸泡 24 h 后自然控干。
- ◆ Tenax TA 吸附管 (采购)。

1.3 测定流程

测定设计流程如图 1 所示。



1. 采样管; 2. 解吸仪; 3. 注样器; 4. 色谱柱; 5. 发生器; 6. 测汞仪; 7. 色谱工作站。

图 1 汞及其化合物分析系统流程

^{*} 2008 年度中国石油科技创新基金资助 (项目编号: 2008D-5006-07-005)。

陈义龙, 毕业于安庆师范学院化学专业, 工程师, 主要从事环境监测及职业病危害因素监测技术研究, 发表论文十余篇, 现在中国石油集团安全环保技术研究院 HSE 检测中心工作。通讯地址: 北京市海淀区志新西路 8 号中国石油集团安全环保技术研究院, 100083

2 实 验

2.1 仪 器

- ◆ 色谱仪：全玻璃系统汽化室。
- ◆ 色谱柱制备：①硬质玻璃填充柱：长度 2.0m，内径 2~4mm；②填充物：载体，Chromosorb W AW DMCS，80~100 目，或其他等效载体，涂渍固定液之前，在 90℃烘 1.5h；③固定液：DEGS(丁二酸二乙二醇酯)，最高使用温度 200℃，或 OV-17(苯基 50%甲基硅酮)，最高使用温度 350℃；液相载荷量，5%DEGS，2%OV-17；涂渍固定液用静态法，例如：称 0.5g 的 DEGS 在二氯甲烷中，待完全溶解后，倒入刚烘过的载体 9.5g，使溶有 DEGS 的二氯甲烷刚好浸没载体，待溶剂完全挥发后，烘干(100℃)，即涂渍完毕。
- ◆ 色谱柱的填充方法：用硅烷化玻璃毛塞住色谱柱的一端，接缓冲瓶和减压系统，柱的另一端接软管连漏斗，将填充物缓缓倒入漏斗，同时开启减压系统，轻轻震动柱体(建议使用超声波水浴)以确保填充紧密。填充完成后，用硅烷化玻璃毛塞住色谱柱另一端，注意：在柱的两端都要空出 2cm，填充玻璃毛，以防固定液在进样器和检测器的高温下分解。
- ◆ 色谱柱的老化：将填好的色谱柱一端接在仪器进样口上，另一端不接入检测器。通载气 30 mL/min，柱温维持 200℃，老化 24 h，接检测器，柱温设在使用温度，使用前检查，以基线走直为准。
- ◆ 金膜反应器：最高使用温度 700℃，内置 100 mg 金膜石英管，补充气流量：500 mL/min。
- ◆ 检测器：冷原子吸收光谱仪。
- ◆ 数据处理系统：sepu3000 色谱工作站。

2.2 试剂和材料

- ◆ 载气氮 99.999%，经脱氧过滤器过滤，氧含量 < 1mg/m³；氯化甲基汞 CH₃HgCl(简称 MMC)；氯化乙基汞 C₂H₅HgCl(简称 EMC)；氯化苯基汞 C₆H₅HgCl；分析纯碘；分析纯 KI；优级纯硫酸(H₂SO₄)；无汞蒸馏水；二次蒸馏水或电渗析去离子水；
- ◆ 二氯化汞处理液：称量 0.1g 二氯化汞，在 100mL 容量瓶中用苯溶解，稀释至标线，此溶液为二氯化汞饱和苯溶液。
- ◆ 氯化甲基汞甲苯标准溶液：配置标准储备液浓度为 1000 μg/mL：称取 0.1164g MMC(相当于 0.1000g 甲基汞)，用 3~5mL 甲醇溶解，然后用甲苯稀释、转

移到 100 mL 容量瓶中，用甲苯稀释至标线摇匀。

◆ 氯化乙基汞苯标准溶液：配置标准储备液浓度为 1000 μg/mL：称取 0.1154g EMC(相当于 0.1000g 乙基汞)，用 3~5mL 无水乙醇溶解，然后用苯稀释，转移至 100 mL 容量瓶中，再用苯稀释至标线摇匀。

◆ 制备色谱柱时使用的试剂和材料：硬质玻璃填充柱，载体填充物，DEGS 固定液。涂渍固定液用溶剂：二氯甲烷(CH₂Cl₂)分析纯，或丙酮(C₃H₆O)分析纯。

2.3 样品采集和保存

- ◆ 样品采集管的处理：采样前将样品采集管在 400℃ 温度下，通高纯氮净化 2min，待冷却后两端用聚乙烯薄膜封口。
- ◆ 样品采集：采样过程中，采样人员应戴上一次性塑料手套进行全过程操作，避免在采样过程中造成污染。使用净化处理后的采样管，将定量体积的天然气以 0.1mL/min 的流量通过采样管，采样完毕立即用聚乙烯薄膜将采样管两端密封。
- ◆ 样品的运输和保存：样品管应置于密封容器中，存放时应加以固定，运输过程应避免接触高温热源；样品管应尽可能立即分析，否则应置于冰箱内冷藏保存，最长保存时间不得超过 72 h。

2.4 操作步骤

2.4.1 仪器条件

汽化室温度：250℃，恒温；柱箱温度：200℃，恒温；金膜反应器温度：700℃，恒温；载气流速：60 mL/min，根据色谱柱的阻力调节控制前压；金膜反应器补充气流速：600 mL/min；检测器：RA-2A 测汞仪，测量范围：0~5ng，0~20ng，0~200ng，流量：700 mL/min；色谱工作站：sepu3000，自动积分，保留时间定性，峰高定量。

2.4.2 标准曲线

2.4.2.1 标准吸附管的制备

各取 6 支吸附管，用氯化甲基汞甲苯标准溶液、氯化乙基汞苯标准溶液配置成高低两个标准系列。

2.4.2.2 标准吸附管的测定

待解吸仪升温至 700℃，将吸附管置加热炉内，关闭载气，解吸 30 s，打开载气，加热解吸进样，可在仪器上得一积分值，以积分值对汞含量(μg)绘制标准曲线。此时载气流速为 700 mL/min。

2.4.3 样品的测定

采样后,将吸附管放置解吸仪中,按上述标准曲线的步骤测定样品管中汞的含量。

2.5 结果计算及标准谱图

2.5.1 结果计算

试样中组分按式(1)校准:

$$X_i = E_i \times \frac{A_i}{A_e} \quad (1)$$

式中: X_i ——试样中组分i的含量;

E_i ——标准试样中组分i的含量;

A_i ——试样中组分i的峰面积, cm^2 ;

A_e ——标准试样中组分i的峰面积, cm^2 。

2.5.2 标准谱图

填充剂: 5%DEGS, 2%OV-17; 柱长内径: $3\text{m} \times 2\text{mm}$; 柱温: 180°C ; 检测器温: 220°C ; 载气流速: 60mL/min 。标准色谱见图2。

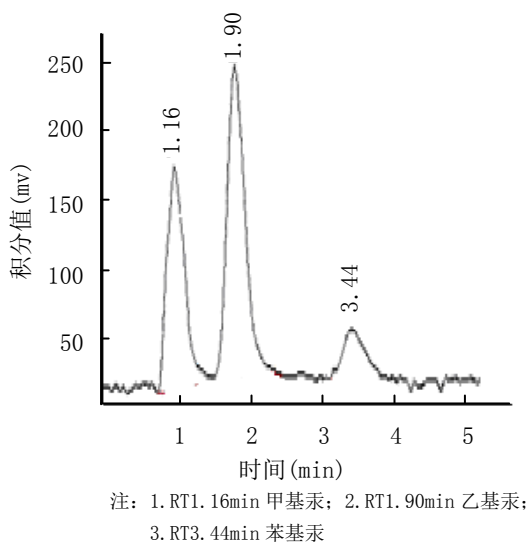


图2 标准色谱

2.5.3 定性分析

烷基汞的出峰顺序: ①甲基汞, ②乙基汞, ③苯基汞。烷基汞保留时间窗: 在72h内进三次标准样品, 三次保留时间的平均值及三倍的标准偏差($t \pm 3s$)。检验可能存在的干扰。采用双柱定性法, 即用两支不同极性的色谱柱分析, 可确定色谱峰中是否有干扰(OV-17作为证实柱)。

2.5.4 定量分析

色谱峰的测量以峰的起点和拐点的连线做为峰底, 从峰高最大值对时间轴作垂线, 对应的时间即为保留时间(RT)。从峰顶到峰底间的线段为峰高。色谱

工作站自动求出RT, 给出峰面积。使用式(2)计算出结果:

$$C = \frac{m \cdot h_1 \cdot V_1 \cdot K}{h_2 \cdot V_2 \cdot V_3} \quad (2)$$

式中: C ——样品中甲(乙)基汞浓度, $\mu\text{g/L}$;

m ——标准物重量, ng ;

h_1 ——样品峰高, mm ;

V_1 ——解吸体积, μL ;

K ——稀释倍数;

h_2 ——标准物峰高, mm ;

V_2 ——进样体积, μL ;

V_3 ——样品体积, mL 。

3 结果讨论

3.1 采样管的评价与优选

◆ 采样管的评价指标 衡量采样管的性能通常是考察其对目标物的吸附能力和解吸效率。

◆ 采样管的吸附效率 吸附效率实验, 配置 $0.50\text{ }\mu\text{g/20 mL}$ 、 $1.5\text{ }\mu\text{g/20 mL}$ 、 $0.25\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液各6份, 并测定每种浓度的含量, 计算碘化活性炭管吸附效率为 $91.0\% \sim 97.1\%$, 酸饰活性炭管吸附效率为 $89.8\% \sim 94.3\%$, Tenax TA 采样管吸附效率为 $90.5\% \sim 93.7\%$ 。结果见表1。

表1 采样管吸附效率模拟实验结果 %

化合物	碘化活性炭管	酸饰活性炭管	Tenax TA 采样管
甲基汞	93.6~96.2	89.8~93.4	90.5~93.1
乙基汞	96.3~97.1	90.1~94.3	92.6~93.7
苯基汞	91.0~94.7	89.9~93.8	—

◆ 采样管的解吸效率 按照对上述配置的采样管进行解吸效果实验, 结果见表2。

表2 采样管解吸效率模拟实验结果 %

化合物	碘化活性炭管	酸饰活性炭管	Tenax TA 采样管
甲基汞	90.4~97.2	76.8~85.4	93.0~96.1
乙基汞	96.3~97.1	90.1~94.3	92.6~93.7
苯基汞	91.0~94.7	89.9~93.8	89.7~93.8

◆ 选择结果 从三种采样管的吸附效率和解吸效率实验结果可以看出, 碘化活性炭管对甲基汞、乙基汞和苯基汞的吸附效率均比较理想, 解吸效率也能满足分析要求。因此, 将碘化活性炭管作为现场采样的首选吸附采样管。

3.2 解吸条件选择

◆ 解吸温度实验 分别取三种不同浓度的甲基汞，在不同的温度下解吸，计算解吸效率，见表 3。

表 3 解吸温度与解吸效率的关系 %

甲基汞 浓度	100(℃)	170(℃)	220(℃)	260(℃)	350(℃)
5ng/m ³	82	95	97	97	98
20ng/m ³	81	92	96	97	98
50ng/m ³	78	90	94	96	97

◆ 解吸速率、解吸时间实验 取浓度为 20 ng/m³的甲基汞，在不同速率的载气下解吸，计算解吸效率；载气流速为 35mL/min, 上述样品在不同的解吸时间下解吸，计算解吸效率，见表 4。

表 4 解吸时间与解吸效率的关系 %

解吸时间 (min)	解吸 效率	解吸时间 (min)	解吸 效率
0.5	80	1.7	97
1.0	91	2.0	98
1.5	97	2.5	99

◆ 最佳解吸条件 从两个实验结果可以看出，最佳解吸的条件为：解吸温度 350℃，最佳解吸速率 30 mL/min~40 mL/min，最少解吸时间不少于 2 min。

3.3 标准曲线绘制

◆ 甲基汞浓度系列标准回归曲线

$$Y = 278.4X - 6.95, r = 0.9995$$

◆ 乙基汞浓度系列标准回归曲线

$$Y = 104.82X - 0.054, r = 0.9991$$

3.4 精密度和准确度

分析测定同一样品，分析统计结果见表 5。从表 5 可看出，加标回收率：甲基汞为 87.5%~92.2%；乙基汞为 86.5%~92.0%。

3.5 现场应用

应用该分析系统和方法对中国石油苏里格气田天然气中汞的化合物进行了识别和定量分析，结果见表 6。表 6 分析数据说明苏里格气田天然气中汞的化合物主要以甲基汞的形态存在，不同井场的样品中甲基汞绝对含量存在一定的差异；从数据分析还可以得出，甲基汞的含量与总汞的含量存在较好的相关性，

表 5 精密度和准确度

烷基汞	加标量 (μg)	精密度 (n=6)		准确度
		标准偏差 (μg)	相对标准偏 差 (%)	样品加标回收 率 (%)
甲基汞	0.400	2.7×10^{-2}	7.6	92.2
	0.005	5.1×10^{-4}	12.1	87.5
乙基汞	0.400	2.3×10^{-2}	6.1	86.5
	0.005	5.6×10^{-4}	13.9	92.0

表 6 样品测试结果

样品编号	甲基汞 (ng)	总汞 (ng)
质控样	59.8	实际值 59.6
A18	405.8	611.6
A19	577.7	789.2
A20	311.3	391.3
A21	214.1	295.7

现场应用效果说明所研制的天然气中汞及其化合物的检测系统和基于该系统研究的检测方法能够满足实际样品分析的要求。

4 结 论

天然气中汞及其化合物的检测系统实现了从样品处理、进样分析以及数据处理的自动化，解决了天然气中汞及其化合物的定性和定量分析问题，为进一步开展天然气中汞及化合物的调查研究，提供了一种科学的测试方法。实验研究证明，依据天然气中汞及其化合物的检测系统而建立的定性方法，能够实现天然气中汞的化合物的有效分离和鉴定。吸附管的解吸效率达 90%以上，甲基汞、乙基汞的分析方法标准曲线线性良好，甲基汞加标回收率为 87.5%~92.2%；乙基汞加标回收率为 86.5%~92.0%，能够满足定量分析的要求。

参 考 文 献

[1] 煤中汞的测定方法 GB/T 16659—1996
[2] 工作场所空气中汞及其化合物的测定方法 GBZ/T 160.1—2004
[3] 车间空气中汞的冷原子吸收光谱测定方法 GB/T 16012—1995
[4] 油气化探试样测定方法第 7 部分：热释汞测定 SY/T 6009.7—2003

(收稿日期 2008-05-30)
(编辑 李 娟)