



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3912.3—2014

进口凝析油中汞含量的测定 直接进样法

Determination of mercury content in imported condensate—
Direct injection method

2014-04-09 发布

2014-11-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

SN/T 3912 共分为 3 部分:

- 第 1 部分:进口凝析油质量评价标准;
- 第 2 部分:进口凝析油中烷烃,烯烃,环烷烃和芳烃(PONA)的测定 气相色谱法;
- 第 3 部分:进口凝析油中汞含量的测定 直接进样法。

本部分为 SN/T 3912 的第 3 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分起草单位:中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本部分主要起草人:吴序锋、舒保、张海峰、解伟欣、郑建国、杨波。

进口凝析油中汞含量的测定 直接进样法

1 范围

SN/T 3912 的本部分规定了冷原子吸收光谱法测定进口凝析油中汞含量的方法。

本部分适用于凝析油中含量为 0.1 ng/mL~50 µg/mL 的汞的测定。

2 规范性引用文件

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

GB/T 1884 石油和液体石油产品密度测定法(密度计法)(GB/T 1884—2000,eqv ISO 3675:1998)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,mod ISO 3696:1987)

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法(U形振动管法)(SH/T 0604—2000,eqv ISO 12185:1996)

3 方法概要

试样在分解炉中加热分解,产生的气体随载气进入催化炉中进一步催化分解,分解产物的卤素、硫氧化物及氮氧化物被吸附剂吸附;汞蒸气进入汞齐化器以金汞齐的形式被捕集;然后迅速加热汞齐化器释放出汞蒸气进入原子吸收光度计检测,测定 253.7 nm 处的吸光度(峰高或峰面积),采用工作曲线法进行定量。

4 试剂

除非另有说明,所有试剂均为分析纯。水为 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1 氯化汞[二氯化汞(Ⅱ)]:纯度 99.999%。

4.2 添加剂:三氧化二铝或硅藻土,添加剂应不含汞。

4.3 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

4.4 硝酸($\rho=1.42$ g/mL):痕量金属级,推荐使用优级纯或更高纯度。

4.5 丙酮($\rho=0.80$ g/mL)。

4.6 氧气:纯度>99.9%且不含汞。

4.7 硝酸(5%):硝酸(4.4)经水稀释得到。

4.8 硝酸(1:1):由硝酸(4.3)与水按体积比 1:1 混合配制。

4.9 汞标准储备液(100 mg/L):准确称取 0.067 7 g 氯化汞(4.1),用 5%硝酸(4.7)溶解,并定量转移至

500 mL 容量瓶中,用 5% 硝酸(4.7)定容,摇匀备用。也可使用有证标准溶液。

4.10 汞标准工作溶液:用 5% HNO_3 (4.7)作为稀释剂,以汞标准储备液(4.9)为母液,按照逐级稀释的方法,分别配制浓度为 10 mg/L、1 mg/L、0.2 mg/L、0.05 mg/L、0.01 mg/L、0.001 mg/L 的汞标准溶液。汞标准溶液稳定性较差,应当天配制当天使用。

5 仪器和设备

5.1 直接进样汞分析仪:依据热分解原子化-汞齐化-原子吸收检测原理的全自动或半自动直接进样汞分析仪,主要包含热分解炉、催化炉、汞齐化器、低压汞灯及原子吸收检测器、温控单元等部件,对汞的绝对检测下限需能达到 0.01 ng。

5.2 马弗炉:温度可控制在 $700\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.3 分析天平:感量为 0.1 mg。

5.4 微量注射器:20 μL , 50 μL , 100 μL 。

5.5 坩埚:陶瓷或石英,50 mL。

5.6 样品舟:石英或镍质 0.5 mL~1.5 mL。

5.7 常用玻璃器皿:玻璃器皿应用 1:1 硝酸(4.8)彻底清洗干净,然后用水冲洗,再用丙酮(4.5)冲洗,最后用氮气或无油干净空气吹干。

6 试样

试样测定前应充分混合均匀。

7 分析步骤

7.1 仪器准备

根据所用仪器的说明书设置最佳工作条件。设置仪器参数时,有关元件参数设置可参考附录 A。

7.2 添加剂与样品舟的热处理

每次分析前都需将添加剂及样品舟进行热处理。将约 30 g 添加剂放进坩埚(5.5)中,并将坩埚及样品舟在马弗炉中 $700\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 2 h 以上。热处理后的样品舟和添加剂放在干燥器中,避免空气中的汞污染。

7.3 校准曲线的建立

根据试样中的汞的大致浓度结合试样进样量估算进样中所含汞的绝对量,依据表 1 选择合适的测量范围建立校准曲线。选定校准曲线范围后,使用相应的标准溶液,将相应加样量的标准溶液注入到含添加剂的样品舟(5.6)中进行测定,不添加汞标准溶液的空样品舟测定结果为测定空白。以测定的峰信号值为纵坐标,对应汞含量为横坐标,绘制校准曲线。

示例:如果已知 20 μL 试样中汞含量约为 0.1 ng(即试样中汞浓度约为 5 ng/mL)时,选用低含量范围校准。依据表 1 选取低含量范围校准所使用的标准溶液为 0.001 mg/L 和 0.01 mg/L 的汞标准溶液,用微量注射器分别取 0.001 mg/L

的汞标准溶液 20 μL、50 μL、100 μL 以及 0.01 mg/L 的汞标准溶液 20 μL、50 μL、100 μL 加入到含添加剂的样品舟内进行测定,并以空样品舟测定做为空白,建立校准曲线。

表 1 不同含量范围校准曲线选用的汞标准溶液及加样量

低含量(0.01 ng~1 ng)		中等含量(1 ng~20 ng)		高含量(20 ng~1 000 ng)	
标准溶液 (mg/L)	加样量	标准溶液 (mg/L)	加样量	标准溶液 (mg/L)	加样量
0.001	20 μL(0.02 ng Hg)	0.05	20 μL(1.0 ng Hg) 100 μL(5.0 ng Hg)	1	20 μL(20 ng Hg) 100 μL(100 ng Hg)
	50 μL(0.05 ng Hg)				
	100 μL(0.10 ng Hg)				
0.01	20 μL(0.20 ng Hg)	0.2	50 μL(10.0 ng Hg) 100 μL(20.0 ng Hg)	10	20 μL(200 ng Hg) 100 μL(1 000 ng Hg)
	50 μL(0.50 ng Hg)				
	100 μL(1.00 ng Hg)				

7.4 试样测定

从干燥器中取出一个冷却的样品舟,向其中加入经高温热处理过的添加剂至样品舟的 2/3 处,用注射器将 20 μL~100 μL 试样注入样品舟的添加剂内,按仪器操作说明进行分析测定。分析结束后,取出样品舟,将其放进干燥器中。使用另一个装入添加剂的样品舟,开始下一个测定。

- 注 1: 凝析油试样加热分解时容易闪爆,如有发生可适当减少进样量避免闪爆现象。
- 注 2: 向装有添加剂的样品舟中注入试样时,应将注射器针头插入到添加剂内部再将试样注入,保证添加剂将试样完全覆盖。
- 注 3: 分析结束后,使用的样品舟应放到干燥器中冷却。样品舟与添加剂都可重新利用。

8 结果计算

8.1 按式(1)计算试样中汞含量,以质量/体积分数 X 表示:

$$X = \frac{C \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X —— 试样中汞含量,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V —— 试样的体积,单位为微升(μL);

C —— 从工作曲线上查得的汞含量,单位为纳克(ng)。

8.2 也可按式(2)计算试样中汞含量,以质量/质量分数 Y 表示:

$$Y = \frac{C \times 1\,000}{V \times \rho_{20}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

Y —— 试样中汞含量,单位为纳克每克(ng/g);

V —— 试样的体积,单位为微升(μL);

ρ_{20} —— 通过 GB/T 1884 或 SH/T 0604 测得的试样 20 °C 密度,单位为克每毫升(g/mL);

C —— 从工作曲线上查得的汞含量,单位为纳克(ng)。

8.3 每个试样平行测定两次,以两次测定结果的算术平均值作为最终结果,保留 3 位有效数字。

SN/T 3912.3—2014

9 精密度

由八个实验室对 2 个水平的试样进行方法精密度试验,结果见表 2。

表 2 方法精密度 单位为纳克每毫升

汞浓度	重现性限 r	再现性限 R
0.8	0.14	0.22
7.5	0.6	1.4

附 录 A
(资料性附录)
仪器参数设置

测定凝析油试样时,直接进样汞分析仪参数设置可参考表 A.1。

表 A.1 测定凝析油时直接进样测汞仪仪器参数参考设置

项 目	参 数	项 目	参 数
进样量	20 μ L~100 μ L	载气压力	0.4 MPa
干燥炉温度	200 $^{\circ}$ C	干燥炉时间	60 s
分解炉温度	750 $^{\circ}$ C	分解炉时间	90 s
催化炉温度	750 $^{\circ}$ C	汞齐化器预加热温度	170 $^{\circ}$ C
汞齐化器解析温度	900 $^{\circ}$ C	汞齐化时间	12 s