

DIN EN ISO 6978-2



ICS 75.060

**Erdgas –
Bestimmung von Quecksilber –
Teil 2: Probenahme von Quecksilber durch Amalgamierung an einer
Gold/Platin-Legierung (ISO 6978-2:2003);
Deutsche Fassung EN ISO 6978-2:2005**

Natural gas –
Determination of mercury –
Part 2: Sampling of mercury by amalgamation on gold/platinum alloy (ISO 6978-2:2003);
German version EN ISO 6978-2:2005

Gaz naturel –
Détermination de la teneur en mercure –
Partie 2: Échantillonnage du mercure par amalgamation sur alliage or/platine
(ISO 6978-2:2003);
Version allemande EN ISO 6978-2:2005

Gesamtumfang 25 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN
Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP
Normenausschuss Bergbau (FABERG) im DIN
Normenausschuss Gastechnik (NAGas) im DIN

Nationales Vorwort

Diese Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 6978-2:2003, die im Technischen Komitee ISO/TC 193/SC 1 „Analyse von Erdgas“ (Sekretariat: NEN; Niederlande) ausgearbeitet wurde. Das zuständige nationale Gremium ist der Arbeitsausschuss NMP 573 „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 6570	siehe DIN EN ISO 6570
ISO 6978-1	siehe DIN EN ISO 6978-1
ISO 10715	siehe DIN EN ISO 10715
ISO 14111	siehe DIN EN ISO 14111
ISO 14532	siehe DIN EN ISO 14532

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6570, *Erdgas — Bestimmung des potentiellen Gehaltes an flüssigem Kohlenwasserstoff — Gravimetrische Verfahren*

DIN EN ISO 6978-1, *Erdgas — Bestimmung von Quecksilber — Teil 1: Probenahme von Quecksilber durch Chemisorption an Iod*

DIN EN ISO 10715, *Erdgas — Probenahmerichtlinien*

DIN EN ISO 14111, *Erdgas — Leitlinien für die Rückführbarkeit in der Analytik*

DIN EN ISO 14532, *Erdgas — Begriffe* DIN EN ISO 14532, *Erdgas — Begriffe**)

*) In Vorbereitung.

Deutsche Fassung

Erdgas —
Bestimmung von Quecksilber —
Teil 2: Probenahme von Quecksilber durch Amalgamierung an
einer Gold/Platin-Legierung
(ISO 6978-2:2003)

Natural gas — Determination of mercury —
Part 2: Sampling of mercury by amalgamation on
gold/platinum alloy
(ISO 6978-2:2003)

Gaz naturel — Détermination de la teneur en mercure —
Partie 2: Échantillonnage du mercure par amalgamation sur
alliage or/platine
(ISO 6978-2:2003)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 17. April 2005 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Vorwort

Der Text von ISO 6978-2:2003 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193 „Erdgas“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als EN ISO 6978-2:2005 durch CMC übernommen.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis November 2005, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis November 2005 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 6978-2:2003 wurde vom CEN als EN ISO 6978-2:2005 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	5
5 Geräte	6
6 Reagenzien und Materialien	11
7 Vorbereitung der Probenahme- und Analysenröhrchen	13
7.1 Füllen	13
7.2 Reinigung	13
7.3 Effektivitätstest.....	13
8 Probenahme	14
8.1 Allgemeines	14
8.2 Bedingungen für eine repräsentative Probenahme	14
8.3 Probenahme bei Atmosphärendruck (siehe Bild 1)	14
8.4 Probenahme unter Hochdruck (siehe Bild 4).....	16
8.5 Entfernung von Kondensat bei verworfenen Probenahme-Röhrchen	17
9 Quecksilberbestimmung.....	17
9.1 Einbringen des Quecksilbers in das Analysenröhrchen (doppelte Amalgamierung).....	17
9.2 Einbringen des Quecksilbers in das AAS- oder AFS-System	17
9.3 Kalibration	18
9.4 Prüfen des Blindwerts.....	18
10 Berechnung.....	18
11 Präzision.....	22
12 Prüfbericht	22
Literaturhinweise.....	23

Einleitung

Erdgas kann erhebliche Konzentrationen an Quecksilber, üblicherweise in elementarer Form vorliegend, enthalten. Gase mit hohen Quecksilberkonzentrationen müssen gereinigt werden, um die Kondensation von Quecksilber während Verarbeitung und Transport zu vermeiden. Genauso müssen auch die in den Gasverkaufsverträgen festgelegten Anforderungen eingehalten werden. Niedrige Quecksilberkonzentrationen sind festgelegt, wenn Erdgas verflüssigt wird. Dies geschieht zur Vermeidung von ernststen Korrosionsproblemen, so zum Beispiel in den Aluminiumwärmetauschern der Verflüssigungsanlagen.

Aufgrund der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von aromatischen Kohlenwasserstoffen, die fast in jedem Erdgas vorliegen, wird die Bestimmung von Quecksilber mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) gestört, sodass Quecksilber nicht direkt in Erdgas bestimmt werden kann. Deshalb muss Quecksilber vor der analytischen Bestimmung gesammelt und von den aromatischen Kohlenwasserstoffen getrennt werden.

Der Grund für die Bestimmung der Quecksilberkonzentration kann in

- der Kontrolle der Gasqualität,
- der Überwachung der Arbeitsweise von Gasbehandlungsanlagen zur Quecksilberentfernung

liegen.

Es wurden bereits einige Verfahren zum Sammeln oder Anreichern von Quecksilber aus Erdgas entwickelt. Die Anreicherung von Quecksilber aus trockenem Erdgas stellt üblicherweise kein spezielles Problem dar. Wie auch immer, man sollte Vorsicht walten lassen, wenn die Probenahme von Quecksilber unter Beinahe-Kondensationsbedingungen stattfindet (siehe ISO 6570).

Die beiden Teile der ISO 6978 beschreiben die Prinzipien der Probenahme und legen die allgemeinen Anforderungen für die Probenahme von Quecksilber, sowie der Bestimmung des Gesamtquecksilbergehaltes in Erdgas mit der für die Einspeisung in das Leitungsnetz erforderlichen Qualität, fest. Dieser Teil der ISO 6978 beschreibt ein Verfahren der Quecksilberprobenahme durch Amalgamierung an einem Draht aus einer Gold/Platin-Legierung, wohingegen Teil 1 ein Verfahren der Quecksilberprobenahme mittels Chemisorption an mit Iod imprägniertem Silicagel beschreibt.

WARNUNG — Die Anwendung dieses Teils der ISO 6978 kann den Einsatz gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Dieser Teil der ISO 6978 gibt nicht vor, alle mit seiner Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Der Anwender dieses Teils der ISO 6978 ist dafür verantwortlich, vorher angemessene Maßnahmen zu ergreifen und die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu ermitteln.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 6978 legt ein Verfahren fest zur Bestimmung des Gesamtquecksilbergehalts in Erdgas mit der für die Einspeisung in das Leitungsnetz erforderlichen Qualität unter Verwendung eines Probenahmeverfahrens mittels Amalgamierung an einem Draht aus einer Gold/Platin (Au/Pt)-Legierung. Dieses Verfahren ist auf die Probenahme von Roh-Erdgas anwendbar, solange keine Kondensation vorliegt. Unter Atmosphärendruck ist das Verfahren für die Bestimmung von Quecksilber in Erdgasproben im Bereich von $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ geeignet. Bei höheren Drücken (bis 8 MPa) ist dieses Probenahmeverfahren zur Bestimmung von Quecksilberkonzentrationen im Bereich von $0,001 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ geeignet. Das gesammelte Quecksilber wird mittels Messung der Absorbanz oder Fluoreszenz des Quecksilberdampfes bei 253,7 nm bestimmt.

ANMERKUNG Die ISO 6978-1 enthält ein Probenahmeverfahren mittels Chemisorption an mit Iod imprägniertem Silicagel, die zur Bestimmung von Quecksilberkonzentrationen in Erdgas im Arbeitsbereich von $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $5\,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei Drücken bis zu 40 MPa geeignet ist.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 10715, *Natural gas — Sampling guidelines*

ISO 14532, *Natural gas — Vocabulary*

Leitfaden zur Angabe der Messunsicherheit (GUM), BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 14532.

4 Kurzbeschreibung

Die Probenahme wird bei einer Temperatur durchgeführt, die mindestens 10 °C über dem Taupunkt des zu beprobenden Gases liegt. Das Gas fließt durch zwei hintereinander geschaltete Probenahme-Röhrchen aus Quarzglas, die einen feinen Draht aus einer Gold/Platin-Legierung enthalten. Das Quecksilber wird durch Amalgamierung auf der Gold/Platin-Legierung angereichert. Später wird jedes Probenahme-Röhrchen einzeln auf 700 °C aufgeheizt, um das Quecksilber aus dem Amalgam zu desorbieren. Das freigesetzte Quecksilber wird im Luftstrom in ein mit einem Draht aus einer Gold/Platin-Legierung gefülltes Analysen-Röhrchen (Doppelte Amalgamierung) überführt. Dieses zweite Quarzglas-Röhrchen wird sodann auf 800 °C aufgeheizt und das Quecksilber ins AAS oder AFS überführt, um bei 253,7 nm analysiert zu werden.

Dieses Probenahmeverfahren ist für die Bestimmung einer Quecksilberkonzentration zwischen $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Erdgas unter Atmosphärendruck und $0,001 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ unter Hochdruck geeignet. Um die Diffusion von Quecksilber von der Oberfläche in den Draht aus Gold/Platin-Legierung zu vermeiden, welche die Wiederfindungsrate des Quecksilbers unter den beschriebenen Bedingungen mindern würde, ist es notwendig, die Menge des angereicherten Quecksilbers innerhalb einer Woche nach der Probenahme zu bestimmen.

Andere Sorbentien wie mit Gold imprägniertes Silica mit einer hohen spezifischen Oberfläche können anstelle des feinen Drahtes aus der Gold/Platin-Legierung verwendet werden, falls sie eine vergleichbare Verfahrensperformance in der Erdgasmatrix aufweisen.

Falls nicht anders angegeben wird das Gasvolumen in Kubikmetern (m^3) bei 273,15 K und 1 013,25 hPa angegeben.

ANMERKUNG Die Vergleichbarkeit der beiden Probenahmetechniken wurde durch Ringversuche in verschiedenen Laboratorien bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen bewiesen.

5 Geräte

Die die Messung beeinflussenden Parameter müssen auf nationale oder internationale Standards rückführbar sein. Die Unsicherheit der Volumenmessung (Volumen, Temperatur, sowie der Gasdruck und der Druck der Umgebungsluft) hat einen direkten Einfluss auf die im Gas ermittelte Quecksilberkonzentration. Deshalb muss eine geeignete und mittels einer allgemein akzeptierten Referenz kalibrierte Messausrüstung verwendet werden, um die Unsicherheit der Volumenmessung auf einen Prozentsatz unterhalb 1 % zu minimieren.

5.1 Probenahmegeräte (siehe Bild 1).

5.1.1 Geräte für die Probenahme bei Atmosphärendruck, üblicherweise bestehend aus:

5.1.1.1 Beheizbares Bypass-Ventil.

5.1.1.2 Beheizbares Nadelventil.

5.1.1.3 Drei-Wegeventil, für den zweiten Bypass.

5.1.1.4 Aluminiumblock, bis $\leq 100^\circ\text{C}$ beheizbar (siehe Bild 2) und in zwei Hälften teilbar, mit einer zentralen Bohrung, die mit einer Silikongummischicht (etwa 2 mm) überzogen ist, um die mit dem Draht aus der Gold/Platin-Legierung (siehe Bild 3) gefüllten Probenahme-Röhrchen aus Quarzglas während der Probenahme bei erhöhter Temperatur (falls nötig) zu halten. Weiter ist der Block mit einem Temperaturmessgerät ausgerüstet (in Bild 1 nicht sichtbar).

5.1.1.5 Durchflussmessgeräte (drei):

- Eins für Durchflussraten $\leq 50 \text{ l/min}$;
- Zwei für Durchflussraten $\leq 5 \text{ l/min}$.

5.1.1.6 Gaszähler, geeignet um Flussraten von $\leq 5 \text{ l/min}$ anzuzeigen, sowie die Einstellung des Nebenstromes zu ermöglichen und mit dem Folgendem ausgestattet:

- a) **Druckmessgerät**;
- b) **Temperaturmessgerät**, um Temperaturen zwischen 0°C bis 40°C zu messen.