

A CSAPVÍZTŐL A GLIKOLIG, A KÖRNYEZETI LEVEGŐTŐL A FÖLDGÁZIG; BENZOL ÉS TOLUOL KONCENTRÁCIÓ MEGHATÁROZÁS SZÉLES DINAMIKUS TARTOMÁNYBAN

Hanyecz Veronika¹, Mohácsi Árpád², Utry Noémi¹, Puskás Sándor³, Vágó Árpád³, Szabó Gábor¹

¹ Szegedi Tudományegyetem, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 9.

² Magyar Tudományos Akadémia Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoport, 6720 Szeged Dóm tér 9.

³ MOL Magyar Olaj- és Gázipari Nyrt., 6701 Szeged Pf. 37.

ABSZTRAKT

Az előadásban egy olyan, fotoakusztikus detektáláson és kromatográfias elválasztáson alapuló mérési mód kerül bemutatásra, amellyel folyadék és gázmintákban széles dinamikus tartományban lehet benzol és toluol koncentrációt meghatározni. A mérési módszert kipróbáltuk környezeti levegő, valamint vízmintákban. A laboratóriumi asztalon összeállított mérési elrendezésből egy komplett, automatikusan működő, terepen is használható mérőműszert fejlesztettünk. A műszert egy speciális földgázipari alkalmazáshoz optimalizáltuk; a földgázszáritásban használt glikolban valamint a földgázban való mérésekre. Terepen is kipróbáltuk, a MOL egyik telephelyén.

ABSTRACT

We present here a measuring method which is combination of chromatography and photoacoustic spectroscopy. It can detect benzene and toluene concentration in gas and liquid samples over a wide dynamic range. The method was proved in ambient air and water samples. An automatic, field usable instrument was developed based on laboratory experiments. The instrument was optimized to a special application in gas industry. It can be applied to measure in natural gas and glycol used for dehydration of natural gas. Field measurements were carried out at a gas plant of MOL.

BEVEZETÉS

A benzol és a toluol az aromás szénhidrogének közé tartoznak. A környezetben leginkább szennyezőként fordulnak elő, főként antropogén forrásokból származnak. A benzol a különösen veszélyes, a toluol a mérsékelten veszélyes kategóriába sorolható egészségügyi szempontból. Akut mérgezés esetén mindkettő idegrendszer károsító hatású. A benzol emellett karcinogén is, ezért bármilyen kis mennyiségben is van jelen a környezetben, egészségügyi kockázatot jelent. Így tehát mennyiségük ismerete a környezeti levegőben vagy az ivóvízben fontos lehet. Benzolra határértékeket is állapítottak meg: ivóvízre 1 µg/l (201/2001 Kormányrendelet), míg a levegőre vonatkozó imissziós határértéke 5 µg/m³ (Európai Parlament és Tanács 2008/50/EK irányelve). A szabvány módszer a koncentrációk meghatározására a gázkromatográfia. A mérési eredmény egy hosszabb időperiódust jellemez,

mivel a mintavételezés több órán át tart. Célszerű lenne egy olyan módszert találni, amellyel jobb időfelbontás érhető el.

A földgáz és kőolajipar potenciális benzol és toluol emissziós források. Tipikus példa a földgázzsárító telephelyek. A szárítás egyik lépése a glikolos érintkeztetés, amikor a nyers földgázból a vele érintkező (mono-, di- vagy trietilén) glikol kivonja a vizet. A glikolt ezután forralással regenerálják. A regenerálóból a víz gőz formájában távozik a páracsővön keresztül. A páracső végén az addig kondenzálódott vizet összegyűjtik, a maradék pedig a légkörbe távozik. A glikol azonban nem csak a vizet, hanem a szintén a nyers földgázban jelen lévő benzolt és toluolt is összegyűjti, és a forralás során nagy részük a légkörbe kerül, ami a telephelyen nagy imissziós értékeket okoz. A glikolregeneráló emissziója megadható, ha ismerjük a nyers és szárított gáz, valamint a híg (vizes) és tömény glikol benzol és toluol tartalmát, valamint az érintkeztetőn átáramló gáz mennyiségét. A cél tehát egy olyan műszer fejlesztése, amellyel gázban és glikolban is lehet benzol és toluol koncentrációt meghatározni automatikusan, terepi körülmények között. Itt is fontos, hogy ne egy hosszabb időintervallumra jellemző értéket kapjunk, hanem folyamatos, vagy legalábbis kvázi-folyamatos legyen az adatszolgáltatás.

A MÉRÉSI MÓDSZER

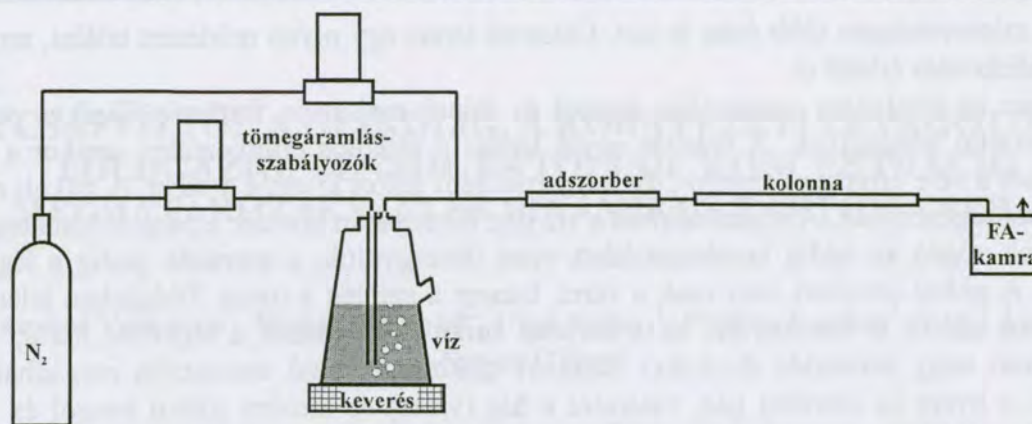
A mérési módszer alapja a fotoakusztikus detektálás, amit adszorpciós mintavételezéssel és oszlopos elválasztással kombináltunk. A fotoakusztikus (FA) spektroszkópia alapjelensége az, hogy ha egy mintát akusztikus frekvencián modulált fényel megvilágítunk és a minta a fény egy részét elnyeli, akkor a minta a fény modulációs frekvenciájának megfelelő frekvenciájú hangot sugároz ki. Nagy előnye más spektroszkópiai módszerekkel szemben, hogy az elnyelt fény mennyiségét direkt módon méri és emiatt dinamikus tartománya jóval nagyobb, mint a többi módszeré.

A FA rendszerek felépítése nagyon egyszerű. Szükséges hozzá egy mérőkamra, ami a megfelelő akusztikus szűrést elvégzi belső kialakításának köszönhetően. Kell egy fényforrás, ami jelen esetben egy 1669 nm központi hullámhosszú diódalézer. A keletkező hangot egy elektrét mikrofon detektálja. A lézervezérlést, jelfeldolgozást pedig egy Videotonnal közös fejlesztésű elektronikai egység végzi.

A benzolnak és a toluolnak a közeli infravörös tartományban széles elnyelési sávja van, ezért a diódalézer keskeny hangolási tartományán (~2 nm) nem különböztethetők meg egymástól spektroszkópiailag. Szétválasztásukra egy kromatográfiás oszlopot alkalmaztunk. A pillanatszerű bejuttatást adszorberrel (Carbotrap) oldottuk meg, ami mintavételezést is végez. Az így összeállított mérési elrendezés gázfázisú mérésre alkalmas, ezért a folyadékmintákból kihajtással nyertük ki a mérendő komponenseket.

Ivóvíz

Az 1. ábrán a mérési elrendezés sematikus rajzát láthatjuk vízben való mérés esetén.



1. ábra: Mérési elrendezés vízben való mérés esetén.

Egy mérési ciklus két szakaszból állt. Az első szakaszban történt a kihajtás és az adszorpció. A másodikban az adszorbert felfűtöttük a köré tekert fűtőszál segítségével és a leadott molekulákat a nitrogén a kolonnán keresztül a fotoakusztikus kamrába juttatta. Eredményként egy kromatogramot kaptunk

Különböző benzol és toluol tartalmú oldatokat mértünk meg. A vízminta 0,5 l térfogatú volt, ezen áramoltattunk át 0,25 l/perc-cel 5 percen át nitrogént.

Környezeti levegő

A környezeti levegőben való mérés hasonlóan történt, mint a vízben. Az első szakaszban egy membránpumpával adott mennyiségű levegőt szívunk át az adszorberen, majd a kifűtési/jelfelvételi szakasz következett.

Ekkor a labor levegőjében oszlattunk el benzolt és toluolt, és abból mintavételeztünk 1 l/perc-cel 20 percen át.

Glikol és földgáz

A vízben és környezeti levegőben való mérések tapasztalatai alapján a laboratóriumi asztalon összeállított mérési elrendezésből egy automatikusan működő, terepen is használható műszert építettünk.

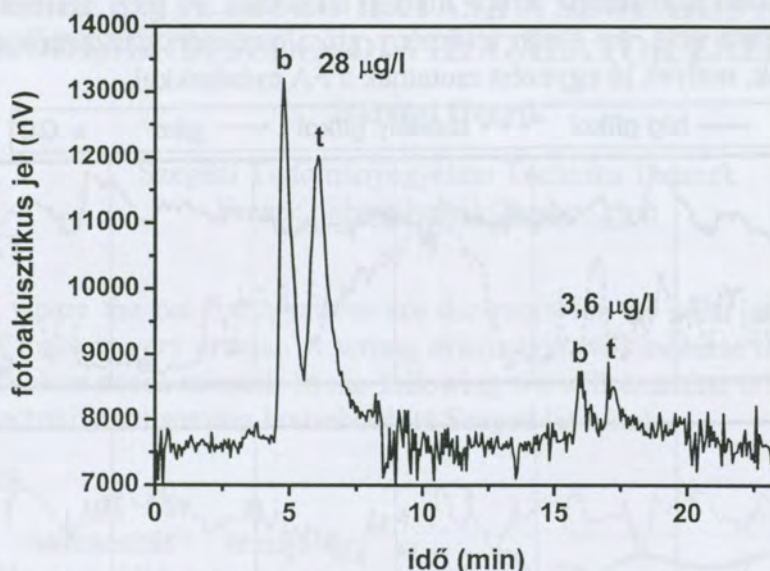
A műszer úgy optimalizáltuk, hogy a glikolregenerálók közegeiben (nyers, szárított földgáz; híg, tömény glikol) tudjon mérni, melyekben a benzol és toluol koncentráció nagyságrendekkel nagyobb koncentrációkban van jelen, mint környezeti levegőben vagy vízben. Éppen ezért a mintatérfogatot lecsökkentettük. Glikolból 1,5 ml-t, míg földgázból összesen 1 l-t mintavételeztünk. Az ehhez szükséges idő mindkét esetben néhány perc. A kromatogram felvétele kb. 6,5 percig tart 10 ml/perc nitrogén áramlás mellett. Vagyis a mérési idő mindkét esetben kb. 10 perc.

A műszert terepi körülmények között is kipróbáltuk a MOL egyik telephelyén.

EREDMÉNYEK

Víz

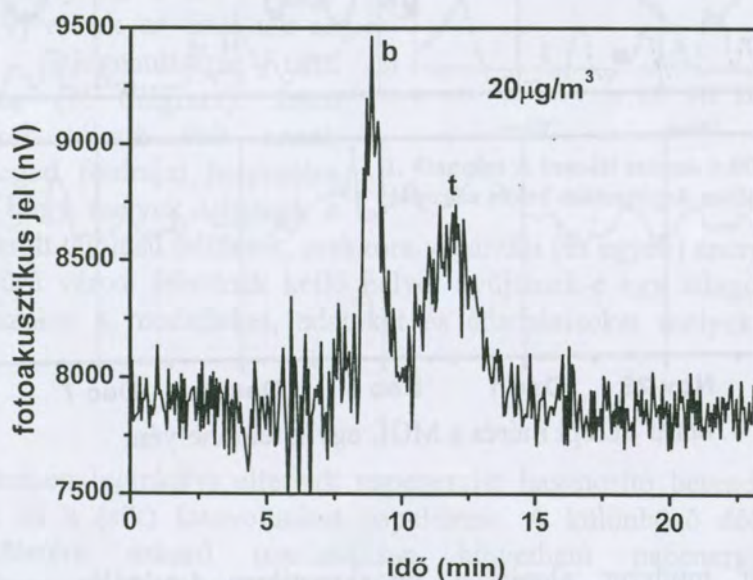
A 2. ábrán vízben mért kromatogramokat láthatunk. Ilyen mintavételi paraméterek mellett kb. 3 µg/l a legkisebb kimutatható koncentráció (LKK), ami még az egészségügyi határérték felett van. A mintavételi térfogat illetve idő növelésével LKK csökkenthető.



2. ábra: Vízben mért kromatogramok.

Környezeti levegő

A 3. ábrán egy levegőben mért kromatogramot láthatunk. Ugyanazt állapíthatjuk meg, mint víz esetén, azaz az egészségügyi határérték fölött van a kimutatási határ ilyen mintavételezés mellett. A mintavételi idő megnövelésével LKK csökkenthető.



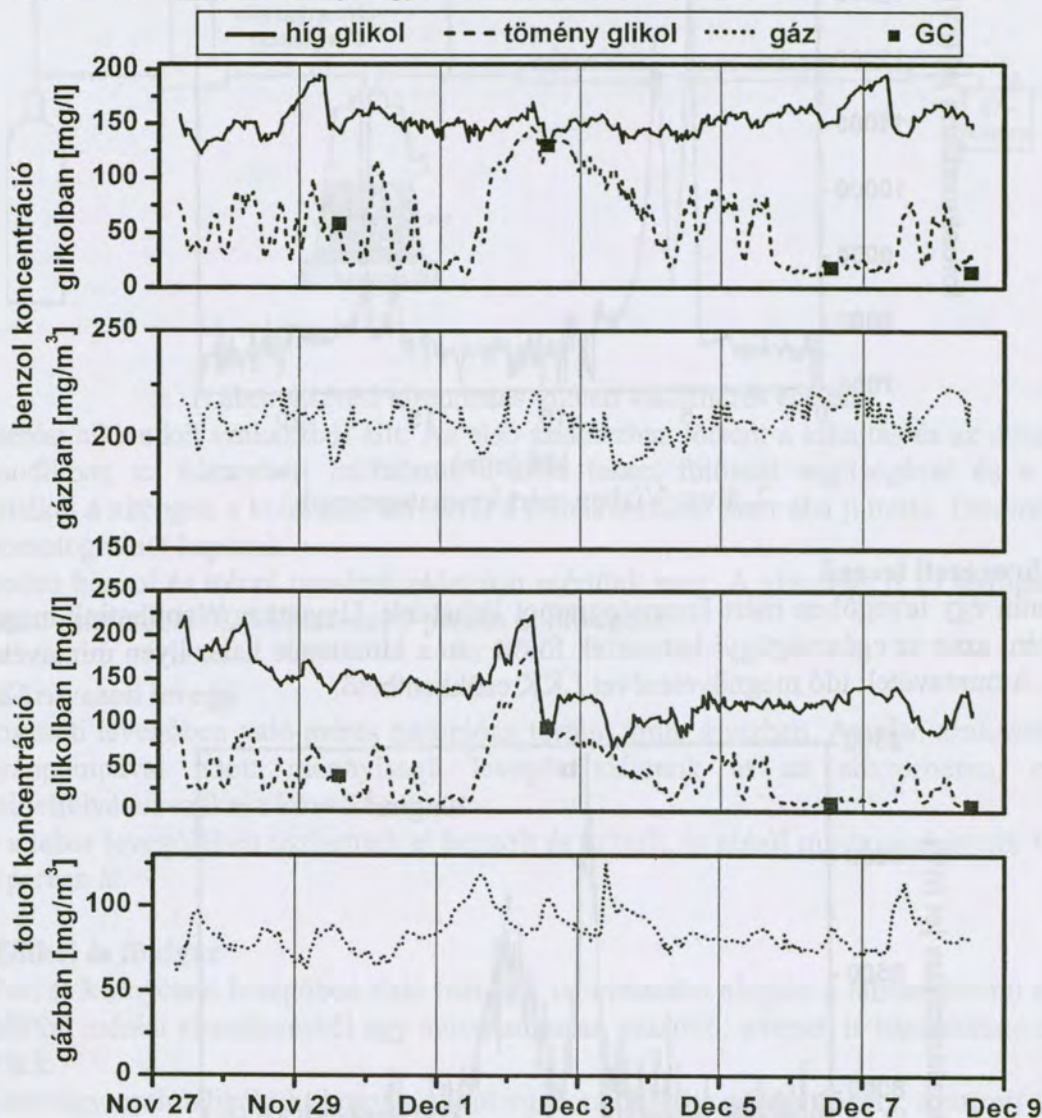
3. ábra: Levegőben mért kromatogram.

Glikol és földgáz

A földgázipar számára egy olyan műszert fejlesztettünk, amely automatikus, terepi mérésre alkalmas, és képes folyadék és gázminták analizésére is. A mintavételi egység megváltoztatása miatt a legkisebb kimutatható koncentrációk három nagyságrenddel megnöttek, viszont gázban akár 1-2 g/m³-es, folyadékban 500 mg/l-es koncentrációkat is meg tud mérni.

A műszer folyadék és gázminták mérésére alkalmas, de egyszerre csak egyet képes mérni. Ez azt jelenti, hogy terepi körülmények között, minden közegről kb. óránként tud mérési adatot szolgáltatni.

A 4. ábrán egy két hét hosszúságú terepi mérést láthatunk. A gáz, amiben mértünk, a glikolregeneráló fűtőgáza volt. Az ábrán a tömény glikolban mért gázkromatográfiás (GC) értékeket is feltüntették, melyek jó egyezést mutatnak a FA mérésekkel.



4. ábra: Terepi mérés a MOL egyik telephelyén.

ÖSSZEGZÉS

A bemutatott mérési módszer alapja a fotoakusztikus detektálás, amit megfelelő mintavételezéssel és egy kromatográfiás oszloppal ötvöztünk. A mintavételezéstől függően gázokban a $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tartománytól egészen a g/m^3 tartományig, folyadékokban néhány $\mu\text{g}/\text{l}$ -tól egészen $500 \text{ mg}/\text{l}$ -ig tudtunk méréseket megvalósítani. A műszerré építéssel azt is bizonyítottuk, hogy a módszer nem csak laborban, hanem terepen is alkalmas mérések elvégzésére.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatást a MOL (UX 8307.11.53/95.) és a TÁMOP (4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005) támogatta.