

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 537.632.5:535.34

Экспериментальная оценка влияния бензола и толуола на измерение концентрации паров ртути в анализаторе на основе поперечного эффекта Зеемана

В.В. Татур, А.А. Тихомиров✉*

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3*

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.;

после доработки 6.10.2022 г.;

принята к печати 10.01.2022 г.

Представлено описание экспериментальной установки и методики последовательной подачи в измерительную кювету анализатора ДОГ-07, использующего в качестве источника излучения ртутную капиллярную лампу, работающую на основе поперечного эффекта Зеемана, дозированных порций насыщенных паров ртути и примесных газов (бензола и толуола). Показано, что при добавлении паров бензола или толуола в концентрациях до 10 мг/м^3 в измерительную кювету ДОГ-07, где находятся пары ртути в концентрации более 30 нг/м^3 , погрешности в измеряемой концентрации ртути не наблюдается. При введении в измерительную кювету большей концентрации паров бензола измеряемая концентрация ртути увеличивается, а при введении большей концентрации паров толуола уменьшается, что приводит к дополнительным погрешностям измерений.

Ключевые слова: анализатор паров ртути, поперечный эффект Зеемана, бензол, толуол; mercury vapor analyzer, transverse Zeeman Effects, benzene, toluene.

Введение

Для определения в составе природного газа (ПГ) концентрации паров ртути, которая может достигать 4 мг/м^3 (в зависимости от месторождения), применяются методы атомно-абсорбционной спектроскопии [1], в том числе с использованием анализатора ртути РА-915М с приставкой РП-91НГ [2]. В этом анализаторе в качестве источника излучения используется ртутная капиллярная лампа (РКЛ), работающая на основе продольного эффекта Зеемана (ЭЗ) [3], для реализации методики дифференциального поглощения на двух длинах волн (σ^+ - и σ^- -компоненты излучения РКЛ). Однако наличие в составе ПГ примесных газов, таких как бензол, сероводород, диоксид серы и др., полосы поглощения которых попадают на линии излучения РКЛ ($\lambda_0 = 253,7 \text{ нм}$), приводит к изменению показаний концентрации Hg в составе ПГ [4]. Так, чтобы не исказить результаты измерения концентрации Hg в диапазоне $10 \div 100 \text{ нг/м}^3$, концентрация бензола в составе ПГ не должна превышать 5 мг/м^3 [4].

В [5] представлены результаты оценки влияния примесных газов (бензола и толуола) на работу анализаторов паров ртути на основе продольного и поперечного ЭЗ. Теоретически и экспериментально было показано, что в анализаторе на основе поперечного ЭЗ [6, 7], в котором используется триплет π -, σ^+ - и σ^- -компонент в источнике излучения,

влияние селективного поглощения бензолом и толуолом на результаты измерения на порядок меньше, чем в анализаторе на основе продольного ЭЗ [8–10], в котором используется излучение σ^+ - и σ^- -компонент.

Исходя из данных, приведенных в [11], в составе природного газа и попутного нефтяного газа содержание бензола в зависимости от месторождения может быть в диапазоне $5 \div 320 \text{ мг/м}^3$, а толуола — $3,5 \div 100 \text{ мг/м}^3$.

Целью настоящей работы является экспериментальная оценка влияния этих примесных газов на определение концентрации ртути в измерительной кювете анализатора ДОГ-07 [7] при последовательной подаче в нее дозированных порций паров ртути, а затем паров бензола или толуола в известной концентрации. Приводится описание экспериментальной установки, методики и результатов измерений. Бензол и толуол для проведения экспериментов выбраны из-за доступности и низкой стоимости. Кроме того, из всех примесных газов в составе ПГ бензол сильнее всего влияет на результаты измерений концентрации ртути в составе ПГ с помощью анализатора РА-915М [4] и ему подобных [12].

Экспериментальная установка и методика измерений

Для проведения исследований была собрана экспериментальная установка из анализатора ДОГ-07 и системы формирования газовой смеси. Схема установки показана на рис. 1.

* Валерий Владимирович Татур (tatur@imces.ru); Александр Алексеевич Тихомиров (tikhomirov@imces.ru).

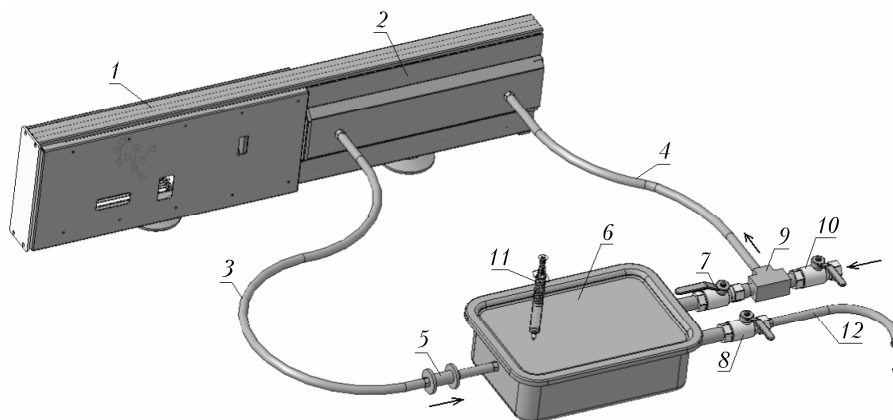


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — опто-электронная часть ДОГ-07; 2 — измерительная кювета ДОГ-07; 3, 4 — соединительные шланги; 5 — насос; 6 — контейнер; 7, 8, 10 — краны; 9 — тройник; 11 — шприц; 12 — шланг для утилизации измеряемых газов. Стрелки показывают направление газового потока при измерениях

В ДОГ-07 источником излучения является РКЛ, наполненная ртутью естественного изотопного состава на основе поперечного ЭЗ.

Емкость закрытой измерительной кюветы анализатора 2, через которую прокачивался газ, составляла 3 л. Контейнер 6 для формирования исследуемой газовой смеси вместе со шлангами 3 и 4 имел емкость ~ 7 л. Таким образом, был создан замкнутый измерительный контур общей емкостью $V_{\text{и.к}} \approx 10$ л. В контур вмонтирован насос 5 для прокачки газовой смеси через объем измерительной кюветы. На рис. 1 кран 7 открыт, краны 8, 10 закрыты. Во время эксперимента с помощью насоса 5 газовая смесь непрерывно прокачивалась по контуру: контейнер 6, кран 7, тройник 9, шланг 4, измерительная кювета ДОГ-07 2, шланг 3, насос 5, что обеспечивало равномерное распределение газовой смеси по объему измерительной кюветы.

Для утилизации из измерительного контура газовой смеси кран 7 закрывался, а краны 8 и 10 открывались и прокачивался воздух из лабораторного помещения по контуру: кран 10, тройник 9, шланг 4, измерительная кювета 2, шланг 3, насос 5, контейнер 6, кран 8, шланг 12.

Во время эксперимента в контейнер 6 с помощью шприца 11 последовательно вводились насыщенные пары ртути при заданной температуре, затем, через определенное время, — пары бензола или толуола. Насыщенные пары ртути создавались по рекомендациям, изложенным в [13. С. 565–566]. Концентрация паров ртути $N_{\text{нас}}$ в зависимости от температуры T окружающего воздуха приведена в таблице.

Зависимость массовой концентрации насыщенного пара Hg от температуры [13]

$T, ^\circ\text{C}$	17	18	19	20	21	22
$N_{\text{нас}}, \text{мг/м}^3$	10,5	11,3	12,3	13,4	14,5	15,8

Из герметично закрытой емкости объемом 200 мл, в которой находилась капля жидкой ртути и ее насыщенные пары, с помощью шприца набирался определенный объем паров Hg ($0,5 \pm 2$ мл),

который вводился в контейнер 6. Таким образом в объеме измерительного контура, равном 10 л, создавалась разбавленная концентрация паров ртути $N_{\text{Hg разб}}$. Меняя объем насыщенных паров ртути в шприцах (от 0,1 до 100 мл) и температуру емкости с каплями Hg (от 17 до 22 $^\circ\text{C}$), в установке можно получить $N_{\text{Hg разб}}$ в интервале $0,1 \div 158 \text{ мкг/м}^3$.

Пары бензола и толуола получали аналогично парам ртути. В закрытых емкостях над поверхностью бензола или толуола в жидкой фазе образуются насыщенные пары. Их давление, а также соотношения для вычисления массовой концентрации (плотности) насыщенных паров бензола и толуола при температуре окружающей среды 20 $^\circ\text{C}$ были взяты из [14]: 75,2 и 22,0 мм рт. ст.; 0,3215 и 0,1099 кг/м^3 соответственно.

Таким образом, меняя объем паров бензола или толуола в шприцах, в измерительном контуре установки можно получать пары бензола в разбавленных концентрациях $N_{\text{б разб}} = 3,2 \div 3215 \text{ мг/м}^3$ и толуола $N_{\text{т разб}} = 1,1 \div 1099 \text{ мг/м}^3$. Эти диапазоны перекрывают диапазоны концентраций бензола и толуола в реальных месторождениях природного газа, а также попутного нефтяного газа [11].

Описанная выше методика с учетом погрешности объема газа, набираемого шприцем, а также его температуры обеспечивала введение в $V_{\text{и.к}}$ концентраций как паров ртути, так и примесных газов с погрешностью не более $\pm 15\%$. При этом точная концентрация вводимых газов определялась с помощью ДОГ-07 с погрешностью $\pm 30 \text{ нг/м}^3$ [7] (в пересчете на концентрацию паров ртути).

Результаты экспериментальных исследований

1. Эксперимент с парами бензола

После прогрева анализатора ДОГ-07 и выхода его на рабочий режим измерений включался насос 5. Спустя 50 с в контейнер 6 с помощью шприца подавалось $\sim 0,5$ мл насыщенных паров ртути

при $T = 18^\circ\text{C}$. После разбавления в объеме измерительного контура $N_{\text{Hg разб}} \approx 565 \text{ нг/м}^3$. На 150-й с в контейнер шприцом вводилось $\sim 3 \text{ мл}$ насыщенных паров бензола. При этом в установке $N_{\text{б разб}} \approx 96,5 \text{ мг/м}^3$. На 250-й с кран 7 закрывался, а краны 8 и 10 открывались и газовая смесь из измерительного контура утилизировалась через шланг 12.

На рис. 2 представлены результаты проведенного эксперимента. Верхняя часть рисунка показывает изменения интенсивностей сигналов π -компоненты I_π и суммы σ^+ - и σ^- -компонент I_σ , которые регистрировались в измерительной системе анализатора ДОГ-07. Нижняя часть показывает концентрацию паров ртути, определяемую как (алгоритм вычислений анализатора)

$$N_{\text{Hg}} = K \ln[I_\sigma/I_\pi], \quad (1)$$

где K — аппаратная постоянная прибора [7].

Следует отметить, что анализатор ДОГ-07 обеспечивает непрерывное измерение значений I_π и I_σ с частотой 200 Гц, а блок регистрации прибора усредняет полученные результаты измерений за 2 с. Входящий в блок регистрации 16-разрядный АЦП (МАХ1178) измеряет значения I_π и I_σ с погрешностью ± 2 дискрета (в нашем случае один дискрет соответствует 9 нг/м^3). В целом, как отмечено в [7], чувствительность ДОГ-07 в измерениях концентрации паров Hg составляет $\pm 30 \text{ нг/м}^3$, что связано с большим значением аппаратной постоянной ($K \approx 1,7 \cdot 10^4$).

Такой результат наблюдается на рис. 2 на временных интервалах $0 \div 50$ и $275 \div 320$ с, когда изме-

ряемые значения I_π и I_σ практически равны, а значения N_{Hg} (1) за счет аппаратных шумов прибора колеблются в пределах $\pm 30 \text{ нг/м}^3$.

Уменьшение измеряемых значений I_π и I_σ , а также вычисляемого значения N_{Hg} в процессе эксперимента на временных интервалах $50 \div 150$ и $170 \div 250$ с связано с неполной герметичностью измерительного контура, в том числе и измерительной кюветы анализатора, и с постепенным снижением в них концентрации исследуемой смеси.

Как видно из верхней части рис. 2, добавление в измерительный контур на временном интервале $150 \div 250$ с порции бензола приводит как к уменьшению значений I_π и I_σ за счет поглощения излучения бензолом, так и к увеличению разности между этими величинами (более значительное поглощение I_π). Это проявляется в увеличении значения N_{Hg} , рассчитываемого в ДОГ-07 по алгоритму (1).

Результаты проведенного эксперимента показывают, что введение в $V_{\text{и.к}}$ паров бензола с $N_{\text{б разб}} \approx 96,5 \text{ мг/м}^3$ вызывает увеличение измеряемого значения концентрации паров ртути на $\sim 450 \text{ нг/м}^3$.

Проведена серия аналогичных экспериментов при введении в измерительный контур, содержащий пары ртути ($N_{\text{Hg}} \approx 600 \text{ нг/м}^3$), бензола в концентрациях от 5 до 150 мг/м^3 . Результаты экспериментов показали, что при $N_{\text{б разб}} < 10 \text{ мг/м}^3$ изменений в измеряемых значениях N_{Hg} не наблюдалось. Эти данные согласуются с результатами [5], где определялся ложный сигнал, возникающий в анализаторе ДОГ-07 под действием паров бензола в отсутствие паров ртути. Описания подобных экспериментов с парами бензола в присутствии паров ртути для анализатора РА-915М нами не найдено.

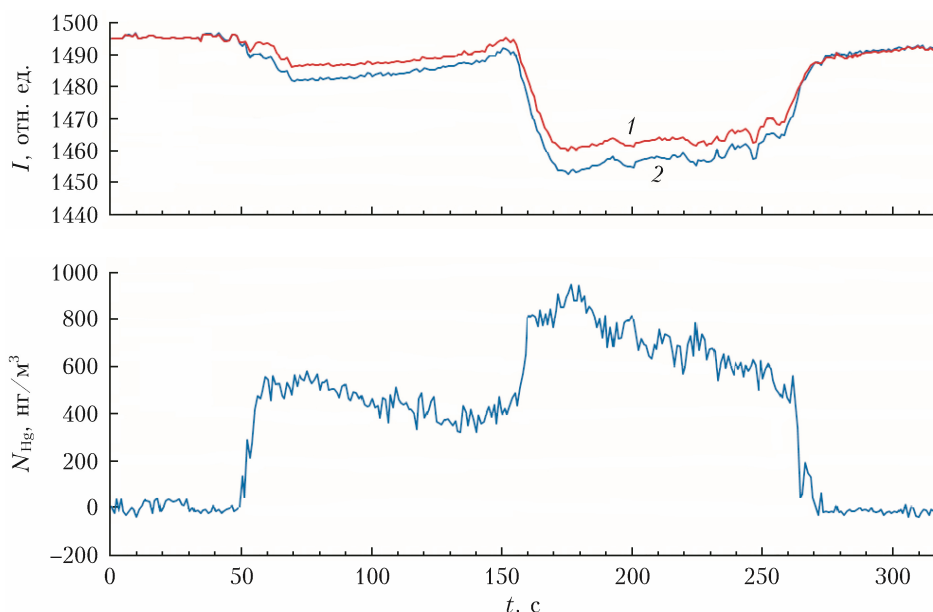


Рис. 2. Результаты измерения концентраций ртути и бензола при их последовательном введении в измерительную кювету анализатора ДОГ-07: интенсивности сигналов I_σ (1) и I_π (2) (вверху); вычисленная концентрация паров ртути (внизу)

2. Эксперимент с парами толуола

Аналогичным образом проводилась экспериментальная оценка влияния паров толуола на результаты измерения концентрации паров ртути в газовой смеси. Полученные результаты представлены на рис. 3. На 50-й с в контейнер шприцом подавалось $\sim 1,0$ мл насыщенных пары ртути при температуре 17°C (в объеме измерительного контура $N_{\text{Hg разб}} \approx 1050 \text{ нг/м}^3$). На 150-й с с помощью шприца в контейнер подавались ~ 10 мл паров толуола (в объеме контура $N_{\text{т разб}} \approx 111 \text{ мг/м}^3$). На 250-й с газовая смесь из измерительного контура через шланг утилизировалась.

ного подтверждения реакции анализатора на пары бензола и толуола их концентрации были выбраны $\approx 100 \text{ мг/м}^3$.

Заключение

Для оценки влияния примесных газов (бензола и толуола) на результаты измерения концентрации паров ртути с помощью анализатора ДОГ-07, использующего в качестве источника излучения РКЛ на основе поперечного эффекта Зеемана, создана экспериментальная установка и разработана методика последовательной подачи в измерительную кю-

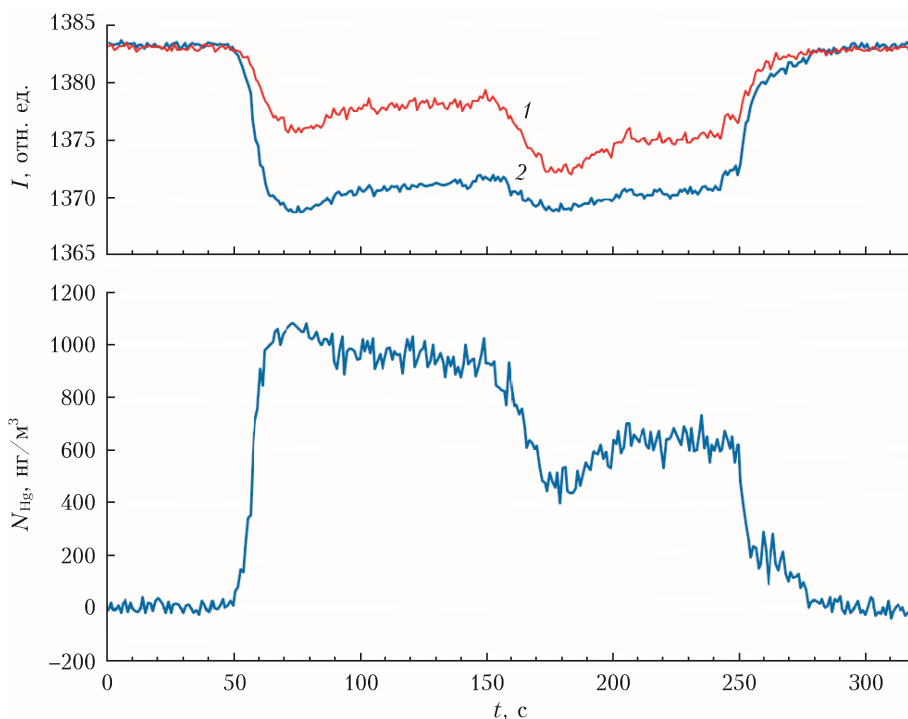


Рис. 3. Результаты измерений концентраций ртути и толуола при их последовательном введении в измерительную кювету анализатора ДОГ-07: интенсивности сигналов I_σ (1) и I_π (2) (вверху); вычисленная концентрация паров ртути (внизу)

Как было отмечено нами в [5], в случае толуола линии излучения π -компоненты и суммы σ -компонент попадают на контур линии поглощения толуола и существенно изменяют абсолютные значения сечений поглощения излучения π -компоненты и суммы σ -компонент. Это проявляется в том, что разность измеряемых значений I_σ и I_π в интервале времени $150 \div 250$ с уменьшается по сравнению с их разностью на временном интервале $50 \div 150$ с.

Таким образом, добавление в состав измеряемой смеси толуола приводит к тому, что вычисляемое по соотношению (1) значение N_{Hg} уменьшается (см. нижнюю часть рис. 3).

Следует отметить, что измерения с парами бензола и толуола проводились в разное время при температурах в помещении лаборатории, отличающихся до 2°C , поэтому объемы паров ртути были взяты не одинаковые. С целью получения нагляд-

вету анализатора дозированных порций насыщенных паров ртути (в интервале концентраций $0,1 \div 158 \text{ мкг/м}^3$), бензола ($3,2 \div 3215 \text{ мг/м}^3$) и толуола ($1,1 \div 1099 \text{ мг/м}^3$).

Проведенные эксперименты показывают, что присутствие различных примесных газов, имеющих полосы поглощения в области излучения РКЛ, может по-разному влиять на результаты измерения концентрации ртути в составе ПГ при применении анализаторов ртути на основе эффекта Зеемана.

Результаты экспериментов позволяют сделать следующие выводы:

1. Примесные газы типа бензола, полоса поглощения которого находится практически на линейном участке изменения сечения поглощения, вызывают дополнительное поглощение излучения РКЛ, что приводит к увеличению показаний анализатора концентрации ртути в газовой смеси.

2. Примесные газы типа толуола, полоса поглощения которого находится на нелинейном участке изменения сечения поглощения или в точках перегиба этой кривой, могут приводить к уменьшению измеряемого значения концентрации ртути.

3. При добавлении паров бензола или толуола в концентрациях до 10 мг/м^3 в измерительную кювету ДОГ-07, где уже находятся пары ртути в концентрации более 30 нг/м^3 , ошибки в измерении концентрации паров ртути не наблюдается.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИМКЭС СО РАН.

Список литературы

1. *Мачулин Л.В., Латышев А.А.* Методическое обеспечение мониторинга показателей качества газа, транспортируемого по магистральным трубопроводам // Газовая промышленность. 2020. № 7. С. 40–50.
2. *Определение ртути в природном газе* // Гранат: измерительные приборы, аналитическая литература, лабораторное оборудование, расходные материалы. СПб., 2022. URL: <http://granat-e.ru/ra-915m+rp-91pg.html> (дата обращения: 24.12.2021).
3. *Фриш С.Э.* Оптические спектры атомов. М.: ГИФМЛ, 1963. 640 с.
4. *Приложение к свидетельству об утверждении типа средств измерений. Анализаторы ртути модификаций РА-915+, РА-915М.* URL: <https://www.ktopoverit.ru/prof/opisanie/18795-09.pdf> (дата обращения: 20.07.2021).
5. *Татур В.В., Тихомиров А.А.* Влияние селективного поглощения примесными газами на результаты измерений в атомно-абсорбционных анализаторах на основе эффекта Зеемана // Оптика атмосфер. и океана. 2022. Т. 35, № 7. С. 594–598.
6. *Булдаков М.А., Матросов И.И., Тихомиров А.А., Королев Б.В.* Портативный оптический анализатор паров ртути в атмосферном воздухе ДОГ-05 // Безопасность в техносфере. 2011. № 1. С. 11–15.
7. *Татур В.В., Тихомиров А.А., Абрамочкин А.И., Королев Б.В., Мутницкий Н.Г.* Анализатор паров ртути в атмосферном воздухе на основе ртутной капиллярной лампы с естественным изотопным составом // Оптика атмосфер. и океана. 2019. Т. 32, № 7. С. 576–580; *Tatur V.V., Tikhomirov A.A., Abramochkin A.I., Korolev B.V., Mutnitskii N.G.* Analyzer of mercury vapors in atmospheric air based on a mercury capillary lamp with natural isotope composition // Atmos. Ocean. Opt. 2019. V. 32, N 6. P. 701–705. DOI: 10.1134/S1024856019060174.
8. *Антипов А.Б., Генина Е.Ю.* Формирование дифференциального сигнала зеемановского атомно-абсорбционного анализатора // Оптика атмосфер. и океана. 1998. Т. 11, № 5. С. 500–504.
9. *Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е.* Возможности атомно-абсорбционного спектрометра РА-915+ с зеемановской коррекцией для определения ртути в различных средах // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 4. С. 375–378.
10. *Ганеев А.А., Шолупов С.Е., Путьшев А.А., Большаков А.А., Погарев С.Е.* Атомно-абсорбционный анализ: учеб. пособие. СПб.: Лань, 2011. 304 с.
11. *Филиппов А.* Компонентный состав попутного нефтяного газа // Neftegaz.RU. 2013. N 10. URL: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/aktualno/621996-komponentnyy-sostav-poputnogo-neftyanogo-gaza/> (дата обращения: 15.09.2022).
12. *Газоанализатор для измерения ртути в газе:* Пат. 2493553. Россия, МПК G01N 21/31. Диш Р. 2012101704/28; Заявл. 27.01.2011. Оpubл. 20.09.2013. Бюл. № 26.
13. *РД 52.04.* 186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 695 с.
14. *Кухлинг Х.* Справочник по физике. М.: Мир, 1982. 520 с.

V.V. Tatur, A.A. Tikhomirov. Experimental evaluation of the effect of benzene and toluene on measurement of mercury vapor concentration with an analyzer based on the transverse Zeeman effect.

The experimental setup and the technique are suggested for sequential feeding of controlled doses of Hg, benzene, and toluene vapors into the measuring cell of a DOG-07 analyzer with a mercury capillary lamp based on the transverse Zeeman effect as a radiation source. It is shown that when benzene or toluene vapors with concentrations of up to 10 мг/м^3 are added to the measuring cell with mercury vapors in a concentration of more than 30 нг/м^3 , there is no error in the measured Hg concentration. With the introduction of a higher concentration of benzene vapors, an increase in the measured concentration of Hg is observed. The introduction of a higher concentration of toluene vapor into the measuring cell leads to a decrease in the measured concentration of Hg.