

Gázolajok kéntartalmának meghatározása röntgen-fluoreszcenciás analitikai módszer alkalmazásával

Bevezetés

A gázolajok kéntartalma az elmúlt 15-20 évben a kőolaj finomítás egyik legfontosabb területévé vált. Ahhoz, hogy a kőolaj desztillációjából származó „nyers” gázolajból szabványos előírásnak megfelelő Diesel-gázolaj legyen, legfontosabb művelet a gázolaj kéntelenítése. A Diesel-motor működik ugyan kénes gázolajjal is, azonban a kipufogott SO₂ légszennyező hatása jelentős. Ezért, ahogyan nőtt a környezet-tudatosság és a környezet védelme iránti igény, úgy szigorodtak a Diesel gázolaj kéntartalmára vonatkozó előírások. Magyarországon évtizedekig 1% volt a megengedett érték, ami azt jelentette, hogy a desztillációs gázolajat kéntelenítés nélkül forgalomba lehetett hozni. Fokozatos kéntartalom csökkentési koncepció következtében szabványelőírások a motorikus gázolajok kéntartalmát 2005 jan. 1-től 0,005%-ra (50ppm) csökkentették.

A kőolajban található kénvegyületek 3 csoportba oszthatók:

- Merkaptánok (tiolok) R-SH
- Szulfidok ill. diszulfidok: R-S-R ill. R-S-S-R
- Tiofén és származékai

A gázolajban természetesen szintén ezek a vegyületcsoportok illetve ezek nagyobb molekulájú képviselői találhatóak, hiszen a gázolajban csak olyan vegyületeket kereshetünk, amelyek forráspontjai kb. 220 és 360°C közé esik. Így a gázolajban jelentős a tiofén származékok (benzo-tiofén, dibenzo-tiofén) jelenléte.

A nyers desztillációs gázolaj kéntartalma lényegében a kiindulási kőolaj kéntartalmától függ. Ismeretes, hogy a kőolajban található kénvegyületek a desztilláció során úgy oszlanak meg, hogy a könnyebb frakcióba kevesebb, a nehezebb, vagyis a nagyobb átlagos molekulatömegű frakciókba több kéntartalmú vegyület kerül, amiatt, hogy a kéntartalmú vegyületek többsége viszonylag nagyobb molekulatömeggel rendelkezik.

Hazai viszonyok között a feldolgozott kőolaj döntő része orosz import kőolaj, amelynek kéntartalma kb. 1,5%. Az ebből származó nyers desztillációs gázolaj kéntartalma kb. 0,8-0,9s %. Ezt tehát a jelenlegi előírásoknak megfelelően erélyesen kénteleníteni kell, ami katalitikus hidrogénezéssel történik, amelynek lényege, hogy a kéntartalmú molekulák C-S kötéseit felszakítják, és a felszakadt kötésekkel hidrogénnel telítik. A kéntartalom tehát H₂S alakjában jelenik meg, amit az úgynevezett Claus – üzemekben elemi kénné alakítanak.

Az ásványolajtermékeknél általában az összes kéntartalom meghatározása a cél, amelyre szabványos módszerek állnak rendelkezésre. Szabványosított eljárás alapján történik a hallgatói laboratóriumi gyakorlat céljára következőkben ismertetett kéntartalom meghatározás energia-diszperzív röntgen-fluoreszcenciás módszerrel.

A röntgen-fluoreszcenciás analitika elméleti és gyakorlati összefoglalója

A röntgen-fluoreszcenciás analízis elve

A röntgen-fluoreszcencia analízis egy minta-előkészítést csak minimálisan igénylő roncsolás-mentes kvalitatív és kvantitatív elemanalitikai módszer, amely a gerjesztett (szekunder) sugárzás vonalainak energiájának és intenzitásának mérésén alapszik.

Ha a vizsgálandó minta atomjait megfelelő energiájú röntgen vagy gamma-sugarakkal, vagy töltött részecskékkel bombázzuk, a minta atomjainak belső (K és L) elektronhéjairól elektronok lépnek ki, az atom gerjesztett állapotba kerül. Az eltávolított elektronok helyére a magasabb elektron héjakról 10^{-15} s alatt elektronok ugranak be és a héjak közötti energia különbség karakterisztikus röntgensugár formájában sugárzódik ki. Mivel az atommag pozitív töltése, az elektron kötési energiája és a héjak közötti energiakülönbség a rendszámtól függ, a kibocsátott karakterisztikus röntgensugár energiája a rendszámmal, intenzitása pedig a gerjesztett atomok számával arányos. Ily módon a röntgen-emissziós spektroszkópia felhasználható mind minőségi, mind mennyiségi meghatározásokra.

A röntgen-fluoreszcenciás spektrumok felvétele

A BME Kémiai Technológia Tanszéken működő radioaktív izotópgerjesztéses energia-diszperzív röntgen-fluoreszcenciás mérőrendszer részegységei az alábbiak:

- Röntgen-fluoreszcenciás mérőfej, mely egy egységben tartalmazza a ^{55}Fe sugárforrást és a Canberra SSL 8016 Si(Li) félvezető detektort,
- Canberra DSA-1000 digitális spektrum analízátor (analóg erősítő, jelformáló és a sokcsatornás amplitúdó analízátor egy egységbe építve),
- Packard Bell számítógép, HP Desk Jet típusú nyomtató.

A gyűrű alakú, elektronbefogással bomló ^{55}Fe radioaktív forrás gerjeszti a minta atomjait. A kibocsátott karakterisztikus röntgensugarak 25 μm vastag vákuum biztos és fényre átlátszatlan Be ablakon át jutnak a cseppfolyós nitrogénnel hűtött Si(Li) félvezető detektorba.

A záró irányban előfeszített p-i-n típusú detektorban az E energiájú röntgensugár a Si atomokkal foto elektromos kölcsönhatásba lépve töltéshordozó elektron-lyuk párokat hoz létre. A detektor elektródjai közötti elektromos tér begyűjti a töltéshordozókat és a hűtött töltés érzékeny előerősítő kimenetén E-vel arányos amplitúdójú feszültség-impulzus jelenik meg. Az előerősítőt követő analóg jelfeldolgozó egységnek az a feladata, hogy a sokcsatornás amplitúdó analízátor számára megfelelő alakú és nagyságú jeleket hozzon létre oly módon, hogy a jel-amplitúdó és a detektorban adszorbeált energia közötti arányosság fennmaradjon.

A megfelelően formált jeleket sokcsatornás amplitúdó analízátor és számítógép dolgozza fel. A sokcsatornás amplitúdó analízátor az analóg jelfeldolgozó egység kimenetén megjelenő impulzussorozat amplitúdó eloszlását és intenzitását határozza meg, amit röntgenspektrum alakban jelenít meg. A röntgenspektrum csúcsainak helye az energiával, azaz a rendszámmal, a csúcsok nagysága (csúcsterület) pedig a megfelelő energiájú röntgen-sugárzást kibocsátó atomok számával, azaz a koncentrációval arányos.

Az analízis úgy történik, hogy a spektrum-kiértékeléshez használt szoftver megkeresi a valószínűsíthető csúcsok helyét, a csúcsokhoz energia értéket rendel és a csúcs-integrálokból meghatározza az elemek vonalának intenzitását. A csúcshatárok és a csúcs maximumának kijelölése után a program összegzéses csúcsterületet számol.

A röntgen-fluoreszcenciás spektrumok kiértékelése

Minőségi analízis

Az analízis előtt csatornaszám– energia kalibrációt végzünk, mely megmutatja, hogy a teljes energiacsúcs centruma, az energiától függően, melyik csatornába fog esni.

A kalibrációt ismert elemeket tartalmazó standard mintákkal végezzük, amely során a röntgensúcsok maximumának helyéhez (csatornaszám) hozzárendeljük a standard minta elemeinek karakterisztikus röntgen-vonalai energiaértékét (keV). A kalibrációt követő meghatározott idejű mérési ciklus letelte után, elkészítjük az ismeretlen minta röntgen-spektrumának minőségi kiértékelését, amely a spektrum-könyvtárban közölt standard elemek által felvett gerjesztési energia és a karakterisztikus csúcsmaximum helyen észlelt gerjesztési energia összehasonlításával történik.

Mennyiségi analízis

A mennyiségi analízis során a mért intenzitásokból - a mátrixeffektus figyelembevételével - határozzuk meg a megfelelő koncentrációkat.

A kvantitatív analízis alapját az a tény képezi, hogy a mintában levő vizsgálandó elem koncentrációja és a mintából kilépő - a vizsgálandó elemtől származó - karakterisztikus röntgensugárzás intenzitása közt lineáris összefüggés adható meg. Ez az összefüggés azonban csak azonos mátrix esetén igaz, ennek következtében az összetétel meghatározása sok nehézséget okozhat.

Mennyiségi analízist zavaró tényezőként jelentős szerepet játszik a mátrixhatás, a minta vastagsága, valamint a mintában levő inhomogenitások. Az említettek közül legjelentősebb a mátrixhatás, amely abban nyilvánul meg, hogy az adott koncentráció esetén mérhető intenzitás függ a mintát alkotó többi elem mennyiségétől és rendszámától. A jelenség magyarázata az, hogy a minták összetételüktől függően eltérő módon nyelik el a gerjesztő sugárzást, illetve a bennük levő elemek által kibocsátott karakterisztikus röntgensugarakat, és az így fellépő a mátrixhatás miatt az intenzitás - koncentráció összefüggés nem lesz lineáris.

A mátrixhatás okozta hiba legegyszerűbben és legtokéletebben a vizsgált minta összetételével egyező típusú összehasonlító etalonok alkalmazásával kerülhető el.

Legelterjedtebb eljárás az, amikor egyetlen (E) standardot alkalmaznak olyan kísérőanyagok (mátrix) jelenlétében, amelyek annyira hasonlítanak az analizálandó mintához, amennyire csak lehet. Ebben az esetben feltételezik, hogy a mátrixhatás is egyenlő, és ekkor az (A) alkotóelem koncentrációját (c_i) ki lehet számítani a standard koncentráció (c_j) ismeretében.

Az ismeretlen c_i koncentráció a következő képlettel számítható:

$$c_i = c_j \cdot \frac{I_i}{I_j}$$

ahol: I_i és I_j az alkotó, ill. a std. fluoreszcencia-intenzitásai

Hasonló módon elkészített, több standarddal felvett kalibrációs görbe pontosabb eredményt biztosít, mint az egyetlen standard alkalmazása. A módszer kéntartalom meghatározás esetén 10 ppm - 5 % koncentráció tartományban használható, olyan mintasorozatoknál, ahol a sorozat egyes elemeinél a mátrix nem változik lényegesen.

Minta-előkészítés, kalibrációs sorozat

Ahhoz hogy a fent ismertetett módszerrel rutinszerűen mérni tudjunk, szükségünk van egy olyan etalon sorra, amelynek pontosan ismerjük a kén tartalmát.

A kalibrációs sorozat nagy tisztaságú fehér olajban (S konc.<10ppm) oldott dibutyl-szulfid segítségével előállított, ismert kén tartalmú tagokból áll.

Az alap kalibrációs sorozat tagjainak kén koncentrációja: 0%; 0,1%; 0,3%; 0,7%; 1,0%; 1,5%; 2,0%; 2,5%; 3,0%; 4,0%; 5,0 %.

A sorozat a mérendő mintákkal azonos mátrixban készült, ez lehetővé teszi a mátrix-effektus intenzitásra gyakorolt hatásának kiküszöbölését.

A másik analitikai probléma a mérési geometria, amelynek egyik tényezője a mérendő minta vastagsága. A röntgen-fluoreszcenciás módszerrel nem csak a szilárd minták, hanem a nem hígnaak tekinthető oldatok esetében is csak korlátozott mélységből kapunk egzakt analitikai információt. Az analizált folyadékminta belső, mélyebb rétegeinek gerjesztettsége kisebb, mint a felületi rétegeké, ennek következtében a mérhető intenzitás a vastagság függvénye. A méréshez olyan mintavastagságot kell választani, hogy az, a ^{55}Fe gerjesztő forrás 5,9 KeV-es röntgen-fotonjai és a folyadékban jelenlevő gerjesztett kénatomok 2,308 keV-os karakterisztikus röntgen-fotonjai áthatoló képességére nézve optimális - úgynevezett „végtelen vastag” - legyen, azaz ahol a folyadékvastagság növelésével nagyobb intenzitás mérés már nem érhető el.

Az olaj mátrix esetén ez a kísérletileg meghatározott optimális mérési rétegvastagság 15 mm - es nagyságrendbe esik.

A mérési geometriát egy 30 mm belső átmérőjű és 15 mm mélységű körgyűrű alakú, alul röntgensugarakat nem elnyelő Mylar fóliával lezárt, szabványosított folyadék mintatartó edénnyel valósítjuk meg.

A gázolaj kén tartalmának meghatározására ^{55}Fe sugárforrást alkalmazunk, mely jó hatásfokú gerjesztést biztosít. A mért 2,308 keV-os kén karakterisztikus röntgen vonal-intenzitás és a vizsgált gázolaj kénkoncentrációja közti függvénykapcsolat - az adott geometriai, gerjesztési és detektálási feltételek mellett - matematikai formában leírható.

Az analitikai eljárás során az összehasonlító sorozat fluoreszcencia-intenzitás - koncentráció függvényét vizsgáljuk, amely ^{55}Fe gerjesztő forrást alkalmazva a vizsgált spektrum-tartományban lineáris függvénykapcsolatot ad. A mérendő gázolajminta ismeretlen kén tartalma ezen lineáris függvény segítségével állapítható meg.

Laboratóriumi mérési feladat leírása

A gyakorlat során a mérési feladat, ismeretlen eredetű, és összetételű gázolaj/gázolajok szervesetlen összetevőinek minőségi, kén tartalmának mennyiségi analízise, radioaktív izotóp-gerjesztéses röntgen-fluoreszcencia analízis módszerrel.

Az analízist a fentiekben ismertetett kén koncentrációval rendelkező etalonsorozattal történő összehasonlítás alapján végezzük a szintén fentiekben ismertetett mintatartó edényben és mérési geometriában. Mennyiségi analízis során a standardok a vizsgálandó mintával azonos mérési geometriában, azonos mérési idővel kerülnek mérésre.

A radioaktív bomlás statisztikus szórásából származó, eltérő mérési adatok és a minta palládium tartalmának inhomogenitása miatt 3 párhuzamos mérést végzünk. A 3 mérés számtani átlaga képezi a minta intenzitás értékét. Ez az eljárás a vizsgált mintához tartozó kalibrációs sorozat tagjaira is érvényes.

A mérés kivitelezése

Mérőrendszer üzembe helyezése

- A számítógép bekapcsolása után lépünk be a Genie Gamma Acquisition & Analysis programba, majd a következő parancssor szerint hívjuk be a Si(Li) detektort:
File → Open Datasource → Detector → Si(Li).
- A nagyfeszültségű DSA 1000 típusú tápegységet kapcsoljuk be. A nagyfeszültséget az alábbi parancssorral fokozatosan felemeljük az előírt - 500V feszültségértékre:
MCA ablak → Adjust → HVPS → Status On (-500V).
- Wait jelzés kikapcsolása után Exit, és ezzel a berendezést mérésre kész állapotba helyeztük.

Energia-kalibráció

- A detektoron elhelyezzük a röntgen energia-kalibrációhoz használt etalonokat.
- Az MCA programban elindítjuk a mérést (100 s).
- A spektrumon ROI-val úgy jelöljük ki az analizálandó csúcsokat, hogy a kurzorral a csúcs elé lépünk és a Ctrl+L billentyűvel elhelyezzük a bal markert, majd a kurzorral a csúcs mögé lépünk és a Ctrl+R billentyűvel elhelyezzük a jobb markert.
- A Calibrate menüsorból az Energy Only Calibration kalibráló programot behívjuk.
- ROI-val kijelölt csúcsok maximum helyei energiaértékeinek soronkénti beírása után Accept parancsokkal elmentjük a csúcs paramétereit.
- OK-val elfogadjuk és bezárjuk a kalibrációs programot.

A spektrum felvétele

- A detektorra felhelyezzük az analizálandó mintát. A spektrum kísérő információinak (minta neve, stb.) megadása az Edit menü Sample Info ablakában lehetséges.
- Az Acquire Setup-ra lépve megadjuk a mérési időt, amely általában 100 másodperc.
- A spektrumfelvétel a Start paranccsal (F4) indítható, a Stop paranccsal állítható meg.
- A File menüsor Save as ablakában a spektrum *.cnf file-ként menthető el a megadott alkönyvtárakban, mintaazonosító kódjelölés alatt.
- A Clear paranccsal kitöröljük a memóriába elmentett spektrumot a képernyőről, és újabb mérés indítható a már ismertetett módon.

A spektrum kiértékelése

- A Gamma Acquisition & Analysis MCA programba behívjuk a kiértékelendő spektrum file-t a File menüsor Open Datasource ablak Camfiles alkönyvtár megfelelő alkönyvtárából.
- A spektrumon ROI-val úgy jelöljük ki az analizálandó csúcsokat, hogy a kurzorral a csúcs elé lépünk és a Ctrl+L billentyűvel elhelyezzük a bal markert, majd a kurzorral a csúcs mögé lépünk és a Ctrl+R billentyűvel elhelyezzük a jobb markert.
- A minőségi analízis kijelölt csúcsmaximumhoz tartozó röntgenvonal energia értékének (KeV) - amelyet a spektrumterület felett megjelenő adatsor jelenít meg – spektrumkönyvtárral történő összehasonlítás alapján történik.
- A mennyiségi meghatározás alapját képező kijelölt csúcsterület (Área) mértékszámát a spektrumterület alatt megjelenő Marker Info rovat tartalmazza.

Mérési eredmények értékelése

- Az ismert kénkoncentrációt (%) tartalmazó fehér olaj alapú kalibrációs sorozat tagjaiból mért intenzitás (csúcsterület) adatok alapján intenzitás-koncentráció lineáris függvény elkészítése.
- Az ismeretlen összetételű gázolaj minta mért intenzitás (csúcsterület) adatát felhasználva, ezen függvényből kén koncentráció (%) meghatározása.

