

Környezeti minták vegyület-tartalmára jellemző összegparaméterek; TOC, TN_b meghatározása

Gyakorlat célja: Elterjedten használt összegparaméterek meghatározására alkalmas nagyműszeres mérési technika megismertetése; TOC és TN_b mérési elvek, valamint meghatározásuk során alkalmazandó gyakorlati teendők elsajátítása és alkalmazása szennyezőanyag tartalmú vízminták vizsgálatára.

Gyakorlati munka

Feladat: vakminta (ionmentes víz), standard minta valamint szennyezett és különféleképp tisztított vízminták (összesen tízféle minta) szénformáinak és kötött nitrogéntartalmának meghatározása. A vizsgálatok kivitelezéséhez és az eredmények értékeléséhez szükséges néhány további paraméter meghatározására is sor kerül a mintatípusoktól függően a gyakorlat részeként, ilyenek pl.: KOI_{kr}, pH, lúgosság. (E vizsgálatok kivitelezéséhez a leírás a gyakorlaton rendelkezésükre áll).

A minták szerves- és szervesetlen széntartalmának (valamint kötött nitrogéntartalmának) méréséhez széles koncentráció intervallumon belül rendelkezésre állnak a kalibráló adatsorok alapján nyert kalibráló összefüggések, így kalibráló mérésre a gyakorlaton nem kerül sor, csupán egy ún. napi faktor meghatározására (ez egy adott, ismert koncentrációjú oldat – standard minta - TOC-TN_b tartalmának mérését jelenti).

Jegyzőkönyvvel szemben támasztott követelmények: a jegyzőkönyvnek tartalmaznia kell az alkalmazott mérés elvét, a készülékek sematikus ábráját *szabadkézi rajz formájában!*, a vizsgált minták megnevezését, előkészítésük és mérésük részletes körülményeinek leírását, a mért adatokat és értékelésüket.

Elméleti áttekintés

Környezeti mintatípusok – így: légszennyező aeroszolok, üledék-, talaj-, szilárd hulladék-, iszap- és különféle vízminták – vizsgálata, minősítése során egyaránt fontos, általánosan alkalmazott összegparaméter az összes- és szerves szén- valamint az összes nitrogéntartalom. Ezek a paraméterek, tekintve, hogy egyedi jellemzők helyett nagyszámú szennyező anyag együtteséről adnak gyors

tájékoztatást, különféle minták minőségellenőrzése mellett szennyezések előrejelzésére, határértékek betartásának megállapítására egyaránt alkalmasak.

A szervesanyag-tartalom összegparamétereként közismerten használt KOI (kémiai oxigénigény), BOI₅ (biokémiai oxigénigény), stb. (ld. paraméterek jelentése, meghatározása a Kémiai Technológiai és Környezettechnológiai gyakorlatok közt a Szennyvíztisztítás leírásában) meghatározás TOC-vel (teljes szerves széntartalom) történő helyettesítése a meghatározási idő rövidege, az automatizálhatóság, az érzékenység, továbbá a kevesebb zavaró- és mátrixhatás és a toxikus vegyszerek elkerülése miatt egyre inkább elterjedt. A nitrogénvegyületek összegparaméterként történő mérését a szigorodó környezetvédelmi előírások teszik szükségessé.

MULTI N/C 2100 S típusú, Analytik Jena gyártmányú TOC/TN mérő készülék

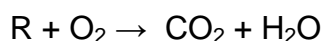
A vizsgálatokhoz egy kettős kemencét tartalmazó, folyadék és szilárd minták TOC/TN_b (összes szerves szén- valamint összes kötött nitrogén) tartalmának meghatározására szolgáló, berendezést alkalmaznak a gyakorlaton.

A készülékkel a következő összegparaméterek határozhatók meg:

- TC – Total Carbon – összes széntartalom
- TOC – Total Organic Carbon – összes szerves széntartalom
- TIC – Total Inorganic Carbon – összes szervetlen széntartalom
- NPOC – Non-purgeable Organic Carbon – nem kiűzhető (nem illó) szerves széntartalom
- DOC – Dissolved Organic Carbon – oldott szerves széntartalom, 0,45 µm pórusméretű, üvegszál membránon szűrt minta TOC értéke
- TN_b – Total Nitrogen (bonded) – összes kötött nitrogéntartalom

A készülék működési elve

A készülékbe juttatott minta egy katalizátorral töltött égetőcsőben 950 °C-ig szabályozható hőmérsékleten tiszta oxigén (tisztaság: 5.5) atmoszférában termokatalitikus reakció során széndioxidá és nitrogénoxidokká oxidálódik.

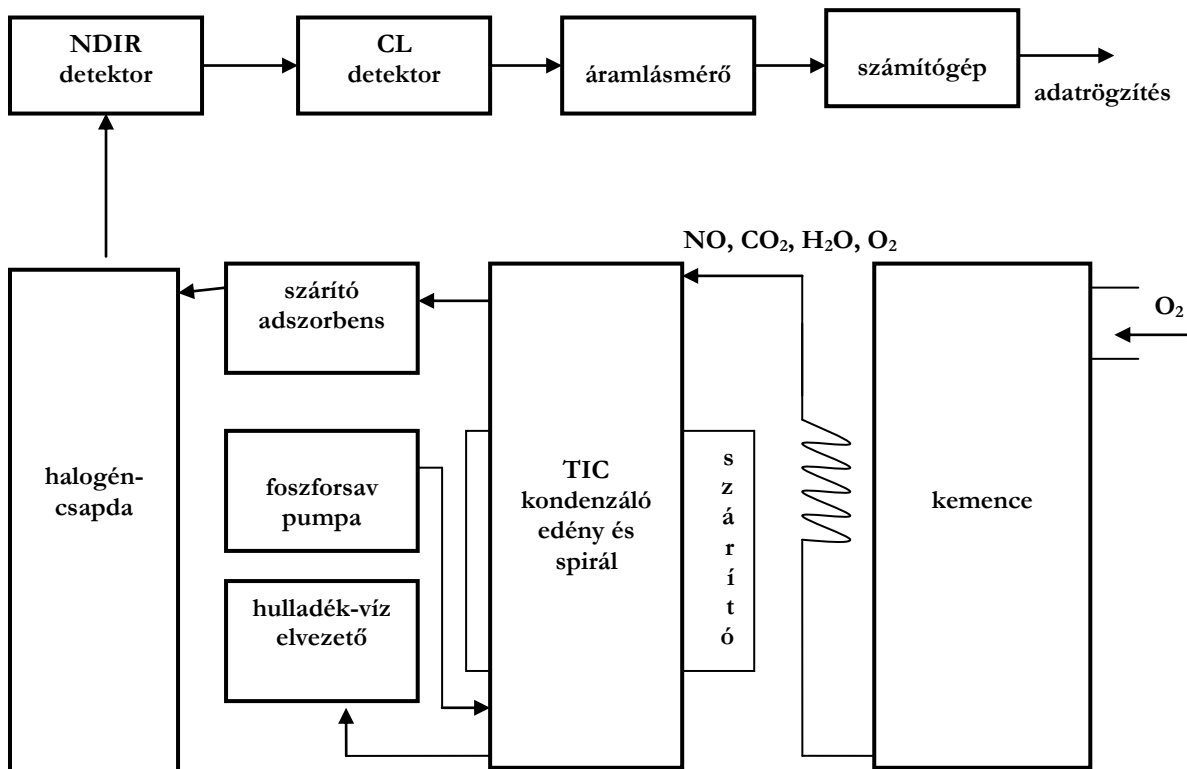




R: széntartalmú vegyületet jelöl

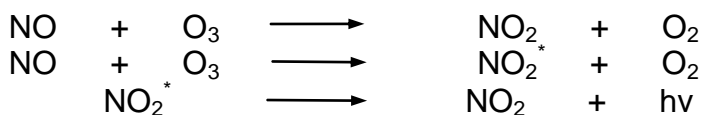
A minták égetése során keletkező ill. elpárolgó víz egy Peltier hűtővel ellátott csőígyóban kondenzálódik, a maradék vizet a gázáramból ezután adszorbens köti meg. A felszabaduló halogenidek eltávolítására rézforgáccsal töltött oszlop szolgál (1. ábra).

1. ábra. MULTI N/C 2100 S típusú, Analytik Jena gyártmányú készülék sematikus felépítése



A gázáramban a széndioxidot infravörös abszorbanciája alapján a NDIR detektor, míg a nitrogénoxidokat (nitrogén-monoxiddá történő átalakítás és ózonnal történő gerjesztés után) egy kemilumineszcens detektor (CLD) méri.

A nitrogén detektálását az alábbi folyamatok teszik lehetővé:

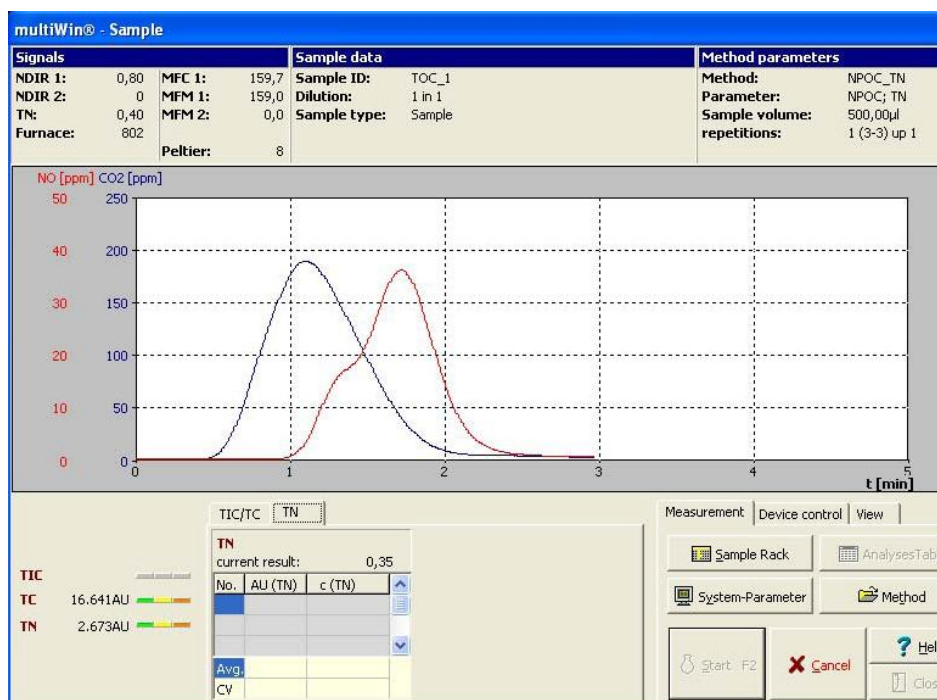


A mérés stabilitását a készülék önellenőrző rendszere, elektronikus áramlás-, hőmérséklet-, és detektorszabályozással, szivárgásellenőrzéssel, automatikus gázelzárással biztosítja. A készülék folyamatos információt nyújt a mérés aktuális állapotáról, tájékoztat a soron következő lépésről. A mérés során nyert adatokat

grafikusan kijelzi (2. ábra), minden adatot tárol – a programozásnak megfelelően - egyedileg és adattáblázatban is. A mérés végén a grafikusan megjelenített és számított adatok előhívhatók és kinyomtathatók.

A készülékbe épített un. VITA rendszer a gázáram sebességének mérése révén a komponens-koncentráció értékek áramlás-korrigált számítását teszi lehetővé. Egy injektálással a szén- és nitrogénvegyületek koncentrációjának együttes meghatározása 3-5 percet vesz igénybe.

2. ábra. TC -TN_p adatok kijelzése az alkalmazott készülék képernyőjén egy mérés alatt



A készülék **TIC meghatározási** programja az égetőcsövet kikerülő, szeptummal ellátott adagolónylás és az automatikusan mintához adagolt foszforsav révén lehetővé teszi a szerves szénformák meghatározását direkt módon, a készüléken belül. Ez a funkció szilárd minták esetén egy különálló TIC egységnek a készülékhez kapcsolásával működtethető. A készülék másik, szeptum-mentes adagolónylásán a folyadékminta közvetlenül a termoreaktorba kerül, ill. szilárd minta esetén a kvarccsónakba bemért anyag közvetlenül a kemencébe jut. Utóbbi esetben a készülék a minta előkezelése nélkül a minták összes széntartalmát (TC) méri. A szabványos előírásnak megfelelően (MSZ EN 1484:1998) a készülékkel a szerves széntartalom kétféleképpen (direkt- és indirekt, utóbbi esetben különbségképzést alkalmazó módszerrel) is meghatározható.

A készülék mindkét mérő funkcióját alkalmazva ugyanis a **TOC** adatot a mintára mért két érték (TOC = TC – TIC) különbségeként közvetve (indirekt, differenciál-módszerrel) nyerjük. A TOC érték közvetlen meghatározására a készülékhez tartozó, de a készüléken kívül kivitelezett kiűzés (purge) alkalmazható. Ekkor a savazott mintára (savadagolás) az ellenőrzött ideig oxigénárammal széndioxid-mentesített TC (TC = TOC) értéket kapjuk. Ez az érték azonban az illó szerves komponensek koncentrációját nem tartalmazza, azaz ezzel a közvetlen módszerrel valójában a minta NPOC (nem illó, nem kiűzhető szén) tartalmát nyerjük. Megjegyezzük, hogy a savazott mintából nem kihajtható szerves szénformát (pl. rodanid-ionok) is belemérjük az NPOC-ként azonosított szerves szénvegyületek mennyiségébe. Emellett azt is figyelembe kell venni, hogy a savazáskor a nem széndioxid formában felszabaduló, bár kiűzhető szerves vegyületeket (pl. cianid-ionok) TIC adatformában nem tudjuk meghatározni, viszont TC adatként - nem savazott minták vizsgálatakor - e vegyület széntartalmát is megmérjük.

A készülékhez alkalmazható mintatérfogat 50-500 µL között választható, szilárd minta esetén pedig 1 - 500 mg mintatömeg mérhető. A gyártó által megadott legnagyobb mérhető koncentráció érték: szén esetén 30 000 mg /L, illetve nitrogénre 200 mg/L, a kimutatási határ pedig: 50 µg/L TOC, valamint 100 µg/L TN_b. A mérések megismételhetőségére VITA módszerrel 0,5 - 5000 ppm TOC tartományban 2%-ot jelöl meg a gyártó cég, a kalibráció érvényességére pedig legalább 6 hónap időtartamot.

A többcsatornás NDIR detektorral rendelkező készülék használatakor tekintettel kell lenni arra, hogy az ismeretlen mintákra csak akkor nyerhető megbízható, pontos adat, ha a megfelelő érzékenyséű lineáris tartományt választjuk ki egy mérés értékeléséhez.

A vizekben általában az alábbi vegyületformák találhatóak, amelyek N tartalmát **TN_b** értéként mérjük:

$$TN_b = N_{org} + N_{inorg}$$

$$N_{inorg} = NH_4^+ + NO_3^- + NO_2^- (+SCN^- + CN^-)$$

org: szerves, inorg: szervesetlen nitrogénvegyületeket jelöl

A folyadékminták TN_b tartalmának meghatározásakor kétféle eljárás alkalmazható: vizsgálható eltérő N-vegyület formák összes N tartalma, valamint szelektív N-vegyületformák is (eredeti minták és a pH beállítását követően pl. ammónia- ill. cianid-mentesített minták N tartalma).

A *kalibráció* adott koncentrációjú standard oldat változó térfogatú injektálásával (szilárd minta esetén változó tömegű standard minta alkalmazásával), ill. különböző koncentrációjú standard minták azonos mennyiségének mérésével egyaránt megvalósítható. A kalibrációhoz nagy tisztaságú, a vonatkozó szabványok előírása szerint javasolt vegyületek alkalmazhatók. Szervetlen szénvegyületként (IC) nátrium-hidrogénkarbonát és -karbonát keveréke, szerves szénvegyületként (OC) kálium-hidrogén-ftalát, továbbá aktív szénpor, míg a nitrogéntartalom meghatározásához ammóniumsulfát és kálium-nitrát keveréke, valamint nikotinsav használható.

A nagy sótartalom sem zavaró (mátrixhatás kedvezőtlen hatása nem érvényesül koncentrált ipari szennyvizek esetén sem) a TOC és TN_b egyidejű meghatározásakor. Az eltérő típusú vízminták közül azonban a durva szemcsés, könnyen kiülepedő részeket tartalmazó víztípusok, szuszpenziók mérésére csak üleptetés, centrifugálás, vagy szűrést követően alkalmas a berendezés; a készülékbe injektált folyadékminta azonban nem kell, hogy lebegőanyag mentes legyen, kolloid ill. még 0,1 mm alatti méretű részeket is tartalmazhat. Az előbbi szemcseméretet meghaladó, elkülönített mintarészecskék a készülékkel szárítást követően szilárd mintaként vizsgálhatók. A minta mátrix zavaró hatása a mért paraméterek közül csak a TOC meghatározásakor, és csupán olyan összetételű minta vizsgálatakor érvényesül, amikor differencia módszerrel nagy szervetlen- (90% feletti IC az összes széntartalom belül) és egyben kis szerves széntartalmú mintát elemzünk. Ilyen minták esetében a direkt (NPOC) módszerrel nyerhető megbízható eredmény.

A TC/ TN_b mérések során a vizsgálati körülmények, továbbá a vakminták megválasztása is lényeges mindkét paraméter meghatározásakor. A minták hígítására Simax berendezésben desztillált, majd ezt követően Milli-Q Plus berendezésben ioncserélt, nagy tisztaságú víz alkalmazása javasolt. A „reagensvakokat” (vizek esetén az alkalmazott foszforsav, szilárd minták esetén a mintatartó „csónakvak”) minden esetben meg kell határozni. A vivőgáz tisztasága is befolyásolja a mérési eredményeket, ezért 5.5 tisztaságú a készülékhez alkalmazott oxigén. A

mérések során a mérőrendszer és minta-előkészítés elhelyezése is fontos (helyiség levegő-tisztasága).

Mintavétel és mintatárolás

Csak előzetesen megfelelően tisztított üvegedényeket használjunk a mintavételre, tárolásra, szállításra és vizsgálatokra. Mintavételkor buborékmentesen töltsük meg az edényeket a mintafolyadékkal teljesen a szegélyig és szorosan zárjuk le. Ezt követően elemezzük a mintát, amilyen gyorsan csak lehet. Ha ezt nem lehet megtenni, a mintákat 4 °C-on tároljuk (tartósítás nélkül max. 24 órát).

A mintákat ezt követően az elemzés előtt szobahőmérsékletűre kell melegíteni.

Minta-előkészítés

A vizsgálandó minták előkészítésére kétféle módszer alkalmazására kerül sor a gyakorlaton. Amennyiben a minta oldott vegyületeinek koncentráció-meghatározása a cél a (pl. TOC esetén a DOC = Dissolved Organic Carbon), a minták homogén részletét 0,45 mikrométer pórusméretű üvegmembránon, vákuum segítségével kell leszűrni és az így nyert oldatfázist analizálni. A nagy szervesetlen széntartalmú minták viszonylag kis TOC koncentrációjának megállapításhoz pedig a mért adatok megbízhatósága igényli azt, hogy az ilyen mintát a készüléken kívül előkezeljük. Ez a minta pH-jának savval pH=4 alá történő csökkentését és a szervesetlen széntartalom széndioxid formában inert gázzal történő kiűzését jelenti.