

Környezeti minták szén- és nitrogéntartalmának vizsgálatai MULTI N/C 2100 S típusú TOC/TN mérő készülékkel

Dr. Barkács Katalin¹, Jurecska Laura¹

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, ill. 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) 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 előtérbe kerül. A nitrogénvegyületek összegparaméterként történő mérését a szigorodó környezetvédelmi előírások teszik szükségessé.

Példaként azokra a víz, szennyvíz és szennyvíziszap mintatípusokkal végzett szén- valamint nitrogéntartalom méréseinkre térünk itt ki, amelyek az ELTE Környezettudományi Kooperációs Kutató Központ laboratóriumában folytak az utóbbi időben. A vizsgálatokhoz egy kettős kemencét tartalmazó, folyadék és szilárd minták TOC/TN_b (összes szerves szén- valamint összes kötött nitrogén) tartalmának meghatározására szolgáló (Analytik Jena gyártmányú, Spectrolab Merkantil Kft. által forgalmazott) berendezést alkalmaztunk.

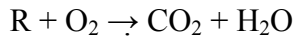
Kísérleteink során a készülékkel a következő összegparaméterek meghatározására került sor:

- TC – Total Carbon – összes széntartalom
- TOC – Total Organic Carbon – összes szerves széntartalom
- TIC – Total Inorganic Carbon – összes szervesetlen 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

¹ ELTE Környezettudományi Kooperációs Kutató Központ
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

1. A készülék működési elve

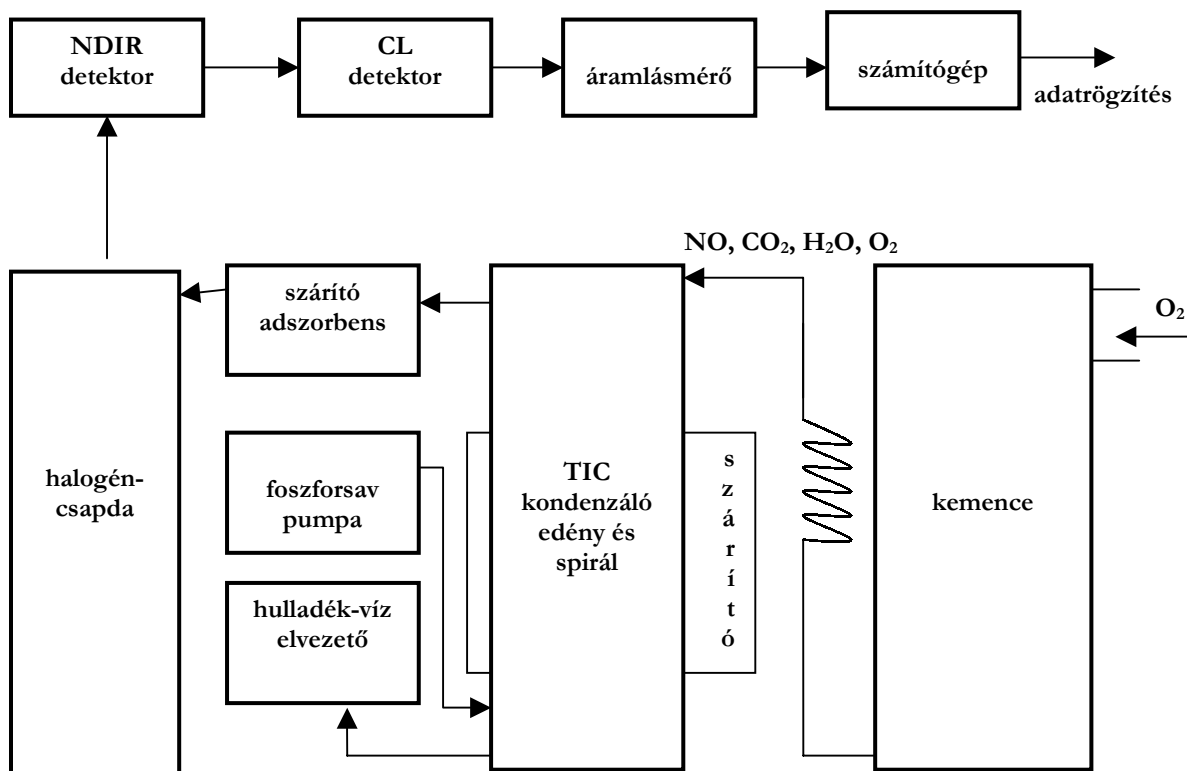
A készülékbe juttatott minta egy katalizátorral töltött égetőcsőben 950 °C-ig szabályozható hőmérsékleten tiszta oxigén (tisztaság: 5.5) atmoszférában termokatalitikus reakció során széndioxiddá és nitrogénoxidokká oxidálódik.



R: széntartalmú vegyületet jelöl

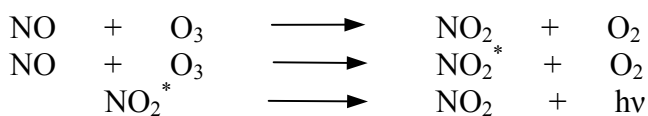
A minták égetése során keletkező ill. elpárolgó víz egy Peltier hűtővel ellátott csőkégyóban kondenzálódik, a maradék vizet a gázáramból ezután adszorbens köti meg. A felszabaduló halogénidek eltávolítására rézforgáccsal töltött oszlop szolgál (1. ábra).

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



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

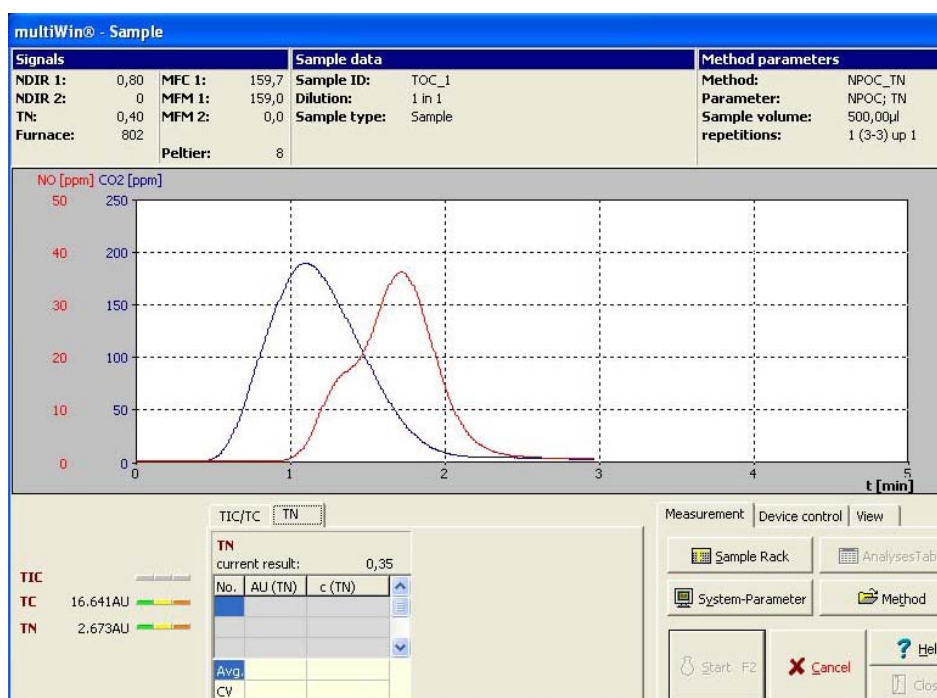
A nitrogén detektálását az alábbi folyamatok teszik lehetővé:



A mérés stabilitását a készülék önellenőrző rendszere, elektronikus áramlás-, hőmérséklet-, és detektorszabályozással, szivárgásellenőrzéssel, automatikus gázlezárással 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_b adatok kijelzése az alkalmazott készülék képernyőjén egy mérés alatt



A készülék TIC meghatározási programja az égetőcsövet kikerülő, szeptummal ellátott adagolónyílás 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 adagolónyílásán 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, 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, differencia-módszerrel) nyerjük. A TOC érték közvetlen meghatározására a készülékhez tartozó, de a készüléken kívül kivitelezett kiűzés (purge) alkalmazható. Ekkor a savazott mintára (sósavdagolás) 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.

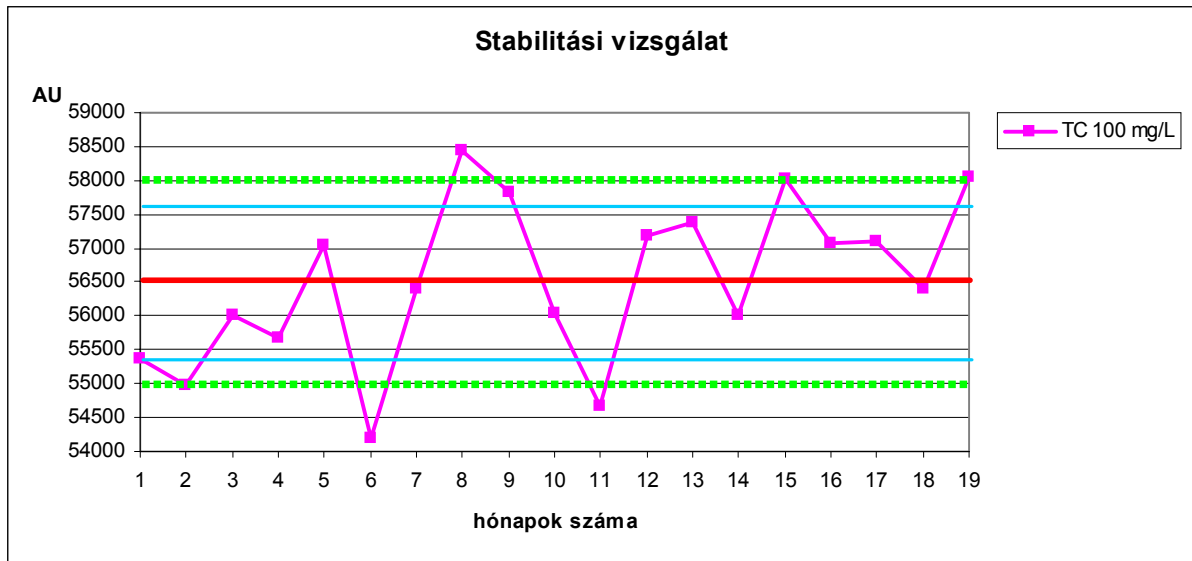
A készülékhez alkalmazható mintatérfogat 50-500 μ L között választható, szilárd minta esetén pedig 1 - 500 mg mintatömeg mérhető. A gyártó által megadott legnagyobb mérhető koncentráció érték: szén esetén 30 000 mg /L, illetve nitrogénre 200 mg/L, a kimutatási határ pedig: 50 μ g/L TOC, valamint 100 μ g/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.

2. A TC – TN_b mérések optimalálása során szerzett tapasztalatok

2.1. A TC ÉS TN mérések stabilitása

A készülék stabilitásának, a kalibráció hosszabb távon történő alkalmazhatóságának ellenőrzésére laboratóriumi vizsgálataink során az un. napi faktor meghatározását végeztük el. Ez egy minta, azaz egy adott standard C ill. N-tartalmú oldatminta rendszeres mérését jelentette. A meghatározások adatainak alakulását szemléltetjük havi bontásban a másfél év időtartamú mérési periódus során a 3. ill. a 4. ábrán. Az ábrákon feltüntetjük az idő függvényében az adott koncentrációjú oldatokra meghatározott intenzitás értékeket, valamint a készülékgyártó által megadott $\pm 2,0\%$, ill. az általunk erre a teljes időszakra tapasztalt, ezt kissé meghaladó $\pm 3,0\%$ átlagos szórásintervallumot.

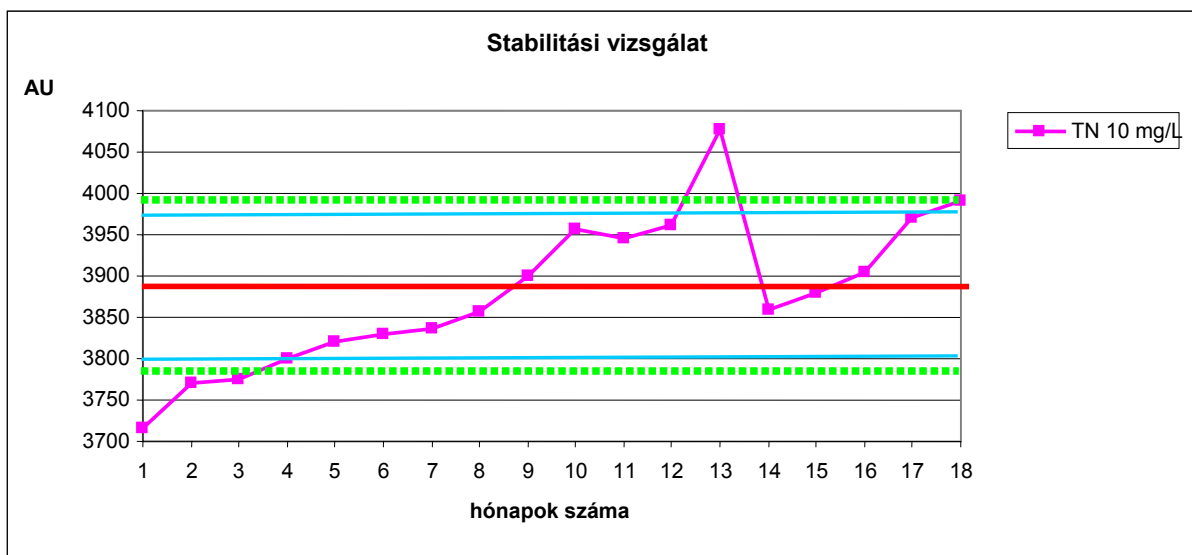
3.ábra. A készülék stabilitásának vizsgálata, TC mérés intenzitás adatai a másfél éves vizsgálati időszak hónapjainak függvényében



- átlag AU (elnyelés mértékére jellemző intenzitásadat)
- ⋯ ELTE adatszórás intervalluma
- gyártó szerinti szórásintervallum

A mért standard: 100 mg/L TOC tartalmú, 500 µL térfogatú K-H-ftalát oldat, készülék mérőfunkció: TC

4.ábra. A készülék stabilitásának vizsgálata, TN_b mérés intenzitás adatai a másfél éves vizsgálati időszak hónapjainak függvényében



- átlag AU (emisszióra jellemző intenzitásérték)
- ⋯ ELTE adatszórás intervalluma
- gyártó szerinti szórásintervallum

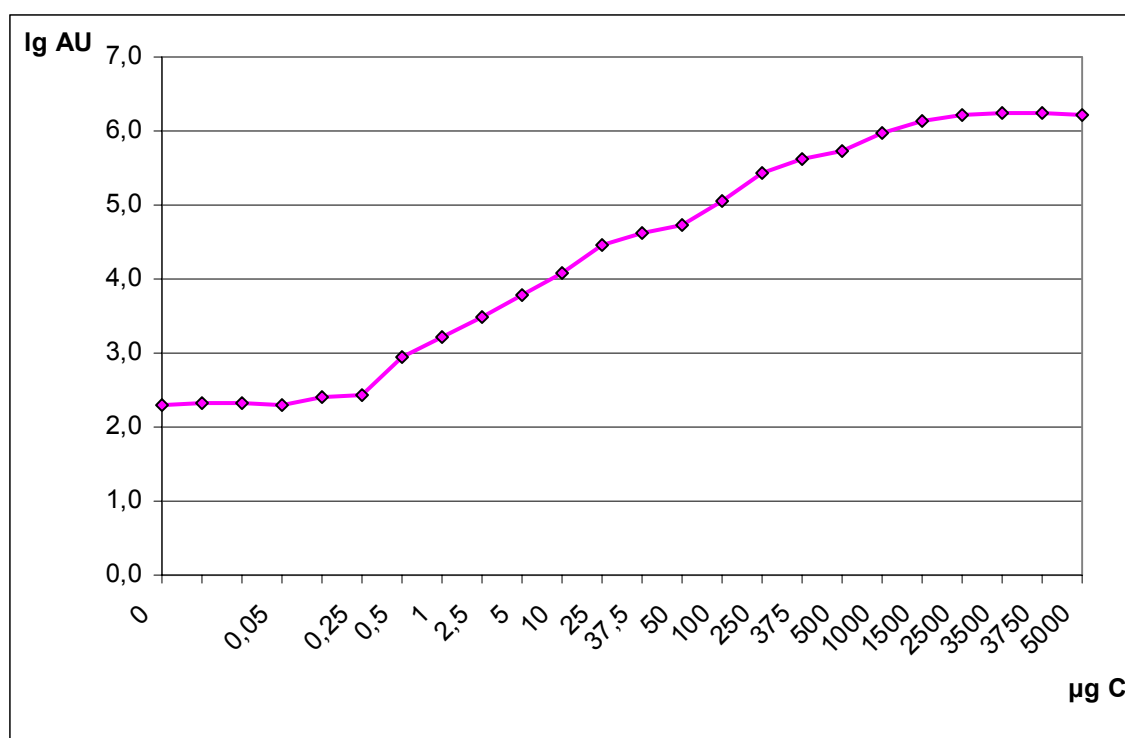
A mért standard: 10 mg/L TN tartalmú, 500 µL térfogatú ammóniumsulfát-káliumnitrát (nitrogén tartalomra nézve 1:1 vegyületarányú) oldat

Az adott TC ill. TN_b koncentrációra mért adatok másfél év során mutatott, kis szórással jellemezhető megismételhetősége összességében azt igazolta, hogy a VITA rendszerű készülék kalibrációja (állandó külső és belső körülmények biztosítása mellett) 6 hónap időtartamnál hosszabb távon is alkalmazható.

2.2. A készülék érzékenysége

Szerves széntartalmú standard oldattal végzett kalibrációs vizsgálataink adatait mutatjuk be az 5. ábrán. Az ábra a készülékbe juttatott szerves szén abszolút mennyiségének függvényében szemlélteti az intenzitás adatok alakulását. Tekintve az igen széles méréstartományt az intenzitás adatok logaritmusát szerepeltetjük ezen az ábrán. Látható, hogy a készülékre megadott 30 000 ppm felső méréshatár teljesíthető, de csak akkor, ha 500 µL-nél kisebb térfogatot alkalmazunk, azaz maximum 3000 µg-nyi abszolút szénmennyiséget juttatunk a készülékbe. A vizsgálatok során azt tapasztaltuk, ahogy ez az összesített mért adatokat szemléltető ábrán és a 2. táblázatban is látható, hogy a többcsatornás NDIR detektorral rendelkező készülék használatakor tekintettel kell lenni arra, hogy az ismeretlen mintákra csak akkor nyerhető megbízható, pontos adat, ha a megfelelő érzékenységű lineáris tartományt választjuk ki egy mérés értékeléséhez.

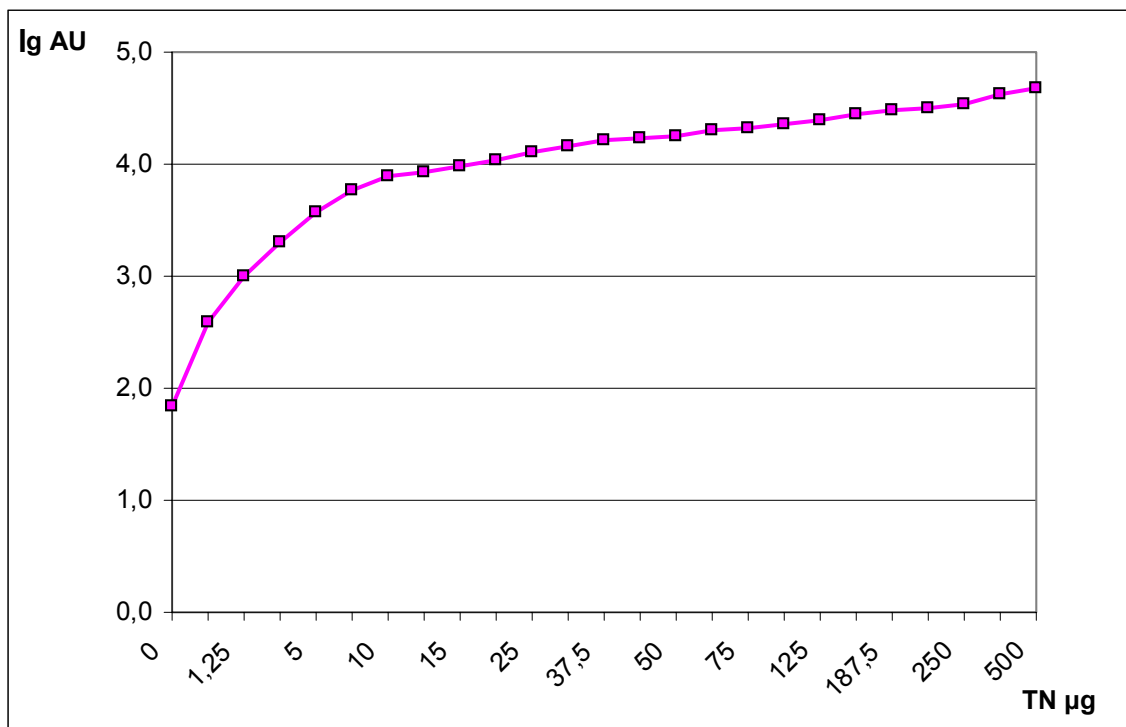
5. ábra. TC kalibráló görbe (abszorbanciát jellemző intenzitás adatok logaritmusának mért abszolút C-tartalom függvényében)



Kalibráló standard: változó koncentrációjú K-H-ftalát oldat, mintatérfogat: 500 µL, mérőfunkció: TC

A 6. ábrán látható kalibrációs összefüggés a nitrogéntartalom meghatározásra vonatkozik, a készülékbe juttatott kötött nitrogénmennyiség abszolút értékének függvényében mutatja (500 μL térfogat injektálásakor) a mért intenzitás adatokat.

6. ábra. TN_b kalibráló görbe (mért intenzitás adatok a standard oldatminta N tartalma függvényében)



A mért standard: ammóniumsulfát-káliumnitrát (nitrogén tartalomra nézve 1:1 vegyületarányú) változó koncentrációjú oldat, mintatérfogat: 500 μL

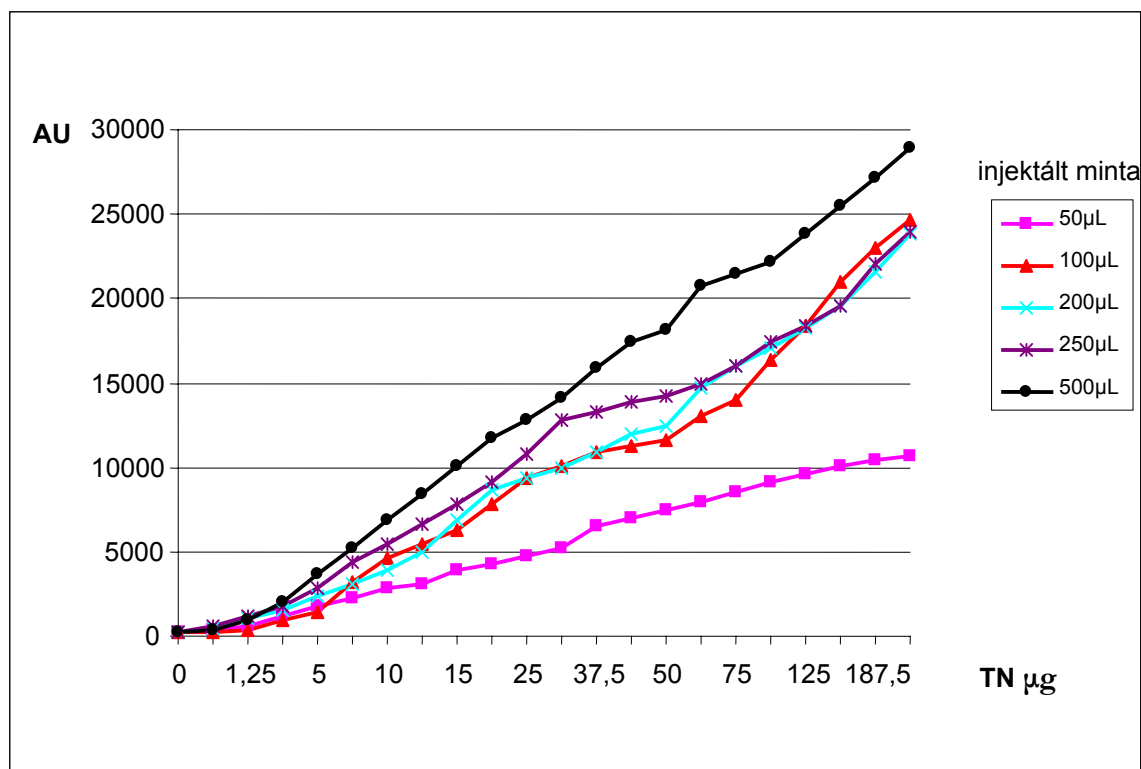
A kalibráló mérésorozat adatai alapján megállapítottuk, hogy a készülékre megadott 200 mg/L méréshatárt jóval meghaladó N mennyiség is mérhető. Egészen 500 μg abszolút N mennyiség beviteléig, azaz 1000 mg/L N-tartalmú oldatkonzentrációig tudtunk kalibrációs méréseket kivitelezni 500 μL térfogat bemérése esetén (6. ábra). Az is egyértelműen látható a mért adatokból, hogy a nitrogéntartalom meghatározása esetében is változik - rögzített térfogat mellett - a berendezés érzékenysége a koncentráció növekedésével. Tapasztalatunk szerint a koncentráció-intenzitás összefüggés az 1000 mg N/L értékek közelében már jelentős érzékenység-csökkenést mutat, ennek következtében megnő a meghatározás hibája (1. táblázat).

1.táblázat. Kalibrációs görbék meredeksége a különböző koncentráció-intervallumokban

Komponens koncentráció mg/L	Merekség TN _b AU/mg	Merekség TC AU/mg
<10	365	594
10-100	160	573
100-200	49	578
200-1000	31	540
1000-5000	-	277

A TN_b vizsgálatokhoz tartozóan kalibrálás céljából 50, 100, 200, 250, 500 µL között változó, kalibrációs sorozatonként azonos mintatérfogatokat (eltérő koncentrációjú standard oldatokat) is alkalmaztunk. Erre vonatkozóan a mért adatokat a 7. ábra szemlélteti.

7. ábra. A mintatérfogat hatása a TN_b mérés érzékenységére



A vizsgálatok során megállapítottuk, hogy a detektált intenzitás érték nemcsak a mintával a készülékbe juttatott N abszolút mennyiségétől függ, hanem attól is, hogy éppen milyen térfogatban adagoltuk azt. A 7. ábrán látható, hogy ugyanazon nitrogén mennyiség a kisebb mintatérfogat injektálásakor kisebb érzékenységet eredményezett.

Mindezek alapján azt a következtetést vontuk le, hogy egy ismeretlen minta nitrogénvegyület tartalmát akkor lehet megbízhatóan mérni, ha először tájékoztató jelleggel megvizsgáljuk a mintát, azaz a várt koncentrációnak megfelelően injektáljuk azt. Az így kapott közelítő koncentráció-érték alapján választjuk ki ezt követően a méréshez alkalmazandó mintatérfogatot és hígítás-mértékét, valamint az értékeléshez a megfelelő kalibráló összefüggést, és végezzük el a meghatározást.

A nitrogéntartalom mérés érzékenységének megítéléséhez vizsgáltuk a TN_b meghatározás vegyületformától való függését is. A vizekben általában az alábbi vegyületformák találhatók, 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 eljárást alkalmaztunk: vizsgáltuk eltérő N-vegyület formák összes N tartalmát, valamint szelektív N-vegyületformákat is (eredeti minták és a pH beállítását követően ammónia- ill. cianid-mentesített minták N tartalma).

Különböző nitrogén tartalmú vegyületekre mért összes nitrogéntartalom adatainkat foglalja össze a 2. táblázat. Az általunk nyert értékek vegyületformáktól függetlennek bizonyultak, és a gyártó által a CL detektorra jelzett 80 - 90% közti átlagos visszanyerési szinthez képest jóval kedvezőbb, minden esetben 95% feletti visszanyerést, valamint kis (2% alatti RSD) szórásértékkel bíró koncentráció adatokat kaptunk.

2. táblázat. 10 mg/L TN_b koncentráció esetén nyert adatok a N-vegyületforma függvényében (n=3)

Vegyület	AU	mért TN µg/L	SD µg/L	RSD %
KSCN	3719	9870	57	0,58
KCN	3616	9590	85	0,89
NaNO₃	4073	10800	33	0,31
NH₄Cl	3799	9940	9	0,09
NH₄NO₃	3815	10100	38	0,38
(NH₄)₂SO₄+KNO₃	3755	9960	42	0,42
*Szerves N	3673	9750	144	1,48

* o-fenantrolin-HCl

Az adatokból látható, hogy a N vegyületforma nem befolyásolta a készülékbe juttatott N mennyiségre vonatkoztatott visszanyerés jóságát, tehát reális minták esetében is figyelmen kívül hagyható a vegyületforma, a készülékhez javasolt (ammónium-és nitrátion tartalmú) kalibráló standard megbízhatóan alkalmazható.

2.3. TC-TN_b kalibrálás

A mérések értékeléséhez e készülék alkalmazásakor, ahogy ezt a 2.1. pontban ismertetett stabilitás vizsgálataink is alátámasztják, csak időnként van kalibrációra szükség, a kalibráció hosszú ideig felhasználható. 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 vegyületeket (Merck vegyszereket) alkalmaztunk. Szervetlen szénvegyületként (IC) nátrium-hidrogénkarbonát és -karbonát keverékét, szerves szénvegyületként (OC) kálium-hidrogén-ftalátot, továbbá aktív szénport, míg a nitrogéntartalom meghatározásához ammóniumsulfát és kálium-nitrát keveréket, valamint nikotinsavat használtunk.

Megállapítottuk, ahogy ezt már a TC-TN_b mérések érzékenységének ismertetésekor előzőleg részleteztük, hogy ezen összegparaméterek értékei a megjelölt koncentráció tartományokon belül megbízhatóan, de változó érzékenységgel határozhatók meg. Mindkét paraméter értékének megbízható mérésére a megfelelő érzékenységű, lineáris tartományon belüli vizsgálat volt a megfelelő.

2.3.1 A linearitás és a kimutatási határ vizsgálata a C és N vegyületek meghatározásakor

Vizsgálataink során az alábbi kimutatási (3σ) és meghatározási határ (10σ) intenzitás-adatokat nyertük a kétféle összegparaméterre:

	TC intenzitás (AU)	TN _b intenzitás (AU)
3σ	118	8
10σ	394	26

A kimutatási ill. meghatározási határra kapott intenzitás adatok koncentrációban kifejezve TC esetén 22 ill. 72 $\mu\text{g/L}$, TN_b vonatkozásában pedig 20 ill. 64 $\mu\text{g/L}$ értéket jelentenek.

2.4. Környezeti mintákra meghatározott adatok

A kalibrációs és vegyülettípusok szerinti ellenőrző mérés-sorozatok mellett az alábbi mintatípusok TOC-TN_b tartalmának vizsgálatára került sor laboratóriumunkban:

- felszíni vizek (Duna, Tisza, Velencei-tó)
- felszín alatti vizek
- ivóvíz (közműves vízellátás, egyedi kutak)
- kommunális szennyvizek
- ipari szennyvizek (nagy szervesanyag-, ammónium-, nitrát-, nitrit-, rodanid-, cianidion-tartalom)
- gázminták (fermentor, csatorna)
- szilárd minták (szennyvizek összes oldott anyaga és lebegőanyaga, szennyvíziszapok, biofilmek, ásvány/ kőzet, üledék, aeroszol, hulladék)
- különféle szerves anyag tartalmú minták elemanalitikai célú feltárásának; továbbá adszorpciós folyamatoknak követése, ellenőrzése

Ezekből a mérési adatainkból mutatunk be példákat néhány folyadékmintára és néhány szilárd mintára a 3. és 4. táblázatban.

3. táblázat. Mért adatok átlagértéke és szórása (SD) az eltérő mintatípusok vizsgálatakor (n=3)

Mintatípus	Előkészítés	TIC mg/L	TC mg/L	TOC mg/L	TN _b mg/L
Kútvíz	Hűtés	10,5 ± 0,1	10,7 ± 0,1	0,21 ± 0,02	7,07 ± 0,01
Szennyvíz előülepitett	* Mélyhűtés	162 ± 13	362 ± 7,5	199 ± 19	91,2 ± 6,2
Ipari szennyvíz nyers	* Hűtés	144 ± 5,2	1335 ± 14	1190 ± 12	910 ± 78
Tisztított ipari szennyvíz	* Hűtés	23,1 ± 0,5	50,1 ± 3,8	27,0 ± 1,7	22,3 ± 0,5
SCN- tartalom*** 6,00 mg/L C; 7,00 mg/L N	* Szennyvíz + additív standard oldat	0,85 ± 0,14	6,77 ± 0,17	5,92 ± 0,19	7,11 ± 0,15

* N tartalom meghatározása: hígított mintából 500 µL bemérés

** az additív rodanidion koncentráció visszamérése komplex-összetételű ipari szennyvízmintában

Azt tapasztaltuk, hogy a nagy (950 °C-ig változtatható) hőmérsékletű katalitikus égetés teljes oxidációt biztosított, a szilárd minták teljes elégetése is lezajlott a készülékben. A nagy sótartalom sem bizonyult zavarónak (mátrixhatás kedvezőtlen hatása nem érvényesült koncentrált ipari szennyvizek esetén sem) a TOC és TN_b egyidejű meghatározásakor. Az eltérő vízminták közül azonban a szemcsés, könnyen kiülepedő részeket tartalmazó víztípusok, szuszpenziók mérésére csak ülepítés, 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.

4. táblázat. Mért adatok átlagértéke és szórása az eltérő szilárd mintatípusok vizsgálatakor (n=3)

Mintatípus	TIC mg/kg	TC mg/kg	TOC mg/kg	TN_b mg/kg
Kommunális tisztított szennyvíz	15,7 ± 0,93	40,9 ± 0,39	23,4 ± 2,15	15,5 ± 0,18
Eleveniszap	25,9 ± 6,7	334 ± 15	308 ± 18	10,3 ± 1,44
Szennyvíz lebegőanyag	1,80 ± 0,21	63,7 ± 1,44	61,9 ± 1,74	11,6 ± 0,12

Minta-előkészítés: folyadékminta, szuszpenzió bepárlása, ill. kvarcmembránon kiszűrt lebegőanyag szárítása 105 °C-on tömegállandóságig, porítás, bemérés mikroanalitikai mérleggel (tömeg: 1,00 - 20,0 mg, átlag 5,00 mg)

A TC/TN_b méréseink során azt tapasztaltuk, hogy a vizsgálati körülmények, továbbá a vakminták megválasztása is lényeges volt mindkét paraméter meghatározásakor. A minták hígítására Simax berendezésben desztillált, majd ezt követően Milli-Q Plus berendezésben ioncserélt, nagy tisztaságú vizet alkalmaztunk. A „reagens-vakokat” (vizek esetén az alkalmazott foszforsav, szilárd minták esetén a mintatartó „csónakvak”) minden esetben vizsgáltuk. A vivógáz tisztasága is befolyásolja a mérési eredményeket, különösen a kimutatási határ közelében lévő koncentrációk esetén (pontosság, ismételhetőség), ezért a készülékhez az ajánlottnál tisztább oxigént (5.5) használtunk. A mérések során a mérőrendszer és minta-előkészítés elhelyezése is fontosnak bizonyult (helyiség levegőtisztasága).

Az üveg-, valamint egyéb eszközök használat előtti tisztítása, zárt mintatartók és a mintatartósítás megfelelő alkalmazása, továbbá az IC mérésekor a mintavételt követően rövid időn belül elvégzett vizsgálat, a mintakonzentrációtól függően megfelelően megválasztott mintamennyiség is mind lényeges volt a megbízható mérésekhez.

2.5. A minták nitrogéngáz tartalmának a TN_b mérésekre gyakorolt hatása

Kérdésként merült fel az, hogy a készülék adottságai mellett a vízminták oldott nitrogéngáz-tartalma a TN_b méréseket befolyásolja-e. Azt, hogy folyékony halmazállapotú minták nem kötött vegyületként jelen levő nitrogéngáz tartalma belemérődik-e a készülék használatakor az összes kötött N-tartalom mennyiségébe, gáz- és folyadékminták összes nitrogén tartalmának mérésével ellenőriztük.

2.5.1 Gázminták nitrogén-tartalmának mérése

A készülék programozható mérési módszerei közül a folyadékminták vizsgálatára alkalmazott mérési változattal dolgoztunk. Előzőleg teszteltük a készülék gázhalmazállapotú minták mérésére való alkalmazhatóságát. A TC/TN_b mérésre alkalmas módszer előírásait követve a vizsgálatot ez esetekben a reaktorba gázfecskendővel injektált gázmintával végeztük el. Gázmintáink a TN_b vizsgálata során egyrészt levegő, másrészt tiszta (5.0) nitrogéngáz voltak. Többnyire 100 μL mintatérfogatot alkalmaztunk, de esetenként ellenőriztük 500 μL injektálásával is a kapott adatokat. A készülékbe juttatott tiszta nitrogéngáz 100 μL mintatérfogatban 4,2 mikromólnyi nitrogént tartalmazott. Ha ezt a nitrogéngázt a műszer az adott katalitikus, nagy hőmérsékleten zajló égetést követően kvantitatív NO_x -ként mérné, akkor kerekén 117 μg nitrogént mutatna ki TN_b adatként, ugyanennyi levegőminta térfogat esetén pedig mintegy 91 mikrogrammnyit.

A mérések során mindkét mintatípusnál azonban e jelentős nitrogénmennyiség jelenléte ellenére sem detektáltunk mérhető mennyiséget. A kétféle mintára és eltérő mintatérfogatra nyert értékek ugyanis minden esetben a kimutatási határ alattiak voltak.

2.5.2 Vízminták nitrogén-tartalmának mérése

A vízminta esetünkben kommunális szennyvíztelepről származó előülepített szennyvíz, valamint az iszapkezelési ág biogáz termelő fermentorából származó iszap víztelenítésekor nyert csurgaléklé volt. (Utóbbit az anaerob lebomlás következtében jellegzetesen koncentrált nitrogén-vegyület tartalmú szennyvízmintaként választottuk ki ehhez a vizsgálatához). Mindkét mintatípusnál egyaránt mértük az eredeti minták nitrogéntartalmát, a megfelelő mértékben hígított, kezeletlen mintaváltozatok nitrogénkoncentrációit, ill. előkezeltük a mintákat azok oldott nitrogéngáz-tartalmának változtatása céljából. Az előkezelés alkalmazott változatai a következők voltak:

- a) az eredeti és a hígított szennyvízmintákat a mérést megelőzően nitrogéngázzal telítettük, ezt követően ezeket a mintavételig zárt rendszerben nitrogéngáz - túlnyomás alatt tartottuk,
- b) sűrített levegővel állítottuk be a mintaváltozatok egyensúlyi oldott gáztartalmát,
- c) a nitrogéngázzal ill. sűrített levegővel telített szennyvízmintákat tiszta oxigénnel (5 bar túlnyomáson) nitrogéngáz-mentesítettük.

Megjegyezzük, hogy a legnagyobb additív nitrogéngáz tartalom a vizsgálatokhoz használt 500 µL beadagolt vízminta térfogatban a szennyvízminta nitrogéntartalmán felül abszolút értékben 8,8 µg mennyiségű volt. A vizsgálatok során a szennyvízminták mért nitrogéntartalmának az előkezelés függvényében változnia kellett volna, még hozzá az előzőek alapján jelentős mértékben, ha az oldott nitrogén gázt is beleméri a készülék a TN_b-ként meghatározott nitrogén tartalomba. Az eredeti, ill. különféleképp előkezelte (hígítatlanul ill. hígítás után is előkezelte) mintafajták készülékkel meghatározott nitrogéntartalom-adatai alapján azonban azt tapasztaltuk, hogy ezek nem tértek el a kezelés függvényében egymástól. A minták TN_b koncentrációja – az oldott nitrogéntartalom jelentős változásaitól függetlenül – megegyezett oly mértékben, hogy a mérésorozatban a kezelt és kezeletlen minták mindegyikére kis RSD értéken belül azonos nitrogén-koncentráció adatokat nyertünk (5. táblázat).

5. táblázat. Eltérő nitrogéngáz mennyiséget tartalmazó szennyvízminták TN_b adatai

Csurgaléklé (200x-os hígítás) mintaváltozatok	N mg/L átlag (n=3)	RSD %
Eredeti	4,45	0,44
N₂-nel telített	4,48	1,12
Sűrített levegővel telített	4,47	1,34
O₂-nel telített	4,54	2,20
Nitrogén-mentesített	4,58	1,31
Összes mintaféleség	4,50	1,28

Összességében megállapítottuk azt, hogy ez a készüléktípus a folyadékmintákra alkalmazandó, előírás szerinti 800 °C kemencehőmérséklet mellett a katalitikus oxidációt követően a minták kötött nitrogénvegyületeinek N-tartalmába a mintában jelen levő gázalmazállapotú nitrogén mennyiségét nem méri bele, továbbá azt is, hogy a nitrogéngáz jelenléte a mintákban, a minták nitrogén-vegyületekhez tartozó N-koncentrációjának meghatározását sem zavarja.

3. Összefoglalás

Változó összetételű, igen nagy só és egyéb szennyezőanyag-tartalmú folyadék- és szilárd halmazállapotú mintákat vizsgáltunk a MULTI N/C 2100S típusú TOC/TN mérő készülékkel. A minták szerves- és szervetlen széntartalmának, valamint kötött nitrogéntartalmának mérését széles koncentráció intervallumon belül tudtuk megvalósítani, a kötött nitrogéntartalom esetében ez a gyári előírásokhoz képest ötször nagyobb felső kimutatási határt jelent. A TC mérések során a minták abszorbancia-intenzitás adatainak koncentráció függése alapján meghatároztuk a lineáris összefüggés-tartományokat. A TN_b mérés esetén megállapítottuk, hogy a mért intenzitás adatok nemcsak a minták abszolút nitrogén-tartalmától, hanem az aktuálisan alkalmazott mintatérfogattól függően is változtak, azaz mindezek alapján azt, hogy ismeretlen minta esetén mindkét tényező figyelembe vételével készített kalibráció használatakor nyerhető csak megbízható eredmény. A készülékkel végzett kötött nitrogéntartalom mérésekor kísérletsorozattal bizonyítottuk, hogy a minták oldott nitrogéngáz-tartalma a termokatalitikus rendszerben nem oxidálódik, nem mérhető, és egyúttal nem is zavarja a TN_b meghatározását. Megállapítottuk továbbá, hogy a nitrogént tartalmazó vegyületformától függően a kötött nitrogén mennyiségre kapott értékek csak szűk hibahatáron belül változtak, így a szabványos előírásban javasolt kalibráló vegyületkeverék használata az ismeretlen, vegyes nitrogénvegyület összetevőjű minták nitrogéntartalmának meghatározásakor is megbízható. A készülék folyadék és szilárd minták mérésére egyaránt megfelelőnek bizonyult, amennyiben a mérendő minta kellően homogén volt (szemcseméret 100 µm alatti lehet). A minta mátrix zavaró hatása pedig eddigi méréseink során a mért paraméterek közül csak a TOC meghatározásakor, és csupán olyan összetételű minta vizsgálatakor érvényesült, amikor differencia módszerrel nagy szervetlen- (90% feletti IC az összes széntartalmon belül) és egyben kis szerves széntartalmú mintát elemeztünk. Ilyen minták esetében csak a direkt (NPOC) módszer vezetett eredményre. Azt tapasztaltuk továbbá, hogy szilárd és folyékony minták mellett szennyezett gázhalmazállapotú minták vizsgálatára is alkalmas a készülék.

Szakirodalom

Dr.Bozsai Gábor: Multi N/C – a minőség a különbség! „Az Analytik Jena AG a 21. századi kémiai laboratóriumok szolgálatában”. Spectrolab Merkantil Kft. továbbképző szemináriuma, Budapest, 2005. október 12-13.

Sindy Förster: The TN_b analysis – a comparison of the determination with chemiluminescence detectors and electrochemical solid-state detectors, Analytik Jena AG,

Lit_SP_TN_01_03_e; www.analytikjena.de

Sindy Förster, Anja Jungnickel: Determination of TOC in Solids, Analytik Jena AG,
Lit_SP_TOC_1_01_e; www.analytikjena.de

Steffanie Kirsch, Thomas Stratesteffen, Dr. Olaf Kampe: TNb Analyses.
Investigation into Matrix Influences on TNb Determination with Cerium(IV)
Oxide Catalyst-Supported High-Temperature Oxidation, Analytik Jena AG,
Lit_SP_TN_2_00_e; www.analytikjena.de

Sindy Förster, Dr. Olaf Kampe, Dr. Karl-Heinz Jahr: Catalytic High-Temperature Oxidation
Catalysts and Their Efficiency in Simultaneous Determination of TOC and TNb in Aqueous
Samples, Analytik Jena AG, Lit_SP_TN_1_99_e; www.analytikjena.de

DIN EN 1484; Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) and
des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), Beuth Verlag, Berlin 1997

DIN 38409 Part 27. Summarische Wirkungs- and Stoffkenngrößen, Bestimmung des
gesamten gebundenen Stickstoffs TN_b, Beuth Verlag, Berlin 1992

H. Günzler: Akkreditierung and Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, Springer-
Verlag, 1994