

Fluoreszcens és UV-abszorpciós módszerek alkalmazása vizek minőségének folyamatos ellenőrzésre.

Az utóbbi években hazánkban is megjelentek az UV-abszorpción és UV-fluoreszcencián alapuló folyamatos mérő-szabályozó analizátorok (pl. Dráva-monitoring állomás - Barcs, Szennyvíz-monitoring rendszer - Péti Nitrogénművek vagy ceglédi szennyvíztisztító vagy DRV Siófoki szennyvíztisztító; Olaj-monitoring – Csepeli Erőmű, Duna).

A fenti elveken alapuló műszerek terjedésének számos oka van: egyszerű kezelés, kis karbantartási igény, nincs szükség reagensekre stb. Árfekvésük is igen kedvező a más elvet alkalmazó, de hasonló funkciójú analizátorokhoz képest.

E folyamatos analizátorok mérési elvei régóta ismertek, s laboratóriumokban gyakran alkalmazott, standard módszereken alapulnak. A jelenleg mérhető fontosabb paraméterek:

UV-abszorpcióval: KOI, TOC (BOI), nitrát, ammónia, lebegőanyag koncentráció, kén-hidrogén, TKN összes nitrogén stb.;

UV-fluoreszcenciával: Olajszennyezés, aromás szénhidrogének, PAH, BTEX, klorofil-A, s egyéb UV-fluoreszcenciát adó szennyezők.

Az abszorpciós és fluoreszcens módszert alkalmazó műszerek igen nagy előnye, hogy egyidejűleg több paraméter mérésére is alkalmasak lehetnek (akár 4 vagy 8 vízparaméter). A mérési idő igen rövid (többnyire másodpercek), s egy mérési ciklus az automatikus kiértékelés, de főleg az „időigényes” tisztítási művelet miatt (kvarccső) azonban egy-két perc is lehet. Nem igényelnek semmiféle reagenst, csak tisztító folyadékot, ami a gyártótól és a feladattól függően általában hígított kénsav oldat, vagy klórtartalmú víz (hígított hypo). Az analizátorok mindegyike rendelkezik adatátviteli lehetőséggel (RS232 vagy RS485 MODBUS stb.), valamint szabályozó kimenetekkel (0...4/20 mA). Sőt, némelyik akár 2-4 mintaáram alternatív mérésére is alkalmas.

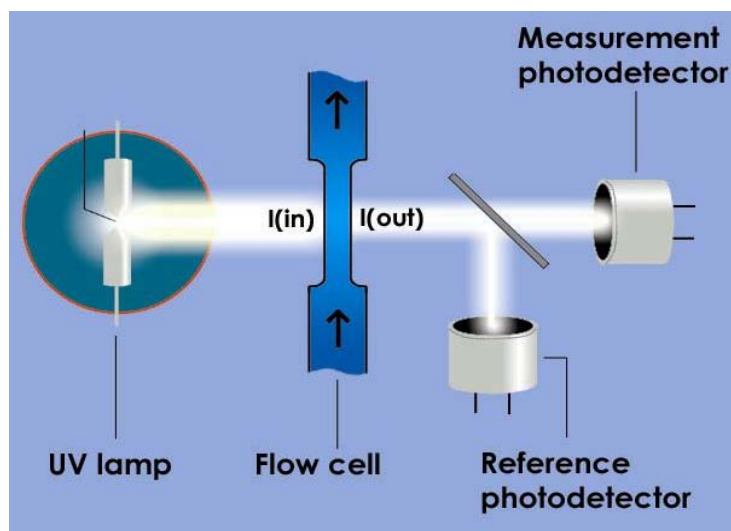
I) UV-ABSZORPCIÓN ALAPULÓ ELJÁRÁSOK

A) KOI mérése

Nagyon sok szerves molekula (pl. telítetlen, aromás stb.) elnyeli az UV fényt. Az analizátorokban alkalmazott mérési elv ismert a laboratóriumokból: a mintaáramon áthaladó UV-fény intenzitáscsökkenését (I_{in} és I_{out}) detektorral mérik. A fényelnyelés követi a Lambert-Beer törvényt:

$$c = k \log (I_{in}/I_{out}),$$

ahol I_{in} a beeső és I_{out} a mintából kijutó fény intenzitása, k az abszorpciós koefficiens és c a koncentráció (a kalibrációnak megfelelő egységben; többnyire mg/l).



A mérési elvet az 1. ábra szemlélteti. A pontosság, megbízhatóság érdekében a mérés általában egy referencia sugárhoz képest történik. A fényút (a kvarccső átmérője vagy küvetta mérete) változtatható, s így alacsonyabb vagy magasabb méréstartományt választhatunk a készülékhez.

1. ábra: KOI-és nitrátmérés UV-abszorpcióson

A mérési idő nagyon rövid és összehasonlíthatatlanul rövidebb mint a laboratóriumi szabványos módszeré. Magától értetődik ezért kedvező fogadtatása. Ilyen készülékek pl. az AWA UVpcx készüléke (apró hátránya, hogy csak egy hullámhosszon, 254nm-en mér). Az E+H STIP-scan bója-analizátorról egy külön előadásban számolunk be. Hasonló a TRIOS ProPS jelű készülék is, melynek nagy előnye a könnyű áthelyezhetőség. Fontos kiemelni e két utóbbi készüléket abból a szempontból is, hogy mindkettő spektrumot vesz fel, s ennek alapján történik a kiértékelés, ami sokkal megbízhatóbb eredményeket biztosít, s a spektrum kiértékelése is sok információt adhat számunkra.

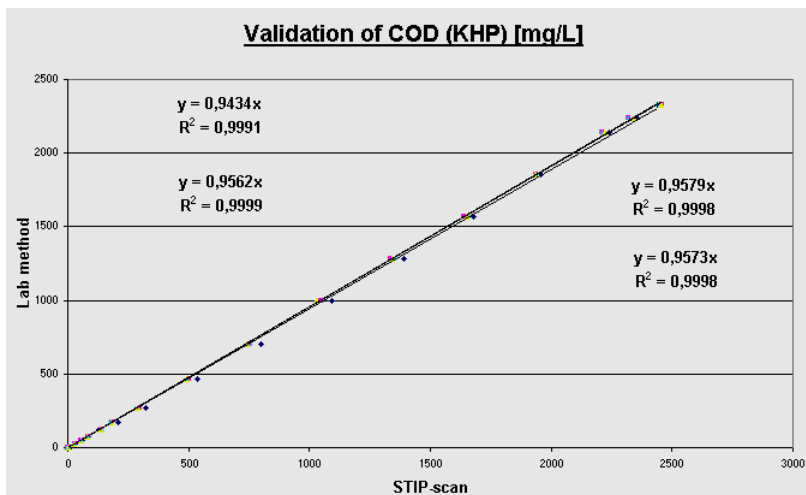
E készülékekkel igen széles mérési tartomány fogható át: lehet 0...100 mg/l KOI, vagy akár 10...20.000 mg/l is.

Fontos feladat e készülékek üzemeltetésénél az, hogy bizonyos időszakonként azokat a laboratóriumi standard módszerrel kalibrálni kell. Ebben az esetben a méréseink megbízhatók lesznek (l. a Bója-analizátorokról szóló előadásunkat, cikkünket), s az alábbi ábrákat.

A vízminta nem kíván finomszűrést, s így akár 100-200 µm-es szemcsék is átmehetnek a küvétán. A zavarosságot ezért kompenzálni kell. Ezt a kompenzációt egy másik detektorral "oldják" meg (DIN38404-C3 szerint). Így viszont lehetőség adódik újabb információk szerzésére készüléktől függően: lebegőanyag koncentráció/zavarosság, de megkaphatjuk az aktív iszap legfontosabb jellemzőit is (pl. iszap-index), sőt a STIP-scan esetében a nitrát-méréssel együtt (l. alább) a szennyvíztisztítót ért toxicitás mértékéről is tájékozódhatunk.

(l. még a Bója-analizátorokról szóló cikkünket).

A 2. ábrán bemutatunk egy eredményesort (további adatok a Bója-analizátorokról szóló közleményünkben) összehasonlítva a standard, laboratóriumi módszer eredményeivel. Tapasztalatunk szerint igen jól alkalmazható e módszer felszíni vizek, ivóvizek (ivóvíztechnológia), ipari és kommunális szennyvizek monitorozására. Különösen ipari szennyvizeknél azonban vigyázni kell arra, hogy pl. alacsony szénatomszámú telített, alifás vegyületeknek (pl. ecetsav, etanol) nincs számottevő abszorpciója a vizsgált tartományban, ugyanakkor a KOI-értékét igen jelentősen növelik.



2. ábra: STIP-scan készüléssel kapott korrelációs eredmények

Az UV-abszorpciós elven működő valamely készülék műszaki bemutatása gyakran így történik: „a készüléka alkalmas a KOI/TOC/BOI mérésre”, vagyis mintha e készülék mindhárom paramétert mérné. El kell elosztatni egy tévhitet: valójában egyiket sem méri az analizátor. Ha az 1. ábrát gondosan áttanulmányozzuk rájövünk, hogy e rendszer nem más mint egy UV-spektrofotométer, ami abszorbanciát mér. Ez arányos a koncentrációval, de annak koncentrációjával amire kalibráltuk (tehát valójában mindig csak egy paramétert tudunk mérni, s nem mindhármat). Ha TOC-re hitelesítünk, akkor az eredményt célszerűen TOC értékben adjuk meg. Tapasztalatok szerint a legjobb korreláció KOI-értékek esetén van, TOC értékekre is megfelelő, bár az eltérés jelentősebb. (Közismert, hogy a KOI és TOC értékek között felállítható egy arány, de ez könnyen – a víz összetételének kisebb megváltozásakor is - megváltozhat.) A leglazább kapcsolat BOI értékek esetén tapasztalható, így a BOI-re kapott értékek elég bizonytalanok lehetnek. E kapcsolatok megbízhatósága vagy bizonytalansága könnyen érthető, ha végig gondoljuk e fogalmak jelentését, tartalmát. Erre az előadásban még kitérünk.

B) Nitrát mérése

A nitrát on-line méréséhez a KOI-méréshez hasonló, azzal a különbséggel, hogy a meghatározás a 200-220 nm-es tartományban történik, mivel az NO-csoportnak e tartományban igen jól és pontosan mérhető elnyelése van. Zavarosság kompenzációjára e módszernél is szükség van, amelyet a készülékek automatikusan elvégeznek.

Az NO-csoportok abszorpciója miatt ügyelni kell arra is, hogy a nitritet – ha annak mennyisége jelentős a nitráthoz képest – hozzámérhetjük az NO₃ mennyiségéhez. Ebben az esetben az eredményt célszerű NO_x formában megadni. Egyes készülékek nagy felbontása következtében a nitritet és nitrátot külön is lehet mérni.

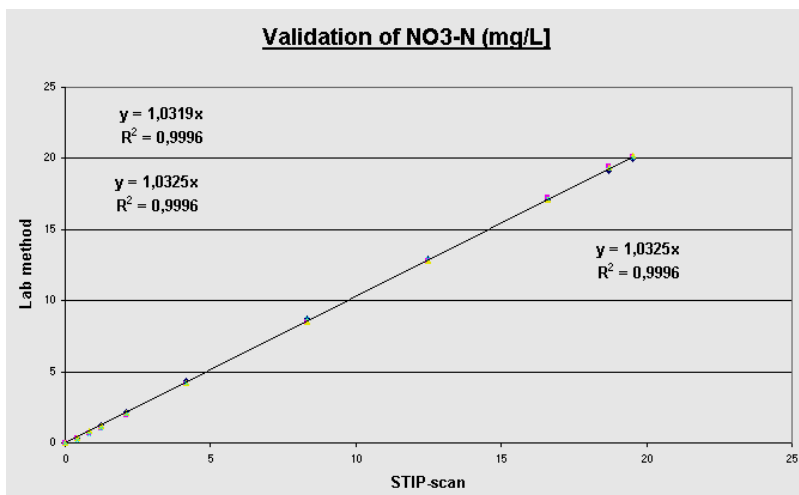
Mérési tartományok általában 0 – 50/100 mg/l, de az AWA analizátornál akár 0 – 1000 mg/l NO₃ is lehetséges.

E módszer előnyei: a minta nem igényel szűrést, igen rövid a mérési idő, nincs szükség reagensre, csak tisztító folyadéokra, és - ami szintén fontos - gyakorlatilag nincs zavaróhatás.

A stabilitás, megismételhetőség, a pontosság jobb, mint ionszelektív elektródok esetén.

A mérés az 1. ábrán bemutatott elvhez hasonló, csak a hullánhossz tartomány más.

A 4.ábrán a laboratóriumi mérésekkel történő összehasonlítás mutatjuk be (korreláció).



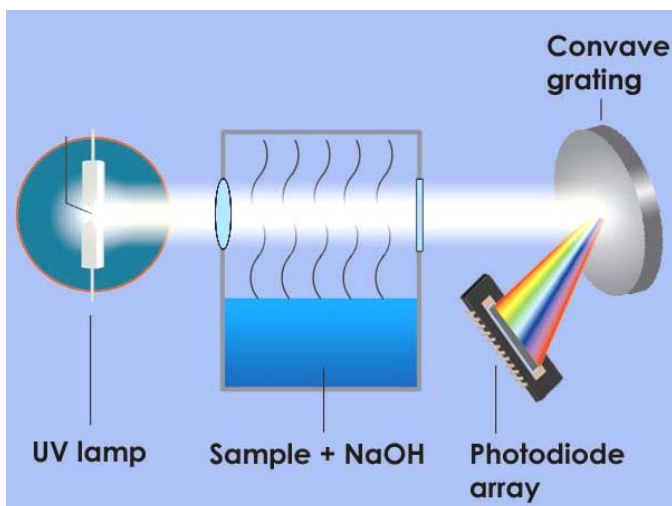
3. ábra: STIP-scan készülékkel kapott validálási eredmények

C) Ammónia folyamatos mérése

Ammónium-ionok mérésére csak az AWA/THETYS és a Datalink ajánl analizátorokat (az országban több is üzemel). A mérés úgy történik, hogy a mintához a készülék automatikusan kismennyiségű NaOH-oldatot adagol, s ezzel a „fellúgosítással” az NH₄⁺-ionokból NH₃ gáz keletkezik. Az abszorpció mérése gázfázisban történik (7. ábra). A kiértékeléshez a készülék Fourier Transzformációt alkalmaz (FFT).

A módszer igen érzékeny, nagyon szelektív és nincs zavaróhatás. Fontos tulajdonság: sem a zavarosság, sem a mintaszíne nem befolyásolja az eredményt a gázfázisban történő mérés miatt. A mérési eredmények pontossága a laboratóriumi mérések pontosságával vetekszik.

(E sorok szerzőjének igen jó tapasztalata van e készülékekkel és az eredményekkel, azok megbízhatóságával kapcsolatban.)



4. ábra Az ammóniamérés elve

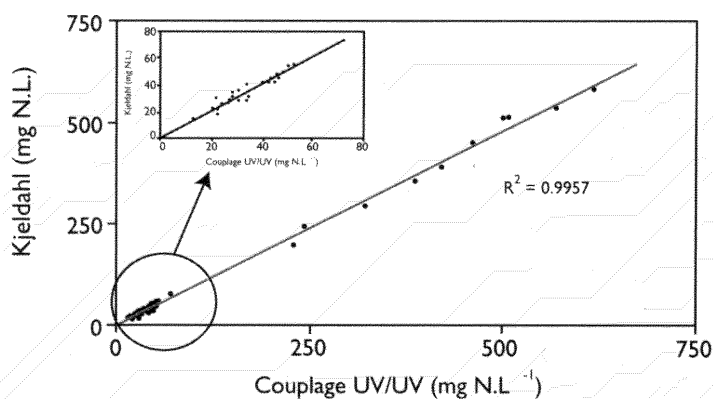
E módszer nagyon jól alkalmazható a vízminőség-ellenőrzés bármely területén. A mérési idő rövid, a kiértékeléssel együtt max. 5 perc; nincs szükség szűrésre, csak NaOH-oldatra és tisztítófolyadékra.

Mérési tartomány 0 – 10 és 0-500(-1000) mg/l NH₄ között választható.

**D) Egy speciális UV-abszorpciós eljárás több paraméter egyidejű meghatározására:
Összes nitrogén TKN, KOI, TOC, (BOI),
nitrát, lebegő anyag, szénhidrátok, detergens.**

E külön pontban említjük meg a SECOMAM cég készülékét: IXO ill. OXI-50

A mérési elv a következő: a készülék felveszi a minta UV-spektrumát a 210-330 nm tartományban. A kapott spektrumot a beépített számítógép kiértékeli, összehasonlítja a tárolt alap- ill. könyvtári spektrumokkal, majd ezek alapján adja meg az eredményeket: TOC, KOI (BOI), nitrát, detergens, lebegő anyag (IXO-50). A legújabb, tovább fejlesztett analizátorban egy roncsoló egységet helyeztek el, mellyel a mintát a készülék automatikusan igen intenzív UV- roncsolásnak veti alá (190 nm-es UV fény; perszulfátos adagolás lehetséges), s néhány perc után az összes nitrogén (TKN) meghatározható. Az 5.ábrán az így kapott mérési adatok és a standard eljárással nyert eredmények közötti megfelelést mutatjuk be. (E folyamatos analizátornak létezik laboratóriumi változata is!)



5. ábra: TKN összes nitrogén meghatározása.

II) FLUORESZCENCIÁN ALAPULÓ ELJÁRÁSOK

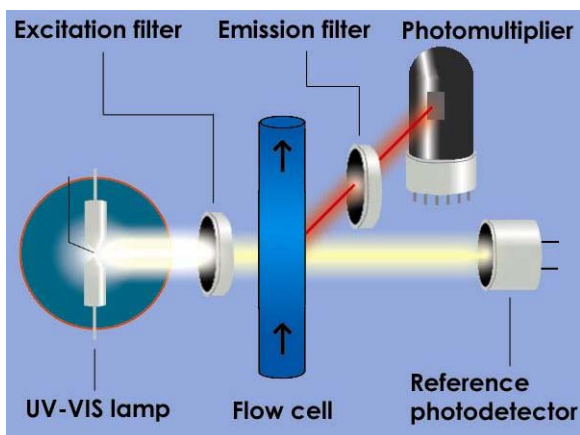
Nagyon sok molekula UV- vagy VIS sugárzás/foton (W_{UV}) hatására gerjesztődik és az abszorbeált energiát két külön foton formájában emittálja. Az egyik, a kisebb energia többnyire ütközés vagy hőenergia formájában ($W_{ÜTK}$), míg a másik (W_{FL}) egy közeli UV vagy a látható tartományban lévő sugárzás formájában jelenik meg.

Mivel $W_{be} = W_{ÜTK} + W_{FL}$, ezért a fluoreszcens sugárzás hullámhossza mindig nagyobb, mint a besugárzó fényé.

$$W_{br} = h\nu_{be} \quad \text{ill.} \quad W_{FL} = h\nu_{FL} \quad \text{és} \quad c = \lambda \nu$$

$$\text{Ezért } W_{be} = hc/\lambda_{be} \quad \text{ill.} \quad W_{FL} = hc/\lambda_{FL}, \quad \text{ahonnan } \lambda_{FL} > \lambda_{be}$$

A mérési elv a 6. ábrán látható. Az emittált fényt egy nagyon érzékeny fotoelektron-sokszorozó detektálja. A módszer igen érzékeny. A kimutatási határ többnyire néhány ppb ($\mu\text{g/l}$) koncentráció érték (pl. fenol-szennyezéskor vagy kéalgá ill. klorofill-A mérésekor).



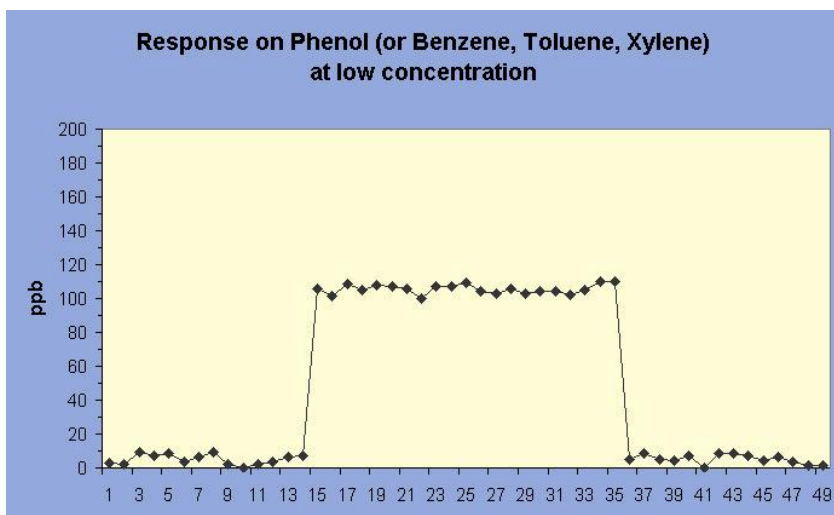
6. ábra UV-fluoreszcens mérési elv

E módszer igen nagy érzékenységgel használható **aromás szénhidrogének**, (benzol, toluol, xylol, PAH stb.), **klorofill A** és egyéb fluorezcenciát adó szennyezők kimutatására. A szénhidrogén-szennyezések igen érzékenyen nyomon követhetők, mivel a detektálási idő 10 s, s a kimutatási határ általában 10-30 ppb, de fenolra 5-10 ppb.

Jellemző mérési tartományok: Fenol, BTEXáltalában 0 –10 (-100) ppm; olaj-szennyezés mérésekor, amennyiben 10% aromás komponens jelen van az olajban 0 – 100 (kívánságra 0 – 1000) ppm. (Meg kell azonban említeni, hogy e fluorezcenciás módszer az alifás szennyezők kimutatására nem alkalmas.)

A módszer nagy érzékenysége miatt az analizátor alkalmazható hűtővizekben lévő igen kis koncentrációjú olajszennyezés mérésére is.

A 7. ábrán egy fenol-szennyezés detektálását mutatjuk be. A készülék a szennyezést azonnal érzékelte (mérések 5 percenként történtek, laboratóriumi modell-kísérlet), s ahogy a szennyezés megszűnt a mért érték újra a háttér körüli értékre csökkent.



7. ábra Fenolszennyezés mérése UV-fluorezcenciás módszerrel

Az UV-fluorezcencia segítségével folyókban, tavakban, szennyezett vizekben az alganövekedés figyelemmel kísérése igen fontos lehet. Méréstartomány **klorofill A vagy kékalga** esetén 0 – 300 ppb, érzékenység 0,2 ppb.

Nagyon sok kedvező tapasztalatunk van e készülékekkel kapcsolatban, hiszen az országban több fluoreszcenciás készüléket telepítettünk már (egyrészükkkel PAH, olajszennyezés mérése, másik részükkel klorofill-A mérésére történik. Nagyon kedvező a tapasztalatunk a TRIOS fluoreszcens szondákkal; ezek on-line, telepített, de hordozható, áttelepíthető formában is alkalmazhatók. Ezekről az előadás során adunk további információt.

* * * * *

E rövid ismertetőben igyekeztünk bemutatni azokat a folyamatos vízminőség-ellenőrzési módszereket, amelyek ma már Magyarországon is egyre népszerűbbek. Röviden érintettük előnyeiket, de megemlítettük hátrányaikat is. Minden alkalmazás előtt ajánlatos megvizsgálni, hogy valóban alkalmazhatók e a kívánt feladatra, annak ellenére, hogy az esetek többségében a látszólagos válasz: igen.

Ma már több ilyen elven működő készülék üzemel az országban az üzemeltetők megalégedésére: klorofill-A, ammónia, nitrát, olaj-szennyezés, KOI-analizátorok, egy- ill. két-csatornás formában. (A szerzők által telepített és üzemeltetett készülékek száma közeledik az ötvenhez.) E készülékek rendszerben is telepíthetők. Nem egy olyan többparaméteres rendszer üzemel már az országban, amely több vízparamétert mér egyidejűleg.

A növekvő hazai érdeklődés alapján, de a növekvő európai alkalmazásokat is figyelembe véve, bizonyára egyre gyakrabban fogunk találkozni az UV-absztróció és UV-fluoreszcenciát alkalmazó on-line monitorokkal, melyekkel a vízminőség sokoldalú ellenőrzése megvalósítható.