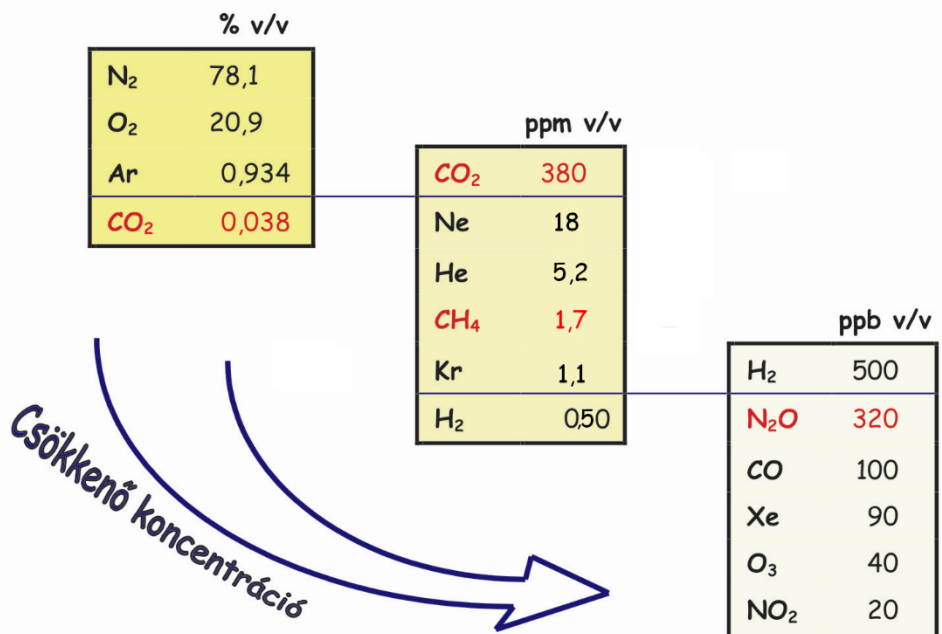


KÖRNYEZETVÉDELMI ANALITIKA

3. rész

Levegő szennyezések vizsgálata

Az atmoszféra összetétele



	VÉNUSZ	FÖLD	MARS
Hőm.	480°C	17°C	-138-27°C
CO ₂	90 000	0,3	5
N ₂	1 000	780	0,05
O ₂	0	210	0,1

$R_{Föld} = 6\,370\text{ km}$
 Atmoszféra $5,1 \cdot 10^{18}\text{ kg}$
 – 50 % 5 km-ig
 – 90 % 12 km-ig
 – 100 % 200-400 km

Nem lokalizált környezeti szennyezés

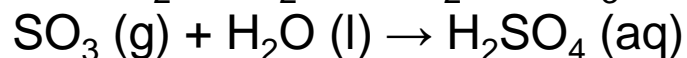
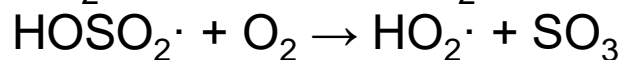
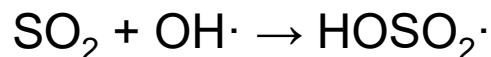
A levegőben természetesen jelenlevő komponensek megnövekedett koncentrációja

Kén-dioxid, nitrogén-oxidok – savas eső

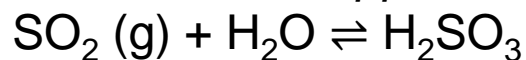
tiszta esővíz



gázfázisban

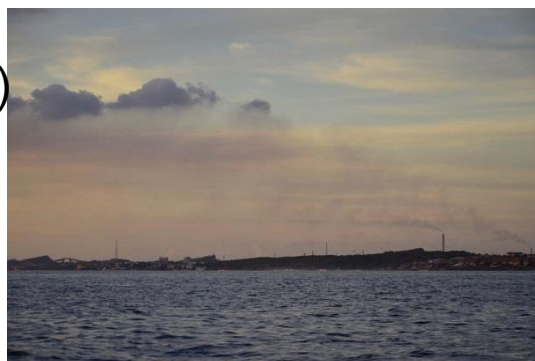
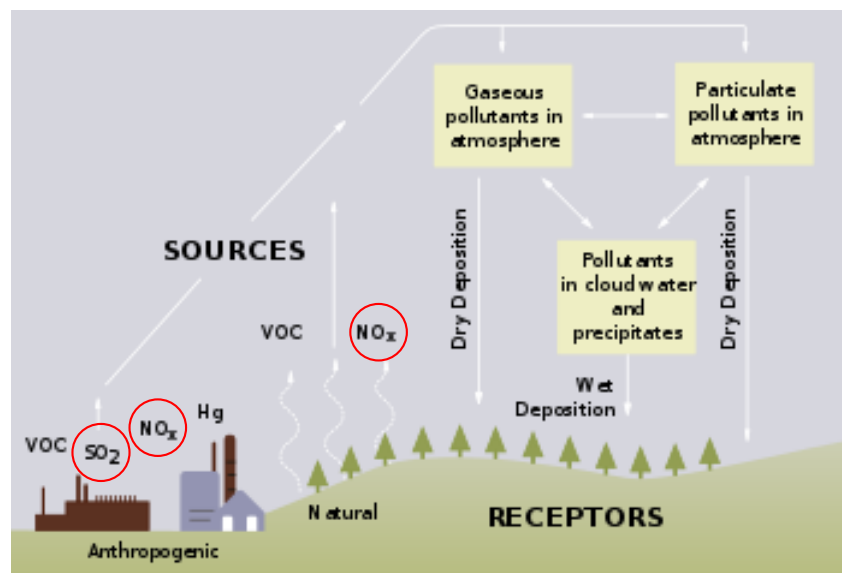
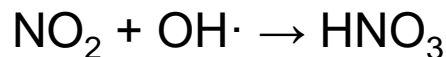


esőcseppben



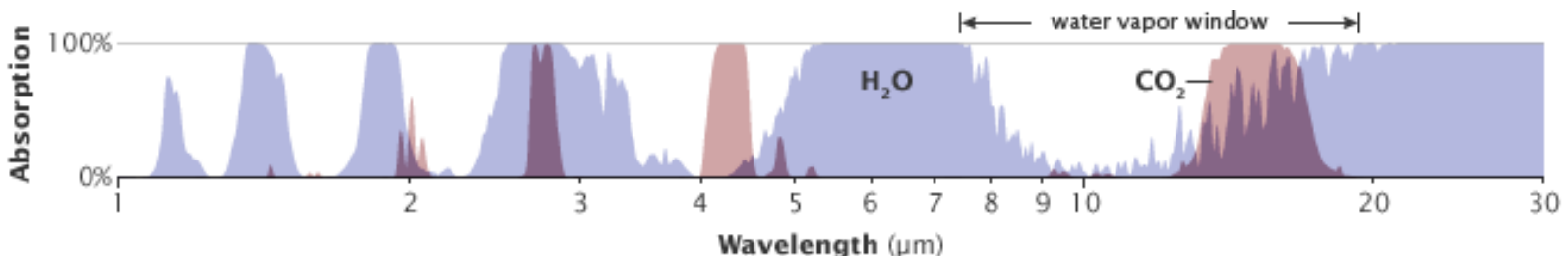
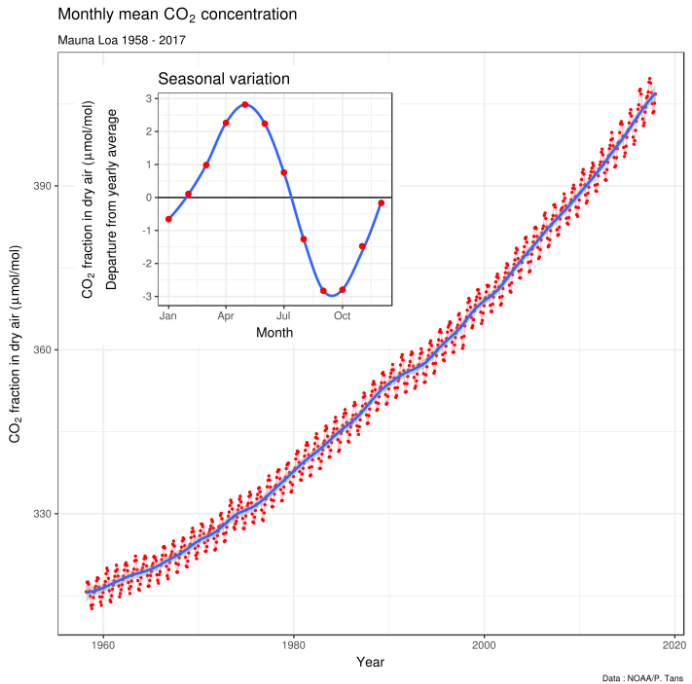
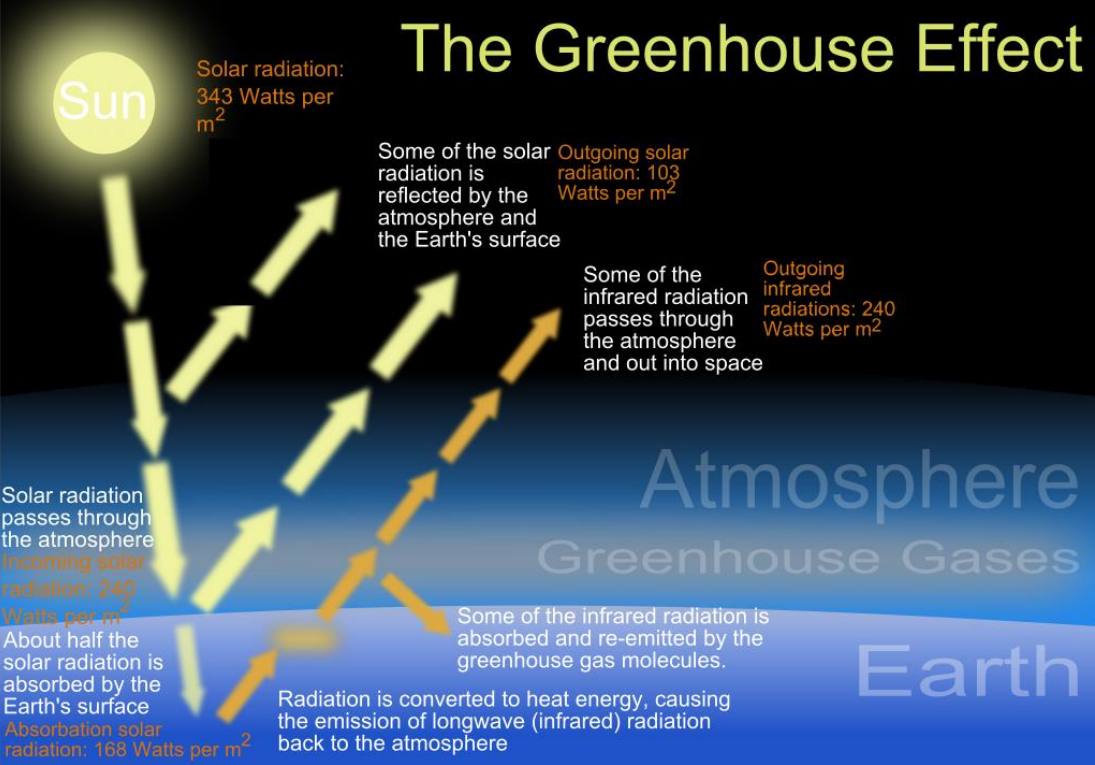
oxidáció

ózon, H_2O_2 , oxigén (Mn, Fe katalizálja)



Nem lokalizált környezeti szennyezés

CO₂ – üvegházhatás, globális felmelegedés

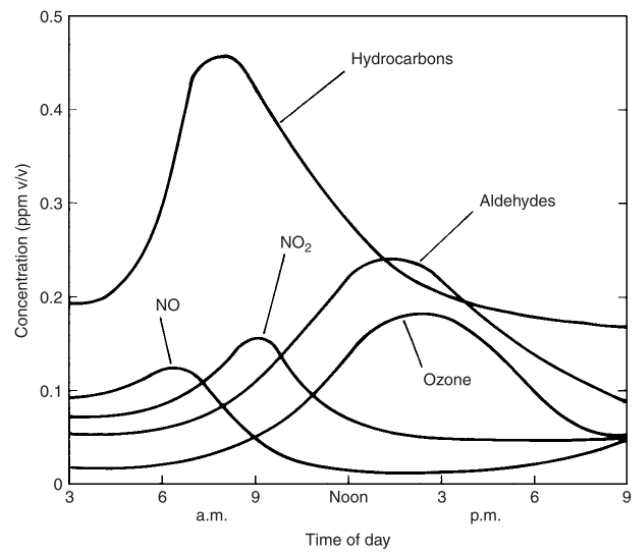
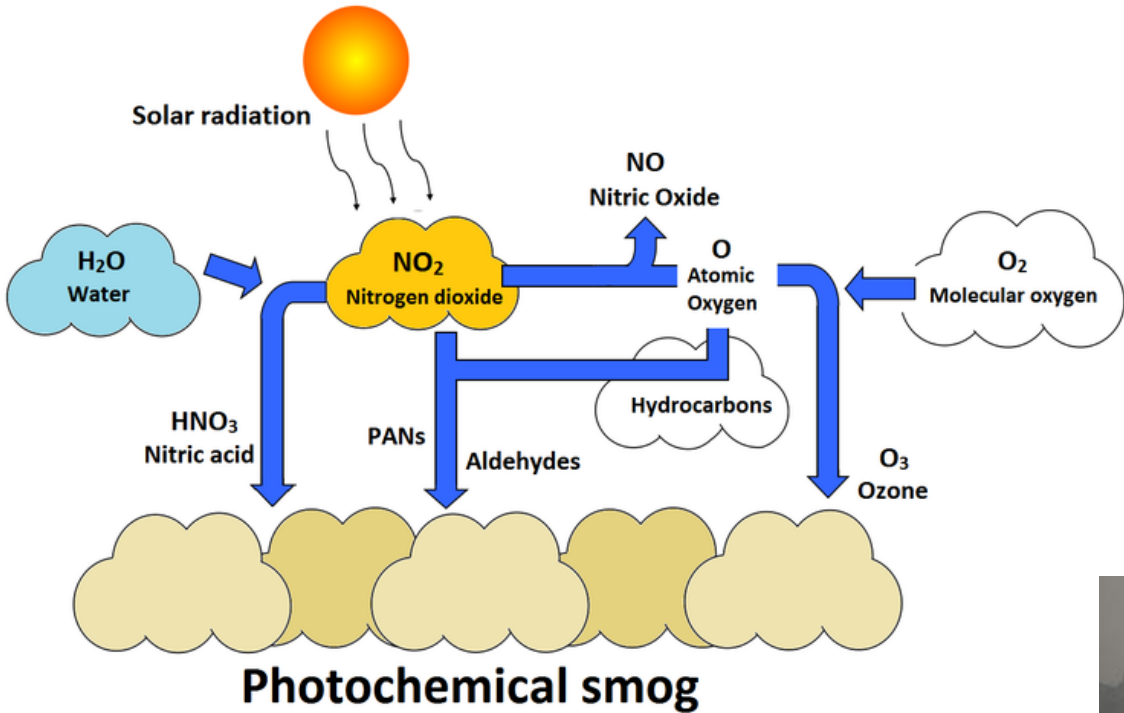


Lokalizált környezeti szennyezés

A tiszta levegőben nem lévő szennyezők

városi és ipari szennyezők

atmoszférikus reakciókból új vegyületek - fotokémiai szmog



speciális meteorológiai körülmények - termikus inverzió

Fontosabb légszennyező anyagok

- Szén-dioxid
- Kén-dioxid
- Nitrogén-oxidok
- Szén-monoxid
- Szálló por
- Ózon
- Toxikus fémek
(Pb, Hg)
- HCl / HF
- Ammónia

- Szerves vegyületek:

VOC: Volatile Organic Compounds

1. „a metántól eltérő, antropogén vagy biogén forrásból származó szerves vegyületek, amelyek napfény jelenlétében a nitrogén-oxidokkal történő reakciók során fotokémiai oxidálószerrek létrehozására képesek” (4/2011. VM rendelet)
2. Gőznyomás 20°C-on $\geq 0,01$ kPa ($\geq 0,1$ mbar)
(26/2014 VM rendelet)

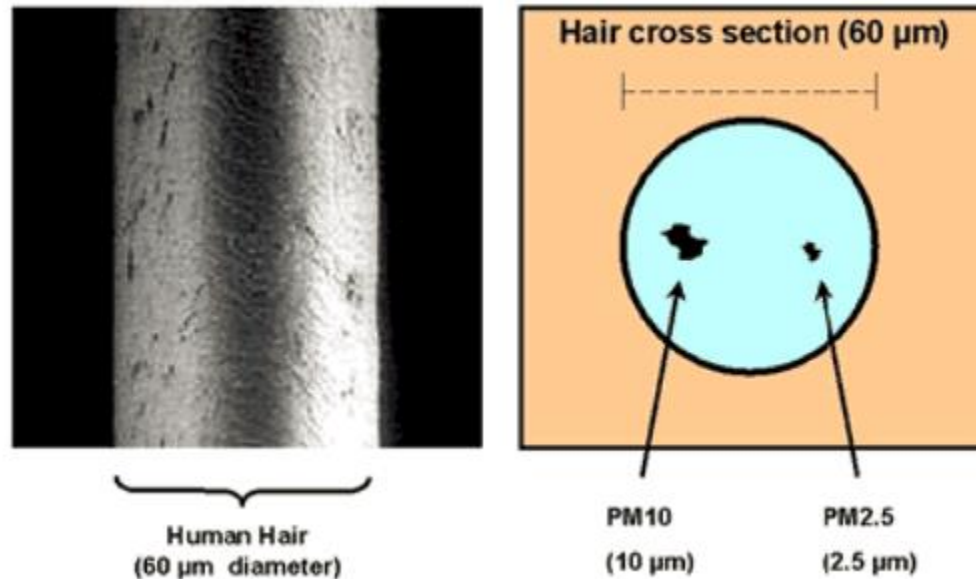
BTEX: **benzol**, toluol, etil-benzol, xilolok oldószerek, formaldehid, freonok

SVOC: Semi Volatile Organic Compounds
Közepesen illékony, pl. PCB-k

POP: Persistens Organic Pollutants

Lassan lebomló, PAH-ok, dioxinok

Szálló por (PM10 és PM2,5)



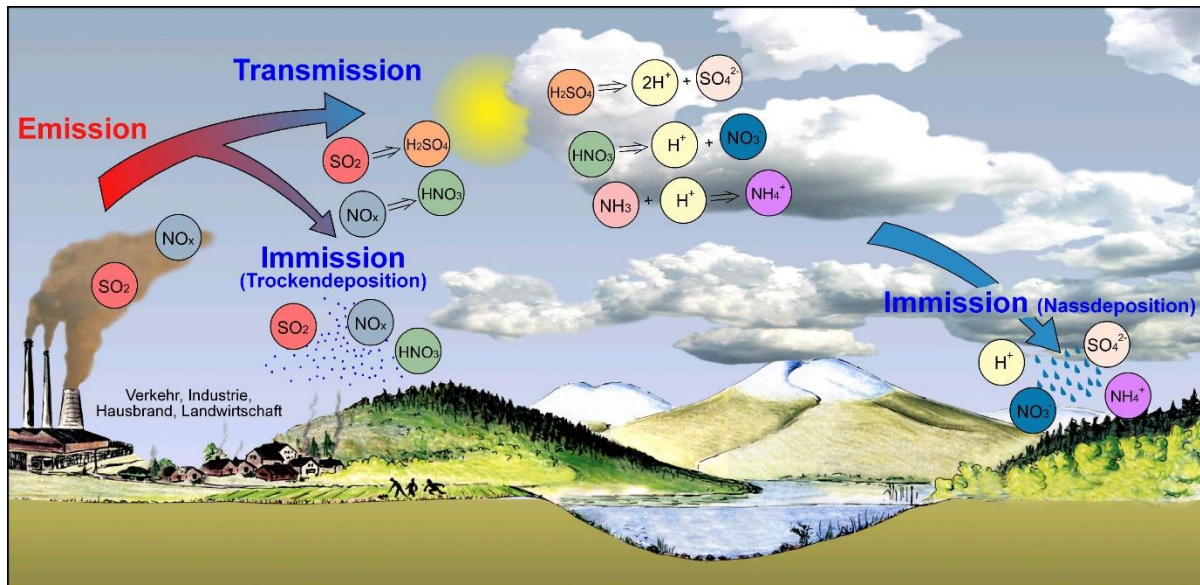
PM10: A 10 μm szemcseátmérő alatti részecskék – belégzéskor túljutnak a gégefőn

PM2,5: A 2,5 μm szemcseátmérő alatti részecskék – belégzéskor a mélyen a tüdőbe is bekerülnek

A levegőtisztaság-védelem területei

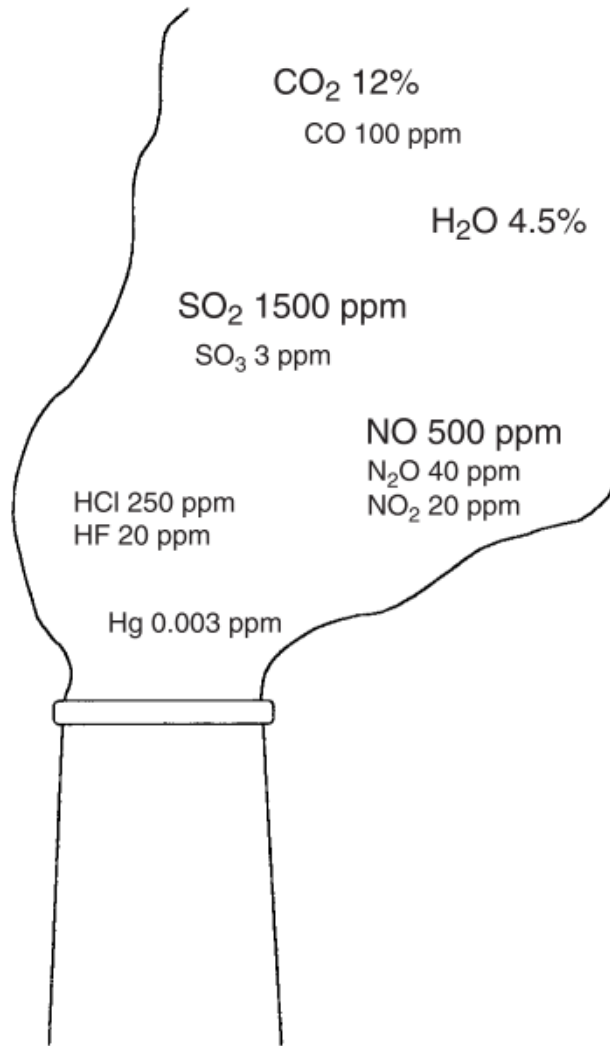
- **TRANSMISSZIÓ**
- **EMISSZIÓ:** helyhez kötött ↔ mozgó források
pontforrások ↔ diffúz források
kémények vonal forrás
kürtők épület forrás
 felületi források

természetes eredetű ↔ emberi eredetű
 - **IMMISSZIÓ:** környezeti levegő szennyezettség
 - MUNKAHELYI LÉGTEREK
 - BELTÉRI LÉGTEREK



Emisszió vs. immisszió

Emisszió



Immisszió

Gáz	Koncentráció
CO ₂	380 ppm
CO	0,1 ppm
H ₂ O	-
SO ₂	0,002 ppm
SO ₃	-
NO	-
N ₂ O	0,32 ppm
NO ₂	0,02 ppm
HCl	-
HF	-
Hg	-

Mértékegységek

Térfogat koncentráció (v/v)

tf% mólarány

ppm (v/v) part per million

1 tf% = 10 000 ppm (v/v)

parciális nyomás

Nem függ a nyomástól és a hőmérséklettől!

Tömeg koncentráció (m/v)

$\mu\text{g}/\text{m}^3$

mg/m^3

mg/Nm^3 (101,3 kPa, 273 K)

Emisszió: kg/h

Fajlagos emisszió: kg/m^2 , kg/db, stb.

Ülepedés: $\text{g}/\text{m}^2 \times 30$ nap

Átszámítások

ppm (v/v) átszámítása (Part Per Million)

$$\left[\frac{mg}{Nm^3} \right] = \frac{M_w [g]}{22,41 dm^3} \cdot [ppm]$$

20°C: 24,09 dm³

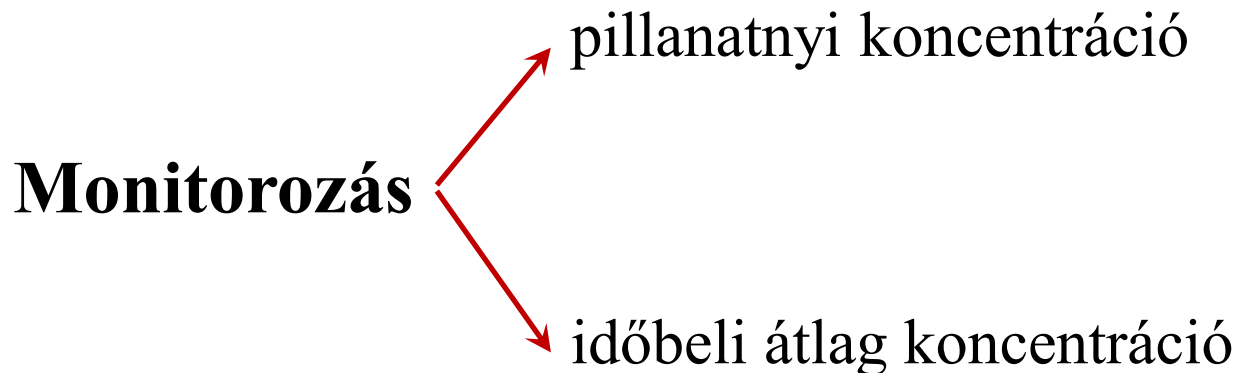
CO:	1,25
NOX, mint NO2:	2,05
SO2:	2,86

Átszámítás fizikai normál állapotra

$$\frac{p * V}{T} = \frac{p_0 * V_0}{T_0} = \frac{101,3 [kPa] * V_0}{273,15 [K]}$$

Példák légszennyezők határértékeire

mg/m ³	NO ₂	Formaldehid	Benzol
Emisszió	(200-500)	20	5
Munkahelyi	9 _{8 órás}	0,6	3
Környezeti	0,085 _{24 órás}	0,012	0,01
Beltéri	0,02 _{24 órás}	0,05	Amilyen alacsony csak lehet



Határértékek csoportosítása

Levegőterheltségi szint – immisszió ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Kibocsátási határérték – emisszió (mg/m^3)

4/2011. (I. 14.) VM rendelet a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről

Munkahelyi határérték ÁK - megengedett átlagos koncentráció (8 óra)
 CK - megengedett csúcskoncentráció (15 perc)
 MK - maximális koncentráció (kockázat $\leq 1:10^5/\text{év}$)

25/2000. (IX. 30.) EüM-SzCsM együttes rendelet a munkahelyek kémiai biztonságáról

Levegőterheltségi szint

Egészségügyi határérték (órás, 24 órás, éves): a levegőterheltségi szint azon mértéke, amely még nem okoz maradandó egészségkárosodást.

Kiemelt jelentőségű légszennyező anyagokra (pl. SO₂, NO₂, benzol, PM₁₀...)

Tájékoztatási küszöbérték: az a légszennyezettségi szint, amely felett már a rövid idejű expozíció is tartós egészségkárosodást okozhat a társadalom érzékeny csoportja esetében (gyermekek, idősek, betegek). Ennél a szintnél a lakosságot azonnal tájékoztatni kell.

Riasztási küszöbérték: az a légszennyezettségi szint, amely felett már a rövid idejű expozíció is tartós egészségkárosodást okozhat. Azonnali beavatkozást tesz szükségessé.

Tervezési irányérték: környezeti hatásvizsgálat-köteles tevékenységek esetén a területek levegőterheltségi szintjének megítéléséhez, a terjedési modellek, hatásvizsgálatok készítéséhez javasolt irányértékek (kb. 170, ebből 130 VOC)

Ökológiai határérték: azon levegőterheltségi szint, amely túllépése esetén az ökológiai környezet maradandó károsodást szenvedhet

Levegőterheltségi szint ↔ munkahelyi légterek

<i>mg/m³</i>	Levegőterheltségi szint egészségügyi határértékei			Munkahelyi levegőben
	órás	24 órás	éves	
SO₂	0,25	0,125	0,05	ÁK=CK=5
CO	10	5	3	ÁK=33; CK=132
NO₂	0,1	0,085	0,04	NO ₂ ÁK=CK=9
NOX	0,2	0,150	0,07	NO ÁK=30
Szálló por PM10 TSPM	-	0,05	0,04	Total= 10 Resp.= 6
	0,2	0,1	0,05	
Benzol	-	0,01	0,005	MK=3
Hg és vegyületei	-	-	0,001	ÁK=0,08;CK=0,32
Dioxinok, furánok	-	-	10 ⁻⁹	-
Etanol tervezési irányérték	5,0	5,0	-	ÁK=1900;CK=7600

Levegőterheltségi szint

Légszennyező anyag	Átlagolási időszak	Tájékoztatósi küszöbérték	Riasztási küszöbérték
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
Kén-dioxid	1 óra	400 három egymást követő órában	500 három egymást követő órában vagy 72 órán túl meghaladott 400
Nitrogén-dioxid	1 óra	350 három egymást követő órában	400 három egymást követő órában vagy 72 órán túl meghaladott 350
Szén-monoxid	1 óra	20 000 három egymást követő órában	30 000 három egymást követő órában vagy 72 órán túl meghaladott 20 000
Szálló por (PM10)	24 óra	75 két egymást követő napon és a meteorológiai előrejelzések szerint a következő napon javulás nem várható	100 két egymást követő napon és a meteorológiai előrejelzések szerint a következő napon javulás nem várható
Ózon	1 óra	180 három egymást követő órában	240 három egymást követő órában vagy 72 órán túl meghaladott 180

Határértékek csoportosítása

Levegőterheltségi szint – immisszió ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

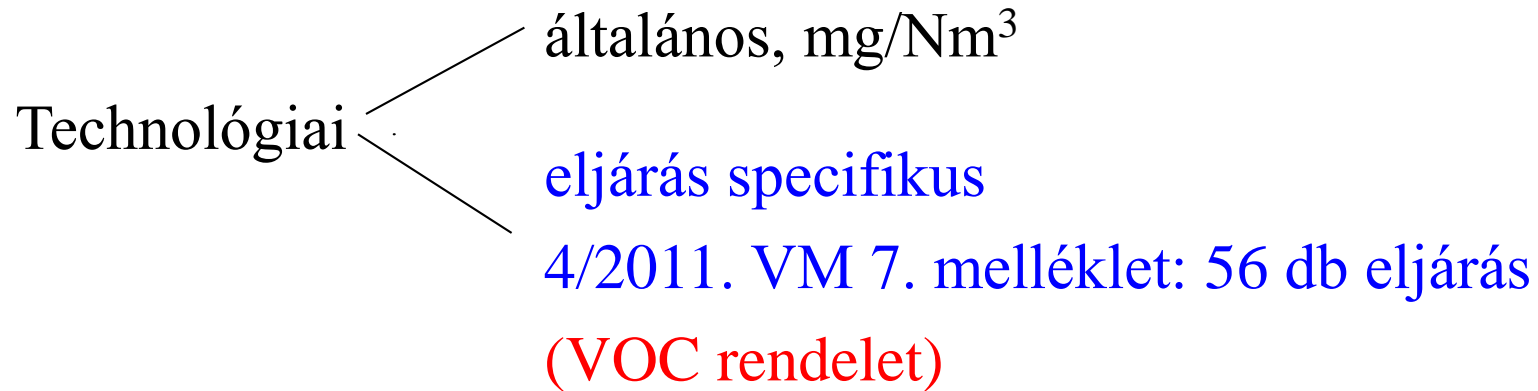
Kibocsátási határérték – emisszió (mg/m^3)

4/2011. (I. 14.) VM rendelet a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről

Munkahelyi határérték ÁK - megengedett átlagos koncentráció (8 óra)
 CK - megengedett csúcskoncentráció (15 perc)
 MK - maximális koncentráció (kockázat $\leq 1:10^5/\text{év}$)

25/2000. (IX. 30.) EüM-SzCsM együttes rendelet a munkahelyek kémiai biztonságáról

Kibocsátási határértékek



Össztömeg

Általános technológiai kibocsátási határértékek-1.

Veszélyességi fokozattól függően:

Légszennyező anyag tömegárama:	$\geq 0,5$ g/h	≥ 1 g/h	≥ 5 kg/h	0-0,5 kg/h	$>0,5$ kg/h
Kibocsátási határérték:	0,1 mg/m ³	0,2 mg/m ³	500 mg/m ³	150 mg/m ³	50 mg/m ³
pl.:	rákkeltő benz(a)pirén	Tl, Hg és vegyületeik	SO _x , NO _x	Szilárd anyag	

Koncentráció: mg/m³, **száraz**, fizikai **normál körülmények** (p=101,3 kPa, T=273,15 K) mellett

Általános technológiai kibocsátási határértékek-2.

4/2011. VM rendelet, 6. melléklet

Osztály	Légszennyező anyag tömegárama	Kibocsátási határérték	Példa
2.4. Szerves anyagok			
A	$\geq 0,1$ kg/h	20 mg/m ³	etilén-oxid, formaldehid, tetraklór-etilén
B	≥ 2 kg/h	100 mg/m ³	benzinek ásványolajból metanol, trimetil-amin
C	≥ 3 kg/h	150 mg/m ³	aceton, etanol, IPA, etil-acetát, paraffin CH-ek, petróleum, toluol, xilolok, trimetil-benzolok
2.5 Egyes rákkeltő légszennyező anyagok			
A	$\geq 0,5$ g/h	0,1 mg/m ³	(3,4-benz(a)pirén), Cd
B	≥ 5 g/h	1 mg/m ³	As, Cr, Ni
C	≥ 10 g/h	5 mg/m ³	benzol, 1,3-butadién, triklór-etilén, vinil-klorid

Meghatározott oxigén-tartalomra történő átszámítás

Földgáz

97 % CH₄ 1,1 % C₂H₆ 0,3 % C₃H₈
0,1 % C₄H₁₀ 0,1 % CO₂ 0,5 % N₂
(H₂O)

Égéslevegő

20,9 % O₂ 78,1 % N₂ 0,9 % Ar
(1 % H₂O)

Gázégő

Sztöchiometrikus

0 % O₂ 3 % O₂
11,9 % CO₂ 10,2 % CO₂
87,1 % N₂
1,0 % Ar
(24,4 % H₂O) (21,0 % H₂O)
szárakra

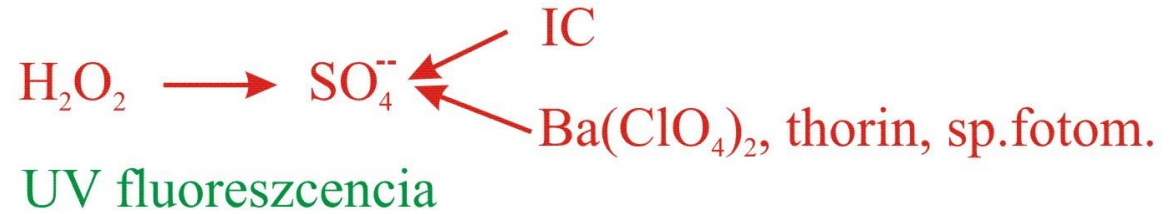
Légfelesleg tényező 3% O₂ esetén: $\frac{[\text{CO}_2] \text{ sztöch.}}{[\text{CO}_2] \text{ valós}} = \frac{11,9}{10,2} = 1,16$

A kibocsátási határérték tüzelési és termikus (a levegőből tényleges oxigén-elvonás történik) technológiáknál a száraz véggáz 5 tf%-os O₂ tartalmára, 273 K hőmérsékletre és 101,3 kPa nyomásra vonatkozik.

A határérték túllépésének minősül, ha a füstgáz, véggáz hígításával éri el a légszennyező technológiai kibocsátási határértékének betartását.

$$C_{\text{átszámított}} = C_{\text{valós}} * \frac{21 - O_{\text{vonatk.}} [\text{tf \%}]}{21 - O_{\text{valós}} [\text{tf \%}]}$$

Kiemelt jelentőségű légszennyezők – Referencia módszerek



Kemilumineszcencia



CO

ND-IR

Szilárd anyag **PM10**
PM2,5

Gravimetria
(β-sugár abszorpció)

O₃

UV fotometria

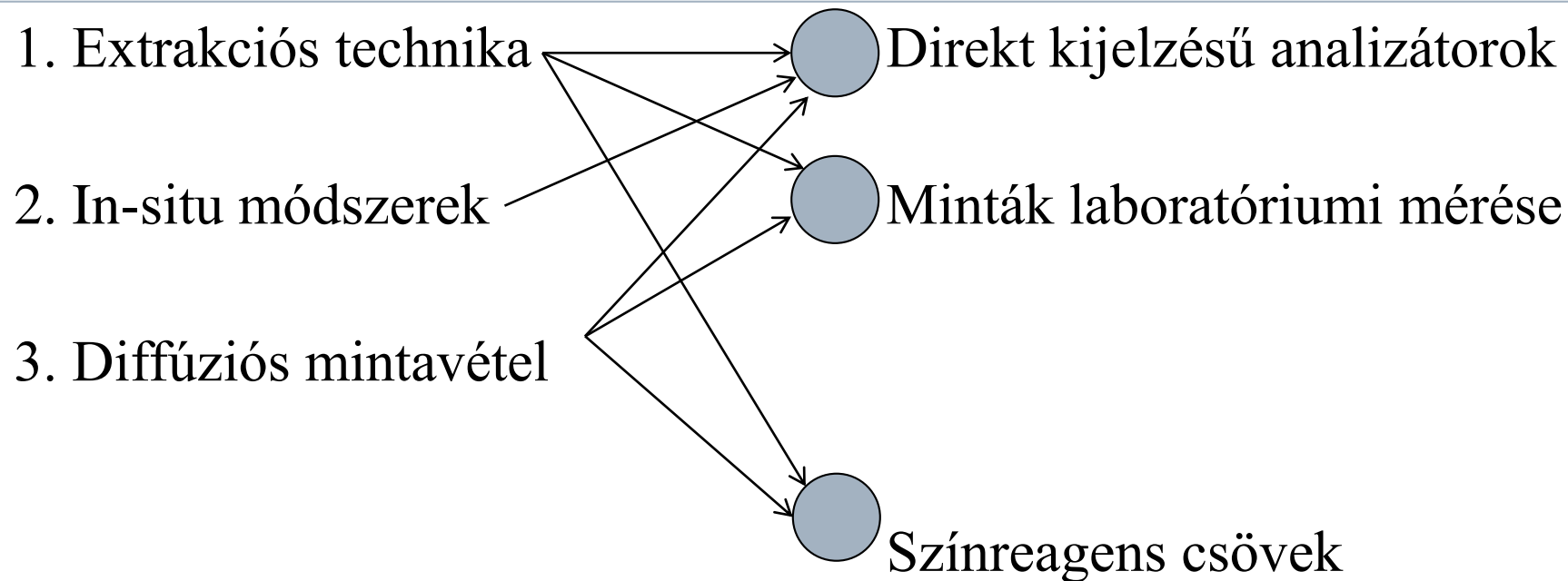
Benzol (BTEX)

Gázkromatográfia

[O₂ / H₂O]

[Paramágnesesség / Gravimetria]

Mintavételi-mérési lehetőségek



Extrakciós technika: Mintavétel a pontforrás véggázából (részgázáram leszívátása),

*(szakaszos
átszívós
mintavétel)*

környezeti vagy munkahelyi levegőből.

Mintavevő pumpát igényel.

Hígítós mintavétel lehetősége.

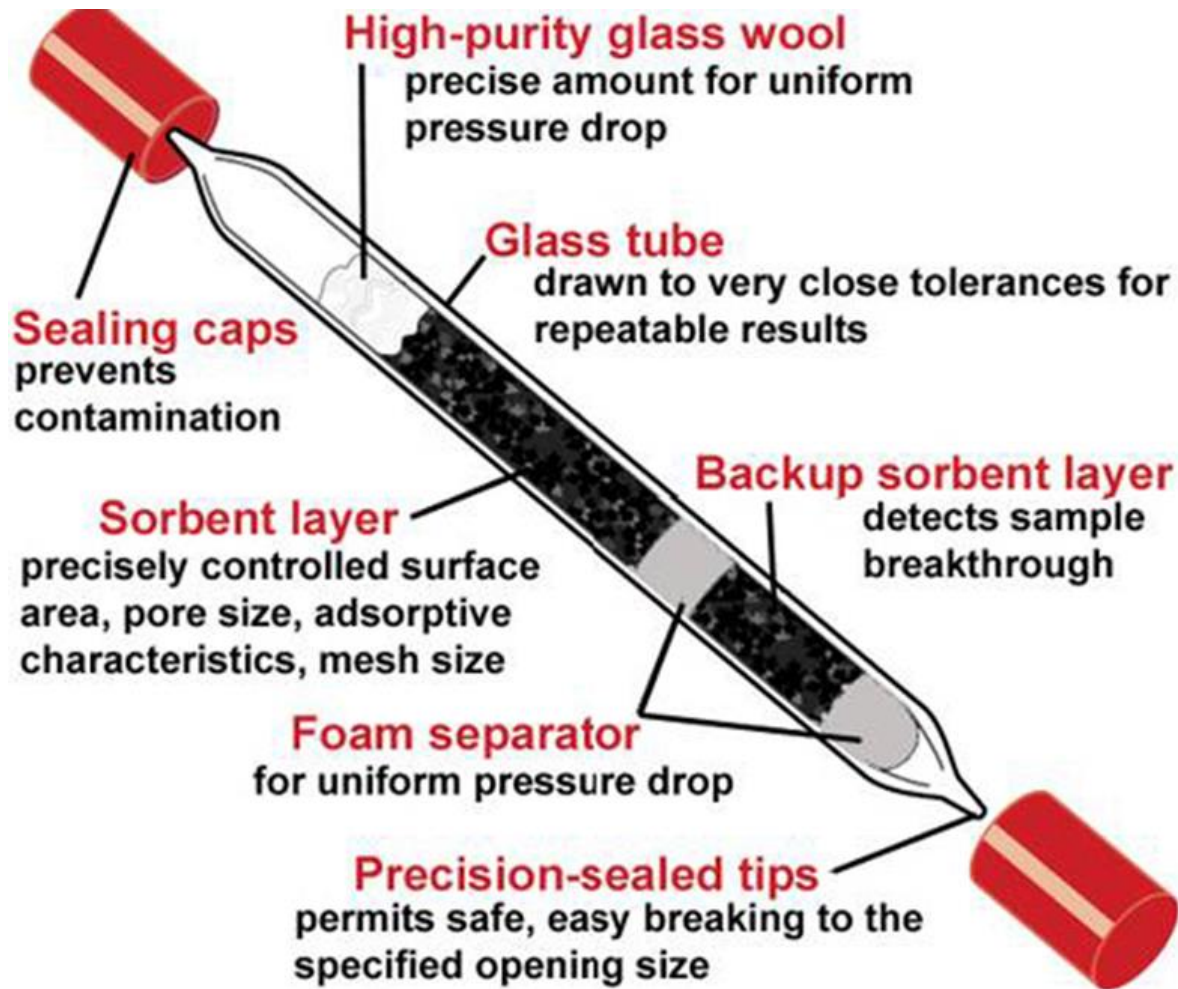
In-situ módszerek: nincs mintavétel, magában a vizsgálandó közegben mérek.

Nyitott sugárutas módszerek (**Open-path**)

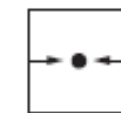
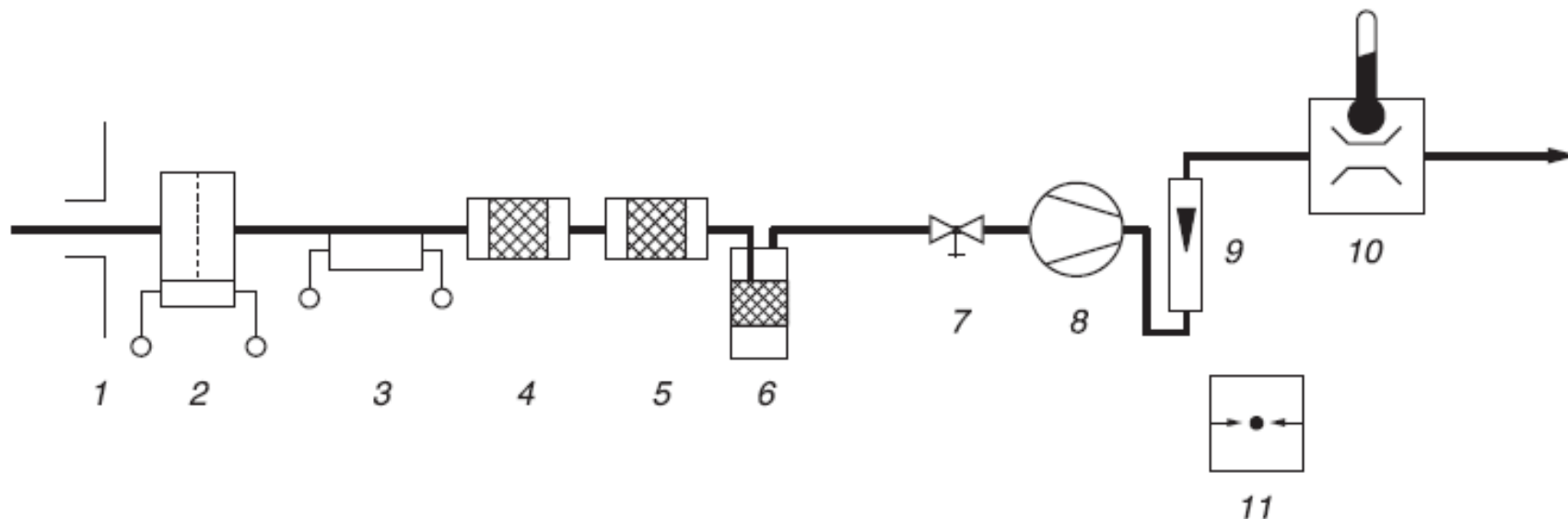
Szakaszos átszívásos mintavételek – Laboratóriumi analízis

- **Adszorpció**
- Kémiai reagenssel impregnált hordozó (adszorbens vagy szűrőlap)
- Elnyeletés (abszorpció)
- Porszűrés
- Több fázisú mintavétel
- **Térfogati mintavétel (nem jár dúsítással)**

Adszorpciós mintavevő cső (SKC)



Adszorpciós mintavevő kör (VDI szabvány alapján)



11

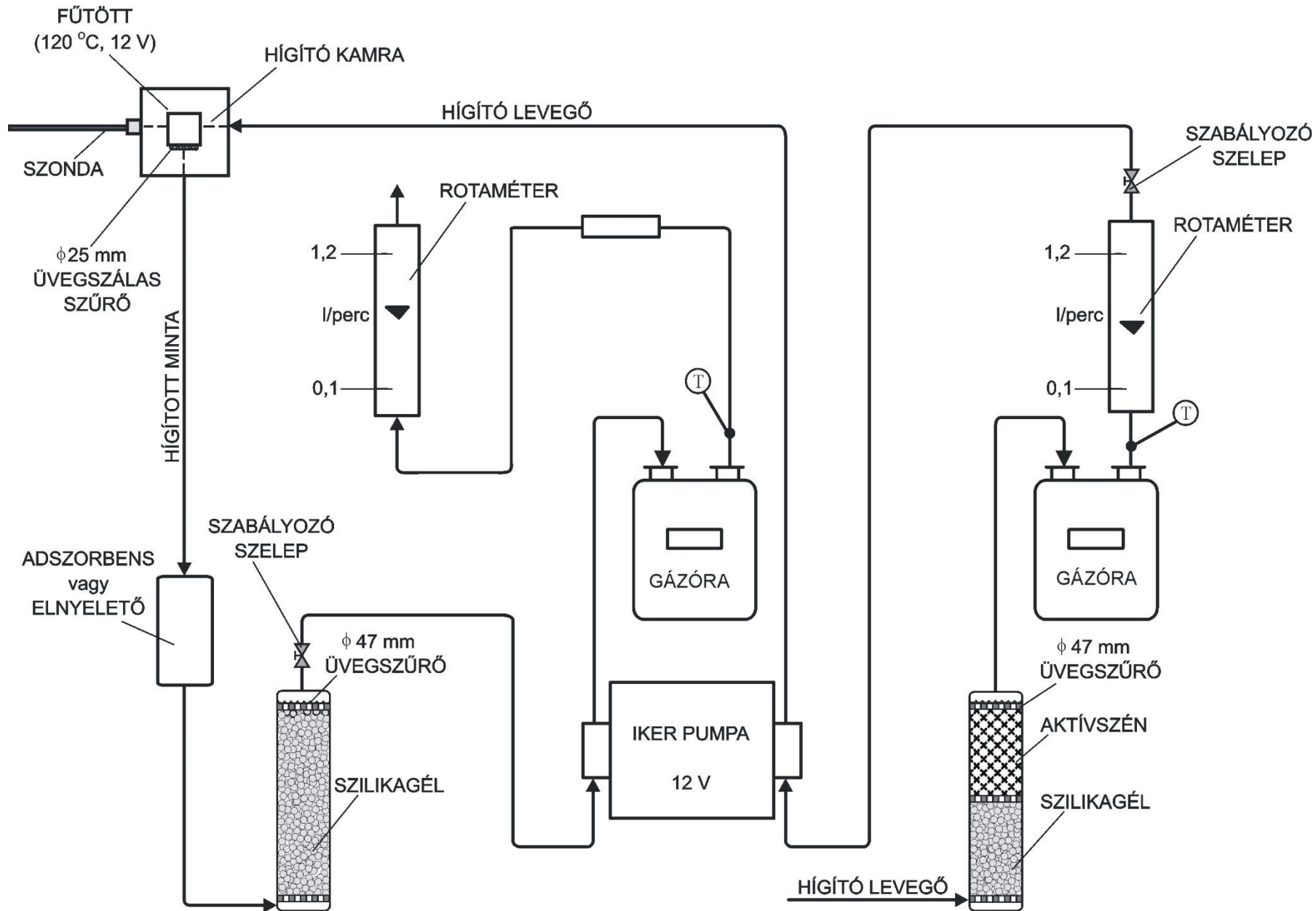


1. Mintavevő szonda, szükséges esetben fűtött
2. Porszűrő, poros véggázok esetén, szükséges esetben fűtött
3. Minta vezeték, szükséges esetben fűtött
- 4-5. Adsorbens cső, szükséges esetben hűtött
6. Szárító berendezés (szilikagéllal töltött adszorbens oszlop)
7. Szabályozó szelep (amennyiben nincs a pumpába épített teljesítmény szabályozás)
8. Pumpa (leggyakrabban membrán vagy dugattyús)
9. Mintavételi sebesség mérő (pl. rotaméter, távadós gázóra, tömegáram mérő)
10. Gáztérfogat mérő (pl. gázóra, tömegáram mérő), hőmérővel
11. Barométer

Példák adszorpció mintavételre

VEGYÜLET	ADSZORBENS	LEOLDÁS	ANALÍZIS
Alifás és aromás CH-ek Halogénezett CH-ek Észterek, ketonok, stb.	Aktívszén	CS ₂	GC-FID GC-MS
Butánok	Molekulaszita (pl. Anasorb CMS)	CS ₂	GC
MeOH, EtOH, IPA, Aceton, MEK	Anasorb 747 (speciális aktív szén)	CS ₂ + DMF	GC
Fenolok, krezolok	XAD-7	MeOH	HPLC-UV GC-MS
Ciklohexanon, Naftalin	Chromosorb-106	CS ₂	GC

Dinamikus hígítási mintavétel



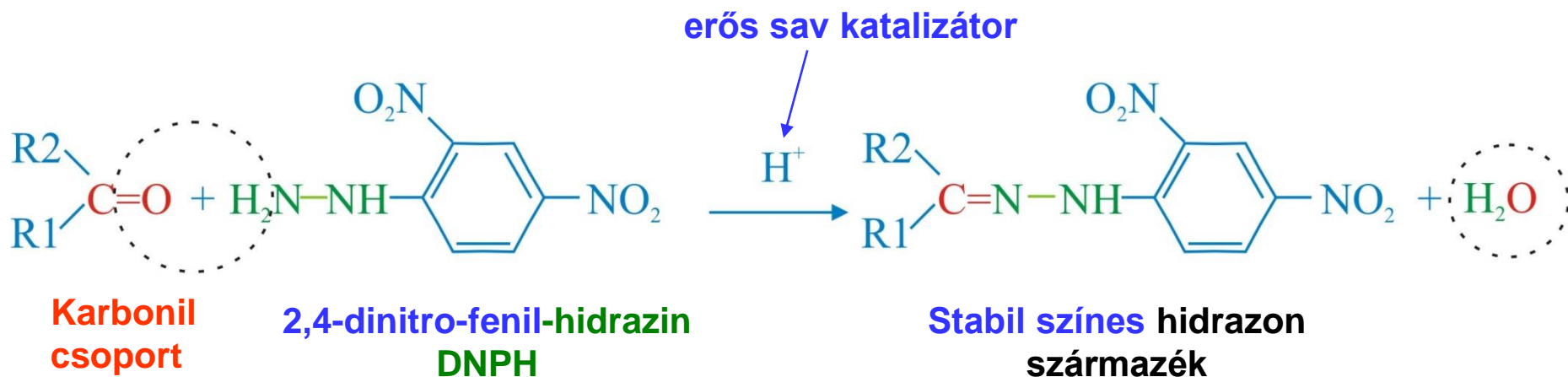
Szakaszos átszívásos mintavételek – Laboratóriumi analízis

- Adszorpció
- Kémiai reagenssel impregnált hordozó (adszorbens vagy szűrőlap)
- Elnyeletés (abszorpció)
- Porszűrés
- Több fázisú mintavétel
- Térfogati mintavétel

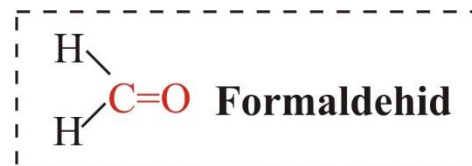
Mintavétel kémiai reagenssel impregnált hordozóra

VEGYÜLET	REAGENS/HORDOZÓ	LEOLDÁS	ANALÍZIS
Aldehydek	2,4-dinitrofenil hidrazin/ Szilikagél	Acetonitril	HPLC-UV
Alifás aminok	NBD-Cl / XAD-7 7-kloro-4-nitrobenzo- -2-oxo-1,3-diazol	Tetrahidrofurán	HPLC-FL HPLC-VIS
Etilénoxid	HBr / Aktívszén	Dimetilformamid	GC-MS (2-bróm-etanol)
Diizocianátok	PP / Üvegszálás szűrő 1-(2-piridil)-piperazin	Acetonitril + 10 % DMS	HPLC-UV HPLC-FL
Ózon	NO_2^- / Üvegszálás szűrő	Ionmentes víz	IC
Hg gőz	Kálium jodid / Aktívszén	Savas	Hideg gőz atom- fluoreszcens / AAS

Formaldehid mérése levegőből



R1, R2: -alkil vagy aromás csoport = keton (aceton, MEK)
-egyik vagy mindkettő H = aldehid



Mintavétel: EMI, Mh., Imm.
átszívósos és diffúziós egyaránt

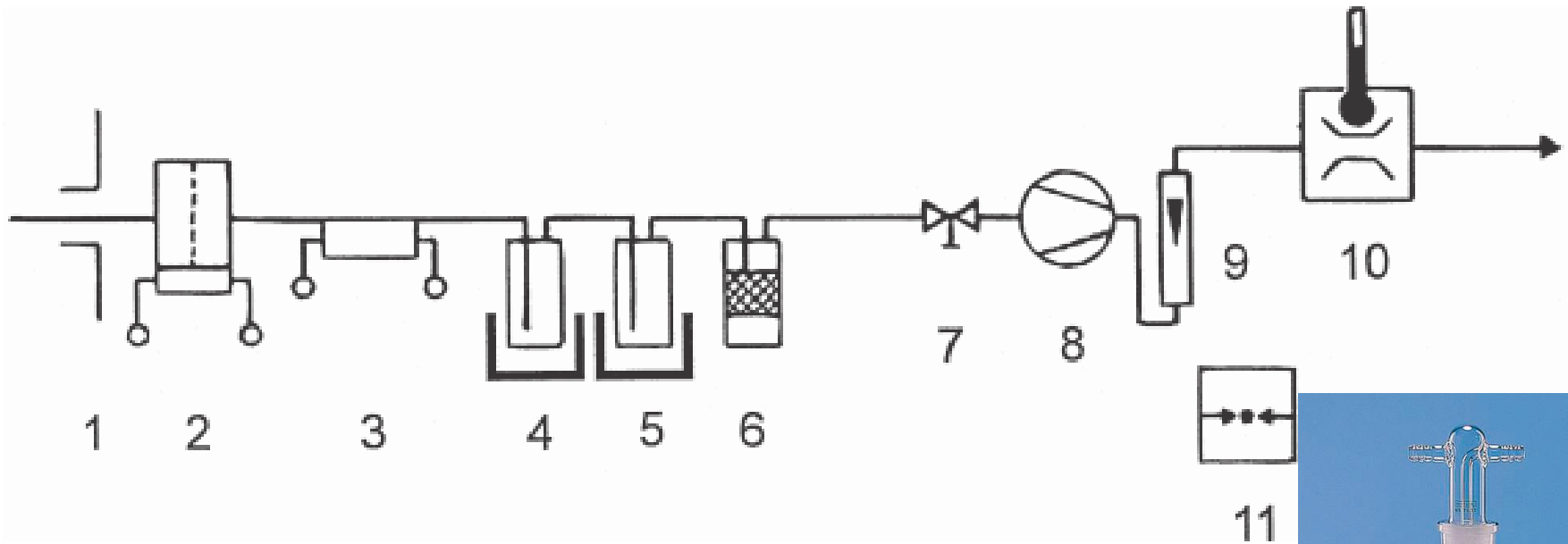
Labor analízis: HPLC, UV det. (opt. 365 nm)
leoldás: acetonitril
pl. oktadekaszilán kolonna,
1:3 víz:metanol mozgó fázis

formalin: fertőtlenítés, tartósítás
műgyanták, habok
textil, bőr és szőrme kezelése
kozmetikumok
bútoripar, gyógyszeripar
közlekedés
dohányzás

Szakaszos átszívásos mintavételek – Laboratóriumi analízis

- Adszorpció
- Kémiai reagenssel impregnált hordozó (adszorbens vagy szűrőlap)
- Elnyeletés (abszorpció)
- Porszűrés
- Több fázisú mintavétel
- Térfogati mintavétel

Elnyeletéses mintavevő kör



1. Mintavevő szonda, szükséges esetben fűtött
2. Porszűrő, poros véggazok esetén, szükséges esetben fűtött
3. Minta vezeték, szükséges esetben fűtött
- 4-5. Gázmosó palackok, szükséges esetben hűtött
6. Szárító berendezés (szilikagéllal töltött adszorbens oszlop)
7. Szabályozó szelep (amennyiben nincs a pumpába épített teljesítmény szabályozás)
8. Pumpa (leggyakrabban membrán vagy dugattyús)
9. Mintavételi sebesség mérő (pl. rotaméter, távadós gázóra, tömegáram mérő)
10. Gáztérfogató mérő (pl. gázóra, tömegáram mérő), hőmérővel
11. Barométer



Példák elnyeletéses mintavételre

VEGYÜLET	ELNYELETŐ OLDAT	ANALÍZIS
HCl	Ionmentes víz	IC
HF	0,5 M NaOH	Potenciometria (IC)
Ammónia	0,05 M kénsav	VIS (indofenolkék)
HCN	0,5 M NaOH	VIS
SO ₂ , SO ₃	0,3 % H ₂ O ₂	IC
Cl ₂	2 % KI	Redox. titr. Na-tioszulfáttal
NO ₂	Trietanolamin	IC

MSZ EN 1911: A HCl meghatározásának kézi módszere

MÓDSZER	ZAVARÓ HATÁS	KIKÜSZÖBÖLÉS
<p>A. Argentometriás titrálás, potenciometriás végpontjelzés (Ag ionszelektív elektród)</p> <p>[1 mg/Nm³-5 g/Nm³]</p>	<p>Br⁻, I⁻ S²⁻, SO₃²⁻ CN⁻ SCN⁻</p>	<p>Titrálás több lépcsőben + 30 %-os H₂O₂ + formaldehid + H₂O₂ + NH₃ + melegítés pH = 10 oldatban</p>
<p>B. Spektrofotometria Hg-tiocianáttal (460 nm)</p> <p>[0,1 mg/Nm³-5 g/Nm³]</p>	<p>Br⁻, I⁻, CN⁻ oxidáló anyagok: pl NO₂, H₂O₂, Cl₂</p> <p>HgCl₂-al komplex- képző vegyületek</p>	<p>Más módszer alkalmazása</p>
<p>C. Ionkromatográfia</p> <p>[0,1 mg/Nm³-5 g/Nm³]</p>	<p>CO₃⁻²</p> <p>(H₂O az alapvonalat torzíthatja)</p>	<p>Kolonna, eluálószer megválasztása (Eluálószer a mintába)</p>

Ammónia mérése pontforrásokból - 1

Alkalmazott szabvány:

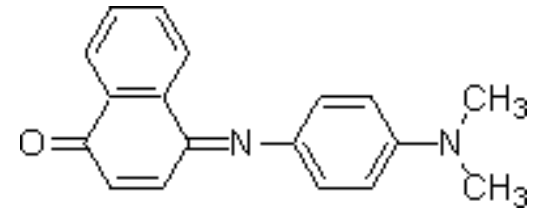
MSZ 21853-22:1999 Légszennyező források vizsgálata. Az ammónia emisszió meghatározása.

A mérési módszer elve:

Az ammónia hipoklorit-ionnal klóramint képez: $\text{NH}_3 + \text{OCl}^- \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{OH}^-$.

A hipoklorit-iont in-situ módon, nátrium-diklór-izocianurát lúgos hidrolízise során állítják elő.

A klóramin Na-nitrozil-pentaciano-ferrát (nitropruszid-Na) jelenlétében Na-szaliciláttal **indofenol kék** elnevezésű vegyületet hoz létre:



A színeképző Nessler reagens a kationok – elsősorban Ca és Mg – zavaró hatásának kiküszöbölése végett trinátrium-citrátot tartalmaz. Az ammóniával arányos mennyiségű indofenol kék fényelnyelését a 672,0 nm hullámhosszon mérik.

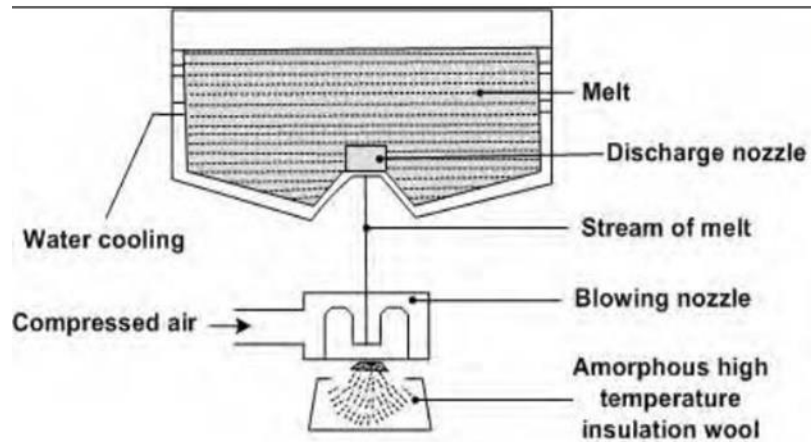
A módszerrel kapcsolatban tudni kell, hogy ammóniaként határozza meg az ammónián túl az összes olyan vegyületet, amely a mintavétel alatt a porszűrőn áthalad, majd az elnyelő oldatban ammóniumionokat képez.

Ammónia mérése pontforrásokból - 2

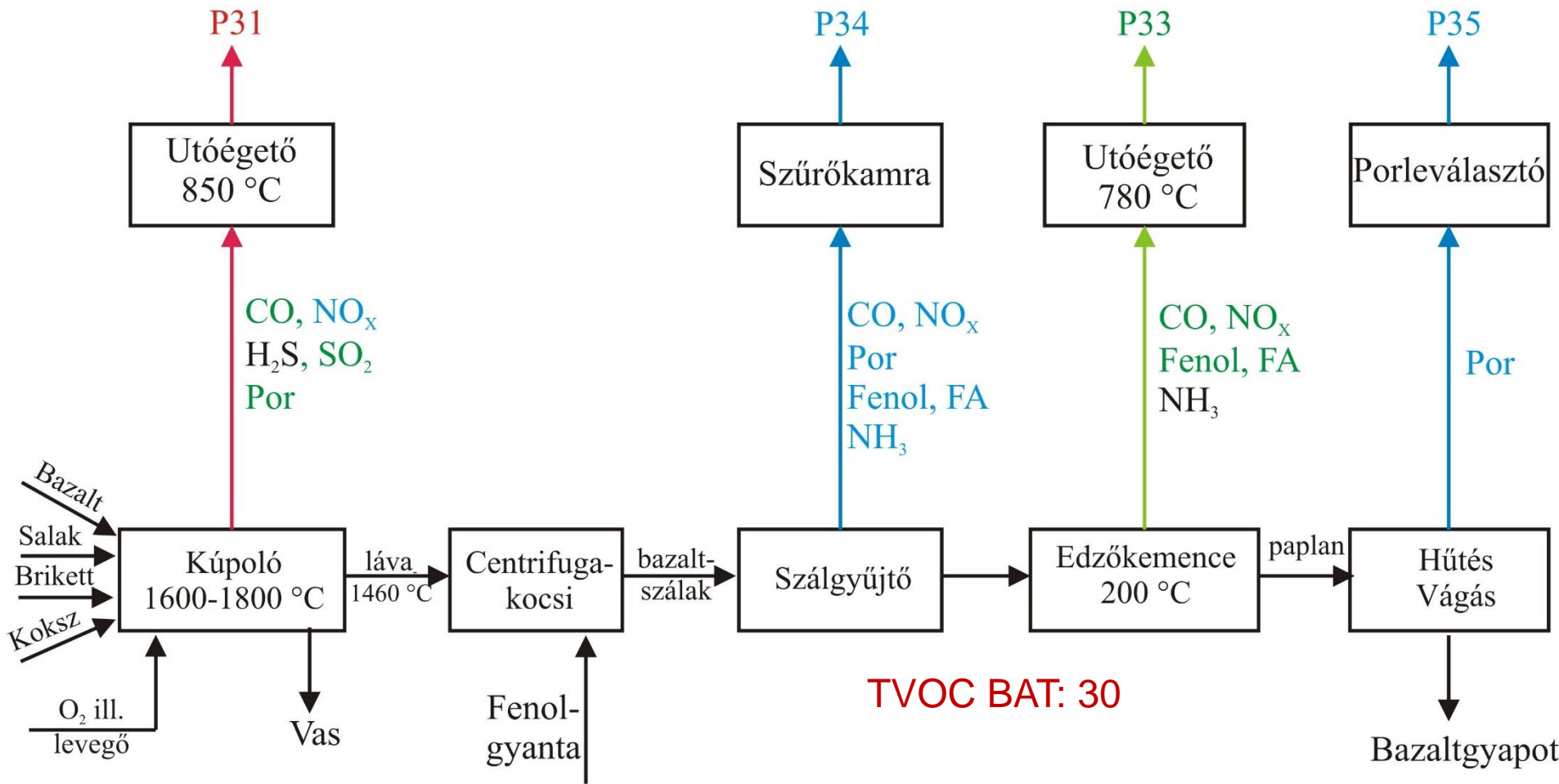
A mintavétel jellemzése:

- Szonda és porszűrő: rozsdamentes acél szonda, kültéri, 120 °C-ra fűtött Tecora szűrőházzal és Ø 25 mm-es üvegszál szűrőlappal.
- Szonda és porszűrő: rozsdamentes acél szonda, kültéri, 180 °C-ra fűtött, 4 µm-es pórusméretű szinterelt kerámia porszűrővel és NiCr-Ni füstgáz termoelemmel (M+C, PSP 4000 H/C típus).
- Szonda és porszűrő: Ø6/4 mm-es teflon szonda, Ø50 mm kültéri polikarbonát szűrőtartóval, Ø 47 mm-es üvegszál szűrőlappal.
- Elnyelető oldat: 2 x 50 ml 0,05 mólos kénsav oldat.
- Mintavevő szivattyú: saját fejlesztésű, rotaméterrel ellátott, akkumulátoros membrán pumpa, 0,2 – 2,0 l/perc szállítással.
- Mintavételi sebesség: kb. 2 l/perc.
- Gázmérő óra: Itrón, G1,6 RF1 típus, 0,016-1,6 m³/h.
- Elemző laboratórium: Wessling Hungary Kft, eredményeik a 2. mellékletben.

Kőzetgyapot gyártás, Rockwool: Tapolca



Kőzetgyapot gyártás, RockWool: Tapolca



Határértékek		CO	NO _x	SO ₂	Por	Fenol	FA	NH ₃
Eljárás spec. (19.), 8 % O ₂		1100	-	1400	15	BAT: 10	BAT: 5	BAT: 60
Általános	Konc., mg/Nm ³	500 (2D)			150	150 (3C)	20 (3A)	500 (2D)
	Küszöbérték, kg/h	5,0			(0,5)	3,0	0,1	5,0

ISD-Power (EMA-Power)

Dunaújváros



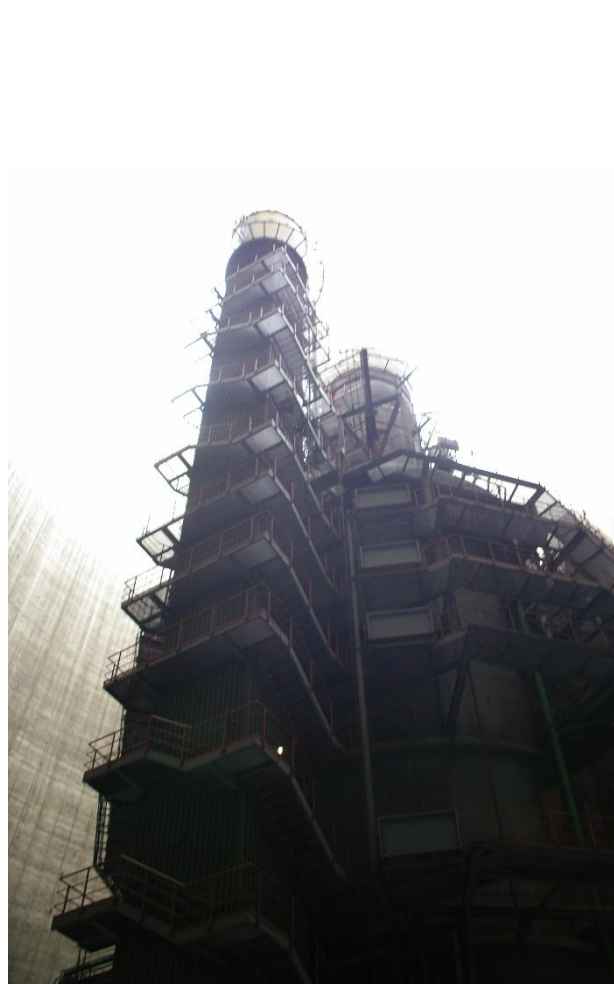
Csepel II. Erőmű



Mátrai Erőmű



Heller-Forgó hűtőtorony



Hűtőtorony belső része



Hűtőtorony, közepén
a kéntelenítő kéményével

Kaszád impaktor a Mátrai Erőműben



Porcelángyártás



Porcelángyártás



Porcelángyártás



BERT Kelenföld



Swiss Krono, Vásárosnamény



Swiss Krono, Vásárosnamény



Szakaszos átszívásos mintavételek – Laboratóriumi analízis

- Adszorpció
- Kémiai reagenssel impregnált hordozó (adszorbens vagy szűrőlap)
- Elnyeletés (abszorpció)
- **Porszűrés**
- Több fázisú mintavétel
- Térfogati mintavétel

Szilárd anyag / Szálló por mérése

Aeroszolok: gázban diszpergált részecskék

Szilárd részecskék: füst, szálló por, por

Cseppfolyós részecskék: köd

Részecske rendszerek meghatározó tulajdonságai

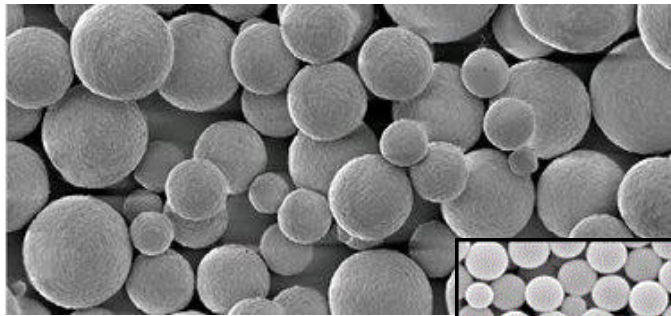
1. Részecske méret: tartomány, méret eloszlás
2. Részecske alak (morfológia)
3. Porozitás és felület
4. Sűrűség
5. Kémiai összetétel

Részecske rendszerek méret szerinti besorolása

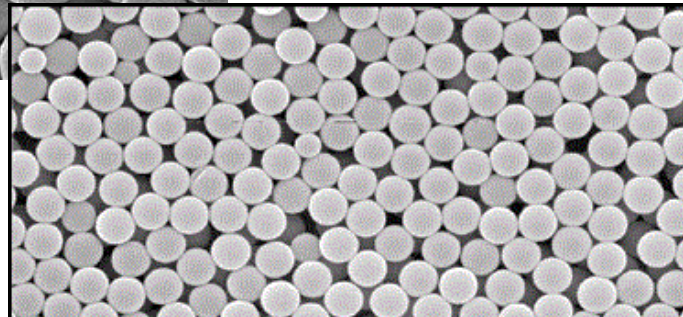
Finomság (D90)

- Nano részecskék $< 0,1 \mu\text{m}$
- Nagyon finom $0,1-1 \mu\text{m}$
- Finom $1-10 \mu\text{m}$
- Közepes $10-1000 \mu\text{m}$
- Durva $1-10 \text{ mm}$
- Nagyon durva $> 10 \text{ mm}$

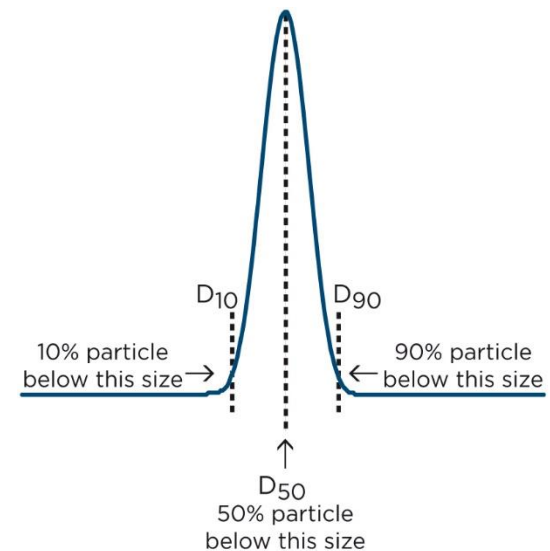
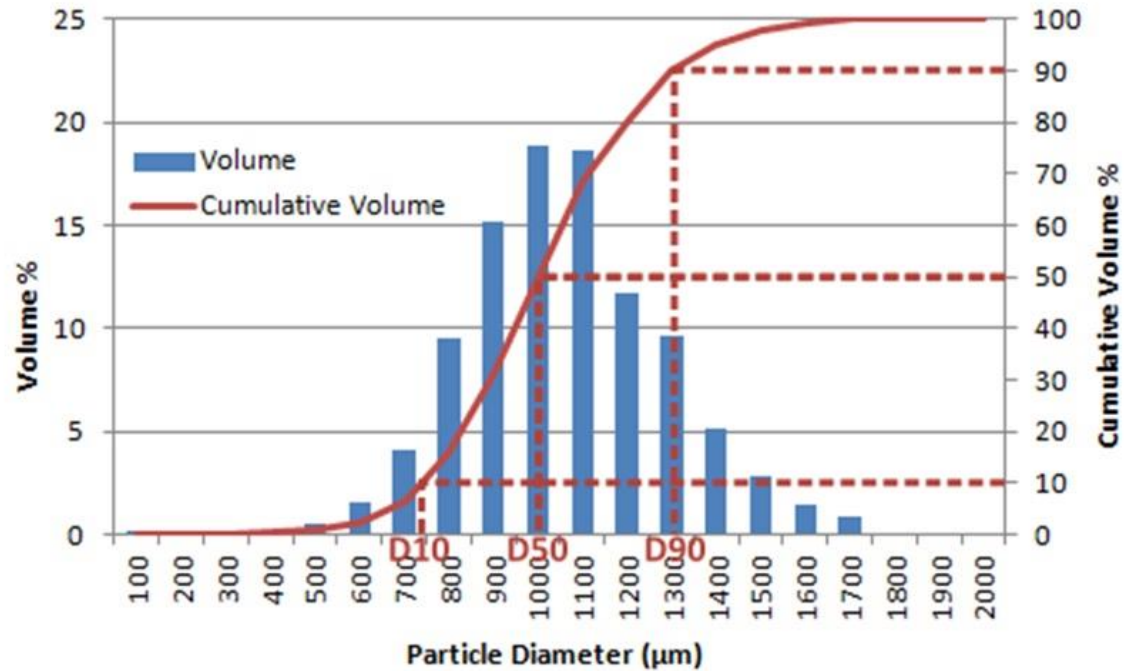
Méret tartomány (D90/D10)



Polidiszperz



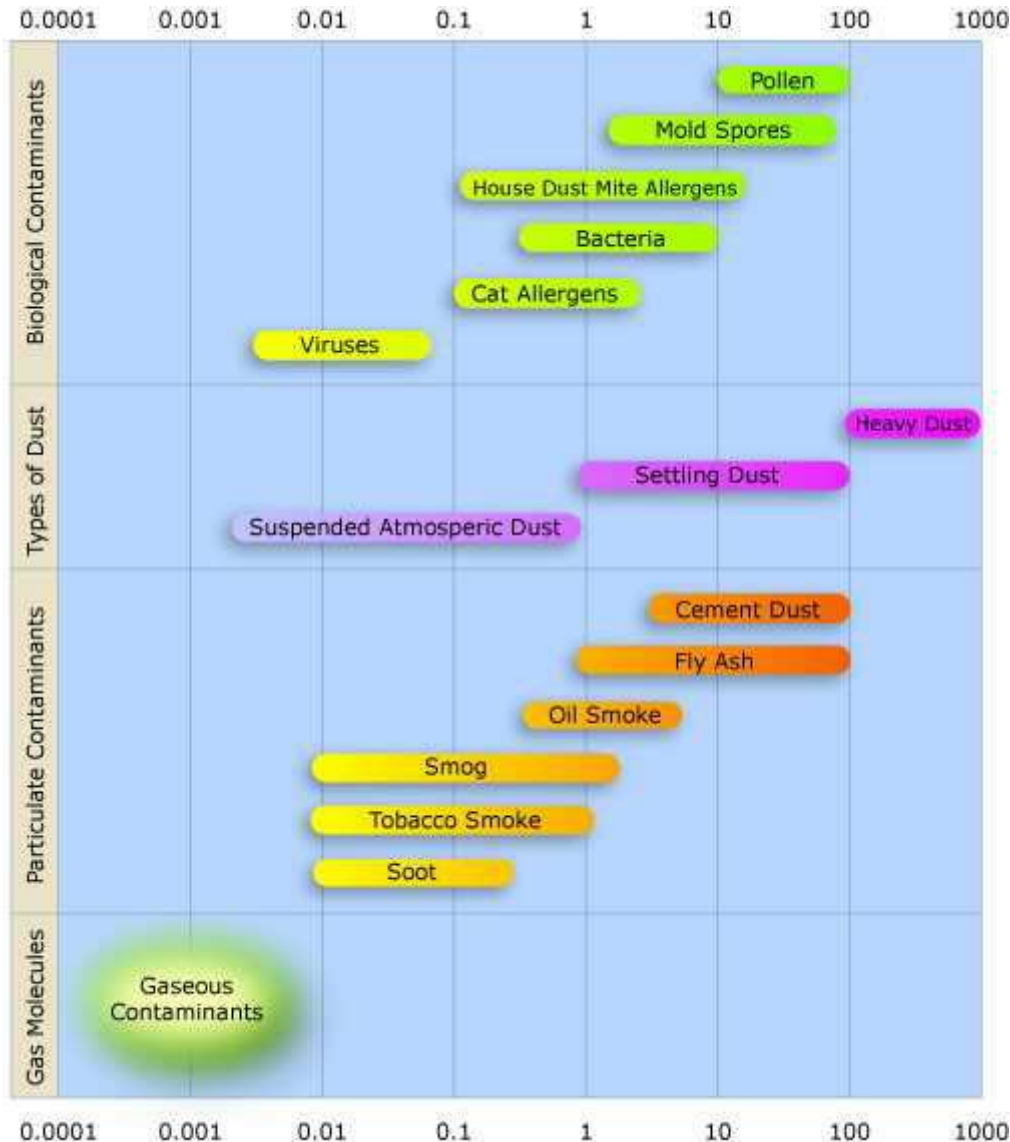
Monodiszperz: 1,1 (ideális:1,00)



Légekri aeroszolok

Részecske méretek, μm

Hatások



Légzőrendszer veszélyeztetése, allergia
(Mold: penészgomba)
(Mite: atka)

Fényszórás, fényelnyelés
————→ látótávolság csökkenése
(durva, ülepedő, szálló)

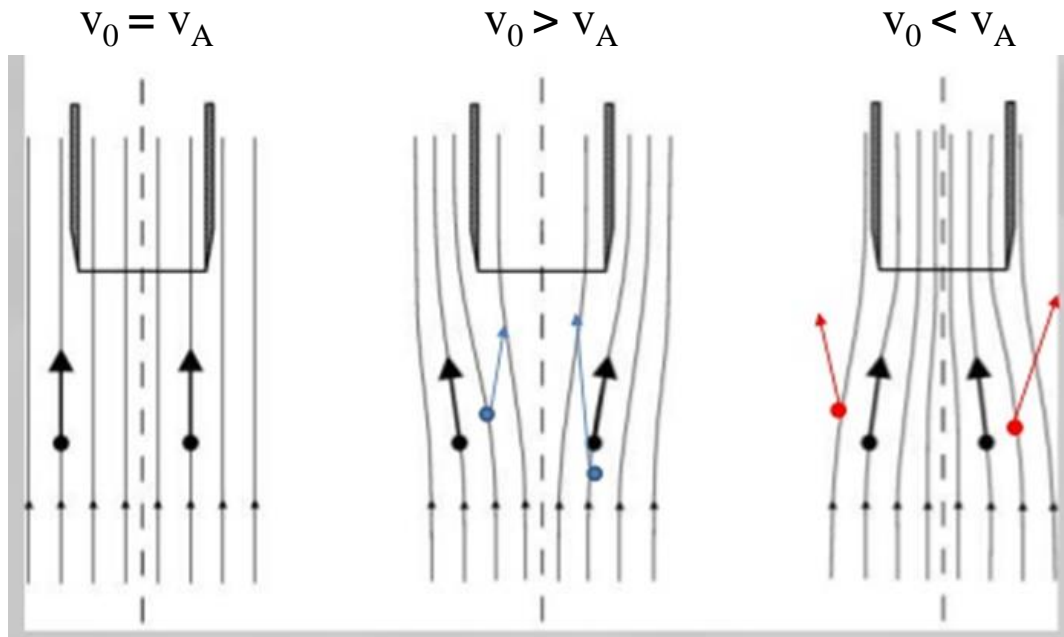
Felületen ködképződés, megkötődés,
kémiai reakciók
(Fly Ash: szálló pernye)
(Particulate: részecske)
(Soot: korom)

Szilárd anyag mintavétel áramló gázokból

Probléma: - változatos részecskeméret

- nem gázszerű viselkedés: nagyobb részecskék a tehetetlenségük miatt nem tudják követni a szállító közeg irányváltoztatásait

Az izokinetikus mintavételtől való eltérés hatása:



v_0 : a hordozó gáz áramlási sebessége

v_A : a minta (rész gázáram) áramlási sebessége a beszívó nyílásban

fekete nyilak: levegő molekulák

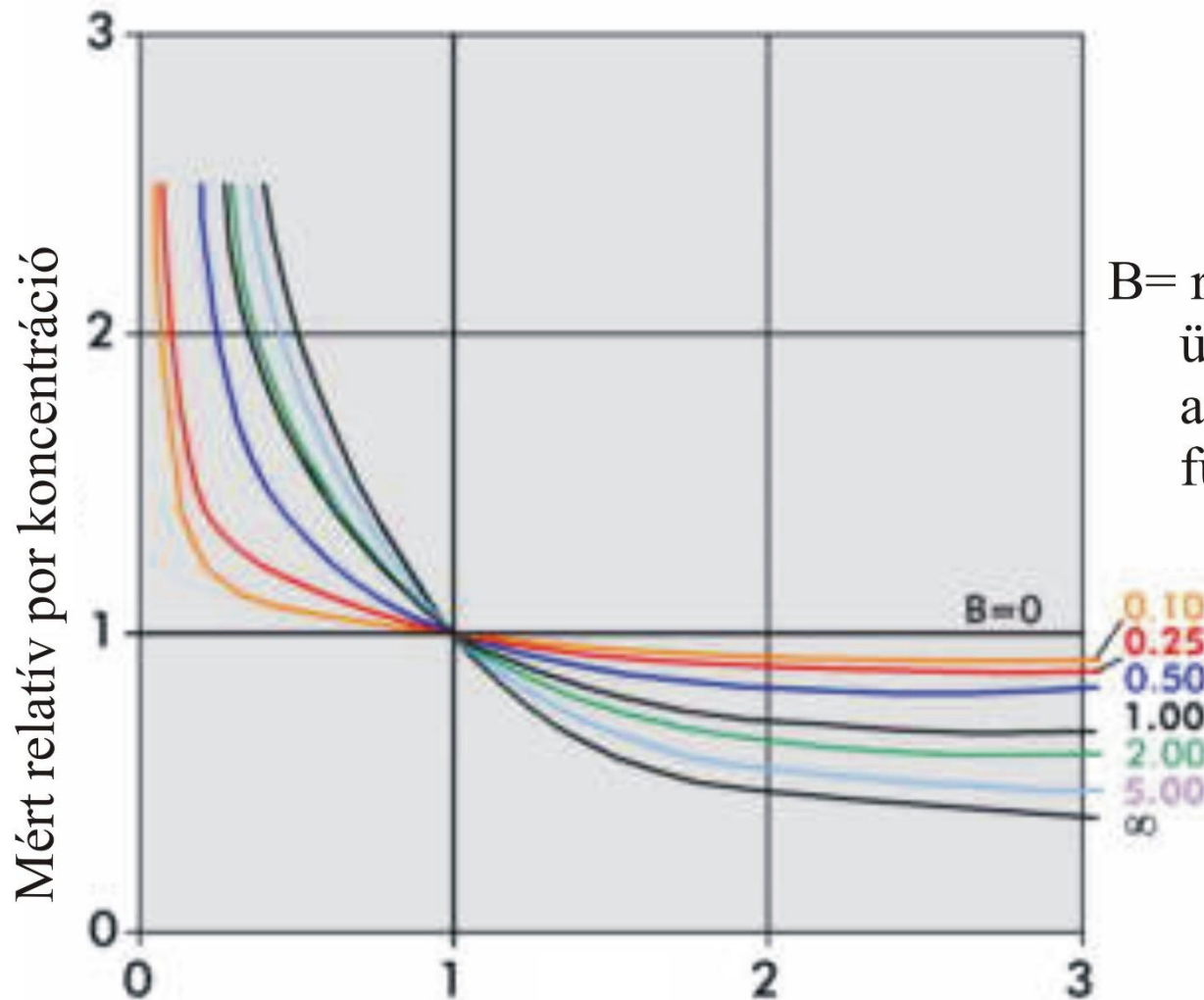
színes nyilak: nagyobb por szemcsék

Izokinetikus

Beszívási sebesség
túl alacsony:
fölé mérek

Beszívási sebesség
túl magas:
alá mérek

Eltérés az izokinetikus mintavételtől

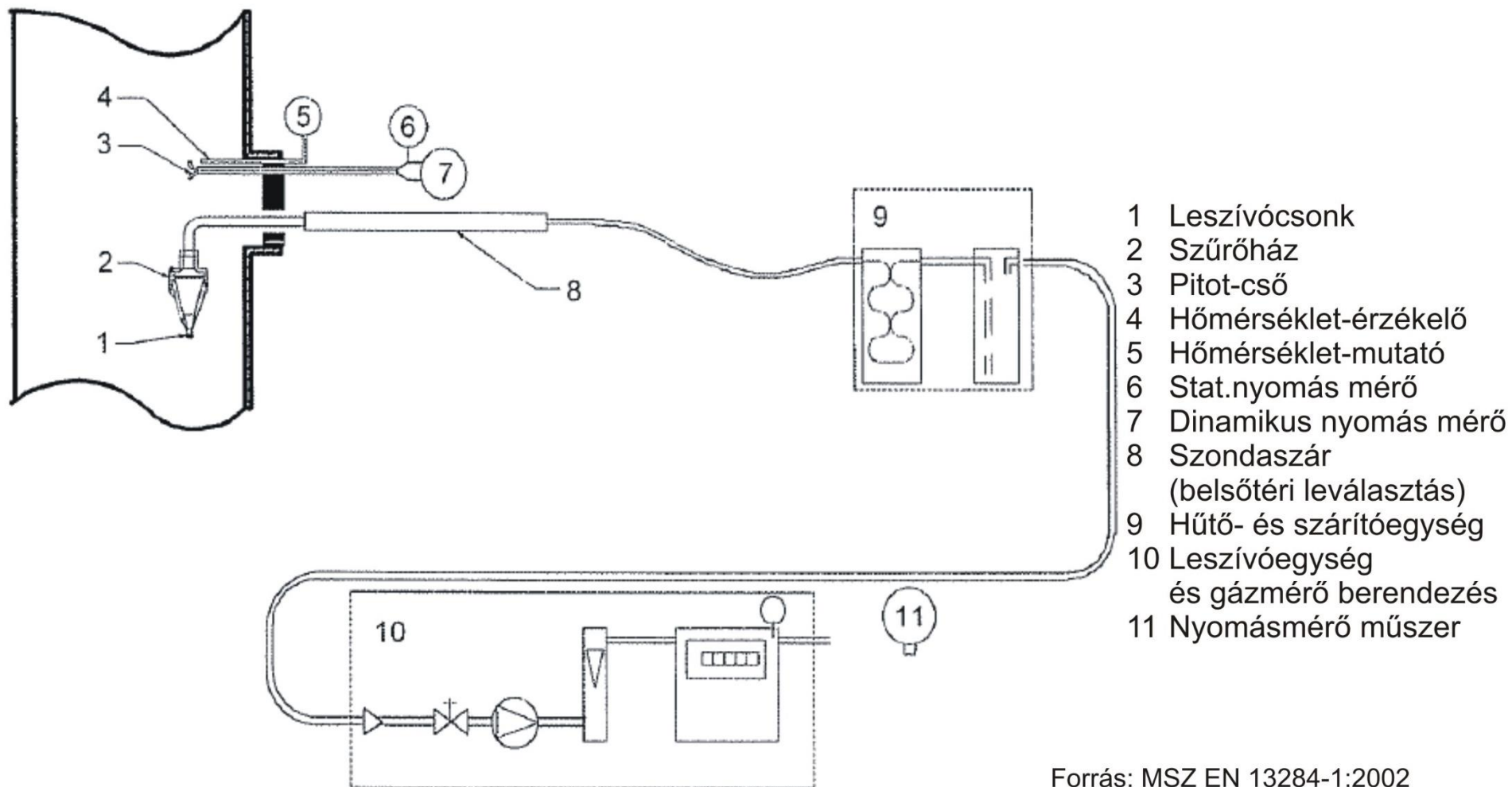


B= részecskék
ülepedési sebességétől és
a beszívó nyílás átmérőjétől
függő jellemző

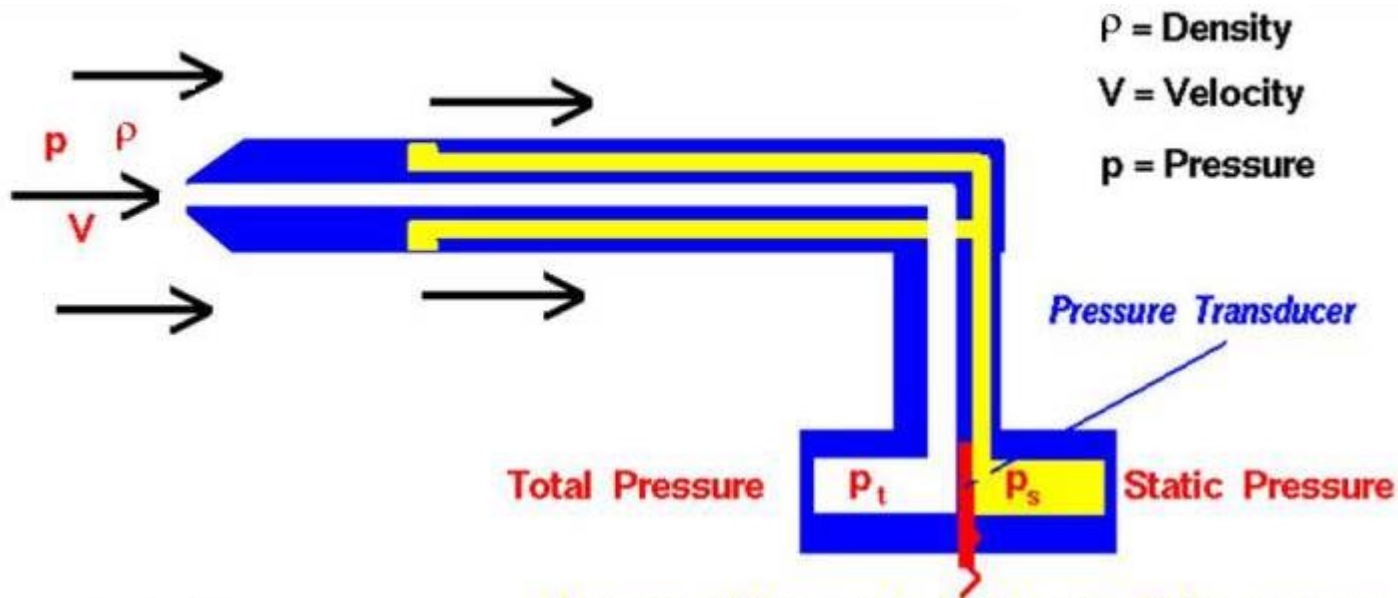
$$\frac{v_A}{v_0} = \frac{\text{minta gázáram sebessége, m/s}}{\text{kémény / kürtő gázsebesség, m/s}}$$

Beállítás: 1,05 arányra!

Izokinetikus mintavétel – Belső téri porleválasztás



Gázok áramlási sebességének mérése Pitot-csővel



Bernoulli's Equation:

Measure difference in total and static pressure

static pressure + dynamic pressure = total pressure

$$\left(p_s + \rho \times \frac{V^2}{2} \right) = p_t$$

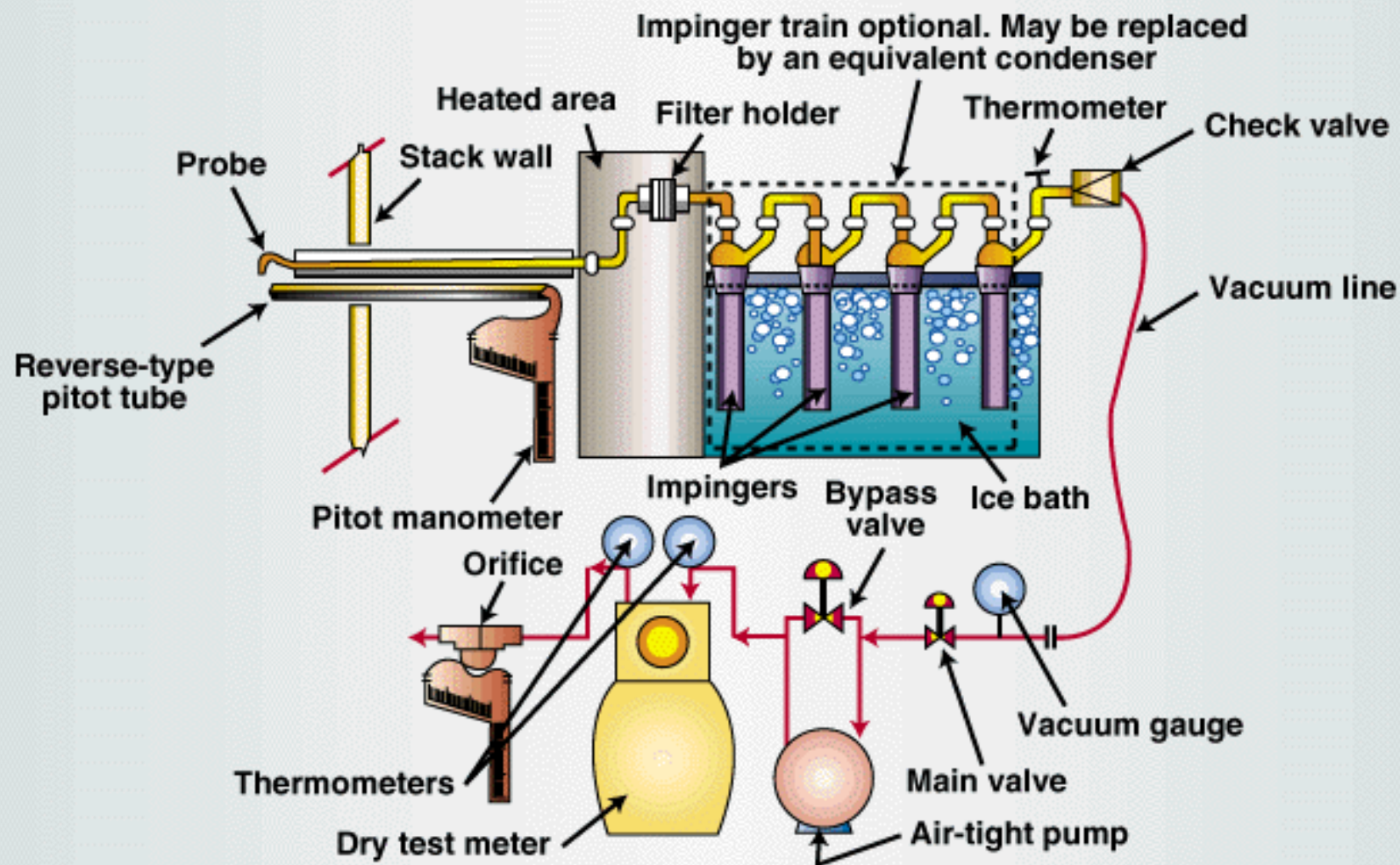
Solve for Velocity:

$$V^2 = \frac{2(p_t - p_s)}{\rho}$$

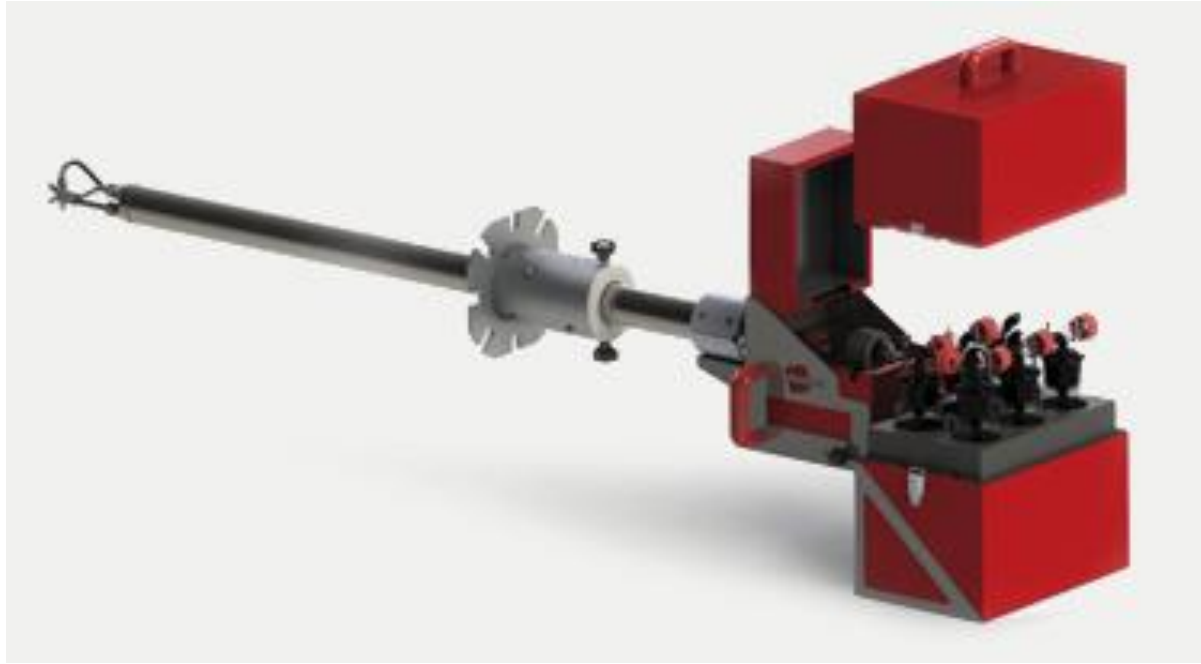


Izokinetikus mintavétel – Külső téri porleválasztás

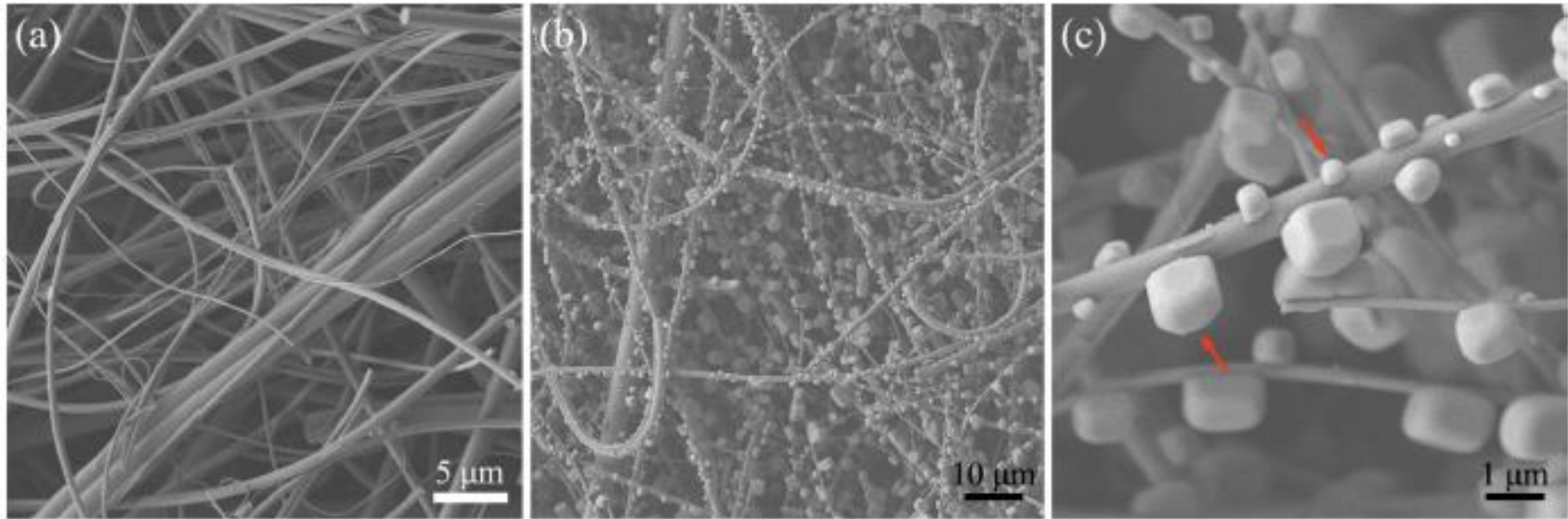
PARTICULATE SAMPLING TRAIN



DADO LAB automatikus izokinetikus mintavevő



Mikroszálás szűrőanyag részecske leválasztása



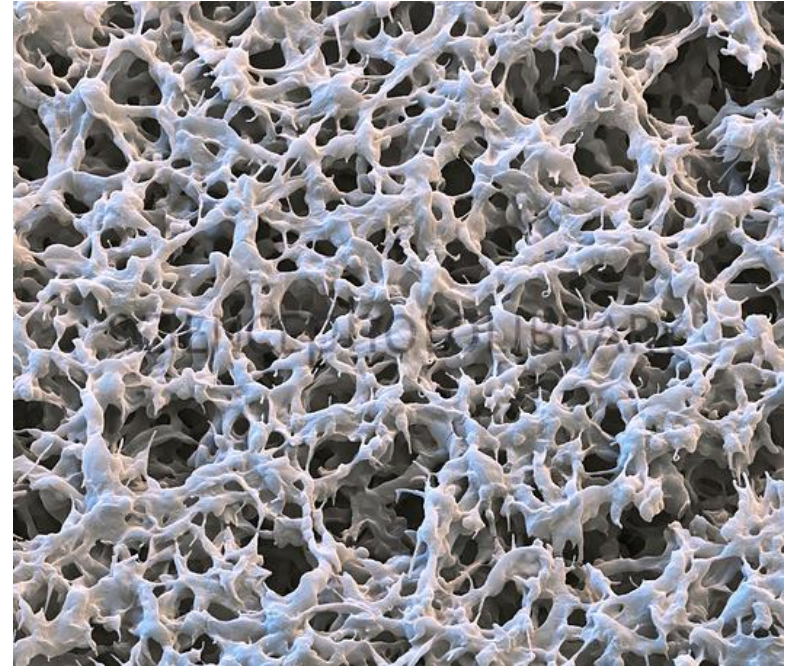
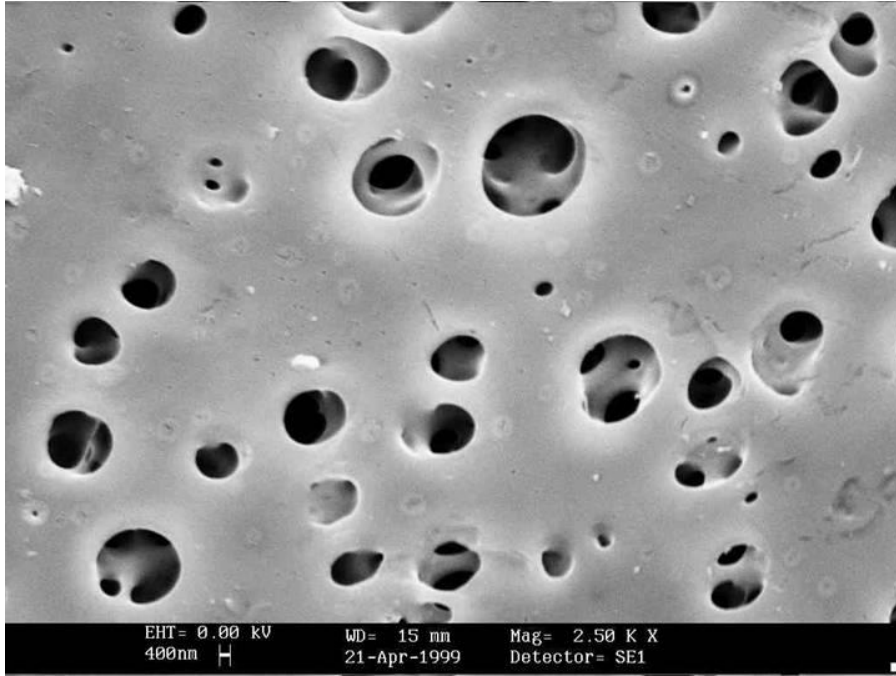
SEM felvételek szűrés előtt és után

(a) közönséges kvarcszálás szűrő

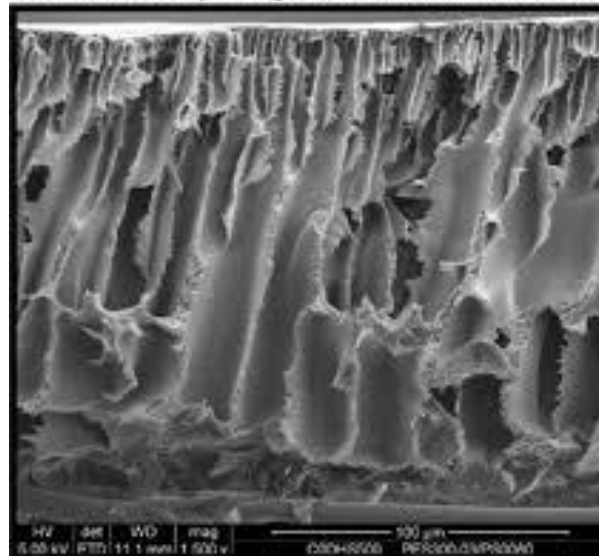
(b) kvarcszálás szűrőre lerakódott NaCl aeroszol részecskék

(c) egy kvarcszálla lerakódott NaCl aeroszol részecskék

Membránszűrők



Electron Microscope Image of PES300 Membrane Cross Section



Izokinetikus mintavétel alkalmazási területei

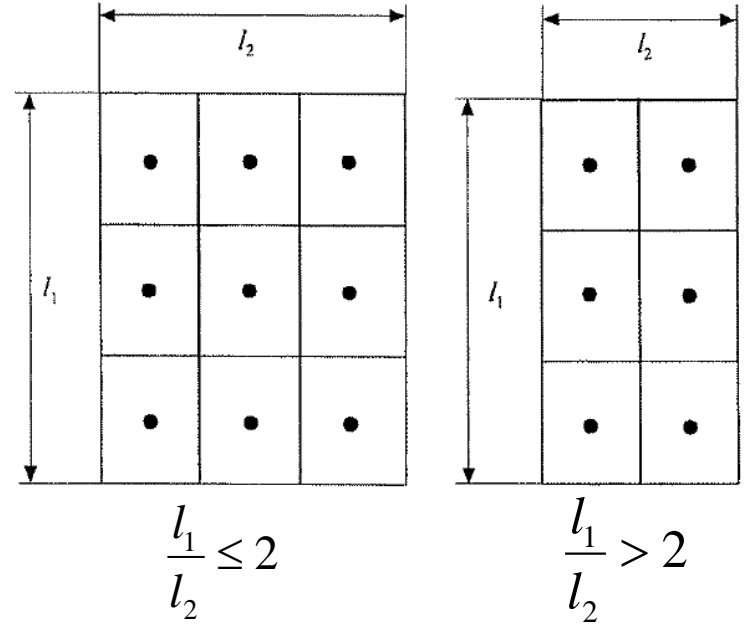
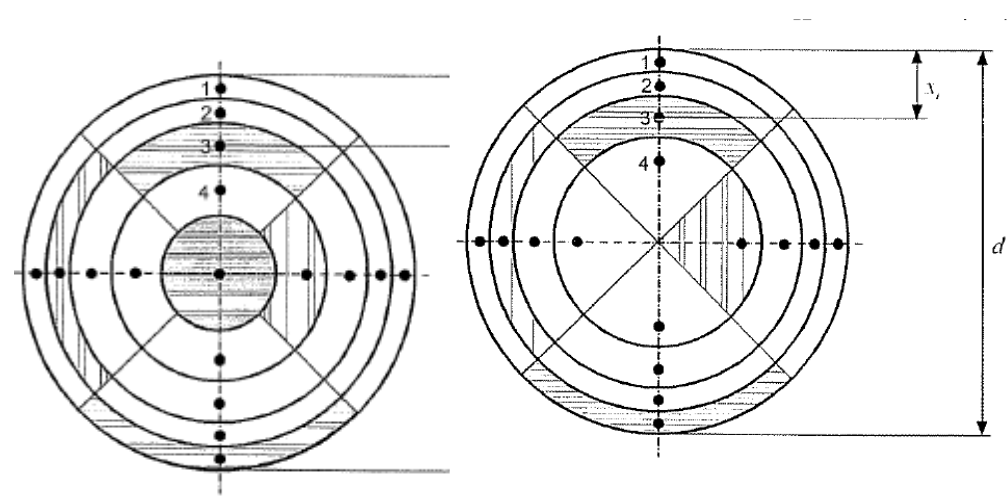
Minden részecske (szilárd vagy folyadék) mintázásánál!

- Szilárd anyag (por)
- Toxikus fémek
- POP vegyületek: PAH, PCB, Dioxinok és Dibenzofuránok
- Formaldehid
- Vízoldható vegyületek folyadékcseppek jelenlétében (pl. HCl, NH₃)
- Részecske méret eloszlás (PM₁₀; PM_{2,5}; PM_{1,0})

PM: Particulate Matter

PM₁₀: „10 μm-nél kisebb részecske méretű szálló porok összessége”

Reprezentatív mintavétel: kéményből, kürtőből



Csatona átmérő	Síkonkénti mérési pontok min. száma
< 0,35 m	1
0,35-1,1 m	4
1,1-1,6 m	8
> 1,6 m	min. 12 (ált. 20)

Négyszögletű csatona	Síkonkénti mérési pontok minimális száma
< 0,1 m ²	1
0,1-1,0 m ²	4
1,1-2,0 m ²	8
> 2,0 m ²	min. 12 (ált. 20)

Általános technológiai határérték → koncentráció [mg/Nm³] és tömegáram [kg/h]

v [m/s] ^{*A} → térfogatáram [Nm³/h] ^{*C} → tömegáram [kg/h]

Szakaszos átszívásos mintavételek – Laboratóriumi analízis

- Adszorpció
- Kémiai reagenssel impregnált hordozó (adszorbens vagy szűrőlap)
- Elnyeletés (abszorpció)
- Porszűrés
- **Több fázisú mintavétel**
- Térfogati mintavétel

Több fázisú mintavétel

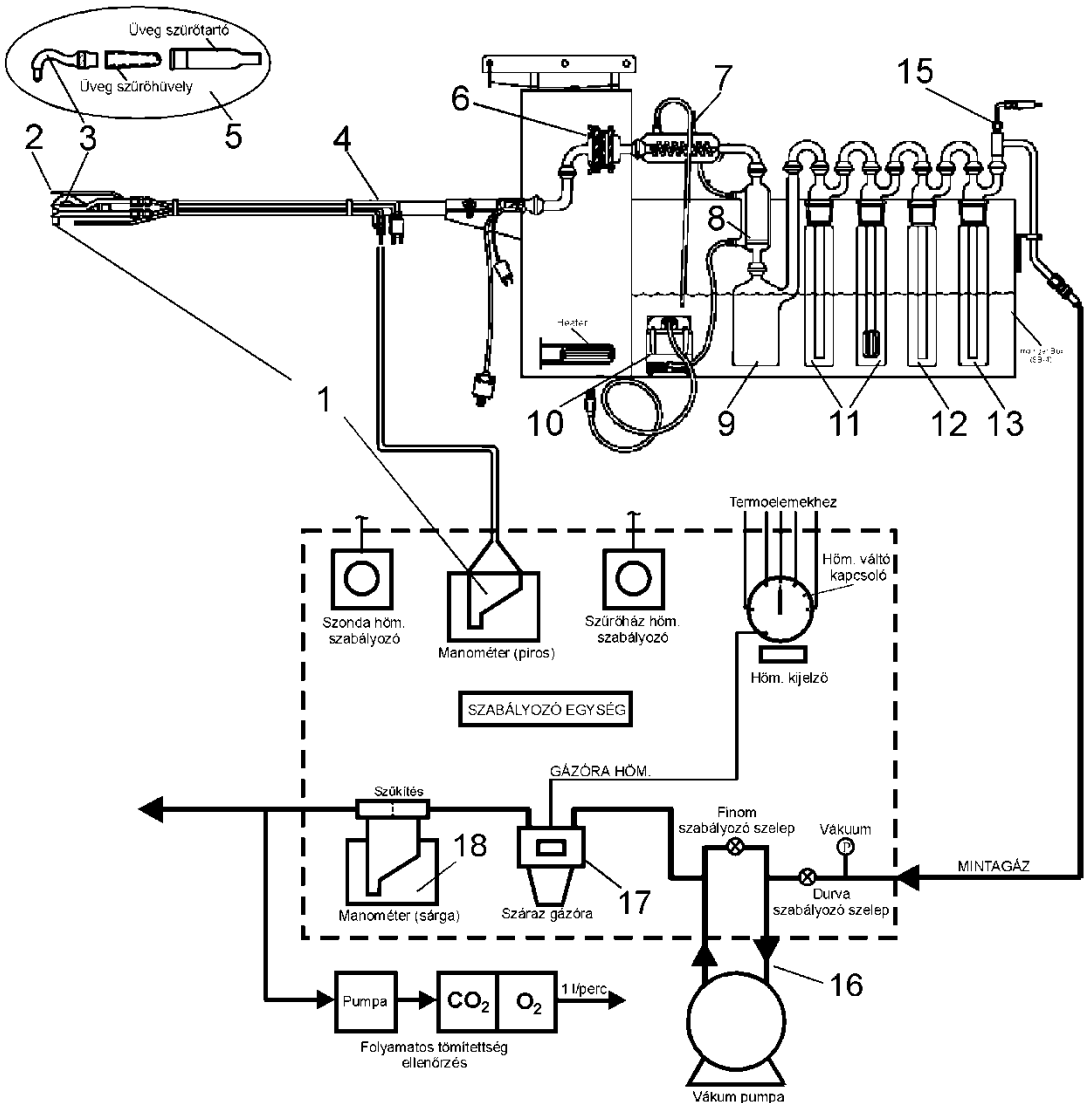
Alkalmazás: amikor a mérendő anyag többféle halmazállapotban is jelen lehet a levegőben

VEGYÜLET	MINTAVEVŐ ANYAG	MINTAELŐKÉSZÍTÉS	ANALÍZIS
Olajköd + gőz	Üvegszálás szűrő / Aktívszén	Leoldás CS ₂ -el	GC
Glikolok	Üvegszálás szűrő / XAD-7	Leoldás metanollal	GC
POP: PAH, PCB, Dioxinok	Kvarc vagy teflon szűrő / kondenzáltatás / XAD-2	Mátrix-függő	GC-MS GC-HRMS
Toxikus fémek	Kvarc szűrő / 3,3% HNO ₃ + 1,5% H ₂ O ₂	Szűrő roncsolása	AS
Hg	Kvarc szűrő / 2% KMnO ₄ +10% H ₂ SO ₄	Szűrő roncsolása	AS

Toxikus fémek és sósav + HF mintavétel



Dioxin mintavevő kör felépítése

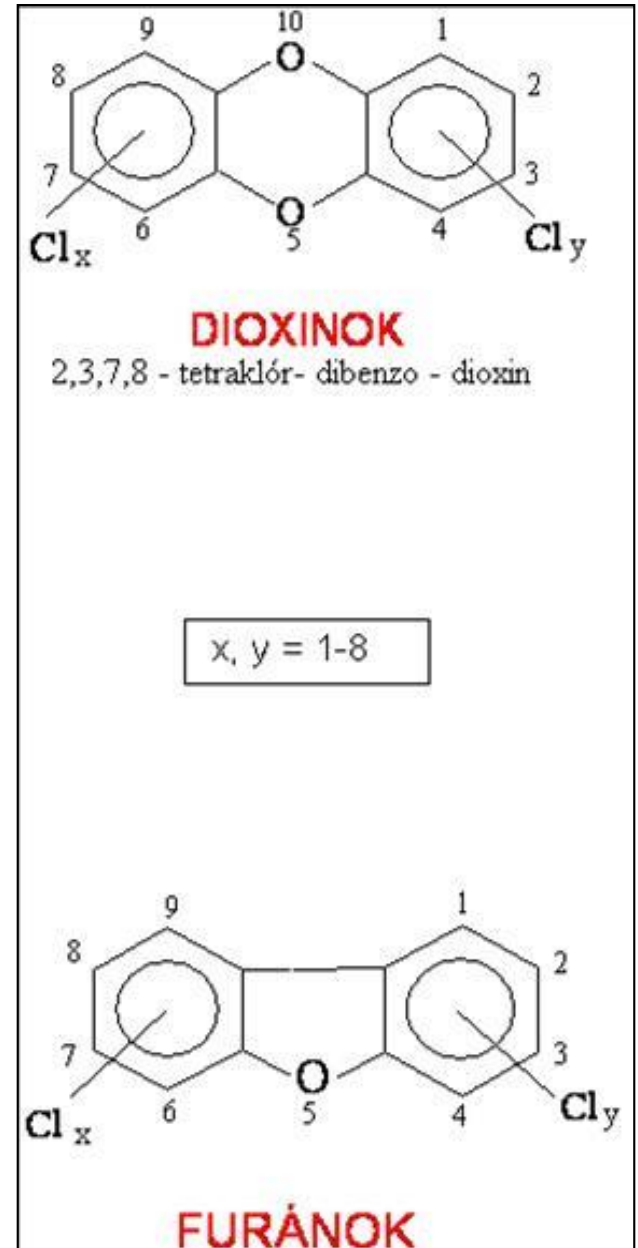


1. Pitot-cső és Δp mérő
2. Hőmérő (termoelem)
3. Beszívó cső
4. Fűtött szonda
5. Szűrőtartó és szűrőhüvely
6. Kültéri fűtött szűrőtartó és síkszűrő
7. Hűtő
8. XAD adszorber
9. Kondenz gyűjtő
10. Hűtővíz keringető szivattyú
11. Folyadékcsépp leválasztás
12. Cseppfogó
13. Szilikagéles szárító
14. Minta vezeték
15. Hőmérő
16. Pumpa
17. Gázóra
18. Szűkítéses áramlási seb. mérő

Dioxinok mérése füstgázból

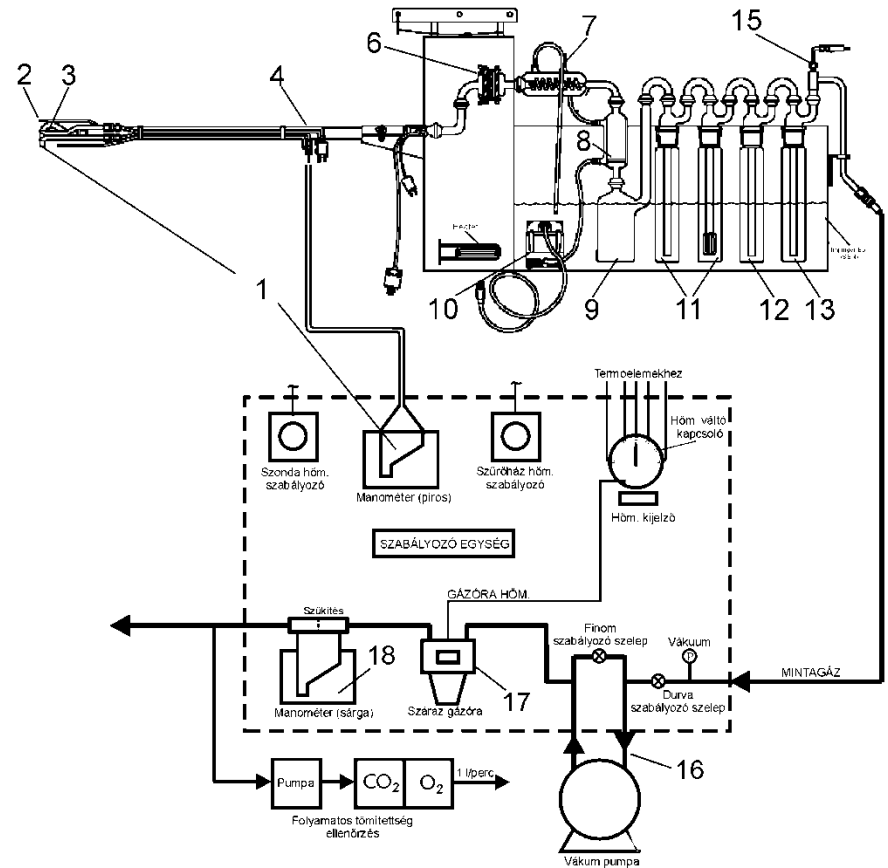
TE	¹³ C ₁₂ -mal jelzett standardok	Összes beadott mennyiség, pg		
		Mintavétel	Extrahálás	Injektálás
		Összes térfogat, µl	100	100
0,1 - 1	2,3,7,8-TCDF 1,2,3,4-TCDD 2,3,7,8-TCDD		400 400	400
0,05 0,5 0,5	1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF 1,2,3,7,8-PeCDD	400	400 400	
0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF 1,2,3,6,7,8-HxCDF 1,2,3,7,8,9-HxCDF 2,3,4,6,7,8-HxCDF 1,2,3,4,7,8-HxCDD 1,2,3,6,7,8-HxCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDD	400	400 400 400 400 400 400	400
0,01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	800	800 800	
0,001	OCDF OCDD		800 800	

Forrás: EN 1948-2:2006

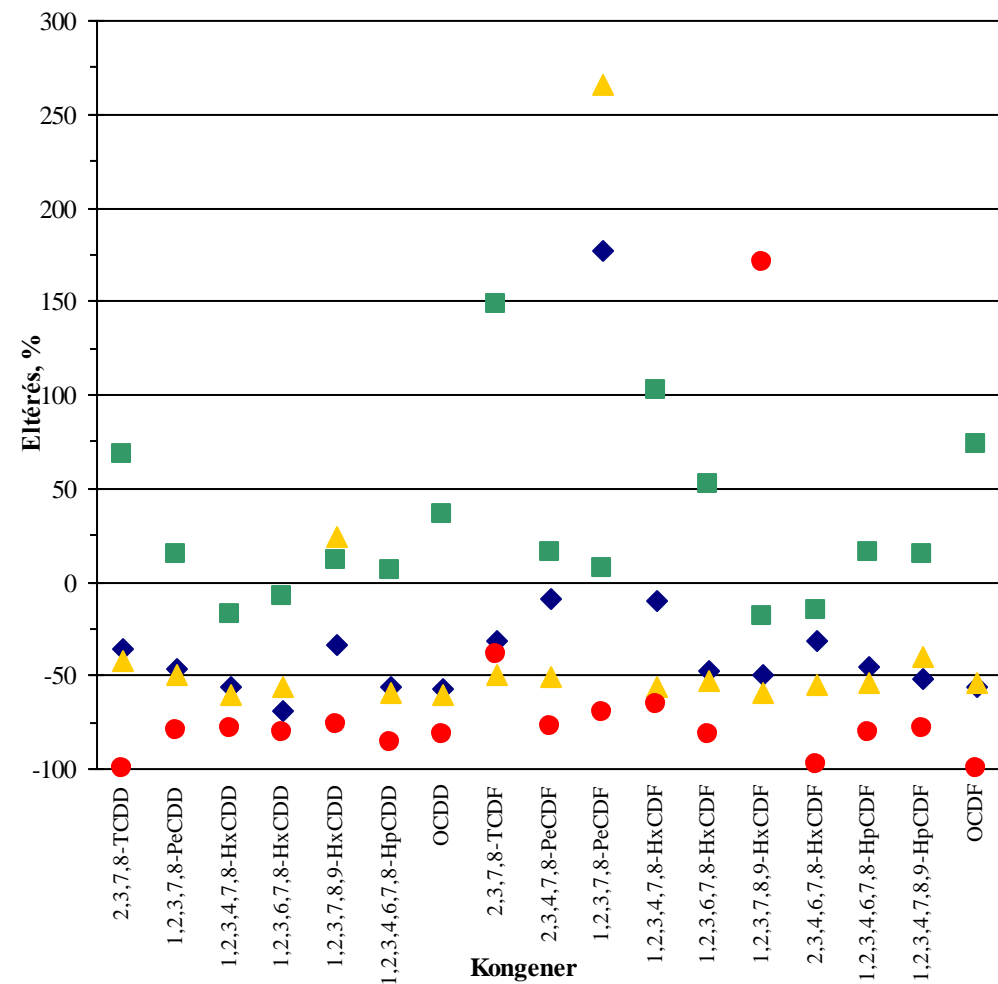


Dioxin mintavétel

(Beremendi Cementgyár, 2008.)



Dioxin mérések egységesítése, KöM 2002

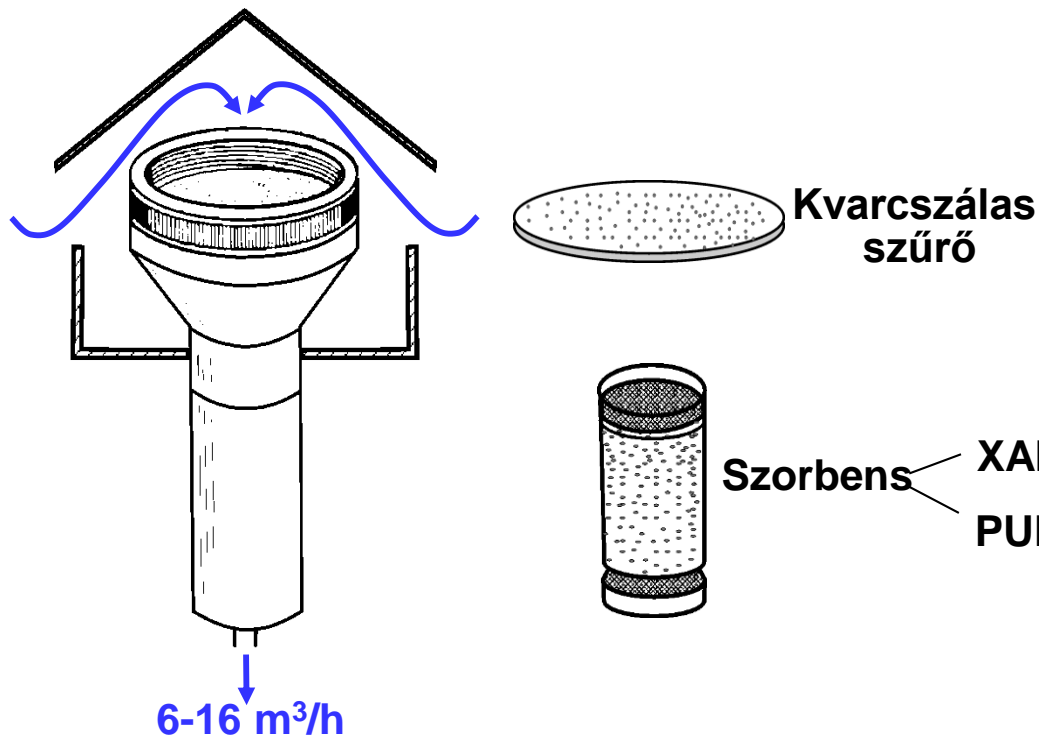


	<i>Jó</i>	<i>Elf.</i>	<i>Gyenge</i>	<i>Rossz</i>
Labor 1 ■	11	1	3	2
Labor 2 ◆	1	8	7	1
Labor 3 ▲	1	4	11	1
Labor 4 ●	0	1	2	14
Összesen	13	14	23	18

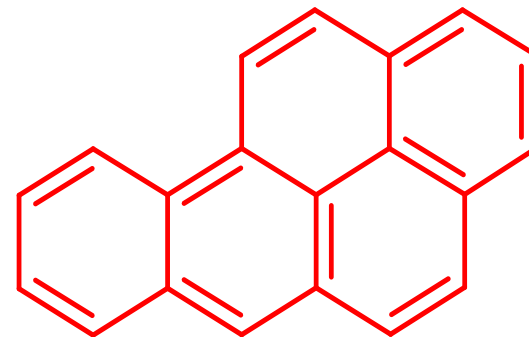
Jó: eltérés ± 25 % alatt
Elf.: eltérés $\pm 25 - 50$ % között
Gyenge: eltérés $+ 50,1 - +100$ %
 $- 50,1 - -75$ %
Rossz: eltérés $> +100$ %
 $< - 75$ %

PAH VEGYÜLETEK

Környezeti levegő: MSZ ISO 12884: 2003.



3,4-Benz(a)pirén



Szorbens XAD-2 (Sztírol / divinil-benzol polimergyanta)
PUF

Labor analízis: GC-MS
Soxhlet extrakció,
oszlop kromat. tisztítás

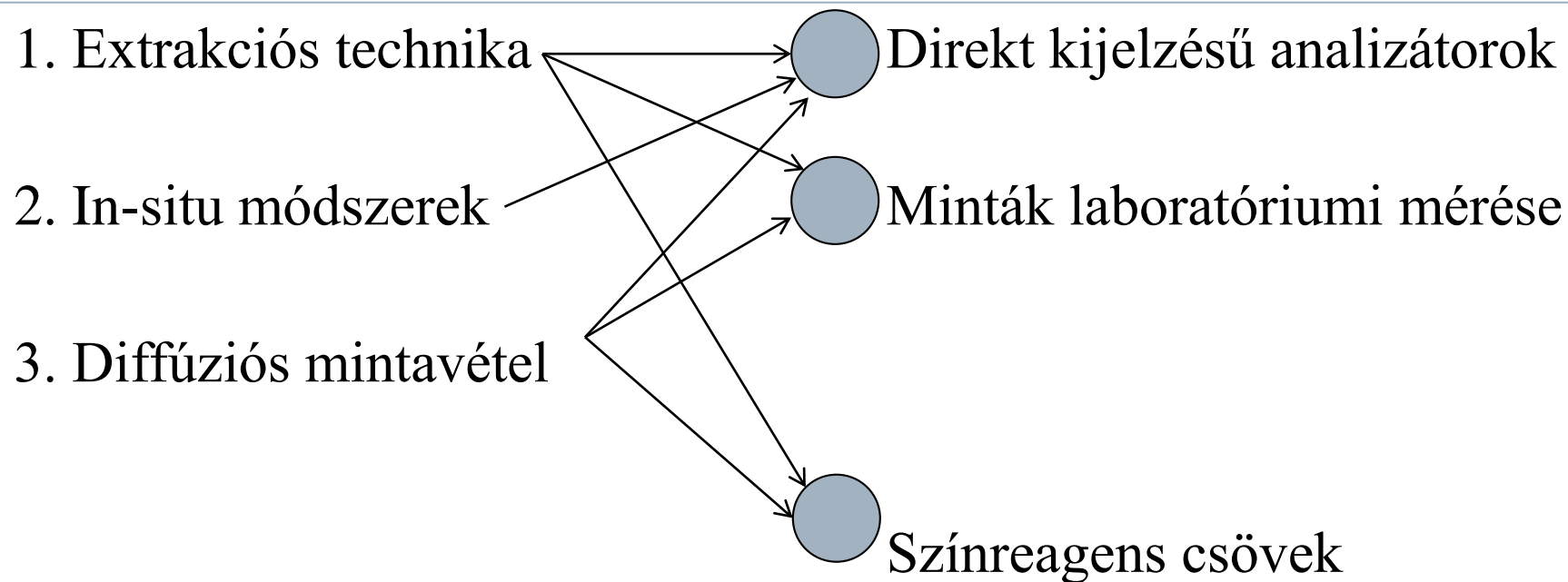
Mérési tartomány: 0,05-1000 ng/m³
(350 m³ mintatérfogat)

Eredő bizonytalanság: max. ± 50 %

Hat. érték: 24 órás 1 ng/m³
éves 0,12 ng/m³

2007 óta PM10 porfrakcióban!
(14/2001. KöM-EüM-FVM)

Mintavételi-mérési lehetőségek



Extrakciós technika: Mintavétel a pontforrás véggázából (részgázáram leszívátása), környezeti vagy munkahelyi levegőből.

Mintavevő pumpát igényel.

Hígítósos mintavétel lehetősége.

In-situ módszerek: nincs mintavétel, magában a vizsgálandó közegben mérek.

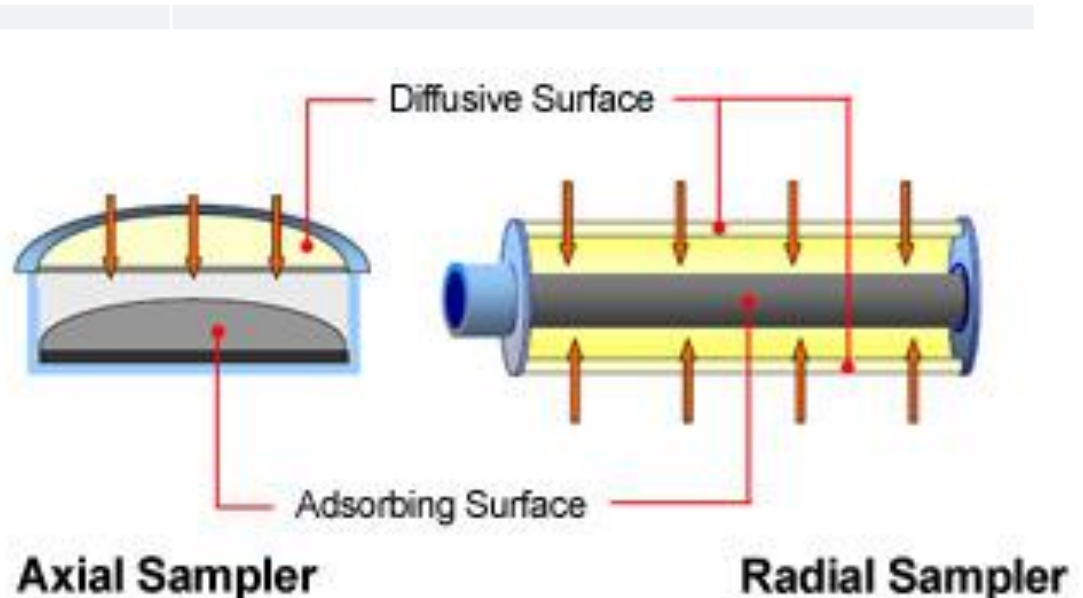
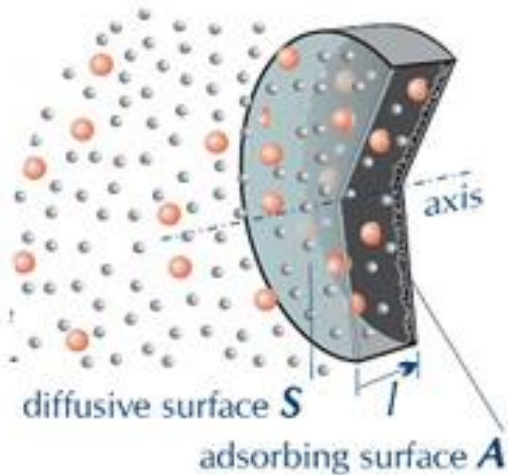
Nyitott sugárutas módszerek (**Open-path**)

Diffúziós (passzív) mintavétel

Lényeg: a vizsgált molekulák egy állandó levegő rétegen, porózus anyagon vagy membránon (vagy ezek kombinációján) keresztül diffúzióval jutnak el a megkötő anyag felületére.

A diffúzió hajtóereje: a megkötő anyag felületén a levegőben lévő vizsgálandó anyag koncentrációja nullára csökken.

Felvételi sebesség: megadja, hogy egy adott mintavevő geometriánál (A , l) adott komponensből időegység alatt mekkora tömeget köt meg a mintavevő, ha egységnyi a gáz koncentrációja.



A diffúziós mintavételi technika előnyös tulajdonságai

- ❖ Egyszerű és olcsó, mivel nincs szükség mintavevő szivattyú alkalmazására.
- ❖ Lehetővé teszi az átlagkoncentráció meghatározását 8 órától akár 2 hetes időtartamra nézve.
- ❖ Nem igényel felügyeletet, zajtalan és robbanásveszélyes környezetben is alkalmazható.
- ❖ Könnyen, akár közel egyidőben nagy számban elhelyezhető.
- ❖ Számos összehasonlító vizsgálat tanúsága szerint azonos eredményt szolgáltat az aktív (átszívósos) mintavétellel. DE! Nem minden VOC vegyületre érvényes ez, a leggyakoribb alkalmazási területre (BTEX vegyületek) azonban igen.
- ❖ Egyaránt alkalmazható környezeti és belső téri légterek vizsgálatára, valamint személyi mintavételekhez a munkahelyi légterekben.

A diffúziós mintavételi technika korlátai

- ❖ A diffúziós mintavételre hatással van: hőmérséklet, légnyomás, légsebesség, turbulencia, visszadiffúzió, légnedvesség, zavaró komponensek.
Ezen hatások egy része az aktív mintavételnél nem játszik akkora szerepet (pl. légsebesség, visszadiffúzió) vagy könnyebben kézben tartható.
- ❖ A meghatározható vegyületek köre a rendelkezésre álló mintavevők és a validált felvételi sebesség adatok által korlátozott (azaz szűkebb, mint az átszívásos mintavétel esetében).
- ❖ A felvételi sebesség a legtöbb esetben függ a mintavétel idejétől, így a legpontosabb eredmény akkor érhető el, ha a mintavétel ideje megegyezik a felvételi sebesség meghatározásának idejével.
- ❖ 24 órás mérésekre szokásos környezeti levegőben csak megfelelően érzékeny analitikai módszerrel alkalmas (pl. leoldásos GC-FID technikával a meghatározási határ benzol esetében a határérték közelében van).
- ❖ A leggyakrabban alkalmazott aktívszén adszorbensen gyengébben kötődő vegyületek (pl. metanol, diklór-metán, aceton) esetében jelentős lehet a visszadiffúzió, így ezek mérésére nem alkalmas (annak ellenére, hogy pl. a Radiello ad meg ezekre is felvételi sebességeket).

Axiális diffúziós mintavevők



Collar Clip

DNPH-treated tape
(contained behind
diffusion barrier)

Diffusion barrier
exposed

Sample blank
(contained in separate
compartment in housing)

Sliding cover in open or
sampling position

Collar clip

Desorption
solvent chamber

Screen

Sorbent

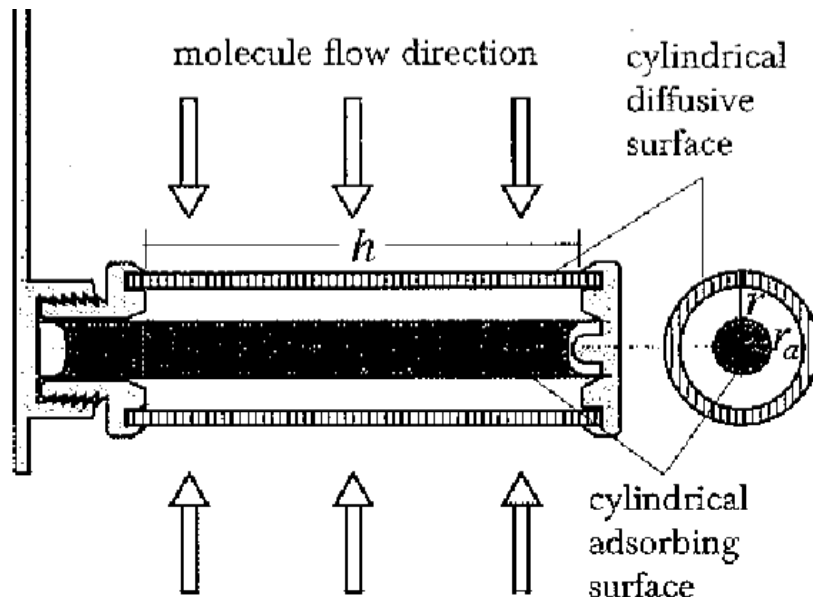
Filling ports

Cover

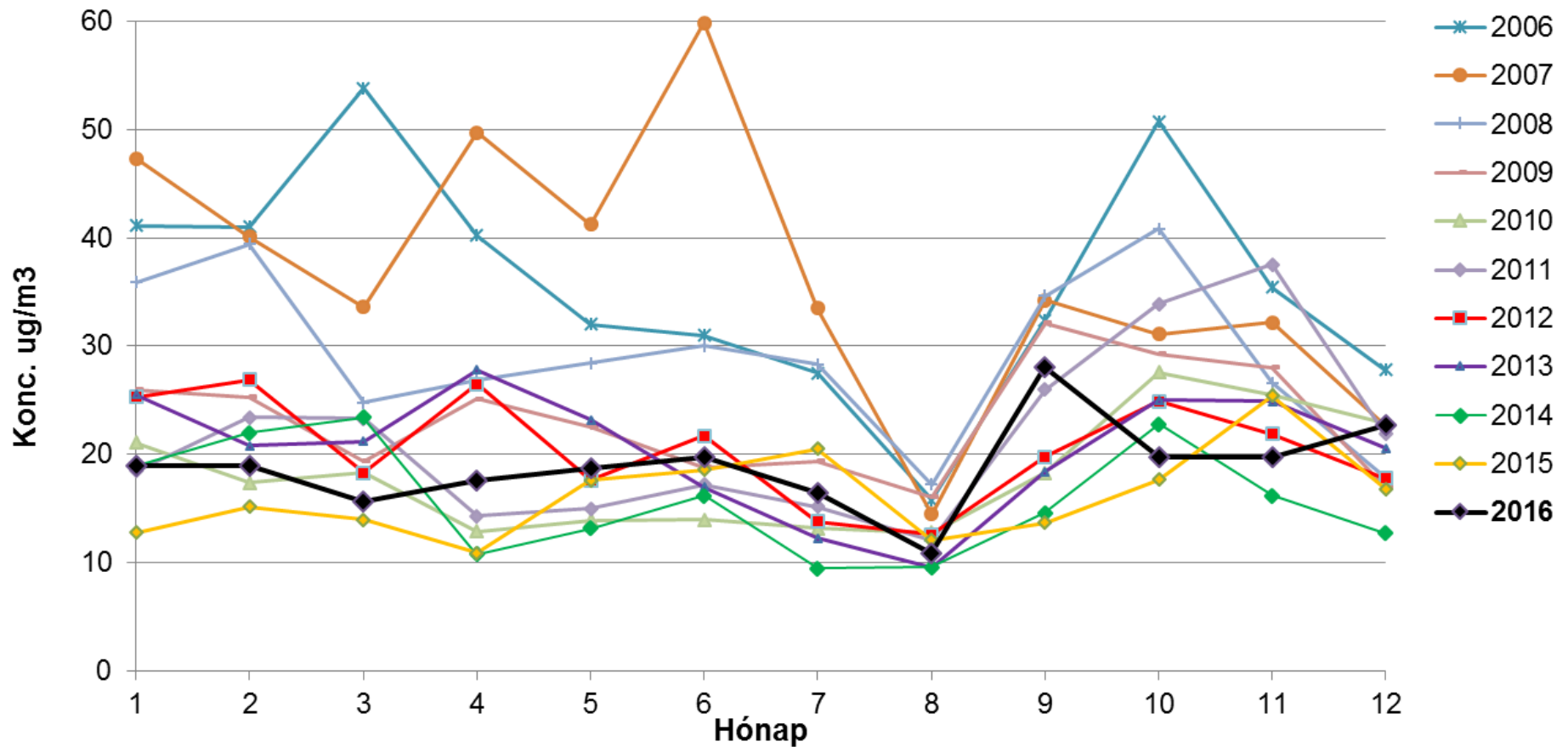
Diffusion
barrier

RADIÁLIS DIFFÚZIÓS MINTAVEVŐ KÉSZÜLÉK

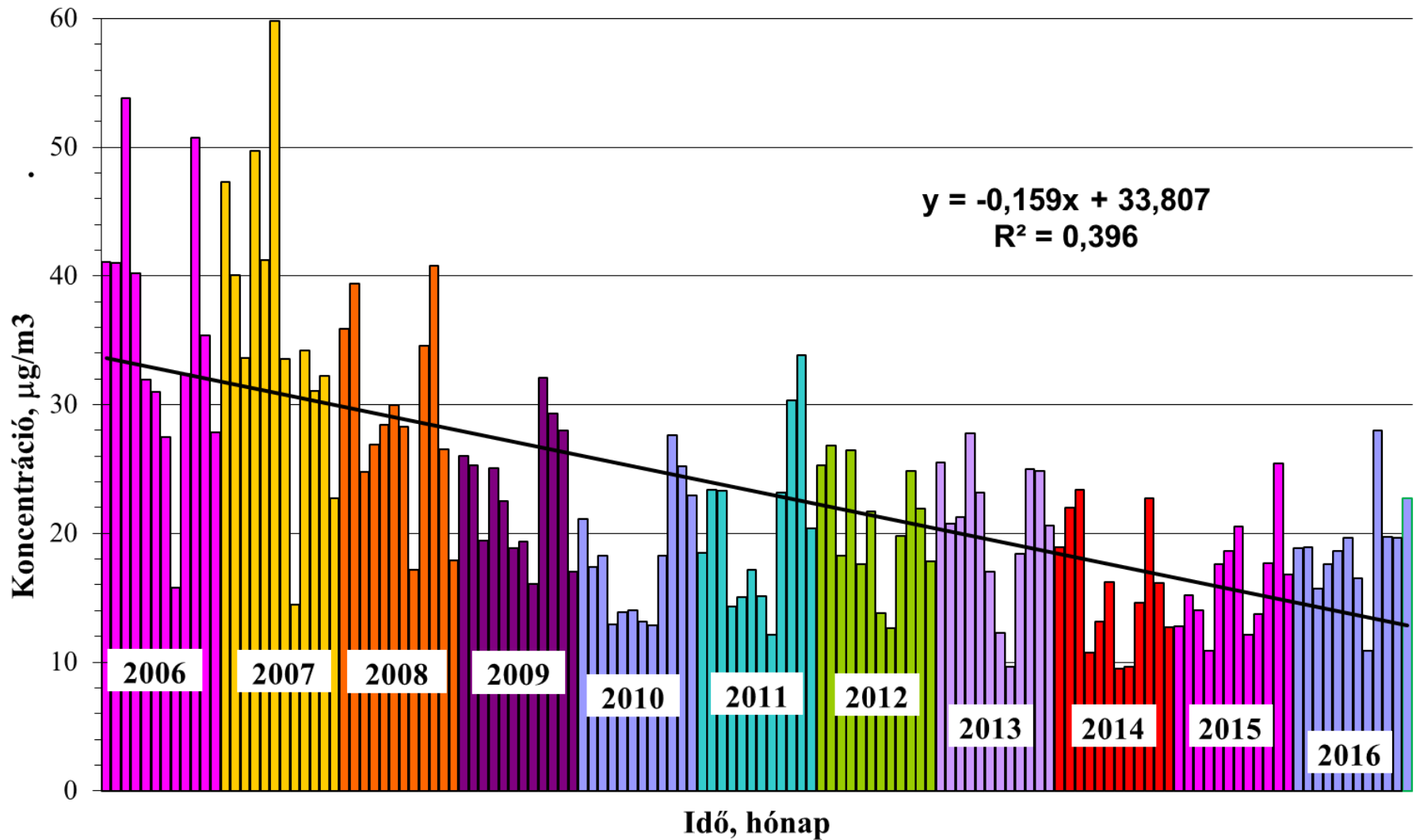
Gyártó:	Fondazione Salvatore Maugeri - IRCCS Environmental Research Centre (Olaszország)
Típus:	Radiello
Aktívszenes patron:	530 mg 35/50 mesh aktívszén, 100 mesh acélhálóban (\varnothing 5,9 mm)
Diffúziós köpeny:	többször felhasználható, \varnothing 16 x 47 mm méretű szinterezett mikropórusos polietilén
Tartóelem:	többször felhasználható, polikarbonát



Az összes oldószer koncentráció időbeli alakulása a mintavételi pontok átlaga alapján



Az összes oldószer koncentráció 1-10. pontokon mért havi átlag értékeire illesztett regressziós egyenes



Reprezentatív mintavétel: levegőszennyezettség

6/2011. (I. 14.) VM rendelet a levegőterheltségi szint és a helyhez kötött légszennyező források kibocsátásának vizsgálatával, ellenőrzésével, értékelésével kapcsolatos szabályokról

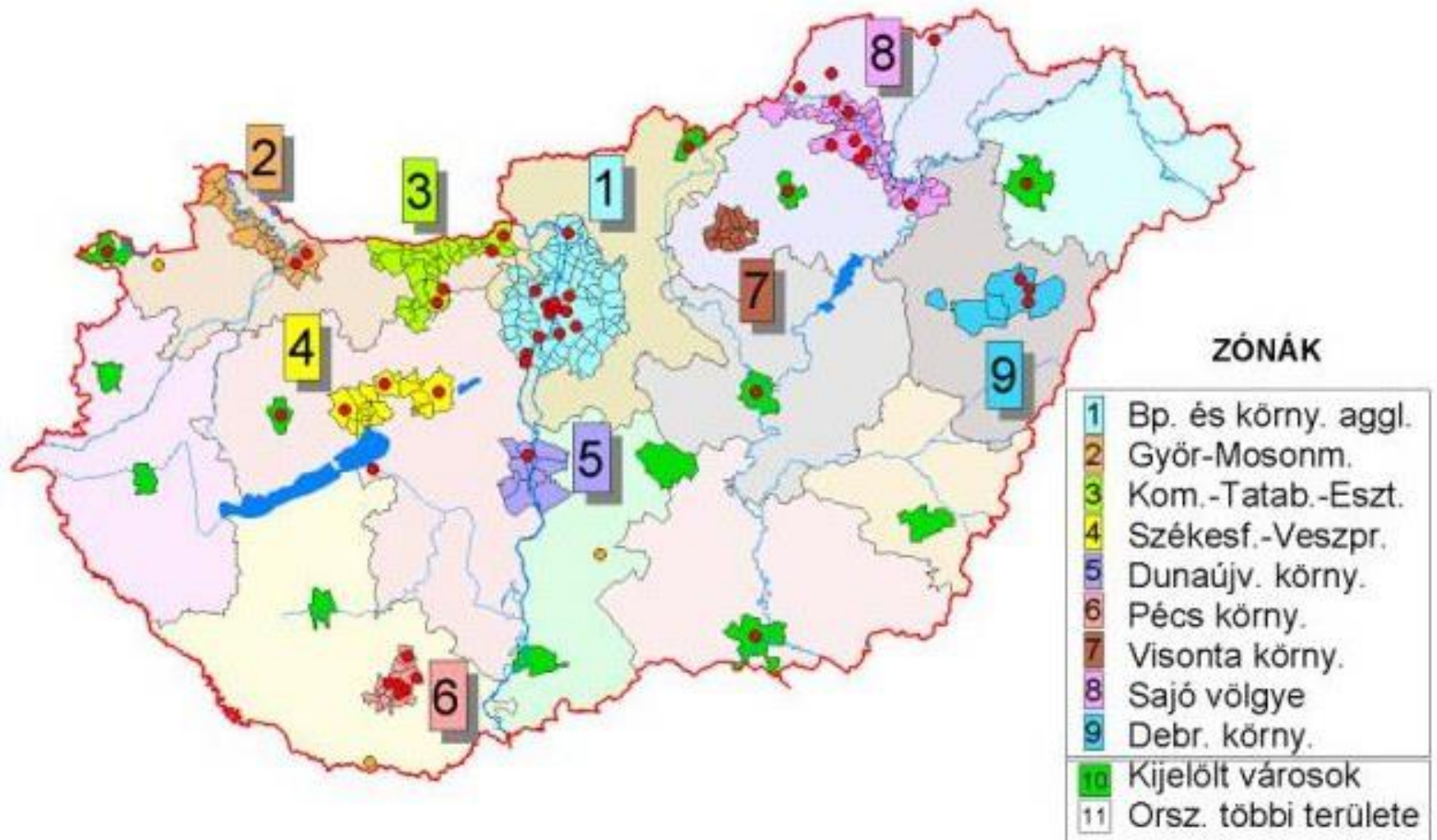
- Mintavevő szonda bemenete körüli áramlást semmi ne korlátozza.
- Talaj feletti magasság 1,5-4 m (talajközeli mintavétel)
- Ne legyen légszennyező forrás közelében (pl. forgalmi csomóponttól legalább 25 m-re)

Szennyező források hatásának vizsgálata:

- Legalább 3 koncentrikus kör a forrás körül
- Mintavételi pontok telepítése a szélviszonyok figyelembe vételével

Reprezentatív mintavétel: légszennyezettség

AZ ORSZÁGOS LÉGSZENNYEZETTSÉGI MÉRŐHÁLÓZAT MÉRŐÁLLOMÁSAINAK ZÓNÁK SZERINTI ELHELYEZKEDÉSE



Reprezentatív mintavétel: légszennyezettség

Országos Légszennyezettségi MÉRŐHÁLÓZAT Telepítés

Jó



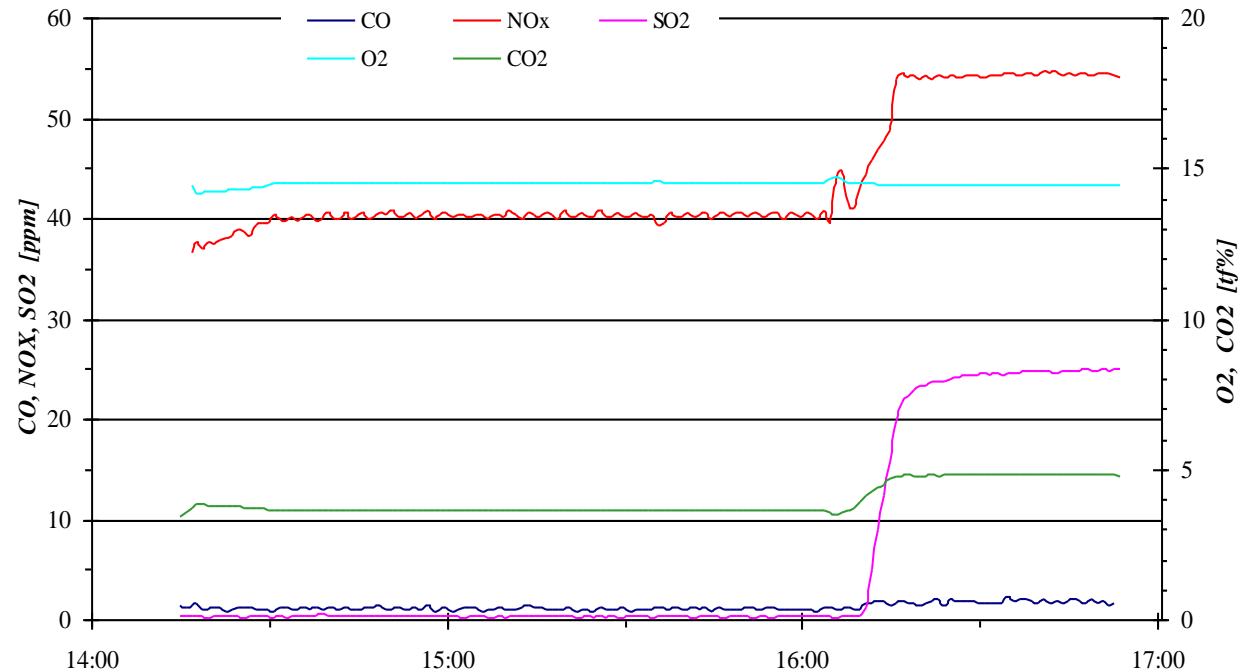
Hibás



Mintavétel idejének meghatározása: emisszió mérése

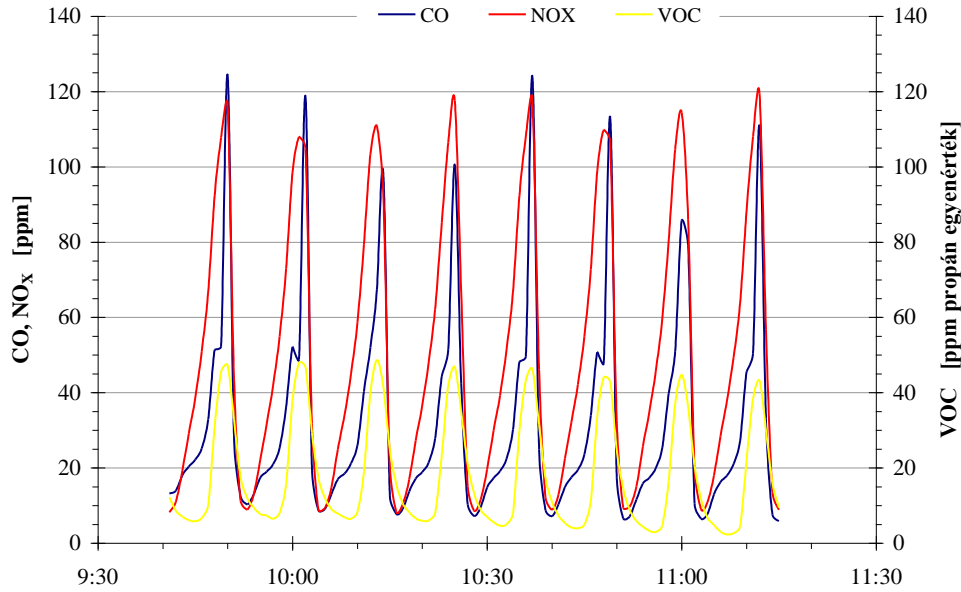
6/2011. (I. 14.) VM rendelet

1. Időben gyakorlatilag egyenletes kibocsátás
legalább 3 x 0,5 óra
2. Időben ciklikusan változó kibocsátás
lehetőleg 3 ciklus kibocsátása
3. Időben rendszertelenül változó kibocsátás
legalább 6 óra



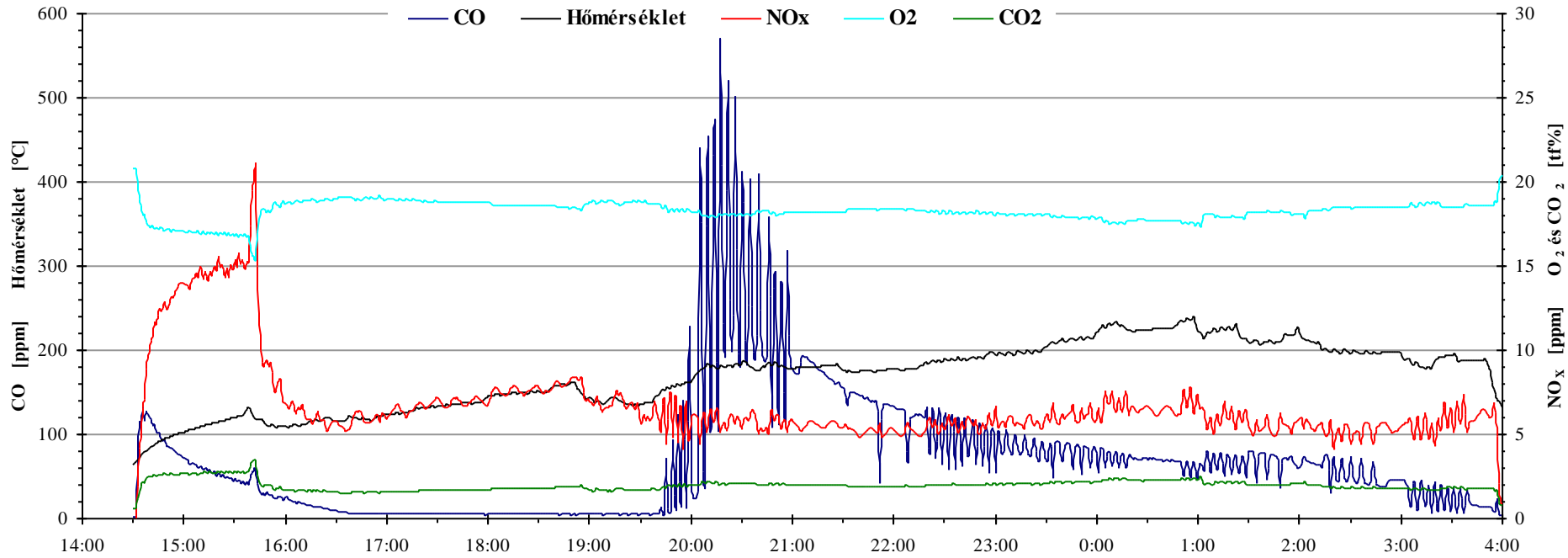
*Csepel II.
GT2 (2006)*

Időben ciklusosan változó kibocsátás: emisszió mérése



Sara Lee
kávépörkölés

Herend, porcelánégető kemence



Mintavétel idejének meghatározása: levegőszennyezettség mérése

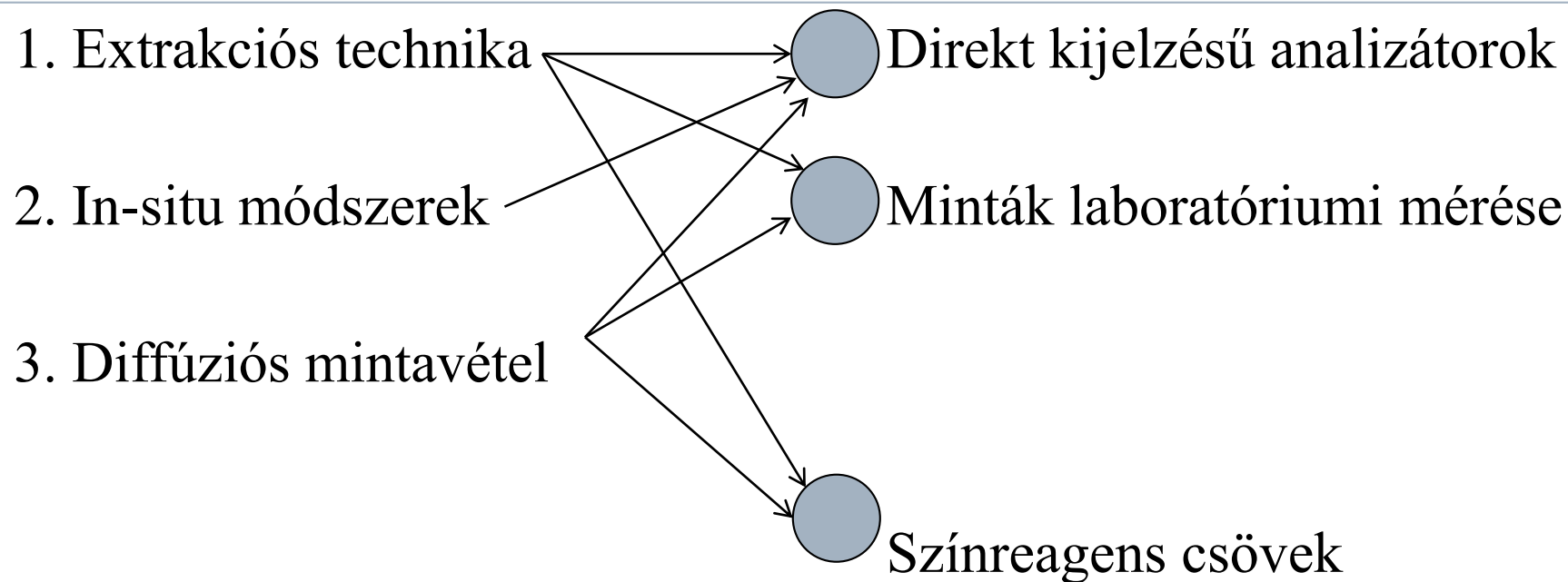
6/2011. (I. 14.) VM rendelet

Éves átlagkoncentráció meghatározásának lehetőségei

- Folyamatos mérés.
- Legalább heti 1-1 véletlenszerűen kiválasztott 24 órás mérés.
- Legalább 8 héten keresztül végzett mérés, egyenletesen elosztva az év során.

Havi átlagkoncentrációhoz legalább 8 db 24 órás minta kell.

Mintavételi-mérési lehetőségek



Extrakciós technika: Mintavétel a pontforrás véggázából (részgázáram leszívátása), környezeti vagy munkahelyi levegőből.

Mintavevő pumpát igényel.

Hígítósos mintavétel lehetősége.

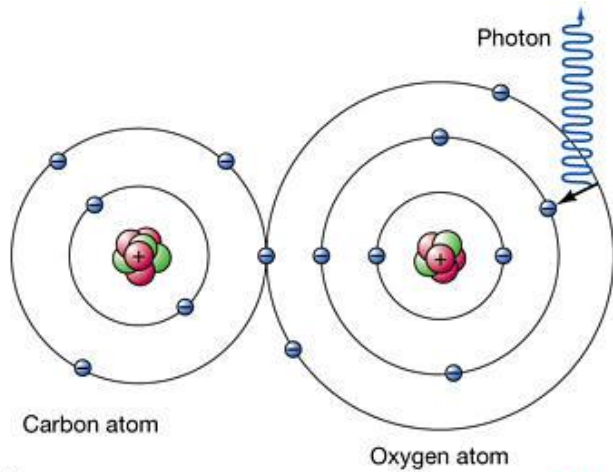
In-situ módszerek: nincs mintavétel, magában a vizsgálandó közegben mérek.

Nyitott sugárutas módszerek (**Open-path**)

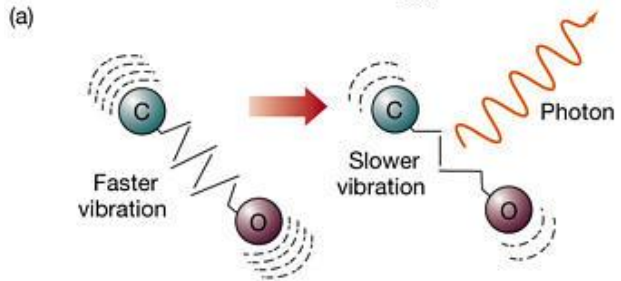
Direkt kijelzésű mérési módszerek

- **1. Spektroszkópia:** NDIR / GFC AS: CO, SO₂, CO₂, NO, N₂O, CH₄
FTIR AS: akár 40 molekula egy készülékkel
NIR TDL AS: Tunable Diode Laser
VIS-UV DOAS: Differential Optical Abs. Sp.
UV abszorpció: NO, NO₂, O₃
UV fluoreszcencia: SO₂
Kemilumineszcencia: NO, O₃
Fényszórásos módszerek
- 2. Láng- és fotoionizáció (FID, PID)
- 3. Elektroanalitika (O₂, gázérzékelők)
- 4. Paramágnesesség (O₂)
- 5. Radioanalitika (β -sugaras környezeti pormérő)
- 6. Triboelektromosság (pormérés)
- 7. TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance, környezeti pormérés)

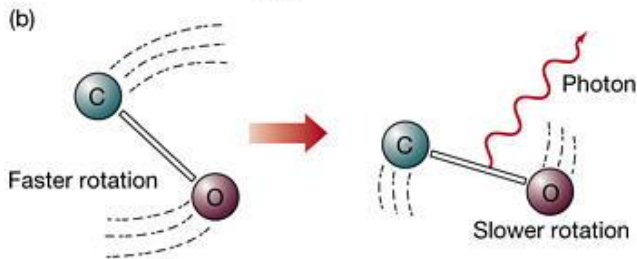
A molekulákban elektromágneses sugárzás hatására bekövetkező változások



vegyértékhéj elektronok – UV-Vis tartomány



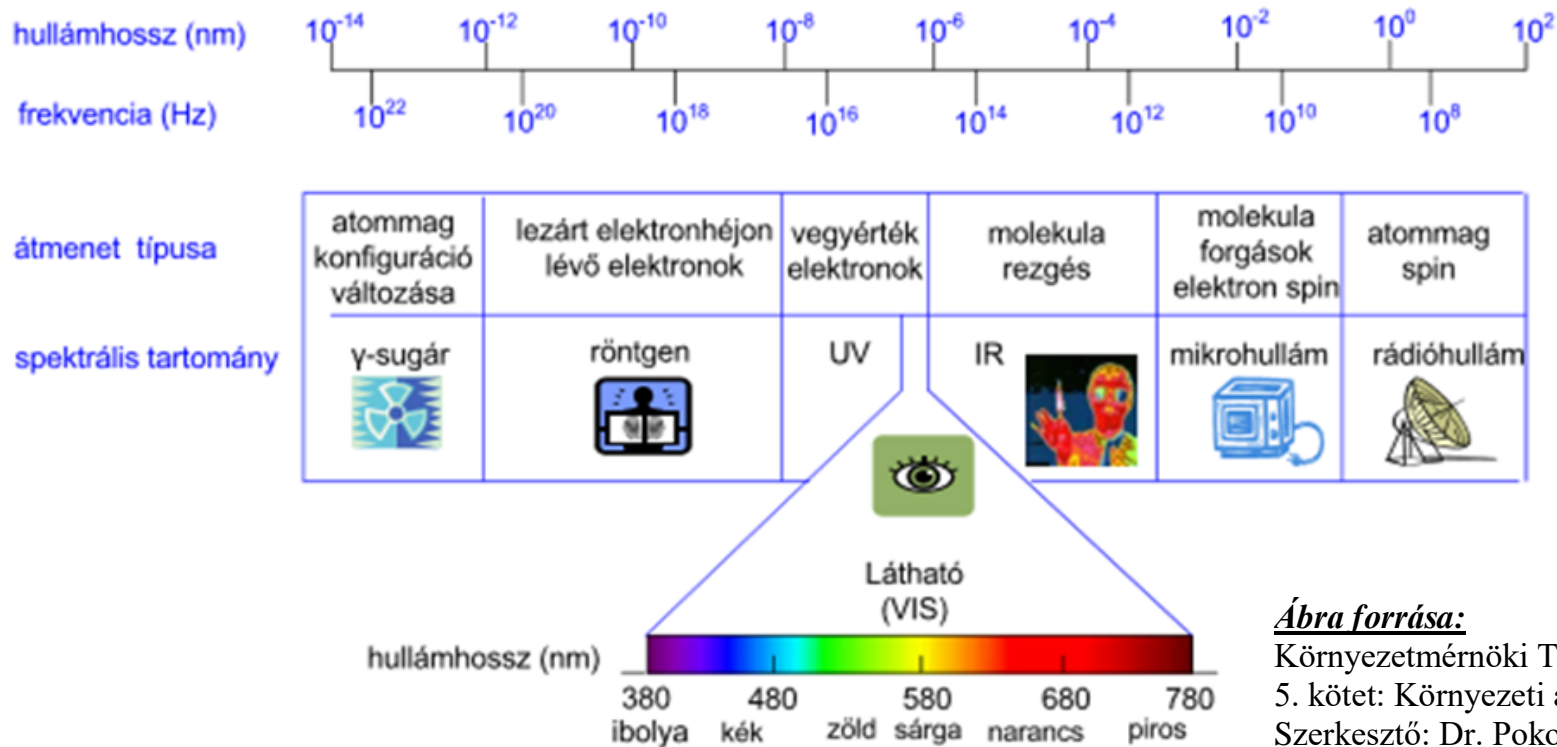
kémiai kötések rezgése – IR tartomány



molekulák forgása – mikrohullám tartomány

Spekroszkópai módszerek

Az elektromágneses sugárzás főbb spektrális tartományai és az átmenetek típusai

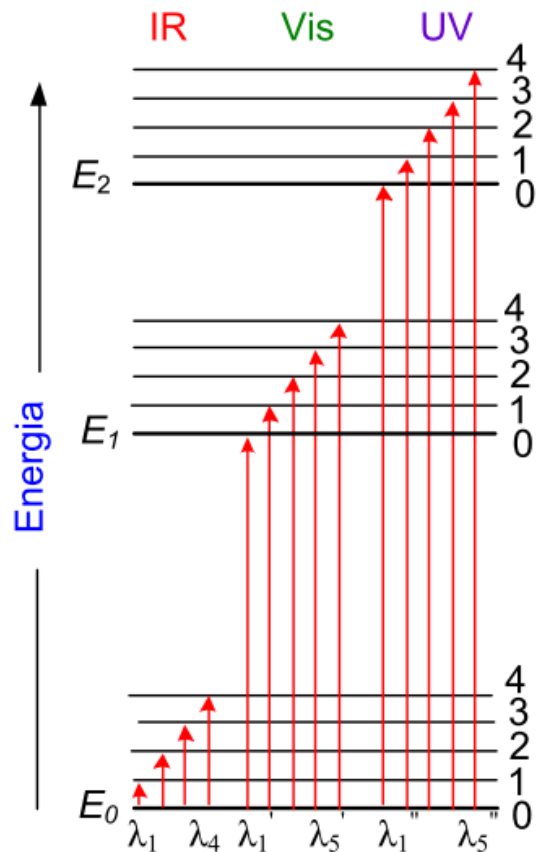


Ábra forrása:
Környezetmérnöki Tudástár
5. kötet: Környezeti analitika
Szerkesztő: Dr. Pokol György

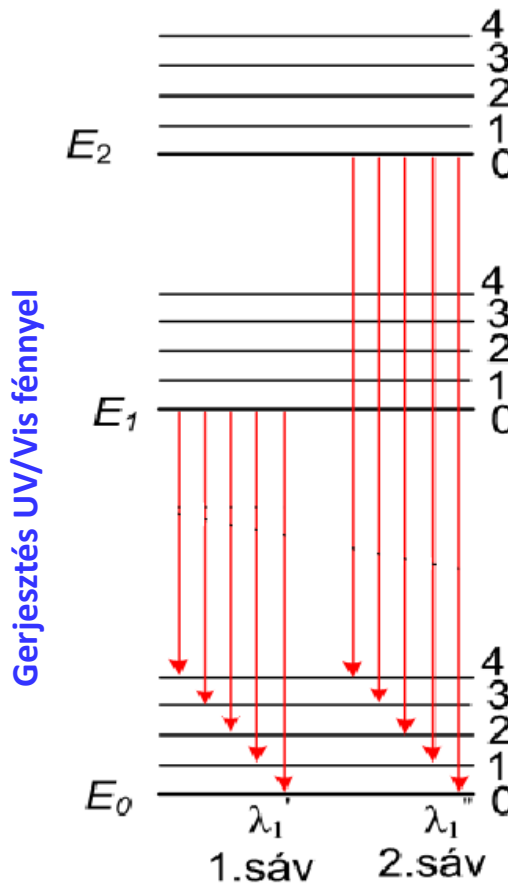
Abszorpciós módszerek (fény elnyelése)
Emissziós módszerek (fény kibocsátása)
Fluoreszcens módszerek
Kemilumineszcens módszerek
Fényszórásos módszerek

Molekulák abszorpcióját, fluoreszcenciáját és kemilumineszcenciáját kísérő energiaváltozások

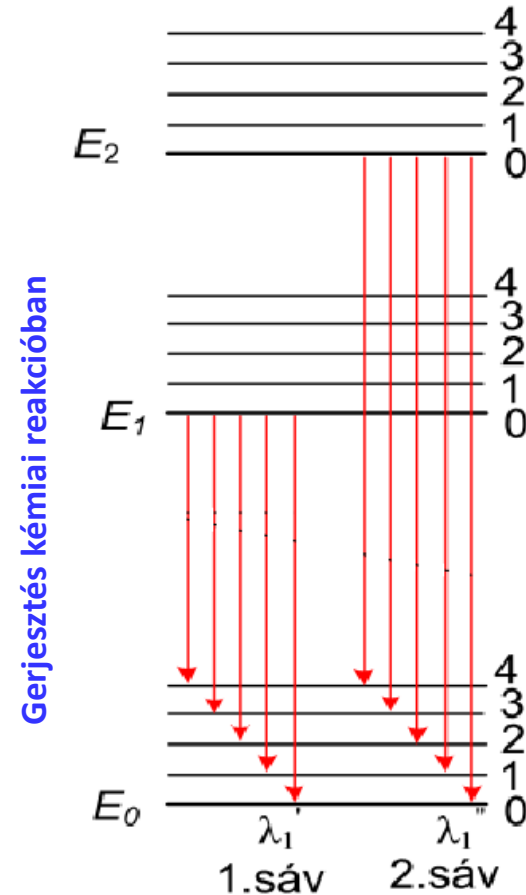
Molekuláris abszorpció



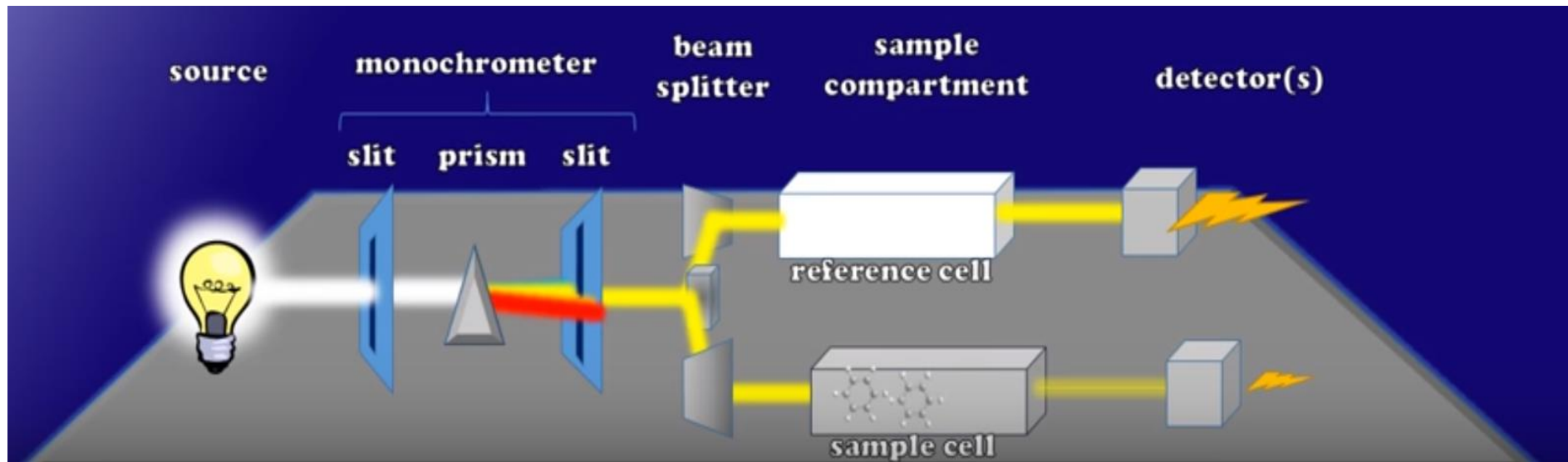
Fluoreszcencia



Kemilumineszcencia

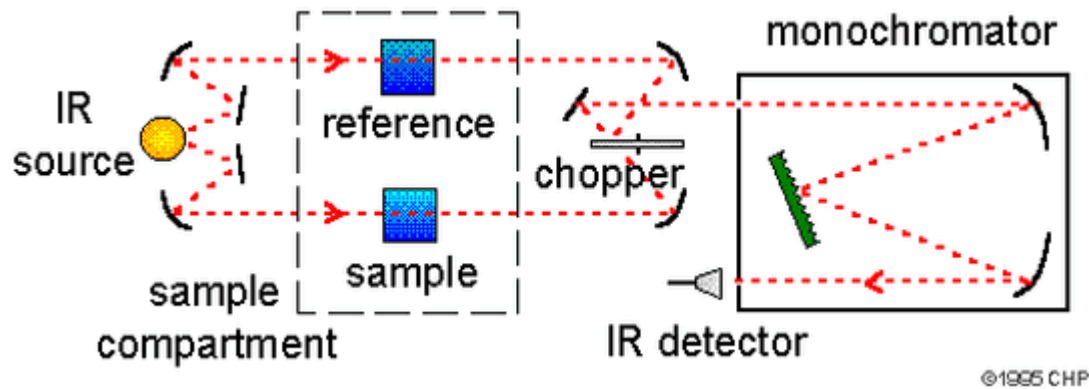


UV-Vis spektrofotometriás mérés

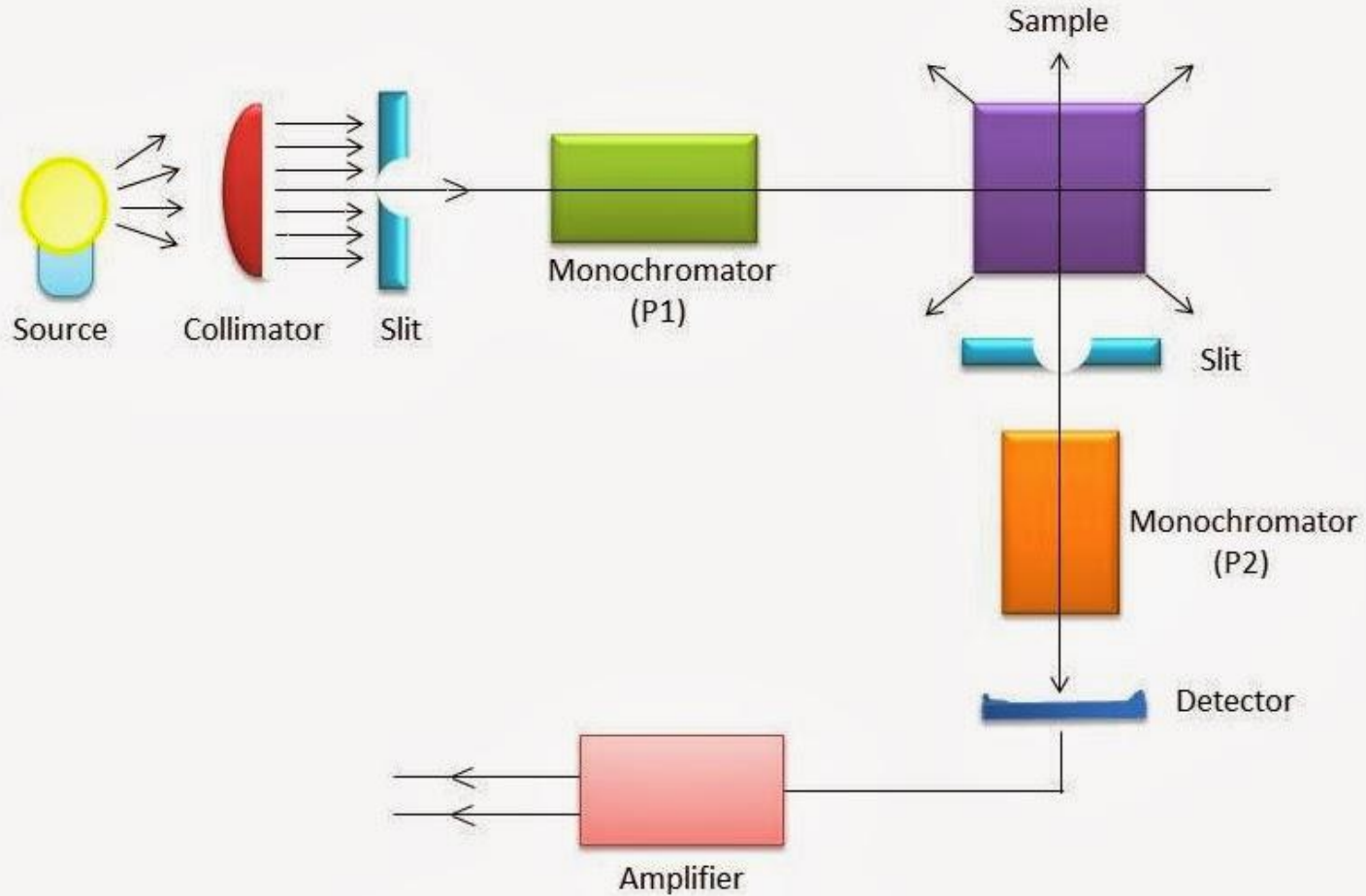


IR spektrofotometriás mérés

diszperziós IR spektrofotométer

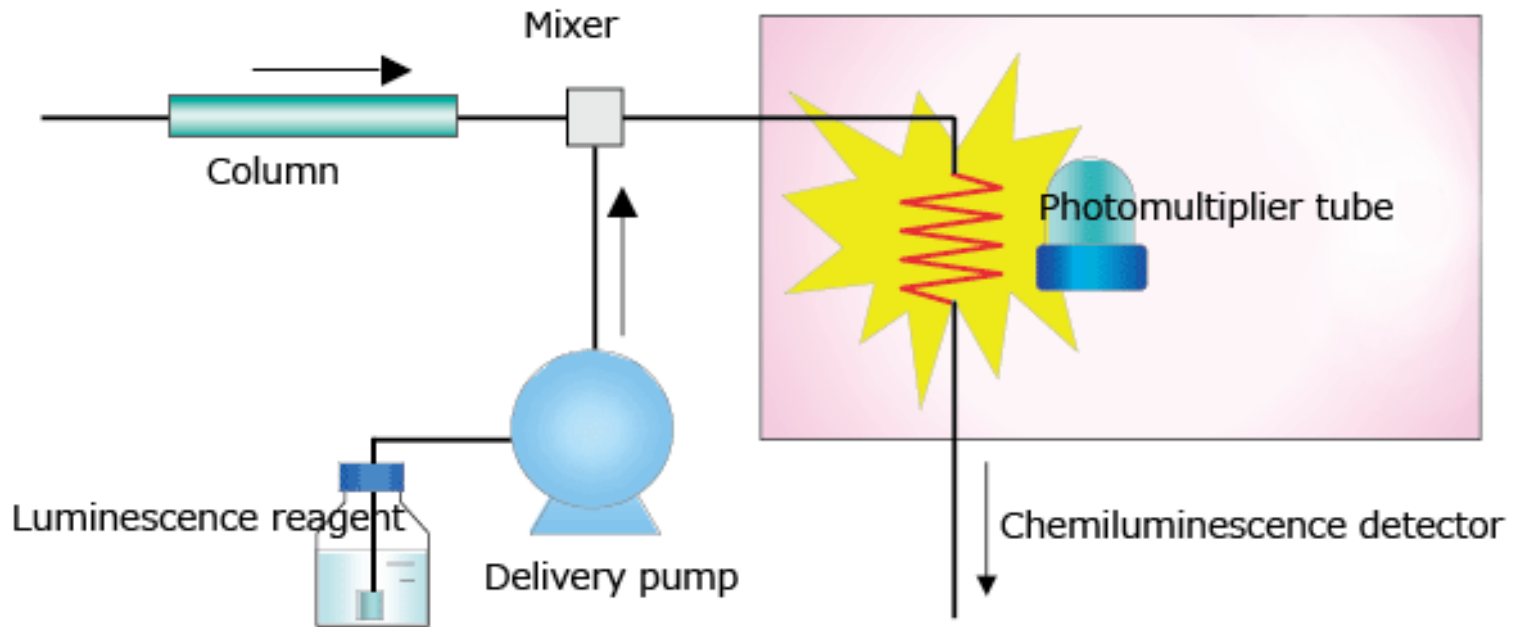


Fluoreszcencia mérés



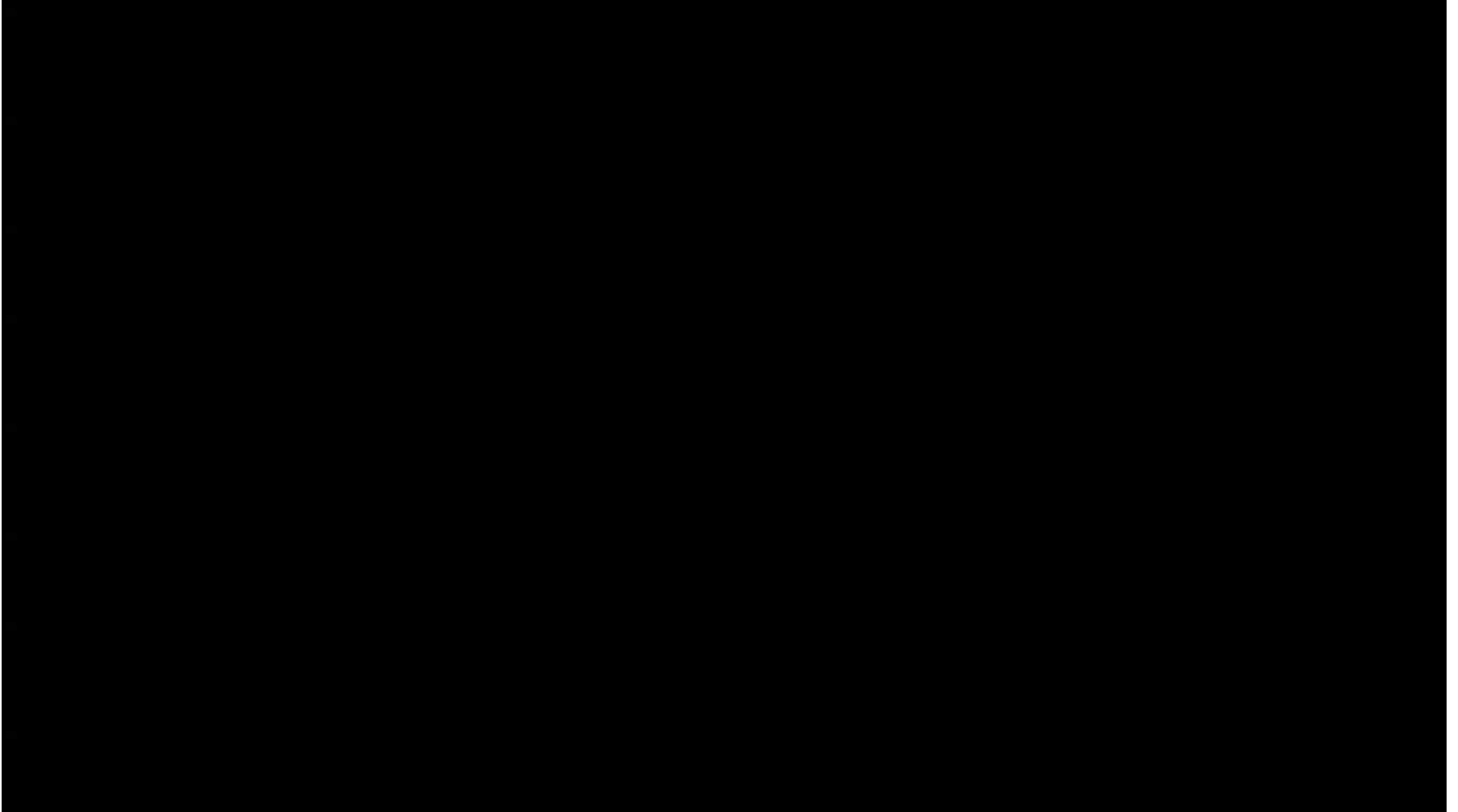
Representative Diagram of a Spectrofluorimeter for 90° Illumination

Kemilumineszcencia mérés

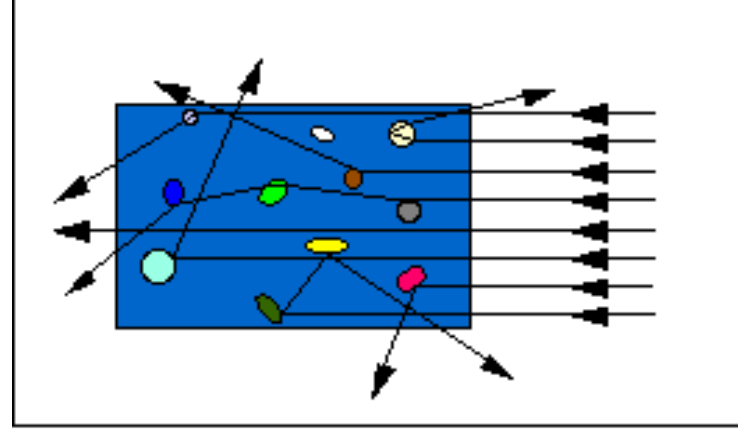


Kemilumineszcencia mérés

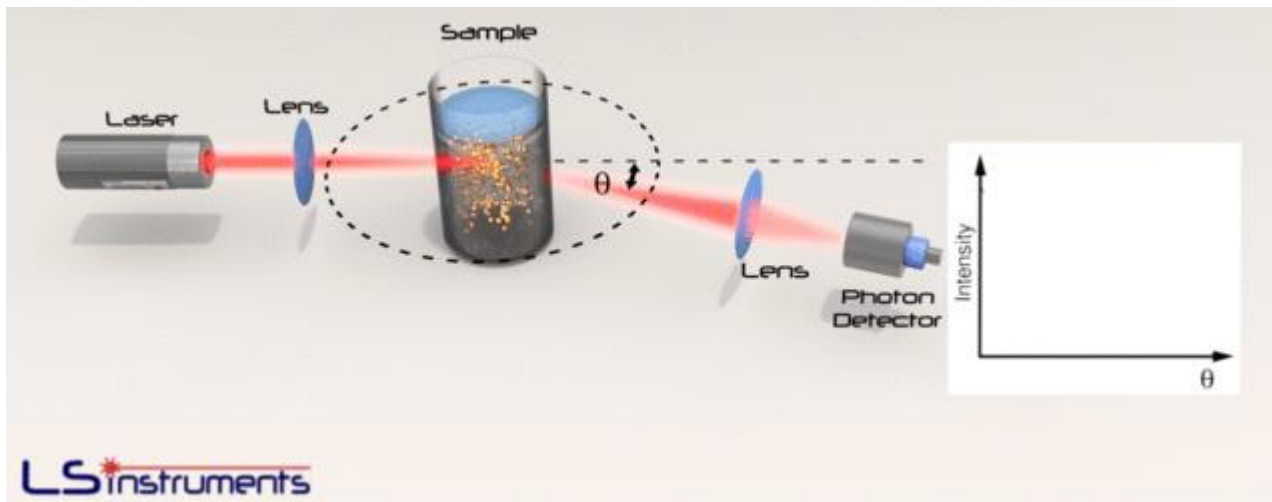
https://www.youtube.com/watch?v=O99_0DyHNQI



Fényszórás mérés



NEM molekulaszpektroszkópiai módszer! – nagyobb részecskéket mér (nm - μm)



ND-IR (nem-diszperzív infravörös) analizátor

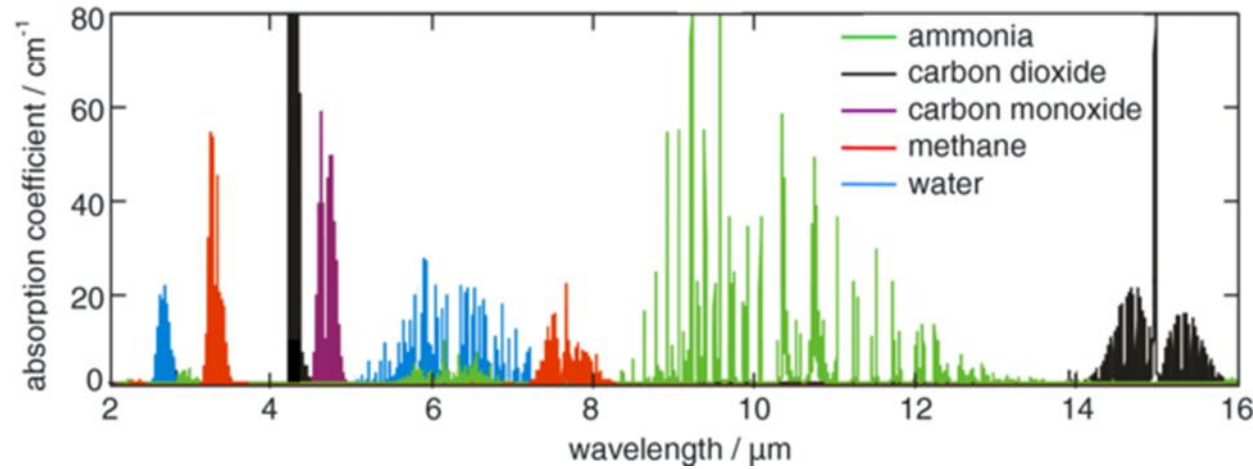


<https://www.youtube.com/watch?v=N4uZ8ZR61Aw>

Jellemző molekulák elnyelése az IR tartományban

Lambert-Beer törvény

$$\frac{I}{I_0} = T \rightarrow A = -\lg T = \epsilon c l$$



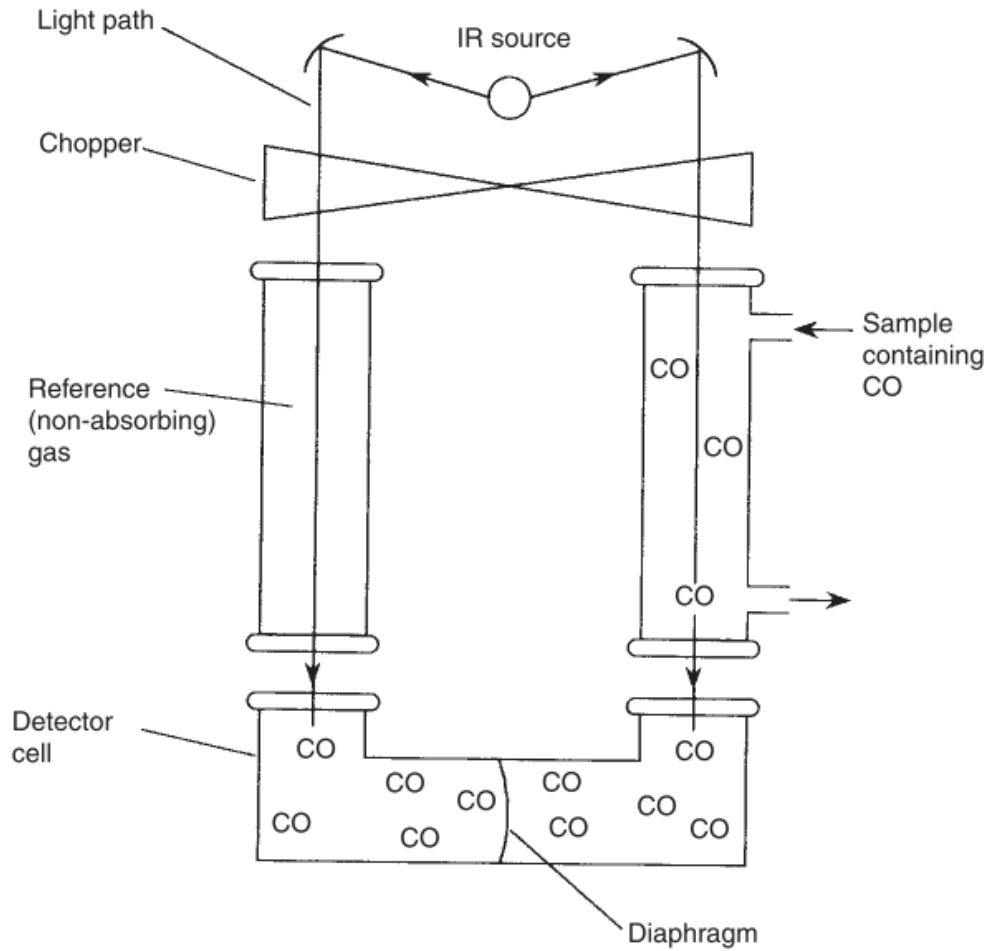
ND-IR/GFC (gáz szűrő korrelációs) analizátor

**Gas Filter Correlation NDIR
(GFCIR)**

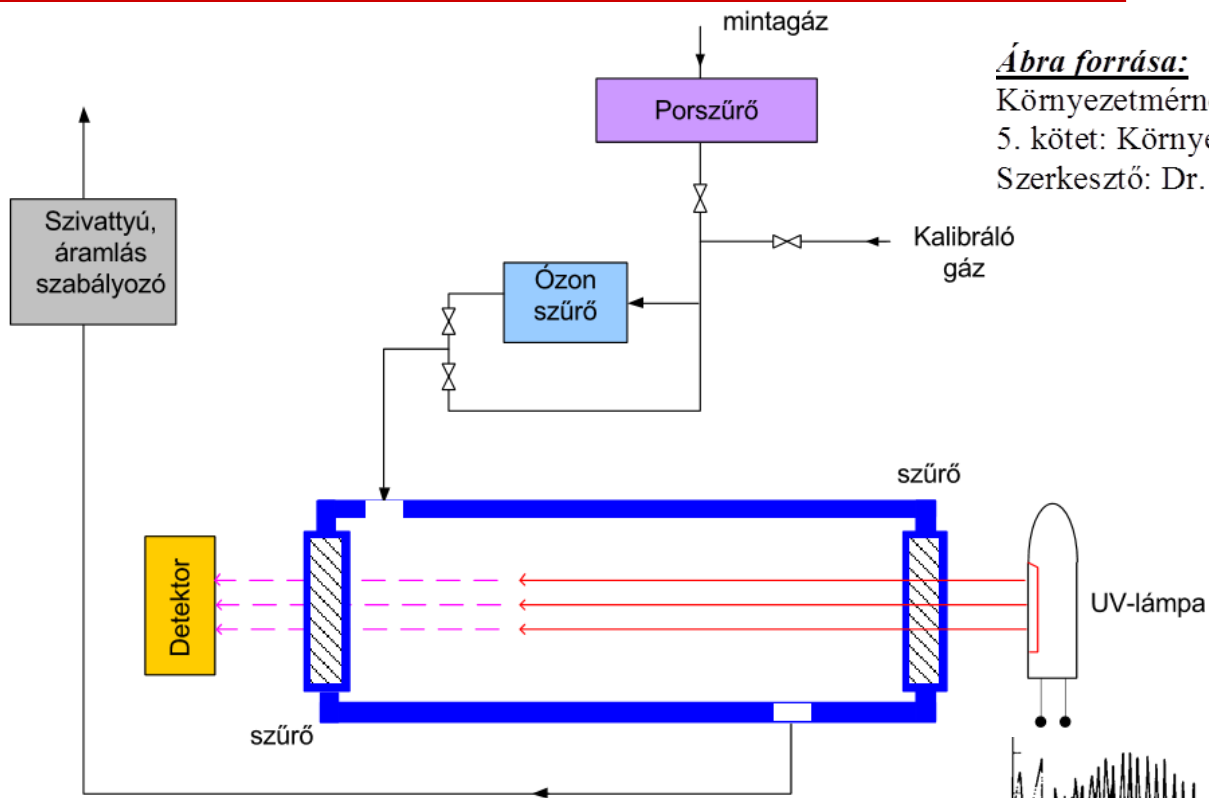
https://www.youtube.com/watch?v=d-sJdS_FsfM

A szűrőkamra egyik részében a mérendő gáz van nagy koncentrációban , a másik részében referencia gáz és ezeken felváltva jut át a fény.

ND-IR analizátor CO mérésére



UV abszorpciós ózon analizátor elvi felépítése

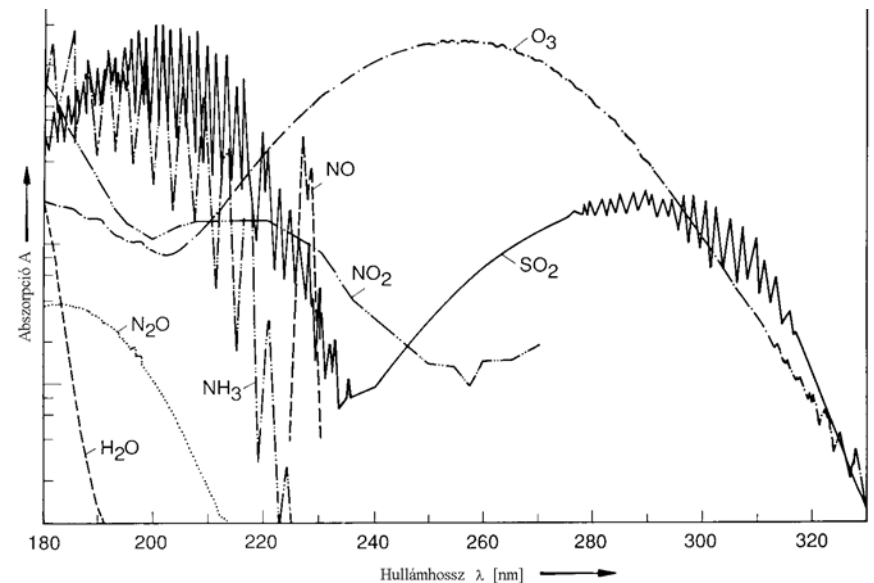


Ábra forrása:

Környezetmérnöki Tudástár
5. kötet: Környezeti analitika
Szerkesztő: Dr. Pokol György

Jellemző molekulák elnyelése
az UV tartományban

Lambert-Beer törvény

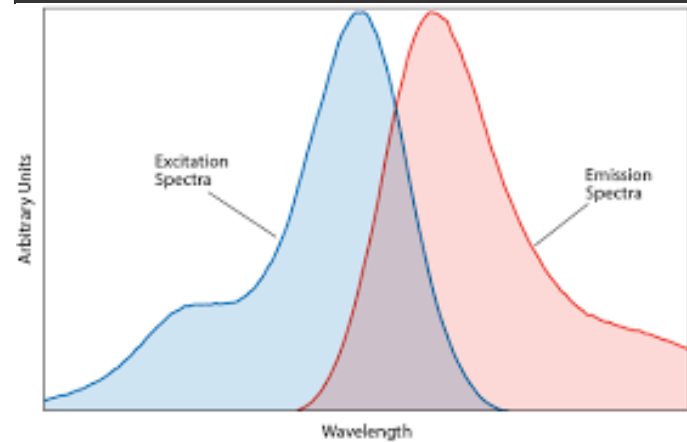
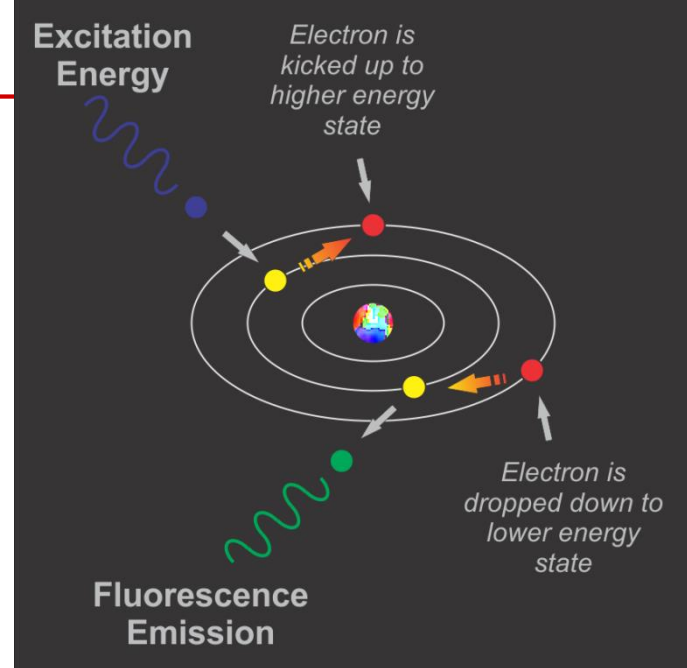
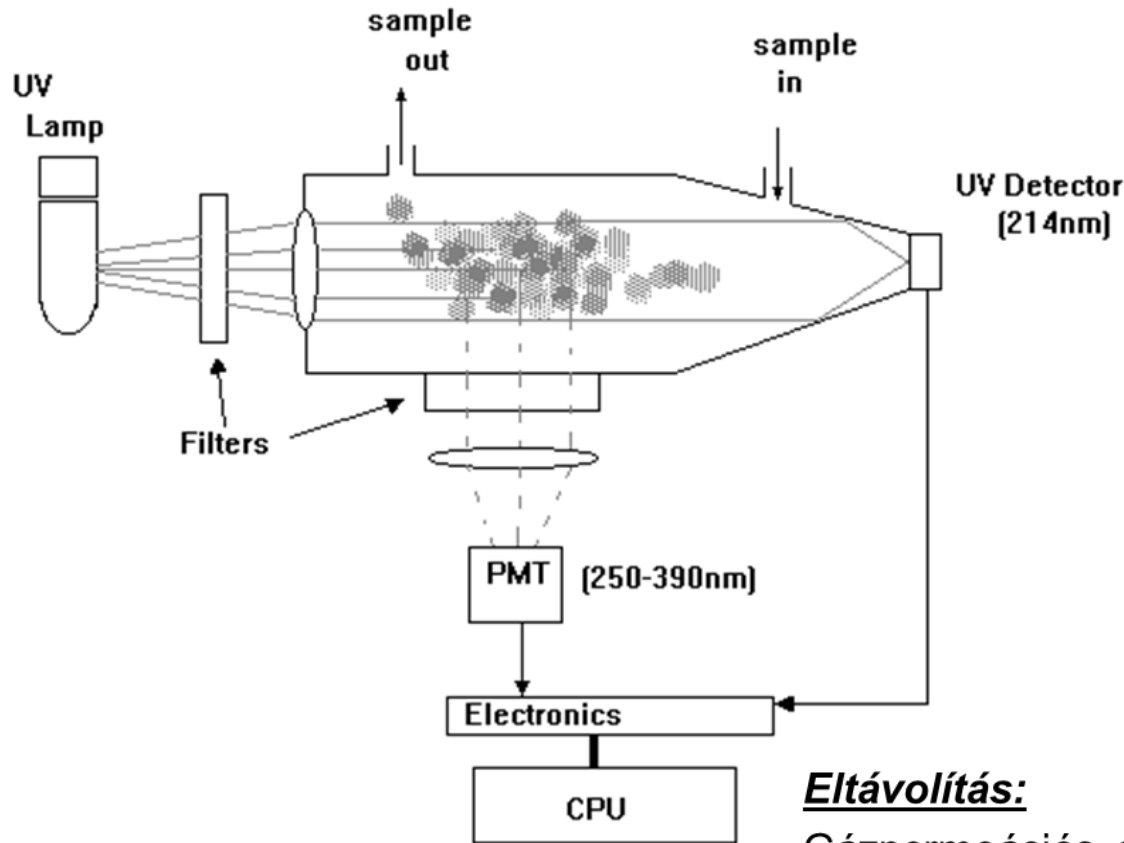
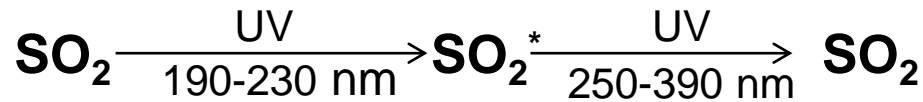


UV abszorpciós ózon analizátor elvi felépítése



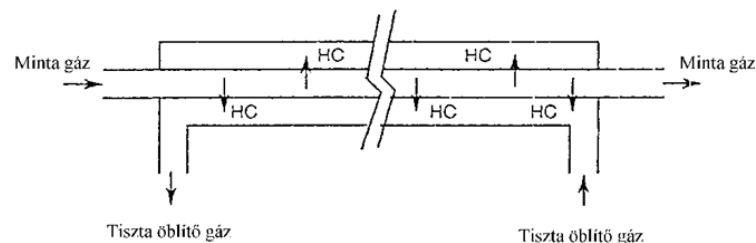
<https://www.youtube.com/watch?v=3qBdl5qSYm4>

UV fluoreszcens SO₂ analizátor



Eltávolítás:

Gázpermeációs csővel

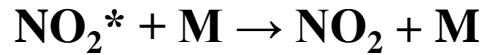
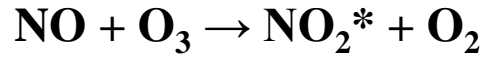


Zavar:

Fluoreszcens sugárzást el tudja nyelni
(vízgőz, CH-ek)

Maguk is fluoreszcenciára képesek
(m-xilol, naftalin)

Kemilumineszcenciás NO_x analizátor



hν: a 600-3 200 nm-es tartományban emittált fény
1 200 nm-es maximummal.

M: egy harmadik ütköző partner, amely átveszi az energiát,
de nem vesz részt a reakcióban.

- Az NO molekulák kb. 10%-a reagál az ózonnal gerjesztett állapotú NO₂ keletkezésével
- A 3. reakció valószínűsége **vákuum reakció kamra** alkalmazásával csökkenthető, ami növeli a módszer érzékenységét
- A NO₂ mérése úgy történik, hogy előtte NO-vá redukáljuk egy **konverterben** (katalizátor rozsdamentes acél 800°C, molibdén 315°C)
- Az ózon előállítása nagyfeszültségű térben (**ozonizátor**) történik levegőből, vagy oxigénből

A nitrogén különböző oxidációs fokú jellemző vegyületei

<i>Oxidációs fok</i>	<i>Jellemző vegyület</i>	
+5	N_2O_5	di-N-pentoxid HNO_3 salétromsav
+4	NO_2	N-dioxid
+3	HNO_2	salétromossav CNO^- , $HOCN$ cianátok
+2	NO	N-oxid
+1	N_2O	di-N-oxid
0	N_2	nitrogén
-1	NH_2OH	hidroxil-amin
-2	N_2H_4	hidrazin
-3	NH_3	ammónia CN^- , HCN cianidok SCN^- tiocianátok (rodanidok)



nem toxikus
színtelen

kellemes illatú

döntően természetes forrásból




toxikus
színtelen
szagtalan

20% antropogén

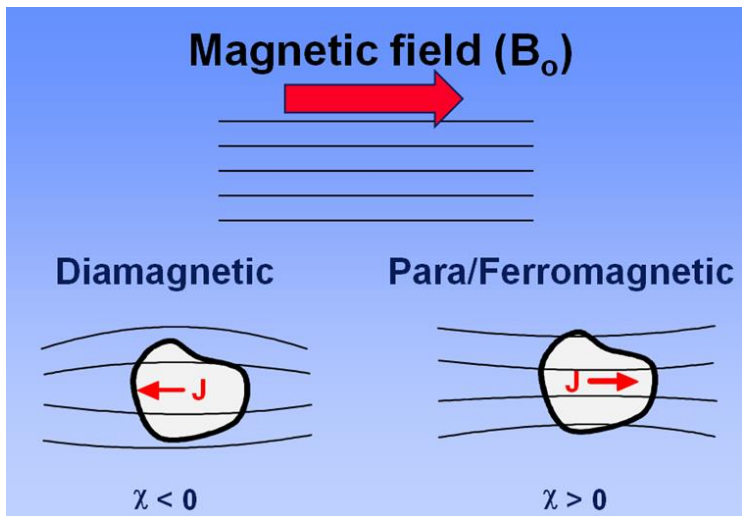


4-szer olyan toxikus
vörös-barna
orrfacsaró szagú

100% antropogén

Elem \rightarrow Oxid \rightarrow (Oxid) \rightarrow Elem

 Hőmérséklet

Paramágneses oxigén mérés



Gas	Volume Susceptibility at 760mmHg, 20°C
Nitrogen	-0.39×10^{-9}
Oxygen	141.3×10^{-9}
Argon	-0.748×10^{-9}
Carbon Dioxide	-0.78×10^{-9}
Nitric Oxide	60.3×10^{-9}
Methane	-1.67×10^{-9}
Butane	-2.38×10^{-9}

<https://www.youtube.com/watch?v=QN391RkUHnQ>



Paramagnetic Cell



EXIT

RESTART

SPACE BAR FOR

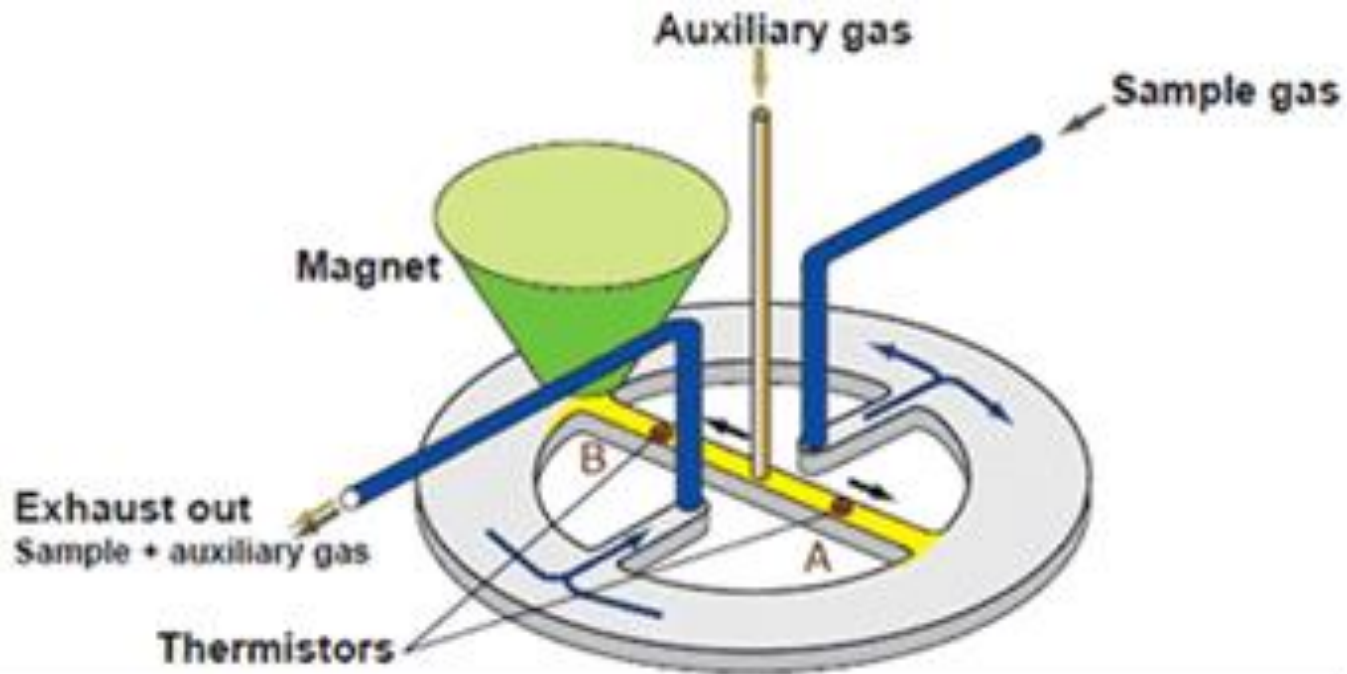
PAUSE / RUN

NEXT

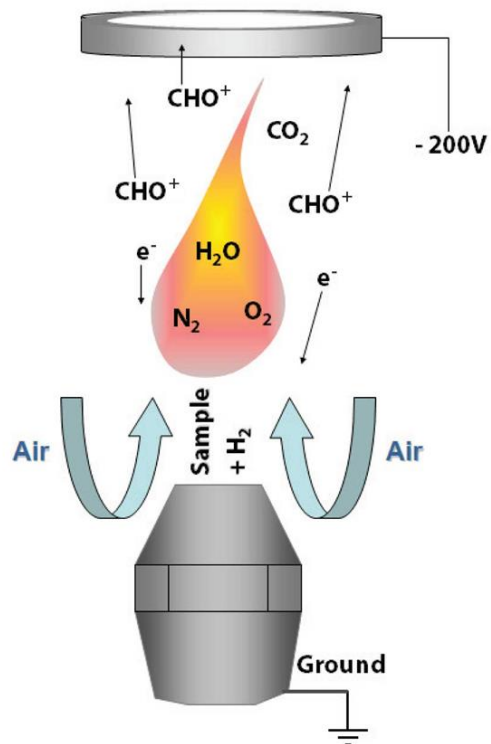
Automatikus kiegyenlítésű analizátor – dumbbell (súlyzó) típusú
https://www.youtube.com/watch?v=5Xl18IAz_Fw

Paramágneses oxigén mérés

Termomágneses (mágneses szél) analizátorok

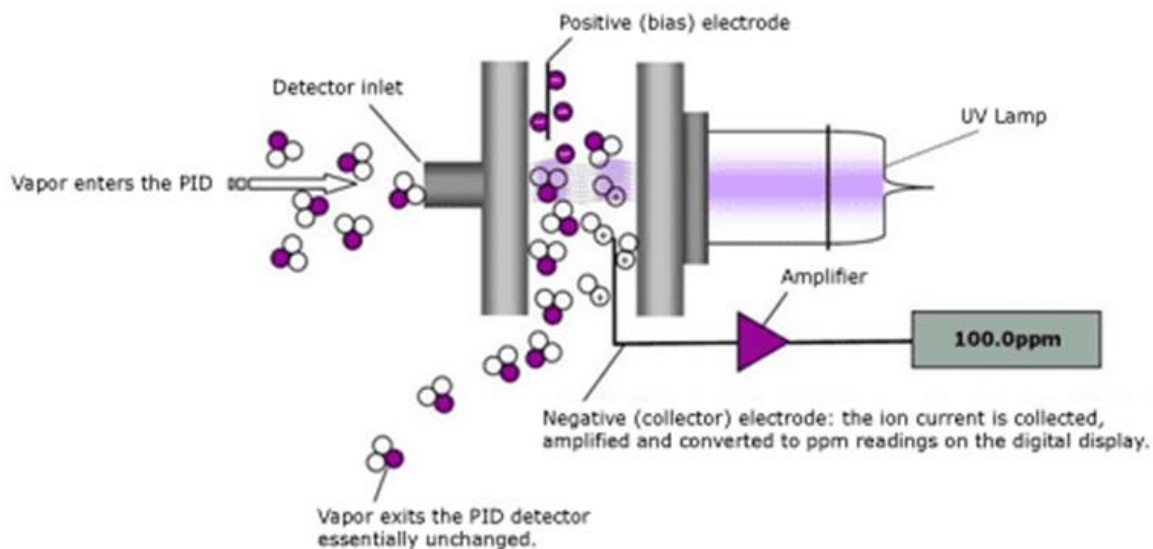


FID és PID érzékelők



10,6 eV
NO RF 8
NO₂ RF 10
S-vegyületek
Halogén-vegyületek

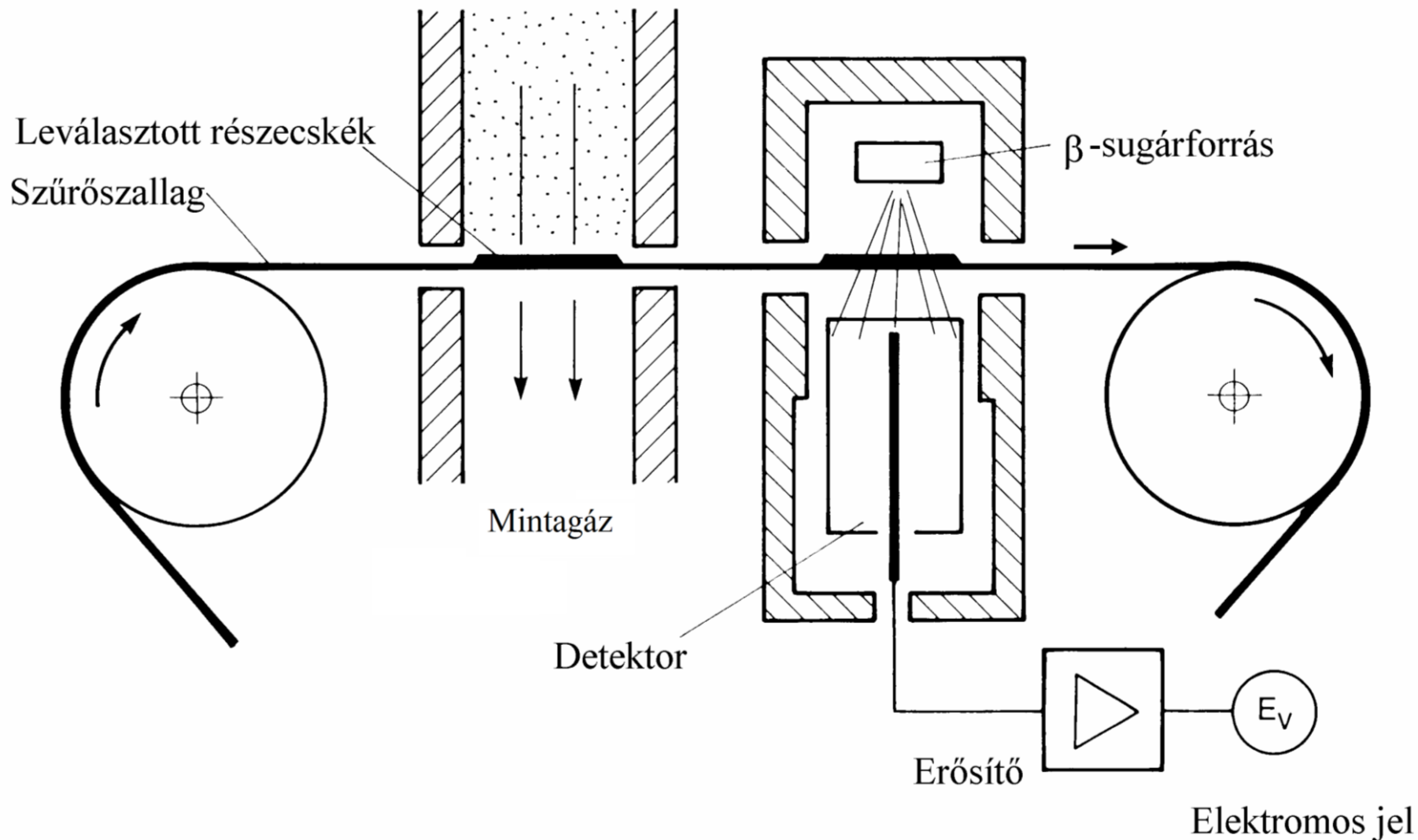
Fotoionizációs detektor



Lángionizációs detektor

total organic carbon - TOC
total volatile organic carbon
- TVOC

β -sugár abszorpciós pormérő



Sugárforrás: acélkapszulába zárt Kr85 vagy C14 izotóp

Detektor: Geiger-Müller számláló vagy műanyag szcintillátor

APDA-371 Dust Analyser



Method: Beta ray absorbtion
(C14)

Radiation of 2,22 MBq enables operation
without special Autorisation !!!

Operation in three cycles

1. Beta rays are measured across clean filter tape. Reference cycle
2. Dust will be deposited on the filter tape. Sampling cycle
3. Beta rays are measured across dirty filter tape. Measurement cycle