

KÖRNYEZETVÉDELMI ANALITIKA

2. rész

Elemanalitikai vizsgálatok

Elemanalitika vizsgálatok

Különböző környezeti minták, fémek, átmeneti elemek, szervesetlen komponensek

- (i) Felszíni víz:** vizsgálandó komponensek, határértékek
- (ii) Ivóvíz:** vizsgálandó komponensek, határértékek
- (iii) Talaj, földtani közeg, talajvíz:** vizsgálandó komponensek, határértékek
- (iv) Szennyvíz:** vizsgálandó komponensek, határértékek
- (v) Szennyvíz iszap:** vizsgálandó komponensek, határértékek
- (vi) Kármentesítési kézikönyv (MVVM):** földtani közeg, felszín alatti vizek

Felszíni vizek



Felszíni víz: a patakok, folyók, tavak és tározók vize

- A felszíni vizek lebegő szerves és szervetlen anyagokat is tartalmaznak, amelyek egyensúlyt tartanak a fenéken található üledékekkel.
- A felszíni vízben található anyagok formái:

(i) **Oldott állapotú** (általában elemzett, határértékek)

(ii) **Lebegő anyagokban kötött**

(iii) **Üledékben kötött** (elemanalízis ld. talajok elemzése)



Felszíni vizek határértékei

Felszíni vizek határértékei:

- A csoport: Oxigén háztartás jellemzői
- B csoport: Nitrogén- és foszforháztartás jellemzői
- C csoport: Mikrobiológiai jellemzők
- **D csoport: Mikroszennyezők, toxicitás**
- **D1 Szervetlen szennyezők**
- D2 Szerves szennyezők
- D3 Toxicitás (daphnia, csíranövény, halteszt)
- D4 Radioaktív anyagok
- E csoport: egyéb jellemzők

Határértékek a vízminőségi osztályokban, **Felszíni víz**, MSZ 12749:1993 szerint

D csoport: mikroszennyezők és toxicitás		Kiváló	Jó	Tűrhető	Szennyezett	Erősen szennyezett
<i>D1 alcsoport: szervetlen mikroszennyezők</i>						
Alumínium	µg/l	20	50	200	500	>500
Arzén	µg/l	10	20	50	100	>100
Bór	µg/l	100	200	500	1000	>1000
Cink	µg/l	50	75	100	300	>300
Higany	µg/l	0,1	0,2	0,5	1	>1
Kadmium	µg/l	0,5	1	2	5	>5
Króm	µg/l	10	20	50	100	>100
Króm (VI)	µg/l	5	10	20	50	>50
Nikkel	µg/l	15	30	50	200	>200
Ólom	µg/l	5	20	50	100	>100
Réz	µg/l	5	10	50	100	>100
Cianid	µg/l	10	20	50	100	>100

Határértékek és módszerek, **Felszíni víz**

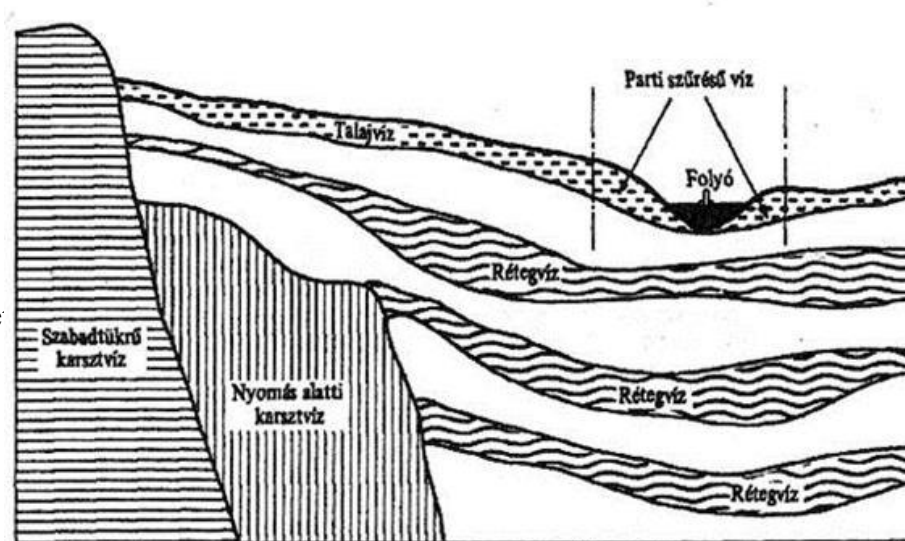
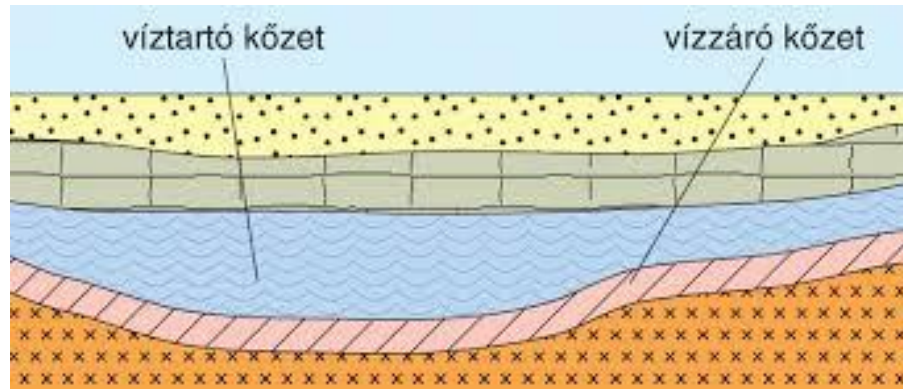
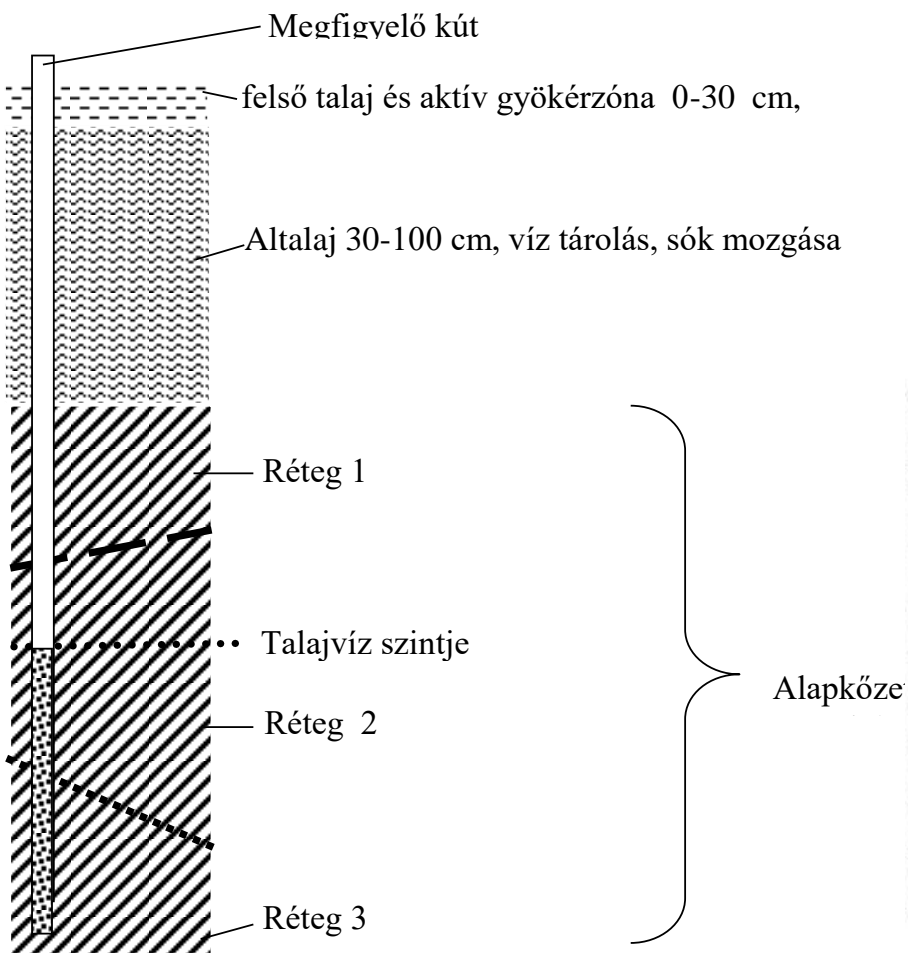
D csoport: mikroszennyezők és toxicitás		Kiváló	Módszerek
<i>D1 alcsoport: szerves mikroszennyezők</i>			
Alumínium	µg/l	20	ICP-MS, ICP-OES
Arzén	µg/l	10	ICP-MS, GF-AAS
Bór	µg/l	100	ICP-MS, ICP-OES
Cianid	µg/l	10	UV-VIS
Cink	µg/l	50	ICP-MS, ICP-OES
Higany	µg/l	0,1	CV-Hg-AF
Kadmium	µg/l	0,5	ICP-MS, GF-AAS
Króm	µg/l	10	ICP-MS, ICP-OES
Króm (VI)	µg/l	5	IC- ICP-MS
Nikkel	µg/l	15	ICP-MS, ICP-OES
Ólom	µg/l	5	ICP-MS, ICP-OES, GF-AAS
Réz	µg/l	5	ICP-MS, ICP-OES
Főalkotók			
Na			ICP-OES, L-AAS
K			ICP-OES, L-AAS
Ca			ICP-OES, L-AAS
Mg			ICP-OES, L-AAS

Talaj, földtani közeg, talajvíz, felszín alatti víz

Felszín alatti vizek főbb változatai a geológiai elhelyezkedés alapján:

(i) talajvíz, (ii) rétegvíz, (iii) karsztvíz, (iv) mélységi víz

A környezetanalitikai szempontból kiemelkedően fontos a talajvíz, ami a legkitettebb a környezeti hatásoknak.



A talaj mélységi struktúrái

Háttér koncentrációk és szennyezési határértékek felszín alatti vizekre

2. melléklet a 6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelethez

Ki = a veszélyességét jellemző besorolás, mely szerint K1 a minden esetben veszélyes anyagokat jelöli; B = (B) szennyezettségi határérték

1. Fémek és félfémek (mértékegység: ug/L)

CAS szám		B	Ki
7440-47-3	Króm	50	K2
	Króm VI.	10	K1
7440-48-4	Kobalt	20	K2
7440-02-0	Nikkel	20	K2
7440-50-8	Réz	200	K2
7440-66-6	Cink	200	K2
7440-38-2	Arzén	10	K1
7439-98-7	Molibdén	20	K2
7782-49-2	Szelén	10	K2
7440-43-9	Kadmium	5	K1
7440-31-5	Ón	10	K2
7440-39-3	Bárium	700	K2
7439-97-8	Higany	1	K1
7439-92-1	Ólom	10	K2
7440-42-8	Bór (B)	500	K2
7440-22-4	Ezüst	10	K2

Háttér koncentrációk és szennyezési határértékek felszín alatti vizekre

2. Szervetlen vegyületek (mértékegység: mg/l, µg/l)

CAS szám			B	Ki
	Cianid 4,5 pH	µg/l	50	K1
	Cianid összes	µg/l	100	K1
	Tiocianátok	µg/l	50	K1
16984-48-8	Fluorid	µg/l	1500	K2
	<i>Szulfát</i>	mg/l	250	K2
	Foszfát (PO ₄ ³⁻)	µg/l	500	K2
	<i>Nitrát talajvízre</i>	mg/l	50	K2
	<i>Nitrát felszín alatti vízre a talajvizen kívül</i>	mg/l	25	K2
	Ammónium	µg/l	500	K2

MSZ 260-30: cianid spektrofotometriás

MSZ 260-33: tiocianát spektrofotometriás

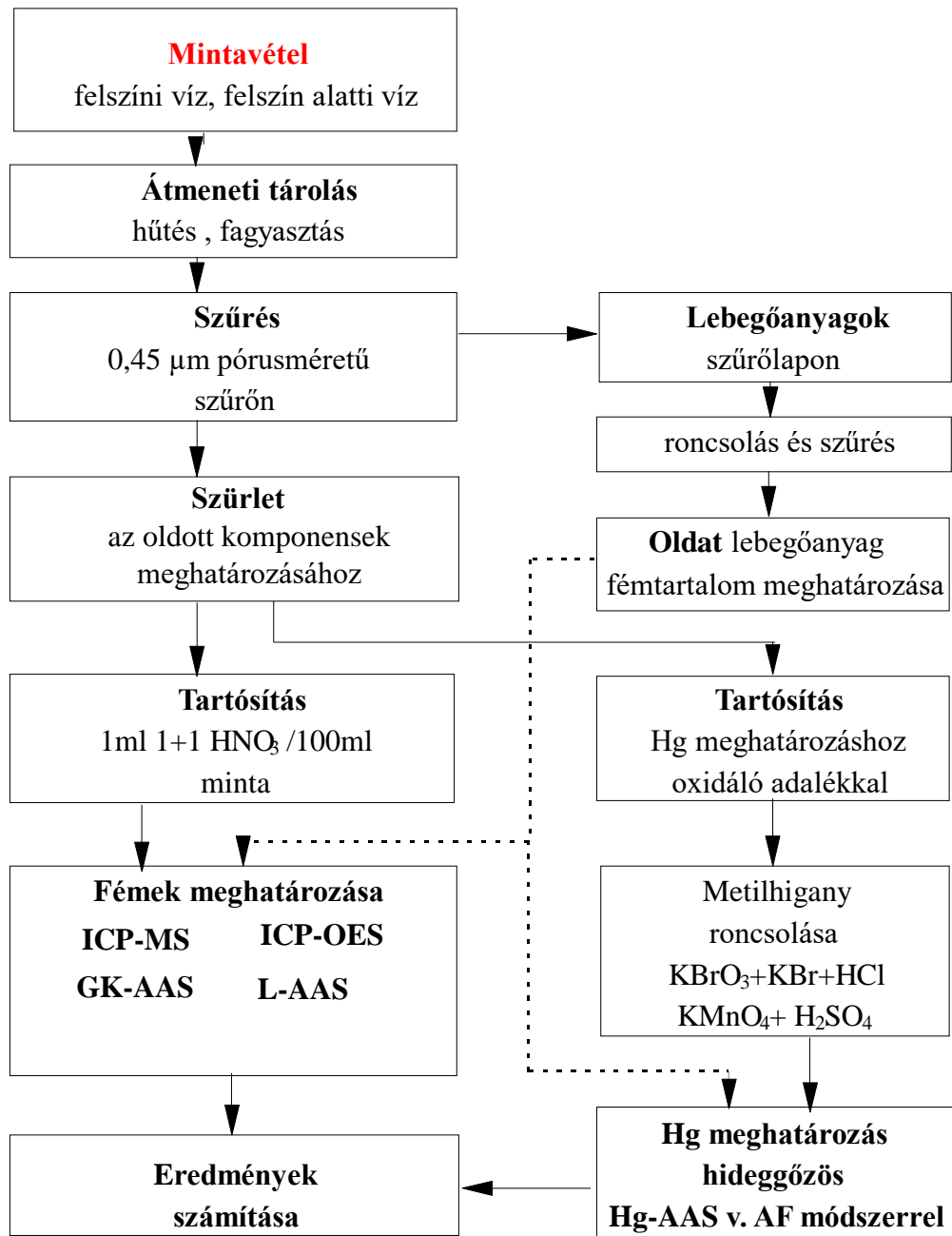
MSZ 448-17: fluorid ionszelektív elektród

MSZ 448-13: szulfát komplexometria (+csapadékos titrálás)

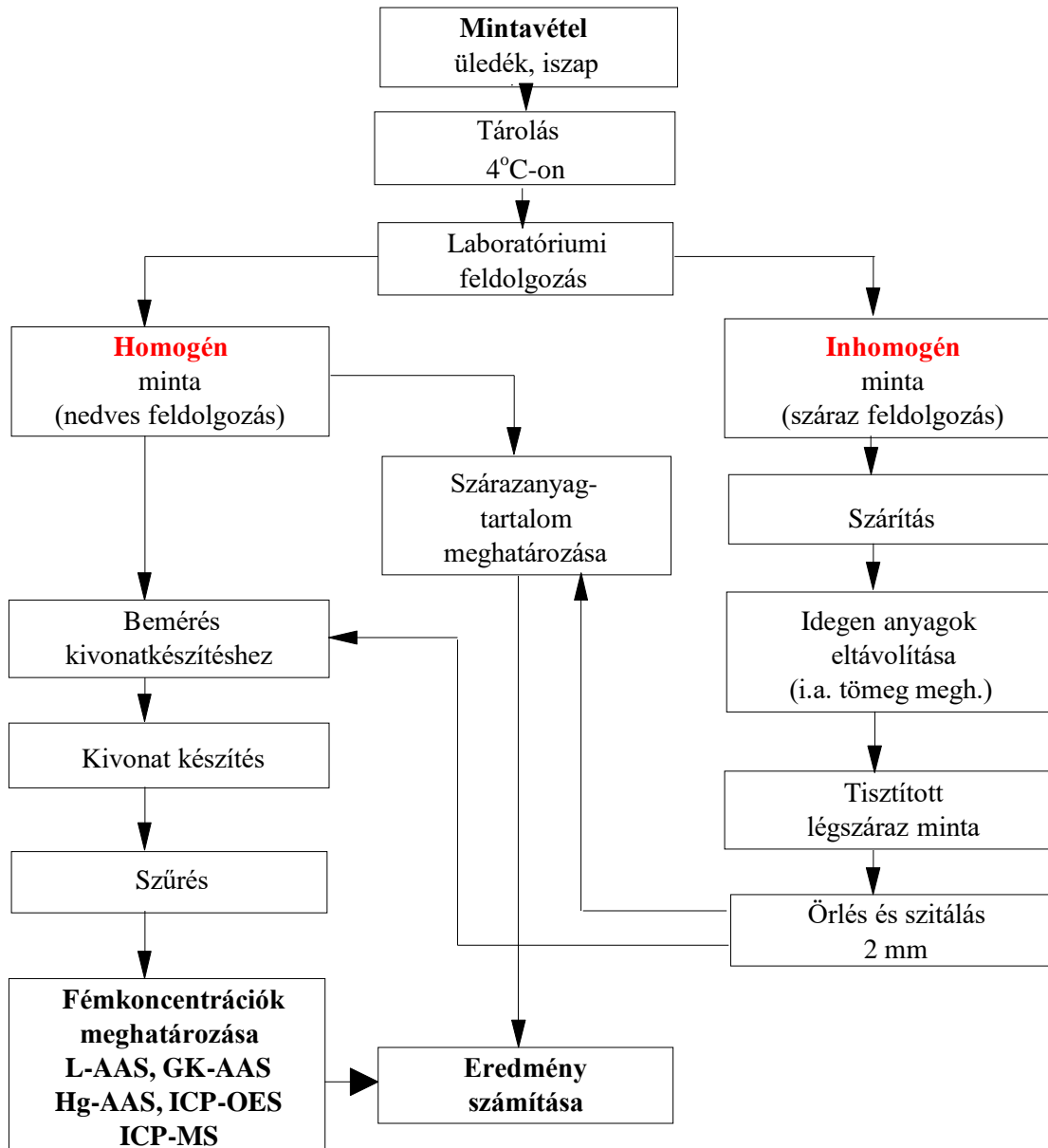
MSZ 448-12: foszfát, nitrit, nitrát spektrofotometriás

MSZ EN ISO 10304-1 és 3: ionkromatográfia

Felszíni víz és felszín alatti vizek fémkomponenseinek meghatározása



Felszíni víz: üledék, iszap elemzése



Kivonat készítés:

- Desztillált víz
- Enyhén savas puffer
- Erős sav

Ivóvíz kémiai vízminőségi jellemzők és parametrikus értékek 201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet

Vízminőségi jellemző	Határérték	Egység	Vízminőségi jellemző	Parametrikus érték	Egység
Antimon	5,0	µg/l	Alumínium	200	µg/l
Arzén	10	µg/l	Vas	200	µg/l
Bór	1,0	mg/l	Mangán	50	µg/l
Kadmium	5,0	µg/l	Nátrium	200000	µg/l
Króm	50	µg/l			
Réz	2000	µg/l	Ammónium	500	µg/l
Ólom	10	µg/l	Klorid	250000	µg/l
Higany	1,0	µg/l	Szulfát	250000	µg/l
Nikkel	20	µg/l			
Szelén	10	µg/l			
Bromát	10	µg/l	Vezetőképesség	2500	µS/cm
Fluorid	1500	µg/l	pH	6,5-9,5	
Nitrát	50000	µg/l	KOI	5	mg/ml O ₂
Nitrit	500	µg/l	Keménység	min. 50	mg/l CaO
Kötött aktív klór	3000	µg/l	Keménység	max. 350	mg/l CaO

Ivóvíz elemkoncentrációinak meghatározása

Ivóvíz:

- (i) vízvezetéki hálózatba kerülő és a fogyasztóhoz jutó víz
- (ii) az egyedi kutas vízellátás vize
- (iii) palackozott természetes ásványvíz

Mintavétel:

1-2 l vízminta polietilén palackba

Mintaelőkészítés:

(i) szobahőmérsékleten oldható fémtartalom, c_{20}

100 ml víz + 1 ml 1+1 HNO_3 => 24-48h állás => szűrés 0,45 μm membránszűrőn => szűrlet elemzése

(ii) 80 °C-on oldható fémtartalom, c_{80}

100 ml víz + 4 ml 1+1 HNO_3 => 15 min. 80°C vízfürdőn => szűrés 0,45 μm membránszűrőn => szűrlet elemzése

Módszerek: ICP-MS, ICP-OES, GF-AAS, CV-Hg-AF (AAS)

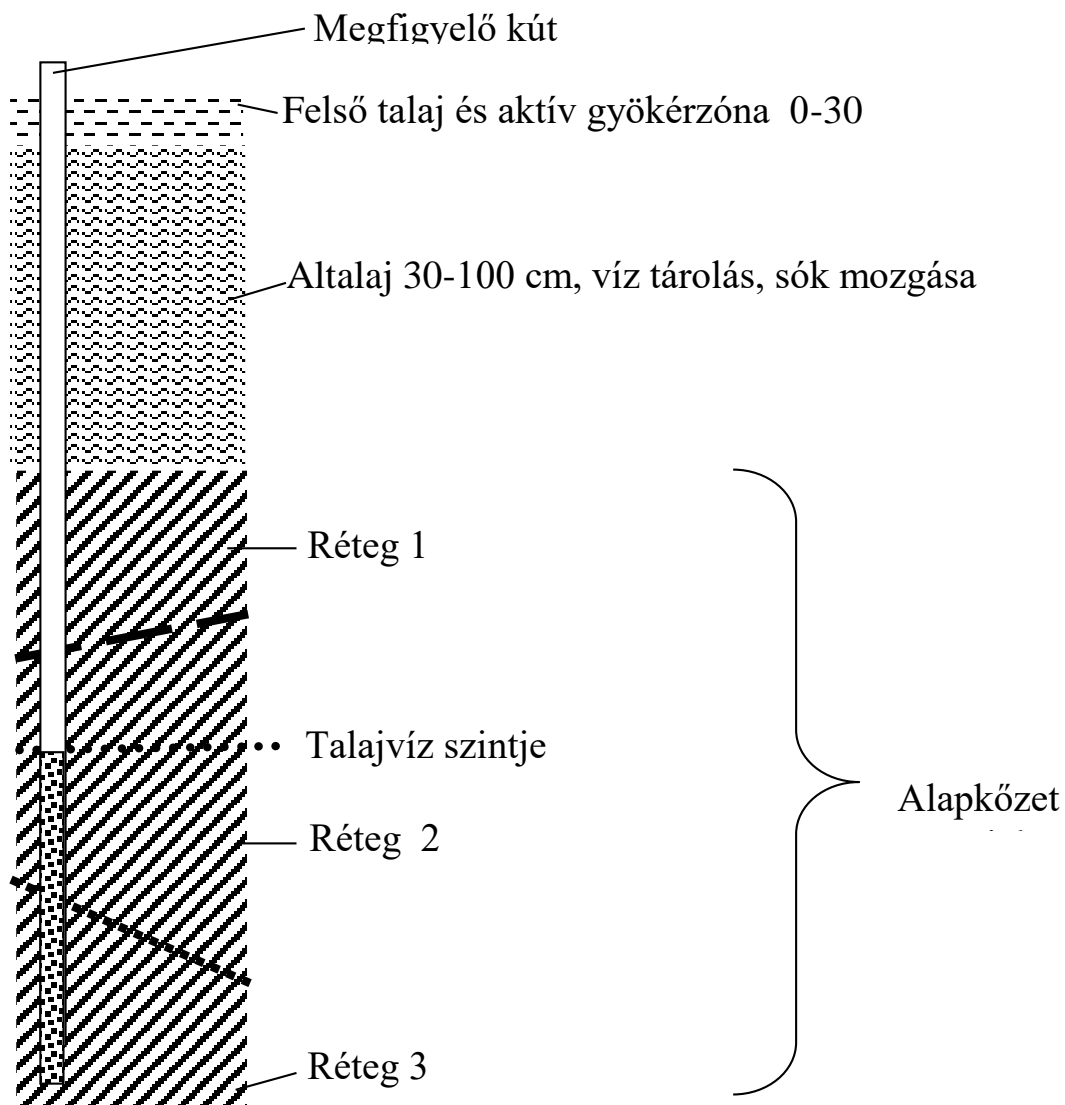
Talaj, földtani közeg, talajvíz, felszín alatti víz

Alapok

- A talaj a föld felszínének mállott legkülső része
- Porózus anyaga víz és anyagok tárolására és transzportjára alkalmas
- Életfeltételeket biztosít mikroorganizmusok és növények számára
- A talajréteg alatt helyezkedik el az alapkőzetet
- A talajban, a kőzetekben talajvíz, illetve rétegvíz található
- A talajvíz kapcsolatban áll felszíni vizekkel és a csapadékvízzel
- A talajvíz mobilizálhatja a szennyezőket

Talaj, földtani közeg, talajvíz, felszín alatti víz

A talaj mélységi struktúrái



Talaj, földtani közeg vizsgálata

(1) Mezőgazdasági talajvizsgálatok (termesztett növények tápanyagellátása)

Szűkített vizsgálat:

- N, P és K tartalom meghatározása

Bővített vizsgálat:

- N, P és K
- pH (nKCl),
- Arany féle kötöttség (AK),
- Összes só (konduktometriás)
- Humusz tartalom (kromatometriás)
- CaCO₃ tartalom (volumetriás)
- Oldható P, K, (AL=ammónium-laktát), Na (AL)
- Mg, nitrit és nitrát-N, szulfát-S (nKCl)
- Cu, Mn, Fe (EDTA)

Toxikus elemek:

- As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg (HNO₃, H₂O₂ roncsolás, AAS, ICP)

Talaj, földtani közeg vizsgálata

(2) Környezetvédelmi talajvizsgálatok

- (i) Környezetállapot felmérés, nem bolygatott területen (felszíni vizsgálat)
- (ii) Szennyezett területek vizsgálata, kárelhárítás előkészítése (feltáró mintavétel)
- (iii) Területhasznosításhoz kapcsolódó vizsgálat (környezetvédelmi és mérnökgeológiai)

Talaj mintavétel

A mintavétel és mintaelemzés számszerű adatokat nyújt a tulajdonságok, a szennyezettség jellemzésére és variabilitására.

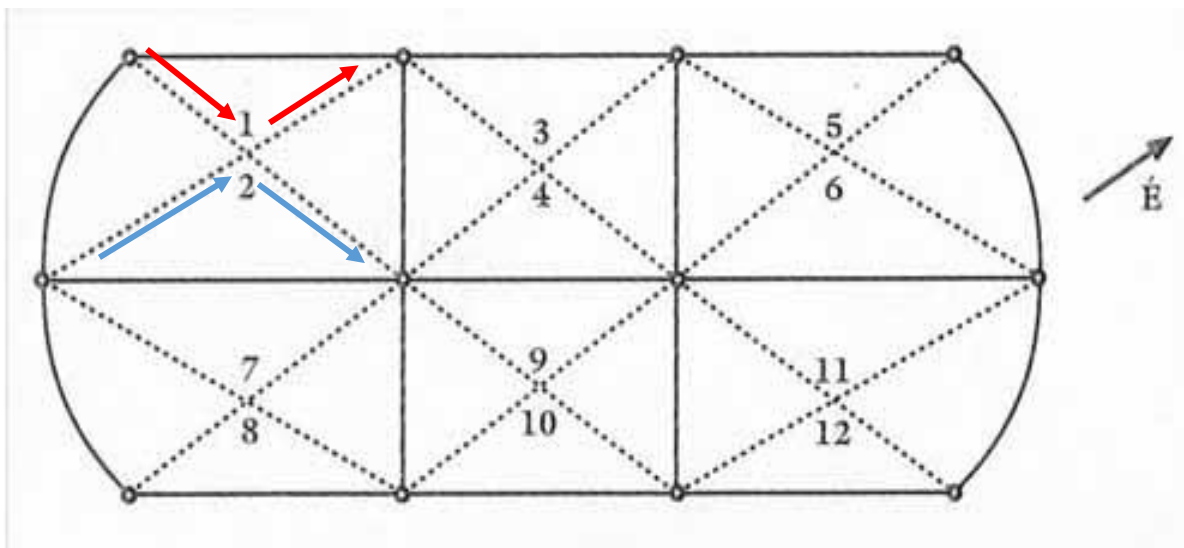
Fontos mintavételi alapelvek:

- A talaj tulajdonságai horizontálisan és vertikálisan is változhatnak.
- A vizsgálatokat több pontmintából kevert átlagmintából célszerű elvégezni.
- Egy mintavételi egységből célszerű legalább 2 átlagmintát venni.
- Felszíni talaj mintavételénél legalább 20-20 pontmintából képezzük a reprezentatív átlagmintát (keverés).
- Az pontminták azonos méretűek legyenek (térfogat, tömeg)
- A keverés kizárt, ha a tulajdonság változik a keverés hatására
- Terepi mintavétel (1-2 kg átlagminta)
- Laboratóriumi mintavétel (szárítás, idegenanyag eltávolítás, őrlés, méretcsökkentés).

Mintavétel típusok:

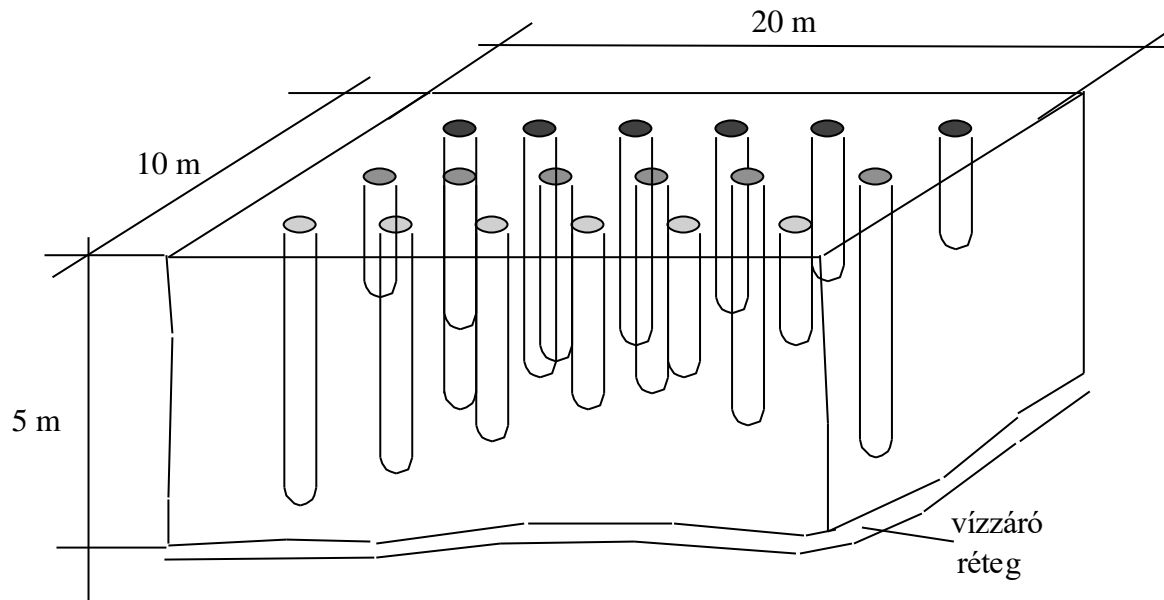
- Felszíni talajmintavétel a felszíni 20-30 cm rétegből.
- Mintavétel munkagödörből 1,5-2 m szintig 3 szinten
- Mintavétel mélyfúrással a megütött talajvíz szintig, illetve a nem szennyezett közet rétegeig. Pontminták 30, 50 vagy 100 cm-enként => átlagminta.

Példa felszíni talaj mintavétel tervezésére 1.



- A területen 6 mintavételi egység kialakítása, 1-12 számú átlagminta
- 20-20 pontminta az átlók mentén, cikk-cakkban haladva => 1-12 db átlagminta
- A négyzetek sarkain, 12 ponton mélyfúrásos vagy munkagödrös mintavétel

Példa felszíni talaj mintavétel tervezésére 2.



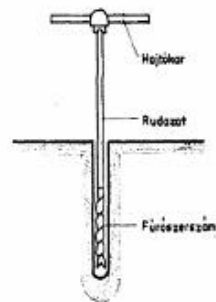
Talaj mintavételi technikák



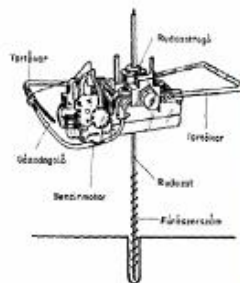
Kézi szondák



Munkagödör



kisátmérőjű, kézi fúró (max. 12 m)



kisátmérőjű, gépi fúró (max. 25 m)



Zavart minta



Nem zavart minta



Háttér koncentrációk és szennyezési határértékek **talajokra és földtani közegre**

1. melléklet a 6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelethez

Ki = a veszélyességét jellemző besorolás, mely szerint K1 a minden esetben veszélyes anyagokat jelöli; B = (B) szennyezettségi határérték

1. **Fémek és félfémek** (mértékegység: mg/kg szárazanyag)

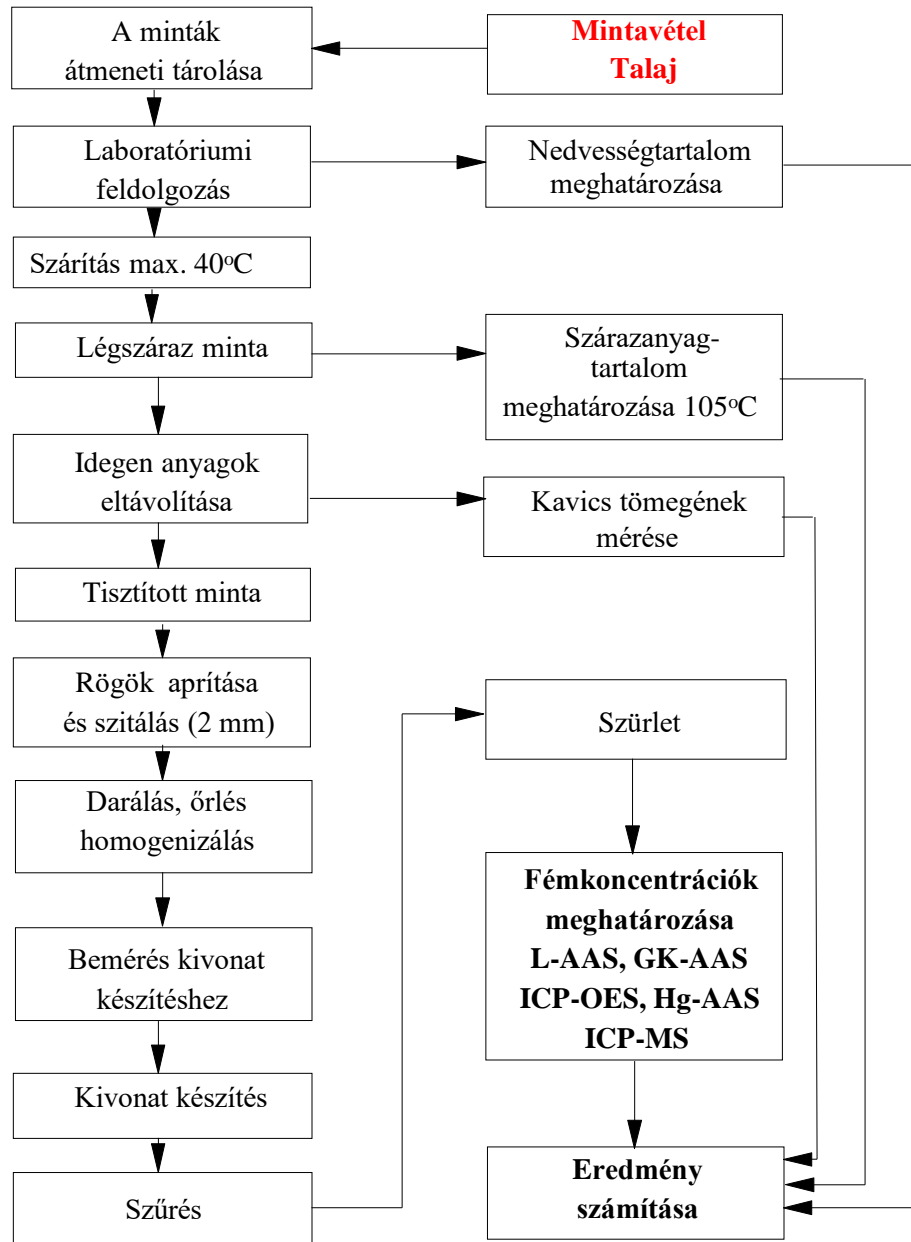
CAS szám		B	Ki
7440-47-3	Króm összes	75	K2
	Króm VI.	1	K1
7440-48-4	Kobalt	30	K2
7440-02-0	Nikkel	40	K2
7440-50-8	Réz	75	K2
7440-66-6	Cink	200	K2
7440-38-2	Arzén	15	K1
7782-49-2	Szelén	1	K2
7439-98-7	Molibdén	7	K2
7440-43-9	Kadmium	1	K1
7440-31-5	Ón	30	K2
7440-39-3	Bárium	250	K2
7439-97-8	Higany	0,5	K1
7439-92-1	Ólom	100	K2
7440-22-4	Ezüst	2	K2

Háttér koncentrációk és szennyezési határértékek talajokra és földtani közegre

1. Fémek és félfémek (mértékegység: mg/kg szárazanyag)

CAS szám	B	Ki
Cianid 4,5 pH	2	K1
Cianid összes	20	K1
Tiocianátok	1	K1

Talaj és földtani közeg minták előkészítése oldatos elemanalízishez



Kivonat készítés:

- Desztillált víz
- Enyhén savas puffer
- Erős sav

Talaj, földtani közeg kivonatok készítése oldatos elemzéshez

A talajokat mállott talajképző ásványok, humusz, a pórusokban és a felületen kötött szervesanyagok valamint talajvíz (oldat) alkotja.

Az oldatos talajelemzéseket különböző **kivonatokból végezzük.**

1. Kivonatok „összes” tartalom meghatározásához:

- Erélyes körülmények között készített savas kivonatok
- Koncentrált reagensek HNO_3 , HCl , H_2O_2 , magas hőmérséklet $105\text{-}180^\circ\text{C}$
- A szerves anyagok elroncsolódnak
- A savas közegben oldható ásványi anyagok oldatba mennek
- A agyagásványok, szilikátos ásványok nem oldódnak fel (szűrés).
- Hidrogén-fluoridos savelegyben a talajok teljesen oldatba vihetők (ritkán használjuk)

1.1. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ -os feltárás mikrohullámú roncsolóban (MW)

1 g száraz talaj + 5 ml HNO_3 (63%) + 2 ml H_2O_2 (32%) roncsolás 180°C -on 10-15 min.
50 ml oldat készítése => szűrés. Mintaoldat fémek és átmeneti elemek meghatározásához. Hígulás 50-szeres.

1.2. 3+1 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ királyvizes feltárás mikrohullámú roncsolóban (MW)

1 g száraz talaj + 5 ml HCl (37%) + 1,7 ml HNO_3 (63%) roncsolás 180°C -on 10-15 min.
50 ml oldat készítése => szűrés. Mintaoldat fémek és átmeneti elemek meghatározásához. Hígulás 50-szeres.

Talaj, földtani közeg kivonatok készítése oldatos elemzéshez

2. Kivonatok „felvehető” tartalom meghatározásához:

2.1. NH_4 -acetát + EDTA kioldás , Lakanen-Erviö

Kivonó oldat: 0,5 M NH -acetát + 0,5 M ecetsav + 0,02 M Na_2EDTA .

5 g talaj minta + 50 ml kivonó oldat zárható PE palackba. Rázatás 30 percig körforgó rázógépből => szűrés => mintaoldat elemkoncentrációk meghatározásához. Hígulás 10-szeres.

2.2. Vizes kivonat „oldható tartalom” 1:10 arányú kivonat környezetvédelmi vizsgálatokhoz

5 g talaj minta + 50 ml reagens víz zárható PE palackba. 1 perc erélyes, 24 óra állás, rázás 2 órán át körforgó rázógépből => szűrés => mintaoldat elemkoncentrációk meghatározásához. Hígulás 10-szeres.

2.3. Kivonatok mezőgazdasági célú vizsgálatokhoz 1:5 arányú kivonatok

- Reagens vizes kivonat
- KCl-os kivonat
- Ammónium-laktátos kivonat
- EDTA+ KCl-os kivonat



Szennyvíz, szennyvíziszap

A kommunális, ipari és mezőgazdasági vízhasználat  Szennyvíz

Szennyvíz tisztítás:

- Mechanikai
- Kémiai,
- Biológiai



Tisztított szennyvíz (befogadóba)

Szennyvíziszapok (kezelés, felhasználás)

A nyers szennyvizek, tisztított szennyvizek, szennyvíziszapok mérgező, az ökoszisztémára káros anyagokat tartalmazhatnak.



A károsanyag tartalmat vizsgálni kell



Vizsgálandó komponensek, határértékek, módszerek

Szennyvíz határértékek 1.

Fémek, félfémek
Szervetlen vegyületek

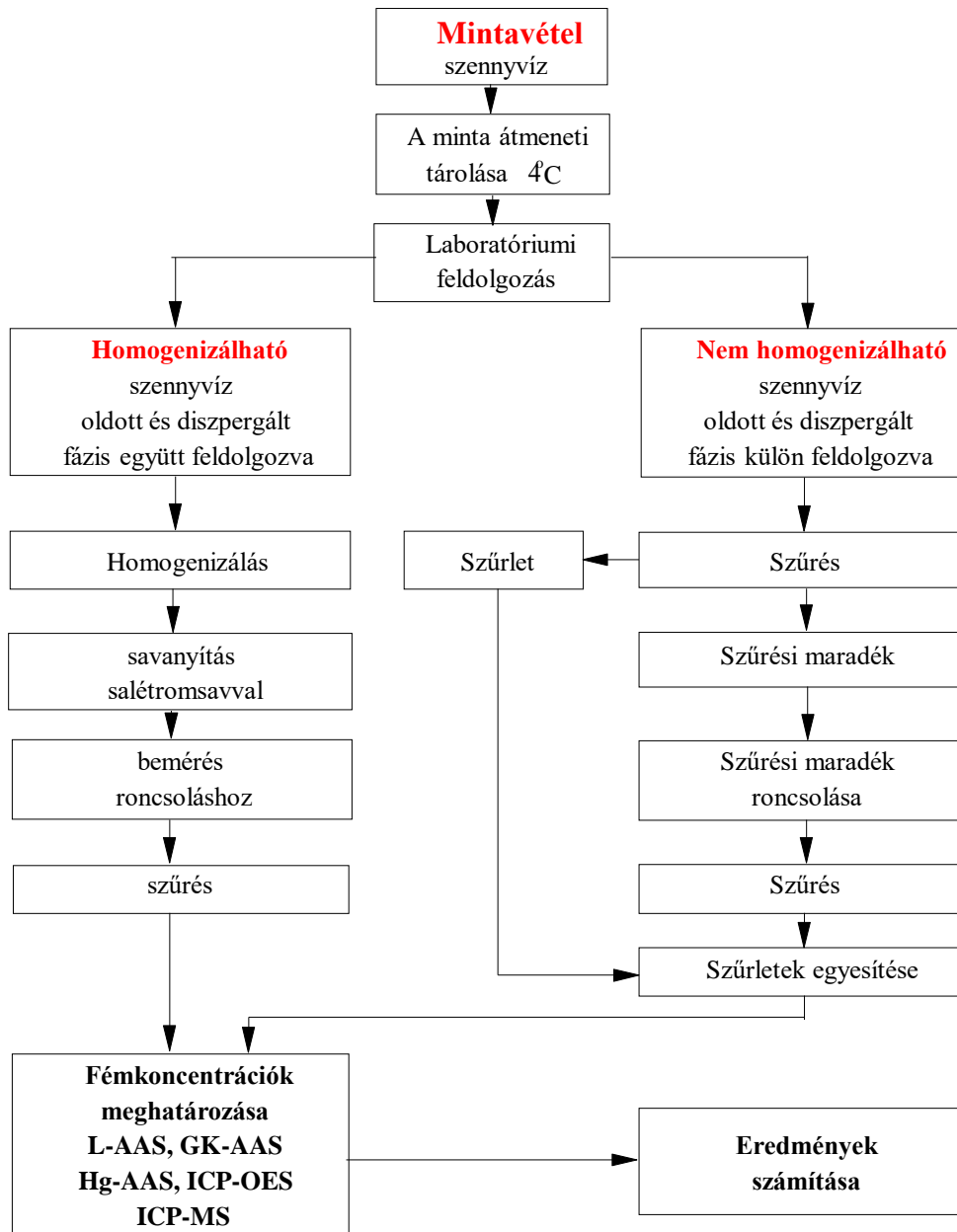
	Megnevezés	4. Általános védeltségi kategória befogadói
1.	pH	6-9,5
	Szennyező anyagok	Határérték mg/l
2.	Dikrotrmátos oxigénfogyasztás KOIk	150
3.	Biokémiai oxigénigény BOI5	50
4.	Összes szervetlen nitrogén $\text{öN}_{\text{ásv}}^{(8)}$	50
5.	Összes nitrogén ⁽⁸⁾	55
6.	Ammónia-ammónium-nitrogén ⁽⁸⁾	20
7.	Összes lebegőanyag	200
8.	Összes foszfor, $P_{\text{összes}}$	10
9.	Szerves oldószer extrakt (olajok, zsírok) ⁽²⁾	10
10.	Fenolok (Fenolindex)	3
11.	Összes vas	20
12.	Összes mangán	5
13.	Szulfidok	2
14.	Aktív klór	2 ⁽⁶⁾
15.	Összes só	-
16.	Nátrium-egyenérték (%)	-
17.	Fluoridok	20
18.	Coliform szám (i=individuum=egyed) ⁽⁵⁾	10 i/cm ³

Szennyvíz határértékek 2.

Fémek, félfémek
Szervetlen vegyületek

	Megnevezés	4. Általános védettségi kategória befogadói
		Határérték mg/l
19.	Összes arzén	0,5
20.	Összes bárium	0,5
21.	Cianid, könnyen felszabaduló	0,2
22.	Összes cianid	10
23.	Összes ezüst	0,1
24.	Összes higany	0,01
25.	Összes cink	5
26.	Összes kadmium	0,05
27.	Összes kobalt	1
28.	Króm VI	0,5
29.	Összes króm	1
30.	Összes ólom	0,2
31.	Összes ón	0,5
32.	Összes réz	2
33.	Összes nikkel	1
34.	Molibdén	0,3

Szennyvizek előkészítése fémek és átmeneti elemek meghatározásához



Szennyvíziszap mezőgazdasági felhasználása. Határértékek toxikus elemekre, káros anyagokra

5. számú melléklet az 50/2001. (IV. 3.) Korm. rendelethez⁶⁶

Szennyvíziszapban és szennyvíziszap komposztban megengedett mérgező elemek és káros anyagok határértékei mezőgazdasági felhasználás esetén

Szennyvíz iszap:

A szennyvíz kezelés során keletkező

Iszap: (i) nyersiszap, (ii) kezelt iszap (kémiai, biológiai), (iii) kevert iszap

Felhasználása:

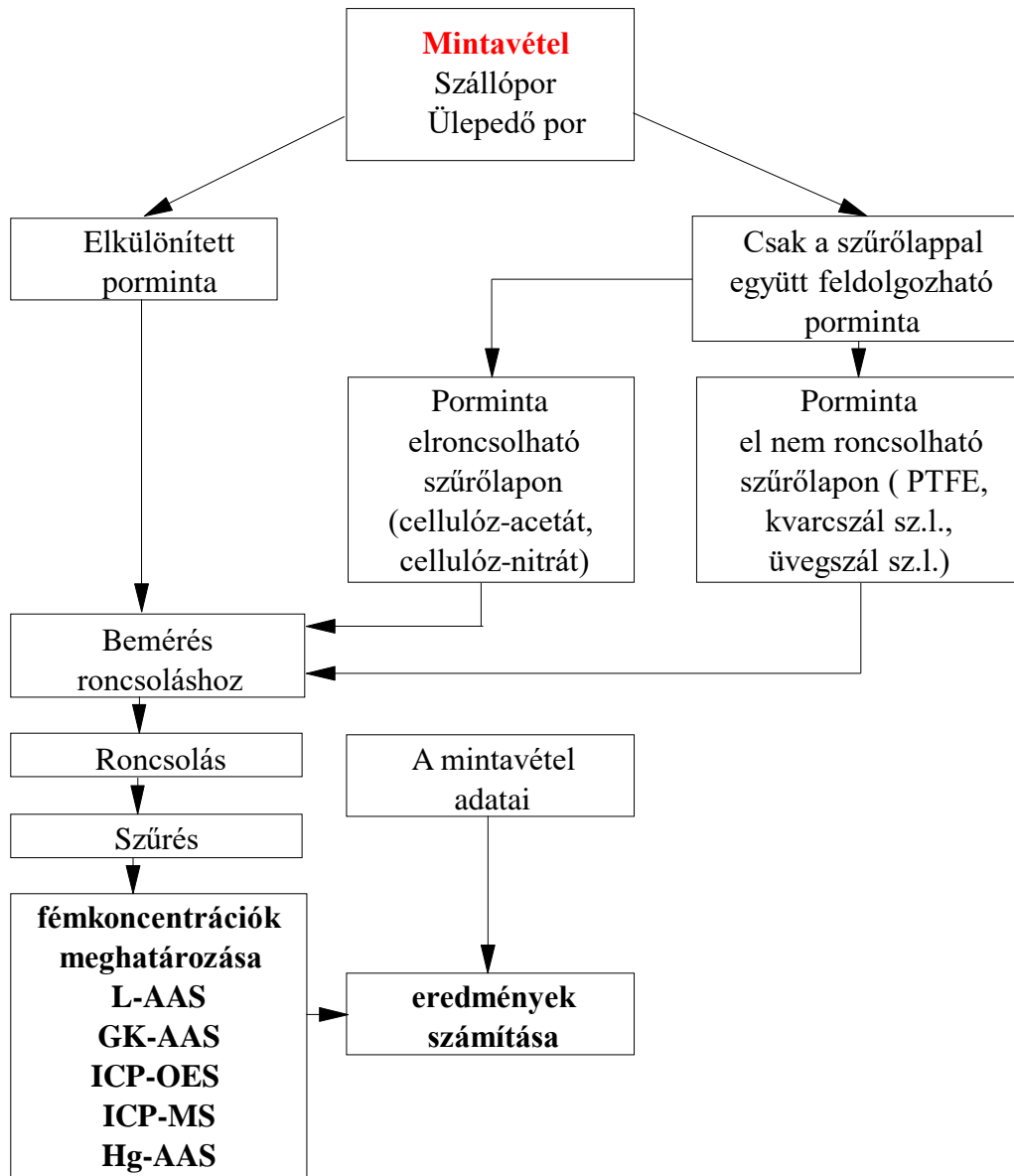
- Komposztálás, mezőgazdasági felhasználás
- Termikus hasznosítás, égetés
- Biogáz gyártás

Veszélyei:

- Toxikus fémszennyezések
- Szerves szennyezők
- Mikrobiológiai szennyezők

Paraméter	Szennyvíziszap határérték mg/kg sza.	Szennyvíziszap komposzt határérték mg/kg sza.
As	75	25
Cd	10	5
Co	50	50
ΣCr	1000	350
Cr VI.	1	1
Cu	1000	750
Hg	10	5
Mo	20	10
Ni	200	100
Pb	750	400
Se	100	50
Zn	2500	2000
ΣPAH	10	5
ΣPCB	1	0,5
TPH	4000	1000
<i>Mikrobiológiai határértékek:</i>		
Humán parazita bélféreg peteszám	-	25 g negatív
Salmonella sp.	-	2x5 g negatív
Fekál coliform	-	500/g
Fekál streptococcus	-	500/g ³¹

Szállópor, ülepedő por elemösszetétel meghatározása



Az oldatos elemanalitikai módszerek jellemzése, előnyei

A különböző komplex mátrixú, változatos összetételű mintákat a minta-előkészítési fázisban hasonló tulajdonságú vizet és savakat tartalmazó vizes oldattá alakítjuk.

Az eljárás előnyei:

- (i) Az eredeti mátrix megszűnik és csak a minta szervesetlen komponensei maradnak vissza vizes, savas oldatban,
- (ii) A kapott mintaoldatok fizikai tulajdonságai (sűrűség, viszkozitás, felületi feszültség) azonosak, nem térnek egy jelentősen egymástól,
- (iii) A minta-előkészítési művelettel az analitikai mintát homogenizáljuk,
- (iv) A kalibrálás standard oldatokkal felhasználásával elvégezhető
- (v) Az oldat elemzés univerzálisan alkalmazhatóvá teszi az elemzési módszereket (AAS, ICP-OES, ICP-MS stb.)
- (vi) Az oldatos műveletek jól automatizálhatók.
- (vii) A sok területen alkalmazható műszerek nagyobb szériában gyárthatók és így olcsóbbak.

Környezetanalitika, mintacsoportok, meghatározandó elemek I.

Mintacsoport	Rendszeresen vizsgált elemek, ionok, vegyületek	Minta
Vizek	Ag, Al, As , B, Ba, Ca, Cd , Co, Cr, Cr(VI), Cu, Fe, Hg , K, Mn, Mg, Mo, Na, Ni, Pb , Se, Sn, Zn Cl⁻, CN⁻, F⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, H₂S, S²⁻, SO₄²⁻	felszíni víz, felszín alatti víz, rétegvíz, figyelő kutakból származó vizek, ivóvíz
Szennyvizek	Ag, As, Cd , Cr, Cr(VI), Cu, Fe, Hg , Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Zn, Cl⁻, CN⁻, F⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, P⁻, H₂S, S²⁻, SO₄²⁻	ipari szennyvíz, települési szennyvíz, kevert szennyvíz
Talajok	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn Al, B, Ca, Fe, K, Mn, Mg, Na, Cl⁻, CN⁻, F⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, H₂S, S²⁻, SO₄²⁻	talaj, feltöltés, környezetvédelmi talajvizsgálat, építési tevékenységhez kapcsolódó talajvizsgálat, mezőgazdasági talajvizsgálat, foszfor műtrágyák

Környezetanalitika, mintacsoportok, meghatározandó elemek II.

	Rendszeresen vizsgált elemek, ionok, vegyületek	
Iszapszerű minták	<p>As, Ba, Cd, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn Al, B, Ca, Fe, K, Mn, Mg, Na,</p> <p>Cl⁻, CN⁻, F⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, H₂S, S²⁻, SO₄²⁻</p>	felszíni vizek üledéke, szennyvíz-iszap, hulladékok
Porok	<p>As, Ba, Cd, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn, Tl, Te Al, B, Ca, Fe, K, Mn, Mg, Na F⁻, Cl⁻</p>	szállópor, ülepedő por, személyi mintavevővel vett porminta, porleválasztókból vett minták, kéménygázokból vett minták

Környezetanalitika, mintacsoportok, meghatározandó elemek III.

Mintacsoport	Rendszeresen vizsgált elemek, ionok, vegyületek	Minta
Biológiai minták	As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn Ca, Co, Cr, Fe, K, Mn, Mg, Na, Ni, Se, Sn	növényi és állati szövetek, élelmiszerek, takarmányok, biomonитор szervezete
Hulladékok	Ag, As, Cd, Cr(VI), Hg, Pb, Sb, Se, Tl, Te Ba, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Na, Ni, Sn, V, W, Zn, Cl ⁻ , CN ⁻ , F ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₂ S, S ²⁻ , SO ₄ ²⁻	települési hulladékok, ipari hulladékok, hulladék-ártalmatlanításhoz kapcsolódó vizsgálatok, hulladékégetés, hulladék-beágyazás, hulladéklerakás

Ivóvíz vizsgálat, elemek határértékek szerint csoportosítva

Határérték koncentráció (c_H) mg/l	Elemek
< 0,001	Hg, Cd
0,001-0,0099	Ag, As, Cd, Se, Cu, Pb
0,01-0,099	Al, Fe, Mn, Ni, B, Zn
0,1-0,99	Ba
1-9,9	K
10-100	Na, Mg, Ca

A környezetanalitikában használt elemanalitikai módszerek jellemzése

- i. A környezetanalitikában oldatos elemanalitikai módszereket használunk
- ii. A víz mintákat egyszerű előkészítést követően (szűrés, savanyítás) közvetlenül elemezzük
- iii. A szilárd halmazállapotú mintákból (talaj, üledék, iszapok, porok, hulladékok, növények stb.) savas roncsolással vagy kivonat készítéssel (víz, savak, puffer oldatok)
- iv. A környezetanalitikai elemzések sok esetben u.n. **limit teszt elemzések**, csak az adott elemre megadott limit koncentráció tartományában elemzünk
- v. Nagyon szelektív és jó kimutatási határokkal rendelkező módszereket kell használni (AAS, AF, ICP-OES, ICP-MS)

Nagyteljesítményű elemanalitikai, nyomelemanalitikai módszerek a környezetanalitikában

Atomspektroszkópiai módszerek

Atomabszorpciós módszerek, AAS

Láng-atomabszorpciós módszer, L-AAS

Grafitkemence atomabszorpciós módszer, GK-AAS

Higany atomabszorpciós módszer (Hg), Hg-AAS

Hidrid atomabszorpciós módszer (As, Se), Hidrid-AAS

Atomemissziós módszerek

Induktív csatolású plazma optikai emissziós módszer, ICP-OES

Atomfluoreszcenciás módszerek

Higany atomfluoreszcenciás módszer (Hg), Hg-AF

Hidrid atomfluoreszcenciás módszer (As, Se), Hidrid-AF

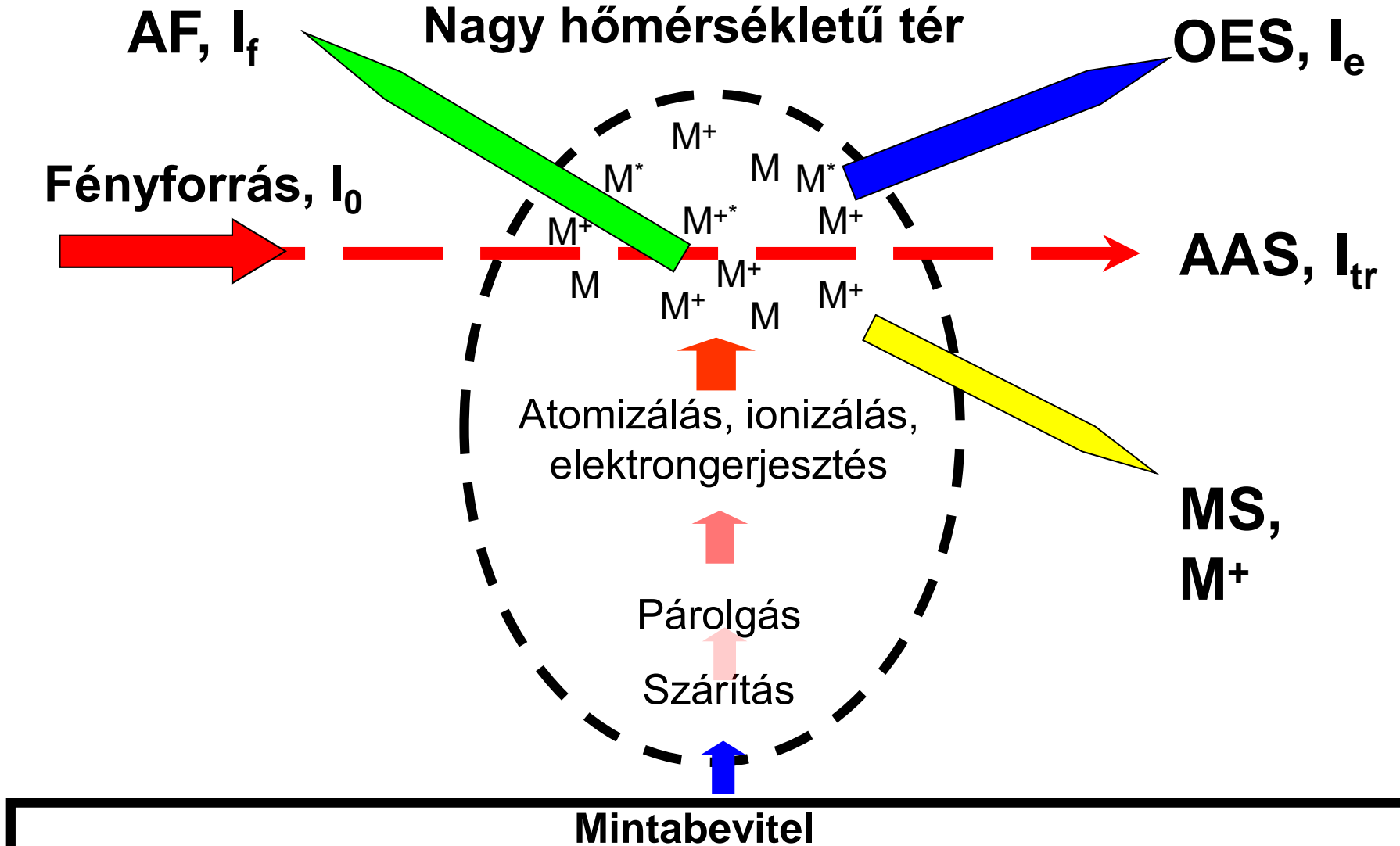
Tömegspektroszkópiás módszerek, MS

Induktívcsatolású plazma tömegspektrometriás módszer, ICP-MS

Atomspektroszkópiai módszerek alapjai

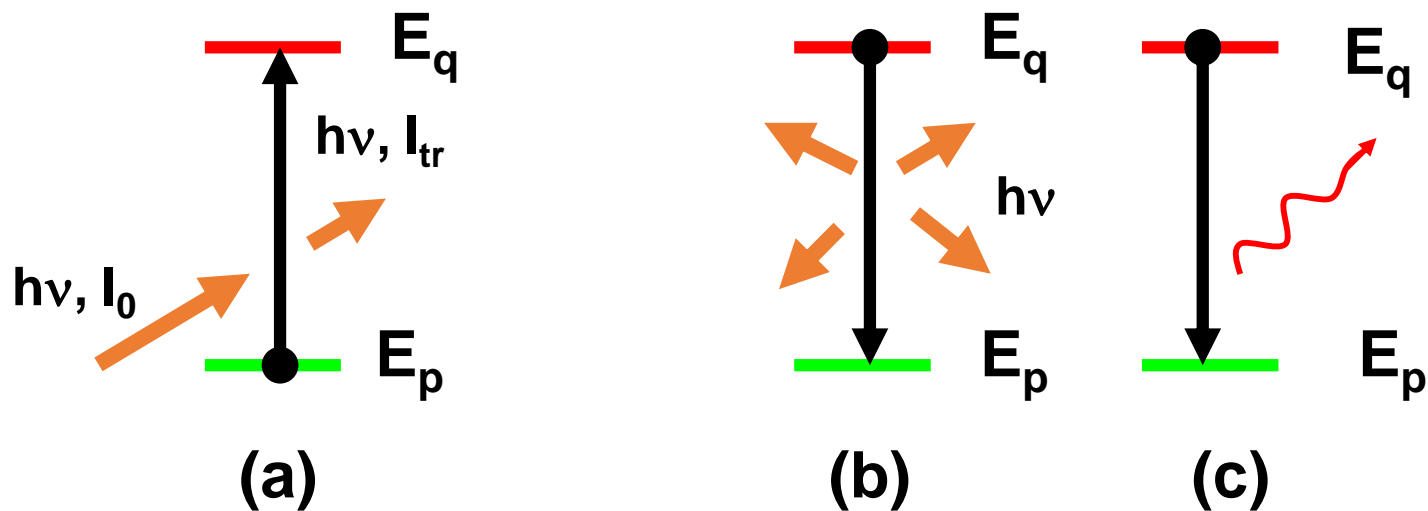
- A mintában található elemeket atomizáljuk, azaz speciális körülmények között, szabad atomos gőz állapotba hozzuk
- A szabad atomos állapotú elemek meghatározása az elektrongerjesztés felhasználásával történik
- Az elem külső elektronját termikusan vagy elektromágneses sugárzással (fénnel, fotonokkal) gerjesztjük,
- Az elektrongerjesztés 3-20 pm (pikométer= 10^{-12} m) szélességű vonalakat tartalmazó, vonalas atomspektrumokat eredményez,
- A spektrumvonalak hullámhossza az adott elem elektron-szerkezetére visszavezethető gerjesztési energiákból adódik, ezért nagyon pontosan azonos.

Atomspektroszkópai módszerek alapjai

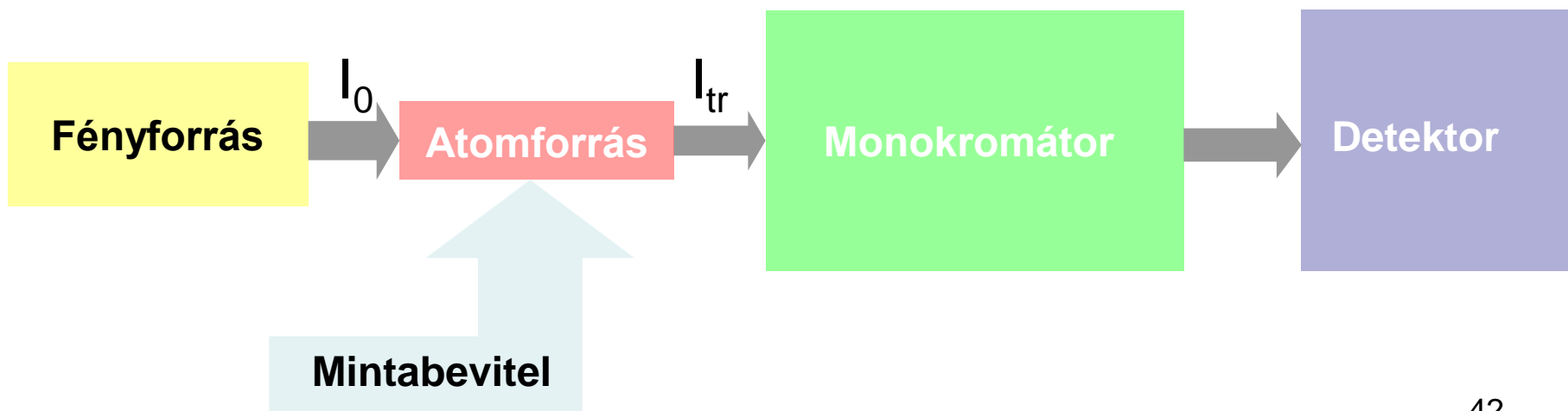


(i) Oldat (tipikus), (ii) gáz pl. hidrid AsH_3 , SeH_2 , (iii) Hg gőz

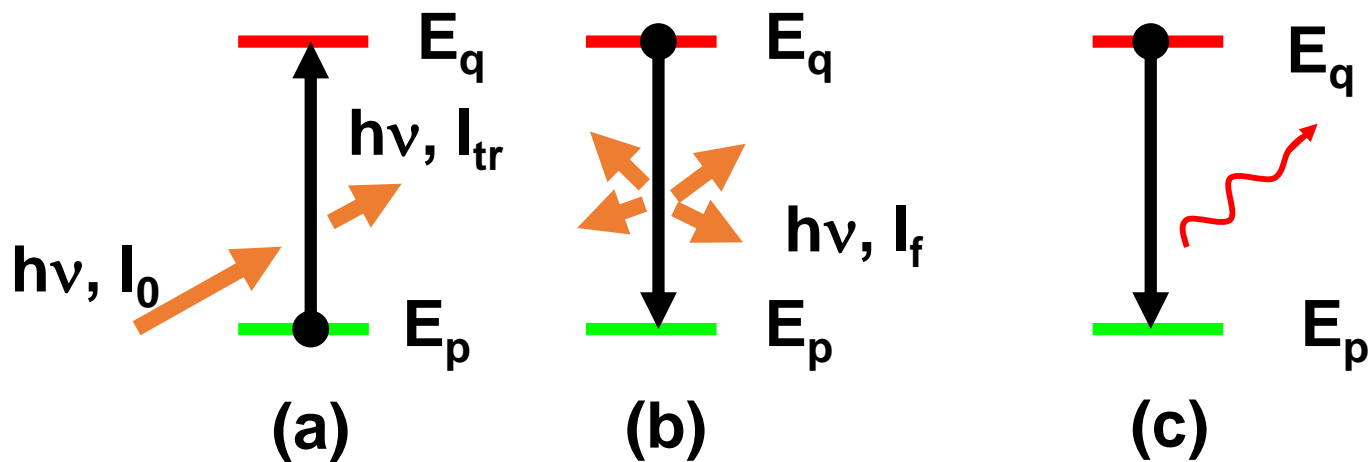
Az atomabszorpciós mérés atomi folyamatai (L_AAS, GK-AAS, Hg-AAS)



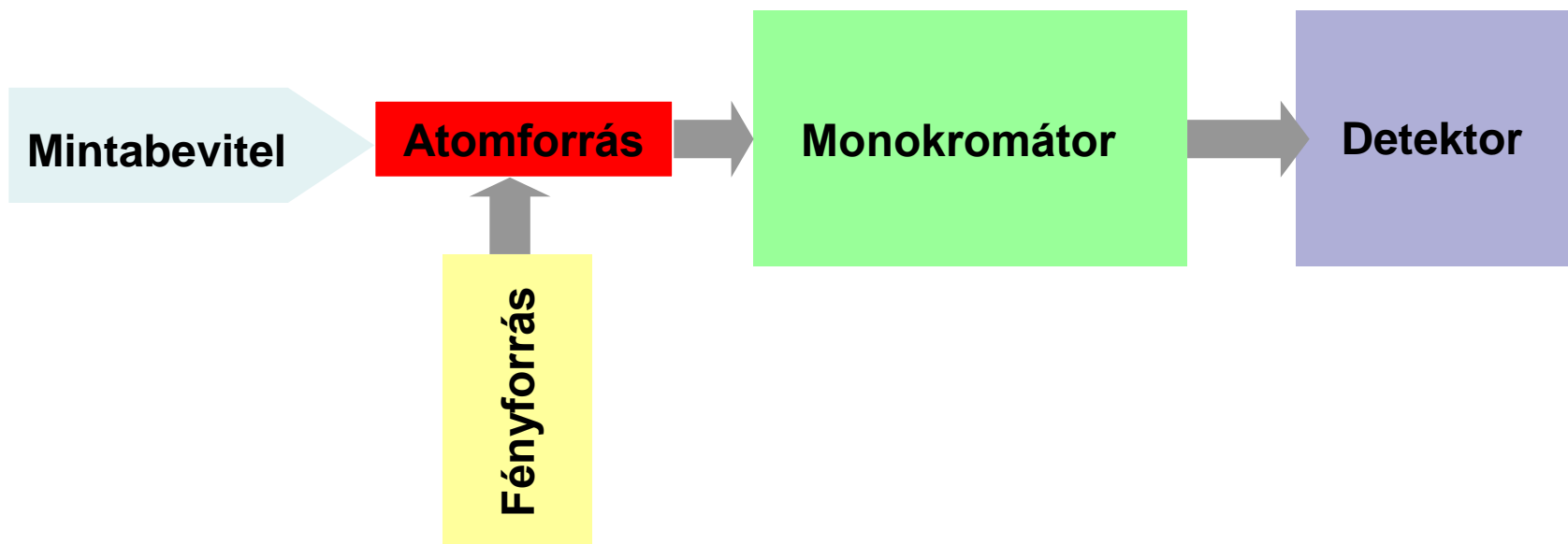
Az atomabszorpciós spektrométer felépítése



Az atomfluoreszcenciás mérés atomi folyamatai

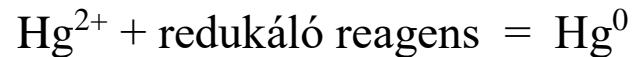


Az atomfluoreszcenciás spektrométer felépítése



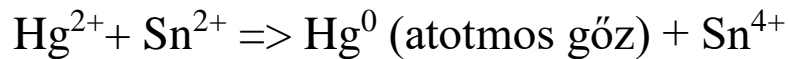
Hidegőzös higany módszer elve

Higany AAS és AF módszer alapjai:



- Szabadatomos állapotú higany gőz keletkezik
- AAS vagy AF elven közvetlenül mérhető

Reagensek:



Hidrid-kifejlesztéses módszerek

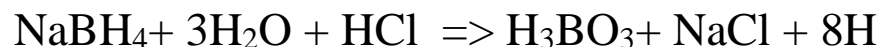
A hidrides módszer alapjai

- i) Az arzén(III) és szelén(II) ion gáz halmazállapotú hidridet képez, ami jó hatásfokú mintabevitelt biztosít forrásokba
- ii) Eredmény: kedvező kimutatási határok

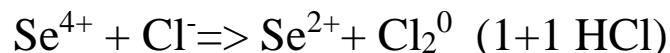
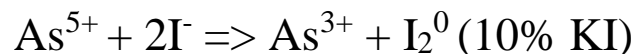
As^{3+}	(As^{5+})	AsH_3
Se^{2+}	(Se^{4+})	SeH_2

Reagens, reakció:

(i) 2% NaBH_4 + 0,5M NaOH + sósavas minta

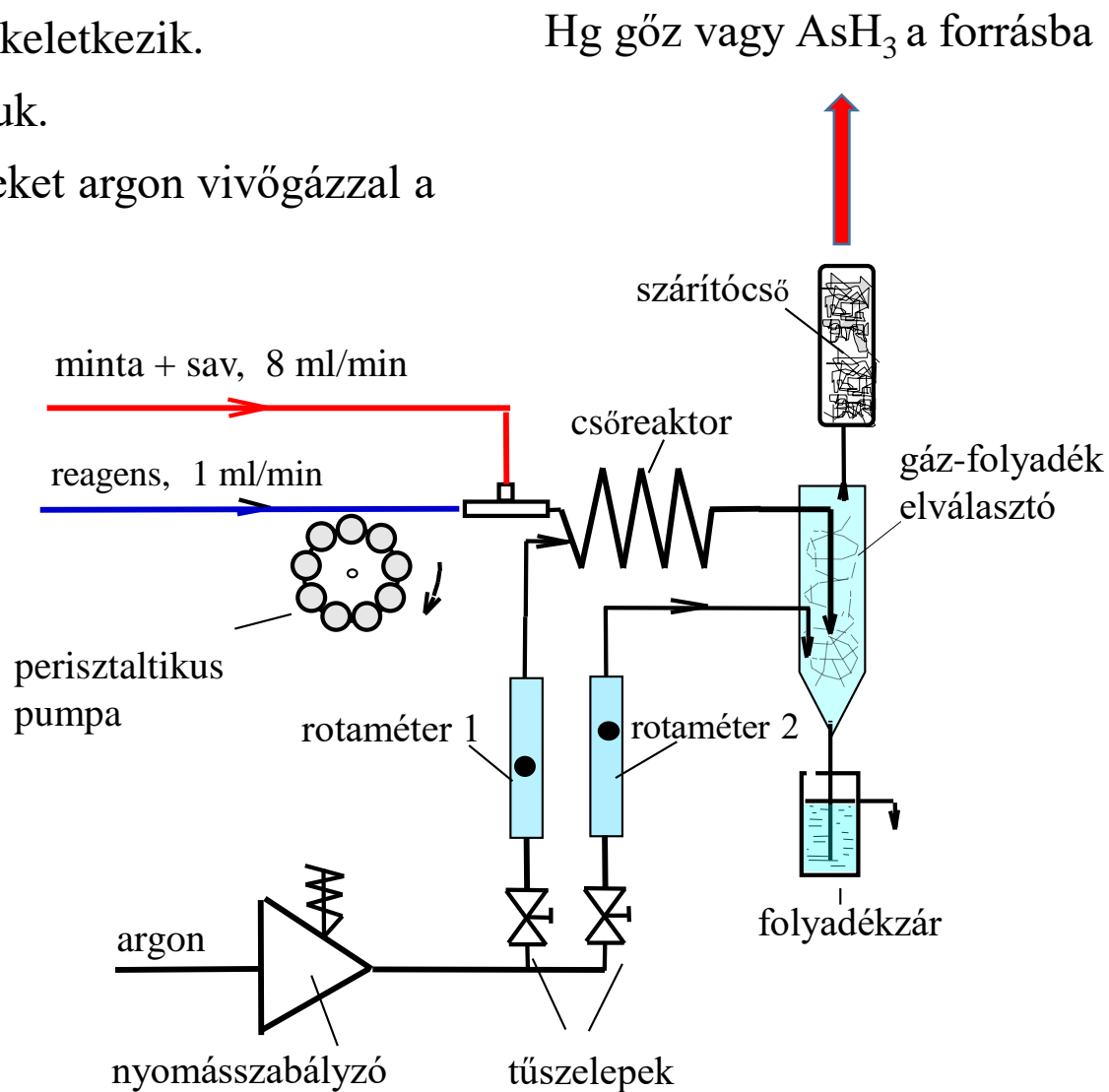


Fontos az elem oxidációs állapotának beállítása (redukció) !!!!



Higany-Hidrid gázkifejlesztéses készülék működési elve

- i) A megsavanyított mintát és a reagenst perisztaltikus pumpával betápláljuk a készülékbe.
- ii) A két oldat összekeveredik lejátsszódik a kémiai reakció. Gáz halmazállapotú Hg, ill. AsH_3 keletkezik.
- iii) A gáz és folyadék fázist elválasztjuk.
- iv) A gáz halmazállapotú komponenseket argon vivőgázzal a forrásba visszük.

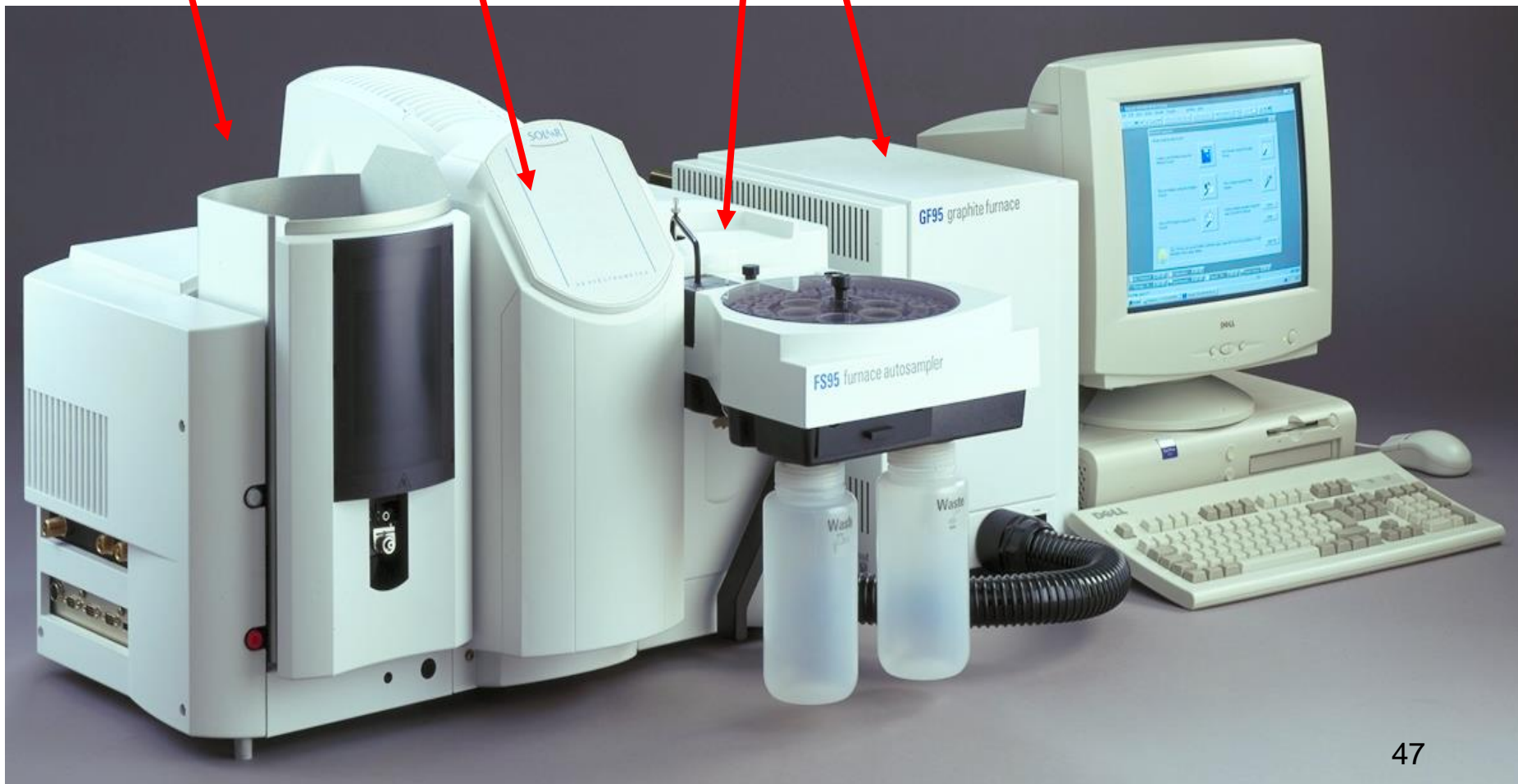


Atomabszorpciós készülék

Láng-AAS egység

Grafitkemence AAS egység

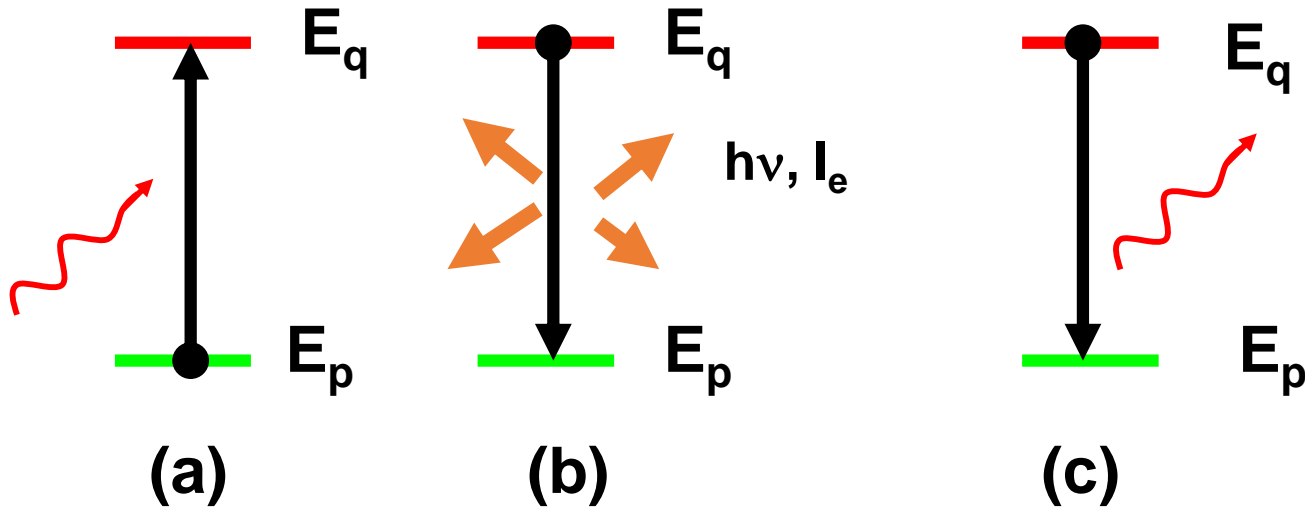
Fényforrás – vájkatódú lámpa



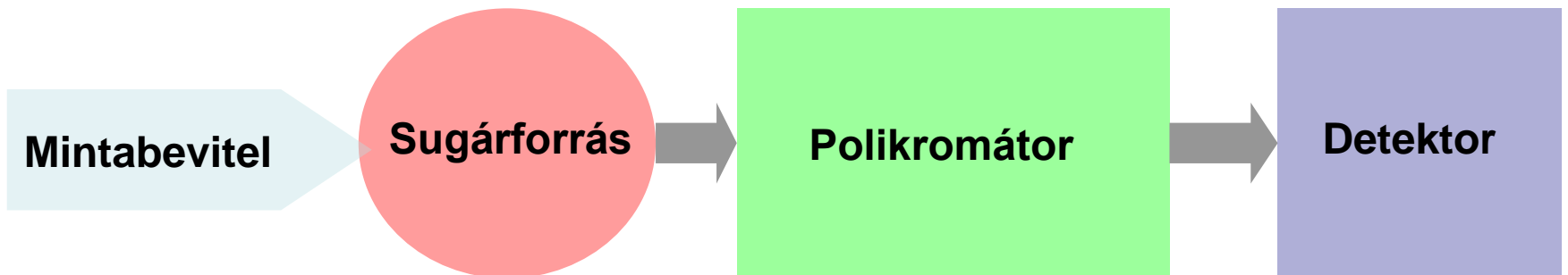
Higany- atomfluoreszcenciás készülék
Hidrid- atomfluoreszcenciás készülék



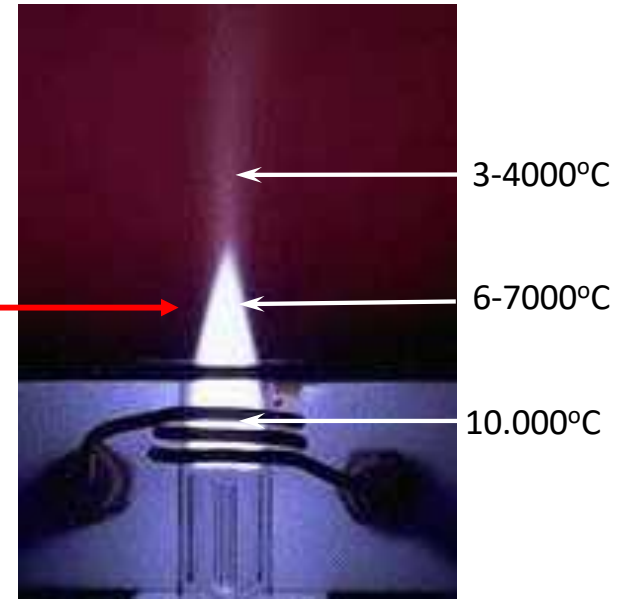
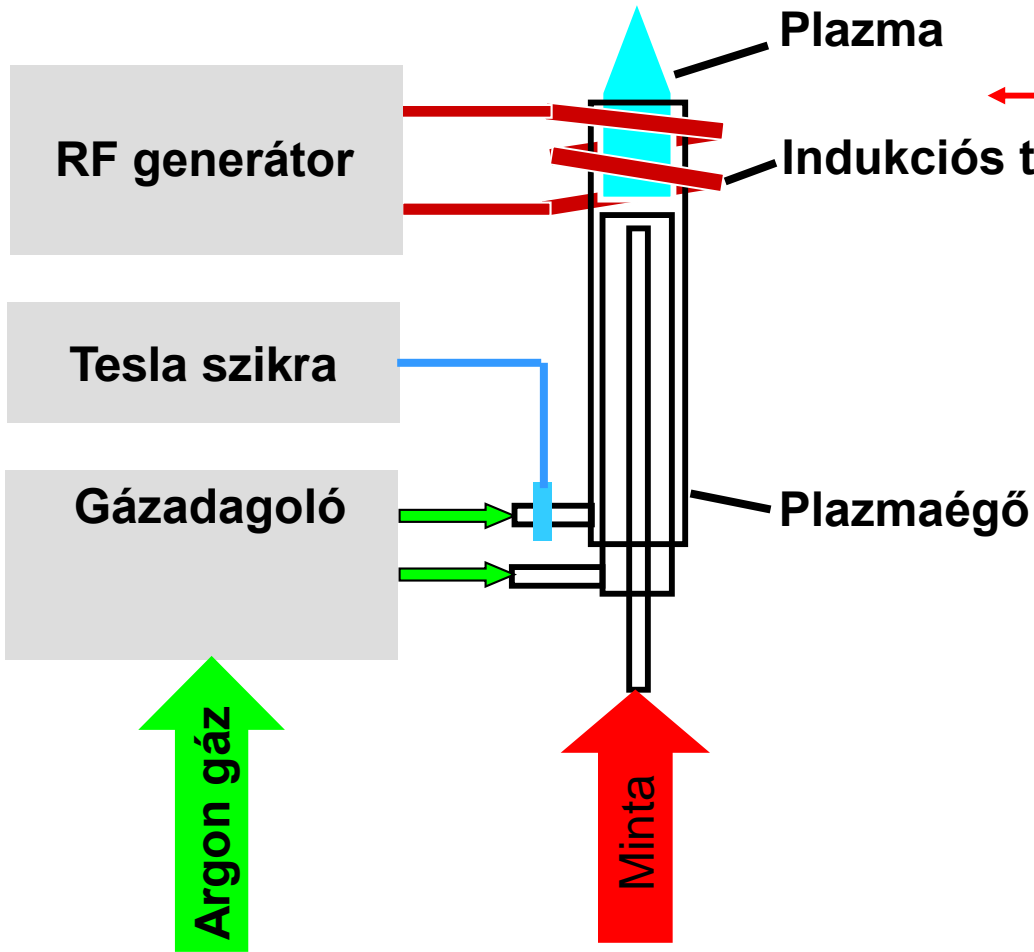
Az optikai emissziós mérés atomi folyamatai (ICP-OES)



Az emissziós spektrométer felépítése

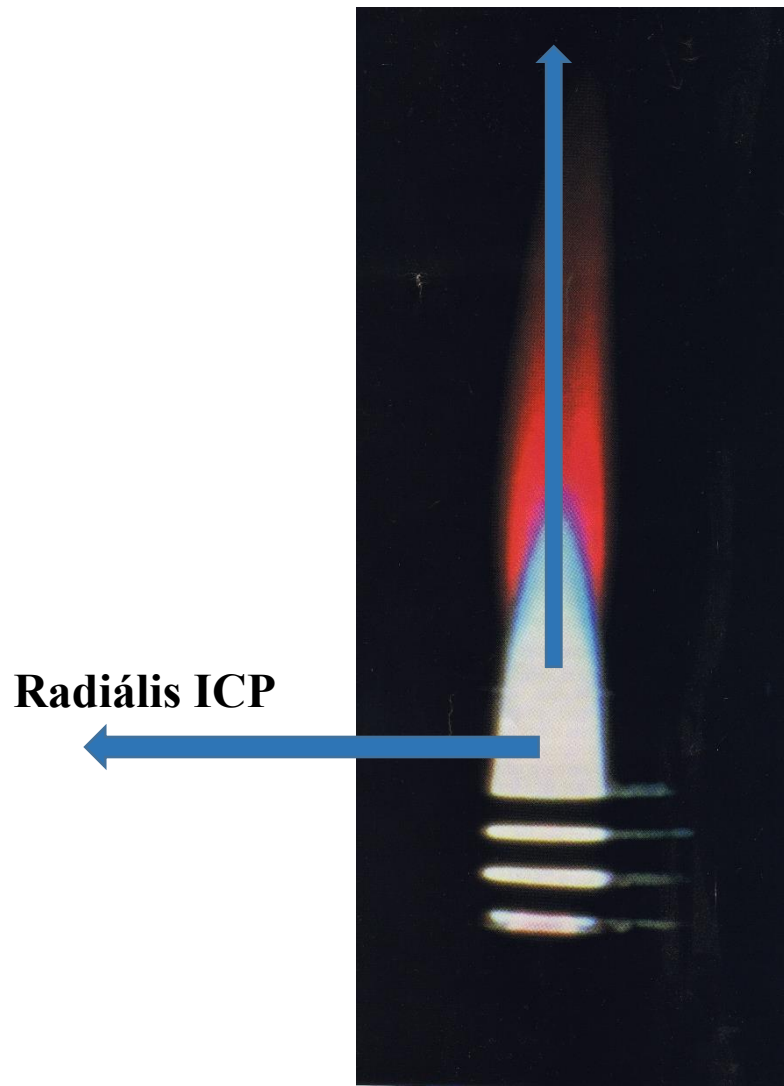


ICP SUGÁRFORRÁS



ICP SUGÁRFORRÁS KÉPE, radiális és axiális leképezés

Axiális ICP => jobb kimutatási határok



Korszerű ICP-OES készülék



ICP-OES spektrumrészlet, Vas

Relatív intenzitás

Vas, 10 mg/l

10000

1000

100

10

1

190

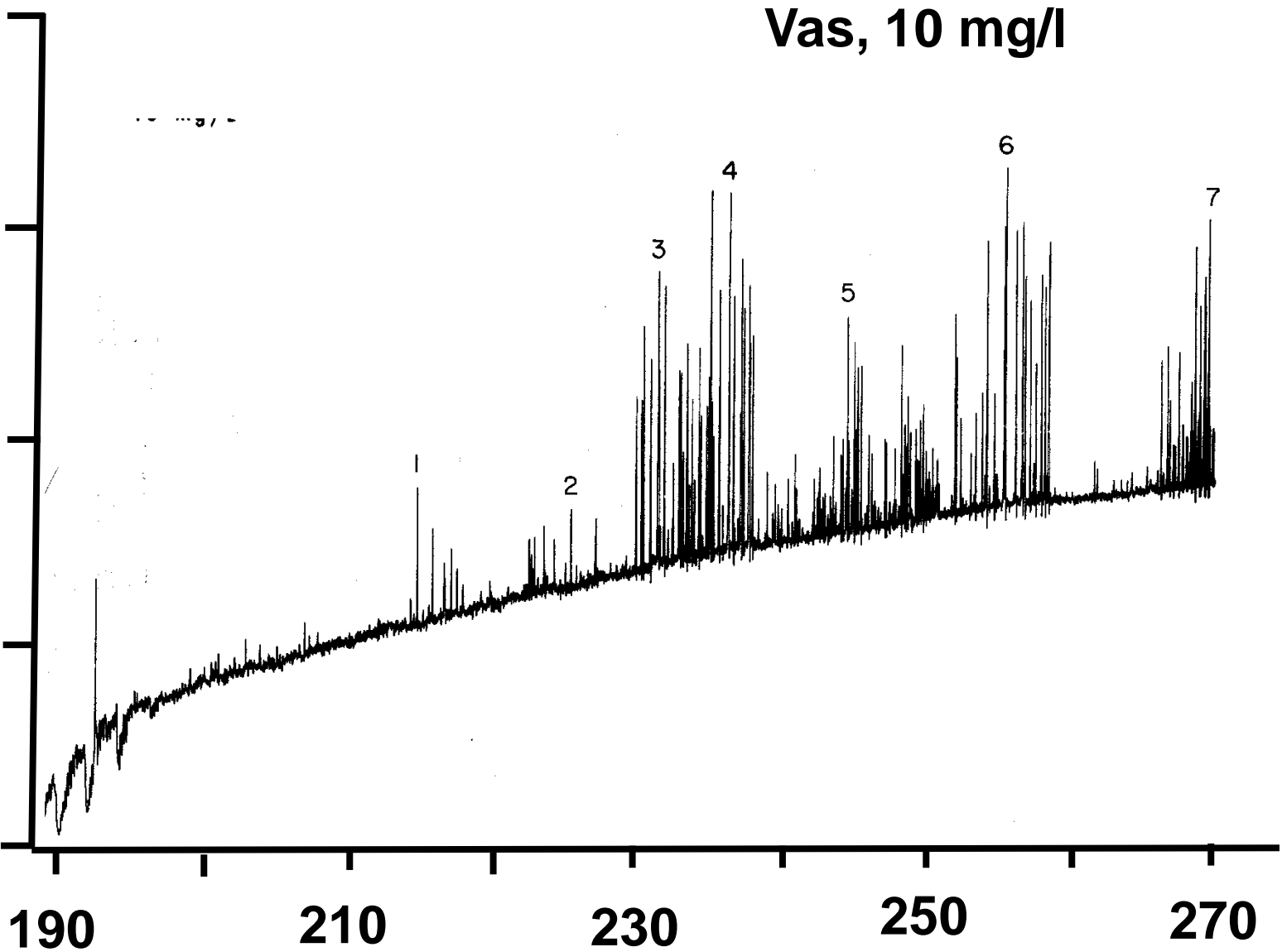
210

230

250

270

Hullámhossz, nm⁵³



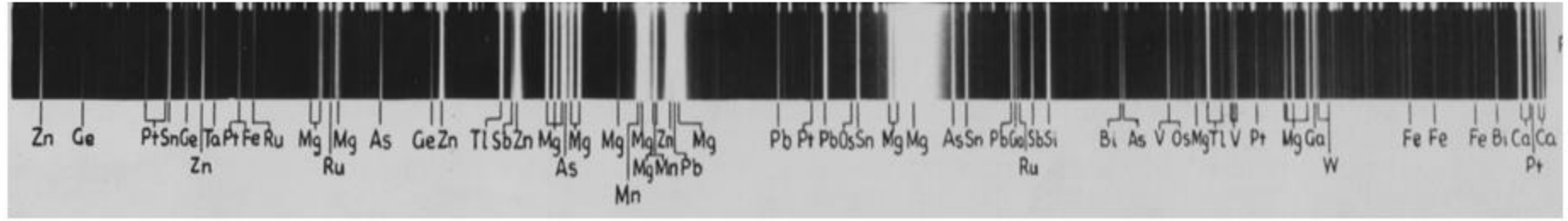
Spektrográffal fotolemezre felvett optikai emissziós spektrum

Így jelenik meg a készülékekben a spektrálisan felbontott spektrum

- (i) a spektrum vonal helye (hullámhossz) az elemhez rendelhető, pl. Zn, P, Mg stb.
- (ii) a spektrum vonal intenzitása az adott elem koncentrációjával arányos

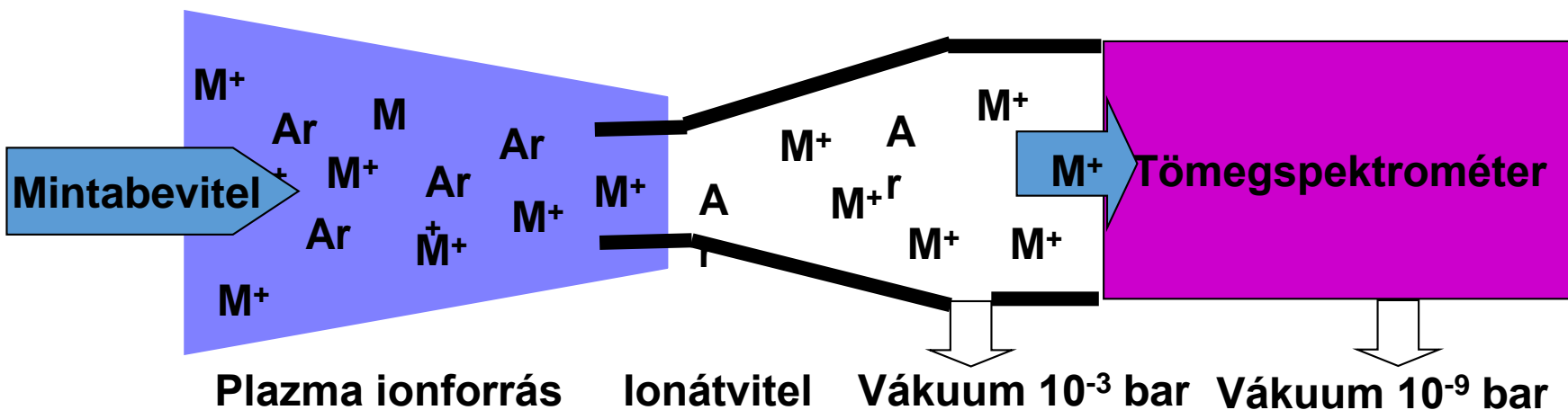


hullámhossz: 270 nm – 246 nm

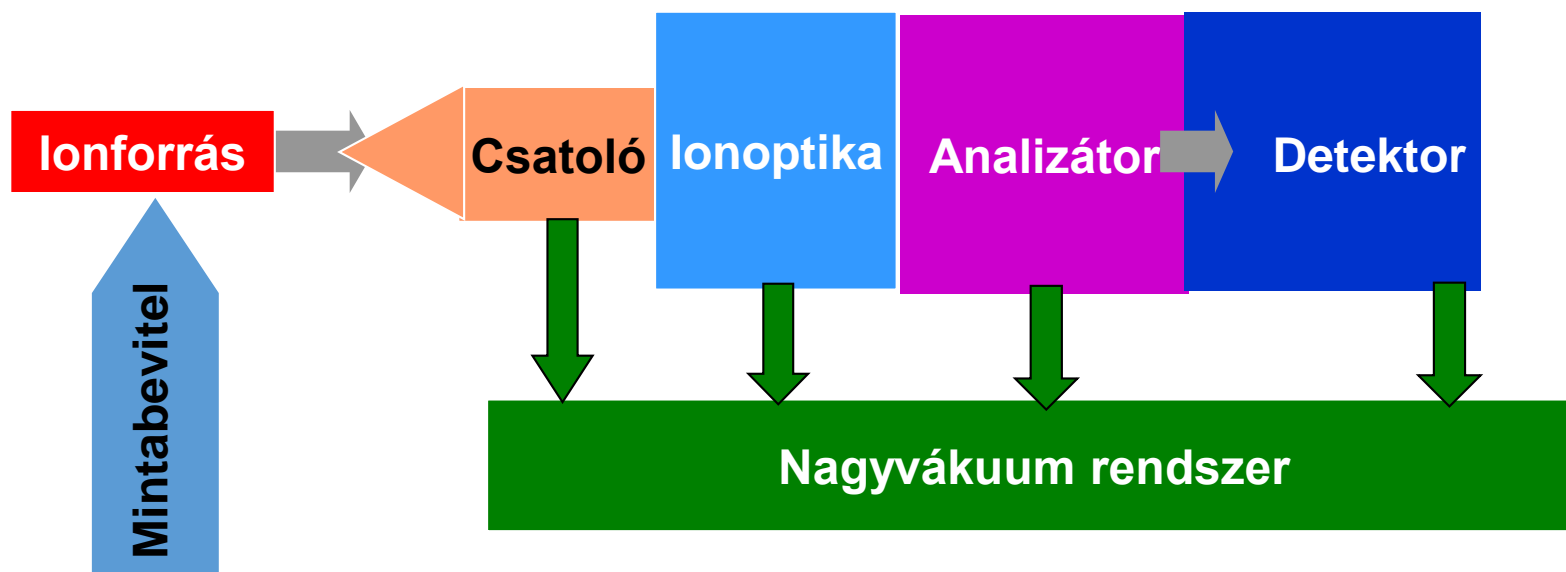


hullámhossz: 300 nm – 268 nm

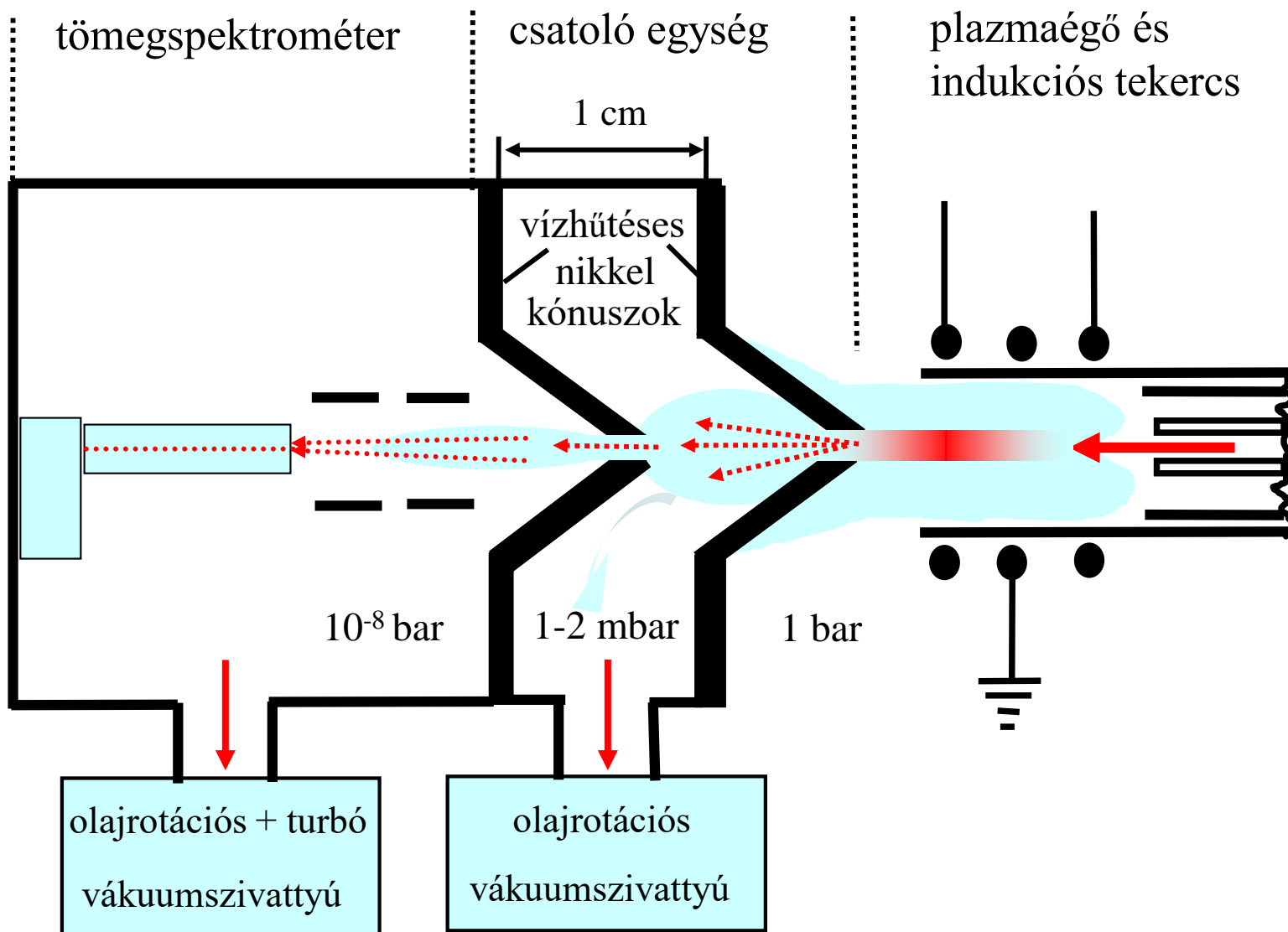
A külső ionforrással működő tömegspektrometriás mérés (ICP-MS)



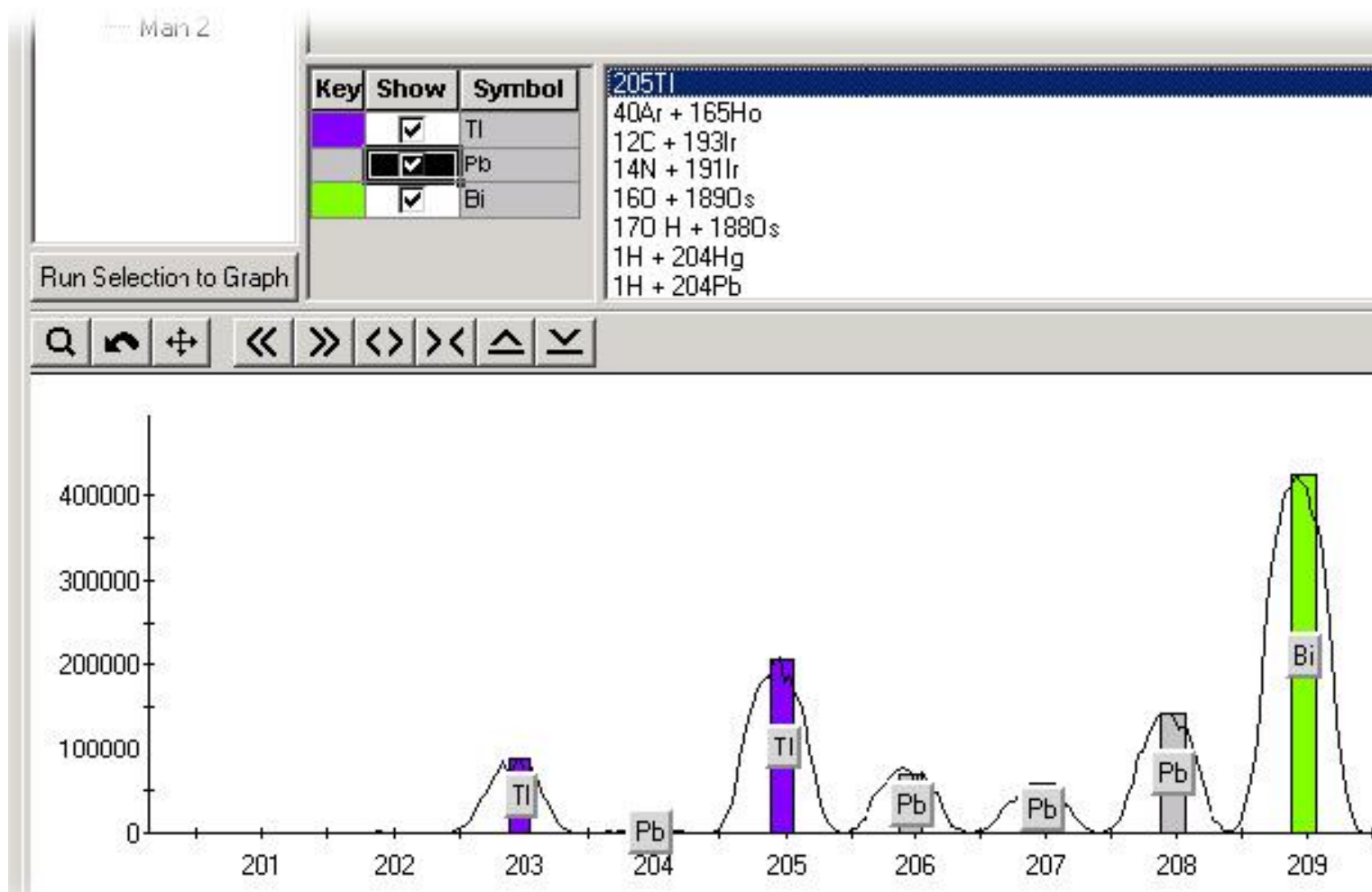
Az ICP-MS spektrométer felépítése



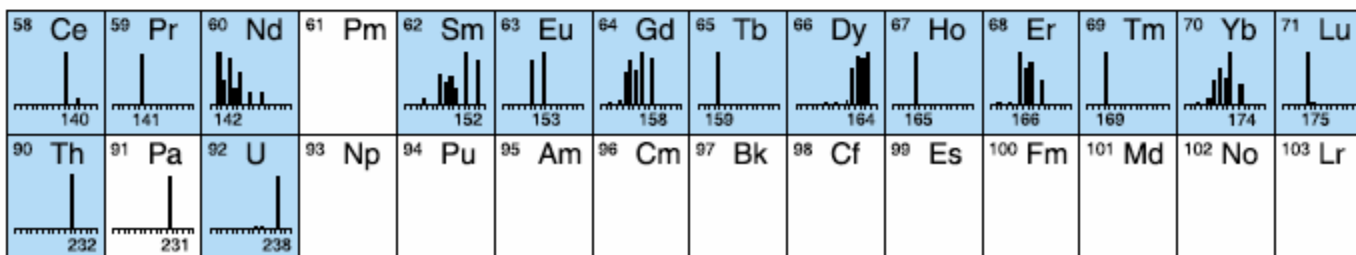
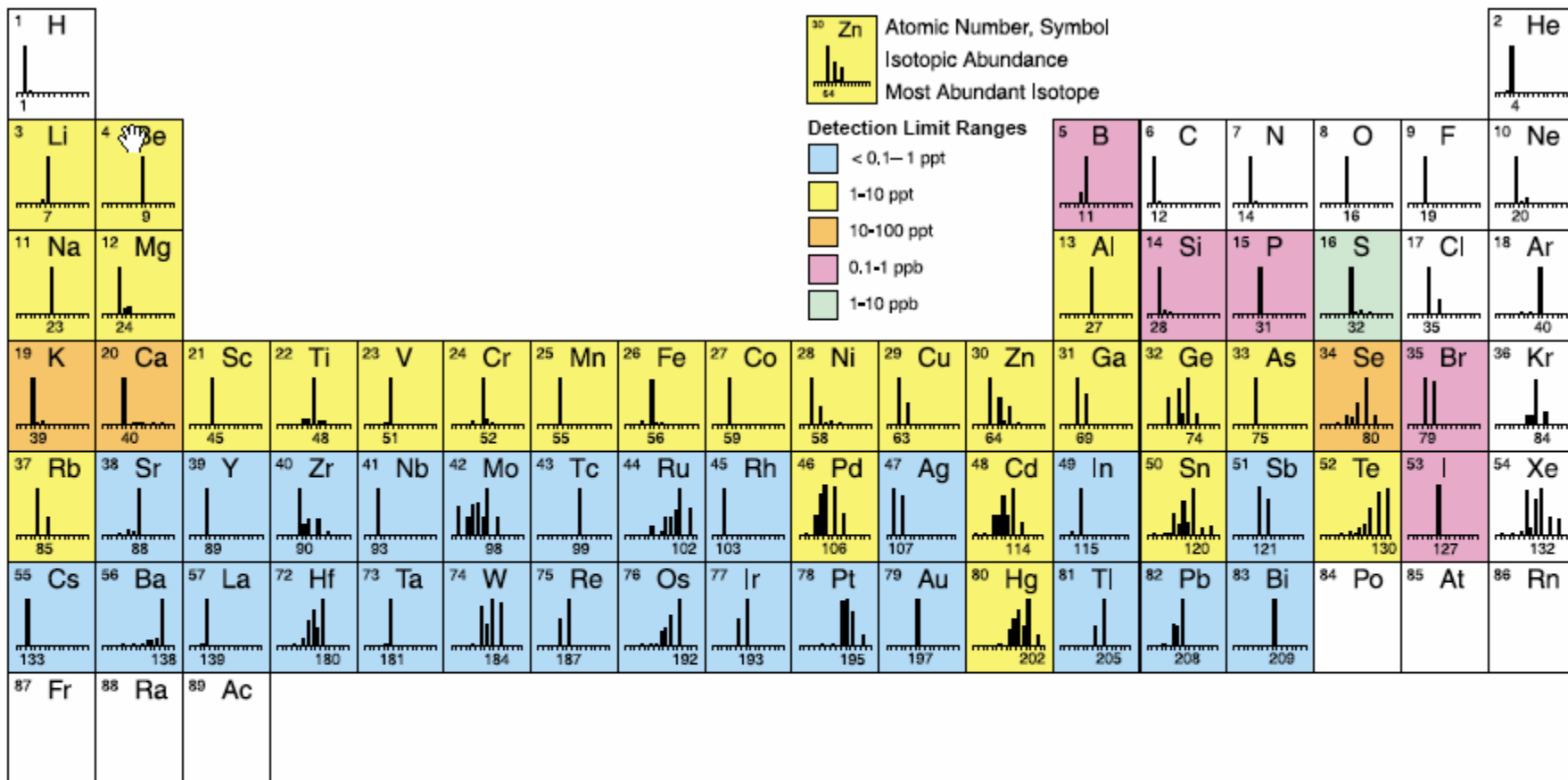
ICP-MS készülék csatoló egysége



Kisfelbontású ICP-MS spektrum megjelenés a készüléken



ICP-MS módszer jellemzése



Korszerű, kifelébontású ICP-MS készülék



AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerrel vizsgált elemek

Nem vizsgált elemek: *piros színnel*

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	8	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
<i>H</i>																	<i>He</i>
Li	Be											B	C	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	<i>Ar</i>
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	<i>Kr</i>
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	<i>Xe</i>
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	<i>Po</i>	<i>At</i>	<i>Rn</i>
<i>Fr</i>	<i>Ra</i>	<i>Ac</i>															
Lant.	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Act.	Th	<i>Pa</i>	U	<i>Np</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>	<i>Cm</i>	<i>Bk</i>	<i>Cf</i>	<i>Es</i>	<i>Fm</i>	<i>Md</i>	<i>No</i>	<i>Lw</i>			

Atomabszorpciós módszerek, jellemzése

Atomabszorpciós módszerek

A módszer az atomforrásban előállított szabad atomok abszorpcióját méri

kb. 60 elem meghatározása lehetséges.

Oldatok elemzése.

Monoelemes üzemmód, egy beállítással egy elemet mér.

1-2 perc/minta mérési idő.

Láng-atomabszorpciós módszer

Főalkotók és mellékalkotók meghatározása.

Mintabevitel oldatporlasztással: 2-3 ml/min

Grafitkemence atomabszorpciós módszer

Nyomelemek meghatározása

Mintabevitel: 10-20 μ l oldat bemérése a grafitküvetébe

Higany-AAS módszer: higany(II)iont mér nyomelem szinten

Mintabevitel: áramló oldat 5-6 ml/min

Hidrid-AAS módszer: As és Se nyomelemzésére alkalmazzuk

Mintabevitel: áramló oldat 5-6 ml/min

Atomfluoreszcenciás módszerek, jellemzése

Atomfluoreszcenciás módszerek, készülékek

Higany meghatározására, illetve arzén és szelén meghatározására gyártott célkészülékek.

Higany-AF módszer, készülék: higany(II)iont mér nyomelem szinten
Mintabevitel: áramló oldat 5-6 ml/min

Hidrid-AF módszer, készülék: As és Se nyomelemzésére alkalmazzuk
Mintabevitel: áramló oldat 5-6 ml/min

ICP-OES módszer, jellemzése

Induktív csatolású optikai emissziós módszer, ICP-OES

- A módszer a plazmában keletkező gerjesztett szabad atomok (M^*), szabad ionok (M^{+*}) emisszióját méri (vonalas spektrum)
- kb. 60-70 elem meghatározása lehetséges.
- Oldatok elemzése.
- Szimultán multi-elemes üzemmód: egyidejűleg sok elemet mér.
- 2-3 perc/minta mérési idő.
- Főalkotók, mellékalkotók, nyomelemek mérése.
- Kimutatási határok a ng/ml, ppb tartományban.
- Leképezés:
 - (i) **radiális**: egyszerűbb olcsóbb, rosszabb kimutatási határ
 - (ii) **axiális**: bonyolultabb, drágább, jobb kimutatási határ
- Mintabevitel: oldatporlasztás 1-2 ml/min
 - (i) **pneumatikus porlasztás** (különböző típusok)
 - (ii) **ultrahangos porlasztás**, vizekhez, jobb kimutatási határ

ICP-MS módszer

Induktívcsatolású plazma tömegspektrometriás módszer, ICP-MS

- A módszer a plazmában előállított egyszeres pozitív töltésű ionokat, M^+ méri tömegspekrométerben (izotópok)
- kb. 60-70 elem meghatározására alkalmas
- Oldatok elemzése
- Gyors pásztázó üzemmód: egy időpillanatban egy elemet mér, de csak 100-200 ms ideig, majd lép a következő elemre
- 2-3 perces mérési idő
- Mellékalkotók és nyomelemek meghatározása
- Kimutatási határok a pg/ml, ppt tartományban
- Mintabevitel: pneumatikus porlasztás, 1-2 ml/min

Analitikai laboratóriumok elemanalitikai műszerezése

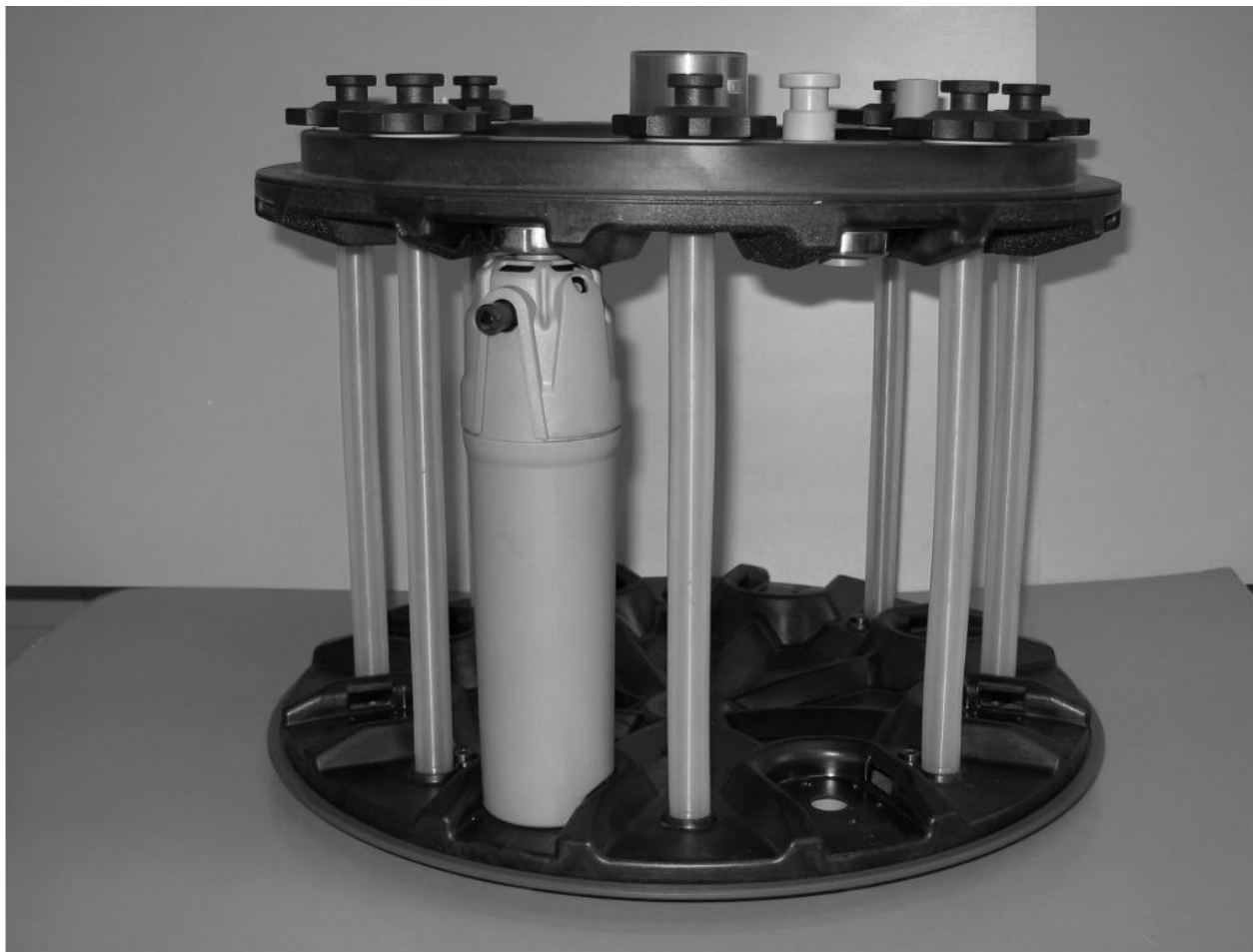
Laboratórium típus	Műszerezés
Nagy szolgáltató laboratóriumok I., általános analitikai feladattal	ICP-OES, Hg-AAS v. Hg-AF (Hg) Hidrid-AAS v. Hidrid-AF (As) Grafitkemence AAS
Nagy szolgáltató laboratóriumok II., általános analitikai feladattal	ICP-OES, ICP-MS Hg-AF (Hg)
Kis laboratórium saját minták vizsgálatára, szűk feladatkörrel	Láng-AAS (ICP-OES) Grafitkemence-AAS (Cd, Pb, As) Hg-Hidrid-AAS vagy AF (Hg, As)

Mintaelőkészítés elemanalízishez

Mikrohullámú, nagynyomású roncsoló edényzete



Mintaelőkészítés elemanalízishez
Mikrohullámú, nagynyomású roncsoló rotor + bomba



Mintaelőkészítés elemanalízishez

Mikrohullámú roncsoló



Analitikai jellemzők

- **Azonosság**
- **Szelektivitás**
- **Kimutatási határ**
- **Meghatározási határ**
- Koncentráció tartomány (dinamikus konc. tart.)
- Kalibrációs függvény (linearitás, kalibrációs függvény illeszkedés)
- Pontosság (visszanyerés)
- Precizitás (ismétlőképesség, reprodukálhatóság)
- Robusztusság

Határérték és a módszer kimutatási határának kapcsolata

A kimutatási határ koncentráció statisztikai definíciója a rendszerre (készülék) :

$$c_L = \frac{3s}{S}$$

ahol

c_L , a kimutatási határ ;

s , a vakérték jelének szórása

S , a kalibrációs függvény meredeksége

Értelmezés és alkalmazás:

A kimutatási határ koncentrációnál (c_L) végezve méréseket a készülékkel 33% relatív szórást (**RSD**) várhatunk.

Meghatározási határ a rendszerre (készülék):

$c_Q = 3c_L$ koncentrációnál a várható relatív szórás **33/3 = kb. 10%**

Rendszer (készülék) kimutatási határ --- Módszer kimutatási határ kapcsolata

i) Az elemzési eredmény számítása:

$$c_{\text{minta}} = \frac{c_{\text{mintaoldal}} \cdot V}{m}$$

ahol V , a mintaoldal térfogata, m , a bémért minta tömege

ii) A módszer kimutatási határ számítása => figyelembe vesszük a mintaelőkészítési műveletben keletkező hígulást, V/m :

$$c_{L, \text{módszer}} = \frac{c_{L, \text{rendszer}} \cdot V}{m}$$

ahol V , a mintaoldal térfogata, m , a bémért minta tömege

iii) Az elvárt módszer kimutatási határ (1/3 – 1/10)

$$c_{L, \text{módszer}} < c_{\text{Határérték}} / 3$$

$$c_{L, \text{módszer}} < c_{\text{Határérték}} / 10$$

Elemanalitikai módszerek kimutatási határai

Környezetvédelmi analitika (1)

Elem	Láng-AAS (FAAS)	GK-AAS (GFAAS)	Hg-hidrid AAS, AF	ICP-OES radiális	ICP-OES axiális	ICP-MS
	µg/l (ppb)	µg/l (ppb)		µg/l (ppb)	µg/l (ppb)	µg/l (ppb)
Ag	2	0,05		2	0,5	0,001
Al	30	0,25		6	1,5	0,01
As	300	0,33	0,1	12	2	0,01
B	500	43		0,5	0,2	0,1
Ba	20	0,4		0,2	0,04	0,0001
Bi	50	0,3		18	2	0,001
Ca	1	0,04		0,03	0,03	0,1
Cd	1,5	0,02		1	0,1	0,01
Co	5	0,5		2	0,5	0,01
Cr	6	0,025		2	0,4	0,01
Cu	3	0,07		2	0,3	0,01
Fe	6	0,06		1	0,3	0,1
Hg	145	18	0,1	9	1,2	0,01
K	2	0,02		6,5	0,5	0,1
Mg	0,3	0,01		0,1	0,03	0,01
Mn	2	0,03		0,3	0,05	0,01
Mo	20	0,14		4	0,5	0,001

Elemanalitikai módszerek kimutatási határai

Környezetvédelmi analitika (2)

Elem	Láng-AAS (FAAS)	GK-AAS (GFAAS)	Hg-Hidrid AAS, AF	ICP-OES radiális	ICP-OES axiális	ICP-MS
	µg/l (ppb)	µg/l (ppb)		µg/l (ppb)	µg/l (ppb)	µg/l (ppb)
Na	0,3	0,05		1	0,2	0,1
Ni	10	0,24		6	0,4	0,01
P	4000	100		18	13	> 0,001
Pb	10	0,04		14	1	0,001
S				20	28	> 0,001
Sb	40	0,35		18	2	0,001
Se	500	0,65	0,1	20	5	0,1
Sn	95	0,6		0,1	0,01	0,001
Sr	2	0,1		0,1	0,01	0,001
Ti	70	1,6		0,6	0,09	0,01
Tl	20	0,75		16	3	0,001
V	50	0,7		2	0,5	0,01
Zn	1,0	0,0075		1	0,06	0,01