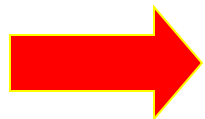


Adszorbeálható, szervesen kötött halogéntartalom meghatározása

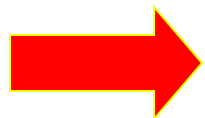
AOX-tartalom meghatározása

AOX és társai

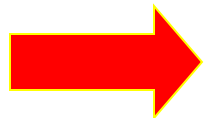
- A vízanalitikában a szerves kötésű halogénvegyületekre használatos szennyezés-jelző, gyűjtő- ill. összegző paraméterek
- Fogalommeghatározások



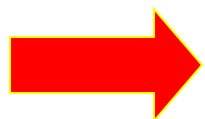
AOX = **A**dsorbable **O**rganically Bound Halogens (X)
(Adszorbeálható, szervesen kötött halogének)



EOX = **E**xtractable **O**rganically Bound Halogens (X)
(Extrahálható, szervesen kötött halogének)

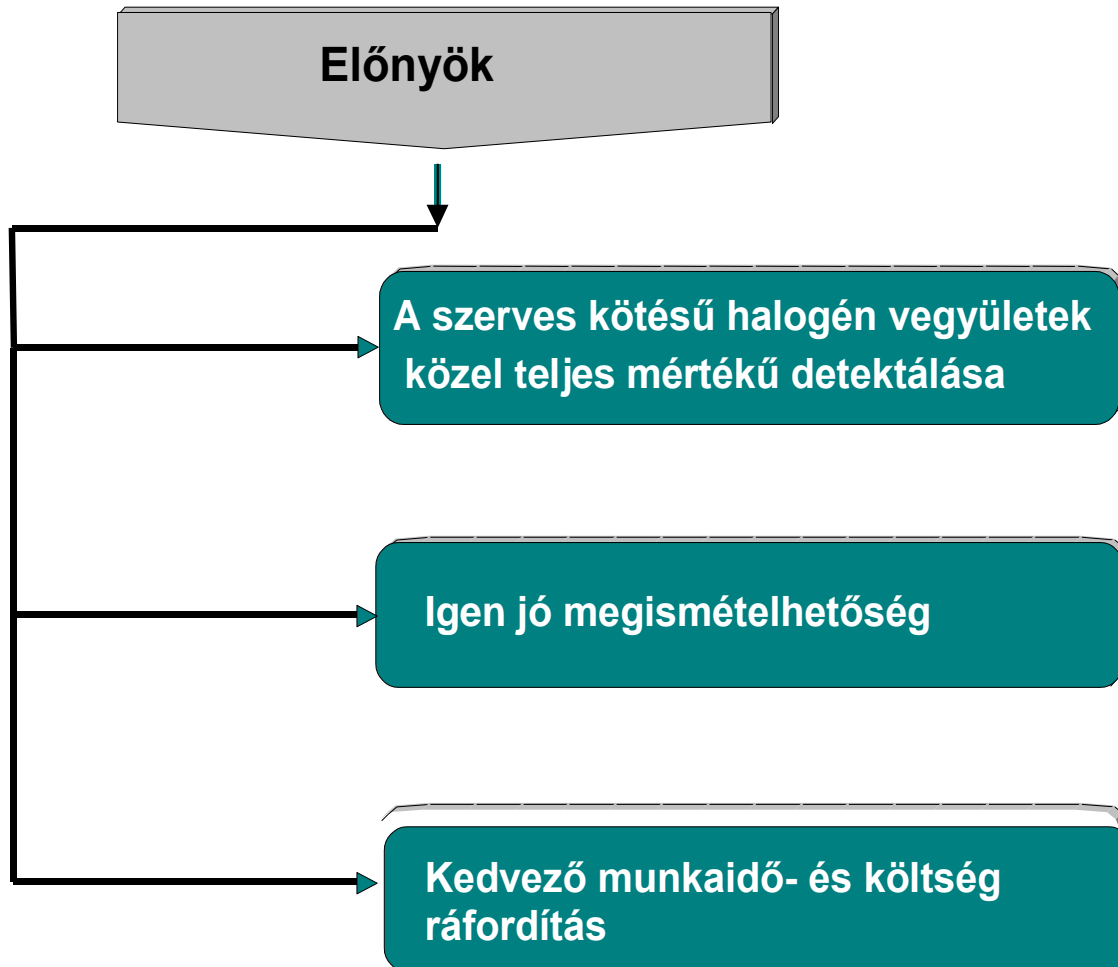


POX = **P**urgable **O**rganically Bound Halogens (X)
(Kihajtható, szervesen kötött halogének)



SPE-AOX = **S**olid **P**hase **E**xtraction – AOX
(Szilárd fázisú extrakció - AOX)

Miért jó az AOX?



AOX-ként mérhető fontosabb szerves halogénvegyületek

- **Peszticidek:** fungicid, insecticid, herbicid /DDT, Lindán stb./
- Klórbenzolok
- Klórfenolok
- **Halogénezett** szénhidrogének kis szénatomszámú (14)
- Klóramin
- **PCB** (poliklórozott bifenilek 7 db)
- polibrómozott szerves vegyületek
- PCT (poliklórozott terfenil)
- PCN (poliklórozott naftalin)
- **PCP** (pentaklórfenol)
- **PCDD** (poliklórozott dibenzodioxin)
- **PCDF** (poliklórozott dibenzofurán)

Vízhygiénés szabályozások I.

- 21/2002. (IV.25.) KöViM. rendelet a víziközművek üzemeltetéséről. 6 §.(12) bek.,c) pont:
„Védett felszín alatti vízkivételi mű esetében az alapállapot-vizsgálat keretében...,amennyiben a mért **AOX** érték 20 µg/l-nél nagyobb, akkor a rendelet 3.sz.melléklete szerinti (PCB*) és (HSZ**) jelű komponenseket is mérni kell.”
 - * **poliklórozott bifenilek**
 - ** **halogénezett szénhidrogének**
- 28/2004 (XII.25.)KVVM rendelet a vízszennyező anyagok kibocsátásáról.
5.sz.melléklet.
 - Egyedi határérték tartomány a befogadókra:
AOX min. 0,1 mg/L - max. 7 mg/L

Vízhygiénés szabályozások II.

- 204/2004.(VII.21.)Korm.rendelet a felszíni vizek minősége védelméről.
2.sz. Melléklet a vízszennyezési bírságról.
B) „Veszélyes és mérgező anyagok” táblázat:
 - Adszorbeálható szerves halogénvegyületek klórban kifejezve (**AOX**)
 - Illékony halogénezett szerves vegyületek (**POX**)

Szabvány módszerek

**Mindig az érvényes MSZ illetve,
ISO szerinti vizsgálatot kell
végezni ill. végeztetni!**

Szabvány módszerek I.

- MSZ EN ISO 9562 (2005)
- Egész Európai Unióban használható
 - ISO 9562 (1998)
 - MSZ EN 1485 (1997)
- *Főként az USA-ban alkalmazzák*
 - *EPA 1650*
 - *ASTM D 4744-87*
- *Német szabvány*
 - *DIN 38414-18*

Szabvány módszerek II.

- Az EOX meghatározás során a szerves halogén vegyületeket **hexánnal vagy heptánnal** történő extrakcióval dúsítjuk. A hidrogénkloriddá való átalakítás az AOX meghatározással azonos módon történik.
- A POX meghatározás során az illékony szerves halogén vegyületeket **kihajtjuk** a mintából és az AOX ill. EOX meghatározással azonos módon alakítjuk át hidrogénkloriddá.
- SPE-AOX **szilárd fázisú extrakciós** mintaelőkészítés nagy só- és szervesanyag-tartalmú mintákhoz: MSZ EN ISO:9562:2004

Nemzetközi és magyar szabvány

MSZ EN ISO 9562

- AOX = egyezményes mérőparaméter, amely vízminőség ellenőrzési célokat szolgál
- A szerves kötésben lévő azon klór, bróm és jód összege (fluorid nélkül, kloridban kifejezve), amely meghatározott körülmények között aktív szénen adszrobeálódhat
- 10 µg/L-nél nagyobb AOX-tartalom meghatározására alkalmas.
- A minta szerves klorid tartalmának 1 g/L-nél, az oldott szerves széntartalmának (DOC) pedig 10 mg/L-nél **kisebnek kell lennie**
- SPE-AOX (szilárd fázisú extrakciós előkészítés): nagyobb (100 g/L-ig terjedő) szerves klorid tartalmú, és nagyobb (1000 mg/L-ig terjedő) DOC-tartalmú szűrt mintákhoz
- Lebegőanyag tartalmú minták esetén is alkalmazható

Nemzetközi és magyar szabvány

MSZ EN ISO 9562 módszer elve

1. Aktív szenet adunk a vízmintához. Miután adszorbeálódtak a vízben oldódó szerves molekulák, az aktív szenet kiszűrjük, a szervesetlen klorid-ionokat eluáljuk /kimossuk/ enyhén savas káliumnitrát-oldattal.
2. Elégetjük az aktív szenet oxigénáramban.
3. A keletkező halogénsavakat abszorbeáljuk, majd argentometriásan, coulombmetriásan titráljuk.
4. Az eredményt klorid-koncentrációban adjuk meg. (mg/l-ben)

Meghatározás alapfolyamata

1. A salétromsavval savanyított vízminta adszorbeáltatása aktív szénen
 - oszlopos módszerrel, vagy
 - a minta Erlenmeyer lombikban 1 órán át tartó rázatásával (kirázásos módszer)
2. A szerves halogénvegyületek eltávolítása az aktív szénről nátrium-nitrát oldattal történő mosási eljárással
3. A szerves halogénvegyületeket tartalmazó aktív szén égetése oxigén áramban (hidrogén haloidok képzése)
4. **A haloidok mikrokoulometriás meghatározása**

AOX meghatározás iszapokban és üledékekben

(DIN 38414-18; kiadás: 1989-11.)

- Deuche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung von adsorbierten, organisch gebundenen Halogenen (AOX) (S 18)
- Mintaelőkészítés: szárítás, aprítás, homogenizálás (száraz maradék meghatározása)
- Szervetlen halogénvegyületek eltávolítása a mintából aktív szén jelenlétében, nitrát mosóoldattal (rázatás)
- Aktív szenes zagy szűrése polikarbonát szűrőlapon (pórusméret: $0.45 \mu\text{m}$), kloridmentesítés nitrátos mosással
- Mérés

A multi X ® 2000

AOX-EOX-POX analízátor szerves halogénvegyületek meghatározására folyadék és szilárd mintákból





Mintavétel tartósítás

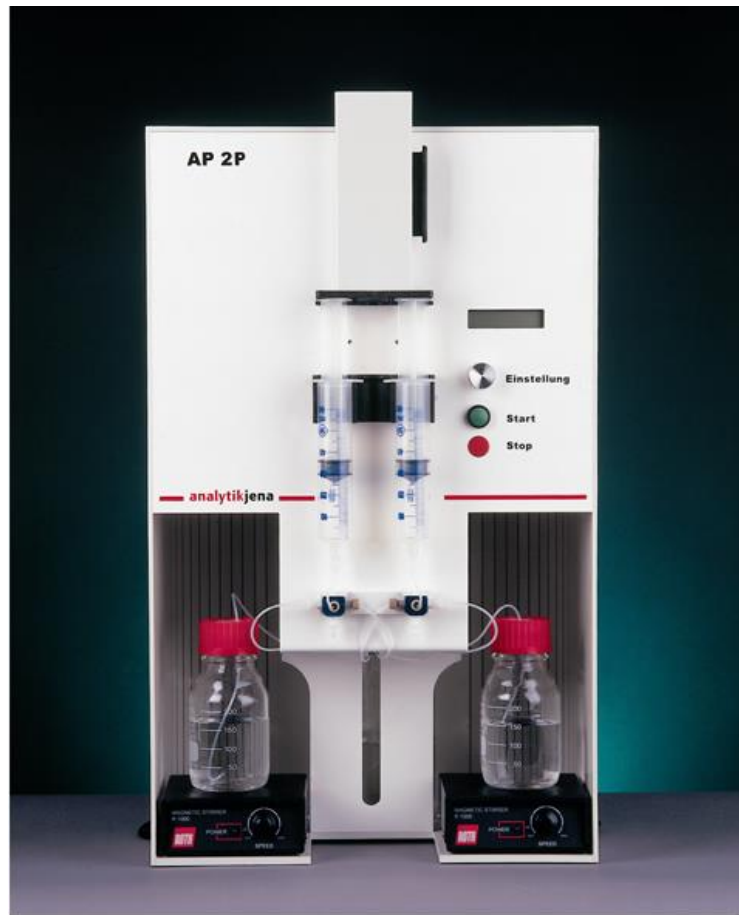
Menete

- Ha a víz oxidáló anyagokat (Cl_2 , ClO_3) tartalmaz Na-szulfitot kell azonnal mintához adni a mintavétel után (redukáló közeg)
- A mintát tömény salétromsavval pH=2-re savanyítjuk (élő szervezetek)
- Ha élő szervezetek vannak a mintában min. 8 órát állni hagyjuk a mintát a további előkészítés előtt
- Ha az elemzés nem végezhető el azonnal, a mintát +4 °C-on tároljuk
- A további előkészítés előtt a mintát szobahőmérsékletre hagyjuk melegedni



Mintaelőkészítés

AP 2P automatikus mintaelőkészítő egység az oszlopos és SPE módszerhez



analytikjena

- 2 minta párhuzamos előkészítése
- kettős ill. hármas oszlop csatlakoztatási lehetősége
- minta- és öblítőoldat térfogat 10-225 ml között változtatható
- minta- és öblítőoldat térfogat, ill. áramlási sebesség elektronikusan vezérelt (3 ml/perc)
- automatikus, többszöri öblítés
- a minta mágneses keverése
- SPE oszlop csatlakoztatás lehetősége

APV 26 - automatikus mintaelőkészítő egység az oszlopos és SPE módszerhez



analytikjena

- 26 minta egymás utáni előkészítése
- kézi ill. PC vezérlés (éjszakai felügyelet nélküli üzemeltetés)
- 200 ml-ig változtatható minta- és mosó oldat térfogat
- zárható mintaedények
- a mintában a lebegőanyag 100 μm szemcseméretig megengedett
- az aktuális minta keverése
- kettős és hármas oszlop lehetősége
- SPE oszlop csatlakoztatás

DF 3U - nyomószűrő egység a rázásos módszerhez



analytikjena

- 3 db „kirázásos” minta párhuzamos szűrése
- max. mintatérfogat 180 ml
- 2 bar túlnyomás (pumpa)
- szűrés: 20x10 mm méretű, újra felhasználható kvarccsövekbe (APG 25 aut.mintaváltó)
- mosás
- nincs szűrő-vak
- szűrés inert gáz atomszférában is

SPE-AOX mintaelőkészítési módszer I.

- Nagy só- és oldott szerves széntartalmú mintákhoz
- A minták előzetes szűrése 0.45 μm -es pórusátmérőjű membránszűrő lapon
- Szilárd fázisú extrakciós elválasztás és dúsítás sztirol-divinilbenzol kopolimer gyantán (kész oszlop pl. Baker, vagy Supelco)
- 100 ml savanyított minta átvezetése az oszlopon túlnyomással
- Mosás 50 ml nátriumnitrát oldattal (áramlási sebesség 3 ml/perc)

SPE-AOX mintaelőkészítési módszer II.

- Szűrés és mosás az AP2P ill. az APV 26 automatikus mintaelőkészítő rendszerek segítségével
- Elulálás 5 ml metanollal erre a célra alkalmas berendezéssel (pl. Supelco gym.12 helyes szilárd-fázisú extrakciós készülék)
- Feltöltés 100 ml-re desztillált vízzel majd „normál” aktív szenes AOX adszorpció és mérés



Mérés alapelve

Coulombmetria

Coulombmetria I.

- A meghatározandó anyagot elektród reakcióba visszük és az átalakításhoz szükséges töltés mennyiségét mérjük.
- Faraday törvények
 - **Faraday I. törvénye**
 - Az elektródokon átalakuló anyag tömege (m) arányos az alkalmazott áramerősséggel (I) és az elektrolízis időtartamával (t): **$m = k \cdot I \cdot t$**
 - **Faraday II. törvénye**
 - 1 mol z töltésű ion semlegesítéséhez **$z \cdot 96500 \text{ C}$** töltés szükséges, vagyis az elektrolízishez szükséges töltés egyenesen arányos az elektrolizálandó anyag mennyiségével és töltésével.

$F = 96500 \text{ C/mol}$

$$F = \frac{Q}{z \cdot n}; \text{és}; n = \frac{m}{M}$$

Coulombmetria II.

- **Két törvény egyesítése**

$$m = \frac{MQ}{zF}$$

- Ahol M: moláris tömeg;
z: ion töltésszáma;
F: Faraday állandó;
Q: a reakció során elhasznált töltés

- Feltétel

- 100%-os áramkihasználás

- Előny

- "árammal titrálunk" (automatizálható)
- reagenstermelésre is alkalmazható
- nagyon kicsi anyagmennyiségek mérhetőek (ppm)

- Hátrány

- nem szelektív

Coulombmetriás elemzés környezeti analitikai alkalmazása I.

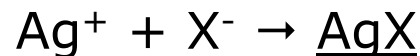
- A módszer alkalmas vizekben, szerves kötésben lévő halogén vegyületek együttes meghatározására.
- A halogénezett szerves vegyületek közül számos igen toxikus, ezek között vannak:
 - Halogénezett szénhidrogének, oldószerek
 - Trihalometán származékok, THM
 - Poliklórozott bifenilek, PCB
 - Klórozott szénhidrogének, peszticidek /fungicidek, insecticidek, herbicidek/
 - Poliklórozott dioxinok, PCDD, TCDD
 - Poliklórozott furánok, PCDF, TCDF
- A vegyületek együttes elemzése tájékoztatást ad az összes klórozott szerves szennyező koncentrációjáról.

Coulombmetriás elemzés környezeti analitikai alkalmazása II.

- Az összes halogénezett szerves szennyezés jellemzésére:
 - az extrahálható halogének (EOX),
 - vagy adszorbeálódó halogének (AOX) megjelöléseket használják.
- Víz vagy szennyvíz mátrixból a szerves halogénezett vegyületek elválasztására szerves oldószerrel történő extrahálást (EOX), vagy aktív szénen történő adszorpciót (AOX) alkalmazunk.
- Egyetlen megkötési módszer nem alkalmas az összes halogéntartalmú vegyület megkötésére, ezért az előkészítést minden esetben meg kell adni.

Halogén mérés alapelve I.

- A pirolízisgázok szárítása után a halogéneket micro-coulombmetriával határozzák meg
- A folyamat ecetsavas közegben megy végbe



(X = Cl⁻, Br⁻, I⁻)

- A halogének mennyisége a Faraday-törvény segítségével számítható ki a töltésmennyiségből
- Haloid csapadékhoz szükséges ezüst ionok előállítása elektrolitikusan történik az ezüst anódnál.
- A halogének kvantitatív átalakulása után az ezüst ionok koncentrációja az elektrolitban növekedni kezd.
- Ez a pillanat a titrálás végpontja, amit egy polarizált elektródpar segítségével lehet felismerni

Halogén mérés alapelve II.

- Coulombmetriás (elektrolitikus) ezüst ion generálás (anódos) $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$
- Ezüst ion "számlálás" (polarizált indikátor elektródpárral):
 - Meghatározott körülmények között, a két polarizált ezüst elektród között folyó áram arányos az Ag^+ - ionok koncentrációjával.
 - Feszültséget adunk a két ezüst elektródra.
 - Az "indikátor"áramot, ami az elektródok között folyik, a titrálást ellenőrző mennyiséggé konvertáljuk.

$Q = I \cdot t$ (áramerősség idő szerinti integrálja)

ahol Q: a cellán átfolyó elektromos töltésmennyiség
 I: a cellán átfolyó áram erőssége
 t: idő