



Eötvös Loránd Tudományegyetem  
Természettudományi Kar  
Környezettudományi Centrum



# **OXIDÁCIÓS ELJÁRÁS KIDOLGOZÁSA TALAJVIZEK SZERVES MIKROSZENNYEZŐINEK ELTÁVOLÍTÁSÁRA**

**TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT**

Szerző:

**FARSANG EVELIN**

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar  
Vegyész MSc, II.

Témavezetők:

**PROF. DR. ZÁRAY GYULA**

Egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar  
Analitikai Kémiai Tanszék

**DOBOSY PÉTER**

Doktorandusz

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar  
Analitikai Kémiai Tanszék

2014

## Tartalomjegyzék

|        |                                                                                                    |    |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | Bevezetés.....                                                                                     | 1  |
| 2.     | Szakirodalmi áttekintés.....                                                                       | 2  |
| 2.1.   | Szennyező anyagok a környezetben .....                                                             | 2  |
| 2.2.   | A VOC vegyületek eltávolításának lehetőségei.....                                                  | 3  |
| 2.2.1. | Talajlevegőztetés .....                                                                            | 3  |
| 2.2.2. | A VOC vegyületek biológiai lebontása .....                                                         | 3  |
| 2.2.3. | Ultrahanggal végzett lebontás .....                                                                | 4  |
| 2.2.4. | Kémiai lebontás .....                                                                              | 4  |
| 2.3.   | A ferrát tulajdonságai.....                                                                        | 5  |
| 2.3.1. | A ferrát előállítása .....                                                                         | 6  |
| 2.3.2. | Ferrát-sók stabilitása.....                                                                        | 6  |
| 2.3.3. | A ferrát alkalmazása a víztisztításban .....                                                       | 6  |
| 2.4.   | A VOC vegyületek meghatározása vízmintákból.....                                                   | 7  |
| 2.4.1. | Minta-előkészítés.....                                                                             | 7  |
| 2.4.2. | A triklór-etilén meghatározása gázkromatográfiás módszerekkel .....                                | 8  |
| 3.     | Alkalmazott anyagok és módszerek .....                                                             | 10 |
| 3.1.   | Vegyszerek és oldatok .....                                                                        | 10 |
| 3.1.1. | Kalibráló oldatsorozat készítése .....                                                             | 10 |
| 3.2.   | Kalibráló oldatsorozat mérése .....                                                                | 11 |
| 3.2.1. | Headspace mérés .....                                                                              | 11 |
| 3.2.2. | A TCE extrakciója SPME módszerrel.....                                                             | 11 |
| 3.3.   | A ferrát koncentrációjának meghatározása.....                                                      | 12 |
| 3.4.   | Oldatok kezelése ferráttal .....                                                                   | 12 |
| 3.5.   | pH mérés.....                                                                                      | 12 |
| 3.6.   | Fajlagos elektromos vezetőképesség mérése.....                                                     | 12 |
| 3.7.   | TOC és TN meghatározása.....                                                                       | 13 |
| 4.     | Eredmények.....                                                                                    | 15 |
| 4.1.   | TCE tartalmú nagy tisztaságú ionmentes víz kalibrációja.....                                       | 15 |
| 4.1.1. | TCE kalibráció meghatározása HS/GC-MS módszerrel .....                                             | 15 |
| 4.1.2. | TCE kalibráció meghatározása SPME/GC-MS módszerrel.....                                            | 16 |
| 4.2.   | A ferrátkezelés kísérleti paramétereinek optimalása .....                                          | 18 |
| 4.3.   | Nagy tisztaságú ionmentes víz ferrátkezelése.....                                                  | 19 |
| 4.3.1. | Gőzfázis vizsgálata .....                                                                          | 19 |
| 4.3.2. | Folyadékfázis vizsgálata.....                                                                      | 20 |
| 4.4.   | Környezeti talajvízminta TOC, TN, pH és fajlagos elektromos vezetőképességének megállapítása.....  | 21 |
| 4.5.   | Talajvíz kezelése ferráttal .....                                                                  | 22 |
| 4.5.1. | Gőzfázis vizsgálata .....                                                                          | 23 |
| 4.5.2. | Folyadékfázis vizsgálata.....                                                                      | 25 |
| 4.6.   | TCE eltávolítási hatásfokának összehasonlítása HS és SPME módszerrel különböző víztípusokból ..... | 26 |
| 5.     | Összefoglalás.....                                                                                 | 28 |
| 6.     | Irodalomjegyzék .....                                                                              | 29 |
| 7.     | Mellékletek .....                                                                                  | 33 |
|        | Köszönetnyilvánítás .....                                                                          | 35 |

## **1. Bevezetés**

A vízszennyezés évtizedek óta nagy problémát jelent a környezetnek, és egyre nagyobb fejtörést az emberiségnek, főleg az érintett szakembereknek. Nemcsak lokális, rövid idejű gondot okoz, hiszen a víz körforgása globális mértékű és a különböző környezeti elemekben való szennyezőanyag-felhalmozódás miatt a hatások hosszú ideig jelentkezhetnek. A szennyezés elleni védekezések első lépése a megelőzés. Ennek érdekében számos törvény, országok közötti megállapodás és európai szintű rendelkezés született a vízszennyezés elkerülésére. Ha a probléma már megvan, akkor merül fel a szennyezés megszüntetésének kérdése. Ennek keretében életbe lépnek a kármentesítést és a terület remediálását célzó intézkedések. A különböző típusú szennyezőanyagok eltávolítására kidolgozott módszerek közös jellemzője, hogy hatékonyan, káros melléktermékek keletkezése nélkül igyekeznek a víz egészséges állapotát helyreállítani.

Tudományos diákköri munkám kísérleti részét az Imsys Mérnöki Szolgáltató Kft. és az ELTE KKKK talajvíz remediációjával foglalkozó közös kooperációs projektjének keretein belül végeztem. Munkám során VOC vegyületek környezeti talajvízből történő eltávolítására dolgoztam ki oxidációs eljárást. A kísérleti körülmények optimalásához triklór-etilén (TCE) modellvegyületet használtam.

Elsődleges célom volt egy olyan oxidációs eljárás – ferrát technológia – kidolgozása, mely hatékonyan képes a TCE eltávolítására különböző mátrixú víztípusokból. Tanulmányoztam a minták kiindulási TCE koncentrációjának, a pH-nak és az alkalmazott ferrát mennyiségének hatását a TCE eltávolítására, továbbá a keletkező melléktermékek megjelenésére. Munkám során a gőzfázis vizsgálatát headspace technikát alkalmazó gázkromatográf-tömegspektrométer (HS/GC-MS) rendszerrel, míg a folyadékfázis analízisét szilárdfázisú mikroextrakciós (SPME) minta-előkészítést követő GC-MS analitikai módszerrel végeztem.

## 2. Szakirodalmi áttekintés

### 2.1. Szennyező anyagok a környezetben

A természetben leggyakrabban előforduló illékony szennyező anyagok a C1-C4 szénláncú halogéntartalmú vegyületek (például a triklór-etilén, a kloroform, a 1,2-diklór-etán és az 1,2-diklór-propán), illetve a BTEX vegyületek (benzol, toluol, etil-benzol, xilol) melyek felszín alatti vizekre vonatkozó határértékeit az *1. sz. melléklet* tartalmazza. Nagy mobilitásuknak köszönhetően könnyen bejutnak a talaj alsó rétegeibe és a talajvízbe. (NIKOLAOU, A.D. et al., 2002) A talajvíz olyan felszín alatti víz, ami a legfelső vízzáró réteg fölött helyezkedik el, és kitölti a talajszemcsék közötti réseket. Sokkal sérülékenyebb, mint a rétegvíz, amit felülről is véd egy vízzáró réteg a szennyezésektől. Talajvíz akkor keletkezik, amikor csapadék vagy egyéb felszíni víz a talajba szivárog. Ennek következményeként nemcsak a vizek szennyezőanyagai, hanem a talaj- és levegőszennyezés is hozzájárul a talajvíz minőségi romlásához.

Az USEPA definíciója szerint a VOC-k olyan vegyületek, amelyek hozzájárulnak a fotokémiai ózon kialakulásához, míg az EU Oldószer Direktíva szerint a VOC-k olyan szerves anyagok, melyek gőznyomása 20 °C-on meghaladja a 10 Pa-t. Közös jellemzőjük az alacsony (<100°C) forráspont és az ezt kísérő magas gőznyomás. Különböző forrásokból kerülhetnek a környezeti elemekbe: fűtőanyagok égéséből, oldószerek, festékek, ragasztók, dezodorok, hűtőfolyadékok és ipari oldószerek gyártása, valamint felhasználása során. Némelyiket (kloroform, 1,2-diklór-etán, 1,2-diklór-propán) a mezőgazdaságban gyom- és gombaölőnek használják (NIKOLAOU, A.D et al., 2002).

A legtöbb illékony halogénezett vegyület kis koncentrációban is karcinogén vagy mutagén hatással van az emberi szervezetre, ahol akut vér- és májmérgezést, és a központi idegrendszer károsodását okozzák (FLANAGAN, R.J. et al., 1990). A bőrre kerülve égési sérülést és daganatos elváltozásokat okoznak (BAUDOIN, C. et al., 2002).

## **2.2. A VOC vegyületek eltávolításának lehetőségei**

A környezeti elemekbe jutott VOC vegyületek káros hatásainak elkerülése érdekében szükséges a szennyezett talajt és talajvizet kezelni. A szennyezőanyagok eltávolításának négy lehetséges módja van:

1. Talajlevegőztetés aktív szenes adszorpcióval kapcsolva
2. Biológiai lebontás
3. Lebontás ultrahanggal
4. Kémiai módszerek (redukció, oxidáció, fotokatalitikus lebontás)

### **2.2.1. Talajlevegőztetés**

Talajlevegőztetés során a talajban levő illékony komponenseket a talajba befűjt levegővel hajtják ki. A levegőt kutakon vagy leszűrt csöveken keresztül juttatják le. A kijövő szennyezett levegő másik kúton jön a felszínre. A levegőt szívó-nyomó ventillátorok hajtják (HORVÁTH E., 2011). A talajvízből például a TCE szennyezés 80%-a eltávolítható ezzel a módszerrel. A szennyezett levegőt nem szabad a légkörbe engedni, a leggyakrabban alkalmazott módszer a szennyezőanyagok megkötésére a granulált aktív szénen (GAC) való adszorpció. (RUSSEL, H. et al., 1992)

### **2.2.2. A VOC vegyületek biológiai lebontása**

A környezeti elemekbe jutott halogénezett VOC vegyületek eltávolítása történhet bioszopcióval vagy biodegradációval. A biodegradáció lassú folyamat, de ami baktériumtörzsek in situ vagy ex situ módszerrel talajba juttatásával jelentősen gyorsítható (CHEN, W-H et al., 2013). A módszer előnye, hogy így a halogénezett VOC-k veszélyes köztitermék keletkezése nélkül bomthatók le szén-dioxiddá, vízzé és szervesetlen kloridokká. A lebontásnak kétféle módja lehet: anaerob és aerob út.

Anaerob lebontás során reduktív dehalogénezés történik obligát anaerob mutanogén baktériumok által. A baktériumok számára fontos tényező a megfelelő szubsztrátok (zsírsavak vagy toluol) jelenléte.

Aerob folyamatban a lebontás aromás úton, baktériumok által termelt monooxygenáz enzimek segítségével megy végbe. A folyamat gyors, mivel az enzimek biokatalizátorokként vesznek részt, amik a reakció sebességét növelik. Ebben az esetben a baktériumoknak a szénforrás mellett aromás vegyületekre is szükségük van. (RUSSEL, H. et al., 1992)

### *2.2.3. Ultrahanggal végzett lebontás*

Vizes közeg ultrahanggal történő besugárzásakor a folyadékban szabad gyökök keletkeznek a gázbuborékok hirtelen összeomlásának következtében. A reakció lejátszódhat a gázbuborék belsejében, a gázbuborék és a folyadékfázis határán és a folyadékfázisban (HEINGLEIN, A., 1987; RIESZ, P. – KONDO, T., 1992; MISIK, V. et al., 1995). A híg oldatban a reakció vagy közvetett úton a hidroxil-gyökökön keresztül, vagy a hidroxilgyök vízzel való reakciója során keletkező naszcensz hidrogén hatására megy végbe. A gázbuborékok belsejében és a határfelületen közvetlen pirolízis zajlik le. (MARK, G. et al., 1998). A gyökös folyamat lánczáró lépéseként két hidroxilgyökből  $H_2O_2$  keletkezik. Az egyes komponensek lebomlási folyamata függ az illékonyságuktól és a hidrofób jellegüktől (HEINGLEIN, A., 1987). Tauber és munkatársai vizsgálták a degradáció pH-függését, és azt tapasztalták, hogy nagy pH értéknél a hidroxil-gyökös lebontás, míg alacsony pH-tartományban a pirolitikus degradáció dominál (TAUBER, A. et al., 1999).

Például milimól koncentrációjú TCE-oldat 520 kHz frekvencián végzett ultrahangos besugárzásakor megállapították, hogy a degradáció nem a tömbfázisban játszódik le, hanem a buborékok belsejében pirolízis útján. Az illékony szerves intermedierek ugyanis olyan anyagok, melyek hőbontás során keletkeznek. (DRIJVERS, D. et al., 1996)

### *2.2.4. Kémiai lebontás*

A környezeti elemekben előforduló VOC vegyületek lebontása történhet kémiai redukciós és oxidációs módszerekkel is.

#### *a) Redukció*

A nulla vegyérték állapotú vas (Zero Valent Iron – ZVI) egyre nagyobb szerepet játszik a szerves komponensek redukzív lebontásának tanulmányozásában. Megfelelő körülmények mellett a mechanizmus gyorsabb, mint a biodegradáció, de a hagyományos mikroméretű ZVI esetében még így is napokat vesz igénybe. Ennek oka, hogy a degradáció a részecskék felületén zajlik, és a mikroméretű ZVI felülete limitált. Másik hátránya, hogy a levegő oxigéntartalma könnyen passziválja a felületet, ami a reaktivitás csökkenését okozza. A kis felület problémája ellen használják a nanoméretű ZVI részecskéket vagy a ZVI palládiummal vagy nikkellel alkotott ötvözetét. Így a reaktivitás és a stabilitás is növelhető. (CHOI, K. – LEE, W., 2012)

## b) Oxidáció

Az oxidáció történhet ózonnal, hidrogén-peroxiddal, fotokatalitikus úton és ferráttal. Az oxidációs folyamatok legtöbbször a szerves anyag hidroxil-gyökkel való reakcióján keresztül játszódnak le. A módszerek közti különbség a hidroxil-gyök előállításában van.

Ózon hatására a vízben keletkeznek a hidroxil-gyökök. Ezek száma viszonylag alacsony, ezért az ózonos kezelés során hidrogén-peroxidot adnak a rendszerhez vagy egyidejűleg fotolízist alkalmaznak. A minta pH-jának is szerepe van a módszer hatékonyságára: a folyamat magasabb pH tartományban eredményesebb. A hidrogén-peroxidos kezelést alkalmazzák UV-besugárással való kombinálással is. (GLAZE, W. H. et al., 1987)

A VOC-k fotokatalitikus lebomlása a Napból jövő UV-sugárzás hatására keletkező gyökök segítségével is végbemegy, azonban ez a folyamat nagyon lassú. UV-sugárzás hatására hidroxilgyökök keletkeznek, amelyek képesek a VOC-k oxidálására. Ez a folyamat gyorsítható  $\text{TiO}_2$  katalizátor alkalmazásával. (LIANG, W. et al., 2012)

A Fenton-reakcióban az oxidálószer szintén a reaktív hidroxil-gyök, amit hidrogén-peroxid és  $\text{Fe(II)}$  reakciójával állítanak elő. (PIGNATELLO, J.J. et al., 2006)



A ferráttal történő oxidációt például TCE esetében DELUCA és munkatársai tanulmányozták (1983). Triklór-etilénnel szennyezett desztillált vízben vizsgálták a kálium-ferrát oxidáló képességét. Vizsgálataik alapján megállapították, hogy 30 mg/l kálium-ferrát a 100 ppb TCE koncentrációjú modelloldatot 23 °C hőmérsékleten, pH=8 értéken 50 perc alatt lebontotta. Komplex mátrixszal rendelkező környezeti vizek esetében feltételeztetően nagyobb mennyiségű ferrát szükséges, mivel ilyenkor a ferrát az oxidatív hatását nemcsak a TCE-re fejti ki. (DELUCA et al., 1983)

### ***2.3. A ferrát tulajdonságai***

A vas a természetben leggyakrabban +2 és +3 oxidációs állapotú formáiban található meg, de előállíthatók magasabb oxidációs fokú vas vegyületek (+4, +5 és +6) is. A +3-nál nagyobb oxidációs fokú vas vegyületeket ferrátoknak nevezzük, azonban ferrát alatt általában a +6-os állapotú vasat értjük. Ennek oka, hogy stabilabb és ezért gyakoribb is, mint a +4-es és a +5-ös állapot. A ferrát stabilitását vizes oldatban a pH jelentősen befolyásolja. A vízben oldott ferrát vöröses ibolya színű. (GANDHI, R., 2013)

### 2.3.1. A ferrát előállítása

A ferrát háromféleképpen állítható elő: száraz, nedves és elektrokémiai eljárással (JIANG, J.Q. - LLOYD, B., 2002). A száraz eljárás egy magas hőmérsékleten lejátszódó oxidációs folyamat, melynek során vas(III)-sót és egy oxidálószer melegítenek fel magas hőmérsékletre. Például vas(III)-oxid és nátrium-peroxid reakciója oxigén jelenlétében 370°C-on nátrium-ferrátot eredményez. A magas hőmérséklet miatt a szintézis során biztonsági intézkedések szükségesek.

Nedves eljárás során vas(II)- vagy vas(III)-só oxidálása történik erősen lúgos körülmények között. Az oxidálószer leggyakrabban nátrium-hipoklorit, a lúgos körülményeket nátrium-hidroxiddal biztosítják. White és Franklin 1998-ban állított elő ferrátot vas(III)-hidroxid, nátrium-hidroxid és klór reakciójával. A nedves eljárás hátránya a kis elérhető kitermelés, valamint a további tisztítás szükségessége. (WHITE, D.A., FRANKLIN, G.S., 1998)

A ferrát elektrokémiai szintézise során erősen lúgos NaOH/KOH elektrolitba merülő vas anódot alkalmaznak. Elektrokémiai úton tisztább ferrát keletkezik, mint nedves vagy száraz oxidációs eljárás során. (BOUZEK, K.- BERGMANN, H., 1999)

### 2.3.2. Ferrát-sók stabilitása

A vízben oldott ferrát az oldott oxigéntartalommal reagálva vas(III)-hidroxiddá alakul. Ez okozza a ferrát oldatok instabilitását. A lebomlás mértékét befolyásolja a ferrát koncentráció, a jelenlevő ionok, a pH és az oldat hőmérséklete. Ezeknek a tényezőknek a ferrát stabilitására való hatásának megértése fontos a víztisztításban való hatékony felhasználás érdekében. A ferrát lúgos pH-n stabil, ezért az előállítása során lúgos körülményeket kell biztosítani. Savas pH-n gyorsan bomlik, de a redoxpotenciálja ekkor a legnagyobb, ezért használatakor a ferráttal kezelt mintákat visszasavanyítják. (SHARMA, V.K., 2002). A ferrát szobahőmérsékleten instabil és 3-4 óra alatt elbomlik. Hűtőben tárolva az eltarthatósága 8 órával megnövelhető. Mélyhűtőben (kb. -20 °C-on) a legstabilabb, így néhány napig felhasználható marad. (KANDER D., 2013)

### 2.3.3. A ferrát alkalmazása a víztisztításban

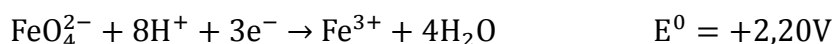
A +6-os oxidációs számú ferrát igen erős oxidálószer. Alkalmas a szerves szennyeződések, ásványi anyagok (szénhidrogének, nehézfémek, radioaktív izotópok) és ipari szennyeződések eltávolítására. Az 1. táblázat a leggyakrabban használt oxidálószernek enyhén savas

körülmények között mért redoxpotenciál értékeit tartalmazza. (JAING, J.Q.-LLOYD, B., 2002).

1. táblázat. Oxidálószeres redoxpotenciál értékei enyhén savas közegben

| Oxidálószer      | Reakció                                                                                                   | E <sup>0</sup> [V] |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Klór             | Cl <sub>2(g)</sub> + 2e <sup>-</sup> ↔ 2Cl <sup>-</sup>                                                   | 1,358              |
|                  | ClO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ↔ Cl <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>                | 0,841              |
| Hipoklorit       | HClO + H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Cl <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O                              | 1,482              |
| Klór-dioxid      | ClO <sub>2(aq)</sub> + e <sup>-</sup> ↔ ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                                     | 0,954              |
| Perklorát        | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> ↔ Cl <sup>-</sup> + 4H <sub>2</sub> O   | 1,389              |
| Ózon             | O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O                   | 2,076              |
| Hidrogén-peroxid | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ 2H <sub>2</sub> O                     | 1,776              |
| Oldott oxigén    | O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ↔ 2H <sub>2</sub> O                                    | 1,229              |
| Permanganát      | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O  | 1,679              |
|                  | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> ↔ Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O  | 1,507              |
| Ferrát(VI)       | FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ Fe <sup>3+</sup> + 4H <sub>2</sub> O | 2,200              |

A ferrát redoxpotenciálja nagyobb a többi oxidálószeréhez képest (savas körülmények között 2,2V, lúgos tartományban 0,72V) (HAGG, W.R. – HOIGNE, J., 1983; ALSHEYAB, M. et al., 2009).



Mindezen tulajdonságai miatt a környezetvédelmi alkalmazásokban egyre jelentősebb szerephez jut. A szennyezőanyagok oxidálása közben a ferrát redukálódik és a keletkező Fe(OH)<sub>3</sub> és FeO(OH) koaguláló vagy flokkuláló szerként részt vesz a víztisztítási folyamatban, valamint nagy fajlagos felületük miatt alkalmasak különböző szennyező anyagok adszorpciójára (GANDHI, R., 2013). A vas(III)vegyületek nem károsak vagy toxikusak sem a környezetre, sem az emberi szervezetre. Ezen tulajdonságai mellett a ferrát jelentős fertőtlenítő hatással is rendelkezik (JIANG, J.Q. et al., 2006; KAZAMA, F., 1995).

## 2.4. A VOC vegyületek meghatározása vízmintákból

### 2.4.1. Minta-előkészítés

A rutin analitikai módszerek nem mindig alkalmasak a meghatározandó szennyezőket ppb koncentrációban tartalmazó minták analízisére, ezért a minta-előkészítés fontos szerepet játszik a nyomszennyezők meghatározásánál. A hibalehetőségek csökkentése érdekében minél egyszerűbb és gyorsabb módszerek kidolgozására van szükség. (CHARY, N.-FERNANDEZ-ALBA, A.R., 2012)

A szerves mikroszennyezők vizsgálatához az alábbi minta-előkészítési technikák alkalmazhatók:

- folyadék-folyadék extrakció (LLE)
- gőzfázis vizsgálat: headspace (HS)
- szilárd fázisú mikroextrakció (SPME)

#### a) Folyadék-folyadék extrakció

Az LLE módszer alkalmazása az utóbbi időkben háttérbe szorult a nagy oldószerigénye miatt. A leggyakrabban használt oldószerek a pentán, n-oktanol vagy MTBE (metil-tercier-butil-éter). YAZDI és munkatársai az oldószer mennyiségének csökkentése érdekében oldószerral átitatott polipropilén szállal (hollow-fiber-HF) végzett folyadék fázisú mikroextrakciót (LPME) használtak. Az oldószer mennyisége a szál belsejében és a pórusokban jóval kevesebb, mint a hagyományos LLE módszernél. További előnye, hogy a GC-vel közvetlenül kompatibilis. (YAZDI, A.S. et al., 2008) Használatos módszer még a mikrocsepp HS-LPME módszer, amikor a gőztérbe merülő folyadékcseppben történik az extrakció. (VIDAL, L. et al., 2005)

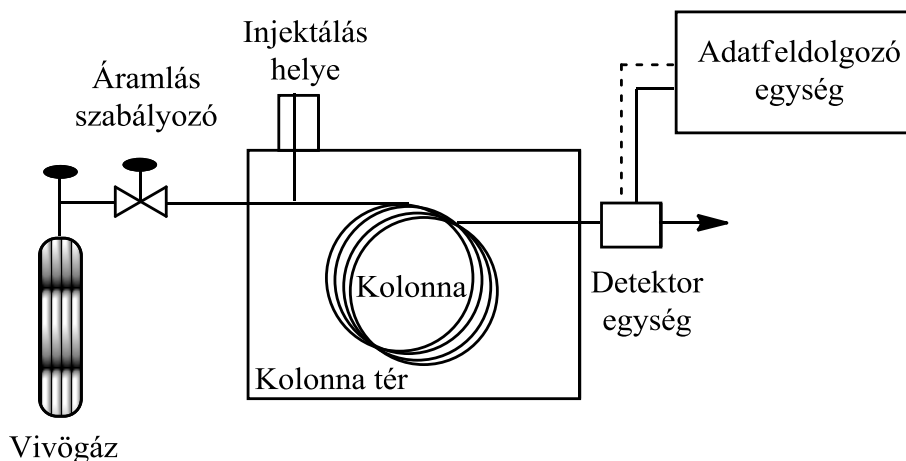
#### b) HS és SPME módszer

A GC analízishez leggyakrabban használt minta-előkészítési eljárás a szerves mikroszennyezők vízből történő meghatározásakor a HS és az SPME. A HS technika illékony szerves vegyületek meghatározását teszi lehetővé, amelynél a folyadékfázis feletti gőztérből történik a mintavétel, miután adott hőmérsékleten beállt a folyadék és gőztér közötti egyensúlyi állapot. Egy másik lehetőség az SPME szállal végzett extrakció. Az SPME módszer alkalmazásánál a gőztérbe vagy a folyadékfázisba merülő polidimetil-sziloxán szálon történik az szerves mikroszennyezők megkötése. A szálról a gázkromatográfiás mérés során a komponensek termikus deszorpcióval eltávolíthatók és mérhetők. (POLI, D. et al., 2005)

#### *2.4.2. A triklór-etilén meghatározása gázkromatográfiás módszerekkel*

A gázkromatográfia egy gyakran használt méréstechnika a különböző komponensek azonosítására és a környezetben keletkező bomlástermékek meghatározására. A gázkromatográfia olyan elválasztási módszer, mely során a vivőgázzal (inert gáz, pl. hélium) a kolonnára juttatjuk a mintát, ahol a különböző komponensek nem együtt haladnak végig, hanem eltérő fizikai-kémiai tulajdonságuknak köszönhetően megoszlanak az álló- és

mozgófázis között. A különböző mértékű retenciót szenvedő molekulák a rájuk jellemző időpontokban (retenciós idő) jutnak el a detektorba. A keletkező kromatogram a retenciós időkhöz tartozó intenzitásértékeket ábrázolja, amikből mennyiségi információt nyerhetünk. A gázkromatográfiás rendszer általános felépítését az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra. A gázkromatográfiás rendszer felépítése

A GC-vel történő analízis szempontjából fontos a megfelelő detektor kiválasztása. A triklór-etilén vizes oldatokból történő meghatározására leggyakrabban lángionizációs detektort (FID), elektron-befogásos detektort (ECD) vagy tömeg-szelektív detektort (MS) használnak. Mivel a kísérleti munkám szempontjából a TCE modellvegyület kimutatása volt fontos, az erre a vegyületre kidolgozott különböző technikákkal foglalkozó kutatócsoportok eredményeit foglaltam össze a 2. táblázatban.

2. táblázat. Triklór-etilén tartalom meghatározására kidolgozott analitikai módszerek vízmintákból

| Szerző(k)               | Méréstechnika | Kimutatási (LOD) vagy meghatározási (LOQ) határ |
|-------------------------|---------------|-------------------------------------------------|
| Munch-Hautman (1995)    | LLE/GC-ECD    | 0,002 ppb (LOD)                                 |
| Munch (1995)            | GC-MS         | 0,02 ppb (LOD)                                  |
| Xu et al. (1996)        | SPME/GC-FID   | 5 ppb (LOD)                                     |
| Brown et al. (2003)     | LLE/GC-MS     | 5 ppb (LOQ)                                     |
| Pecoraino et al. (2008) | HS-SPME/GC-MS | 0,0009-0,05 ppb (LOD)<br>0,001-0,1 ppb (LOQ)    |

### 3. Alkalmazott anyagok és módszerek

Munkám során triklór-etilén modellvegyület lebontását vizsgáltam vizes közegben ferráttal történő oxidációval. Méréseim során TCE-vel adalékolt nagy tisztaságú ionmentes vizet és klórozott szénhidrogénekkel szennyezett környezeti talajvíz mintákat vizsgáltam. Elsődleges célom volt, hogy a ferrát-technológia segítségével minél nagyobb mértékű TCE eltávolítási hatásfokot érjek el a különböző mátrixú vízminták esetében, valamint annak megállapítása, hogy a közeg fizikai-kémiai tulajdonságai (szervesanyag-tartalom, fajlagos elektromos vezetőképesség és egyéb zavaró tényezők) hogyan befolyásolják a TCE eltávolítás mértékét azonos ferrátkoncentrációk alkalmazása mellett. A TCE-koncentráció változását a gőzfázisban HS/GC-MS a folyadékfázisban pedig SPME/GC-MS mérés technikával követtem nyomon.

#### 3.1. Vegyszerek és oldatok

A TCE kalibrációs sorozat és a modell oldatok készítéséhez Purite Still Plus típusú készülékkel előállított nagy tisztaságú vizet és triklór-etilént (Sigma-Aldrich) használtam. A ferrát készítéséhez 48-50 m/m% nátrium-hidroxid-oldatot (Sigma-Aldrich), kalciumhipokloritot (Sigma-Aldrich) és 40 m/m% vas(III)-klorid-oldatot (Sigma-Aldrich) használtam. A ferrát koncentrációjának meghatározásához dinátrium-hidrogén-foszfátból és nátriumborátból (Sigma-Aldrich) készült pufferoldatot alkalmaztam. A ferráttal kezelt minták pH-beállítását 0,5 M kénsavoldattal végeztem.

##### 3.1.1. Kalibráló oldatsorozat készítése

A kalibrációs oldatokat a TCE illékonyága miatt mindig frissen készítettem a mérés napján, amelyhez szintén frissen előállított nagy tisztaságú vizet használtam, hogy a levegőből származó szennyezések ne zavarják a mérést. Első lépésként a TCE-ből 100 ppm koncentrációjú törzsoldatot készítettem, majd ezt hígítottam 1000 és 100 ppb-re. Az oldatokat 100, illetve 200 ml-es mérőlombikban készítettem. A bemérésekhez 1-1000 µl és 1000-5000 µl folyadék bemérésére alkalmas automata pipettákat használtam. A 100 ppb törzsoldatból 10, 30, 50, 80, 100 ppb, az 1000 ppb törzsoldatból 100, 300, 500, 800, 1000 ppb kalibráló sorozatot készítettem. 20 ml-es fiolák mindegyikébe 10-10 ml oldatot mértem be, így a folyadék:gőztér arány 1:1 volt. A fiolákat szeptummal ellátott kupakkal zártam le, hogy a gőz-folyadék egyensúly beálljon.

A kalibrációt elvégeztem a GC-hez tartozó automata headspace mintavevővel, illetve a folyadékfázisból végzett szilárd fázisú mikroextrakcióval is.

### **3.2. Kalibráló oldatsorozat mérése**

#### **3.2.1. Headspace mérés**

A mérésekhez Bruker gyártmányú SCION 436-GC készüléket használtam tömegspektrometriás detektorral. A készülékben található oszlop típusa: BR-5 30 m × 0,25 mm × 1 µm. A készülékhez tartozik egy Bruker SHS-40 típusú automata headspace mintavevő, ami alkalmas a minták termosztálására is. A gőztérből való mintavétel esetén a headspace mintaadagolóval dolgoztam. Az optimált mérési körülményeket a 3. táblázat tartalmazza.

#### **3. táblázat. Mérési körülmények HS technika alkalmazásakor**

|                                         |                                        |
|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| Termosztálási hőmérséklet és időtartam: | 40 °C, 1 perc                          |
| Injektált térfogat:                     | 1000 µl                                |
| Split-arány:                            | 10:1                                   |
| Injektor hőmérséklet:                   | 200 °C                                 |
| Detektor hőmérséklet:                   | 250 °C                                 |
| Hőmérsékletprogram:                     | 60 °C (6 perc)<br>10 °C/perc 100 °C-ig |

#### **3.2.2. A TCE extrakciója SPME módszerrel**

Az extrakcióhoz 100 µm átmérőjű, polidimetil-sziloxán tartalmú szilika szálát (SUPELCO) használtam. A mérési nap elején 15 perces kondicionálást végeztem, amikor az injektortér 250 °C, a kolonna 50 °C-os volt. A szálát a szeptumon keresztül 5 percig merítettem a folyadékfázisba, mely után a szál közvetlenül injektálható a GC kézi mintaadagolójába. A mérések között a szálát 10 percig kondicionáltam ugyanazokkal a hőmérséklet értékekkel. A folyadékfázishoz használt mérési módszert a SUPELCO által ehhez a szálhoz javasolt paraméterekkel állítottam be, amiket a 4. táblázat tartalmaz.

#### 4. táblázat. Mérési paraméterek az SPME alkalmazásánál

|                       |                                           |
|-----------------------|-------------------------------------------|
| Split-arány:          | Splitless                                 |
| Injektor hőmérséklet: | 200 °C                                    |
| Detektor hőmérséklet: | 250 °C                                    |
| Hőmérsékletprogram:   | 40 °C (0,75 perc)<br>20 °C/perc 160 °C-ig |

### ***3.3. A ferrát koncentrációjának meghatározása***

A ferrátot minden nap frissen készítettem nedves oxidációs eljárással. Elkészülése után mélyhűtőben hűtöttem 5-10 percre, majd a felhasználásig hűtőszekrényben tároltam.

A ferrát koncentrációját spektrometriás módszerrel mértem HACH DR/2000 típusú egyutas spektrofotométerrel. 50 ml foszfát-tartalmú pufferbe 0,12-0,18 g közötti, ismert tömegű ferrátot cseppentettem mikropipettával. A készülék a tiszta foszfát-puffer-oldathoz képest méri a ferrát-foszfát-oldat abszorbanciáját 510 nm hullámhosszon. A bemért ferrát tömege és a mért abszorbancia ismeretében számítógépes program segítségével számítható a ferrát koncentrációja.

### ***3.4. Oldatok kezelése ferráttal***

Munkám során 10 ml térfogatú, 100 és 1000 ppb TCE koncentrációjú nagytisztaságú desztillált vízzel és talajvízzel készített oldatokat kezeltem 10, 20, 30 és 50 ppm ferrátmennyiséggel. A ferrátot Hamilton fecskendővel szeptumon át juttattam az oldatba. A semlegesítést 0,5 M kénsav-oldattal végeztem, amit szintén a szeptumon át csepegtettem a mintába. A ferrát és a sav hozzáadása után 30 percre mágneses kevertetést alkalmaztam.

### ***3.5. pH mérés***

A pH-t Radelkis OP-211/1 típusú pH-mérő készülékkel mértem. A készüléket használat előtt egy 7-es és egy 9,22-es pH-jú oldattal kalibráltam. Mérések között az üvegelektrodót desztillált vízzel mostam és papírtörülkövel szárazra töröltem.

### ***3.6. Fajlagos elektromos vezetőképesség mérése***

Az oldatok fajlagos elektromos vezetőképessége a bennük található töltéssel rendelkező részecskék (kationok és anionok) együttes mennyiségétől, vagyis az oldat iontartalmától függ. Munkám során az oldatok vezetőképességének méréséhez Radelkis OK-102/1 típusú

konduktométert használtam, amely működési elve az oldat ellenállásának mérésén alapul. A mérések között a készülékhez tartozó harangelektrodát desztillált vízzel le kell öblíteni és szárazra törölni. Méréskor ügyelni kell arra, hogy a mérendő folyadék ellepje a platinalemezeket. A méréshatár beállítását és a kalibráció ellenőrzését követően a skáláról leolvasható a vezetőképesség, amit korrigálni kell a műszerállandóval ( $f=0,789$ ) és egy adott hőmérséklethez tartozó faktorral, amit a megfelelő táblázatból kell kikeresni.

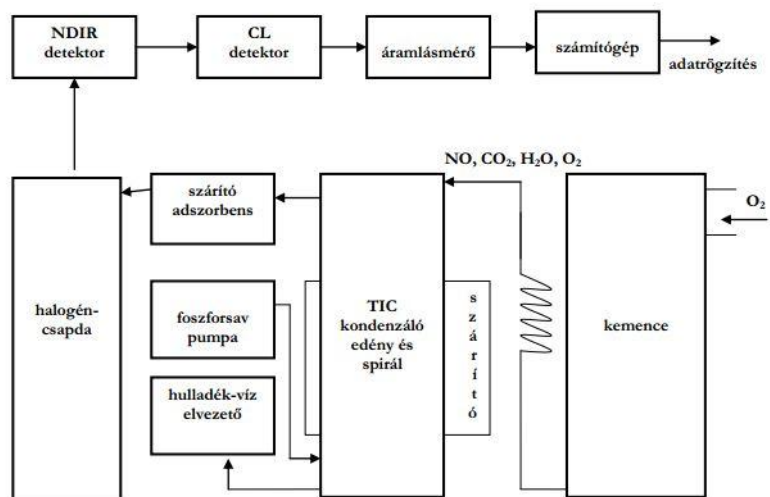
### ***3.7. TOC és TN meghatározása***

A környezeti vizek TOC (Total Organic Carbon – összes szerves széntartalom) és TN (Total Nitrogén – összes nitrogéntartalom) tartalmát MULTI N/C 2100S típusú, Analytik Jena gyártmányú készülékkel mértem (2. ábra). A készülék alkalmas TIC (Total Inorganic Carbon – összes szervetlen széntartalom) és TC (Total Carbon – összes széntartalom) meghatározására is.

Az összes szervetlen széntartalom meghatározásához a mintát egy szeptummal ellátott mintaadagoló egységbe injektáltam be, ahol a kemencét megkerülve 10 %-os foszforsav-oldattal reagál. A másik, szeptummentes mintaadagoló nyíláson keresztül a minta a kemencébe kerül. Itt 800 °C hőmérsékleten, 5.5-ös tisztaságú oxigéngáz jelenlétében szén-dioxiddá és nitrogén-oxidokká ég el. A szén-dioxid mennyiségét a készülék infravörös abszorpció segítségével, a nitrogén-oxidok mennyiségét kemilumineszcens detektorral határozza meg. Az összes szerves széntartalmat az összes szén- és az összes szervetlen széntartalom különbségéből számíthatjuk ki:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$$

A mérést zavaró vízgőz döntő hányada egy speciális, 4 °C hőmérsékletű Peltier-hűtővel ellátott csőben kondenzálódik, míg a további megmaradt vízgőz egy adszorbensen kötődik meg. A halogenideket egy réz- és bronzforgáccsal töltött csapda távolítja el a gázból.



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

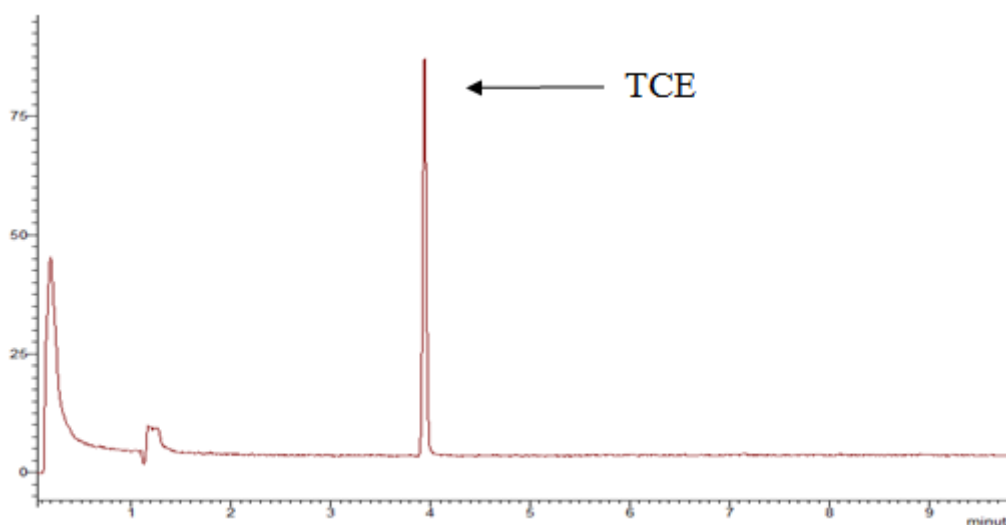
## 4. Eredmények

### 4.1. TCE tartalmú nagy tisztaságú ionmentes víz kalibrációja

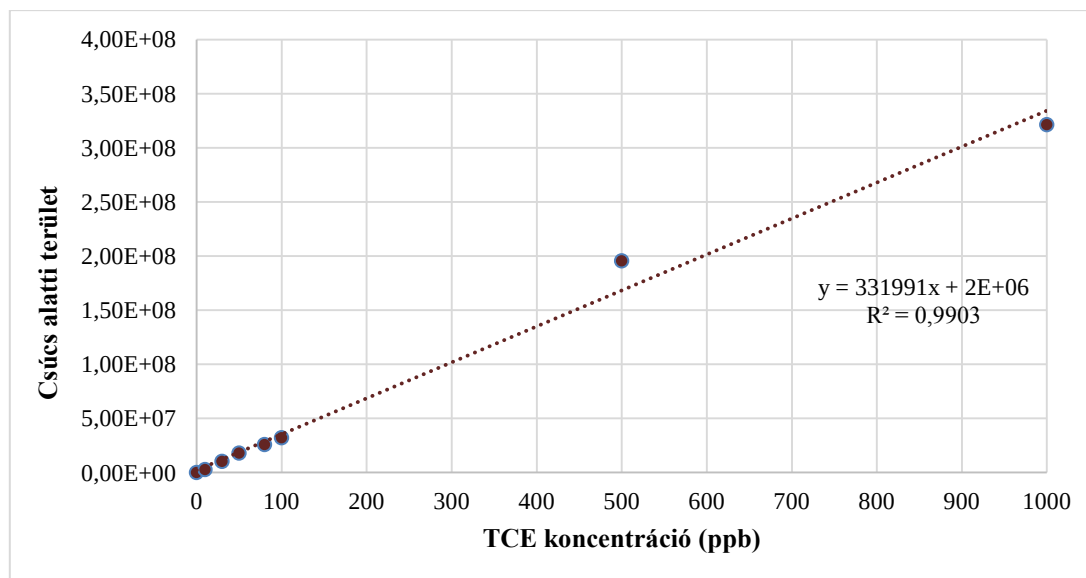
A TCE tartalmú nagy tisztaságú ionmentes vízből készített oldatok kalibrációját a 3.2. fejezetben leírt módon vettem fel. A TCE koncentrációját mértem a folyadékfázisból és a gőztérből egyaránt. A kalibrációs egyenesek minden esetben a bemért triklór-etilén koncentrációjának függvényében ábrázolják a mért csúcs alatti területeket.

#### 4.1.1. TCE kalibráció meghatározása HS/GC-MS módszerrel

A kalibrációhoz nagy tisztaságú ionmentes vízből készítettem 10-1000 ppb TCE tartalmú oldatokat. A gőzfázis vizsgálatát a 3.2.1. fejezetben leírtak szerint végeztem. A 3. ábrán egy 500 ppb TCE tartalmú modell oldat kromatogramja látható, ahol a TCE csúcsa 3,948 percnél jelent meg. A különböző TCE koncentrációk esetében mért csúcs alatti területekből készített kalibrációs egyenest a 4. ábra szemlélteti.



3. ábra. 500 ppb TCE tartalmú nagy tisztaságú víz kromatogramja HS mintavételezés esetén

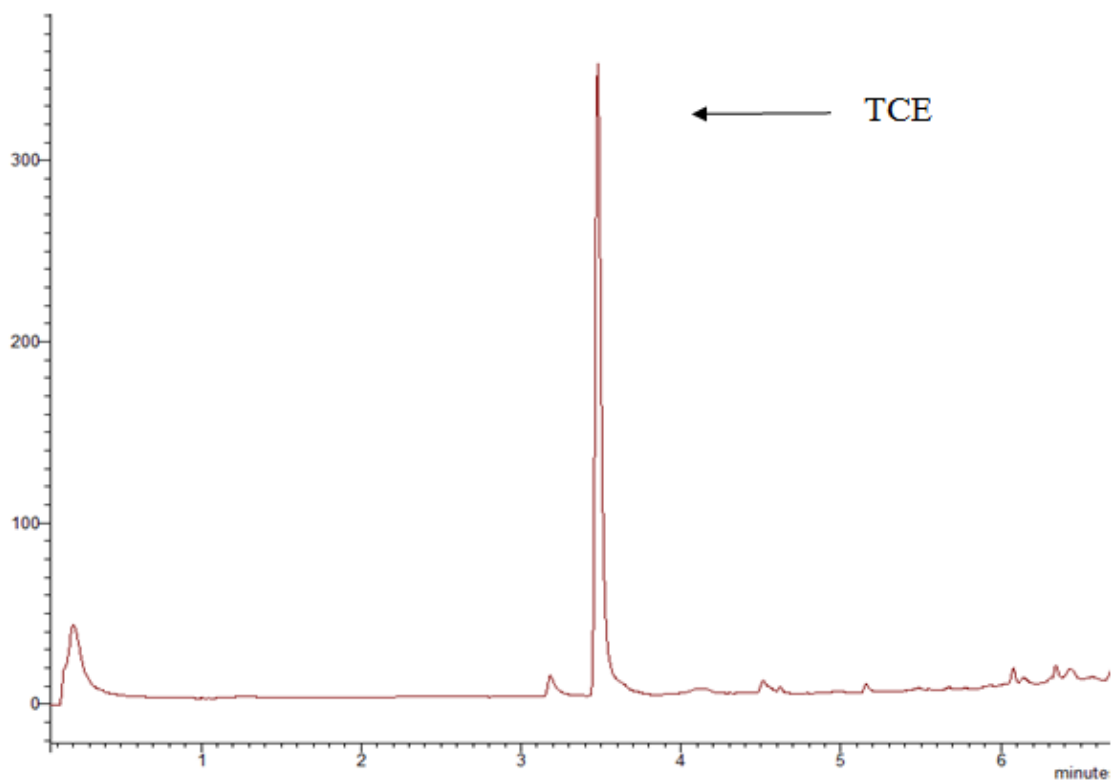


4. ábra. A triklór-etilén kalibrációs görbéje HS mintavételezés esetén

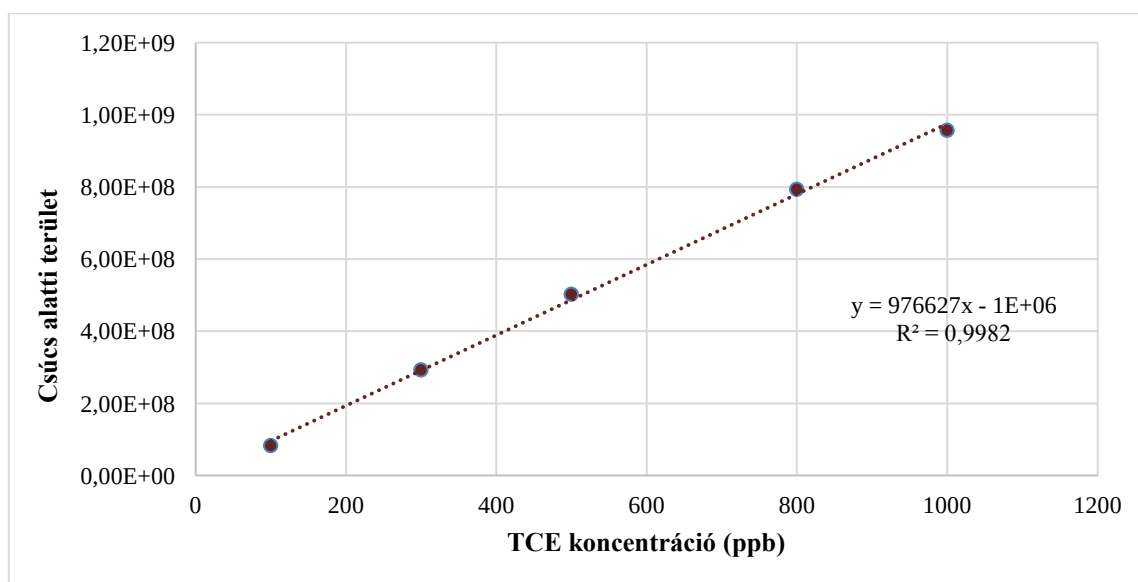
A 4. ábra jól szemlélteti, hogy a HS/GC-MS módszerrel felvett kalibrációs egyenes 10-1000 ppb TCE tartalmú nagytisztaságú ionmentes víz esetében lineáris ( $R^2 > 0,9$ ).

#### 4.1.2. TCE kalibráció meghatározása SPME/GC-MS módszerrel

A nagytisztaságú ionmentes vízből készült TCE oldat kalibrációját SPME/GC-MS módszerrel 100-1000 ppb koncentráció tartományban végeztem el, mivel 10-100 ppb tartományban a kalibrációs görbe nem volt lineáris. A folyadékfázis analízisét a 3.2.2. fejezetben leírt módszer szerint végeztem. Az 5. ábrán egy 500 ppb TCE koncentrációjú modell oldat kromatogramja látható, amelyen a TCE retenciós ideje 3,470 percnak bizonyult. A TCE tartalmú modell oldatról felvett kapott kalibrációs egyenest a 6. ábra szemlélteti.



5. ábra. 500 ppb TCE koncentrációjú modell oldat kromatogramja SPME mintaelőkészítés esetében



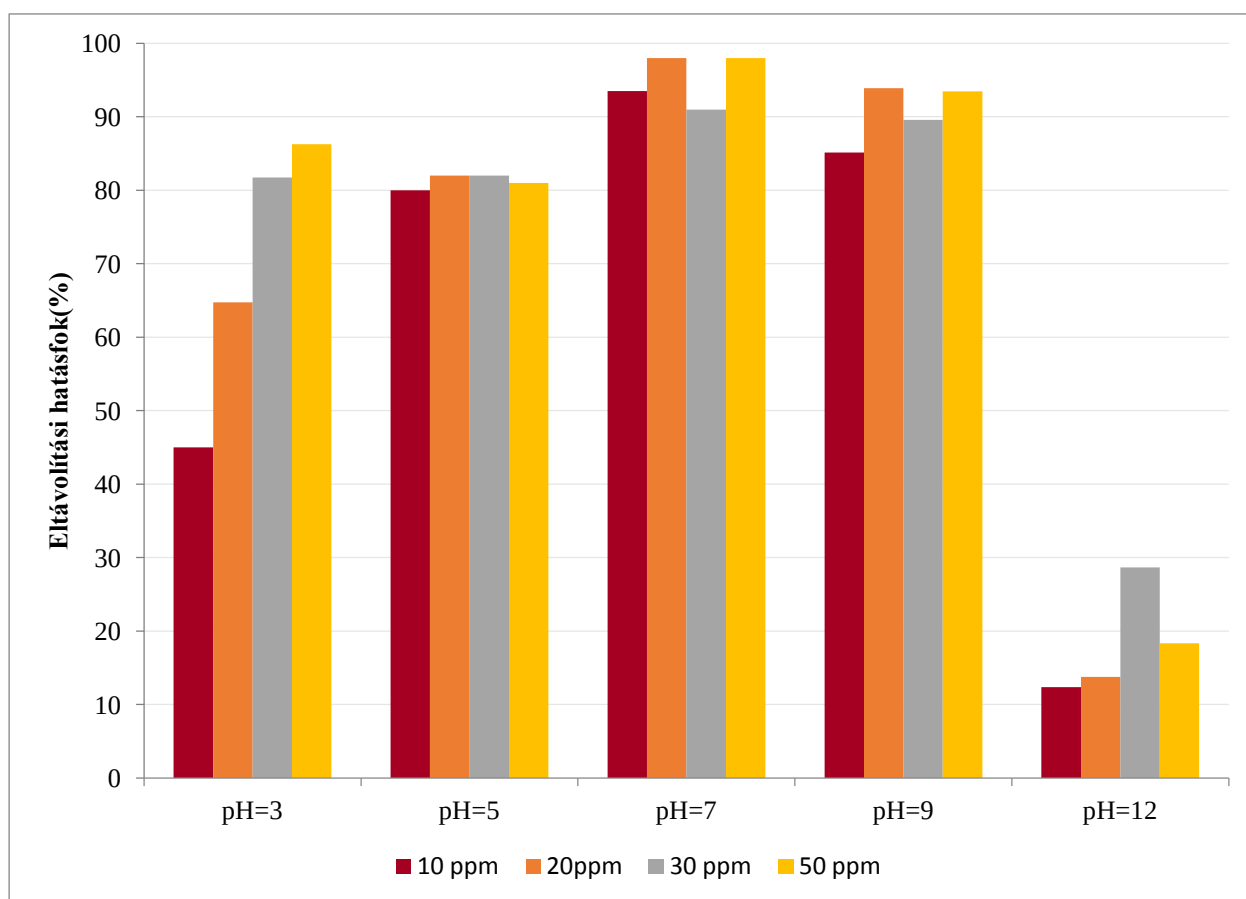
6. ábra. TCE vizes oldatából SMPE/GC-MS módszerrel nyert adatok alapján felvett kalibrációs görbe

A 6. ábra jól szemlélteti, hogy 100-1000 ppb TCE koncentrációtartományra SPME/GC-MS módszerrel folyadékfázisból felvett kalibrációs egyenes lineárisnak tekinthető ( $R^2 > 0,9$ ).

#### 4.2. A ferrátkezelés kísérleti paramétereinek optimalizálása

A ferrátkezelés körülményeinek megválasztásához elengedhetetlen volt a folyamat lejátszódásához szükséges optimális pH és ferrátkoncentráció kiválasztása, ezért vizsgáltam 100 ppb TCE-koncentrációjú nagy tisztaságú desztillált víz esetében ezek hatását a TCE eltávolításának hatásfokára.

A ferrátkezelés során a pH-t 3, 5, 7, 9 és 12 értékre állítottam be, az alkalmazott ferrátkoncentráció 10, 20, 30 és 50 ppm volt. Az ezen körülmények között elért eltávolítási hatásfokot ábrázolja a 7. ábra.



7. ábra. A pH és a ferrát koncentráció hatása 100 ppb TCE koncentrációjú modelloldatok esetében a TCE átlagos eltávolítási hatásfokára (HS)

Megállapítható, hogy pH=12 esetében a legkisebb mértékű az eltávolítás, a ferrátkezelés optimális pH-ja triklór-etilén esetében a semleges pH-tartományban van. Ugyanakkor

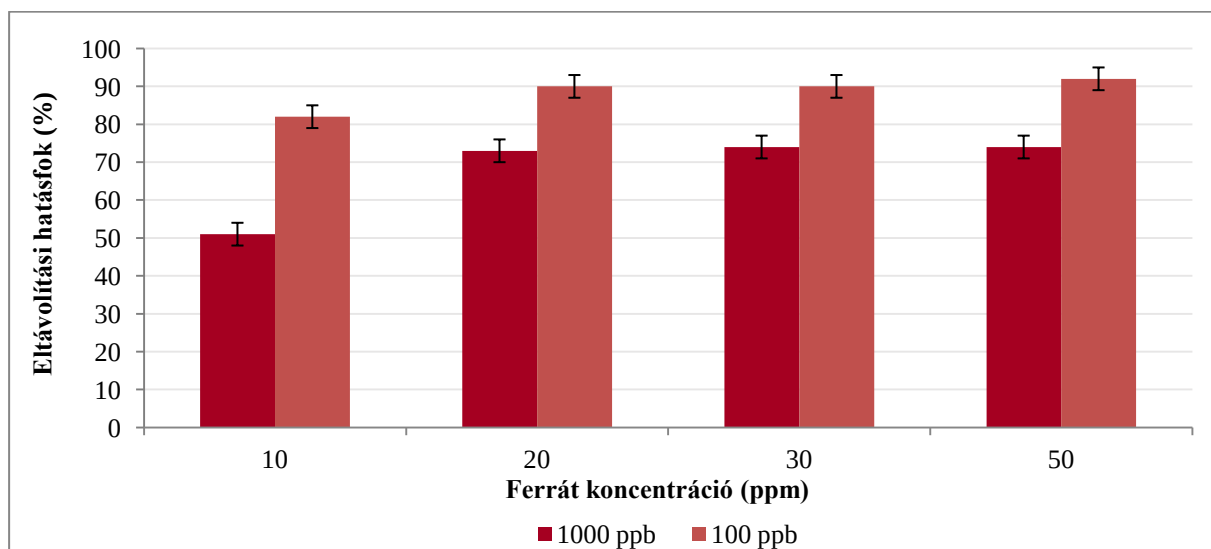
egyértelművé vált, hogy pH= 5-9 tartományban a ferrát koncentráció 20-ról 50 ppm értékre való növelése nem jár további hatásfok növekedéssel, azaz 20 ppm ferrát koncentráció már elegendő a 100 ppb TCE eltávolításához.

### 4.3. Nagytisztaságú ionmentes víz ferrátkezelése

A TCE-vel adalékolt nagytisztaságú ionmentes víz ferráttal való kezelését követően vizsgáltam az eltávolítás hatásfokát a gőz- és folyadékfázisban egyaránt. A ferrátkezelést 10, 20, 30, 50 ppm hozzáadott ferrát mennyiséggel hajtottam végre, majd pH=7, 30 perc reakcióidő alkalmazása mellett vizsgáltam a TCE eltávolításának hatásfokát. Mivel a TCE kalibráció HS módszerrel 10-1000 ppb tartományban lineáris volt, a gőzfázis analízisét 100 és 1000 ppb TCE koncentrációjú oldatok ferráttal történő kezelését követően is elvégeztem. Az SPME módszerrel azonban csak 100-1000 ppb tartományban sikerült lineáris kalibrációt elérni, ezért a folyadékfázis vizsgálatát ferrátkezelés után csak az 1000 ppb TCE koncentrációjú oldatok esetében végeztem el.

#### 4.3.1. Gőzfázis vizsgálata

A 100 és 1000 ppb TCE koncentrációjú oldatok ferrátkezelését követő gőzfázis vizsgálatát az 4.3. fejezetben bemutatott módszerrel végeztem. A 8. ábra a két különböző kiindulási koncentrációjú modell oldatok TCE eltávolítási hatásfokát szemlélteti a különböző mennyiségben adagolt ferrát mennyiségek függvényében.



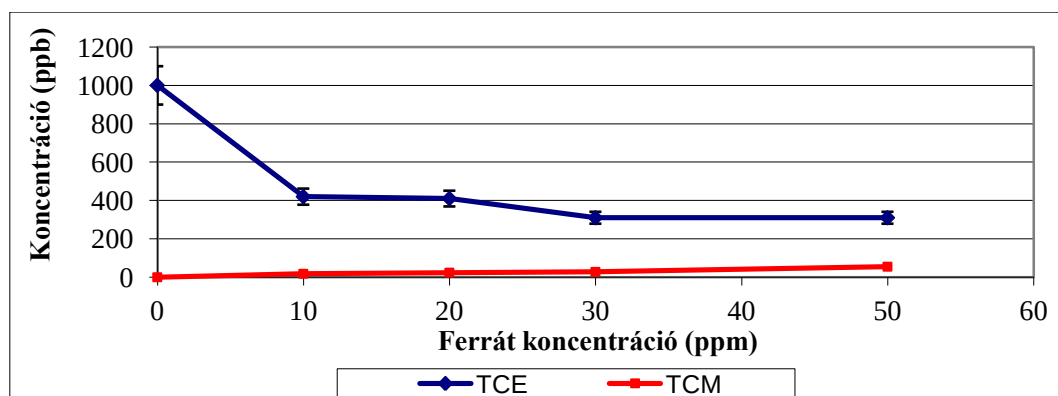
8. ábra. Két különböző kiindulási koncentrációjú modell oldat TCE eltávolítási hatásfoka az adagolt ferrátmennyiségek függvényében (HS).

Megállapítható, hogy a 100 ppb kiindulási TCE tartalmú modelloldat esetében mind a négy ferrátkoncentráció alkalmazásakor nagyobb mértékű eltávolítás érhető el, mint az 1000 ppb-s oldatok esetében. 20 ppm ferrát koncentráció alkalmazásával már 90%-os eltávolítási hatásfok érhető el, amivel a TCE koncentrációja a talajvízre előírt 10 ppb határértékre csökkenthető le. A ferrátkoncentráció további növelésével az eltávolítási hatásfok mindkét esetben csak kis mértékben növelhető. A maximális eltávolítási hatásfok 50 ppm ferrát koncentráció alkalmazásával érhető el, akkor a 100 ppb-s oldatban 92 % az eltávolítás. Az 1000 ppb-s oldatból 74 %-os volt a legnagyobb elért eltávolítás, a maradék TCE koncentrációja 260 ppb, ami meghaladja az előírt határértéket.

Az 1000 ppb kiindulási koncentrációjú oldat ferrátkezelését követően felvett kromatogramon (2. számú melléklet) a TCE mellett 10 ppm ferrát adagolást követően 34 ppb koncentrációban megjelenik egy oxidációs bomlástermék, a triklór-metán (TCM). Ennek mennyisége mintegy hétszeresen meghaladja az előírt 5 ppb határértéket. A 100 ppb TCE koncentrációjú oldatban nem keletkezik kimutatható mennyiségben semmilyen melléktermék. Az 1000 ppb-s oldatban a különböző ferrátmennyiségek adagolásakor keletkező TCM mennyiségét a 2.a melléklet tartalmazza.

#### 4.3.2. Folyadékfázis vizsgálata

Az 1000 ppb TCE koncentrációjú modellvíz ferrátkezelését és az azt követő SPME minta-előkészítést a 4.3. és 4.1.2. fejezetben leírt módon végeztem. Az így felvett kromatogramon (3. számú melléklet) a TCE csúcsa mellett a gőztér analízis eredményeihez hasonlóan 10 ppm ferrát adagolást követően megjelenik a TCM oxidációs melléktermék. A 9. ábra a folyadékfázisban mérhető TCE és TCM koncentráció változását mutatja az alkalmazott ferrátmennyiségek függvényében.



9. ábra. 1000 ppb TCE koncentrációjú modelloldatok különböző mennyiségű ferráttal való kezelésekor mérhető TCE és TCM koncentráció a folyadékfázisban

A 9. ábra alapján meghatározható, hogy 50 ppm ferrát adagolásakor 30 perces reakcióidőt követően 69 % eltávolítási hatékonyság érhető el, valamint 20 ppm koncentráció fölötti ferrát adagolását követően a TCE és a TCM koncentrációja csak kis mértékben változott.

#### ***4.4. Környezeti talajvízminta TOC, TN, pH és fajlagos elektromos vezetőképességének megállapítása***

A környezeti talajvíz ferrátkezelése előtt meghatároztam a minta összes szerves szén- és nitrogéntartalmát, továbbá a talajvíz pH-ját és fajlagos elektromos vezetőképességét. Ennek azért van jelentősége, mert a talajvíz a triklór-etilénen kívül más szerves és szervetlen szennyező anyagokat is tartalmazhat. Ezek jelenlétben a TCE eltávolítási hatásfoka a ferrátkezelés során csökkenhet, mivel a ferrát az oxidáló képességét egyéb szennyezőanyagok degradációjára is kifejezi.

A klórozott szénhidrogénnel szennyezett talajvíz TOC és TN tartalmát a 3.7. fejezetben, a pH-t a 3.5. fejezetben, a vezetőképességet a 3.6. fejezetben leírt módon határoztam meg. Az így kapott értékeket az 5. táblázat szemlélteti.

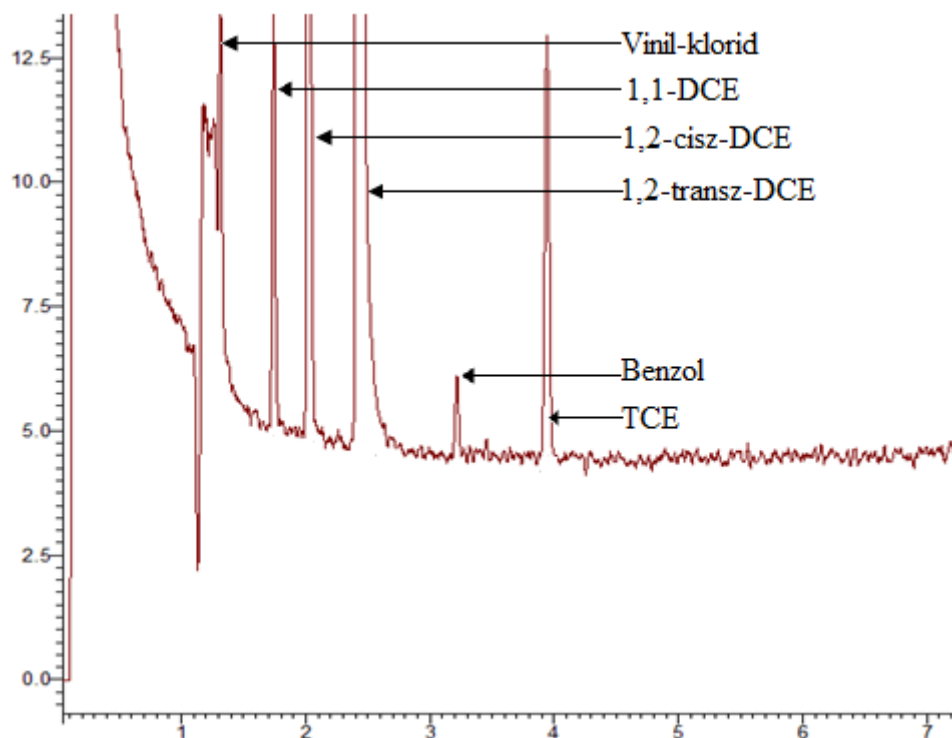
5. táblázat. A talajvíz tulajdonságai

|                                                      |             |
|------------------------------------------------------|-------------|
| Összes széntartalom (mg/L):                          | 119,5 ± 0,4 |
| Összes szervetlen széntartalom (mg/L):               | 91,7 ± 1,0  |
| Összes szerves széntartalom (mg/L):                  | 27,8 ± 1,1  |
| Összes nitrogéntartalom (mg/L):                      | 4,5 ± 0,1   |
| Fajlagos elektromos vezetőképesség (µS/cm 20 °C-on): | 1034        |
| pH:                                                  | 8,16        |

Az értékek jól mutatják, hogy a talajvíz minta oldott szerves és szervetlen komponenseket egyaránt tartalmaz, valamint hogy a kémhatása enyhén lúgos.

#### 4.5. Talajvíz kezelése ferráttal

Mivel a környezeti talajvíz minta egyéb illékony klórozott szénhidrogéneket is tartalmaz, ezért a ferrátkezelés előtt identifikáltam ezen szennyezőanyagokat a 3.2.1. fejezetben leírt HS/GC-MS módszerrel. A TCE eltávolítás hatékonyságának vizsgálatához a mintákat 100 és 1000 ppb TCE-vel adalékoltam a 4.3. fejezetben leírt okok miatt. A 10. ábra egy 100 ppb TCE-vel adalékolt talajvíz kromatogramját mutatja.



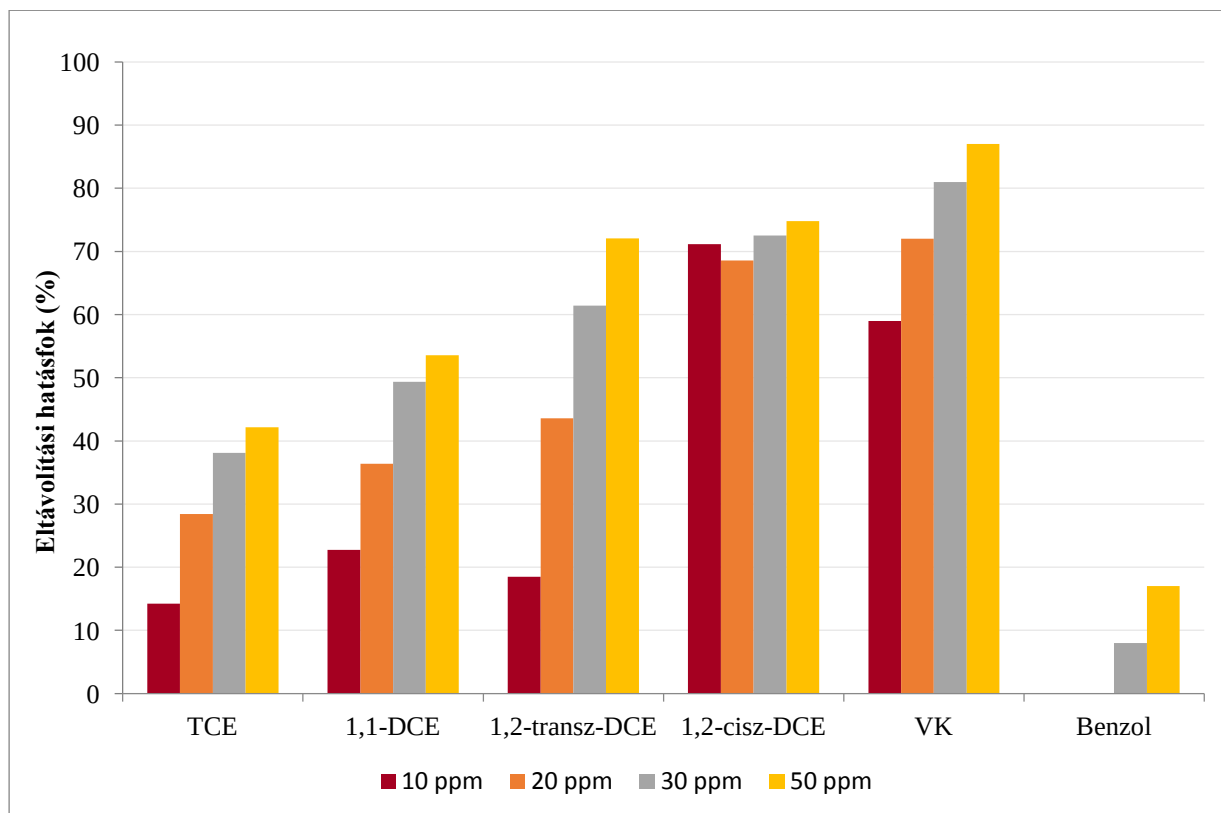
10. ábra. 100 ppb TCE-vel adalékolt környezeti talajvíz kromatogramja (HS)

A 10. ábrán látható, hogy a talajvíz az adalékolt triklór-etilénen kívül 1,1-diklór-etilént (1,1-DCE), 1,2-transz-diklór-etilént (1,2-transz DCE), 1,2-cisz-diklór-etilént (1,2-cisz-DCE), vinil-kloridot (VK) és benzolt tartalmaz.

A TCE-vel adalékolt talajvíz minta ferráttal való kezelését a modelloldathoz hasonlóan szintén 10, 20, 30, 50 ppm hozzáadott ferrátmennyiséggel végeztem, majd pH=7, 30 perc reakcióidő alkalmazása mellett vizsgáltam a komponensek eltávolításának hatásfokát.

#### 4.5.1. Gőzfázis vizsgálata

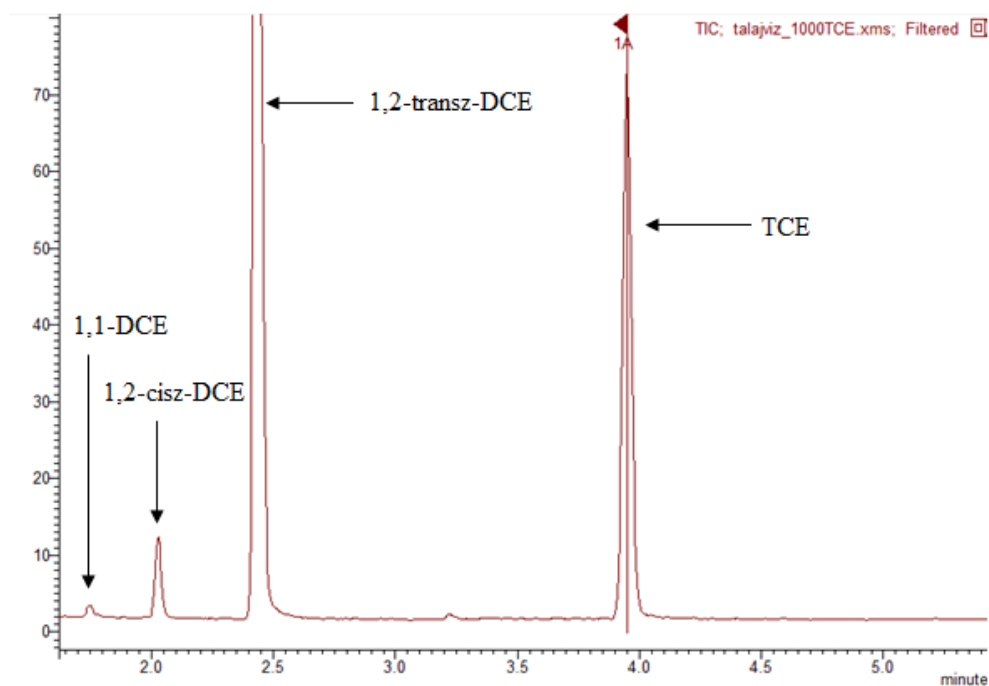
A gőzfázis vizsgálatát az 4.3. fejezetben bemutatott módszerrel végeztem 100, illetve 1000 ppb TCE-vel adalékolt környezeti talajvíz mintákból. A 100 ppb TCE tartalmú környezeti vízminta esetében az egyes szennyezőanyagok gőzfázisból történő eltávolítási hatásfokát ábrázolja a 11. ábra a különböző ferrátkoncentrációk függvényében.



11. ábra. 100 ppb TCE tartalmú környezeti vízminta esetében az egyes szennyezőanyagok gőzfázisból történő átlagos eltávolítási hatásfoka a ferrátkoncentráció függvényében

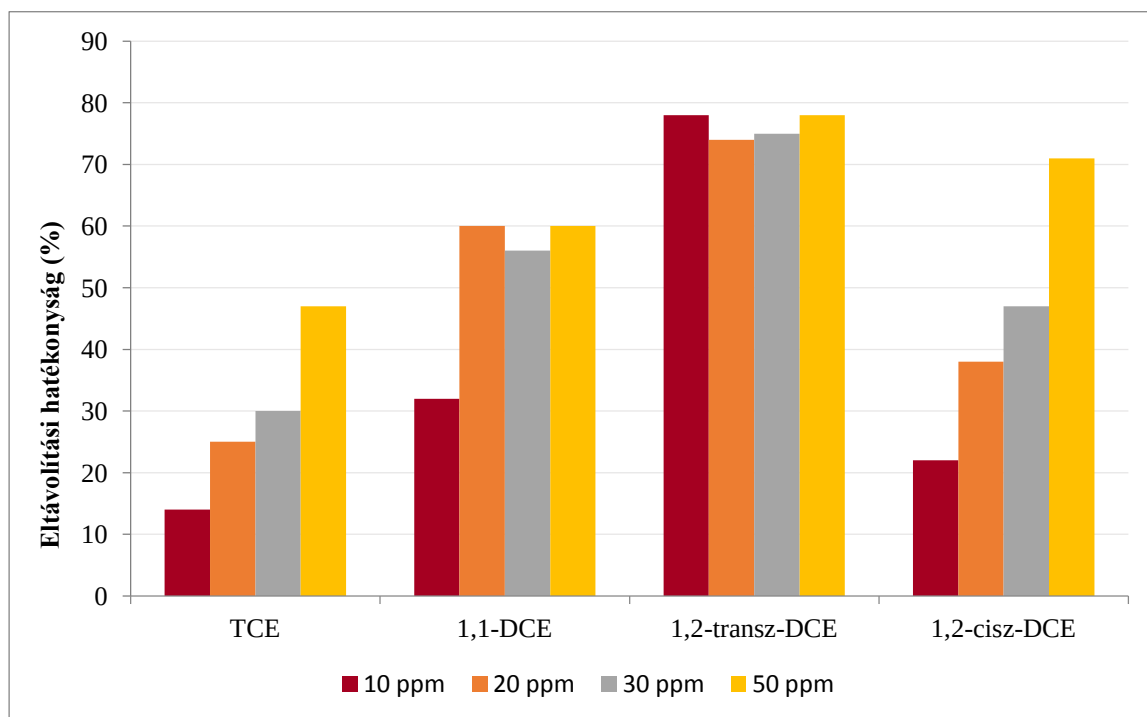
A 11. ábráról leolvasható, hogy minden komponens esetében a ferrátkoncentráció emelésével az eltávolítási hatásfok növekszik. Megállapítható, hogy 50 ppm ferrát alkalmazásával a TCE, 1,1-DCE, 1,2-trans-DCE, 1,2-cis-DCE, vinil-klorid és benzol esetében rendre 42, 54, 72, 75, 87 és 17% eltávolítás érhető el.

Az 1000 ppb TCE-vel adalékolt talajvíz esetén a ferrátkezelést ugyanolyan körülmények között végeztem, mint a 100 ppb oldatnál. Ennél a vizsgálatnál azonban egy, ugyanarról a területről, de későbbi időpontban vett talajvíz mintával dolgoztam, melyben az adalékolt TCE mellett 1,1-DCE, 1,2-cis-DCE és 1,2-trans-DCE volt azonosítható, mely kromatogram a 12. ábrán látható.



12. ábra. 1000 ppb TCE-vel adalékolt talajvíz kromatogramja (HS)

Az 1000 ppb TCE-vel adalékolt környezeti minta esetében az egyes szennyezőanyagok gőzfázisból történő eltávolítási hatásfokát a 13. ábra szemlélteti a különböző ferrátkoncentrációk függvényében.

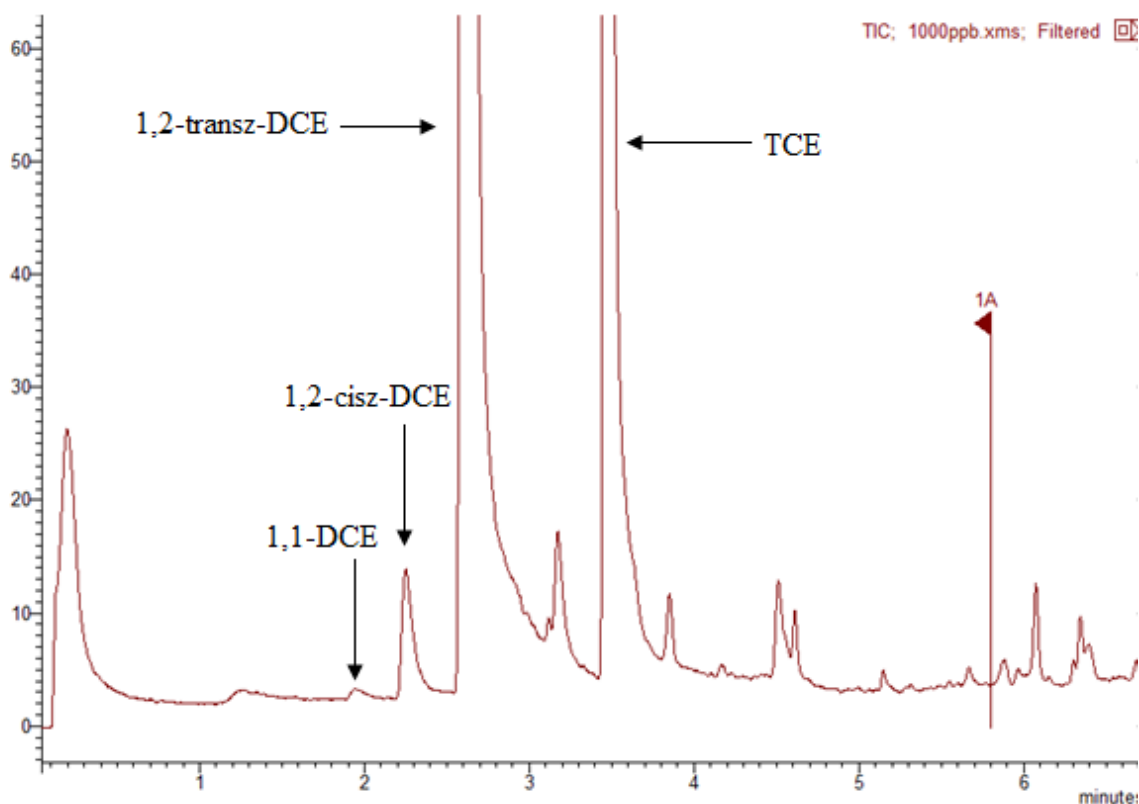


13. ábra. 1000 ppb TCE koncentrációjú talajvíz oldatok különböző koncentrációjú ferráttal való kezelésekor mérhető átlagos eltávolítási hatásfok a gőzfázisban

A 13. ábrán látható, hogy a ferrát koncentrációjának növelése az eltávolítási hatásfokot TCE és 1,2-cisz-DCE esetében egyértelműen növelte, az 1,1-DCE és az 1,2-transz-DCE lebontására azonban nem volt számottevő hatással. Megállapítható, hogy 50 ppm ferrát alkalmazásával a TCE, 1,1-DCE, 1,2-transz-DCE és 1,2-cisz-DCE estében rendre 47, 60, 78 és 71 %-nak adódott.

#### 4.5.2. Folyadékfázis vizsgálata

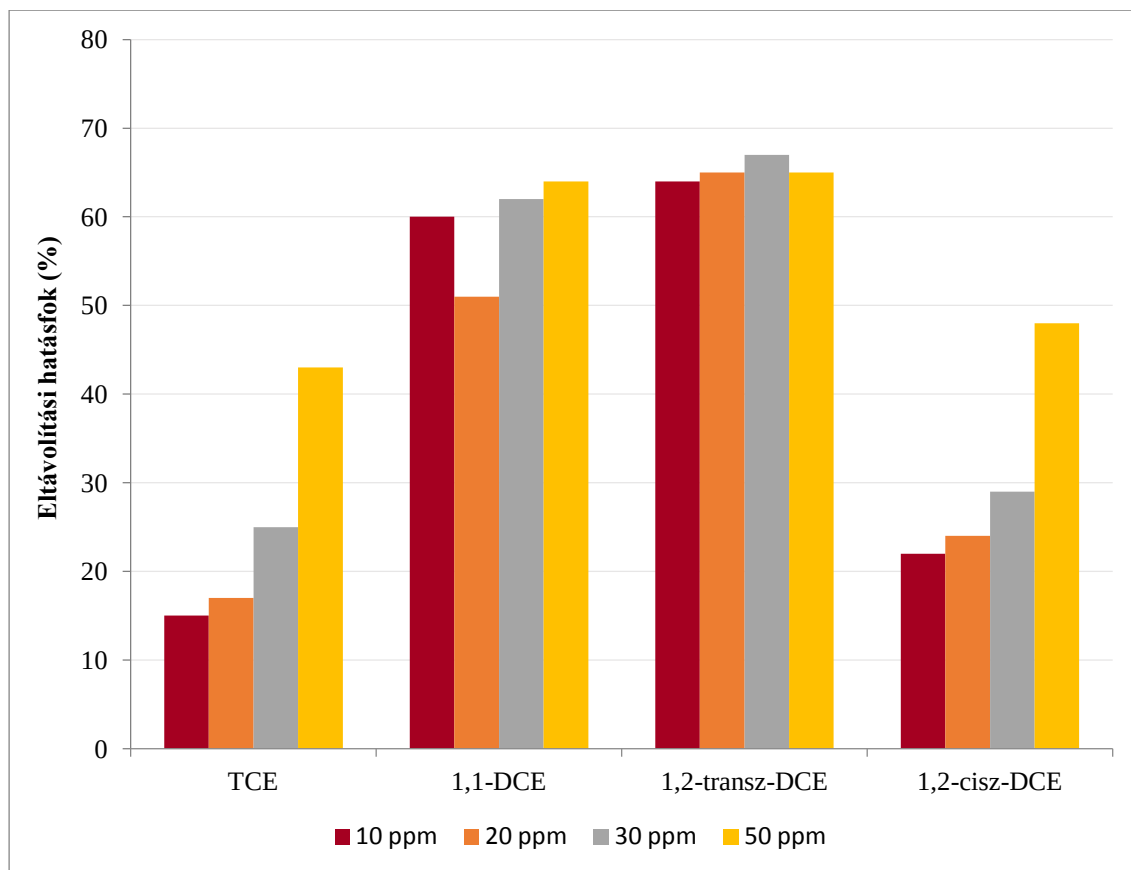
Az 1000 ppb TCE-vel adalékolt talajvíz minta esetében a 3.2.2. fejezetben ismertetett SPME módszerrel is azonosítottam a talajvíz szennyező komponenseit, mely kromatogramot a 14. ábra szemlélteti.



14. ábra. 1000 ppb TCE-vel adalékolt talajvíz kromatogramja (SPME)

A gőzfázis analíziséhez hasonlóan az adalékolt TCE mellett 1,1-DCE, 1,2-cisz-DCE és 1,2-transz-DCE volt meghatározható. A kromatogramon szereplő többi csúcs az SPME termikus deszorpciója során megjelenő szennyezés.

A talajvíz ferrátkezelését a nagytisztaságú ionmentes vízhez hasonlóan a 3.2. fejezetben leírt módon végeztem. A szennyezőanyagok folyadékfázisból mérhető eltávolítási hatásfokát ábrázolja a 15. ábra a különböző alkalmazott ferrátkoncentrációk esetében.



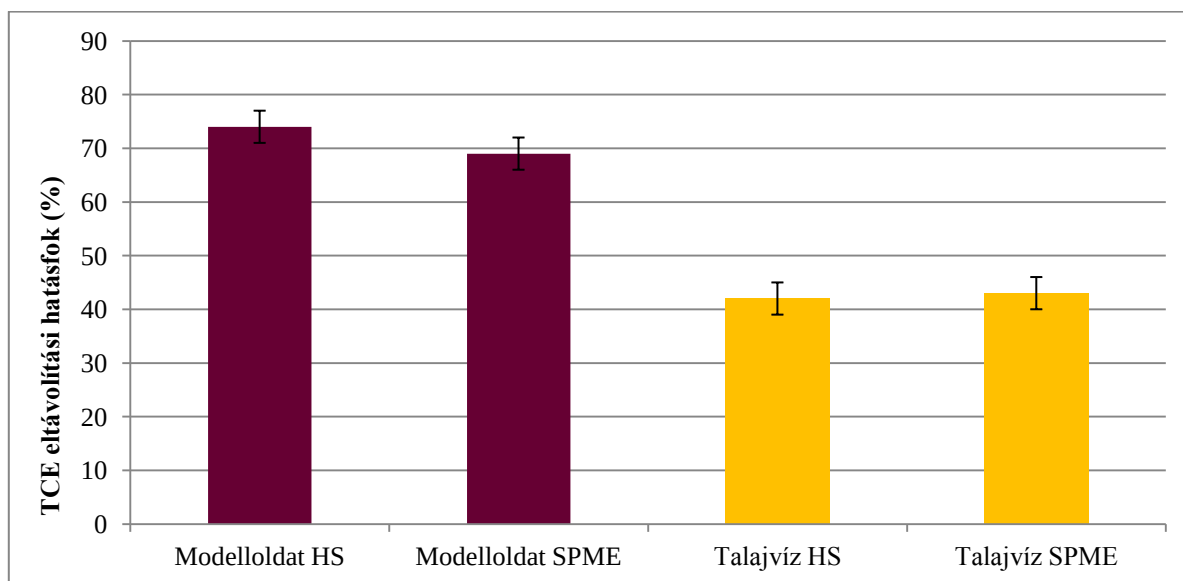
15. ábra. 1000 ppb TCE koncentrációjú talajvíz oldatok különböző koncentrációjú ferráttal való kezelésekor mérhető átlagos eltávolítási hatások a folyadékfázisban

A 15. ábrán látható, hogy a ferrát koncentrációjának növelése az eltávolítási hatásfokot az esetek többségében növelte. Megállapítható továbbá, hogy 50 ppm ferrát adagolásakor TCE, 1,1-DCE, 1,2-transz-DCE és 1,2-cisz-DCE esetében rendre 43, 64, 65 és 48 %-os eltávolítás érhető el.

#### 4.6. TCE eltávolítási hatásfokának összehasonlítása HS és SPME módszerrel különböző víztípusokból

A kísérleti munkám során nagytisztaságú ionmentes víz és környezeti talajvíz esetében vizsgáltam a TCE eltávolítás hatásfokát különböző ferrátkoncentráció alkalmazásával HS és SPME módszer segítségével. A 3.2. fejezetben leírtak szerint 100-1000 ppb TCE koncentráció-tartományban érhető el lineáris kalibráció HS és SPME módszerrel. A különböző módszerek és vízminták esetében a TCE eltávolítási hatásfokok összehasonlítását ezért 1000 ppb kiindulási TCE koncentrációjú oldatok ferrátkezelését követően mutatom be.

A 16. ábra 50 ppm ferrát alkalmazását követően szemlélteti a TCE eltávolítási hatásfokot a két különböző típusú vízminta esetében HS és SPME mérés technika segítségével.



16. ábra. 1000 ppb TCE tartalmú oldatok ferrátkezelése után mért TCE eltávolítási hatásfokok összehasonlítása HS és SPME technikával

A 16. ábrán látható, hogy a HS és az SPME módszert összehasonlítva a modelloldatok és a talajvíz ferrátkezelést követően a TCE eltávolítás hatásfokaira vonatkozóan közel azonos eredményt kaptam. Megállapítható továbbá, hogy a modelloldat esetében a TCE eltávolítás mértéke közel másfélszer nagyobbnak bizonyult mindkét mérési módszer alapján, mint a talajvíz minta esetében. Ez azzal magyarázható, hogy a TCE eltávolítás mértékét jelentősen befolyásolja a vízminta összetétele, mert a ferrát oxidatív hatását nem szelektíven a TCE-re fejt ki, hanem egyéb szerves és szervesetlen szennyezőanyagokkal is reagál, ami a TCE eltávolítás hatásfokát csökkenti.

## 5. Összefoglalás

Tudományos diákköri munkám során talajvizek remediációját célzó kísérletbe kapcsolódtam be, melyre az Imsys Mérnöki Szolgáltató Kft. és az ELTE KKKK közös kooperációs projektjének keretein belül került sor.

Dolgozatom szakirodalmi áttekintésében összefoglaló képet adtam a talajvíz illékony szerves szennyezőinek eltávolítására alkalmas eljárásokról, valamint áttekintettem a VOC vegyületek meghatározási módszereit.

Kísérleti munkám során a TCE modellvegyület eltávolítási hatásfokát vizsgáltam ferrát technológia alkalmazásánál modelloldatok és reális talajvíz mátrixok esetén. Célom volt egy olyan eljárás kidolgozása, mely alkalmas a VOC vegyületek eltávolítására, illetve koncentrációjuknak határérték alá történő csökkentésére környezeti talajvizek remediációjánál. Vizsgáltam, hogy a kiindulási TCE koncentráció, a pH és a különböző ferrátmennyiségek alkalmazása hogyan befolyásolja a TCE eltávolítás hatékonyságát a két különböző víztípus esetében. Megállapítottam, hogy a ferrátkezelés során a maximális eltávolítási hatásfokot pH=7 értéknél értem el, az egységesen alkalmazott 30 perces reakcióidőt követően, a vízminták kezelését pedig rendre 10, 20, 30, 50 ppm ferrát adagolásával valósítottam meg. A ferrátkezelés után két különböző minta-előkészítést, HS és SPME technikát alkalmaztam GC-MS analitikai módszerrel kapcsolatban, bebizonyítottam, hogy a HS és az SPME minta-előkészítési módszer a modelloldat és a környezeti talajvíz minta esetében közel azonos TCE eltávolítási hatásfokot mutat.

Összehasonlítva a modell oldat és a talajvíz ferrátkezelését követő TCE eltávolítás mértékét megállapítható, hogy minden alkalmazott ferrátkoncentráció mellett a modell oldat esetében közel másfélszer nagyobb eltávolítási hatásfok érhető el, mint talajvíz esetében. Ez a jelenség a talajvíz mátrixhatásával magyarázható, vagyis a kezelés során a ferrát az oxidatív hatását nem szelektíven a TCE-re fejti ki, hanem más szennyező anyagokkal is reagál, ami értelemszerűen a TCE eltávolítási hatásfokát csökkenti.

Összességében megállapítható, ferráttechnológia alkalmazásával a TCE koncentrációja a talajvízre előírt 10 ppb határértékre csökkenthető, ha a kiindulási TCE koncentráció  $\leq 100$  ppb és a kezeléskor alkalmazott ferrát koncentrációja 20 ppm. Az egyetlen oxidációs melléktermékként jelentkező triklór-metán csak az 1000 ppb koncentrációjú TCE szennyezésnél volt kimutatható, és koncentrációja mintegy hétszeresen meghaladta az 5 ppb-s határértéket. Ennek figyelembe vételével a technológia további finomítása szükséges a szennyezők hatékonyabb eltávolításának érdekében.

## 6. Irodalomjegyzék

- ALSHEYAB, M., JIANG, J. Q., & STANFORD, C. (2009). On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential applications for wastewater treatment - a review. - *Journal of Environmental Management*. 90, 1350-1356.
- BAUDOIN, C., CHARVERON, M., TARROUX, R., & GALL, Y. (2002). Environmental pollutants and skin cancer. - *Cell Biology and Toxicology*. 18, 341-348.
- BOUZEK, K., & BERGMANN, H. (1999). Comparison of pure and white cast iron dissolution kinetics in highly alkaline electrolyte. - *Corrosion Science*. 41, 2113-2128.
- BROWN, S. D., DIXON, A. M., BRUCKNER, J. V., & BARTLETT, M. G. (2003). A validated GC-MS assay for the quantitation of trichloroethylene TCE from drinking water. - *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 83(5): 427-432.
- CHARY, N. S., & FERNANDEZ-ALBA, A. R. (2012). Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters. - *Trends in Analytical Chemistry*. 32, 60-75.
- CHEN, W. H., YANG, W. B., YUAN, C. S., YANG, J. C., & ZHAO, Q. L. (2013). Influences of Aeration and Biological Treatment on the Fates of Aromatic VOCs in Wastewater Treatment Processes. - *Aerosol and Air Quality Research*. 13, 225–236.
- CHOI, K., & LEE, W. (2012). Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu(II). - *Journal of Hazardous Materials*. 211-212, 146-153.
- DELUCA, S., CHAO, A., & SMALLWOOD, C. (1983). Removal of Organic Priority Pollutants by Oxidation - Coagulation. - *Journal of Environmental Engineering*. 109, 36-46.
- DRIJVERS, D., DE BAETS, R., DE VISSCHER, A., & VAN LANGENHOVE, H. (1996). Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: Volatile organic intermediates. - *Ultrasonics Sonochemistry*. 3, S83-S90.
- FLANAGAN, R. J., RUPRAH, M., MEREDITH, T. J., & RAMSEY, J. D. (1990). An introduction to the clinical toxicology of volatile substances. - *Drug Safety*. 5, 359-383.
- GANDHI, R. (2013). Treatment of Combined Sewer Overflows Using Ferrate (VI). The University of Western Ontario.
- GLAZE, W. H., KANG, J. W., & CHAPIN, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. - *Ozone Science & Engineering*. 9, 335-352.

- HAGG, W. R., & HOIGNE, J. (1983). Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. - *Environmental Science & Technology*. 17, 261-267.
- HEINGLEIN, A. (1987). Sonochemistry historical developments and modern aspects. - *Ultrasonics*. 25, 6-16.
- HORVÁTH, E. (2011). Talaj- és talajvízvédelem. *Digitális Tankönyvtár*.
- JIANG, J. Q., & LLOYD, B. (2002). Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. - *Water Research*. 36, 1397-1408.
- JIANG, J. Q., WANG, S., & PANAGOULOPOULOS, A. (2006). The exploration of potassium ferrate (VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. - *Chemosphere*. 63, 212-219.
- KANDER, D. (dátum nélk.). Szennyvízkezelés nagyhatékonyságú oxidációs eljárással. 2013. Szakdolgozat, ELTE.
- KAZAMA, F. (1995). Viral inactivation by potassium ferrate. - *Water Science and Technology*. 31, 165-168.
- LIANG, W., LI, J., & HE, H. (2012). Photo-Catalytic Degradation of Volatile Organic Compounds (VOCs) over Titanium Dioxide Thin Film. - *Advanced Aspects of Spectroscopy*. 12, 341-372.
- MARK, G., TAUBER, A., LAUPERT, R., SCHUCHMANN, H. P., SCHULZ, D., MUES, A., & VON SONNTAG, C. (1998). OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution--Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield. - *Ultrasonics Sonochemistry*. 5, 41-52.
- MISIK, V., MIYOSHI, N., & RIESZ, P. (1995). EPR spin trapping study of the sonolysis of H<sub>2</sub>O' D<sub>2</sub>O mixtures: probing the temperature of cavitation regions. - *The Journal of Physical Chemistry*. 99, 3605-3611.
- MUNCH, D. J., & HAUTMAN, D. P. (1995). USEPA Method 551.1: Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electroncapture detection, revision 1.0. - *US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH*.
- MUNCH, J. W. (1995). USEPA Method 524.2: Measurement of purgable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry, revision 4.1. - *US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH*.

- NIKOLAOU, A. D., GOLFINOPOULOS, S. K., KOSTOPOULOU, M. N., KOLOKYTAS, G. A., & LEKKAS, T. D. (2002). Determination of volatile organic compounds in surface waters and treated wastewater in Greece. - *Water Research*. 36, 2883-2890.
- PECORAINO, G., SCALICI, L., AVELLONE, G., CERAULO, L., FAVARA, R., CANDELA, E. G., . . . SCALETTA, C. (2008). Distribution of volatile organic compounds in Sicilian groundwaters analysed by head space-solid phase micro extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry (SPME/GC/MS). - *Water Research*. 42, 3563-3577.
- PIGNATELLO, J. J., OLIVEROS, E., & MACKAY, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. - *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 36, 1-84.
- POLI, D., MANINI, P., ANDREOLI, R., FRANCHINI, I., & MUTTI, A. (2005). Determination of dichloromethane, trichloroethylene and perchloroethylene in urine samples by headspace solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry. - *Journal of Chromatography B*. 820, 95-102.
- RIESZ, P., & KONDO, T. (1992). Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications. - *Free Radic Biol Med*. 13, 247-270.
- RUSSEL, H. H., MATTHEWS, J. E., & SEWELL, G. W. (1992). TCE Removal from Contaminated Soil and Ground Water. *EPA/540/S-92/002*.
- SHARMA, V. K. (2002). Potassium ferrate(VI): An environmentally friendly oxidant. - *Advances in Environmental Research*. 6, 143-156.
- TAUBER, A., D'ALESSANDRO, N., MARK, G., SCHUCHMANN, H. P., VON SONNTAG, C., TIEHM, A., & NEIS, U. (1999). Gesellschaft zur Förderung der Forschung und Entwicklung der Umwelttechnologien an der Technische Universität Hamburg. - *Report on Sanitary Engineering*. 25, 123-137.
- VIDAL, L., CANALS, A., KALOGERAKIS, N., & PSILLAKIS, E. (2005). Headspace single-drop microextraction for the analysis of chlorobenzenes in water samples. - *Journal of Chromatography A*. 1089, 25-30.
- WHITE, D. A., & FRANKLIN, G. S. (1998). A preliminary investigation into the use of sodium ferrate in water treatment. - *Environmental Technology*. 19, 1157-1160.
- XU, N., VANDEGRIFT, S., & SEWELL, G. W. (1996). Determination of chloroethenes in environmental biological samples using gas chromatography coupled with solid phase micro extraction. - *Chromatographia*. Vol. 42. No. 5-6, 314-317.

YAZDI, A. S., AMIRI, A. H., & ES'HAGHI, Z. (2008). BTEX determination in water matrices using HF-LPME with gas chromatography-flame ionization detector. - *Chemosphere*. 71, 671.

**Felhasznált internetes források:**

<http://hu.wikipedia.org/wiki/Talajv%C3%ADz>

<http://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/51.100>

[http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L\\_.2004.143.01.0087.01.ENG](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2004.143.01.0087.01.ENG)

[http://www.kvvm.hu/szakmai/karmentes/jogszab/jogszab12/219\\_2004.htm](http://www.kvvm.hu/szakmai/karmentes/jogszab/jogszab12/219_2004.htm)

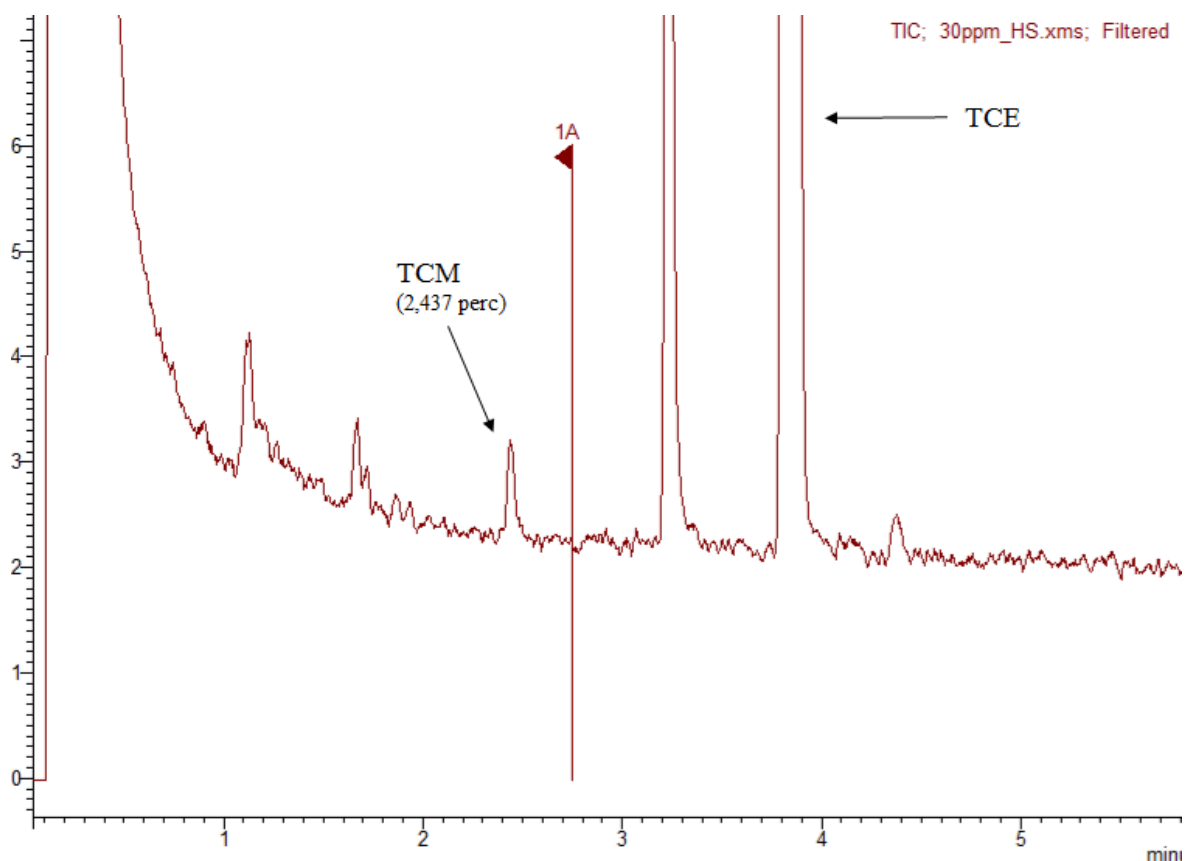
[http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy\\_doc.cgi?docid=A0900006.KVV](http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0900006.KVV)

## 7. Mellékletek

### 1. melléklet. Alifás szénhidrogének felszín alatti vizekre vonatkozó határértékei

|                     |        |
|---------------------|--------|
| Triklór-etilén:     | 10 ppb |
| Kloroform:          | 5 ppb  |
| Összes diklór-etán: | 1 ppb  |
| 1,2-diklór-propán:  | 20 ppb |
| Benzol              | 1 ppb  |
| Toluol              | 20 ppb |
| Etil-benzol         | 20 ppb |
| Xilolok             | 20 ppb |

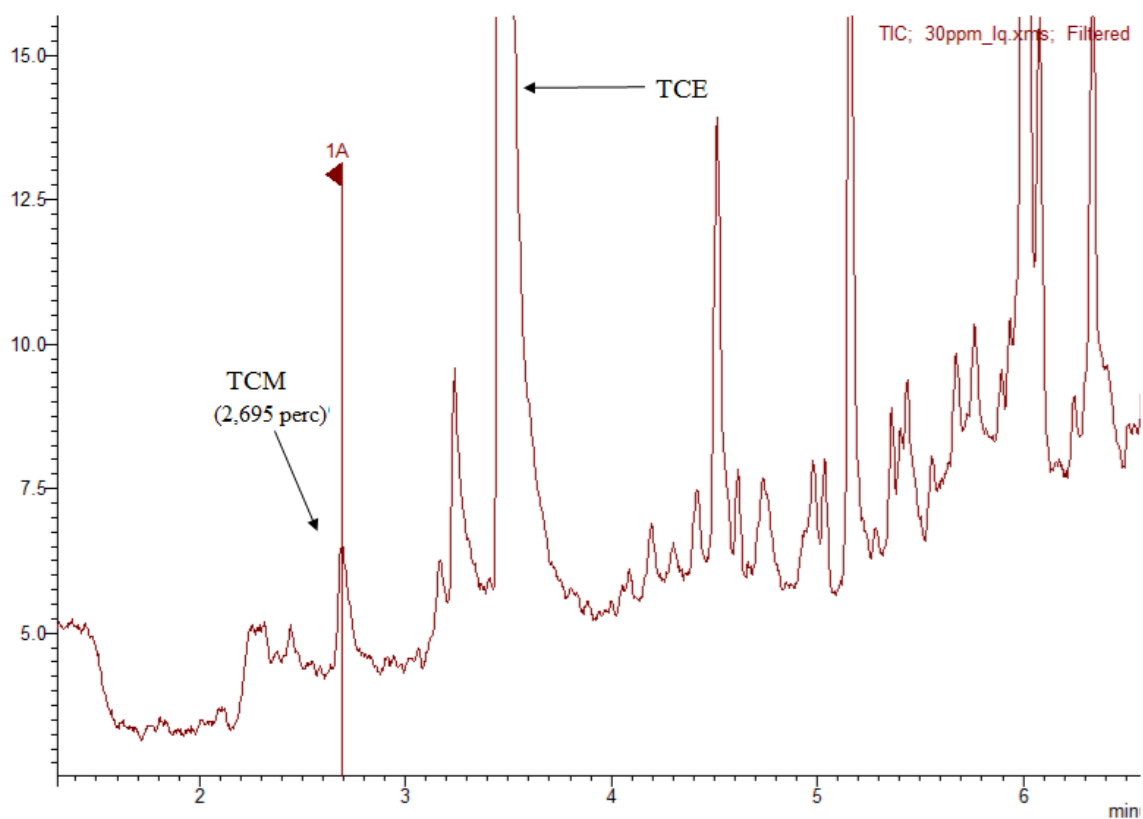
### 2. melléklet. 1000 ppb kiindulási TCE koncentrációjú modell oldat ferrátkezelését követően felvett kromatogram



**2.a melléklet. A különböző ferrát mennyiségek adagolásakor keletkező oxidációs melléktermék mennyiségét**

| Ferrát mennyiség | TCM koncentráció (ppb) |
|------------------|------------------------|
| 10ppm            | 33                     |
| 20ppm            | 38                     |
| 30ppm            | 38                     |
| 50ppm            | 34                     |

**3. melléklet. 1000 ppb TCE koncentrációjú modellvíz ferrátkezelését követő SPME minta-előkészítéssel kapott kromatogram**



## Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom *Prof. Dr. Záray Gyula* egyetemi tanárnak, amiért lehetővé tette, hogy tudományos diákköri dolgozatomat az Imsys Mérnöki Szolgáltató Kft. és az ELTE KKKK kutatási projektjébe bekapcsolódva írjam meg.

Szeretnék köszönetet mondani *Dobosy Péter* doktorandusznak és *Vizsolyi Éva Cseperke* MSc hallgatónak a mérési módszerek és eszközök megismertetéséért és a mérések során nyújtott odaadó segítségükért.

Ezúton szeretném megköszönni *Molnár Csenge*, *Rutterschmid Dóra* és *Dencső Márton* lelkes segítőkészségét és vidámságát, amivel feldobták a dolgozós hétköznapiakat.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm a családom és a barátaim támogatását.