



MISKOLCI EGYETEM
ANYAG- ÉS VEGYÉSZMÉRNÖKI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



Automatizált technika alkalmazása a vizek összes oldott
szárazanyag tartalmának meghatározására

Application of an automated technique to determine the
content of total dissolved solids in waters

Készítette: Lázár Anna

Konzulens: Dr. Muránszky Gábor

Antalné Horváth Ágnes

2022.

Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretnék köszönetet nyilvánítani mindenkinek, aki lehetővé tette a munkámat, segítette feladatomat és részt vett a dolgozat elkészítésében.

Külön szeretnék köszönetet mondani Dr. Muránszky Gábor és Antalné Horváth Ágnes konzulenseimnek, akik a TDK dolgozat készítése során észrevételeikkel és tanácsaikkal adtak hasznos ötleteket. Hálával tartozom a Wanhua BorsodChem Zrt. Analitikai Laboratórium munkatársainak, akik a dolgozat megírásához rengeteg segítséggel járultak hozzá.

Köszönöm a családomnak és barátaimnak, akik nélkül ez a TDK dolgozat nem jöhetett volna létre. Köszönöm nekik, hogy tanulmányaim során türelemmel és megértéssel támogattak, és minden helyzetben mellettem álltak.

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	2
Rövidítések listája	4
1 Célkitűzés.....	5
2 Irodalomkutatás.....	7
2.1 Gravimetrikus meghatározás	10
2.2 Fajlagos elektromos vezetőképesség mérésen alapuló meghatározás	12
2.2.1 Laboratóriumi vezetőképesség mérő műszer	12
2.2.2 Digitális TDS mérőműszer	13
2.3 Nagyteljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC) használata töltött aeroszoldetektorral (CAD)	15
2.4 prepASH készülék	19
3 Saját munka bemutatása.....	21
3.1 Klasszikus módszerrel végzett vizsgálatok bemutatása	22
3.2 prepASH készülékkel végzett vizsgálat bemutatása.....	28
4 Eredmények kiértékelése	33
5 Konklúzió.....	36
Hivatkozások.....	37
Mellékletek.....	40

Rövidítések listája

AOX	Adszorbeálható szerves halogének
BAT	Az elérhető legjobb technikák
BOI ₅	Biológiai oxigénigény
CAD	Töltött aeroszol detektor
CWW	Általános szennyvíz- és hulladékgáz-kezelő rendszerek a vegyiparban
DKE	Diklóretán
HOX	Sósavbontó üzem
HPLC	Nagy teljesítményű folyadékkromatográfia
HPM	Termoplasztikus poliuretán műanyagot gyártó üzem
KOI _k	Kémiai oxigénigény
KvVM	Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium
KvVM-EüM-FVM	Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium -Egészségügyi Minisztérium- Földművelésügyi és Vidékfejlesztési Minisztérium
MDI	Metilén-difenil-diizocianát
Na ₂ SO ₄	Nátrium-szulfát
NaCl	Nátrium-klorid
NaOH	Nátrium-hidroxid
PFAS	Perfluor-alkil vegyületek
PVC	Polivini-klorid
TDI	Toluol- diizocianát
TDS	Összes oldott szárazanyag tartalom
TOC	Összes szerves szén
UHPLC	Ultra Nagynyomásúfolyadék-kromatográfia
UV/Vis	UV-látható spektrofotometria
VCM	Vinil-klorid-monomer
VM	Vidékfejlesztési minisztérium

1 Célkitűzés

Az összes oldott szárazanyag tartalom rövidítése a TDS azaz Total Dissolved Solid. A víz természetes körforgásának útján különböző kőzetekkel és szennyező anyagokkal érintkezik, amely során kiold belőlük ásványi anyagokat, sókat és egyéb vegyületeket. Az összes oldott szárazanyag a felszín alatti vízben oldott állapotban jelenlévő kémiai komponensek összessége, gyakorlatban a szűrt vízminta bepárlása után visszamaradó oldott szárazanyag mennyisége. [1]

Ezen komponenst jelenleg a laboratóriumban dolgozó szakemberek manuálisan, klasszikus úton határozzák meg. Napi szinten nagyjából 10-20 felszíni, felszín alatti, illetve szennyvíz minta vizsgálatát végzik a laboratóriumban. A különböző minták esetében vannak havi, heti vagy napi rendszerességgel érkező minták. Az összes oldott szárazanyag vizsgálatára és monitorozására szükség van a vállalaton belül, (1. ábra) mivel nagyon fontos szempont a víz minősége, hogy milyen paraméterekkel rendelkező víz engedhető vissza a Sajóba, illetve milyen mennyiségű anion és kation található meg a vízmintában. Ez segítséget nyújt az üzemek számára és a termelés optimalizálásához is hozzájárul. A jelenlegi vizsgálat pontosítására, a laboratóriumi szakemberek segítségére és idő megtakarítására szeretnének törekedni a laboratóriumban, ezen okok alapján döntöttek egy prepASH hamvasztókészülék megvásárlása mellett, mellyel automatizálni tudják az összes oldott száraz anyag tartalom vizsgálatát a továbbiakban. A TDK dolgozatom készítése során ezen készülék üzembe helyezésével foglalkoztam.



Manuális módszer



prepASH készülék

1. ábra: Manuális összes oldott szárazanyag tartalom meghatározására használt módszer és a prepASH hamvasztókészülék [3], [4]

A BC gyártástechnológiáiból adódóan az egyes üzemekből kibocsátott szennyvízben magasabb összes oldott szilárdanyag tartalom is előfordulhat. (pl.: Klór Üzem – NaCl elektrolízis) Az üzemi szennyvizek szennyezettségüket tekintve külön főcsatornán érkeznek a Szennyvíztisztító telepre. A szennyezettség mértékére, határértékeire (1. táblázat) mindenhol kifejezetten figyelni kell, azonban a legfontosabb ellenőrzési pont az a kibocsátott szennyvíz, amely már közvetlenül a Sajó folyóba kerül.

A kibocsátások kapcsán az alábbi jogszabályi előírásokat szükséges figyelembe venni:

- 2016/902 EU határozat (CWW BAT) [5]
- 27/2005 KvVM rendelet a használt- és szennyvizek kibocsátásának ellenőrzésére vonatkozó részletes szabályokról [6]
- 10/2010 VM rendelet a felszíni víz vízszennyezettségi határértékeiről és azok alkalmazásának szabályairól [7]
- 20/2006. (IV. 5.) KvVM rendelet a hulladéklerakással, valamint a hulladéklerakóval kapcsolatos egyes szabályokról és feltételekről [8]
- 219/2004 (VII.21) Kormányrendelet a felszín alatti vizek védelméről [9], valamint a 6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelet a földtani közeg és a felszín alatti vízszennyezéssel szembeni védelméhez szükséges határértékekről és a szennyezések méréséről [10]

A kibocsátott szennyvíz aktuális határértékei:

1. táblázat: A kibocsátott szennyvíz aktuális határértékei

Komponens	Határérték	Mértékegység
KOI _k	150	mg/l
Összes szerves nitrogén	50	mg/l
Összes higany	0,01	mg/l
AOX	2,65	mg/l
	26 480	kg/év
pH	6-9,5	-
Összes lebegő anyag	200	mg/l
Ammónia-ammónium-nitrogén	20	mg/l
BOI ₅	50	mg/l

2 Irodalomkutatás

Oldott szilárd anyagoknak nevezzük a vízben feloldódott, 2 mikronnál kisebb, atomok, molekulák, kationok vagy anionok formájában jelen lévő ásványi anyagokat, sókat, valamint fémeket. Az **összes oldott szilárd anyag (TDS)** közé sorolhatók a vízben oldódó szervesetlen sók (kalcium, magnézium, kálium, nátrium, bikarbonátok, kloridok és szulfátok), valamint kis mennyiségű szerves anyagok. A **TDS-koncentráció** a leszűrt vízmintában lévő gravimetriás módszerrel meghatározható anyagok összessége. A legtöbb esetben a TDS legnagyobb részét az ionok teszik ki. A TDS-t főként természetes víztestek vízminőségével kapcsolatos tanulmányokhoz használják, a felszíni és a felszín alatti vizeket is beleértve.

Az összes oldott szilárdanyag (TDS) vizes mintákban történő mérése az egyik legrégebben használt módszer a felszíni vizek, a talajvíz, a szennyvíz és a technológiai víz minőségének ellenőrzésére [11]. Széles körben alkalmazták a vízminőség kvantitatív mérőeszközeként, ivóvízforrásként való felhasználáshoz [12] az íz- és szagproblémák lehetséges indikátoraként [13], ill. toxicitás jelzésére [14], [15], a tavak biomasszájának és termelékenységének mérésére [16]. Valamint a TDS egy szabályozott paraméter a speciális szennyvízkibocsátásoknál, és mint egy folyamatszabályozási paraméter ipari technológiai víz alkalmazásokban [17]. A környezeti mintákban a TDS pontos mennyiségi meghatározása az elmúlt években még fontosabbá vált társadalmi kihívások miatt, mint például a talajvíz szikesedésének monitorozása, [18] amelyben a TDS (a klorid és nitrát mellett) a három fő monitorozott paraméter egyike.

Annak ellenére, hogy a TDS-elemzés nem specifikus eredményeket ad (koncentrációt nem képes meghatározni), egyszerűsége és alacsony költsége miatt előszeretettel alkalmazzák kutatási és gyakorlati területeken egyaránt.

Az oldott szárazanyagok jelenléte bizonyos mennyiségben az ivóvízben is normális, ártalmatlan, sőt azok előfordulási szintjétől függően még előnyös is. A TDS származhat természetes forrásokból, például kőzetből és talajból, mezőgazdasági és ipari lefolyásból, szennyvízből. Ilyen forrás lehet például az utak jégmentesítésére használt só, a műtrágyákból származó peszticidek, a bányászatból és a vízvezetékekből származó fémek, a kőzetekből származó ásványok, sőt a vízkezelő rendszerekből származó vegyszerek és melléktermékek egyaránt hozzájárulhatnak a TDS-hez a vízellátásban.

Nem minden komponens káros azon alkotók közül, amelyek hozzájárulnak a TDS értékének kialakulásához. Ezért soha nem szabad azt feltételezni, hogy a határérték feletti TDS koncentrációval rendelkező víz szennyezett vagy nem biztonságos, és azt sem, hogy a nulla TDS-sel rendelkező víz a minőség és a tisztaság aranystandardja.

Veszélyes szennyezőanyagok, amelyek TDS-nek minősülnek: [19]

- Ólom: Ezt a közönséges nehézfémeket tanulási zavarokkal, idegrendszeri károsodással és egyéb szervi elváltozásokkal is összefüggésbe hozták.
- Nitrát: A műtrágyában, állati hulladékban és szennyvízben található vegyszer, a fokozott bevitele a szervezetbe rákkal, kék baba szindrómával, pajzsmirigy-problémákkal jár együtt.
- Arzén: Ez a természetben előforduló rákkeltő elem, amely a talajban, kőzetekben és ásványi anyagokban található, számos rák típussal összefüggésbe hozható.
- Bizonyos peszticidek: Ezek a kártevők elleni védekezésre kifejlesztett vegyi anyagok a szaporodási problémáktól, a szív- és érrendszeri problémáktól, a rákig sokféle egészségügyi problémával összefüggésbe hozhatók.

Hasznos ásványi anyagok, amelyek TDS-nek minősülnek: [19]

- Kálium: A kálium jótékony hatással lehet a vérnyomásra, az agyra és a szívre, és segíthet megelőzni az izomgyengeséget és a görcsöket. [20]
- Magnézium: A magnézium segítheti az emésztés egészségét, az idegműködést és az energiatermelést. [21]
- Kalcium: A kalcium segíthet az erős csontok felépítésében és fenntartásában, valamint szabályozhatja a szívverés sebességét és ritmusát.

Az összes oldott szilárdanyag (TDS) a csapvíz ízének fő meghatározója. Az ivóvíz ásványianyag-tartalmát nagymértékben befolyásolja a forrásvíz ásványianyag-tartalma kivéve, ahol a membránkezelés eltávolítja az ásványi anyagokat. Kutatások célja, [14] [22] hogy útmutatást adjon a vízszolgáltatóknak a TDS-különbségekről, amelyek lehetővé teszik a fogyasztók számára a vizek megkülönböztetését, valamint annak megállapítását, hogy a TDS változása hogyan befolyásolja az ivóvíz elfogadhatóságát. A vizsgálatokból látható, hogy az eredmények függenek a specifikus ásványi összetételtől, a TDS változásának irányától, (más

ízélményt biztosít egy adott mértékű csökkenés, mint egy ugyanakkora mértékű növekedés), szaganyagok jelenlététől, szerves széntartalomtól, valamint hőmérséklettől.

A túlzott TDS-nek való hosszan tartó expozíció káros egészségügyi hatásain túlmenően, a magas TDS-szint hozzájárulhat a víz keménységéhez és a vízkőképződéshez, a víz elszíneződéséhez vagy zavarossá válásához, a sós vagy fémes ízhez, valamint a csövek vagy szerelvények korrodálódásához. Az alacsony TDS azonban hátrányos is lehet főként ivóvíz esetében. Az alacsony TDS szintek esetében a jótékony hatással rendelkező természetes ásványi anyagok és tápanyagok, alacsony koncentrációja is káros lehet a szervezetre nézve, ezért az oldott szaganyagokat felfogó vízsűrő berendezések esetén különösen javasolt a hasznos ásványi anyagok utólagos pótlása.

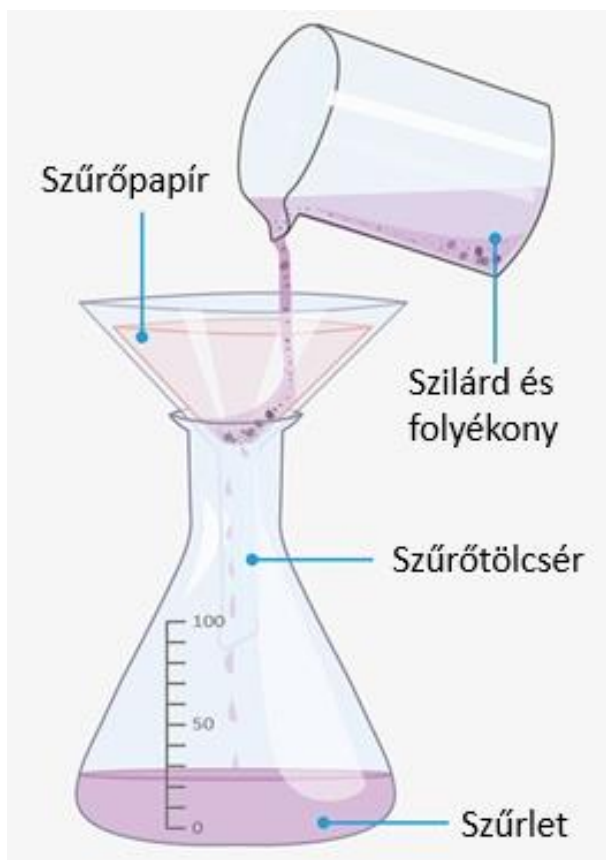
A TDS sok mindenre utalhat: kemény víz, egészséges víz, szennyezett víz. Fontos megjegyezni, hogy a magas TDS nem jelent feltétlenül rossz vízminőséget, az alacsony TDS pedig nem jelent minden esetben jó vízminőséget. Az összes oldott szilárdanyag tartalom összetételétől, valamint a vízben lévő egyéb szennyeződésektől függ, amelyek nem minősülnek oldott szilárd anyagnak és/vagy amelyeket a TDS-mérők nem észlelnek. [19]

Az összes oldott szilárdanyag (TDS) meghatározására számos megoldás áll rendelkezésünkre. Ezek közül szeretnék a továbbiakban párat részletesen bemutatni:

1. Gravimetriás meghatározás
2. Elektromos vezetőképesség mérésen alapuló meghatározás
3. Nagyteljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC) használata töltött aeroszol detektorral (CAD)
4. prepASH készülék

2.1 Gravimetrikus meghatározás

A gravimetrikus analízis nem más mint, súly szerinti kémiai analízis. A kvantitatív analízis egy formája, amely a tömegmérésen alapul. Általánosságban a gravimetriás meghatározás egy részére jellemző, (2. ábra) hogy az elemzés során az oldatban található minőségileg meghatározott iont megfelelő reakcióval oldhatatlan anyaggá (csapadékká) alakítjuk, szűréssel (esetleg centrifugálással, mosással, szárítással vagy kalcinálással) elkülönítjük és az alkotórész mennyiségét tömegméréssel meghatározzuk. Az így kapott eredményt általában súlyszázalékban adják meg [23]. De a TDS meghatározása esetében más a helyzet, ezen vizsgálat során egy szűrést követően határozzuk meg a bepárlási maradékot, ezt az eredményt tömegben kapjuk meg.



2. ábra: Gravimetrikus vizsgálat [23]

A gravimetriás TDS méréseket standard módszerekkel végzik [24], 150 ml-es üvegpoharak és 100 ml-es mintatérfogat felhasználásával. Mindegyik főzőpoharat egy éjszakán át 180 °C-os kemencében szárítják, majd a mérés előtt 2 órán át exsikkátorban hűtik le. Használat előtt minden mintát le kell szűrni 0,45 μm -es cellulóz-acetát membránszűrőn. A membránok elhanyagolható mennyiségű TOC-t (összes szerves széntartalom) adnak a szűrlethez, így ez nem befolyásolja a mérést. Ezután 100 ml-es szűrt mintatérfogatot kimérnek

az előzőleg szárított és lemért főzőpohárba, majd 180°C-on egy éjszakán át bepárolják. A szárított főzőpoharat ezután a fent leírt hűtési és mérési eljárásnak vetik alá. A minták esetében javasolt a párhuzamos mérés alkalmazása a pontosabb munka érdekében [25] [26].

A gravimetriás meghatározás az egyik legrégebb analitikai vizsgálat közé sorolható, de meg kell említenem, hogy hátrányai is vannak. Ilyenek például a hosszú vizsgálati idő, valamint az eredmények pontossága függ a vizsgálatot végző személy precizitásától, a minta homogenitásától és a használati eszközök tisztaságától is. Bizonyos részfolyamatok folyamatos odafigyelést igényelnek, sokszor holtidőkkel, ezáltal az egész vizsgálat több órát és jelentős mennyiségű munkát igényel. Továbbá az eljárás nem mindig kielégítő, mivel pontossága a fent említettek mellett attól is függ, hogy a maradékot elég magas hőmérsékletre hevítsék ahhoz, hogy biztosítsák a teljes dehidratációt anélkül, hogy a komponensek bomlást szenvednének és ezáltal veszteséget okoznának.

2.2 Fajlagos elektromos vezetőképesség mérésen alapuló meghatározás

2.2.1 Laboratóriumi vezetőképesség mérő műszer

Az ionos kötéssel kapcsolódó molekulák vízben negatív töltésű anionokká és pozitív töltésű kationokká disszociálnak. Ha az oldatba két elektródát helyezünk, amelyre egyenirányú áramot kapcsolunk, akkor az ionok az ellentétes töltésű elektródák felé mozdulnak el. Ezeket az ionvezetőket elektrolitoknak nevezzük [27].

Az elektromos vezetőképességet évek óta használják a víz teljes szilárdanyag-tartalmának durva empirikus indexeként, és a gyakorlatban például kondenzátor szivárgásának kimutatására alkalmazzák. Az elektromos vezetőképesség mérésen alapuló módszernek az az alapja, hogy a vízminta vezetőképességének értéke arányos az összes szilárd anyag tartalommal, mivel a víz összetétele befolyásolja az elektromos vezetőképesség értékét [11].

A vezetőképesség az összes szilárdanyag mennyiségének kvantitatív pontos mérésére hathatósan nem alkalmazható, mivel a vizekben jelenlévő különféle vegyületek eltérő mértékben járulnak hozzá a vezetőképesség kialakulásához, mivel az a folyadékban feloldott ionok mennyiségétől, az ionok töltésétől és mobilitásától (méretétől), valamint az anyag viszkozitásától és sűrűségétől is függ. Például a víz sűrűsége csökken, amikor a hőmérséklet emelkedik, következésképpen az elektromos vezetőképesség növekszik.

Az összes szilárdanyag-tartalom meghatározásnak célja a megbízható eredmények prezentálása minden típusú és koncentrációjú vízminta esetén, továbbá a pontosságnak összehasonlíthatónak kell lennie a többi alkalmazott analitikai módszerrel. Gyakorlati okokból az eljárásnak minimális időt és munkát kell igényelnie.

A TDS vezetőképesség szerinti meghatározása gyors eszközként szolgál a többi analitikai adatból számított összes szilárdanyag tartalom ellenőrzésére. Az eljárás minden, általában előforduló víztípusra alkalmazható. Ezenkívül a vezetőképességi eljárás lehetőséget biztosít a nem-karbonát szilárd anyagok gyors becslésére [28], amely meghatározás általában csak jelentős idő és erőfeszítés ráfordításával érhető el.



3. ábra: Elektromos vezetőképesség mérő műszer [29]

Az elektromos vezetőképesség mérő műszer (3. ábra) felépítése és használata egyszerű, a kalibrált műszerhez tartozó elektródát a vizsgálati mintába helyezve, a vizsgálati eredmény pár másodpercen belül a kijelzőpanelen leolvasható. Laboratóriumokban gyors előmérésre is használják, amikor nem a pontos eredmény meghatározása a cél, hanem kiugró értékek megadása. Például egy üzemzavar esetén a keletkezett szennyvíz magas TDS tartalmát azonnal prognosztizálhatjuk, elősegítve ezzel a gyors üzemi beavatkozást.

2.2.2 Digitális TDS mérőműszer

A TDS mérésének az egyik legáltalánosabb és legegyszerűbb módja a TDS-mérő (4. ábra). A kézi eszköz a víz vezetőképességének mérésével másodpercek alatt megadja a TDS becslését. A probléma az, hogy a TDS-mérők nem mérnek és nem határoznak meg minden egyes paramétert. Célszerű tisztában lenni azzal, hogy mit lehet és mit nem lehet mérni TDS-mérővel. Illetve, hogy a teljes oldott szilárd tartalom egy összegző mérőszám, amelynél figyelembe kell venni, hogy a technológiai/környezeti szempontból hasznos oldott anyag ugyanúgy növeli a TDS értékét, mint a káros oldott anyagok [19].

A TDS-mérő ezután a vezetőképesség-mérést ppm vagy mg/l koncentráció mérésé alakítja át, ami a TDS-szintek becsléseként szolgál.

A TDS-mérők nem érzékelnek bizonyos oldott szilárd anyagokat, amelyek nem járulnak hozzá a vezetőképesség kialakításához, sem több tucat más veszélyes csapvízszennyeződést. Bizonyos fémek, gyógyszerek, peszticidek, baktériumok és bizonyos rákos megbetegedésekkel kapcsolatba hozható PFAS-ok (perfluor-alkil vegyületek) [30] mérésére a TDS-mérők nem alkalmasak. Az egészségre káros TDS komponenseket, például az ólmot, az arzént és a króm

(VI)-ot a TDS-mérők általában nem észlelik, amíg el nem éri a koncentrációjuk az egészségügyi határértéket, vagy akár annak többszörösét.

Például az ivóvíz ólomszintjének legalább a törvényes határérték 70-szeresének kell lennie ahhoz, hogy egy tipikus TDS-mérőn is regisztráljon. Az arzénszintnek legalább 100-szor nagyobbak kell lennie a megengedett határértéknél. A króm (VI) szintjének legalább 50 000-szeresének kell lennie az ajánlott közegészségügyi célnak [19]. Ezen túlmenően a mérés összegző jellege miatt továbbra is csak az összes oldott szilárd tartalom növekedését lehet megállapítani, a szennyezést okozó anyagot továbbra sem ismerjük. Ez egy másik oka annak, hogy a TDS-szintek nem teljes és nem pontos jelzések a víz minőségéről, biztonságáról és tisztaságáról.



4. ábra: TDS mérő műszer [31]

2.3 Nagyteljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC) használata töltött aeroszoldetektorral (CAD)

A gravimetriás meghatározást és az oldott szilárd anyagok elektromos vezetőképességgel történő közelítésének hagyományos módszereit régóta alkalmazzák, de ezen vizsgálatok jelentős korlátokkal rendelkeznek. Irodalomkutatásom során megismertem egy számomra újszerű módszert TDS mérésére. Ez az eljárás gyors, egyszerű és kis mintatérfogatot igényel, nem utolsósorban meglehetősen alacsony kimutatási határral rendelkezik (0,054 mg/L). Ezenkívül a módszer a hagyományos gravimetriás és elektrokémiai módszerekhez képest javulást kínál a félig illékony vegyületek, az éghető szerves anyagok és a nem vezető anyagok mérése tekintetében. Ennek eredményeként a módszer új és továbbfejlesztett megközelítést kínál széles körű alkalmazásokkal [25].

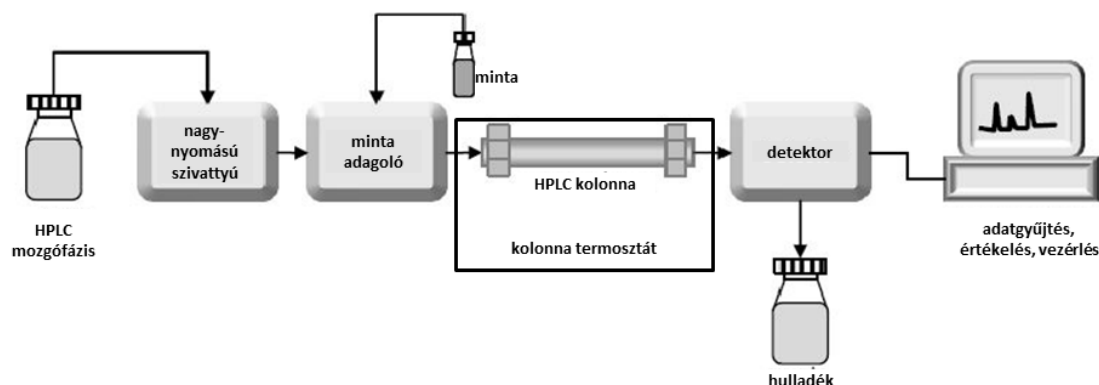
A hagyományos gravimetriás és vezetőképességi módszerek alternatívája a nagyteljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC) használata töltött aeroszoldetektorral (CAD).

A HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) nagy teljesítményű folyadékkromatográfia, oszlopkromatográfia, amely egy mintakeveréket vagy analitot oldószerben, más néven mozgó fázisban nagy nyomáson pumpál át egy kromatográfiás oszloptöltetet tartalmazó oszlopon, azaz az állófázison [32].

Ezt a technikát - sokoldalúságának köszönhetően - számos ipari és tudományos területen használják, például környezetvédelmi, kémiai, gyógyszerészeti és törvényszéki területeken.

A minta komponenseinek retenció ideje több paramétertől is függ, ezek az állófázis, az elemzett molekulák és az alkalmazott oldószer vagy oldószerek közötti kölcsönhatás. A minta áthaladva az oszlopon, különböző erősséggel lép kölcsönhatásba a két fázissal, ennek elsődleges oka az analitok eltérő polaritása. Azok az analitok lépnek ki gyorsabban az oszlopból, amelyek gyengébb kölcsönhatásban vannak az állófázissal vagy erősebben a mobilfázissal [33].

A HPLC rendszer fő alkotóelemei: (5. ábra) oldószertartály(ok), nagynyomású pumpa, kromatográfiás oszlop, injektor (minta adagoló) és detektor [33].



5. ábra: HPLC rendszer felépítése [32]

A nagy teljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC) egy keverék komponenseinek szétválasztására alkalmas analitikai/elválasztástechnikai módszer. Az eljárás során nem illékony, termikusan instabil és viszonylag nagy molekulatömegű komponensek szétválasztása történik. Az injektált mintát az elválasztó oszlopon át a detektorig a mozgófázisnak nevezett folyékony hordozóáram szállítja, az egyes komponenseket az elválasztó oszlopban a fizikai-kémiai kölcsönhatások szerint különítik el. A fény elnyelésétől vagy a törésmutató változásától, az elektrokémiai vagy vezetőképesség változásától, vagy egyszerűen a szétválasztott molekulák méreteloszlásától függően az elválasztott komponenseket a detektor fogja értékelni.

A detektor kimenetét egy szoftver figyeli és értékeli, amely nemcsak elvégzi a szükséges számításokat, hanem vezérli is a készüléket, kontrollálja az injektálás térfogatot, az injektálási sorrendet, az érzékelési hullámhosszt, a mosási ciklusokat és a többi működési paramétert.

A modern laboratóriumokban népszerű és széles körben elfogadott technikának tekinthető a nagy teljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC), mivel a technika lehetővé teszi a minta elemzését koncentrációk és molekulatömegek széles tartományában. Az elemzéseket különböző oszlopméretek és üzemmódok alkalmazásával végzik pikogrammtól a gramm szintig.

A CAD (Charged Aerosol Detector) egy olyan detektor, amelyet a nagy teljesítményű folyadékkromatográfiával (HPLC) és az ultra nagy teljesítményű folyadékkromatográfiával (UHPLC) [34] együtt használnak a mintában lévő anyagok mennyiségének mérésére töltött aeroszol részecskék létrehozásával [35]. Általában olyan vegyületek elemzésére használják, amelyek kromofor hiánya miatt nem mutathatók ki hagyományos UV/Vis módszerrel. A CAD képes mérni az összes nem illékony és sok félig illékony analitot [36]. A CAD más aeroszoldetektorokhoz hasonlóan a destruktív általános célú detektorok kategóriájába tartozik.

A nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás CAD-ben a mozgó fázist és az oldott összetevőket aeroszollokká porlasztják, amelyek gyorsan elpárolognak, majd pozitív töltésű vivőgázárammal töltődnek fel. Végül ez a folyamat belép egy elektromos érzékelőrendszerbe [37]. A CAD egy olyan univerzális detektor, ami már ideális, akár az oldott szárazanyagok mérésére is, mert csak kis különbség van a válaszjelben ugyanazon mennyiségű különböző analit esetén [38]. Mivel a TDS meghatározása során nincs szükség a komponensek elválasztására, ezért a már ismertetett mérési rendszerből a kromatográfiás kolonnát el lehet hagyni, aminek eredményeként az oldott összetevők idővel nem válnak szét. Ennek következményeként a mozgófázis és annak összes összetevője megközelítőleg egy időben kerül be a detektorba, amelyet csak diffúzió és diszperzió módosít. Ebben az esetben a detektor a mintában lévő összes oldott anyag mennyiségét határozza meg. Számos vizsgálatnál már alkalmazzák a CAD rendszert, például parabének [39] és gyógyszerek [40] analízise során, azonban a szerzők tudomása szerint ezt a vizsgálati módszert korábban még nem alkalmazták környezeti minták elemzésére. Továbbá a CAD-detektálást nem hasonlították össze a hagyományos gravimetriás TDS-analízissel vagy az elektromos vezetőképesség mérésen alapuló TDS meghatározással környezeti minták esetében.

Kevin R. Gilmore munkatársaival a CAD alkalmazásáról számolnak be a TDS meghatározására. Gyors, és 1 ml-nél kisebb mintatérfogatot igénylő módszer jó érzékenységgel és alacsony kimutatási határral rendelkezik. Sok fent tárgyalt mérési korláttal szemben ez a módszer immunitást mutat, illetve a félig illékony vegyületek mérése is javult. A választott eljárást több különböző típusú vízmintán mutatják be, és megegyeznek a megfelelő standard kiválasztásáról. Annak ellenére, hogy a módszerhez analitikai berendezésre van szükség, jelentős idő és energia takarítható meg a hagyományos gravimetriás módszerrel szemben.

A vizsgálat során egy Corona Charged Aerosol Detectorral felszerelt Dionex Ultimate 3000 HPLC-t használtak (6. ábra). A HPLC mozgófázishoz 70% metanolt és 30% ionmentesített vizet alkalmaztak. A HPLC-be nem helyeztek analitikai oszlopot. A CAD detektorban nitrogént használtak porlasztógázként, és a rendszer szabályozási paramétereit a következőképpen állították be: gáznyomás = 35,1 psi; teljes áramlási sebesség = 1,6 L/min; áramlási arány = 0,44; $V_{cor} = 2,18$ kV; $I_{cor} = 1,00$ μ A; ionT = 20,2 V; nyomás tartomány = 100 Pa; szűrő = alacsony; eltolás = 0. Minden mintából 1 ml-t helyeztek egy 2 ml-es fiolába, lezárták egy septummal, és egy automatikus mintavevőbe helyezték. Egy 5 μ l-es mintabemérő hurkot használtak a minta detektorba juttatására.

Az elemzés megbízhatóságának jegyében minden vizsgálatot három-három párhuzamos mintán végeztek el. Az egyes futtatások hossza 1 perc volt, és a mintát 1 ml/perc áramlási sebességgel pumpálták a detektorba [25].



6. ábra: Corona Charged Aerosol Detektorral felszerelt Dionex Ultimate 3000 HPLC készülék [41]

A módszer kimutatási határának meghatározásához 2 ppm kálium-hidrogén-ftalát standardot elemeztek tizenkét alkalommal.

A retenciós idők a leírt műszerbeállítások alkalmazásával 0,110 és 0,125 perc között voltak, ami szemlélteti a módszer gyorsaságát. Valamennyi vizsgált komponens viszonylag szimmetrikus csúcsokat produkált, egyedül a csúcsok végződésében lehetett tapasztalni csekély eltéréseket.

Az eredmények alapján a HPLC CAD módszer jelentős javulást eredményez a környezeti minták TDS-mérésére szolgáló hagyományos gravimetriás elemzéshez képest.

Előnyei:

- gyors meghatározás
- alacsony kimutatási határ
- kis mintatérfogat
- csökkenti a félig illékony vegyületek veszteségét
- éghető szerves anyagok nem vesznek el
- konverziós tényező kiküszöbölése az elektromos vezetőképesség és a koncentráció között

Hátránya, hogy a műszer eredményként csak a retenciós időket tudja meghatározni, de ez a meghatározási módszer egyaránt hasznos a környezettudományok és más területek számára.

2.4 prepASH készülék

A prepASH hamvasztó készülék működése a termogravimetriás elven alapul. Megkönnyíti a folyadékok, porózus szilárd anyagok gyors és megbízható szárítását, illetve hamvasztását. A készülék működtetése nem bonyolult, így megkönnyíti a dolgozó munkáját. Irodalomkutatásom során szembesültem a készülék sokoldalúságával, mivel szerteágazó területeken használják a készüléket. Eleveniszap [42], biomassa, kagylók, élővilág tanulmányozására [43], illetve cukornád hamutartalmának meghatározására [44]. Továbbá papírgyári hamu vizsgálatára [45], valamint élelmiszer-kémiai területeken is sikeresen alkalmazzák [46].

A hamvasztó készülék legfontosabb jellemzői:

- Akár 29 minta automatikus szárítása, hamvasztása és tömegmérése.
- Az összes minta egyidejű mérése és naplózása az egész mérési folyamat során.
- Automatizált pneumatikus nyitási berendezés
- Beépített, érintőképernyős működtetésű személyi számítógép az egyszerű használathoz és az egyértelmű kijelzésekhez.
- Hőmérséklettartomány: 50 °C - 1000 °C.



7. ábra: prepASH készülék [47]

A készülék felépítését és részeit az 1. mellékletben csatoltam a dolgozathoz.

A 2. táblázatban összehasonlítottam az általam bemutatott összes oldott szárazanyag tartalom meghatározására alkalmas módszereket számunkra fontos szempontok alapján.

2. táblázat: Összes oldott szárazanyag tartalom meghatározására alkalmas módszerek összehasonlítása

	Kezdeti költség	Szükséges emberi jelenlét	Eredmény-szolgáltatáshoz szükséges idő	Pontosság	Mérést befolyásoló tényező
Gravimetrikus meghatározás	költség-hatékony beszerzés	folyamatos felügyelet	480 perc	jó	emberi tényező
Fajlagos elektromos vezetőképesség mérésen alapuló meghatározása	költség-hatékony beszerzés	folyamatos felügyelet	5 perc	megfelelő	hőmérséklet
Nagyteljesítményű folyadék-kromatográfia (HPLC) használata töltött aeroszoldetektorral (CAD)	magas beszerzési költség	csak mérés indítása és kiértékelése során	5 perc	kiváló	készülék nem rendeltetésszerű használata
prepASH készülék	magas beszerzési költség	csak mérés indítása és kiértékelése során	180-500 perc	kiváló	készülék nem rendeltetésszerű használata

3 Saját munka bemutatása

A Wanhua BorsodChem Zrt.-nél töltött gyakorlatom során végig kísértem a prepASH készülék beszerzését, megérkezését és a beüzemelését. A berendezés 2021. augusztusában való megérkezése után meg is kezdtük a beüzemelését. A kezdetek során jó pár problémával szembesültünk. Ide sorolható például a túl magas talapzat, amely megnehezítette a készülékhez való megfelelő hozzáférést. Továbbá a régi fülkében nem tudtuk vízszintes helyzetbe állítani a hamvasztót, illetve zavaró hatással voltak az épület tetején lévő elszívórendszer ventilátorai által keltett rezgések. Egy új fülke megfelelő kialakítással megoldotta az előbb említett problémákat. Amíg meg nem érkezett az új fülke, addig nem tudtuk megfelelően használni a készüléket, mivel nagyon érzékeny a vízszint beállításra. Az új fülke megérkezése után sikeresen beállítottuk a berendezést.

A gyakorlatom során folyamatosan tanulmányoztam a készülék műszaki leírását, hogy a készülék kezelési utasítását elkészítsem a laboránsok számára. A készülék használatának megkönnyítése céljából készítettem pár segédletet, melyeket a 2. mellékletként csatoltam a dolgozathoz.

Ki kellett kísérletezni, hogy adott mintamennyiség szárazra párolására előre meghatározott hőmérsékleten mennyi idő szükséges. Ezen folyamatok során több tényezőt is figyelembe kellett vennem (pl: munkarend, minták száma, minták bemérése, minta sajátossága).

Nagyon sok feltételt, igényt és lehetőséget figyelembe véve végül öt féle módszert választottunk ki rendszeres használatra, melyek az alábbiak:

- 5 ml minta bemérésig elegendő 200 perc a szárazra pároláshoz, 105°C-on
- 10 ml minta bemérésig elegendő 240 perc a szárazra pároláshoz, 105°C-on
- 20 ml minta bemérésig elegendő 500 perc a szárazra pároláshoz, 105°C-on
- 20 ml minta bemérésig és iszapok mérésére elegendő 750 perc a szárazra pároláshoz
- A csészék izzításához 120 perc szükséges 600°C-on

3.1 Klasszikus módszerrel végzett vizsgálatok bemutatása

a) Felszíni, felszín alatti, valamint szennyvíz minta esetén:



8. ábra: Klasszikus vizsgálat lépései szennyvizek esetén

Az összes oldott szőrazanyag tartalom meghatározása az MSZ 260-3:1973 szabvány alapján történik. A vizsgálat a vízmintáknak vízfűrdőn vagy homokfűrdőn való bepárlásából, a maradék 105°C hőmérsékleten tömegállandóságig történő szárításból áll (8. ábra; 9. ábra).

Első lépésként az elmosott főzőpoharakat, valamint a szűőpapirokat szárítószekrényben 1 órában át szárítjuk, majd 2 óráig az exsikkátorban hagyjuk lehűlni.

A mérés előtt egyesével lemérjük a megszámozott főzőpoharak tömegét és ezeket fel is jegyezzük.

A vízmintát következő lépésként homogenizáljuk, majd leszűrjük. Szennyvizek esetében 0,8 μm pórusméretű membrán szűőrt, míg felszíni és felszín alatti vizek esetében 0,45 μm -es membrán szűőrt használunk. Szűőrendszer felépítése: 1 vákuum pumpával akár 3 szívópalackot is szűrhetünk egyszerre.

Ezután analitikai mérlegen előre lemerőt bepárló edénybe, vezetőképesség alapján kiszámolt mennyiségű szűrt vízmintát mérünk be, melyet homokfűrdőn párolunk be.

A pH és vezetőképesség elővizsgálat segítségével lehet dönteni a bemérési mennyiségekről. Ügyelve arra, hogy a visszamérő érték 100 és 250 mg közé essen majd, melyet az alkalmazott szabvány ír elő [48].

Ezt úgy érhetjük el, hogy a fajlagos vezetőképesség 70%-át vesszük, az itt kapott eredmény függvényében úgy választjuk meg a minta bemérését, hogy eleget tegyünk a szabvány követelményének.

Példa: Adott egy vízminta, melynek fajlagos elektromos vezetőképessége 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A vezetőképesség 70%-kal történő korrekciója után 3500 mg/l-t kapunk.

$$\text{Korrekció utáni érték} = 5000 \cdot 0,7 = 3500 \text{ mg/l} \quad (1)$$

Ezen érték segítségével könnyedén kiszámolhatjuk a szükséges bemérést a vízmintából. Mivel a szabvány előírása szerint az összes oldott szárazanyag tartalomnak 100-250 mg közé kellene esni, ezért a két szám középértékét (175 mg) a fentebb kapott korrekció utáni értékkel (3500 mg/l) elosztjuk, majd megszorozzuk 1000-rel, így megkapjuk a szükséges mintabemérést.

$$\text{Szükséges mintabemérés} = \frac{175}{3500} \cdot 1000 = 50 \text{ ml} \quad (2)$$

Figyelembe kell venni azt a tényt, hogy ha savak okoznak magas vezetőképességet, akkor azokat az anyagokat (savakat) bepárlással nem tudjuk megmérni, hiszen elillannak (sósav), vagy elfüstölnek (kénsav), esetleg be sem tudjuk szárazra párolni a maradékot (kénsav). Emiatt ezeknél a vízmintáknál nem a vezetőképesség alapján határozzuk meg a kívánt bemérést, hanem a korábban már bevált beméréseket alkalmazzuk. Bepárlási maradékként megmaradt anyagok közé sorolhatók a lúgok (Pl: NaOH), valamint a sók (Pl: NaCl, Na₂SO₄). Majd a bepárolt maradékot 105°C-on súlyállandóságig szárítószekrényben 2 órán keresztül szárítjuk. Exsikkátorban lehűtjük kb. 1 órán keresztül, majd analitikai mérlegen visszamérjük a maradékot, az ekkor kapott eredményt feljegyezve (3. táblázat) az alábbi számolást követve megkapjuk a mért összes oldott szárazanyag tartalmat:

3. táblázat: Összes oldott szárazanyag tartalmának meghatározásához szükséges adatok egy mintapéldán keresztül

Bemért minta mennyisége [ml]	Mérés után visszamért főzőpohár tömege [g]	Üres főzőpohár tömege [g]	Összes oldott szárazanyag tartalom [mg/l]
100	50,0457	50,0329	128

$$\begin{aligned} \text{Összes oldott szárazanyag tartalom [mg/l]} &= (m_2 - m_1) \cdot \frac{1000}{V} = \\ &= (50045,7 \text{ mg} - 50032,9 \text{ mg}) \cdot \frac{1000}{100 \text{ ml}} = 128 \text{ mg/l} \end{aligned} \quad (3)$$

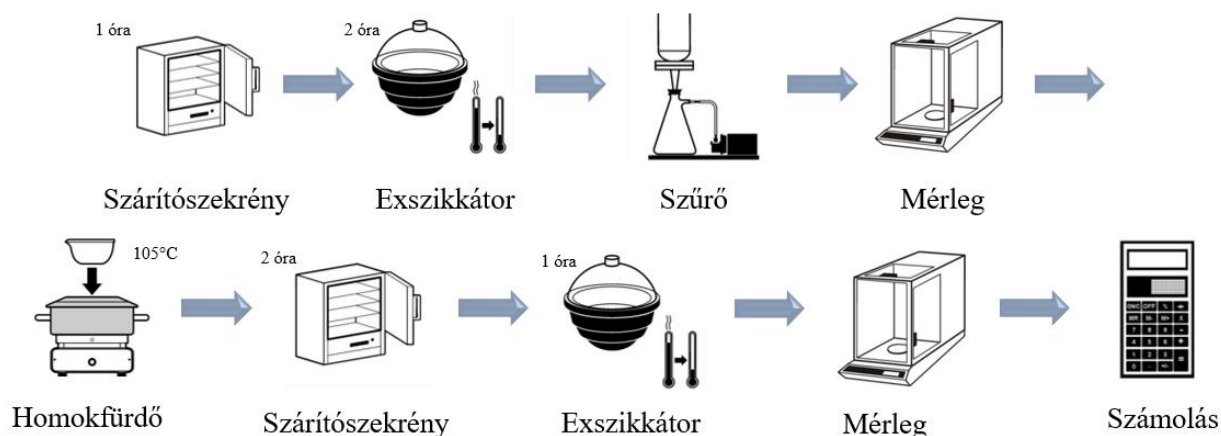
ahol:

m_1 = az üres főzőpohár tömege mg-ban

m_2 = a főzőpohár tömege 105 °C hőmérsékleten szárított maradékkal együtt mg-ban

V = a bemért vízminta mennyisége cm^3 -ben.

A klasszikus folyamatot egy egyszerűsített folyamatábrán is ábrázoltam szemléltetésképpen.



9. ábra: Összes oldott szilárdanyag klasszikus meghatározásának folyamata az eszközök előkészítésétől egészen az eredmények feldolgozásáig [1]

A végeredményt nagyban befolyásolja az, hogy mennyire körültekintő a mintát feldolgozó laboráns: hogy ki van-e szárítva a főzőpohár, az exszikkátor rendben van-e, a bepárlás figyelmesen történt-e (nem „köpködte” ki a bepárlóra), a már bepárolt minta helyesen volt-e szárítva, hűtve (exszikkátor).

Exszikkátor regenerálása:

Az exszikkátorban lévő szilikagél általában két hetente érdemes kiszárítani, azonban amelyik exszikkátor tölteten hamarabb látszódik az elszíneződés, mindenképp szárítani szükséges. A regenerálást 140°C-on két órán keresztül végezzük szárítószekrényben, majd kicsit hagyjuk, hogy visszahűljön és visszaöntjük az exszikkátorba.

b) Iszap minta esetén:

Az összes szárazanyag tartalom, bepárlási maradék és izzítási maradék meghatározása iszapok esetében az MSZ 260-3:1973 szabvány 2. fejezetét használják. A klasszikus gravimetriás vizsgálat a mintáknak vízfürdőn vagy homokfürdőn való bepárlásából, a maradék 105°C hőmérsékleten tömegállandóságig történő szárításból, majd 600°C hőmérsékleten tömegállandóságig történő izzításból áll (10. ábra; 11. ábra).



10. ábra: Klasszikus vizsgálat lépései iszap minta esetén

Első lépésként az elmosott porcelán bepárlócsészéket 600°C-on kiizzítjuk, majd exsikkátorba helyezzük.

A mérés előtt egyesével lemérjük a megszámozott porcelán bepárlócsészék tömegét és ezeket az értékeket fel is jegyezzük. Az iszapmintákat következő lépésként homogenizáljuk, majd leszűrjük karika szűrőpapír segítségével.

Ezután analitikai mérlegen előre lemerített porcelán bepárlócsészékbe, vezetőképesség alapján kiszámolt mennyiségű szűrt és szűretlen mintát mérünk be, melyet homokfürdőn párolunk be. Ebben az esetben is a pH és vezetőképesség elővizsgálat segítségével lehet dönteni a bemérési mennyiségekről, ahogy ezt már a vízminták esetében is láthattuk, a számítás folyamata is megegyezik az (1) -es és (2) -es egyenletnél leírtakkal.

A bepárolt maradékot exsikkátorban lehűtjük kb. 1 órán keresztül, majd analitikai mérlegen visszamérjük a maradékot, az ekkor kapott eredményt feljegyezve (4. táblázat) megkapjuk a lebegőanyag tartalmat.

Következő lépésben a mintákat 600°C-on kemencében kiizzítjuk, majd újra exsikkátorba helyezzük. Ezt követően visszamérjük a maradékot és az alábbi számolást követve megkapjuk a mért izzítási maradékot, valamint a szerves és szervetlen anyag tartalmat:

4. táblázat: Példaszámolás egy iszapminta vizsgált paramétereinek meghatározásához

	Szűrt minta	Szűretlen minta	
	Bemérés: 10 ml	Bemérés: 10 ml	
Teli bepárlócsésze tömege 105°C-os szárítás után [g]	80,5616	78,4298	Lebegő anyag tartalom [mg/l]
Üres bepárlócsésze tömege [g]	80,5102	78,2989	7950
Visszamérés [g]	5140	13090	
Teli bepárlócsésze tömege 600°C-os izzítás után [g]	80,5574	78,3707	Izzítási maradék [mg]
Üres bepárlócsésze tömege [g]	80,5102	78,2989	2460
Visszamérés [g]	4720	7180	
Lebegő anyag tartalom [mg/l]	7950		
Szerves anyag tartalom [mg/l] [%]	5490 → 69,1		
Szervetlen anyag tartalom [mg/l] [%]	2460 → 30,9		

$$\begin{aligned}
 & \text{Lebegő anyag tartalom} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] = \\
 & = \left(\frac{(\text{Szűretlen minta teli bepárlócsésze } [105^\circ\text{C} - \text{os szárítás után}] - \text{Üres edény}) \cdot 1000}{\text{Bemérés}} \cdot 1000 \right) \\
 & - \left(\frac{(\text{Szűrt minta teli bepárlócsésze } [105^\circ\text{C} - \text{os szárítás után}] - \text{Üres edény}) \cdot 1000}{\text{Bemérés}} \cdot 1000 \right) \quad (4) \\
 & = \left(\frac{(78,4298 - 78,2989) \cdot 1000}{10} \cdot 1000 \right) - \left(\frac{(80,5616 - 80,5102) \cdot 1000}{10} \cdot 1000 \right) = \mathbf{7950 \text{ mg/l}}
 \end{aligned}$$

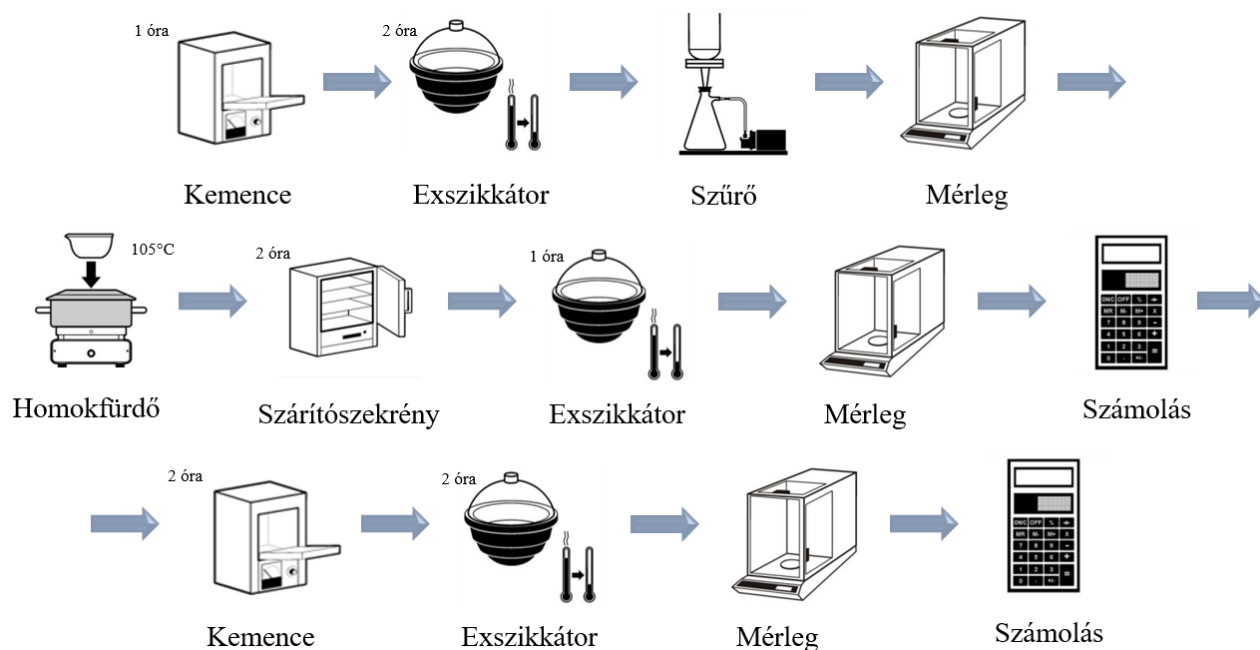
$$\begin{aligned}
& \text{Szervetlen anyag tartalom} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] = \\
& = \left(\frac{(\text{Szűretlen minta teli bepárlócsésze} [600^\circ\text{C} - \text{os izzítás után}] - \text{Üres edény}) \cdot 1000}{\text{Bemérés}} \cdot 1000 \right) \\
& - \left(\frac{(\text{Szűrt minta teli bepárlócsésze} [600^\circ\text{C} - \text{os izzítás után}] - \text{Üres edény}) \cdot 1000}{\text{Bemérés}} \cdot 1000 \right) \\
& = \left(\frac{(78,3707 - 78,2989) \cdot 1000}{10} \cdot 1000 \right) - \left(\frac{(80,5574 - 80,5102) \cdot 1000}{10} \cdot 1000 \right) = \mathbf{2460 \text{ mg}}
\end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
& \text{Szerves anyag tartalom} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] = \\
& = \text{Lebegő anyag tartalom} - \text{Szervetlen anyag tartalom} = 7950 - 2460 \\
& = \mathbf{5490 \text{ mg}}
\end{aligned} \tag{6}$$

$$\text{Szervetlen hányad} [\%] = \frac{\text{Szervetlen anyag tartalom}}{\text{Lebegő anyag tartalom}} \cdot 100 = \frac{2460}{7950} \cdot 100 = \mathbf{30,9\%} \tag{7}$$

$$\text{Szerves hányad} [\%] = 100 - \text{Szervetlen hányad} = 100 - 30,9 = \mathbf{69,1\%} \tag{8}$$

A klasszikus folyamatot egy egyszerűsített folyamatábrán is ábrázoltam szemléltetésképpen.



11. ábra: Összes oldott szilárdanyag klasszikus meghatározásának folyamata, valamint lebegőanyag tartalom és szerves, illetve szervetlen hányad meghatározásának menete iszapminta esetén, az eszközök előkészítésétől egészen az eredmények feldolgozásáig [1]

3.2 prepASH készülékkel végzett vizsgálat bemutatása

A manuális technikához hasonlóak a lépések, de egy helyen elvégezhető a tégelyek lemerése, maga a TDS mérés és az izzítás is.

A tégelyek izzítása után, ugyanúgy homogenizáljuk, majd szűrjük a mintákat. Ezek után kalibráljuk a műszer mérlegét, valamint elvégezzük a mérési paraméterek beállítását. (A választott módszer függ az adott minták beméréséből, ez alapján változik a mérés idejének hossza is.) Ezeket mérési kísérletekkel határoztam meg, hogy adott mennyiségű minta esetén mennyi idő szükséges a teljes bepárlásra.

A minták bemérése előtt az összes tégelyt leméri a műszer egymás után. Miután bemértük a mintákat, elindítjuk a műszert, ami nem igényel különösebb felügyeletet. A mérés végén megkapjuk grafikusan és numerikusan is az eredményeket, melyek alapján meghatározható az összes oldott szárazanyag tartalom. A folyamat menetét a 12. ábra foglalta össze.



12. ábra: prepASH készülékkel történő mérés folyamatának bemutatása [1] [40]

Számolás

a) Szennyvíz minta esetén:

Adott minta esetén leolvassuk az utolsó oszlopban lévő eredményeket, melyek legfeljebb ± 10 %-os eltéréssel tekinthetőek párhuzamosnak. Amennyiben az eredmények az eltérési határon belül vannak, akkor ezeket átlagoljuk, majd a következő képlet szerint számolunk tovább:

$$\text{Összes oldott szárazanyag tartalom [mg/l]} = \frac{\text{Mért érték} \cdot 1000}{\text{Bemérés}} \cdot 1000 \quad (9)$$

A továbbiakban egy konkrét mérés példáján keresztül mutatom be a számolás menetét.

5. táblázat: *prepASH* készülékkel való mérés eredményei

Result: 22-08-08 500p 20ml.log / Samplelist: 22-08-08 500p 20ml.log

Nr.	Name	ID	Group	S [g]	Residue 1 [g]	Residue [g]	Residue 2 [g]	Residue [g]	Residue 3 [g]	Residue [g]
1	08-08 10ml 4-5	-	1	9.9708	9.9585	9.9585	0.0119	0.0119	0.0119	0.0119
2	08-08 10ml 4-5	-	1	9.9753	9.9640	9.9640	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118
3	08-08 1ml 5ab	-	1	1.0232	1.0190	1.0190	0.0125	0.0125	0.0125	0.0125
4	08-08 1ml 5ab	-	1	1.0087	1.0051	1.0051	0.0123	0.0123	0.0122	0.0122
5	08-08 20ml 1-1	-	1	19.8983	19.8825	19.8825	0.0088	0.0088	0.0087	0.0087
6	08-08 20ml 1-1	-	1	19.9145	19.8977	19.8977	0.0089	0.0089	0.0089	0.0089
7	08-08 5ml 3-1	-	1	4.9839	4.9783	4.9783	0.0136	0.0136	0.0135	0.0135
8	08-08 5ml 3-1	-	1	5.0184	5.0144	5.0144	0.0137	0.0137	0.0136	0.0136
9	08-08 3ml 4-14	-	1	2.9741	2.9702	2.9702	0.0222	0.0222	0.0220	0.0220
10	08-08 3ml 4-14	-	1	3.0145	3.0047	3.0047	0.0211	0.0211	0.0210	0.0210

Az 5. táblázatból kiválasztom az egyik szennyvíz mintát, a számolás pedig a következő:

$$\text{Leolvasott eredmények átlaga: } \frac{0,0087 + 0,0089}{2} = 0,0088 \text{ g} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{Összes oldott szárazanyag tartalom } 1/1 \text{ szennyvíz esetén } \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] = \\ = \frac{\text{Mért érték} \cdot 1000}{\text{Bemérés}} \cdot 1000 = \frac{0,0088 \cdot 1000}{20} \cdot 1000 = 440 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \end{aligned} \quad (11)$$

b) Iszapgyminta esetén:

Adott minta esetén leolvassuk a Residue 2 oszlopban lévő eredményeket a szűrt és a szűrtelen minta esetén, melyek szintén legfeljebb ± 10 %-os eltéréssel tekinthetők párhuzamosnak. Amennyiben az eredmények az eltérési határon belül vannak, akkor ezeket átlagoljuk, majd a következő képlet szerint számolunk tovább:

$$\begin{aligned} \text{Lebegő anyag tartalom } \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] = \\ = \left(\frac{\text{Szűrtelen minta mért érték} [\text{Residue 2}] \cdot 1000}{\text{Bemérés}} \cdot 1000 \right) \\ - \left(\frac{\text{Szűrt minta mért érték} [\text{Residue 2}] \cdot 1000}{\text{Bemérés}} \cdot 1000 \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Aztán leolvassuk a Residue oszlopban lévő eredményeket a szűrt és a szűrtelen minta esetén, melyek továbbra is legfeljebb ± 10 %-os eltéréssel tekinthetők párhuzamosnak. Amennyiben az eredmények az eltérési határon belül vannak, akkor ezeket átlagoljuk, majd a következő képlet szerint számolunk tovább:

$$\begin{aligned} \text{Szervetlen anyag tartalom} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] &= \\ &= \left(\frac{\text{Szűretlen minta Residue mért érték} \cdot 1000}{\text{Bemérés}} \cdot 1000 \right) \\ &- \left(\frac{\text{Szűrt minta Residue mért érték} \cdot 1000}{\text{Bemérés}} \cdot 1000 \right) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{Szerves anyag tartalom} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] &= \\ &= \text{Lebegő anyag tartalom} - \text{Szervetlen anyag tartalom} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\text{Szervetlen hányad} [\%] = \frac{\text{Szervetlen anyag tartalom}}{\text{Lebegő anyag tartalom}} \cdot 100 \quad (15)$$

$$\text{Szerves hányad} [\%] = 100 - \text{Szervetlen hányad} \% \quad (16)$$

A továbbiakban egy konkrét mérés példáján keresztül mutatom be a számolás menetét.

6. táblázat: prepASH készülékkel való mérés eredményei

Result: 22-08-17 750p 20ml.log / Samplelist: 22-08-17 750p 20ml.log

Nr.	Name	ID	Group	S [g]	Residue 1 [g]	Residue [g]	Residue 2 [g]	Residue [g]	Residue 3 [g]	Residue [g]	Residue 4 [g]	Residue [g]
	08-17 10ml 3-1		1	9.9822	9.9646	9.9646	0.0232	0.0232	0.0227	0.0227	0.0197	0.0197
2	08-17 10ml 3-1		1	9.9815	9.9645	9.9645	0.0231	0.0231	0.0228	0.0228	0.0201	0.0201
3	08-17 20ml 2-13		1	19.9016	19.8810	19.8810	0.0059	0.0059	0.0056	0.0056	0.0041	0.0041
4	08-17 20ml 2-13		1	19.9410	19.9206	19.9206	0.0058	0.0058	0.0056	0.0056	0.0039	0.0039
5	08-17 10ml 3-12		1	9.9909	9.9729	9.9729	0.0156	0.0156	0.0156	0.0156	0.0129	0.0129
6	08-17 10ml 3-12		1	9.9687	9.9498	9.9498	0.0157	0.0157	0.0156	0.0156	0.0128	0.0128
7	08-16 10ml 4-13a		1	10.0503	10.0350	10.0350	0.0753	0.0753	0.0622	0.0622	0.0604	0.0604
8	08-16 10ml 4-13a		1	10.0456	10.0290	10.0290	0.0685	0.0685	0.0628	0.0628	0.0607	0.0607
9	08-16 10ml 4-13a		1	10.0038	9.9860	9.9860	0.1470	0.1470	0.1124	0.1124	0.0931	0.0931
10	08-16 10ml 4-13a		1	10.0071	10.0038	10.0038	0.1472	0.1472	0.1124	0.1124	0.0928	0.0928
11	08-16 10ml 4-13b		1	10.0459	10.0417	10.0417	0.0716	0.0716	0.0635	0.0635	0.0615	0.0615
12	08-16 10ml 4-13b		1	10.0450	10.0405	10.0405	0.0724	0.0724	0.0628	0.0628	0.0608	0.0608
13	08-16 10ml 4-13b		1	10.0193	10.0155	10.0155	0.1362	0.1362	0.1045	0.1045	0.0894	0.0894

A 6. táblázatból kiválasztom az egyik mintát, a számolás pedig a következő:

Lebegő anyag tartalom meghatározása:

Leolvasott eredmények átlaga szűrt minta esetén:

$$\frac{0,0753 + 0,0685}{2} = 0,0719 \text{ g} \quad (17)$$

Leolvasott eredmények átlaga szűretlen minta esetén:

$$\frac{0,1470 + 0,1472}{2} = 0,1471 \text{ g} \quad (18)$$

Lebegő anyag tartalom $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$:

$$\left(\frac{0,1471 \cdot 1000}{10} \cdot 1000 \right) - \left(\frac{0,0719 \cdot 1000}{10} \cdot 1000 \right) = 7520 \text{ mg/l} \quad (19)$$

Szervetlen anyag tartalom meghatározása:

Leolvasott eredmények átlaga szűrt minta esetén:

$$\frac{0,0604 + 0,0607}{2} = 0,0606 \text{ g} \quad (20)$$

Leolvasott eredmények átlaga szűretlen minta esetén:

$$\frac{0,0931 + 0,0928}{2} = 0,0930 \text{ g} \quad (21)$$

Szervetlen anyag tartalom $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$:

$$\left(\frac{0,0930 \cdot 1000}{10} \cdot 1000 \right) - \left(\frac{0,0606 \cdot 1000}{10} \cdot 1000 \right) = 3240 \text{ mg/l} \quad (22)$$

Szerves anyag tartalom meghatározása:

Szerves anyag tartalom $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$:

$$\text{Lebegő anyag tartalom} - \text{Szervetlen anyag tartalom} = 7520 - 3240 = 4280 \text{ mg/l} \quad (23)$$

Szervetlen hányad meghatározása:

$$\text{Szervetlen hányad [\%]} = \frac{\text{Szervetlen anyag tartalom}}{\text{Lebegő anyag tartalom}} \cdot 100 = \frac{4280}{7520} \cdot 100 = 56,9\% \quad (24)$$

Szerves hányad meghatározása:

$$\text{Szerves hányad [\%]} = 100 - \text{Szervetlen hányad} = 100 - 56,9 = 43,1\% \quad (25)$$

Mérési eredmények rögzítése, lefűzése

A kinyomtatott mintalistákat és a hozzájuk tartozó mérési eredményeket az erre a célra kijelölt dossziéba fűztem le minden mérés után. A 3. mellékletként csatoltam egy mérési eredményt.

Pontellenőrzés

Havi rendszerességgel szükséges pontellenőrzést végezni, ezzel tudjuk bizonyítani a készülék pontosságát, valamint azt is, hogy megfelelően működik-e a műszer.

Pontellenőrzéshez 20 mg/dm^3 -es és 100 mg/dm^3 -es oldatot használtam.

A 20 mg/dm^3 -es oldat esetében 50 %-os eltérés a megengedett, míg a 100 mg/dm^3 -es oldat esetében 10 %-os eltérés a megengedett eltérés.

Az alsó méréshatáron (20 mg/dm^3) nagyobb bizonytalanságot szabtuk meg, mert a bemérés maximális értéke csupán 20 ml lehet. Ezzel a mennyiéggel kalkulálva a mért eredményünk nagyon kis értéket vesz fel (0,0004 g). Ekkora nagyságrendnél egy számjegy felfelé vagy lefelé történő elmozdulása is 10%-on felüli eltérést fog okozni.

4 Eredmények kiértékelése

A Wanhua BorsodChem Zrt.-nél töltött gyakorlatom ideje alatt az Analitikai Laboratóriumba érkezett különböző víz- és iszapminták összes oldott széntartalom meghatározását végeztem. A vizsgálati minták a vállalat üzemi területeinek csatornáiban lévő mintavételi helyekről érkeztek. A mintavételi helyek beazonosítására a cégen belül egy egyedi jelölési rendszer került kidolgozásra.

A munkám során az üzemektől beérkező napi, heti vagy havi rendszerességgel beérkező különböző mintákat elemeztem. A mintavétel gyakoriságát és a minták számát mintavételi utasítás írja elő az üzemek számára. A beérkezett minták feldolgozása, vizsgálata napi szinten történik a laboratóriumban. Esetleges hibás mintavételnél, illetve kiugró mérési értéknél a minta újbóli megvétele és vizsgálata szükséges.

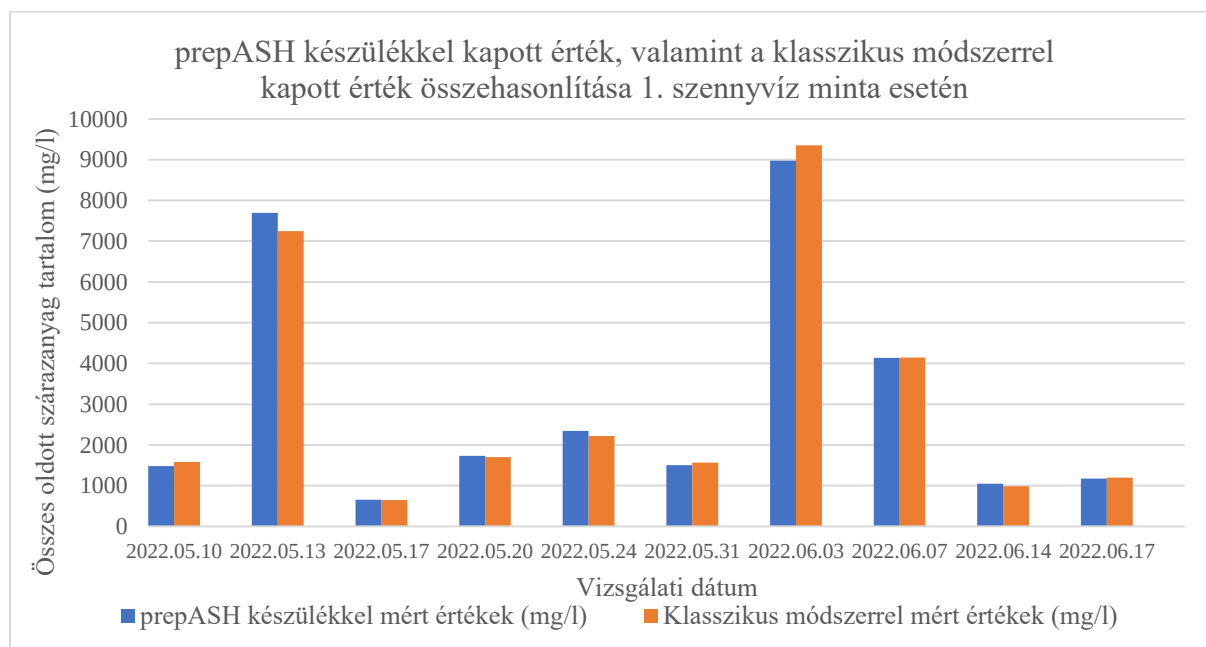
Az alábbi minták vizsgálatával foglalkoztam a TDK dolgozatom készítése során:

- Főcsatornából származó minták
- Salétromsav üzemi minta
- DKE/VCM üzemi minták
- PVC üzemi minta
- Klór Üzemi minták
- MDI üzemi minták
- TDI üzemi minták
- HPM üzemi minták
- HOX üzemi minta
- FramoChem-ből származó minta
- Linde-ből származó minta
- Szennyvíztisztítóból származó minták
- Sajóból származó minták
- Berentei kommunális minta
- Környezetvédelmi-csatornából származó minták
- Csapadék csatorna és övások
- Iszapminták

A teljesség igénye nélkül szemléltetésképpen kiválasztottam egy-egy területről mintát, melyek néhány mért értékét összefoglaltam táblázat, illetve diagram formájában. Minden minta esetén a meglévő vizsgálati eredmények közül 10-10 mérés értékeit választottam ki, már ebből a mennyiségű adatból is megállapíthatóak az összefüggések. Néhány további eredmények bemutatása az 4. mellékletekben található meg.

7. táblázat: 1. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása

1. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása			
Dátum	prepASH készülékkel mért érték (mg/l)	Klasszikus módszerrel mért érték (mg/l)	Eltérés a klasszikus módszerhez képest (%)
2022.05.10	1480	1580	6,76
2022.05.13	7692	7250	-5,74
2022.05.17	653	645	-1,15
2022.05.20	1730	1700	-1,73
2022.05.24	2345	2220	-5,33
2022.05.31	1505	1570	4,32
2022.06.03	8975	9350	4,18
2022.06.07	4138	4140	0,06
2022.06.14	1047	985	-5,89
2022.06.17	1173	1200	2,27

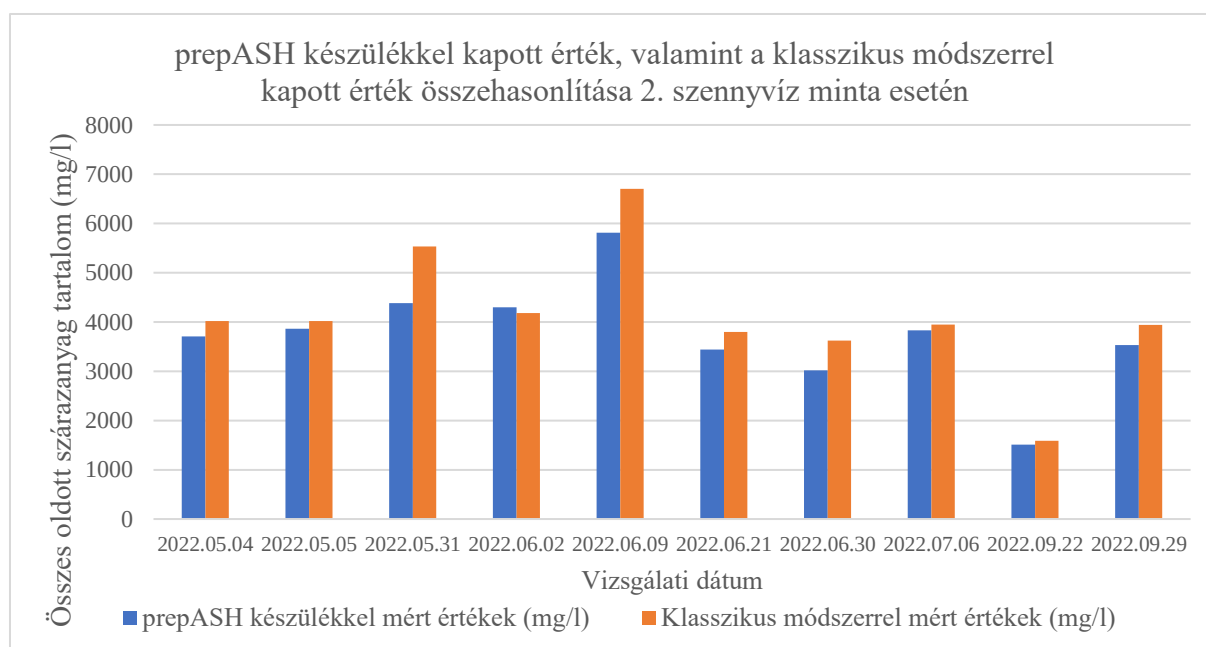


13. ábra: 1. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása

A kiválasztott és bemutatott (7. táblázat; 13. ábra) klór üzemi (1.) minta esetén megállapítható, hogy a két módszerrel mért értékek közt tartható $\pm 10\%$ -os maximális eltérés, mivel ezek a minták nem tartalmaznak zavaró hatású anyagokat és szennyezőket.

8. táblázat: 2. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása

2. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása			
Dátum	prepASH készülékkel mért érték (mg/l)	Klasszikus módszerrel mért érték (mg/l)	Eltérés a klasszikus módszerhez képest (%)
2022.05.04	3710	4020	8,36
2022.05.05	3860	4020	4,15
2022.05.31	4380	5533	26,32
2022.06.02	4300	4180	-2,79
2022.06.09	5810	6700	15,32
2022.06.21	3440	3800	10,47
2022.06.30	3020	3620	19,87
2022.07.06	3830	3950	3,13
2022.09.22	1510	1590	5,30
2022.09.29	3530	3940	11,61



14. ábra: 2. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása

Az általam választott Salétromsav üzemi (2.) minta (8. táblázat; 14. ábra) esetén pedig megállapítottam, hogy a savtartalom (pH~2) miatt nem mindig tartható be a maximum $\pm 10\%$ -os eltérés. A kénsav jelen van a salétromsav gyártás során a rendszerben, amely a vizsgálat során nem párolható szárazra, egy sűrűn folyó folyadékként marad a főzőpohárban. Valamint a kénsav képes megkötni a levegő páratartalmát, emiatt a nyitott rendszerű, klasszikus módszerrel végzett mérések eredményei magasabb értéket vesznek fel, mint a prepASH zárt rendszerben végzett vizsgálatok eredményei. Ezenél a mintáknál célszerűbb több párhuzamos mérést alkalmazni. Külön színekkel kiemeltem azokat az eredményeket, melyek átlépik a megengedett eltérési határt. A $\pm 10\text{-}20\%$ közé eső eltérési értékeket zöld színnek, míg a $\pm 20\%$ -ot meghaladókat pedig piros színnel emeltem ki a táblázatban.

5 **Konklúzió**

A TDK dolgozatom készítése során elvégzett mérések alapján megállapítható, hogy a legtöbb minta esetében a klasszikus módszerrel mért értékek, valamint a prepASH készülékkel mért értékek egyenértékűnek tekinthetők. A műszer kifejezetten alkalmas párhuzamos mérésekre.

A legtöbb esetben a klasszikus mérés és a prepASH készülékkel mért eredmények közt kevesebb, mint 10 %-os eltérést tapasztaltam. Néhány, zavaró hatást tartalmazó, minta esetében ez az eltérés a 10-20 %-os tartományba került.

Ezeknél a mintáknál úgy véltük, hogy a nagyobb százalékos eltérés is belefér az elfogadási határba, mivel az üzem számára a nagyságrendi változások informatívak, nem a kis eltérések.

A maximális bemérés a csészék esetében csak 20 ml, de megállapítható, hogy a klasszikus mérés nagyobb beméréseivel így is kiváló párhuzamos eredményeket hoz a készülék.

A vizsgálatok a kiválasztott mintamátrixok esetében sikeresnek bizonyultak. Összességében elmondható, hogy minimális zavaró hatások mellett hathatósan alkalmazhatóak.

A műszer alkalmazásának előnyei, hogy több munkafolyamat együttesen automatizálható, hiszen a berendezésen belül megvalósul a mérlegelés, a súly állandóságig történő szárítás, majd pedig a kihűlési folyamatok is. Mindezt folyamatos tömegmérés kíséri, melynek adatai digitalizáltak. Grafikus és numerikus adatok egyaránt kinyerhetők, a műszerhez kapott kiértékelő szoftver segítségével. Minőségbiztosítási szempontból rendkívül előnyös, hiszen a mért értékek tökéletesen visszavezethetők lesznek. A humán erőforrás tévedései ezzel a lépéssel minimalizálhatóak lesznek. A készüléket felügyelet nélkül lehet hagyni a mérés során, így felszabadul egy laboratóriumi munkatárs munkaidejének nagy része, ezért a mérések mellett mással is tud foglalkozni.

A hátrányok között csupán néhány, általános érvényű, egyéb mérlegek kapcsán is fellépő problémát említenék: a mérleg érzékenységét. Kifejezetten szükséges a vízszint megtartása, a légáramlatok minimalizálása a műszer nyitott állapota esetében (mérleg ellenőrzése kalibrált súllyal). Magas hőmérsékletet alkalmazva a mintatartó porcelán csészét megtartó fém tárcsa „szorulása”. Valamint a hátrányok közé sorolható a mérés idejének hosszúsága is, a nagyobb bemérést tartalmazó mérés több ideig tart, mint egy napi műszak.

Hivatkozások

- [1] „Szilárd anyagok (szuszpendált és oldott) – Víztisztítási paraméterek áttekintése és termékek | Hach”. <https://hu.hach.com/parameters/solids> (elérés 2022. november 4.).
- [2] „01_06.pdf”. Elérés: 2022. november 4. [Online]. Elérhető: https://adfg.alaska.gov/static/home/library/pdfs/habitat/01_06.pdf
- [3] „LJKSI5S7gxNb3QC4L5CdQd20eFIUrPSF2AosUock.jpeg (1100×733)”. <https://www.synlab.hu/storage/LJKSI5S7gxNb3QC4L5CdQd20eFIUrPSF2AosUock.jpeg> (elérés 2022. november 4.).
- [4] „TGA-e1472736697376.jpg (780×612)”. <https://www.precisa.co.uk/wp-content/uploads/2016/08/TGA-e1472736697376.jpg> (elérés 2022. november 4.).
- [5] „COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2016/ 902 - of 30 May 2016 - establishing best available techniques (BAT) conclusions, under Directive 2010/ 75/ EU of the European Parliament and of the Council, for common waste water and waste gas treatment/management systems in the chemical sector - (notified under document C(2016) 3127)”, o. 20.
- [6] W. K. H. Kft, „27/2005. (XII. 6.) KvVM rendelet a használt és szennyvizek kibocsátásának ellenőrzésére vonatkozó részletes szabályokról - Hatályos Jogszabályok Gyűjteménye”. <https://net.jogtar.hu/jogszabaly?docid=a0500027.kvv> (elérés 2022. november 4.).
- [7] W. K. H. Kft, „10/2010. (VIII. 18.) VM rendelet a felszíni víz vízszennyezettségi határértékeiről és azok alkalmazásának szabályairól - Hatályos Jogszabályok Gyűjteménye”. <https://net.jogtar.hu/jogszabaly?docid=a1000010.vm> (elérés 2022. november 4.).
- [8] W. K. H. Kft, „20/2006. (IV. 5.) KvVM rendelet a hulladéklerakással, valamint a hulladéklerakóval kapcsolatos egyes szabályokról és feltételekről - Hatályos Jogszabályok Gyűjteménye”. <https://net.jogtar.hu/jogszabaly?docid=a0600020.kvv> (elérés 2022. november 4.).
- [9] W. K. H. Kft, „219/2004. (VII. 21.) Korm. rendelet a felszín alatti vizek védelméről - Hatályos Jogszabályok Gyűjteménye”. <https://net.jogtar.hu/jogszabaly?docid=a0400219.kor> (elérés 2022. november 4.).
- [10] W. K. H. Kft, „6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelet a földtani közeg és a felszín alatti víz szennyezéssel szembeni védelméhez szükséges határértékekről és a szennyezések méréséről - Hatályos Jogszabályok Gyűjteménye”. <https://net.jogtar.hu/jogszabaly?docid=a0900006.kvv> (elérés 2022. november 4.).
- [11] C. S. Howard, „Determination of Total Dissolved Solids in Water Analysis”, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, köt. 5, sz. 1, o. 4–6, jan. 1933, doi: 10.1021/ac50081a004.
- [12] J. M. Wilson, Y. Wang, és J. M. VanBriesen, „Sources of High Total Dissolved Solids to Drinking Water Supply in Southwestern Pennsylvania”, *J. Environ. Eng.*, köt. 140, sz. 5, o. B4014003, máj. 2014, doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000733.
- [13] Z. Hoko, „An assessment of the water quality of drinking water in rural districts in Zimbabwe. The case of Gokwe South, Nkayi, Lupane, and Mwenezi districts”, *Phys. Chem. Earth Parts ABC*, köt. 30, sz. 11–16, o. 859–866, jan. 2005, doi: 10.1016/j.pce.2005.08.031.
- [14] P. Weber-Scannell és L. Duffy, „Effects of Total Dissolved Solids on Aquatic Organisms: A Review of Literature and Recommendation for Salmonid Species”, *Am. J. Environ. Sci.*, köt. 3, jan. 2007, doi: 10.3844/ajessp.2007.1.6.
- [15] J. W. Gorsuch, *Environmental Toxicology and Risk Assessment*. ASTM International, 1993.

- [16] E. E. Prepas, „Total Dissolved Solids as a Predictor of Lake Biomass and Productivity”, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, ápr. 2011, doi: 10.1139/f83-015.
- [17] H. A. Qdais és H. Moussa, „Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study”, *Desalination*, köt. 164, sz. 2, o. 105–110, ápr. 2004, doi: 10.1016/S0011-9164(04)00169-9.
- [18] „Methods for Evaluating Temporal Groundwater Quality Data and Results of Decadal-Scale Changes in Chloride, Dissolved Solids, and Nitrate Concentrations in Groundwater in the United States, 1988-2010”. <https://pubs.usgs.gov/sir/2012/5049/> (elérés 2022. november 4.).
- [19] „Understanding Drinking Water & Total Dissolved Solids (TDS)”, *Clearly Filtered*. <https://www.clearlyfiltered.com/blogs/blog/understanding-drinking-water-total-dissolved-solids-tds> (elérés 2022. november 4.).
- [20] „What Potassium Does for Your Body”. <https://www.webmd.com/a-to-z-guides/story/potassium-and-your-body> (elérés 2022. november 4.).
- [21] „Is mineral water more healthful? Benefits and side effects”, 2019. április 9. <https://www.medicalnewstoday.com/articles/324910> (elérés 2022. november 4.).
- [22] R. Devesa és A. M. Dietrich, „Guidance for optimizing drinking water taste by adjusting mineralization as measured by total dissolved solids (TDS)”, *Desalination*, köt. 439, o. 147–154, aug. 2018, doi: 10.1016/j.desal.2018.04.017.
- [23] „gravimetria”. http://www.vilaglex.hu/Lexikon/Html/Gravimet_.htm (elérés 2022. november 4.).
- [24] L. L. Bridgewater és mtsai., Szerk., *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 23rd edition. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.
- [25] K. R. Gilmore és H. V. Luong, „Improved Method for Measuring Total Dissolved Solids”, *Anal. Lett.*, köt. 49, sz. 11, o. 1772–1782, júl. 2016, doi: 10.1080/00032719.2015.1123715.
- [26] Gyorsmérések T., „A TERMÉSZETES VIZEK FIZIKAI ÉS KÉMIAI VÍZVIZSGÁLATA”, o. 51.
- [27] „Az elektromos vezetőképesség jelentése (mi ez, fogalma és meghatározása) - Ciencia Y Salud 2022”, *Ninanelsonbooks*. <https://hu.ninanelsonbooks.com/significado-de-conductividad-el-ctrica> (elérés 2022. november 4.).
- [28] H. Gustafson és A. S. Behrman, „Determination of Total Dissolved solids in Water by Electrical Conductivity”, *ACS Publications*, 2002. május 1. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac50135a001> (elérés 2022. november 11.).
- [29] „Jenway 4510 Conductivity/TDS Meter Kit; 230 VAC/EU de Cole-Parmer France”. <https://www.coleparmer.fr/i/jenway-4510-conductivity-tds-meter-kit-230-vac-eu/3544006> (elérés 2022. november 4.).
- [30] „Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)”, *National Institute of Environmental Health Sciences*. <https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/pfc/index.cfm> (elérés 2022. november 4.).
- [31] „GreenWorks TDS mérő - oldott szilárdanyag tartalom mérésére”, *Green Aqua*. <https://greenaqua.hu/hu/greenworks-tds-mero-keszulek.html> (elérés 2022. november 4.).
- [32] „HPLC”, *Wikipédia*. 2021. szeptember 25. Elérés: 2022. november 4. [Online]. Elérhető: <https://hu.wikipedia.org/w/index.php?title=HPLC&oldid=24246822>
- [33] Laboratuvar, „Nagy teljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC) tesztlaboratórium”. <https://www.laboratuvar.com/hu/> (elérés 2022. november 4.).
- [34] „UHPLC”, *EAG Laboratories*. <https://www.eag.com/techniques/chromatography/ultra-high-performance-liquid-chromatography-uhplc/> (elérés 2022. november 4.).

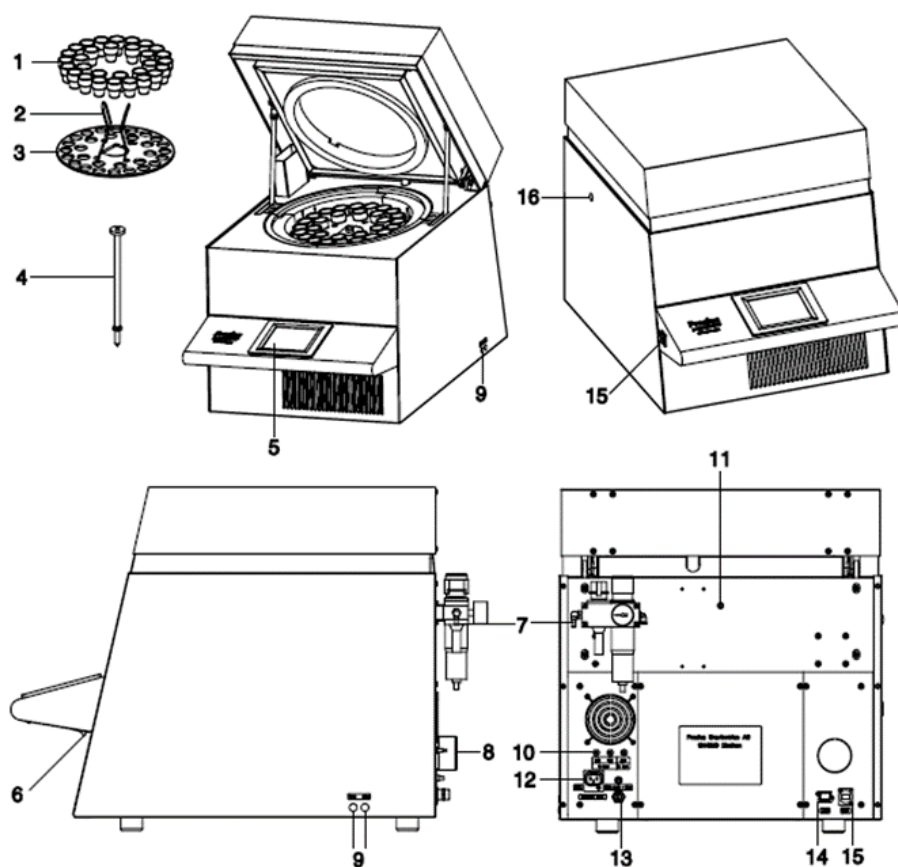
- [35] „Charged aerosol detector”, *Wikipedia*. 2021. október 11. Elérés: 2022. november 4. [Online]. Elérhető: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Charged_aerosol_detector&oldid=1049399253
- [36] I. N. Acworth és W. Kopaciewicz, „Charged Aerosol Detection”, in *Charged Aerosol Detection for Liquid Chromatography and Related Separation Techniques*, John Wiley & Sons, Ltd, 2017, o. 67–162. doi: 10.1002/9781119390725.ch2.
- [37] B. Forsatz és N. H. Snow, „HPLC with charged aerosol detection for pharmaceutical cleaning validation”, *LC-GC N. Am.*, köt. 25, sz. 9, o. 960–965, szept. 2007.
- [38] T. Vehovec és A. Obreza, „Review of operating principle and applications of the charged aerosol detector”, *J. Chromatogr. A*, köt. 1217, sz. 10, o. 1549–1556, márc. 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2010.01.007.
- [39] I. Márquez-Sillero, E. Aguilera-Herrador, S. Cárdenas, és M. Valcárcel, „Determination of parabens in cosmetic products using multi-walled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent and corona-charged aerosol detection system”, *J. Chromatogr. A*, köt. 1217, sz. 1, o. 1–6, jan. 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2009.11.005.
- [40] C. Brunelli, T. Górecki, Y. Zhao, és P. Sandra, „Corona-Charged Aerosol Detection in Supercritical Fluid Chromatography for Pharmaceutical Analysis”, *Anal. Chem.*, köt. 79, sz. 6, o. 2472–2482, márc. 2007, doi: 10.1021/ac061854q.
- [41] „HPLC Dionex UltiMate 3000 with CORONA CAD (Charged Aerosol Detector) | Infrastructure database”, *HPLC Dionex UltiMate 3000 with CORONA CAD (Charged Aerosol Detector) | Infrastructure database*. <https://resources.faru.edu.pl/infrastructure/933/hplc-dionex-ultimate-3000-corona-cad-charged-aerosol-detector> (elérés 2022. november 4.).
- [42] J. Li és mtsai., „NOB suppression in partial nitrification-anammox (PNA) process by discharging aged flocs: Performance and microbial community dynamics”, *Chemosphere*, köt. 227, o. 26–33, júl. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.023.
- [43] J. J. Capelle, J. W. M. Wijsman, M. R. van Stralen, P. M. J. Herman, és A. C. Smaal, „Effect of seeding density on biomass production in mussel bottom culture”, *J. Sea Res.*, köt. 110, o. 8–15, ápr. 2016, doi: 10.1016/j.seares.2016.02.001.
- [44] P. Fiscarelli, O. Hojo, és F. L. Fertoni, „Metrological Study of Determination of Ash in Sugarcane Fiber as a Replacement of the Conventional Muffle Furnace”, o. 3.
- [45] „Investigation of different paper mill ashes as potential supplementary cementitious materials | Elsevier Enhanced Reader”. <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0959652622021837?token=993C57BE913E81416648A88B3A170D19B42FBF40FACF103EE0B8678F93CF28EF88A86806AA1B1F659279E97EB2C13BEC&originRegion=eu-west-1&originCreation=20221105070130> (elérés 2022. november 5.).
- [46] J. Yang és mtsai., „Role of salt ions and molecular weights on the formation of Mesona chinensis polysaccharide-chitosan polyelectrolyte complex hydrogel”, *Food Chem.*, köt. 333, o. 127493, dec. 2020, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.127493.
- [47] Granite, „Series 340 prepASH | Automatic Thermo-Gravimetric Analysis”, *Precisa*. <https://www.precisa.com/series/series-340-prepash-ash-analyzers/> (elérés 2022. november 4.).
- [48] A. F. Rusydi, „Correlation between conductivity and total dissolved solid in various type of water: A review”, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, köt. 118, o. 012019, febr. 2018, doi: 10.1088/1755-1315/118/1/012019.

Mellékletek

1. Készülék felépítése

9. táblázat: prepASH készülék részei

Sorszám	Megnevezés	Sorszám	Megnevezés
1	Tégely	9	Folyamatgáz-áramlásszabályozó
2	Tálcátartó	10	Folyamatgáz és sűrített levegő csatlakozás
3	Forgóasztal	11	A külső hőérzékelő bemenete
4	Mérlegserpenyő	12	Elektromos kiállás füstgázmosó vagy szivattyú csatlakoztatásához
5	Érintőképernyő	13	Hálózati csatlakozó 5 pólusú CEE apa dugóval
6	Főkapcsoló	14	LAN port
7	Karbantartó egység sűrített levegő csatlakozással	15	USB port
8	Füstgáz-fúvóka	16	A füstgázmosó mechanikus csatlakozása



15. ábra: prepASH készülék részei

2. prepASH készülékhez készített segédletek

prepASH készülék KISOKOS

1. Mintatároló tálca beszorulása

Néha előfordul, jellemzően a 750 perces mérés után, hogy beszorul a mintatároló tálca. Ez valószínűsíthetőleg a magas hőmérséklet miatt van. Ebben az esetben várni kell egy 10-15 percet, majd óvatosan megpróbálni újra kiemelni.

2. Problémás minták

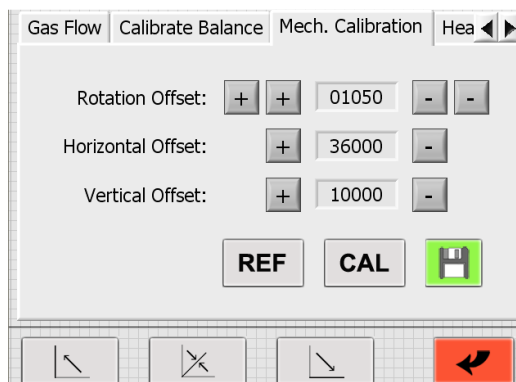
Vannak olyan minták, jellemzően a savas pH-val rendelkezők, amelyek nem az elvárt számolt értékeket hozzák a vizsgálat során.

Ilyen pl: 1/7; 3/12; 3/9a; 3/9k; 3/35

Ezeknél a mintáknál nem a vezetőképességhez számolt bemérést kell alkalmazni!

3. Mérlegprobléma

Többször előfordult már, hogy a mérleg nem teljesen a mérendő csésze alatt volt pontosan. Erre a beállítások menüben találunk segítséget, ahol lehet állítani a mérleg helyét és magasságát is.



16. ábra: Mérleg paramétereinek állítására használt kijelzőpanel

Horizontálisan (vízszintesen) és vertikálisan (függőlegesen) is állítható a mérleg.

Előfordult olyan eset is, amikor nem megfelelő magasságban illeszkedett a csésze és a mérleg, ezt egy kis kartondarab segítségével próbáltuk állítani.

4. Fülke és elszívás használata

Minden mérés indításakor figyeljünk arra, hogy legyen bekapcsolva az elszívás, valamint a fülke ajtaját húzzuk le!

5. Takarítás

A készüléket heti rendszerességgel célszerű nedves rongy használatával kitakarítani!

6. Vízszt

A készülék számára nagyon fontos, hogy vízszintben legyen. A jobb oldalán lévő vízszintmérő segítségével tudjuk ezt ellenőrizni. Amennyiben nincs vízszintben, a lábak állításával tudjuk korrigálni.

7. Lefagyás

Amennyiben a mérés során a készülék lefagy, sajnos nem tudjuk róla az eredményt kinyerni. Ekkor általában a billenő főkapcsolóval indítjuk újra készüléket. Célszerű minden esetben másnapig meghagyni a szűrt mintákat, amennyiben a lefagyás miatt újra kell kezdeni a mérést.

8. Mérés közbeni kilépés

Mérés közben, ha nagyon szükséges, megoldható a kilépés a  gombra kattintva.



17. ábra: Mérés megszakítására használt kijelzőpanel



Elemzés megszakításának törlése.



Erősítse meg az elemzés megszakítását

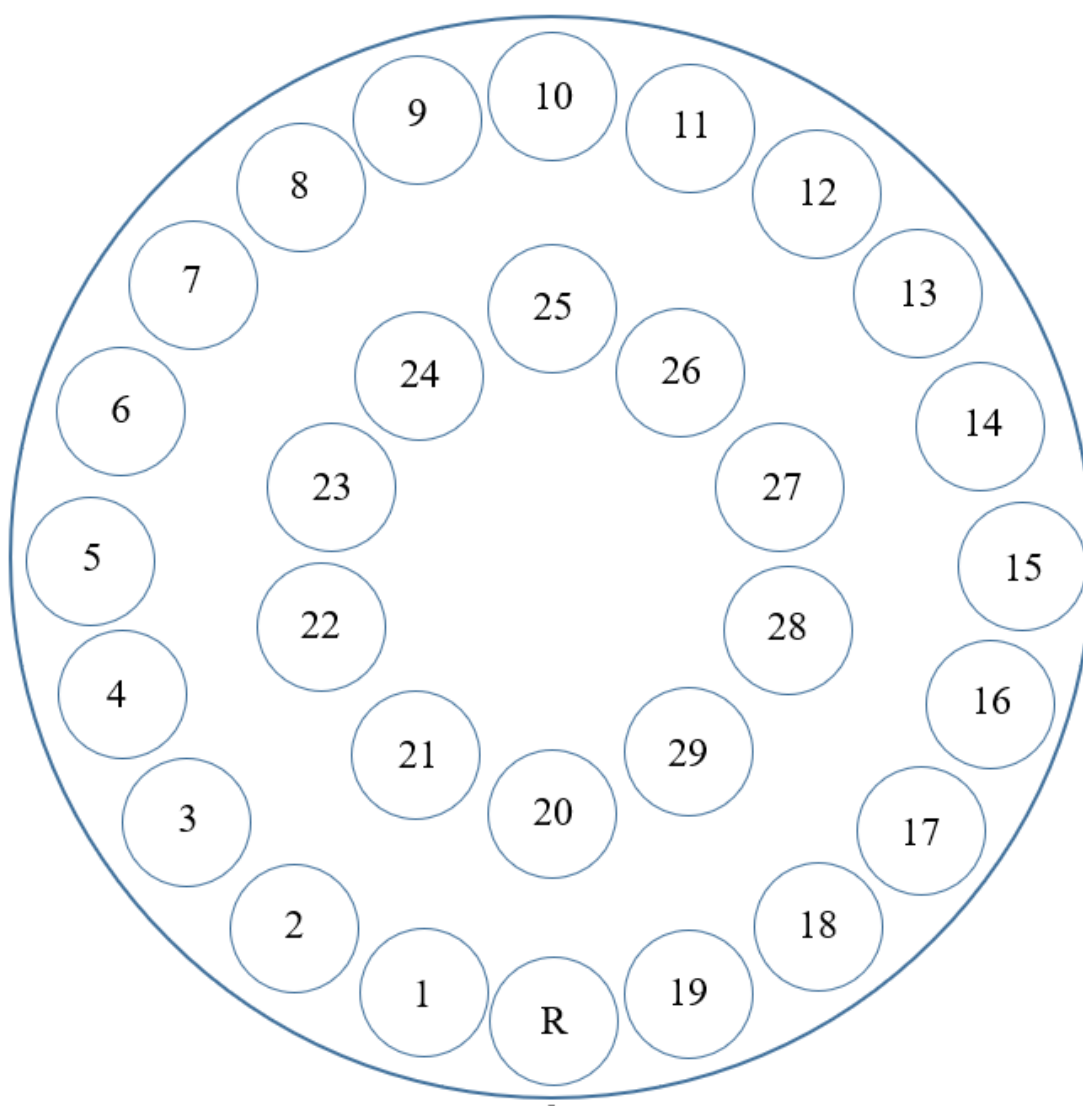
9. Új mérés indítása

Minden mérés indítása előtt meg kell várni, amíg a készülék lehűl kb. 30-35 fokig.

10. Referencia

A referencia csészét mindig hagyjuk a mintatartó tálcán, azt ne vegyük ki, ne mérjünk bele mintát!

11. Számozás



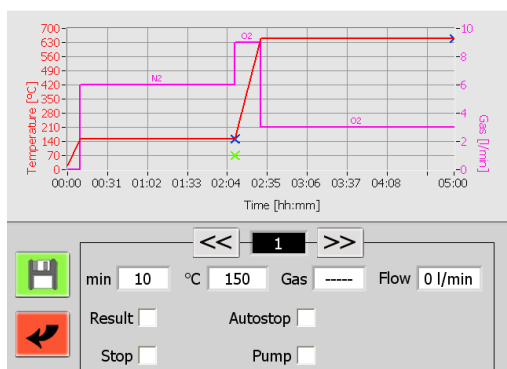
18. ábra: Mintahelyek elhelyezkedése, számozása

12. Szennyeződés

Amennyiben a csészék erősen szennyezettek, kénsavval (kb 70%-os) áztatjuk. Ha szükséges akár egy estén keresztül is állni hagyhatjuk a savat a csészékben. Ezután alaposan elmossuk a csészéket és kiizzítjuk.

Módszer létrehozása, szerkesztése és törlése

a) Paraméterválasztás



19. ábra: Paraméterválasztásra használt kijelzőpanel

Az új módszer legfeljebb 10 lépést tartalmazhat, amelyekben paraméterek határozhatók meg.

Itt megadtam mindegyik programlépés paramétereit.

Mindegyik lépés legalább az idő- és hőmérséklet-beállításokat tartalmazza.

b) Paraméterek jelölése:

min 120

min = idő/időtartam: a programlépés időtartama.

°C 550

°C Hőmérséklet: A hőmérséklet [°C] a programlépés végén.

Resultat ☒

Eredmény: A programlépések végén a tömegek felhasználhatók a visszamaradó anyag számításához.

Gas O2

Gázáram: A laboratóriumban egyelőre nincs használatba véve ez a funkció

Autostop ☒

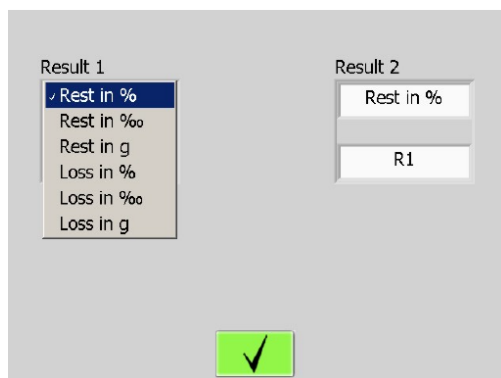
(AS) Automatikus leállítás: A gomb aktiválja/deaktiválja az automatikus leállítást. A program lépése véget ér, amint az összes minta elérte a kiválasztott állandó tömeget. (adott időponthoz [10, 30, és 60 perc] tartozó tömeg [mg], ill. adott időponthoz [10, 30, és 60 perc] tartozó %-os tömegváltozás a bemért tömeghez képest).

0.5 mg/30 min



Mentés: Az új módszer elmentése.

c) A tömegveszteségek és visszamaradó mennyiségek számítása

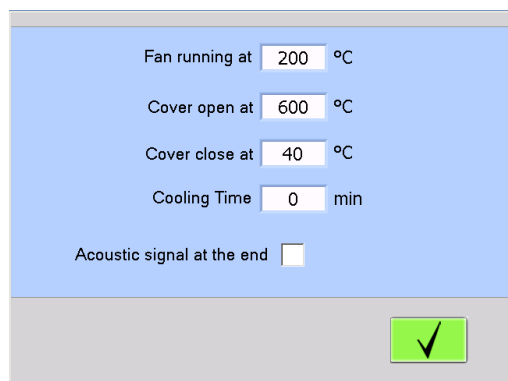


Itt meghatároztam a módját, hogy az eredmények miként jelenjenek meg.

A módszereknél a **Rest in g** (visszamaradó mennyiség g-ban) és a **Sample (Minta)** opciót választottam.

20. ábra: Tömegveszteség és visszamaradó mennyiségek számítására használt kijelzőpanel

d) A program befejezéséhez tartozó műveletek

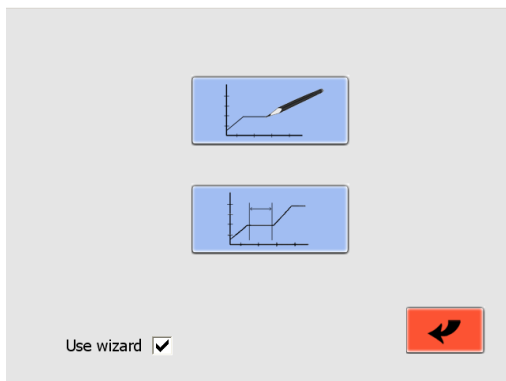


21. ábra: A program befejezéséhez használt kijelzőpanel

- **Fan running at (Ventilátor bekapcsolási hőmérséklete):** ennél magasabb hőmérsékleten az elszívás bekapcsol és a fedél lehül.
- **Cover open at (Fedél nyitási hőmérséklete):** Ezen a hőmérsékleten a fedél automatikusan kinyit, miután a művelet befejeződött (félíg nyitott helyzetbe).
- **Cover close at (Fedél zárási hőmérséklete):** Ezen a hőmérsékleten a fedél automatikusan bezár, miután a művelet befejeződött.
- **Acoustic signal at the end (Hangjelzés):** Ha ezt a mezőt aktiválja, a prepASH éles hangjelzéssel figyelmeztet az elemzés végére.

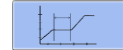
A beállításokat elvégezve végezetül elmentettem a módszereket, melynek nevét az alábbi módon határoztam meg: **200 min 5ml 2022-07** (mérési idő, maximálisan bemért mintamennyiség, módszer készítésének időpontja).

Módszer szerkesztése

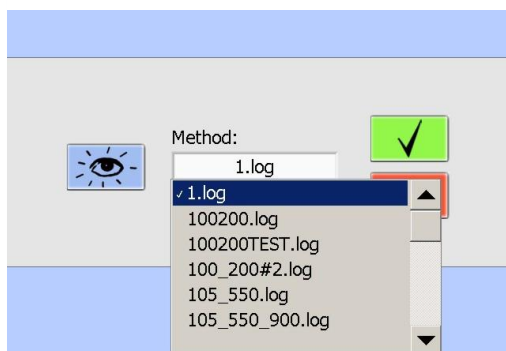


22. ábra: Módszer szerkesztésére alkalmas kijelzőpanel

Meglévő módszer szerkesztéséhez a



gombot használjuk.



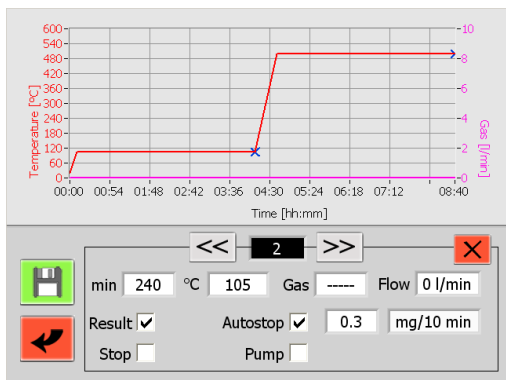
23. ábra: Módszer kiválasztására használt kijelzőpanel

Kiválasztjuk a legördülő menüben a módszert, a



gomb használatával megtekinthetjük a módszert, de nem szerkeszthetjük.

A  gombbal megerősítjük a lépésünket.



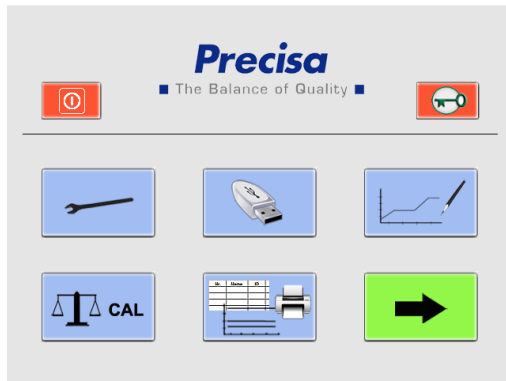
24. ábra: Módosítani kívánt programlépések szerkesztésére használt felület

Itt kiválasztjuk a módosítani kívánt programlépést és felül is írhatjuk azokat.

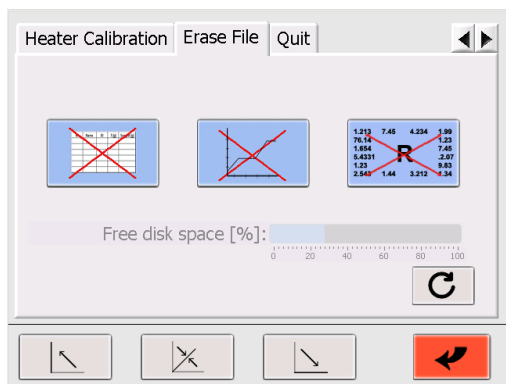
A  gomb megnyomásával törölhető az adott programlépés.

A  gombbal pedig elmentjük a módosított módszert.

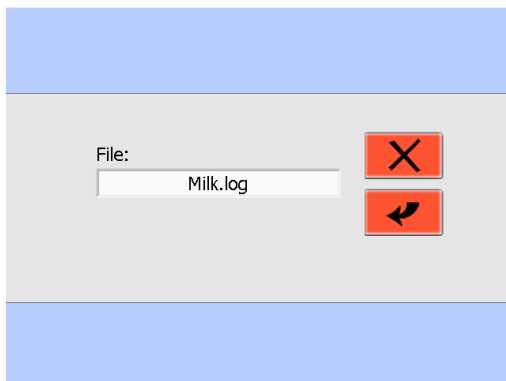
Módszer törlése



25. ábra: Főmenü kijelzőpanel



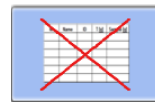
26. ábra: Törlési opciók választására használt kijelzőpanel



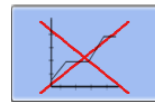
27. ábra: Módszer törlésére alkalmas felület

A  gombra kattintva tudunk belépni a szerviz üzemmódba.

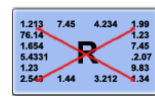
Itt kiválasztjuk az Erase File menüpontot, ahol az alábbiakra van lehetőség:



Mintalista törlése



Módszer törlése→Nekünk ez szükséges!



Eredmények törlése

A lenyíló ablakban kiválasztjuk a törölni kívánt módszert, majd a  gombra kattintva megtörténik a törlés.

3. Mérés végén kapott nyomtatott dokumentum

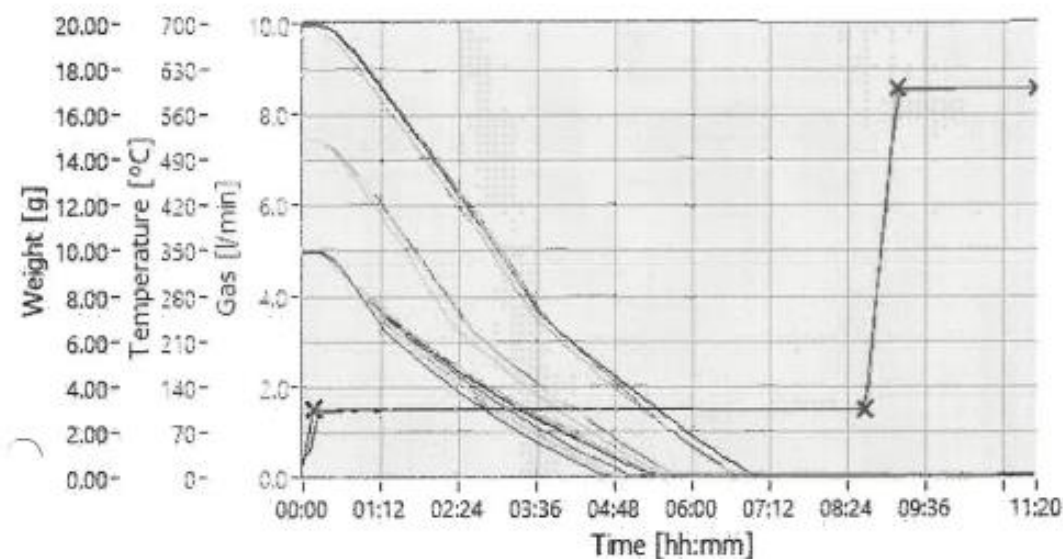
File: 22-08-17 750p 20ml.log

Start: 17.08.2022 10:51:55

Stop: 17.08.2022 22:13:07

Operator: PRECISA1

ID Method: 750min 20ml 2022-07.log



Method: 750min 20ml 2022-07.log

Nr.	t (Edit)	t (Run)	T [°C]	Gas	Flow [l/min]	Autostop	Stop	Result - Reference
1	00:10:00	00:10:00	105					1 - Sample
2	08:20:00	08:20:00	105					
3	00:10:00	00:10:00	105			1.00 mg/10min		2 - Sample
4	00:30:00	00:30:00	600					3 - Sample
5	02:00:00	02:00:00	600					
6	00:10:00	00:10:00	600			1.00 mg/10min		4 - Sample

Result: 22-08-17 750p 20ml.log / Samplelist: 22-08-17 750p 20ml.log

Nr.	Name	ID	Group	S [g]	Residue 1 [g]	Residue 2 [g]	Residue 3 [g]	Residue 4 [g]	Residue 5 [g]	Residue 6 [g]	Residue 7 [g]	Residue 8 [g]
1	08-17 10ml 3-1		1	9.9822	9.9646	9.9646	0.0232	0.0232	0.0227	0.0227	0.0197	0.0197
2	08-17 10ml 3-1		1	9.9815	9.9645	9.9645	0.0231	0.0231	0.0228	0.0228	0.0201	0.0201
3	08-17 20ml 2-13		1	19.9016	19.8810	19.8810	0.0059	0.0059	0.0056	0.0056	0.0041	0.0041
4	08-17 20ml 2-13		1	19.9410	19.9206	19.9206	0.0058	0.0058	0.0056	0.0056	0.0039	0.0039
5	08-17 10ml 3-12		1	9.9909	9.9729	9.9729	0.0156	0.0156	0.0156	0.0156	0.0129	0.0129
6	08-17 10ml 3-12		1	9.9687	9.9498	9.9498	0.0157	0.0157	0.0156	0.0156	0.0128	0.0128
7	08-16 10ml 4-13a		1	10.0503	10.0350	10.0350	0.0753	0.0753	0.0622	0.0622	0.0604	0.0604
8	08-16 10ml 4-13a		1	10.0456	10.0290	10.0290	0.0685	0.0685	0.0628	0.0628	0.0607	0.0607
9	08-16 10ml 4-13a		1	10.0038	9.9860	9.9860	0.1470	0.1470	0.1124	0.1124	0.0931	0.0931
10	08-16 10ml 4-13a		1	10.0071	10.0038	10.0038	0.1472	0.1472	0.1124	0.1124	0.0928	0.0928
11	08-16 10ml 4-13b		1	10.0459	10.0417	10.0417	0.0716	0.0716	0.0635	0.0635	0.0615	0.0615
12	08-16 10ml 4-13b		1	10.0450	10.0405	10.0405	0.0724	0.0724	0.0628	0.0628	0.0608	0.0608
13	08-16 10ml 4-13b		1	10.0193	10.0155	10.0155	0.1362	0.1362	0.1045	0.1045	0.0894	0.0894

22-08-17 750p 20ml.log

Nr.	Name	ID	Group	S [g]	Residue 1 [g]	Residue [g]	Residue 2 [g]	Residue [g]	Residue 3 [g]	Residue [g]	Residue 4 [g]	Residue [g]
14	08-16 10ml b-13b	-	1	9.9035	9.9795	9.9795	0.1361	0.1361	0.1118	0.1118	0.0900	0.0900
15	08-17 15ml b-07	-	1	14.9223	14.9158	14.9158	0.0203	0.0203	0.0179	0.0179	0.0154	0.0154
16	08-17 20ml b-09	-	1	19.8726	19.8629	19.8629	0.0187	0.0187	0.0177	0.0177	0.0166	0.0166
17	08-17 15ml b-10	-	1	14.9128	14.9047	14.9047	0.0266	0.0266	0.0241	0.0241	0.0230	0.0230
18	08-17 20ml b-11	-	1	19.8583	19.8479	19.8479	0.0114	0.0114	0.0109	0.0109	0.0092	0.0092
19	08-17 15ml b-14	-	1	14.9295	14.9209	14.9209	0.0285	0.0285	0.0254	0.0254	0.0230	0.0230

Statistic

Group 1

	Residue 1 [g]	Residue [g]	Residue 2 [g]	Residue [g]	Residue 3 [g]	Residue [g]	Residue 4 [g]	Residue [g]
mean	12.85456	12.85456	0.05522	0.05522	0.04612	0.04612	0.04049	0.04049
std	4.13614	4.13614	0.05121	0.05121	0.03917	0.03917	0.03320	0.03320
rstd	32.17643	32.17643	92.73697	92.73697	84.93752	84.93752	81.97792	81.97792
n	19	19	19	19	19	19	19	19

Power Failure

Nr.	Start	Stop
-	-	-
-	-	-

Info

Type: 229

prepASH S/N: 3400405

prepASH Software: 25/06/2020 A1-1-2-08

Balance S/N: 5001708

Balance Software: E01-0190 P18

Balance Calibration: 17.08.2022 10:16, PRECISA1

Operator Temperature Calibration: 05.07.2021 14:22, PRECISA1

Volatile Calibration:

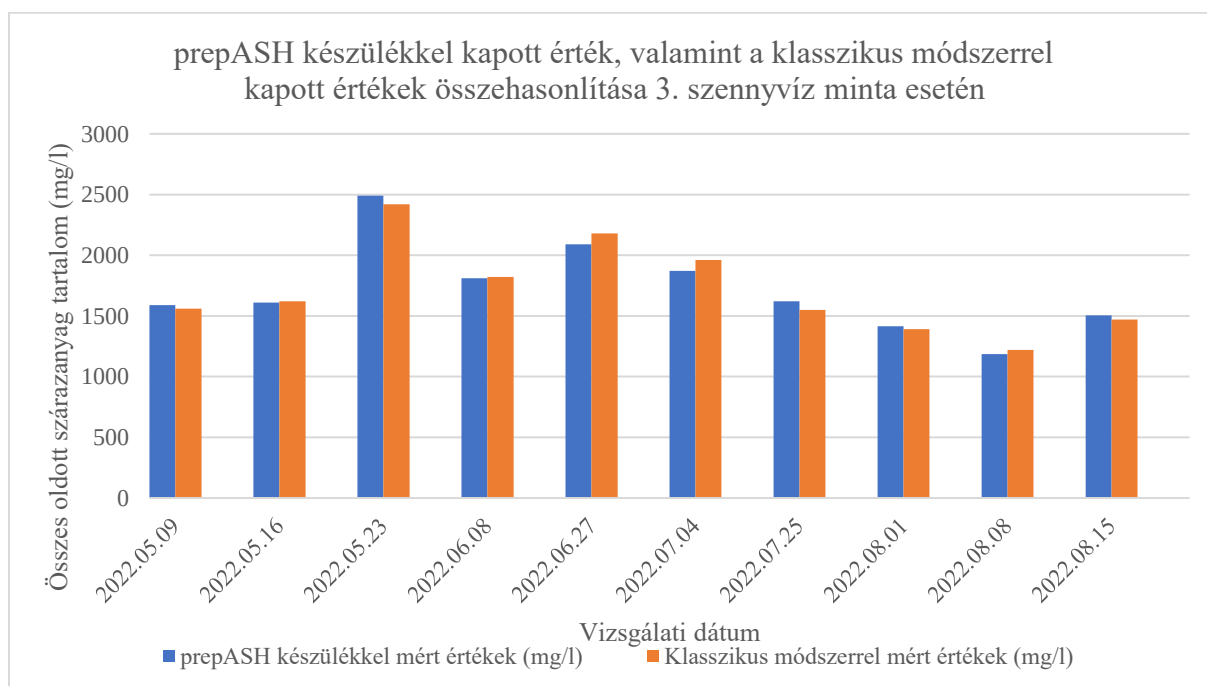
Operator Volatile Calibration:

22-08-17 750p 20ml.log

4. Mérési eredmények

10. táblázat: 3. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása

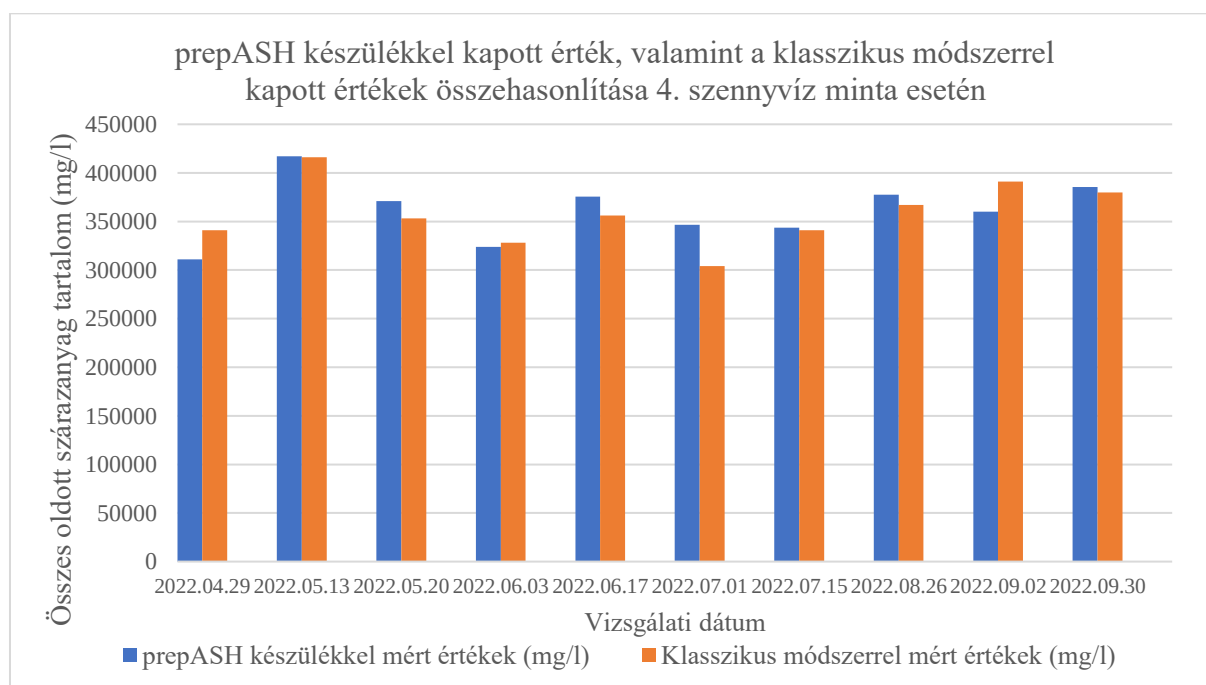
3. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása			
Dátum	prepASH készülékkel mért érték (mg/l)	Klasszikus módszerrel mért érték (mg/l)	Eltérés a klasszikus módszerhez képest (%)
2022.05.09	1590	1560	-1,89
2022.05.16	1610	1620	0,62
2022.05.23	2490	2420	-2,81
2022.06.08	1810	1820	0,55
2022.06.27	2090	2180	4,31
2022.07.04	1870	1960	4,81
2022.07.25	1620	1550	-4,32
2022.08.01	1415	1390	-1,77
2022.08.08	1185	1220	2,95
2022.08.15	1505	1470	-2,33



28. ábra: 3. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása

11. táblázat 4. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása

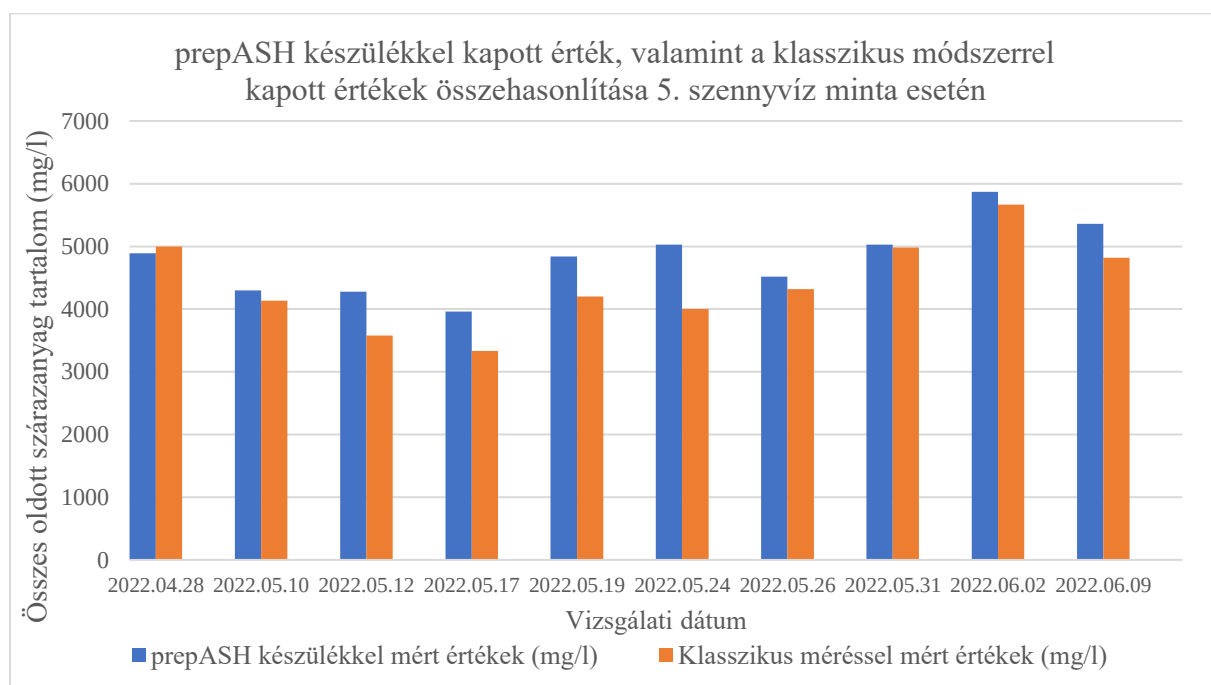
4. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása			
Dátum	prepASH készülékkel mért érték (mg/l)	Klasszikus módszerrel mért érték (mg/l)	Eltérés a klasszikus módszerhez képest (%)
2022.04.29	311000	341000	9,65
2022.05.13	417000	416000	-0,24
2022.05.20	371000	353000	-4,85
2022.06.03	324000	328000	1,23
2022.06.17	375500	356000	-5,19
2022.07.01	346500	304000	-12,27
2022.07.15	343500	341000	-0,73
2022.08.26	377500	367000	-2,78
2022.09.02	360000	391000	8,61
2022.09.30	385500	380000	-1,43



29. ábra: 4. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása

12. táblázat: 5. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása

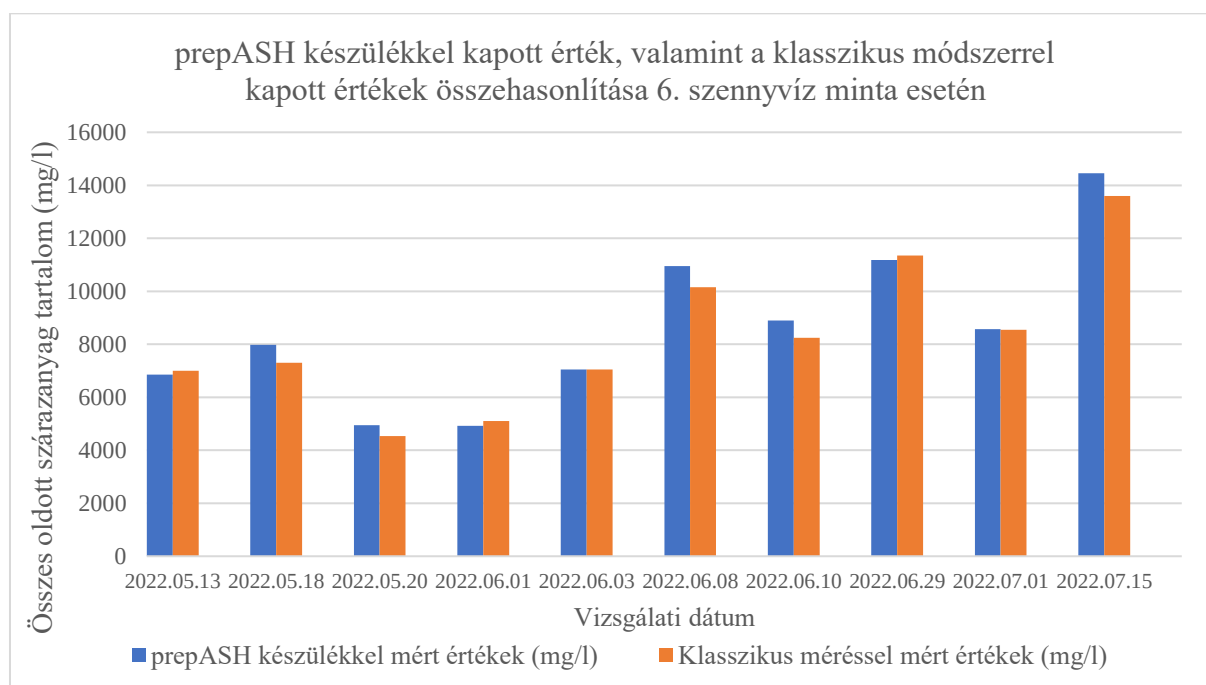
5. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása			
Dátum	prepASH készülékkel mért érték (mg/l)	Klasszikus módszerrel mért érték (mg/l)	Eltérés a klasszikus módszerhez képest (%)
2022.04.28	4890	5000	2,25
2022.05.10	4300	4133	-3,88
2022.05.12	4280	3580	-16,36
2022.05.17	3963	3333	-15,89
2022.05.19	4840	4200	-13,22
2022.05.24	5030	4000	-20,48
2022.05.26	4520	4320	-4,42
2022.05.31	5030	4980	-0,99
2022.06.02	5870	5667	-3,46
2022.06.09	5360	4820	-10,07



30. ábra 5. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása

13. táblázat: 6. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása

6. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása			
Dátum	prepASH készülékkel mért érték (mg/l)	Klasszikus módszerrel mért érték (mg/l)	Eltérés a klasszikus módszerhez képest (%)
2022.05.13	6850	7000	2,19
2022.05.18	7975	7300	-8,46
2022.05.20	4950	4533	-8,42
2022.06.01	4917	5100	3,73
2022.06.03	7050	7050	0,00
2022.06.08	10950	10150	-7,31
2022.06.10	8900	8250	-7,30
2022.06.29	11175	11350	1,57
2022.07.01	8575	8550	-0,29
2022.07.15	14450	13600	-5,88



31. ábra: 6. szennyvíz esetében kapott eredmények összehasonlítása