

## Karbon – kén elemzés környezetvédelmi alkalmazásai Environmental Protection Application of the Chemical Analysis of Carbon- Sulphur

Szabó Mária<sup>1</sup> - Pallósi József<sup>1</sup> - Jerome Barraque<sup>2</sup>

*Kulcsszavak: szén, kén., környezetvédelem, kémiai elemzés, talaj*  
*Keywords: carbon, sulphur, environmental protection, chemical analysis, ground*

### 1. Bevezetés

Az utóbbi időben igen nagy jelentőséget kapott olyan minták vizsgálata, melyeket környezetvédelmi beruházások folyamatainak különböző szakaszaiból kapunk.

Például az egykori cink- és ólomérc bányák végleges bezárási tevékenységének tervezéséhez fontos információval bír a talaj összetételének megadásán túl a talajban található kén tartalmú szennyeződés kapcsolódási formáinak ismerete is. Egy pirit indukálta savasodási folyamat komoly kockázatot jelent a környezetre, mivel a megjelenő nehézfém tartalmú szivárgó vizek szennyezhetik a felszíni és felszín alatti vizeket, tehát mennyiségük és arányuk meghatározása komoly segítséget nyújt az irányító szakembereknek.

A másik fontos terület, mikor szintén talaj – és kőzetmintákból, továbbá kéménylerakódásokból, szűrőpapíron felfogott aeroszolokból, illetve bármilyen porított mintákból kéri a szerves és szervetlen alkotók elkülönítését, mennyiségük megadását.

A továbbiakban bővebben a talajminták S és SO<sub>4</sub> tartalmának gyors meghatározásáról és a teljes szerves szén (TOC), teljes szervetlen szén (TIC) tartalom vizsgálatának elemzési lehetőségeiről lesz szó.

### 2. Talajminták S és SO<sub>4</sub> tartalmának gyors meghatározása

#### 2.1. Hullámhossz diszperzív röntgen-fluoreszcenciás spektrometriai módszer

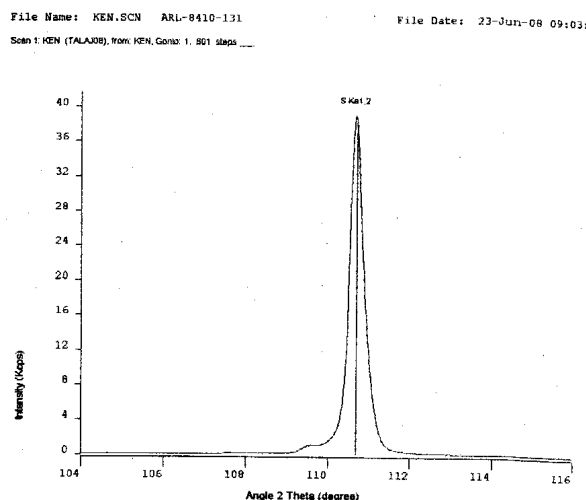
Környezetvédelmi szempontból tehát igen lényeges tisztában lennünk azzal, hogy a talajban lévő S-tartalmú szennyeződés mihez kapcsolódik. Eltérő kezelést igényel, ha a kén oxigénhez kötődik, például szulfát formájában van jelen, vagy nem kapcsolódik oxigénhez, tehát szulfidos (pirit) formában van jelen. Ennek gyors meghatározására két analitikai módszer áll rendelkezésünkre.

Az első módszernél egy hullámhossz diszperzív röntgen-fluoreszcenciás spektrométert használtunk a kén különböző formáinak meghatározására.

A Rh-anódú röntgen csöves gerjesztést használó, ARL 8410 – es szekvenciális röntgen spektrométerben, FPC detektor és Ge111 analízator kristály alkalmazásával történik a röntgen spektrum felbontása. Ekkor, úgynevezett kémiai eltolódás lép fel a kén vonalánál: az oxigénhez kapcsolódó kén K $\alpha$  vonala a 110,660 szögértéknél mérhető. A nem oxigénhez kapcsolódó kén K $\alpha$  vonala pedig 111,760-111,770 szögérték tartományba tolódik el. Ez lehetővé teszi, hogy a különböző formában jelen lévő kenet egymástól elválasztva, külön-külön tudjuk mérni.

Maga a mérés viszonylag hosszú (kb. 20 perc), melynek oka, hogy a mérőprogramunk a Na-nál nagyobb rendszámú 72 elem és pluszban az oxigénhez kapcsolódó és oxigénhez nem kapcsolódó kén meghatározására szolgál. Tehát végig kell mérni az összes elemet, melyből kiválaszthatók a kén értékek.

A mérés előtt a mintát megfelelően elő kell készíteni, porítani 100  $\mu$ m alá, szárítani 105 °C – on, majd pasztillát készíteni belőle 5 g minta és 1 g kötőanyag felhasználásával.



1. ábra. Minőségi röntgen spektrum

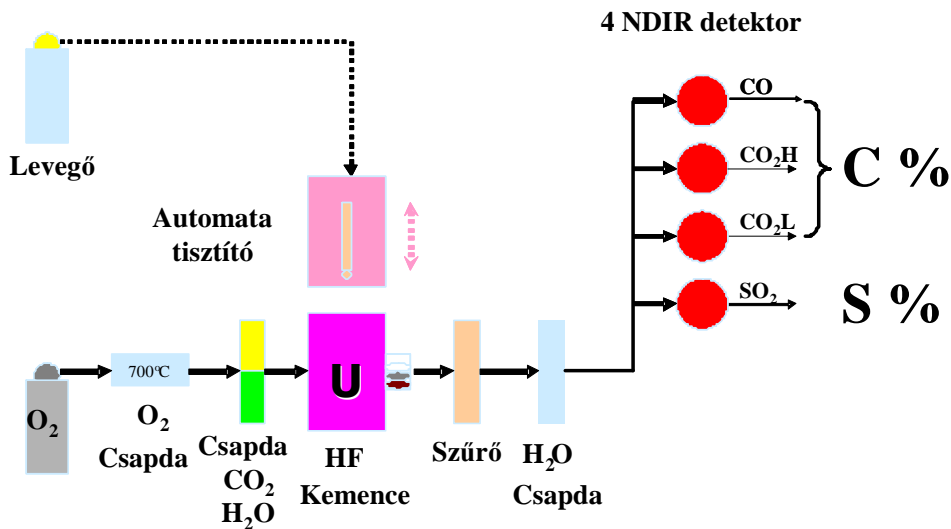
<sup>1</sup> ISD Dunaferri Zrt

<sup>2</sup> HORIBA Jobin Yvon

Az első ábrán, egy olyan mintáról készített minőségi röntgen spektrum látható, melyben a kén szulfid és szulfát formájában is jelen van. Látható, hogy nem választhatók szét határozottan a különböző kén csúcsok, ezért egy másik módszer

alkalmazhatóságát is kipróbáltuk a kénformák vizsgálatára, mely a karbon – kén elemalizátoron végezhető mérés volt.

## 2.2. Mérés karbon – kén elemalizátoron



2. ábra. HORIBA EMIA-320V karbon-kén elemalizátor működési elve

(HORIBA Jobin Ivon engedélyével)

A 2. ábrán a karbon-kén elemalizátor működési elve látható.

A mintát oxigén áramban hevítjük, a benne található szén CO-á és CO<sub>2</sub>-á ég el, hasonlóan a mintában található kén SO<sub>2</sub>-á alakul. Az infravörös abszorpciós elvre alapuló mérésre zavaró hatással lévő H<sub>2</sub>O-t, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> szűrőn átvezetve távolítjuk el a rendszerből. Ezt követően, az oxigén áramot, mely tartalmazza a keletkezett CO-t, CO<sub>2</sub>-ot és SO<sub>2</sub>-ot, bevezetjük az infravörös detektorba, ahol megtörténik az infravörös fény abszorpciójának mérése.

A fény abszorpciójának a mértéke arányos lesz a gázáramban található CO és CO<sub>2</sub> koncentrációjával, mely a mintában lévő szén koncentrációjával arányos, hasonlóan a gázáramban lévő SO<sub>2</sub>, pedig a mintában található kén koncentrációjával lesz arányos.

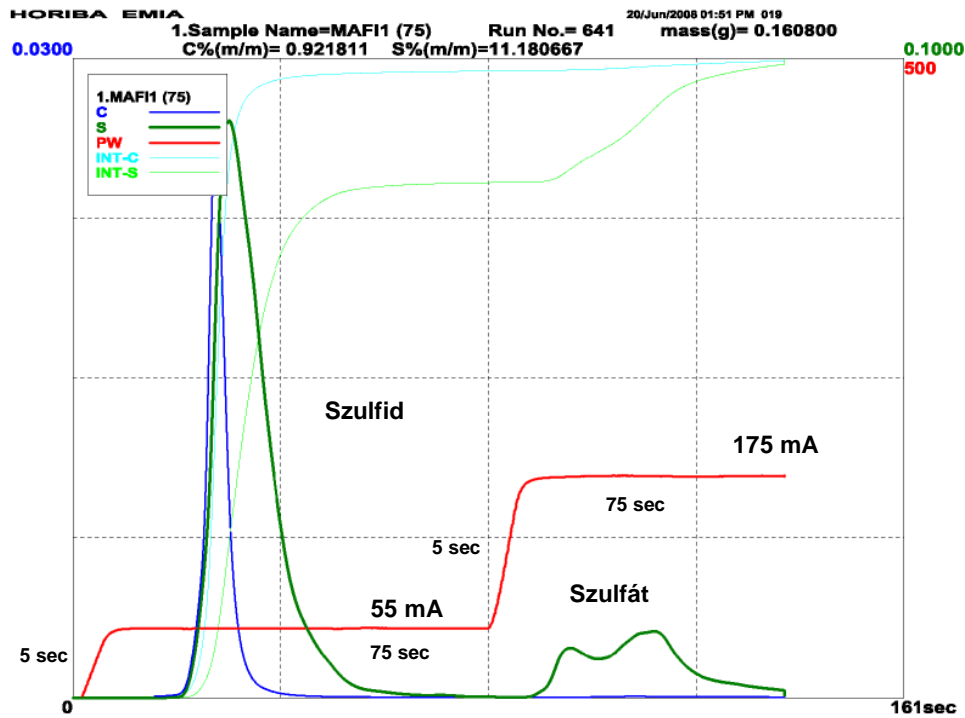
A leglényegesebb, hogy a készülékben található nagy frekvenciás égető kemencét tápláló adócső anódáramát változtatni tudjuk, így a mérés

során különböző hőmérsékleten tudjuk hevíteni a mintát, mely lehetőséget ad a mintában jelen lévő, különböző hőmérsékleten bomló, szulfidos és szulfátos formában jelen lévő kén szétválasztására.

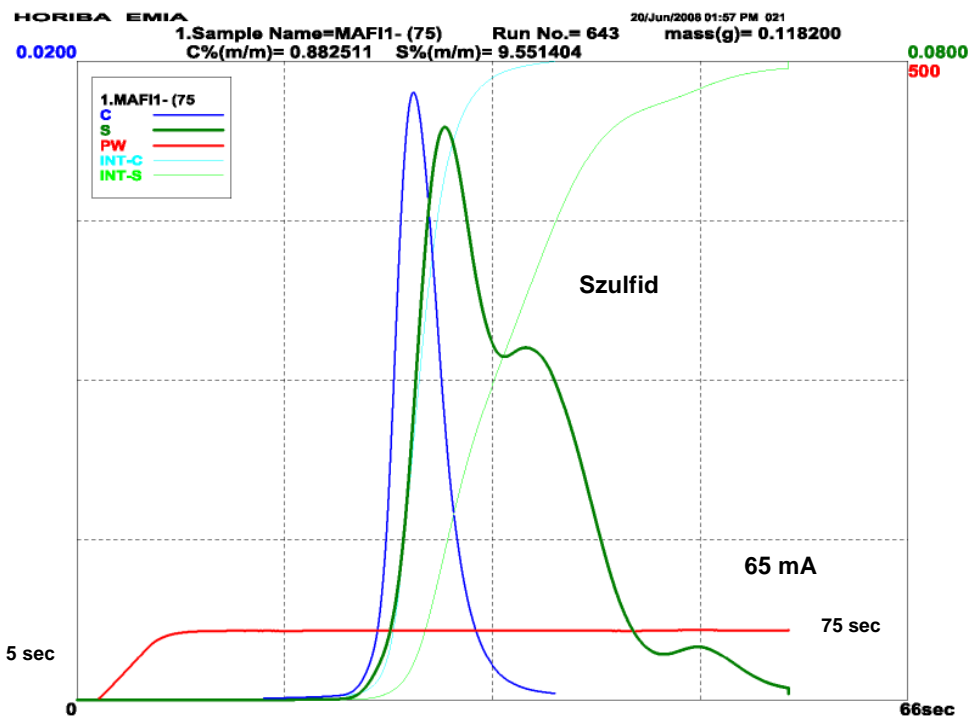
Ennek megvalósítására egy két hőmérséklet lépcsőből álló programot készítettünk.

A 3. ábrán látható módon az első lépcsőben 5 sec alatt megemeljük a kemence csőáramát 55 mA-ra, 75 sec-ig itt tartjuk, ez alatt tökéletesen elég a mintában szulfid formájában jelen lévő kén, majd 5 sec alatt a csőáramot 55 mA-ról 175 mA-ra emelve, a második lépcsőben 75 sec alatt elég a mintában szulfát formájában jelen lévő kén.

A bemért minta tömege mindössze 0,1 g, melyhez ún. mérést gyorsítókat (wolfram darát, tiszta vas forgácsot és ón golyókat) adunk, hogy a lehető legtükéletesebb legyen az égés. A mérési idő mindössze 2-3 perc.



3. ábra. Két hőmérséklet lépcsős mérés



4. ábra. Szulfidos formában jelen lévő kén meghatározása

Méréseket végeztünk annak meghatározására is ha külön-külön szeretnénk megadni a mintában szulfid és szulfát formájában jelen lévő kén értékét.

Ebben az esetben elegendő, ha az első hőmérséklet lépcsőben beállított paraméterekkel hajtjuk végre a mérést, mint ahogy a 4. ábrán is látható.

További kísérleti mérések és a hiteles anyagmintán végzett ellenőrzésekből arra következtetünk, hogy a 75 sec-os mérési idő alatt a mintában szulfid formájában jelen lévő kén teljes mennyiségének tökéletes leégéséhez szükséges a csőáramot 65 mA-ra megemelni.

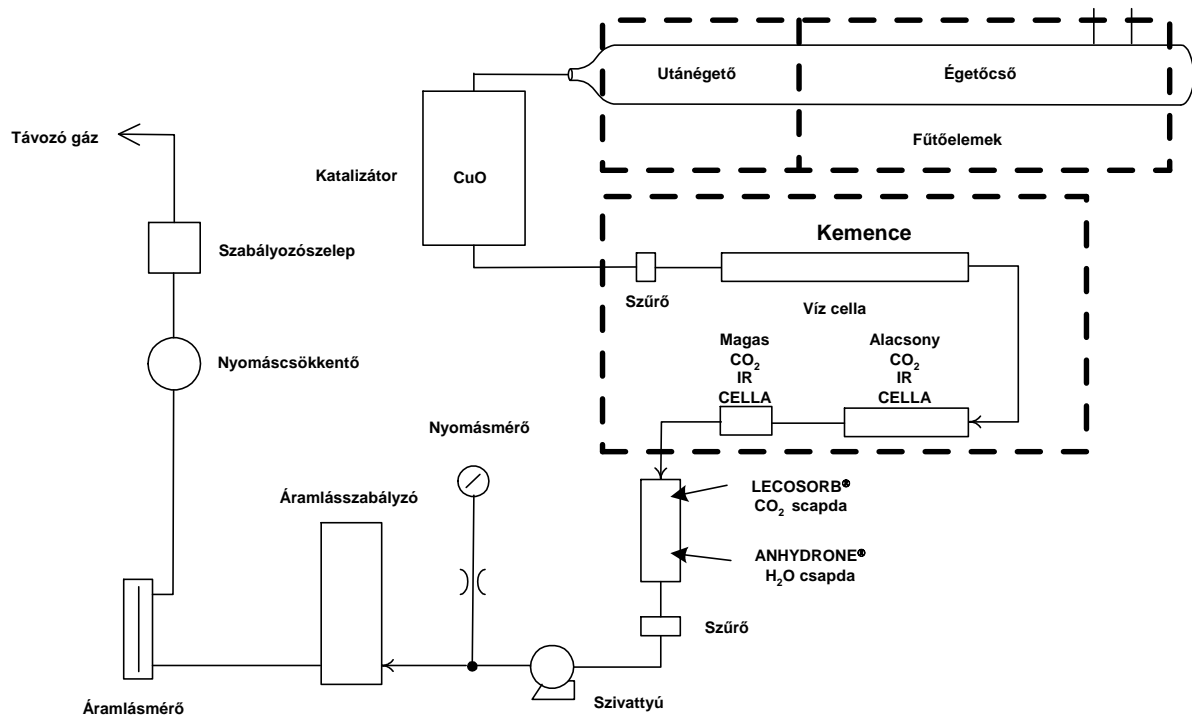
A két hőmérséklet lépcsős mérés során kapott teljes kén értékéből levonva az egy hőmérséklet lépcsős mérés során leégett szulfid formájában

jelen lévő kén értékét, megadható a mintában szulfátos formában található kén értéke.

### 3. TOC – TIC meghatározása talajmintákból

#### 3.1 Mérés LECO RC-412 felületi karbonelemzővel

A másik, környezetvédelmi szempontból lényeges vizsgálat a mintákban szerves formában kötött szén (TOC) és szervesetlen vegyületként jelen lévő széntartalom (TIC) meghatározása.



5. ábra. LECO RC-412 felületi karbonelemző készülék működési elve (LECO engedélyével)

Az 5. ábrán látható a felületi karbonelemző készülék működési elve. A mintát oxigén áramban hevítjük, az égés során keletkező CO<sub>2</sub> gázt és vizgőzt infravörös elnyelésük alapján detektáljuk.

A 6. ábrán, a felső görbe a CO<sub>2</sub> abszorpcióját mutatja, alatta ugyanazon minta víz abszorpciója látható, az idő függvényében.

Az első hőmérséklet fázisban (0-550 °C) a szerves vegyületek égnak el, mivel a keletkező CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>O abszorpciója együtt jelentkezik, tehát megadható a TOC értéke, mely ebben az esetben 0,14 %.

A második hőmérséklet fázisban (550 - 1000 °C), a szervesetlen vegyületek égnak el, melyet igazol, hogy a CO<sub>2</sub> abszorpcióval együtt nem

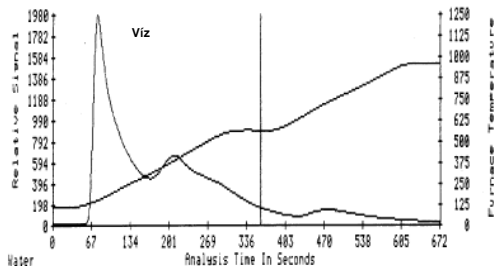
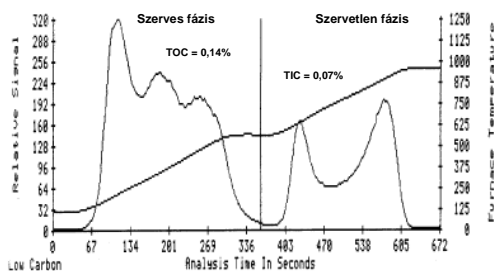
történt H<sub>2</sub>O abszorpció. Megadható a TIC értéke, mely 0,07%.

A TOC és TIC együttesen adja meg a TC (teljes szén) értékét, mely így 0,21 %.

#### 3.2 Mérés karbon – kén elemvizsgálóval

A felületi karbonelemzőhöz hasonlóan a 2. ábrán látható karbon-kén elemvizsgáló is lehetővé teszi a TOC, TIC értékek meghatározására.

A vizsgálatot kissé bonyolítja, hogy a TOC meghatározáshoz a mintából előzetesen tömény sósav hozzáadásával el kell távolítani a szervesetlen karbon, hogy mérés közben elkerüljük az infravörös detektor károsodását. A gyártó cég javaslatára érdemes egy ún. halogén csapdat is beépíteni a készülékbe, mellyen biztosan elkerülhető a károsodás.



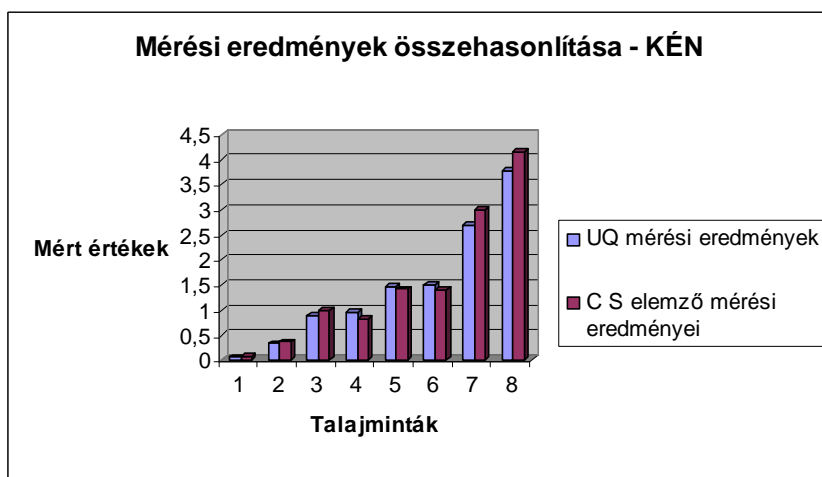
6. ábra TOC – TIC meghatározása

A mérés ebben az esetben is pár perc alatt elvégezhető, de maga a minta-előkészítés akár 10 órát is igénybe vehet, a cc. HCl – ban történő áztatás és annak tökéletes kiszáritása miatt.

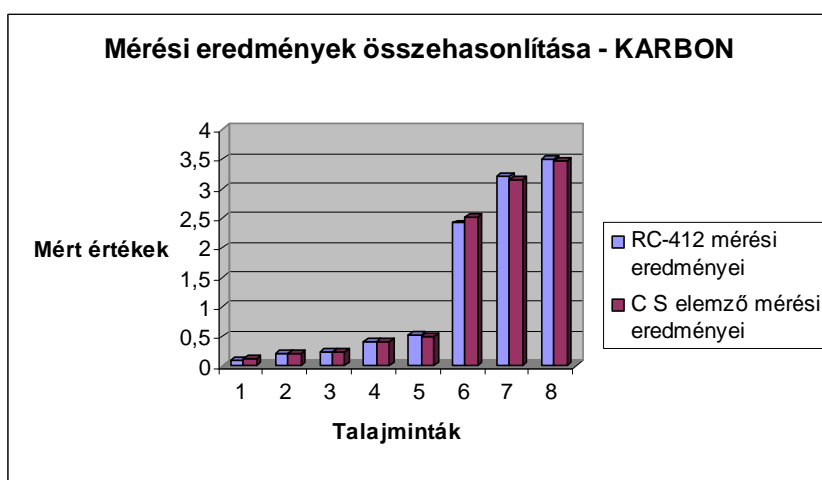
A TC közvetlen méréssel meghatározható, a TIC értéke pedig a mért TC és TOC különbségeként számolható.

#### 4. Összefoglalás

Az első esetben a kén különböző formáinak szétválasztására méréseket végeztünk röntgen spektrométeren és karbon – kén elemanalizátoron. A 7. ábra egy összehasonlítás, ahol a két különböző mérési elvre alapuló vizsgálati módszer eredményeit (össz. kén értékeket) hasonlítottunk össze. Látható, hogy az eredmények jó egyezést mutatnak, de megállapítható, hogy a röntgenes módszerrel ellentétben, sokkal rövidebb idő alatt, értékelhetőbb eredményeket ad az elemanalizátor, ahol a kapott eredmények mellé a kén lefutási görbék is csatolhatók.



7. ábra Röntgenes módszer és C-S elemanalizátor mérési eredményeinek összehasonlítása



8. ábra. Felületi karbonelemző és C-S elemanalizátor mérési eredményeinek összehasonlítása

A második esetben a teljes szerves és szervetlen széntartalom meghatározására végeztünk méréseket felületi karbonelemzőn és karbon – kén elemanalizátoron. A 8. ábrán látható, hogy az azonos mérési elvre alapuló vizsgálati módszerek eredményei (össz. karbon értékek) elvárható módon szinte teljes egyezést mutatnak.

Megállapítható, hogy a karbon – kén elemanalizátorhoz szükséges hosszadalmas minta-előkészítési procedúra nélkül, a felületi karbonelemzővel fél órán belül meghatározható a TOC, TIC értéke. További előny, hogy a kapott bomlási görbék alapján, következtetni tudunk a mintában előforduló vegyületek típusára, ha ismerjük azok bomlási hőmérsékletét.