



Aqua Concorde Vízanalitikai és Víztechnológiai Kft

1145 Budapest

Bosnyák u. 11.

Tel/Fax 384-3492

www.aqua-concorde.hu



**MODERN MÉRNÖKI ESZKÖZTÁR
KOCKÁZAT-ALAPÚ KÖRNYEZETMENEDZSMENT
MEGALAPOZÁSÁHOZ
(MOKKA)**

Nemzeti Kutatási Fejlesztési Programok

NKFP 3-020-05

Szakmai részjelentés

III. munkaszakasz

Témafelelős: Dr. Fenyvesi Éva

2008. december 15.

Tartalom

II/3. feladat Új környezettoxikológiai módszerek fejlesztése talajra.....	3
In situ pH, EC és hőmérsékletmérő kéziműszer prototípusának elkészítése	3
II/3-2A TALAJ PH-E-T MULTIPARAMÉTERES SZONDA FEJLESZTÉSE.	
TESZTELÉS	5
A szonda elemei.....	7
Beállási időállandók.....	8
Kalibrálás.....	9
Talajmérési kísérletek értékelése	10
A/ 7 napos szabadföldi szondatelepítés	10
B/ Laborkísérletek	11
Tervezett továbbfejlesztés.....	18

II/3. feladat Új környezettoxikológiai módszerek fejlesztése talajra

In situ pH, EC és hőmérsékletmérő kéziműszer prototípusának elkészítése

A pályázatban vállalt telepíthető mérőszonda az első két munkaszakaszban elkészült. Ebben a munkaszakaszban a *laboratóriumi és szabadföldi tesztelést* végeztük. Részletes jelentésünk **Aqua Concorde II./3-2a**.

A fejlesztés fő szempontja az olcsó, hordozható kivitel és a kis nedvességtartalom melletti működőképesség megvalósítása volt, mely utóbbira az irodalomban ismertetett és a gyakorlatban használt szonda -megoldások nem alkalmasak.

A *laborkísérleteket* 1 kg kerti talajjal végeztük, melyet kristályosító csészében tömörítettünk és ennek felszínére szorítottuk a szondát. Folyamatos regisztrálással 20 napos időtartamban előbb a pH-t változtattuk 50 ml 1%-s ecetsav felszín alatti adagolásával -0,3 pH ugrást figyeltünk meg 5 perc válaszidővel, majd kb 60 perc válaszidővel a talaj pufferkapacitása visszatérítette a pH értéket 7 közelébe, 27 óra további beállási szakasz után > 7,5 értékre.

Újabb 50 ml 1%-os ecetsav adagolás hatására 7,5-ről 6-ra csökkent a pH 5 percen belül, majd kb 24 óra alatt észlelhető a pufferkapacitás lassú működése, mely visszahozta a pH értéket 8,2 re.

Ezután 250 mg NH_4Cl -ot szórtunk a felszínre. Ez kb 0.1 pH emelkedést okozott 12 óra alatt, majd 5 ml csapvíz esőztetés a pH további 0.1 emelkedését okozta a következő 12 óra alatt.

Az előzőekben használt talajminta különböző redukáló és oxidáló anyagokkal kezeltük.

40-45 mV (SCE) 26 óra rekord a stabilitást jelzi, e szenzor shiftje < 2 mV/nap
 + 1 g FeSO_4 felszínre szórása nem adott választ
 + 5 ml esőztetés + 5 mV eltolódást eredményezett
 + 0.1 g Na_2SO_3 és 5 ml vízpermet – 5 mV eltolódást adott 12 óra alatt
 + 200 mg KMnO_4 szórása majd 200 ml vízzel elárasztás + 45-55 mV redoxpotenciál növekedést okozott 120 percen belül, majd 24 óra múlva visszatért a redoxpotenciál az 50 mV körüli kezdeti értékre

Szabadszíves kísérlet: 7 napra telepítettük a szondát homokos kerti talajba, 60 cm mélységre (Bp.XIV.Bosnyák u. 11.). A napi 2x leolvasás eredménye a következő:

pH : 6,0 – 7,0 közötti lassú változás, napi ingadozás nem figyelhető meg

Eh : 75-110 mV között (vs SCE, telített kalomel elektróddal szemben), határozott napi ingadozással észleltük, ez a jelleg formálisan megfelel a J.Environ Qual. 33 (2004)1562-1567 cikkben közölt folyamatos Eh rekordból kiolvasható viselkedésnek, ahol a diurnális (napi) ingadozásokat a talajhőmérséklet ingadozással magyarázták.. A mi kísérletünkönél azonban a –60 cm mélységben nem észleltünk 1 foknál nagyobb hőmérséklet ingadozásokat a mérés időszakában.

A laboratóriumi és szabadszíves tesztelés megmutatta, hogy a szonda folyamatos követésre alkalmas, a jel/zaj viszonya kiváló. Az innovatív alapelv, melyet a fejlesztésben alkalmaztunk: hidrofil nemionos közvetítőgél alkalmazása a talajfázis és a szenzorfelületek között, tehát bevált. A szonda képes követni a talajban zajló pH és E változásokat, akár korai figyelmeztető rendszerként, akár technológiamonitöringban alkalmazható.

Továbbfejlesztése adatgyűjtős mikrokontrolleres kialakítás irányában folyik. Fejlesztjük ezenkívül a GSM kapcsolaton keresztüli távadat-leolvasást és szenzor felügyeletet.



Aqua Concorde Vízanalitikai és Víztechnológiai Kft

1145 Budapest

Bosnyák u. 11.

Tel/Fax 384-3492

www.aqua-concorde.hu

II/3-2a

Talaj pH–E–T multiparaméteres szonda fejlesztése. Tesztelés

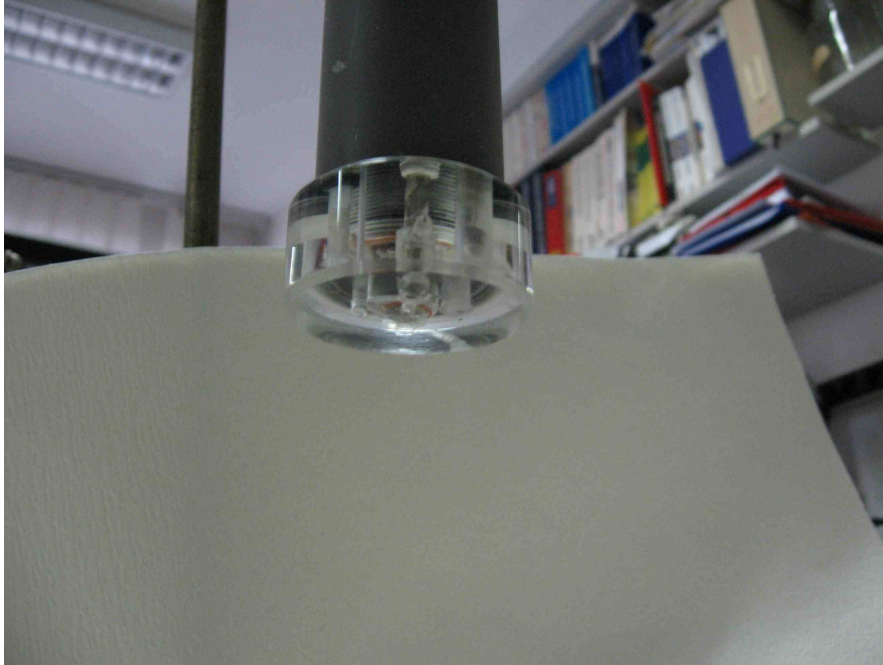
A pályázatban vállalt telepíthető mérőszonda elkészült és a laboratóriumi valamint szabadföldi próbák jelezték a használhatóságot.

A fejlesztés fő szempontja az olcsó, hordozható kivitel és a kis nedvességtartalom melletti működőképesség megvalósítása, mely utóbbira az irodalomban ismertetett és a gyakorlatban használt szonda -megoldások nem alkalmasak.

A fejlesztés legfontosabb mérés technikai eredménye az inert (ioncsere és redox-kapacitás nélküli) közvetítőfázis összetételének és alkalmazásának kidolgozása a szenzorok és a talaj közötti biztos ionos kapcsolat megoldására.

Sikerült olyan –olcsó és jól reprodukálható- közvetítő gél fázist szintetizálni, amelynek viszkoelasztikus tulajdonságai is optimálisak a talajkontaktus létrehozására és hosszú idejű fenntartására (itt az érintkezési szondafelületről a talajba történő elszivárgási veszteség megakadályozása volt a megoldandó feladat). A megfigyeléseink szerint a talaj és a szonda között egy kb. 0,5-1 cm³ térfogatú géllal átítatott talajdugó keletkezik a gél kinyomása után, ez hatékony ionos átmenetet biztosít a talaj és a szenzorok között.

A szonda mérőfejét valamint az elektronikus leolvasó egységet mutatják az 1.a és 1.b fotók.



1.a ábra A talajszonda mérőfeje



1.b ábra A talajszonda mérőegysége

Az 1.c ábrán a a laboratóriumi tesztelés során talajra helyezett mérőfejet látjuk.



1.c ábra A talajszonda mérőfeje mérés közben

A talaj szárazságától és szemcseszerkezetétől függő 1nap-1 hónap időskálán várható, hogy a géllkontaktust a talaj elszívja, azaz megszakad az ionos kontaktus a szenzorokkal. Megfigyeltük, hogy ez a folyamat homokos talajban kb 3-5 nap, ilyen gyakorisággal célszerű kismennyiségű kontakt-gél pótlás a szenzorok felületén. Tömöttebb talaj szerkezetnél 2-3 hét folyamatos kontaktus esetén észrevehető gélvesztés nem volt.

A szondában EC mérőrész nincs beépítve, a potenciometriás mérések miatti sóhidas referencia elektród KCl diffúziója az EC mérést hosszabb időskálán (1-2 nap) teljesen meghamisítja! Az EC mérés kialakítását egy továbbfejlesztett szenzor változatba fogjuk beépíteni, legalább 15 cm távolságban a pH/E/Ref elektródrendszerrel.

A szonda elemei

- WO₂ /W pH szenzor, pH 7 –9.2 pufferekben kalibrálva, pontossága 0.1
- Pt Eh szenzor, 0 - +250 mV értéktartományra beállítva telített kalomellel szemben
- T szenzor (félvezető), 0-40 C°
- géltartály kompressziós kialakítással

Beállási időállandók

A géلكontaktus miatti beállási idők kevert oldatba merített szondánál.: pH 2-3 min

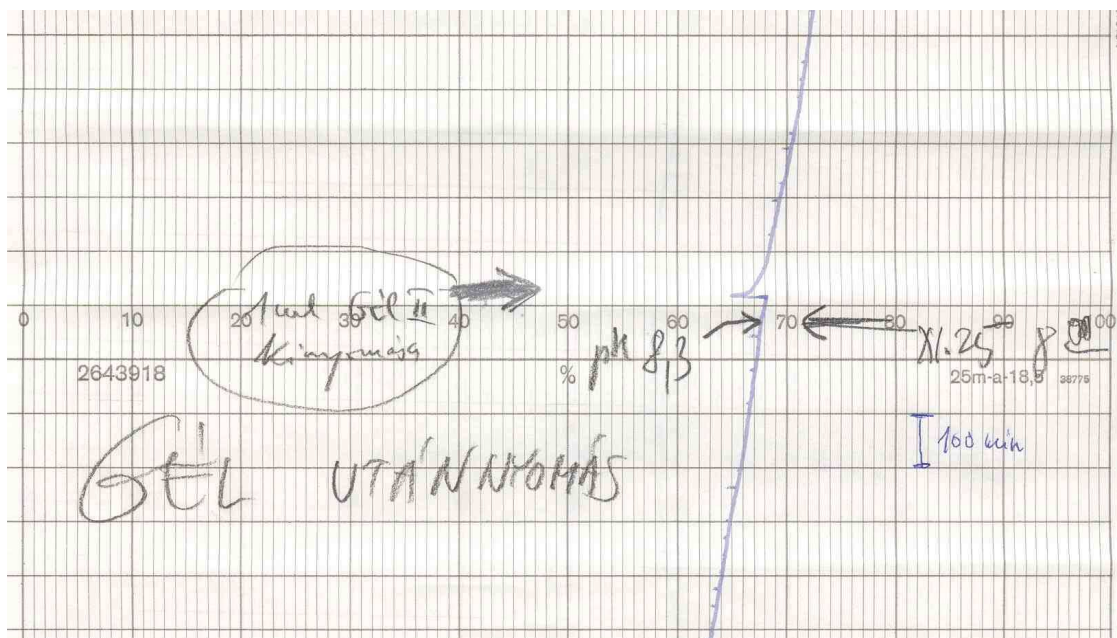
E 1-2 min

A gyakorlati alkalmazási körülményeket figyelembe véve megvizsgáltuk a szonda beállási időállandóját talajkontaktus közben, azaz a monitorüzem alatt.

Ennek technikája igen egyszerű: működés közben kb .5-1 ml friss gélt nyomunk át a kontaktsatornán a talaj felé és a folyamatosan regisztrált paraméterben megfigyeljük a zavarást és a visszaállási időt. Ez az időállandó lesz a jellemző a talajfolyamatok megfigyelhetőségében.

A bemutatott regisztrátumon egy jellemző zavarási tranziens látható a gélfriessítés hatására (2. ábra).

A kiértékelt időállandó (exponenciális válaszfüggvény 63% érték) : **30 min**



2. ábra Az időállandó megállapítása

Kalibrálás

A szonda pH szenzora kalibrálandó. A kalibrálást kivett és megtörölt szondával kell végezni, 300-as főzőpohárban lévő 10-15 ml puffer oldatba merítéssel. A terepi kalibrálásnál elegendő a 7 vagy 9 körüli pufferoldattal dolgozni és a 2-4 perc beállási idő után a pH-ZERO potenciométerrel beállítani a skálakijelzést. Az érzékenység (pH-GAIN) beállítása a szonda laboratóriumi tesztelése során történik.

A kalibrálás végén alapos csapvizes öblítéssel kell a puffert eltávolítani a szonda felületéről, a kontaktgélből pedig 1-2 ml kinyomása frissíti a szenzor környezetét. A kinyomott gélt szűrőpapírral kell letörölni.

- A redoxpotenciál nem igényel kalibrálást.
- A hőmérsékletmérő szenzor érzékenysége állandó, nem igényel kalibrálást.

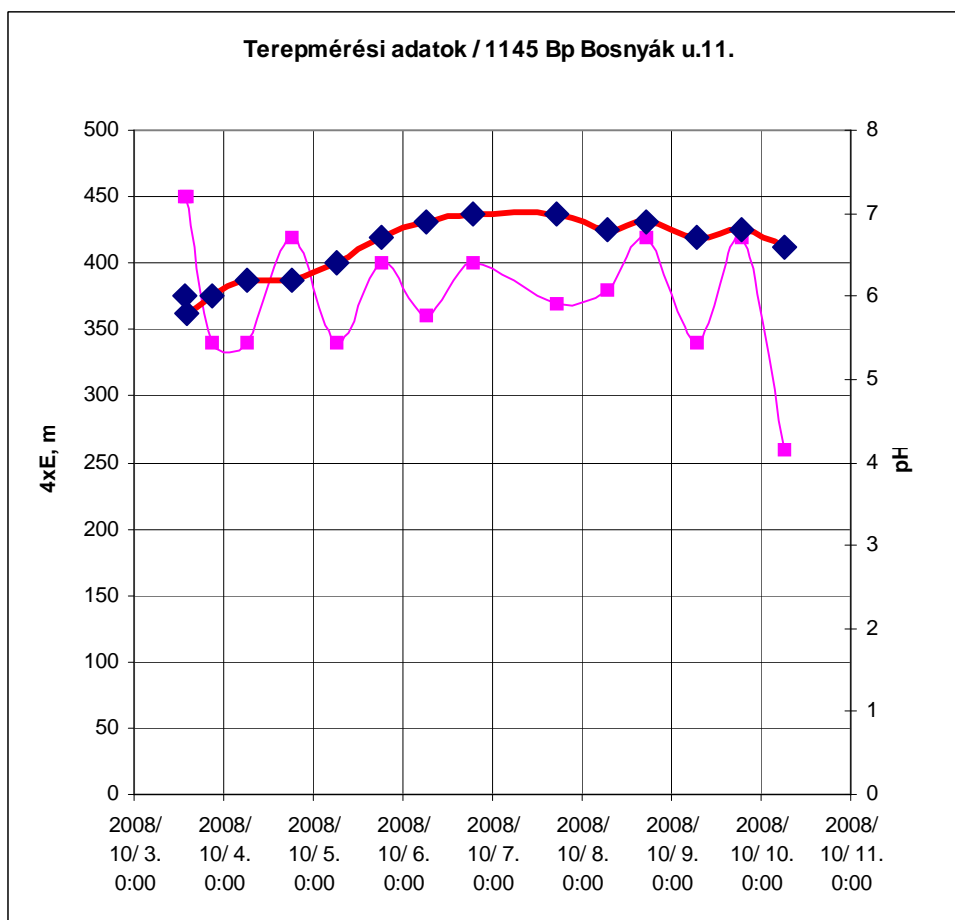
A telített KCl oldatos kalomel referencia elektród potenciálja standard H elektróddal szemben:

T C ⁰	E _r +E _j , mV (a junction potenciállal kiegészített érték)
0	260,1
10	254
15	250,8
20	247,6

Talajmérési kísérletek értékelése

A/ 7 napos szabadföldi szondatelepítés

Október 3-11 között (Bp.XIV.Bosnyák u. 11., homokos kerti talaj, 60 cm mélység), napi 2x leolvasás 6-7 h és 18-19 h között.



3. ábra A szabadföldi kipróbálás során mért redoxpotenciál és pH adatok

(redoxpotenciál skála 4x kicsinyítésű, az ábrázolt tartomány 0-125 mV vs telített kalomel referencia elektród)

pH : 6,0 – 7,0 közötti tartományban lassú változások észlelhetők, napi ingadozás nem figyelhető meg

E : 75-110 mV (tel. kalomel ref.) között, határozott napi ingadozást észleltünk, ez a jelleg formálisan megfelel a J.Environ Qual. 33 (2004)1562-1567 cikkben közölt folyamatos Eh rekordból kiolvasható viselkedésnek , ahol a diurnális ingadozásokat a talajhőmérséklet ingadozással magyarázták.. A mi kísérletünkénél azonban a –60 cm mélységben nem mértünk 1 foknál nagyobb hőmérséklet ingadozásokat az adott időszakban ($10,2 \pm 0,2$ °C).

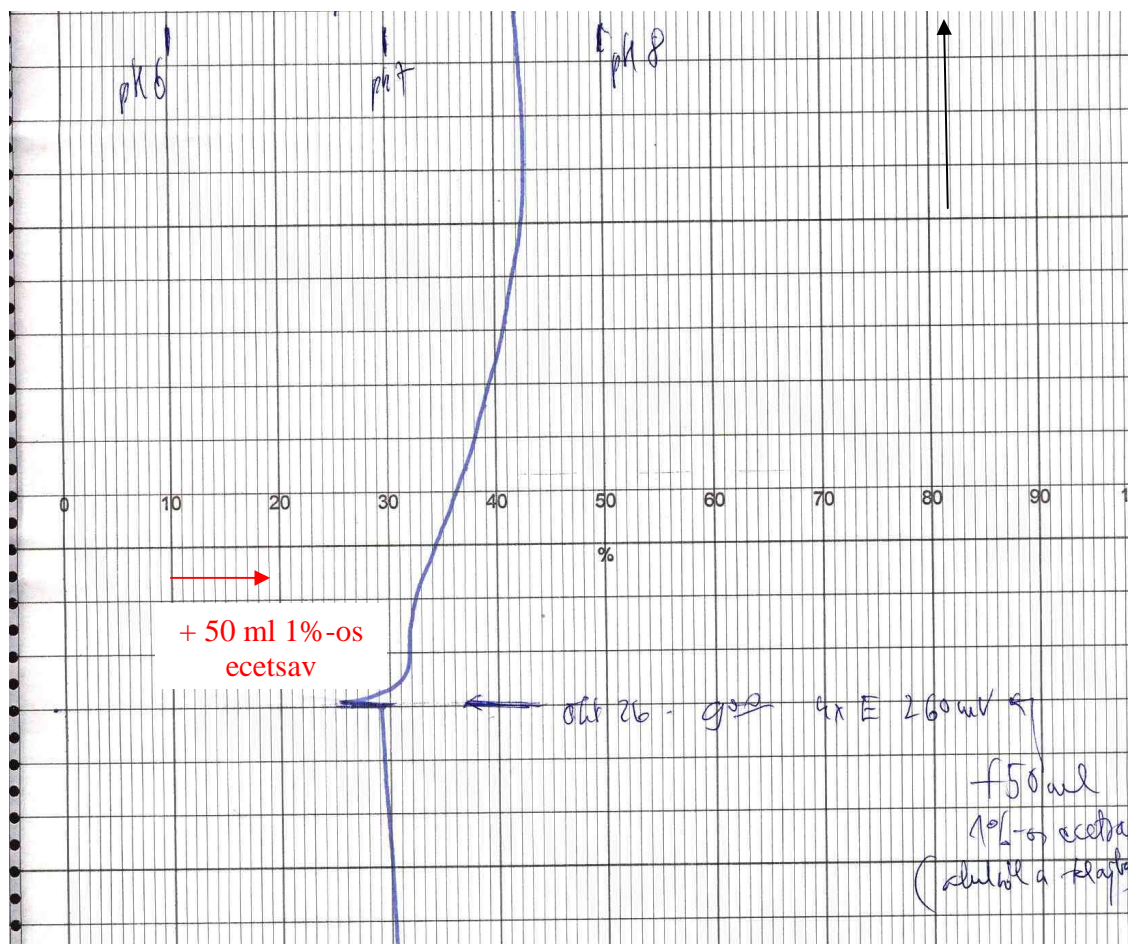
B/ Laborkísérletek

1 kg kerti talaj /kristályosító csésze felszínére szorított szondával és folyamatos regisztrálással 20 napos időtartamban

A pH mérő stabilitását vizsgáltuk először. A pH: 7,5 → 7 egyenletes változását tapasztaltuk 70 óra alatt a kísérlet céljára szeparált talajmintában.

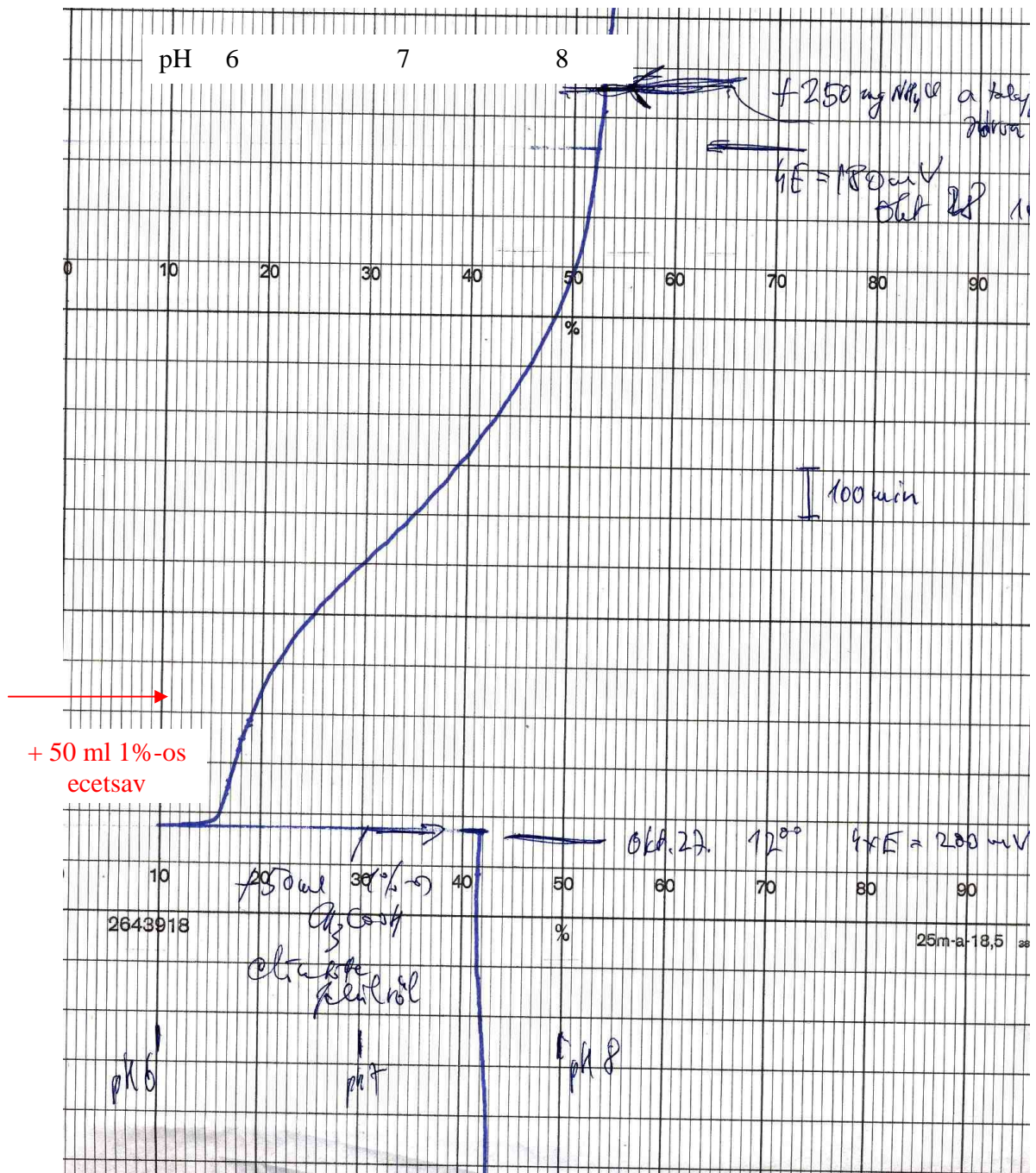
Különféle beavatkozásokat hajtottunk végre, hogy megfigyeljük a pH szenzor válaszait:

+50 ml 1%-s ecetsav felszín alatti adagolására -0,3 pH ugrás 5 perc válaszüddővel, majd kb 60 perc válaszüddővel a talaj pufferkapacitása visszatéríti a pH értéket 7 közelébe, 27 óra további beállási szakasz után ---> 7,5 (5. ábra).



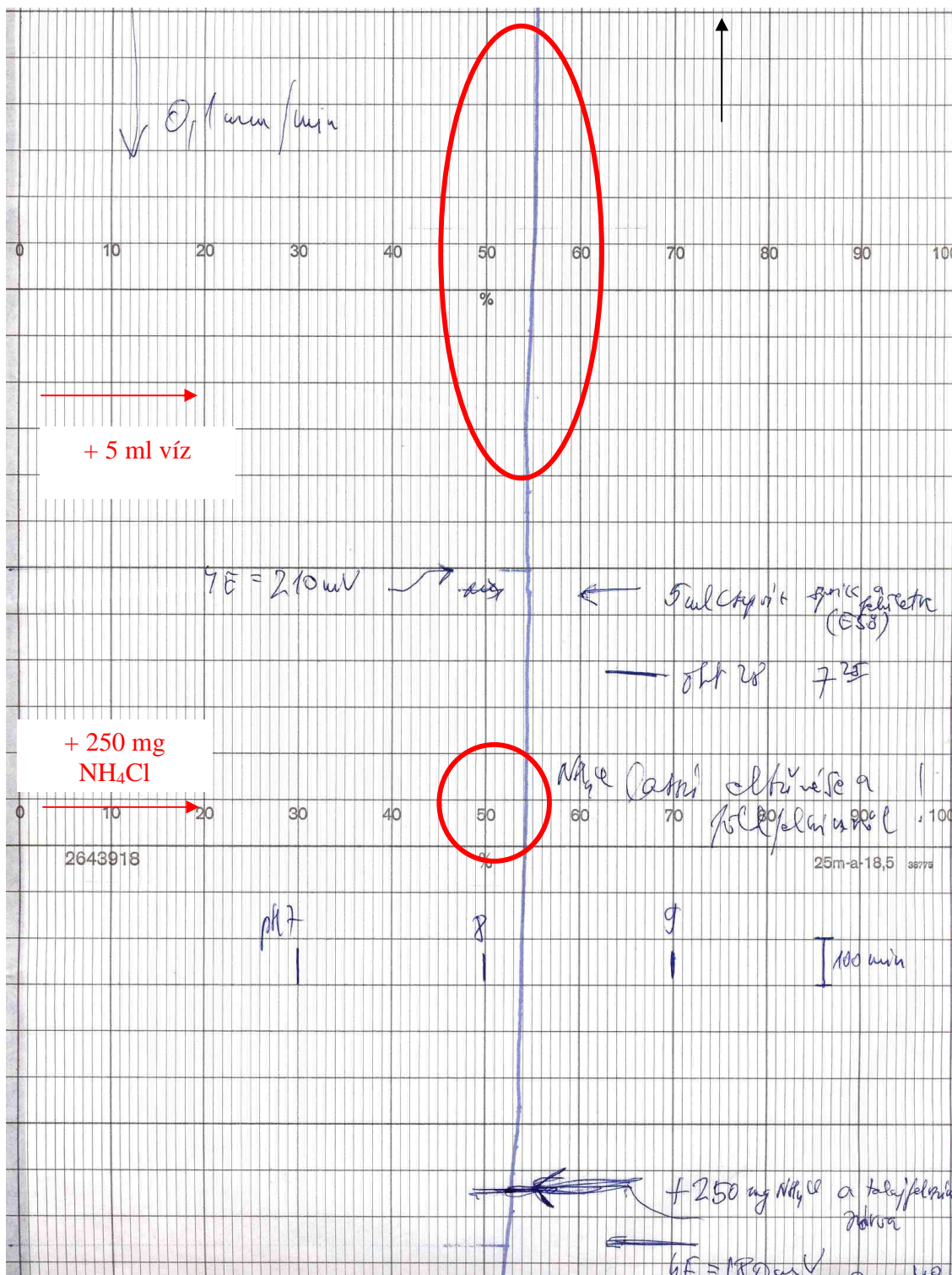
4. ábra Savadagolás (50 ml ecetsav) hatása

Megismételtük az 50 ml 1%-os ecetsav adagolást. Ekkor a hatás $7,5 \rightarrow 6$ pH ugrás 5 percen belül, majd kb 1400 perc alatt észlelhető a pufferkapacitás lassú működése, mely visszahozta a pH értéket 8,2 re



5. ábra pH változás az ecetsav adagolás megismétlésekor

Az ellentétes irányú pH változtatást 250 mg NH_4Cl adagolásával teszteltük. A só felszínre szórása kb 0.1 pH emelkedést okozott 12 óra alatt, majd 5 ml csapvíz esőztetés a pH további 0.1 emelkedését okozta a következő 12 óra alatt (6. ábra).



6. ábra NH_4Cl adagolás hatása a pH változásra

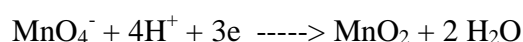
A **redoxpotenciál szenzor** laboratóriumi tesztelésekor a stabilitást és a válaszidőket vizsgáltuk.

A sztandard kalomel elektróddal szemben mért redoxpotenciál 40-45 mV 26 óra alatt a stabilitást jelzi, az E szenzor shiftje < 2 mV/nap.

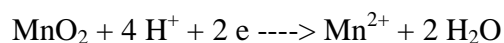
A szonda érzékenységet a redox potenciál változására úgy vizsgáltuk, hogy az előzőekben használt talajmintát különböző redukáló és oxidáló anyagokkal kezeltük.

- + 1 g FeSO₄ felszínre szórása nem adott választ
- + 5 ml esőztetés + 5 mV eltolódást eredményezett
- + 0.1 g Na₂SO₃ és 5 ml vízpermet – 5 mV eltolódást adott 12 óra alatt
- + 200 mg KMnO₄ szórása majd 200 ml vízzel elárasztás + 45-55 mV redoxpotenciál növekedést okozott 120 percen belül, majd 24 óra múlva visszatért a redoxpotenciál az 50 mV körüli kezdeti értékre (7. ábra).

A pH leolvasások egyértelműen jelzik a permanganát ionok elfogyását a következő reakcióegyenlet szerinti folyamatban:



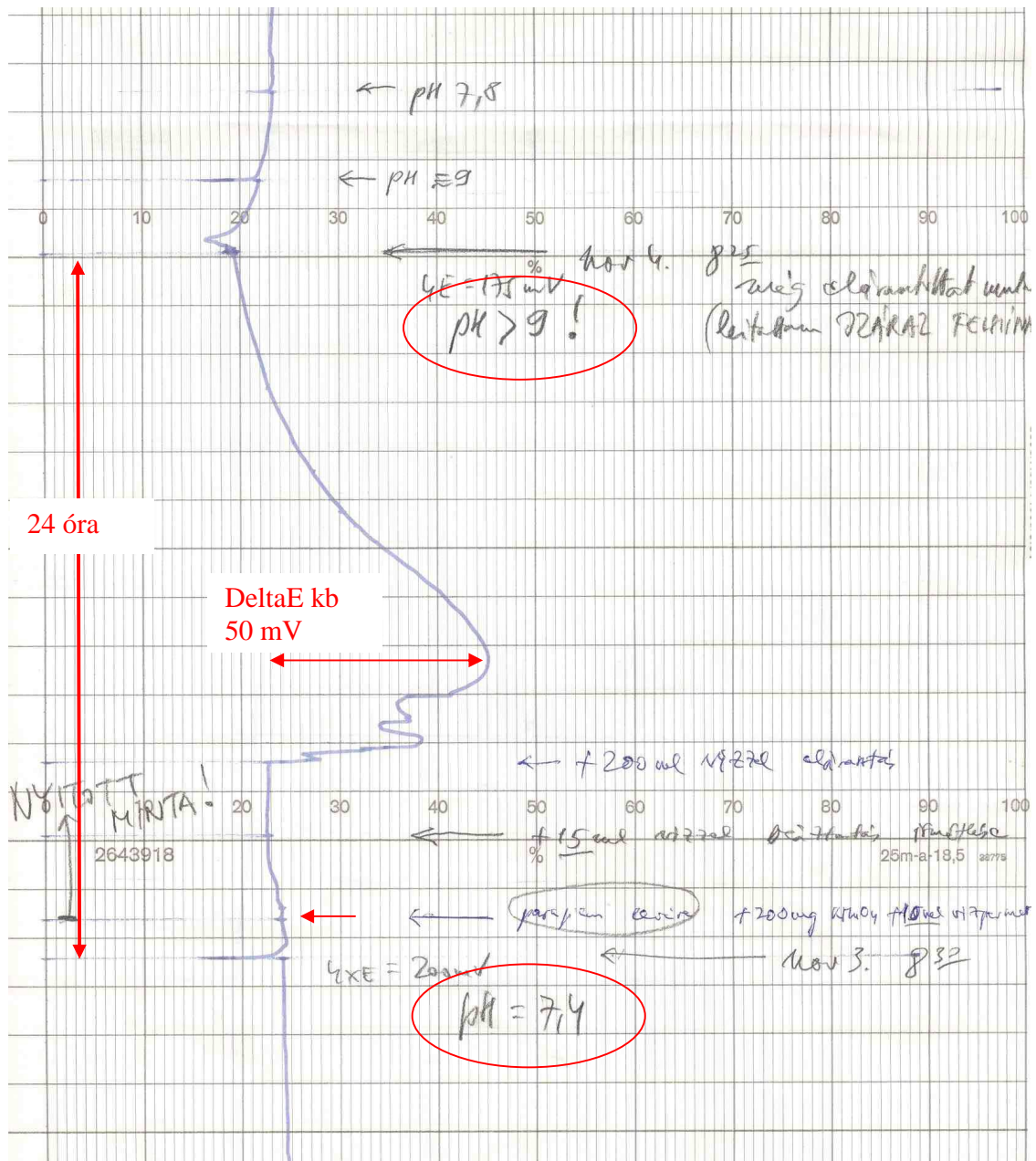
és az ennél lényegesen lassúbb további reakcióban



semleges pH körüli reakcióknak tulajdonítható proton fogyasztással.

A permanganát teljes redukciója, amit a redoxpotenciál visszatérése mutat az indulási érték közelébe, kb 10 órával a csúcserték után fejeződött be. A folyamat kezdete és vége között kb 2 pH érték növekedés volt észlelhető, a pH később visszatért a talajmintát jellemző 7-8 közötti értékre. Ilyen nagy értékű pH változási csúcs egyértelműen a redox

folyamat és a háttérben működő eltérő időállandójú pH pufferelés eredőjeként magyarázható.



7. ábra Kálium-permanganát por (200 mg), majd 200 ml víz adagolás hatása a kijelzett redoxpotenciál értékére (a különböző időpontokban leolvasott pH értékeket is feltüntettük)

Ez a rekord kiválóan illusztrálja a szonda folyamatos mérési képességeit és megerősíti a fejlesztési koncepciót, valamint alátámasztja a multiparaméteres valós idejű adatgyűjtés kialakításának szükségességét, ahol minden szonda-paraméter egyidejűleg lesz mérve.

A szonda folyamatos követésre alkalmas, jel/zaj viszonya kiváló.

Tervezett továbbfejlesztés

- EC szenzor zavarásmentes kialakítása illetve beépítése a talajszondába
- minimálfogyasztású megoldások telepes üzemmódhoz napelemes utántöltéssel
- adatgyűjtős mikrokontrolleres kialakítás

digitális adatgyűjtés SD memóriakártyára

mérési frekvencia 10-100 min között beállítható

- GSM távfelügyeleti és adatleolvasási rendszer kialakítása

adatok lekérése:

mért paraméterek 24 órás rekordja

belső ellenőrző paraméterek 24 órás rekordja

parancsok küldése:

mérési frekvencia távállítása

A fejlesztése célja a kitelepített szonda felügyeleti igényének csökkentése kb 3 havi 1x helyszíni látogatásra az adat-megbízhatóság maximális fenntartásával.