Méréstechnika alapjai, mintavételezés

NYOMANALÍZIS

Az analízis általános lépései

NYOMANALÍZIS

Kihívások a mintavétel és mintaelőkészítés során

A korszerű (ultra) nyomanalitikai méréstechnikák nagyon alacsony koncentrációkkal foglalkoznak, ráadásul nagyon kis mennyiségű mintát igényelnek (pl. µL vagy nanomól) és a mintára vonatkozóan igen sokrétű kémiai információt próbálnak szolgáltatni (pl. speciáció, szerkezeti információ vagy izotópösszetétel, stb.).

Mindezek összességében igen nagy kihívást jelentenek a mintavétel és mintaelőkészítés folyamatai számára, hiszen az igen kis mennyiségű és alacsony koncentrációjú ***mintákat meg kell óvni a szennyeződéstől és a veszteségektől, ugyanakkor a kémiai információ minél nagyobb hányadát kell megőrizni.***

NYOMANALÍZIS
Statisztikai megfontolások

A minta kiválasztása/megvétele mindenképpen némi bizonytalanságot okoz a végeredményben (***mintavételi hiba***), hiszen az anyagi rendszer néhány részletének/tagjának jellemzőiből extrapolálunk a teljes rendszerre. Ez a hiba nem korrigálható akkor sem, ha az analízis későbbi műveleteit gondosan/hibamentesen hajtjuk végre. Az analitikai eredmény pontossága érdekében a mintavételi hibának minél kisebbnek, és a mintának reprezentatívnak kell lennie.

NYOMANALÍZIS
A mintavételi terv

Az analízis előtt mintavételi tervet kell kidolgozni, amelynek meg kell felelnie az analízis céljának *(pl. felület/szerkezetvizsgálat esetén a minta tisztasága alapvető követelmény; minőségi analízis esetén a koncentrációviszonyok szempontjából a mintának nem kell reprezentatívnak lennie; megfelelőségi tesztek pontossága kisebb lehet, stb.)*

A mintavételi terv kidolgozásakor a következő alapvető kérdésekkel kell foglalkoznunk:

- ✓ Honnan ? (… kell a mintákat gyűjteni)
- ✓ Milyen ? (… típusú minták kellenek)
- ✓ Mekkora ? (… mennyiségű mintarészleteket kell minimálisan gyűjteni)
- ✓ Hány ? (… mintát kell begyűjteni és mérni)

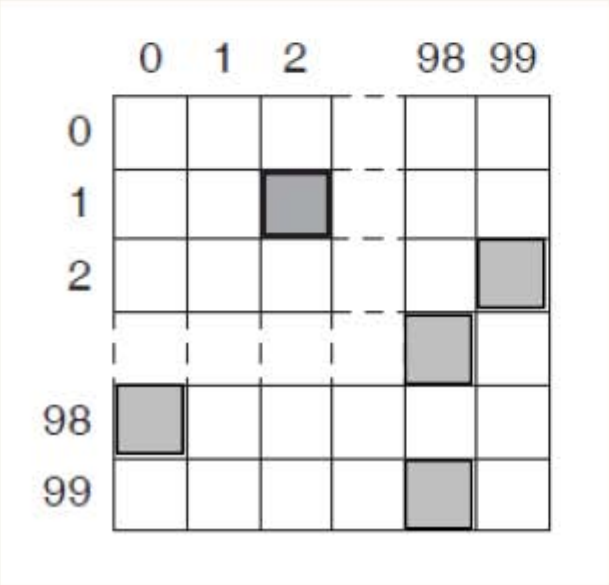
NYOMANALÍZIS

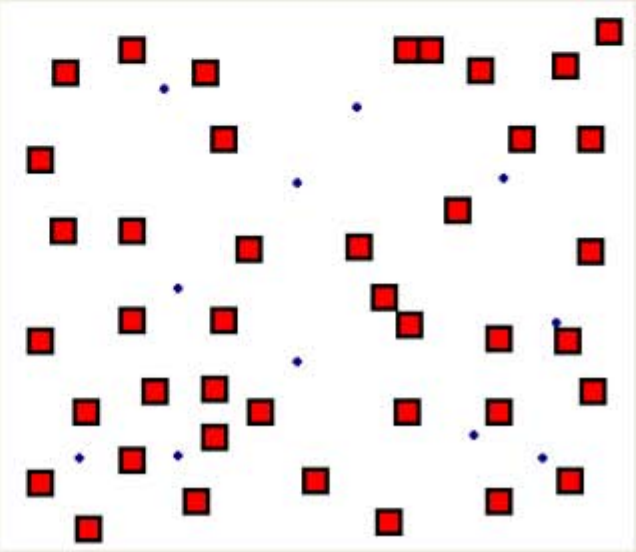
*A mintavételi terv – **Honnan** vegyük a mintákat?*

Ha a mérendő/jellemzendő anyagi rendszer homogén (igen ritka eset), akkor bárhonnan vehetjük a mintákat. Sokkal gyakoribb eset, hogy térben és/vagy időben a rendszer heterogén (pl. rétegződés, ülepedés, lebomlás, stb. miatt); ilyenkor többféle megközelítés lehetséges.

Véletlenszerű helyeken való mintavételezés (*random sampling*)

Időigényes, de sok esetben a legjobb eredményt adja. Végrejhatásához általában célszerű a mintázandó területet/térfogatot rácsosan felosztani és a mintázási helyet véletlenszám-generálással koordináták szerint kiválasztani.



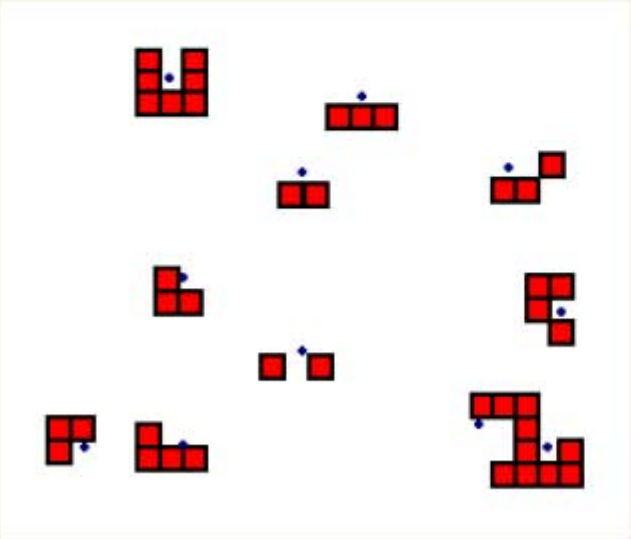


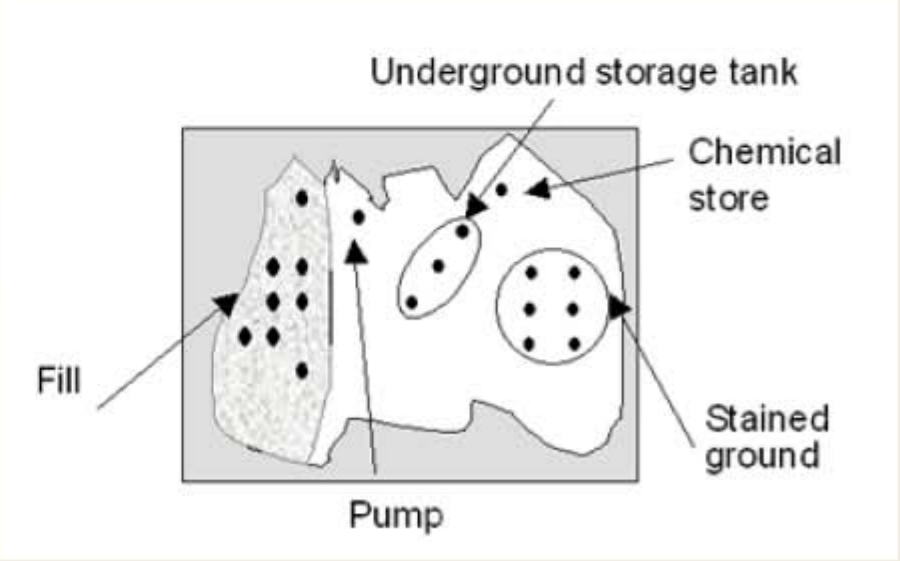
NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv – **Honnan** vegyük a mintákat?*

Előzetes információk alapján szervezett mintavételezés (*judgmental sampling*)

A rendszerre vonatkozó előzetes ismereteink alapján szervezzük, választjuk ki a mintavétel helyét (pl. toxicitás vizsgálatoknál a beteg egyedek kiválasztása preferált lehet; hatóságilag előírt protokollok követése; várható szennyező források közelében mintázunk, stb.). Általában a legkevesebb minta vételét igényli, de pontossága nagymértékben függ az előzetes információk helyességétől.



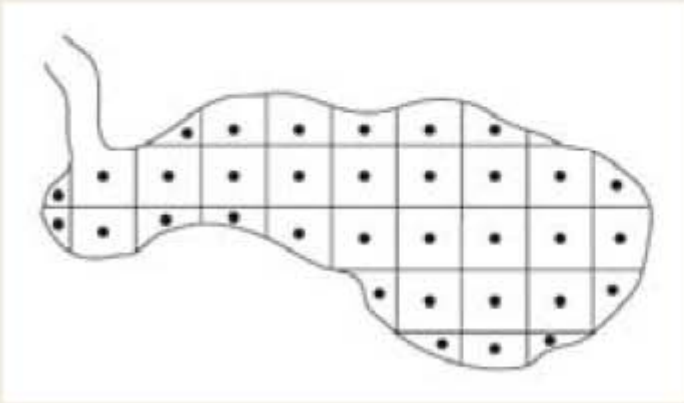


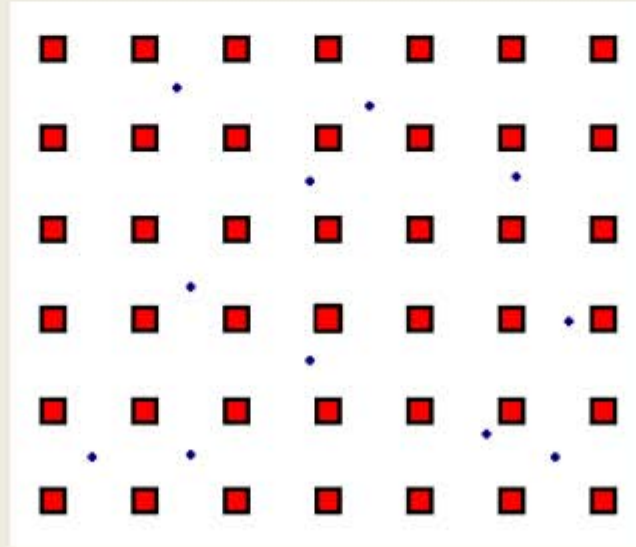
NYOMANALÍZIS

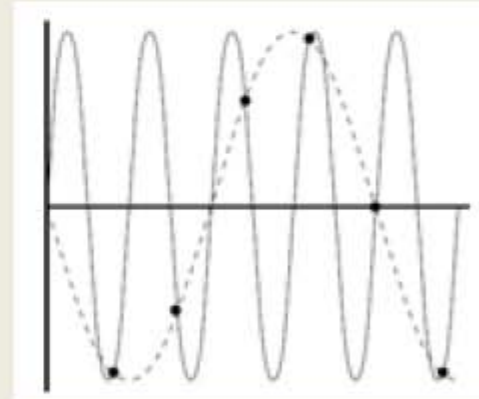
*A mintavételi terv – **Honnan** vegyük a mintákat?*

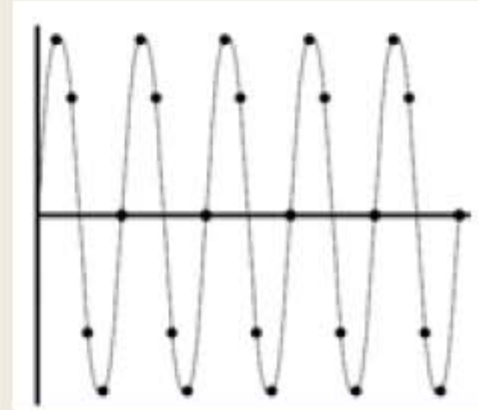
Rendszeres mintavételezés *(systematic sampling)*

Tipikusan a térbeli és/vagy időbeli heterogenitás feltérképezése esetén alkalmazzuk. A vizsgálandó területet/térfogatot cellákra osztjuk, majd ***minden*** cellából veszünk mintát, szükség esetén a mintavételt rendszeres időközönként ismételjük. A mintavételezés (teljes) idejének rövidebbnek kell lennie, mint a változás karakterisztikus ideje/periódusa (ide vonatkozó még a ***Nyquist teoréma***).







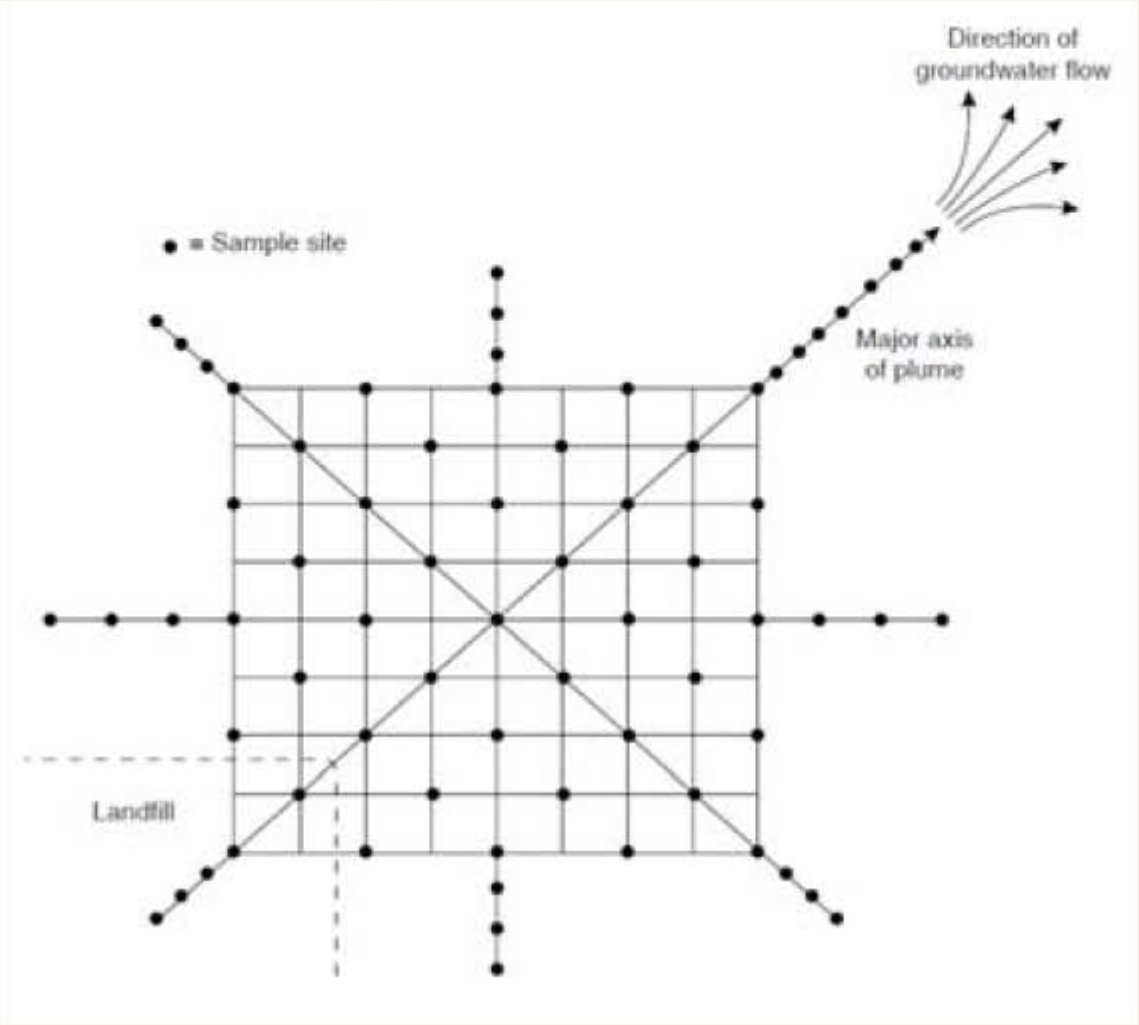


NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv – **Honnan** vegyük a mintákat?*

Szervezett és rendszeres mintavételezés (*systematic-judgmental*)

Olyan mintavételi megközelítés, amely pl. mozgó/változó szennyezés kiterjedésének feltérképezését szolgálhatja (pl. immisszió mérése, talajvízbe szivárgó szennyezés felmérése, stb.).

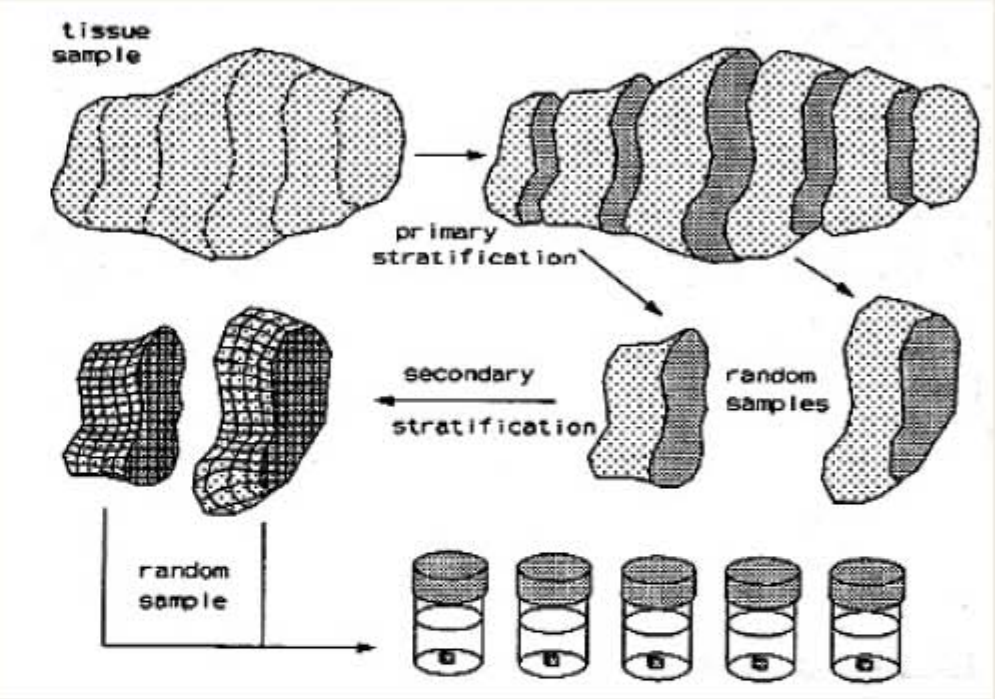


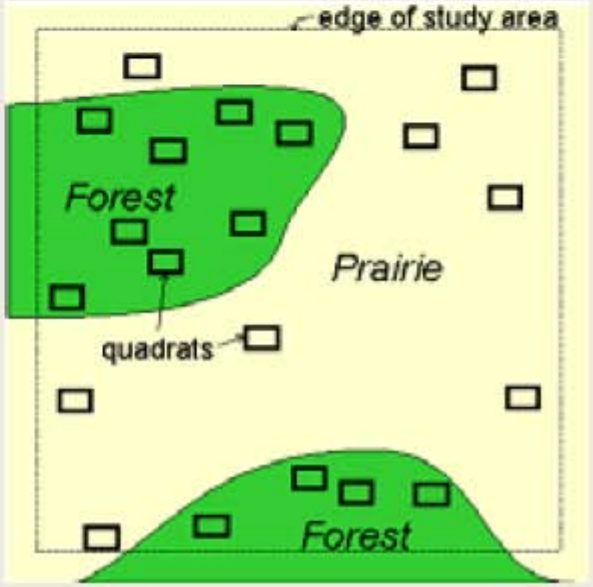
NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv – **Honnan** vegyük a mintákat?*

Szervezett és véletlen mintavételezés *(judgmental-random sampling)*

Sok esetben az anyagi rendszer jól körülhatárolható egységekre (***strata***) osztható. Ezeket külön-külön véletlen mintázásnak vetünk alá (pl. nehézfém szennyezés vizsgálata a városi porban; rétegzett közegek mintázása, stb.). Akkor is jól használható stratégia, ha pl. a véletlen mintavételnél fennállna az esélye, hogy észrevétlen maradnak fontos, lokalizált hibahelyek/szennyezők, stb. A sztratifikálás több lépésben tovább finomítható. Ennek a mintavételezési stratégiának az is előnye, hogy a legtöbbször egy stratum homogénebb, mint a teljes rendszer, így a mintavételi szórás (hiba) is kisebb lesz.





NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv – **Milyen** típusú mintákat gyűjtsünk?*

„Kimarkolt" minta *(grab sample)*

Ez a legáltalánosabb eset; a vizsgálandó rendszer egy tagját, egy részletét kivesszük *(pl. darabos termék levétele a gyártósorról minőségellenőrzéshez, talajminta, alapanyagból merítéssel vett mintarészlet, stb.).*

„Összegzett" minta (*composite sample*)

Ez lényegében több kimarkolt minta tartalmának összekeverésével, egyesítésével keletezik. Alkalmazására inkább kényszerűségből kerül sor, pl. amikor a darabos minták egyedi mennyisége nem elegendő az analízishez *(pl. halak PCB tartalmának mérése min. 50 g mintát igényel, ezt kisméretű halfajból nem lehet kinyerni, stb.)*

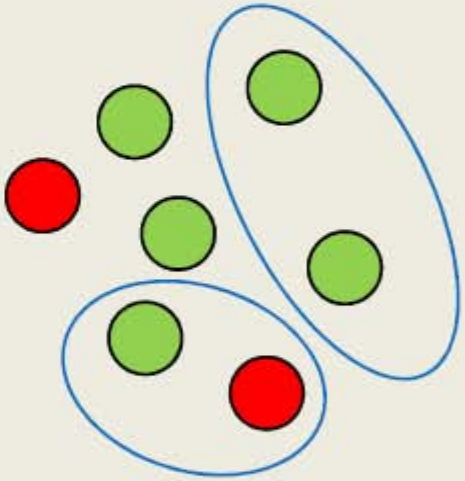
„in-situ" minta

Ilyen minta vételéről akkor beszélünk, amikor az analízis során nincs szükség a minta kiemelésére/eltávolítására az anyaghalmazból, tehát nem destruktív analízisek során, monitorozási szituációkban esetekben kerül sor, fluid fázisokban (pl. *pH-mérés folyamatszabályzási célból áramló közegekben).*

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv – **Mekkora** mintamennyiséget kell gyűjteni ?*

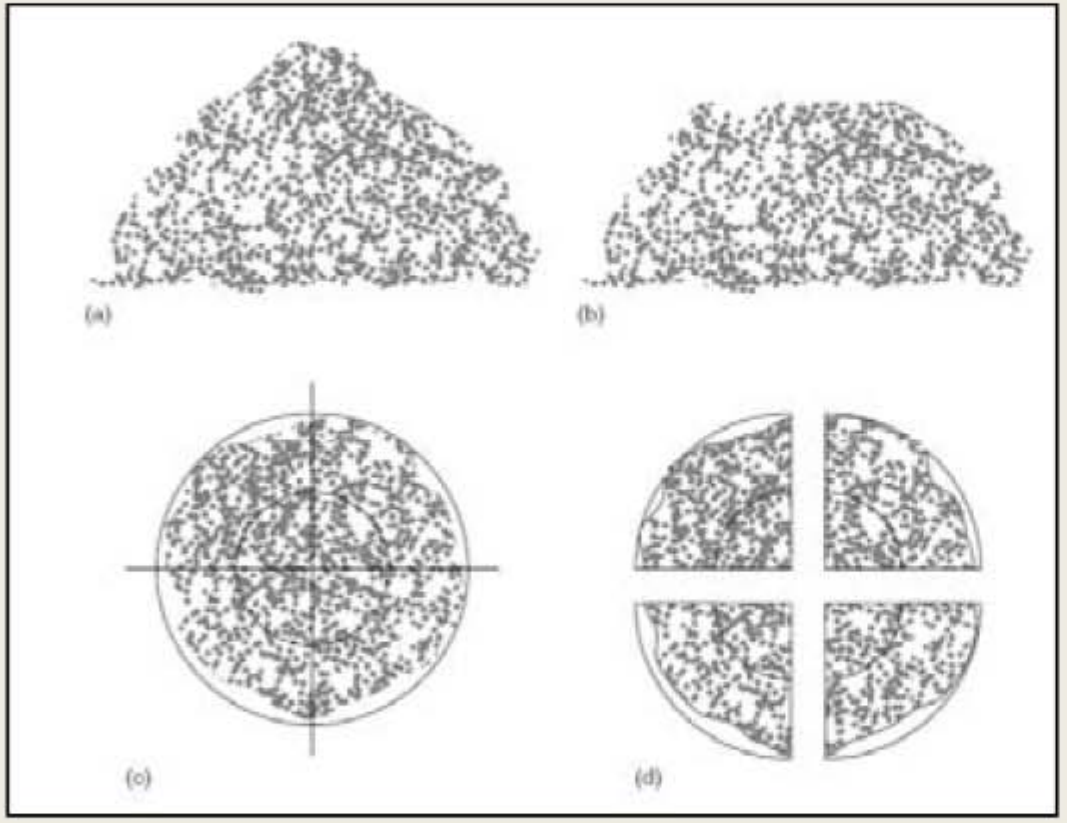
Amikor a mintát az anyagi rendszerből kivesszük, elegendő mennyiséget kell kivennünk ahhoz, hogy esélye legyen a reprezentativitásra (gondoljunk egy darabos/szemcsés anyagi rendszerre). Túl nagy mintamennyiség kezelése azonban nagy idő- és költségigényű, ezért racionális mintamennyiségekben érdemes gondolkozni.



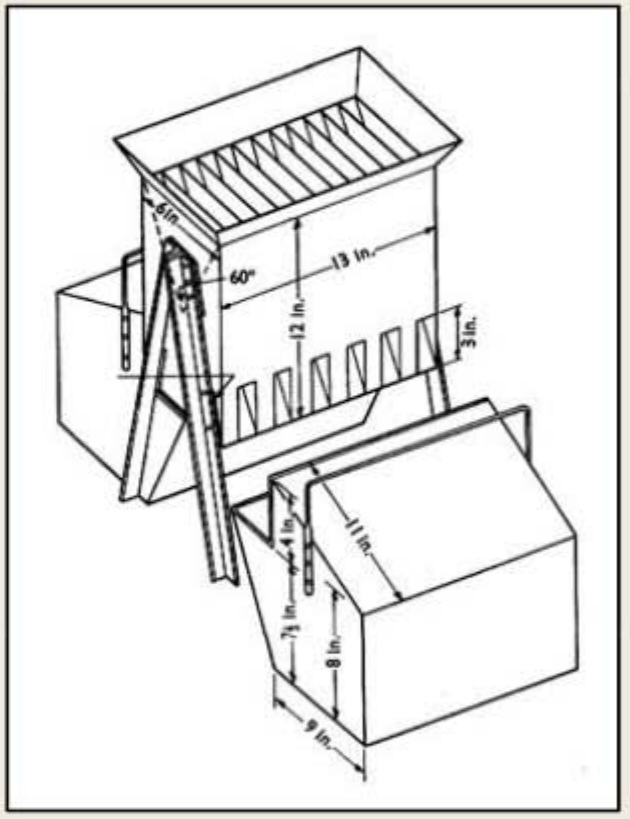
A probléma lényegében ugyanez akkor is, amikor a mintából ***almintákat*** különítünk el „párhuzamos" mérések számára a laborban.

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv – **Mekkora** mintamennyiséget kell gyűjteni ?*



a negyedelési eljárás lépései



minta felező gép (*riffle*)

NYOMANALÍZIS

A mintavételi terv végrehajtása

A nyomanalitikai mintavétel során nyilvánvalóan ügyelnünk kell arra, hogy a minta fizikai és kémiai tulajdonságai ne változzanak a folyamat során, illetve a minta tárolása, laborba szállítása során. Emiatt nagy gondot kell fordítani a mintavevő/tároló eszközök és tartósító reagensek tisztaságára (*szennyezésveszély*) és a tárolóedények megfelelő tömörségére (*veszteség veszélye*). Mindemellett a végrehajtás módját és eszközeit az analízis céljának megfelelően kell megválasztani.

A továbbiakban a minta halmazállapota szerint tárgyaljuk a mintavételi eseteket:

- folyadék
- gáz
- szilárd

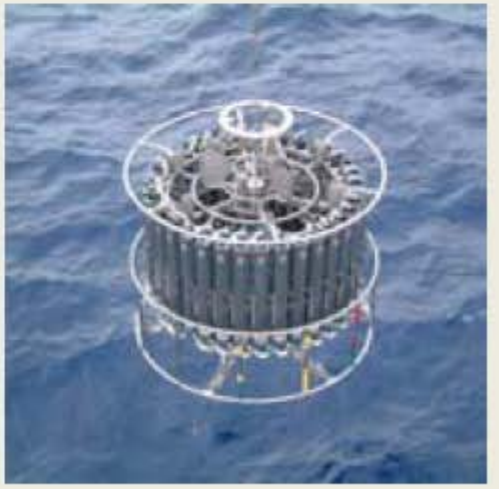
NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **folyadékminták** begyűjtése*

Homogén oldatok, vagy kezelhető térfogatú, manuálisan homogenizálható oldatok esetében a mintavétel megvalósítható a tárolóedény bemerítésével/feltöltésével, vagy fecskendővel, pipettával, stb. Mindazonáltal a kivitelezés módja nem érdektelen.

Tekintsük a környezeti/ipari eredetű vízminták vételezését példaként.

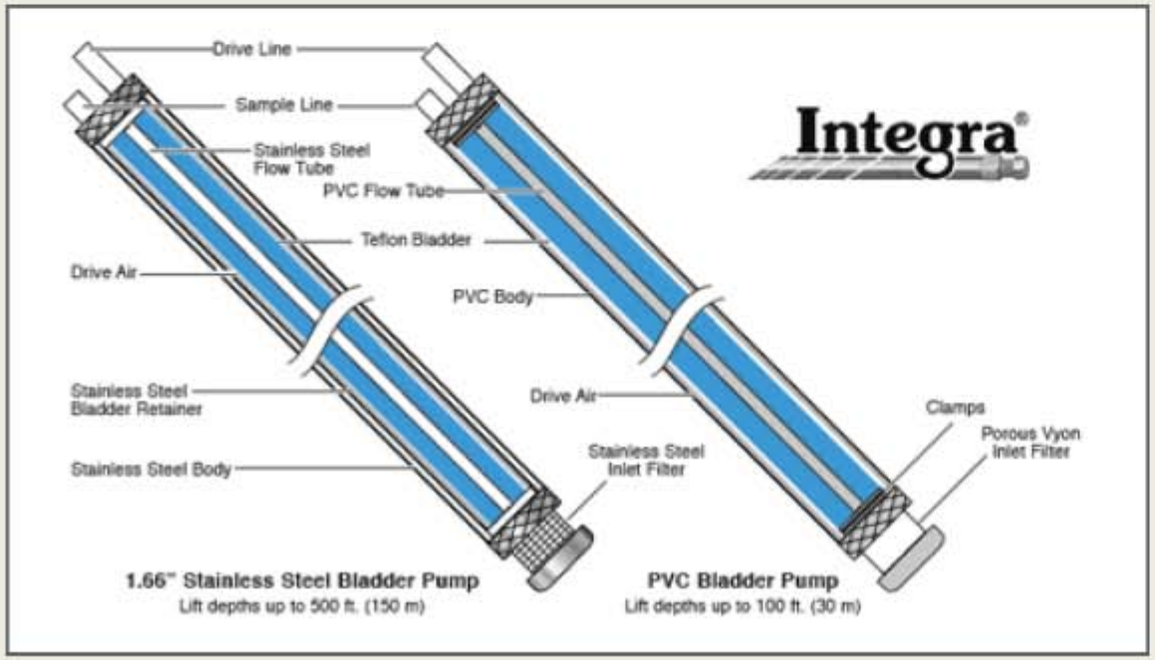
Gyors folyású ***természetes víztömegek***, sekély tavak (< 5 m) vagy gyorsan áramló közegek homogénnek tekinthetők, belőlük a levegővel érintkező felszín kivételével bárhonnan vehetünk mintát (a felszínen olajfilm vagy biofilm úszhat, ami egyes komponensek feldúsulásával jár, stb.) A többi természetes víztömeg általában jelentős mélységi heterogenitást mutat, ezért a mintázást a legtöbbször a vízfelszín alatt a szükséges mélységben kinyitható edényekkel gyűjtjük.

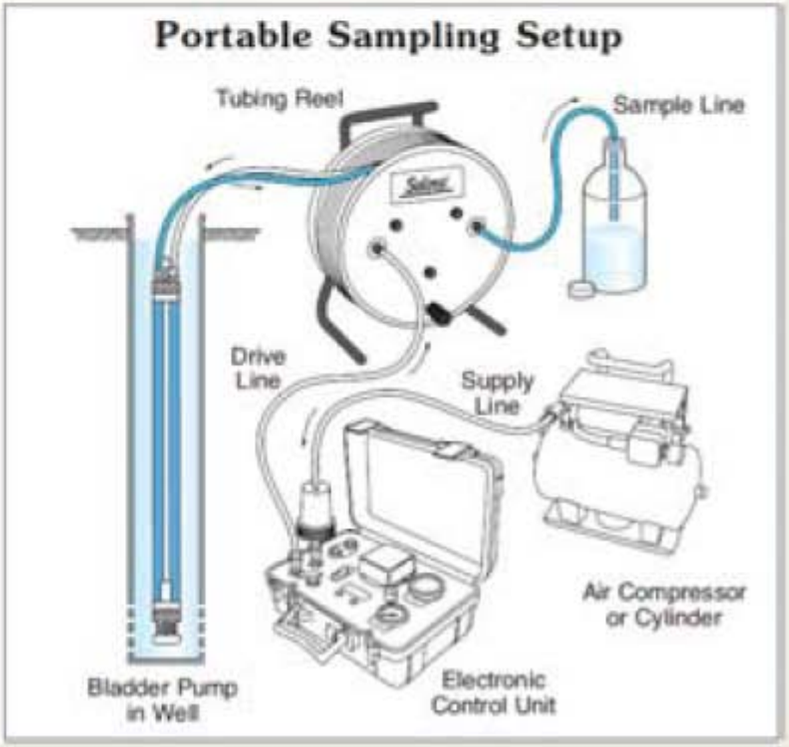


NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **folyadékminták** begyűjtése*

Talajvízminták figyelőkutakból történő, vagy vízminták csővezetékből való mintavétele előtt a csőrendszert át kell öblíteni jelentős mennyiségű víz kipumpálásával, kifolyatásával (a stagnáló és levegővel, mesterséges anyagokkal érintkező víz összetétele más lehet, mint a fő víztömegé). Az öblítést addig végezzük, amíg pl. több kúttérfogatnyi víz kifolyt (több perc), vagy amikor az elfolyó víz pH-ja, vezetőképessége és hőmérséklete állandóvá nem válik. Nagy sebességű pumpálás során a víz a kútban felkavarodhat, ezért a legjobb kis áramlási sebességű, speciális tasakszerű táguló tartályt (*bladder pump*) tartalmazó mintavevő alkalmazása.





NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **folyadékminták** tárolóedényei*

A tiszta tárolóedényeket célszerű alaposan átöblíteni a mintával. Az edényt lezárás előtt közel színültig töltjük a folyadékkal, hogy csak minimális levegőmennyiség (***headspace***) maradjon a minta felett.

A tárolóedény anyagával szemben fontos követelmény, hogy nyomanalitikai célra tiszta, kémiailag nagymértékben inert és legalább folyadéktömör legyen, nagyon kicsi legyen az adszorpciós képessége valamint a mintatartósítás érdekében elvégzendő műveletek (pl. sterilizálás, fagyasztás, kémiai reagensek) hatását is kibírja. Általában laboratóriumi üveg (Pyrex, Simax, stb.) vagy műanyag edényeket (Teflon vagy PP, esetleg LDPE) használunk.

Üvegedényeket használunk szerves vegyületeket és oldott gázokat tartalmazó minták esetén, mivel a műanyag felületek reakcióba léphetnek ezekkel az anyagokkal, illetve abszorbeálják, átengedik a gázokat.

Műanyag edényeket alkalmazunk nyomnyi fémek meghatározásakor, mivel az üveg felület jól adszorbeálja a fémionokat, ami nyomanalízisnél jelentős veszteséget okozhat.

Table 5. Container materials commonly used in inorganic trace analysis

Material	Maximum service temperature (°C)	Poor chemical resistance [16] to
Pyrex* (borosilicate glass)	600	Hydrofluoric acid, Conc. phosphoric acid, Sodium hydroxide solution
Vycor** (high-silica glass)	900	Hydrofluoric acid, Conc. phosphoric acid, Sodium hydroxide solution
Vitreous silica	1100	Hydrofluoric acid, Conc. phosphoric acid, Sodium hydroxide solution
Platinum	1500	Aqua regia
Glassy carbon [17]	600	None
Polyethylene	80 (High-pressure process) 110 (Low-pressure process)	Organic solvents, Conc. nitric acid, Conc. sulfuric acid
Polypropylene	130	Organic solvents, Conc. nitric acid, Conc. phosphoric acid, Sodium hydroxide solution
Teflon (polyfluorocarbon)	250	None

* SiO_2 81, B_2O_3 13, Na_2O 4, K_2O 0.5, Al_2O_3 2 (wt%)
** SiO_2 96, B_2O_3 3, Al_2O_3 0.5 (wt%)

Table 7. Impu

Table 6. Impurities in inorganic container materials examples

Concentration level (μg/g)	Pyrex [18]	Vycor [18]	Vitreous silica [18]	Platinum [12]	Glassy carbon [17]
$10^3 - 10^5$	Ca, Cl, Fe, Mg, Zr	As, Fe, Mg, Na, Ti, Zr			
$10 - 10^3$	F, Ga, Hf, Li, Mn, Ni, S, Sr, Ti, V	Ca, Cl, Hf, K, Zn	Ca, Fe, Mg, Zn	Au, Pd	Ca, Si, Sn, Ti
1 – 10	As, Ba, Bi, Cr, Cu, P, Pb, Sb, Se, Y, Zn	Ag, Cu, F, Ga, Li, Mn, Ni, S, Sb, Sn	Ag, Al, Cl, Cu, F, Ga, Hf, K, Li, Na, Ni, Ti, Zr	Ag, Cu, Fe, Rh, Ti	Al, Fe, V

Table 7. Impurities in plastic container materials – examples [19]

Concentration level (μg/g)	Polyethylene (high-pressure process)	Polyethylene (low-pressure process)	Teflon
$10-10^{2}$	Ca		Na
1–10	Al, Fe, Na, Si	Al, Na	
$10^{-1}-1$	Cr, Mg, Pb, Sr	Co, Cr, Zn	
$10^{-2}-10^{-1}$	Ag, B, Ba, Zn		Cu, Fe
$10^{-3}-10^{-2}$	Co, Cu		Co, Zn

Substance	Plastic						
	PA	CP	AM	CA	PE	PV	PPE
Phenol	X						
p-Chlorophenol	X						
Chlorocresol	X						
Phenyl Hg borate		X				X	
p-Hydroxybenzoates	X	X	X				
Benzalkonium Cl		X					
Chlorobutanol-^{14}C		X			X		
Phenoxyethanol					X	X	
Sorbic acid	X			X			
Dehydroacetic acid	X						
Steroids					X		
Gentian violet		X				X	
Iodine		X				X	
Various compounds		X			X		

PA = Polymethyl methacrylate (Plexiglas)
CP = Capran polyamid (Nylon)
AM = Acrylic multipolymer (XT polymer)
CA = Cellulose acetate
PE = Polyethylene
PV = Polyvinyl chloride
PPE = Polypropylene

adszorpció műanyag felületeken

műanyagok permeabilitása

Name	Permeability** to:		
	Oxygen	CO_2	Water
Cellulose (Saran-coated)	0.06	0.4	20
Cellulose acetate	7.8	68	75 000
Rubber hydrochloride	0.3	1.7	240
Polyethylene (low density)	55	352	800
Polyethylene (high density)	10.6	35	130
Polypropylene	23.0	92	680
Polyvinylalcohol	0.3	low	soluble
Polyvinylchloride	1.2	10	1 560
Polyvinylidene chloride	0.053	0.29	14
Polystyrene	11.0	88	12 000
Polyamide	0.38	1.6	7 000
Polyester	0.3	1.53	1 300
Chlorotrifluoroethylene	0.10	0.72	2.9

* Drug Cosm. Ind., 97:3, Sept. 1965.

** $P \times 10^{10}$ ($cc/cm^2/mm/sec/cm\ Hg$) - Permeability Constant Water at 90% R. H. and 25°C.

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **folyadékminták** tárolóedényei*

A tárolóedényekkel kapcsolatos másik fontos kérdés ***a tárolóedények tisztítása használat előtt***. Erre új edények esetén is szükség van, hiszen a „gyári tisztaság” nyomanalitikai célra messze nem megfelelő. Példák:

- általános célra használatos, vagy szilárd minták tárolására szolgáló, formára öntött műanyag edényeknél gyakori a gyártószerszámok kenését szolgáló, szappanszerű vagy olajos jellegű szennyeződés, felületi apró fémrészecskék .
- az orvosi/mikrobiológiai célra készített „steril” eszközök, tárolóedények biológiai anyagot, mikroorganizmusokat, általában stb. ugyan nem tartalmaznak, de szervetlen nem toxikus szennyeződések előfordulhatnak rajtuk, illetve erélyes kémiai reagensekkel esetleg elreagálnak, hiszen erre nem specifikálják őket (egyszerű példa a steril rozsdamentes eszközök, vagy PE, PC, PS edények esete)
- üvegeszközök esetén az érdes felületű csiszolatok, a dugók műanyag bélései, jelentik a szennyeződések fő forrását.

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **folyadékminták** tárolóedényei*

Ma a nyomanalitikában gyakori az egyszer használatos műanyag vagy üveg tárolóedények alkalmazása, amelyeket használat előtt megtisztítunk. Az egyéb eszközök esetében is egyszeri használatra törekszünk (pl. mikropipetta hegyek, transzfer pipetták, stb.). A kivételt a mérőlombikok, tölcsérek, főzőpoharak jelentik, amelyeket általában kisszámú esetben alkalmazunk.

A tisztítás során kerülendő

- *a krómkénsav, permangánsav alkalmazása*
- *detergensek alkalmazása*
- *csapvíz alkalmazása*
- *koptató eszközök, híg HF alkalmazása (műanyagoknál)*

Alkalmazható megoldások

- *vízgőzzel való kezelés*
- *felhevített, ultratiszta ásványi savak váltott, hosszú idejű alkalmazása*
- *tiszta laborvízzel való igen alapos öblítés*
- *ultrahangos rázatás (üvegedényeknél)*

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **folyadékminták** tartósítása*

Mintatartósításra igen gyakran szükség van, ugyanis a legritkább esetben tudjuk azonnal az analízist elkezdeni (pl. terepen), és maga a mintaelőkészítés és mérés is gyakran hosszabb időt vesz igénybe. A minta összetétele megváltozhat, pl.

- *fotokémiai átalakulások (pl. talajvízben)*
- *a levegő oxidáló hatása*
- *illékony komponensek távozása (gőztérbe/edény anyagába/szabadba*
- *csapadék kiválása*
- *mikroorganizmusok elszaporodása*

A tartósítást ugyanakkor körültekintően kell elvégezni, hogy az megfeleljen az analízis céljának (pl. speciációs vagy izotóp analízis) és a reagensek ne vigyenek be szennyezéseket. Ráadásul a konténer anyaga is befolyásolja a minta stabilitását. A tartósítással kapcsolatos alapelvek:

- *savanyítás nem oxidáló ásványi savval*
- *lehűtés vagy nehézfém adagolása a mikrobiológiai folyamatok lassítására*
- *oxidábilis komponensek esetén enyhe redukálószer adagolása*
- *nyomanalízis esetén napokon belül elvégezni a mérést*

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **folyadékminták** tartósítása*

Sample	Preservation Method	Container Type	Holding Time
pH	—	—	Immediately on site
Temperature	—	—	Immediately on site
Inorganic anions			
Bromide, chloride fluoride	None	Plastic or glass	28 days
Chlorine	None	Plastic or glass	Analyze immediately
Iodide	Cool to 4°C	Plastic or glass	24 hours
Nitrate, nitrite	Cool to 4°C	Plastic or glass	48 hours
Sulfide	Cool to 4°C, add zinc acetate and NaOH to pH 9	Plastic or glass	7 days
Metals			
Dissolved	Filter on site, acidify to pH 2 with HNO_2	Plastic	6 months
Total	Acidify to pH 2 with HNO_2	Plastic	6 month
Cr(VI)	Cool to 4°C	Plastic	24 hours
Hg	Acidify to pH 2 with HNO_2	Plastic	28 days

folyt.

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **folyadékminták** tartósítása*

Table 1.3. Sample Preservation Techniques

Sample	Preservation Method	Container Type	Holding Time
Organics			
Organic carbon	Cool to 4°C, add H_2SO_2 to pH 2	Plastic or brown glass	28 days
Purgeable hydrocarbons	Cool to 4°C, add 0.008% $Na_2S_2O_3$	Glass with Teflon septum cap	14 days
Purgeable aromatics	Cool to 4°C, add 0.008% $Na_2S_2O_3$ and HCl to pH 2	Glass with Teflon septum cap	14 days
PCBs	Cool to 4°C	Glass or Teflon	7 days to extraction, 40 days after
Organics in soil	Cool to 4°C	Glass or Teflon	As soon as possible
Fish tissues	Freeze	Aluminum foil	As soon as possible
Biochemical oxygen demand	Cool to 4°C	Plastic or glass	48 hours
Chemical oxygen demand	Cool to 4°C	Plastic or glass	28 days

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **folyadékminták** tartósítása*

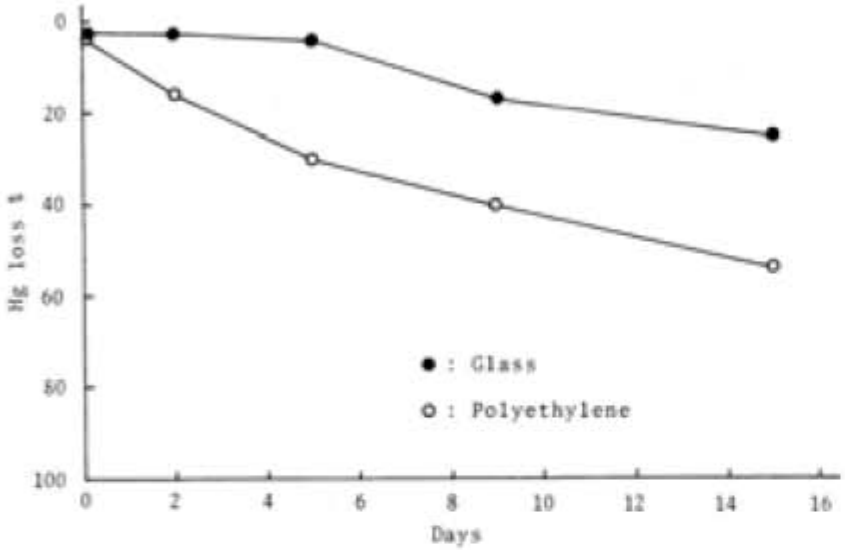


Fig. 3 Loss of mercury from 2 μg/l Hg (II) in distilled water stored in polyethylene and glass containers.

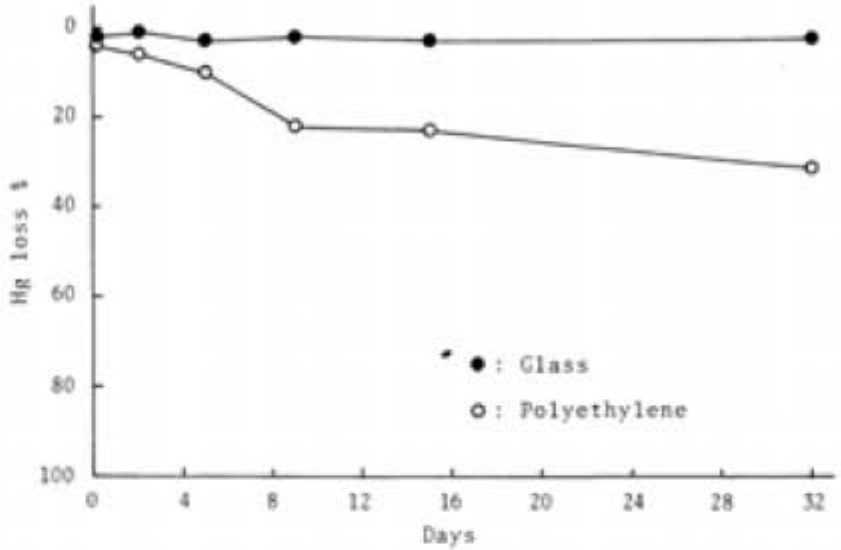


Fig. 4 Loss of mercury from 2 μg/l Hg (II) in distilled water acidified to 0.1 N with sulfuric acid stored in polyethylene and glass containers.

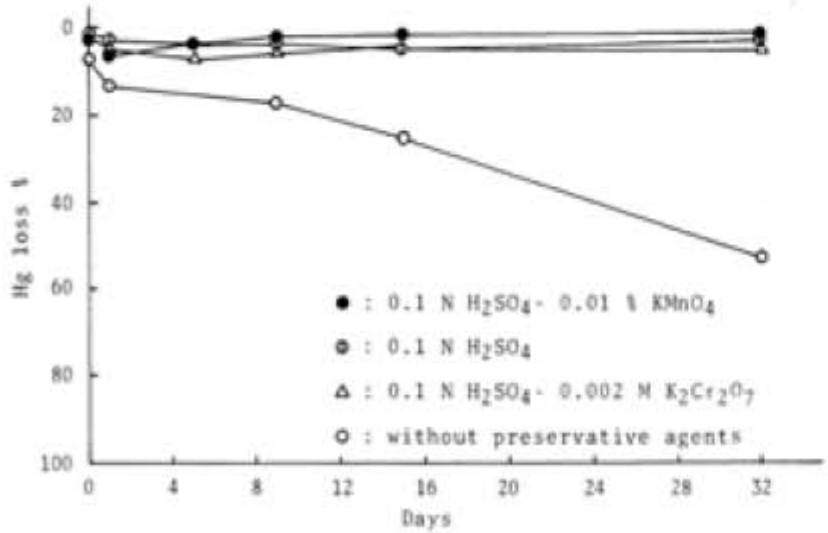


Fig. 5 Loss of mercury from 2 μg/l Hg (II) in distilled water stored glass containers after addition of preservative agents.

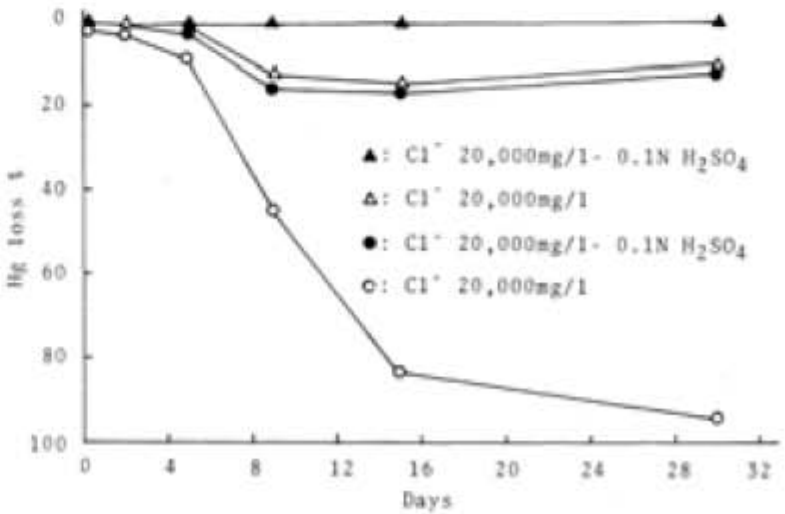


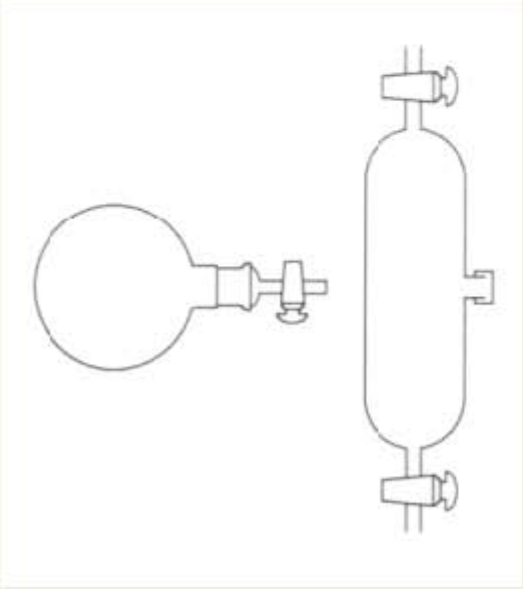
Fig. 6 Loss of mercury from 2 μg/l Hg (II) in standard solutions stored in polyethylene (●, ○) and glass (▲, △) containers after addition of preservative agents.

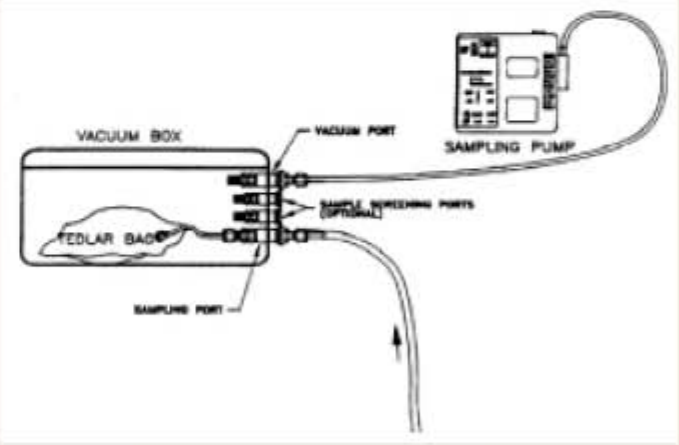
H. Sakamoto, M. Kamada, Rep. Fac. Sci. Kagoshima Univ., 16 (1983) 97-

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **gázminták** begyűjtése*

Gázok mintavételezésének legegyszerűbb módja egy szeleppel ellátott edény vagy tasak megtöltése, miután azt alaposan átöblítettük a gázzal. A tartály anyaga fém (pl. saválló acél) vagy fluoropolimer (Teflon, Tedlar= PVF), igen ritkán üveg. Használatosak még fémtartályok Teflon béléssel és többrétegű rugalmas műanyag tasakok fémbevonattal (pl. Al) is. A tasakok leginkább egyszer használatosak. A mintavételt minden esetben úgy kell megoldani, hogy a pumpán ne haladjon keresztül a mintázandó gáz és minimális egyéb csövezéssel érintkezzen.

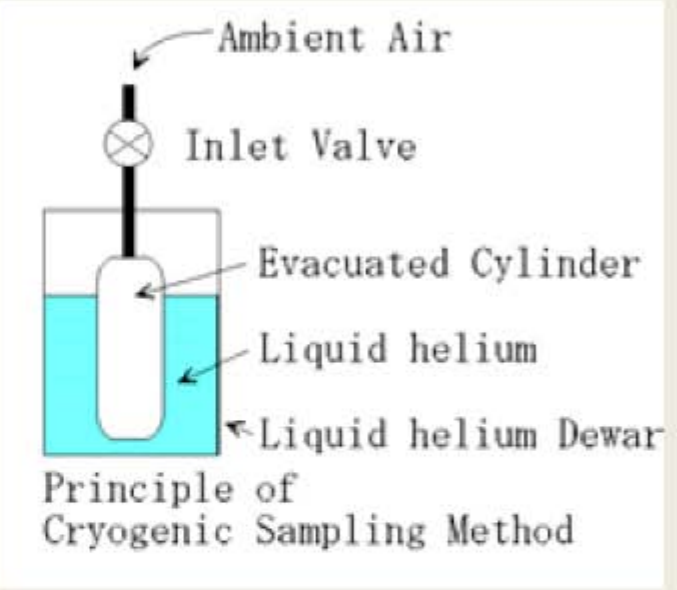




NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **gázminták** begyűjtése*

Gázok tartályba/tasakba történő mintavételezésének előnye, hogy a minta a leginkább reprezentatív, hátránya viszont, hogy a gázkomponensek egy része a tárolóedény falán/falában megkötődhet, a gázok reaktív komponenseket is tartalmazhatnak (pl. ózon, nitrogén-oxidok), illetve hogy a gázminta koncentrációja sok esetben túl alacsony a közvetlen méréshez. Ezen nehézségek egy része leküzdhető acél tartály esetében kriogenikus hűtéssel, vagyis a gázok kifagyasztásával.

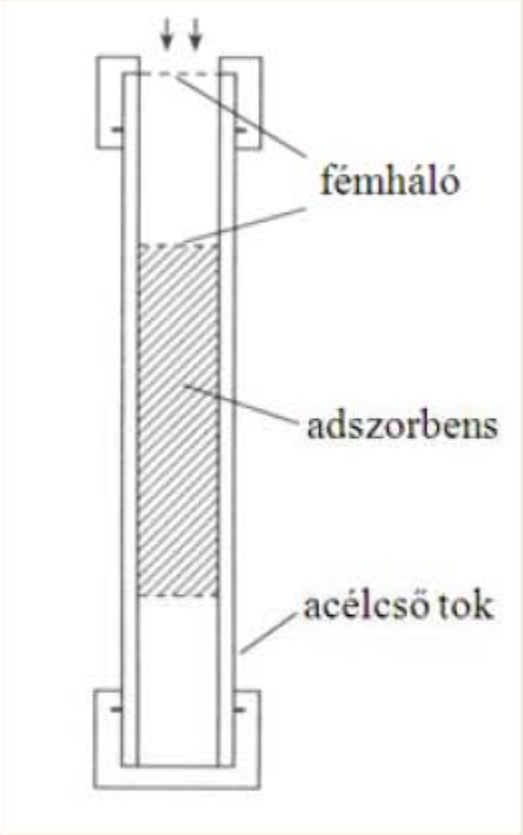


Egy másik lehetőség a gáz szorpciós (adszorpciós/abszopciós) begyűjtése alkalmas oldószerben vagy szilárd szorbensben való megkötéssel.

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **gázminták** begyűjtése*

A szorpciós mintavétel legtöbbször a gáz szilárd szorbenssel történő közegen való átszívatásával valósul meg. A gázminta visszanyerése termikus deszorpcióval vagy oldószeres extrakcióval lehetséges. A szorbens anyaga lehet szervetlen anyagok (pl. szilikagél, alumina, szilikátok, aktív szén) vagy szerves polimer (pl. 2,4-difenil –p-fenilén oxid, sztirol-divinilbenzol gyanta).



A szervetlen szorbensek hatékonysága kiváló poláris gázkomponensek megkötésére, hátrányuk viszont, hogy erősen kötik a vizet is, ami csökkenti kapacitásukat.

A polimer alapú szorbenseknek kicsi az affinitása a vízhez és a legillékonyabb komponensek (pl. kis szénatomszámú alkoholok, ketonok) kivételével hatékonyan használhatók minden gázkomponenshez.

A legillékonyabb komponensek megkötésére aktív szén használatos, mivel ennek nagyon erős a megkötőképessége, de ez a deszorpciót is nehezíti.

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **gázminták** begyűjtése*

Itt érdemes megemlíteni azt is, hogy definíció szerint

- illékony (gőznyomás ≥ mikro atm)
- félillékony (pico atm ≥ gőznyomás ≥ mikro atm)
- nem illékony (gőznyomás ≤ pico atm)

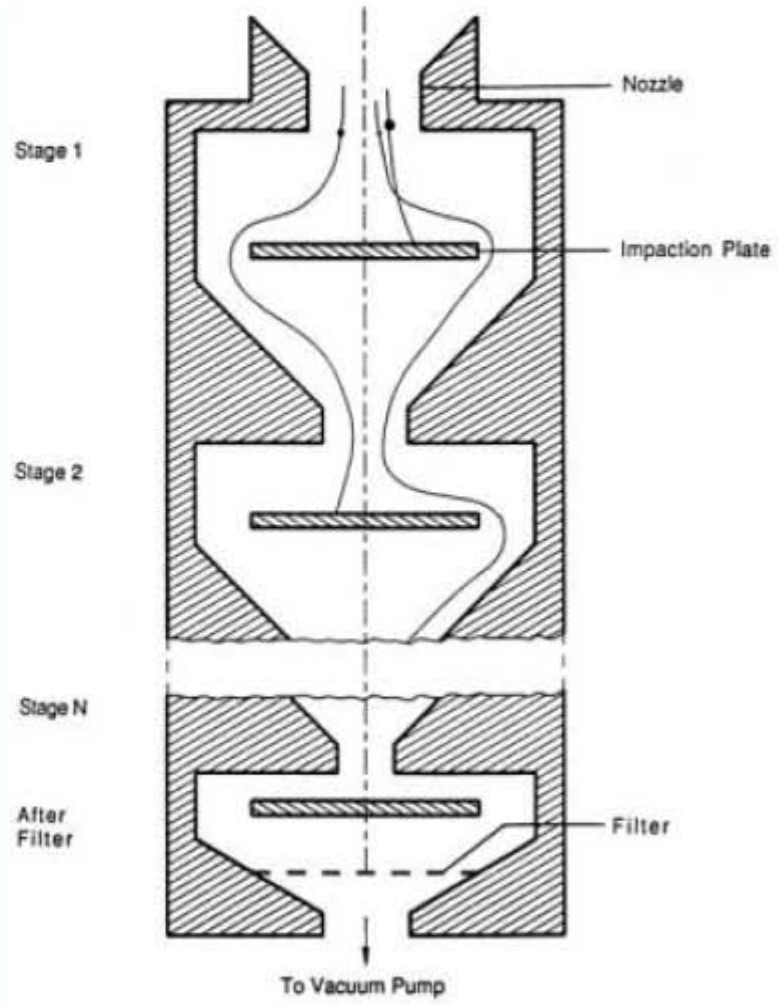
A szorpciós mintavételnél a mintavevőn átszívatott gáz térfogatát mindig mérnünk kell, hiszen a koncentráció számításánál erre szükségünk lesz a dúsulás miatt. A térfogatmérés azért is fontos, mert a szorbensek kapacitása természetesen véges (tipikusan 2-100 L illékony, és 2-500 m^3 félillékony komponensekre), ezért a mintavétel során ügyelni kell, hogy be ne következzen az áttörés (***breakthrough volume***), hiszen ettől a ponttól kezdve a mintavétel nem reprezentatív. A biztonság érdekében szokás egy kisebb kapacitású másodlagos szorbenst is elhelyezni az elsődleges mögé a mintavevő rendszerben „indikátorként”.

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **aeroszol minták** begyűjtése*

Szokásosan négy méret szerinti kategóriát különböztetünk meg:

- **összes részecske**
  (TSP, total suspended particulate)
- **PM10 frakció**
  (10 µm-nél kisebb részecskék frakciója)
- **PM2.5 frakció**
  (2.5 µm-nél kisebb részecskék frakciója)
- **Ultrafinom részecskék frakciója**
  (UFP, 0.1 µm-nél kisebb frakció)

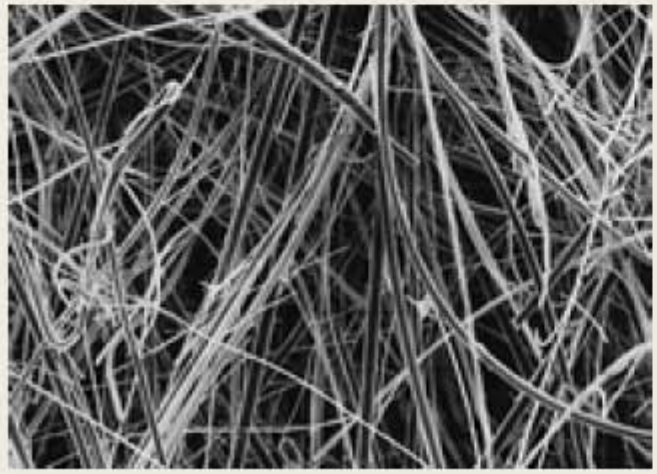


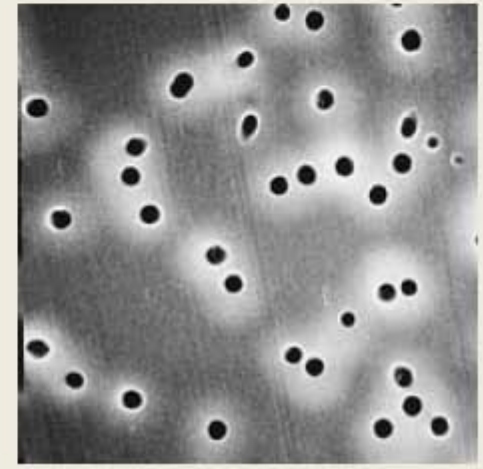
Schematic Diagram of Cascade Impactor.

NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **aeroszol minták** begyűjtése*

Az aeroszol mintavételhez (gázok szűrésére) használatos filterek a folyadékokhoz használatosakkal megegyeznek, mégsem csereszabatosak. Pl. az üvegszövet (***quartz/glass fiber***) filterek jól használhatók szénhidrogének távollétében az aeroszol mintavételezéshez (durva osztású frakciók), de kémiailag agresszív folyadékközegnek nem tud ellenállni, így elszennyezné a mintát. A gamma sugárzással méretpontos pórusokkal ellátott PC vagy Teflon membránok jól használhatók folyadékok vákuumszűrésére, de elektrosztatikus töltésük és kis mechanikai szilárdságuk aeroszol alkalmazásnál gondot jelenthet. A térfogati szűrőközegeknek (pl. üvegszövet) mindig sokkal nagyobb a kapacitása és erősebben kötik a részecskéket, mint a membránok (***screen***) .





NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **szilárd minták** begyűjtése*

Szilárd mintákkal sokféle formában találkozhatunk, amelyek általában mind heterogén összetételűek (rétegződést mutatnak), ezért a mintavételre vonatkozóan testreszabott koncepciót és eszközöket kell kialakítani. Például:

- üledékek
- talajminták
- szemcsés anyagok
- lemezek, tömbök
- biológiai minták (növényi, állati, emberi szövetminták)

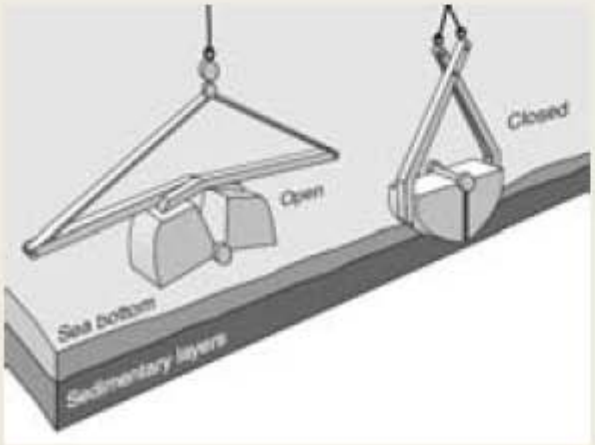
A szilárd minták általában keményebbek, mintázásuk nagyobb mechanikai erőkifejtést igényel, mint a gáz vagy folyadék mintáké, reaktivitásuk azonban általában kisebb, ezért a mintavevő eszközök mechanikai/fizikai jellemzői valamivel fontosabbak, mint a kémiai jellemzők. Általában rozsdamentes acél vagy titán mintavevőket alkalmaznak, egyes esetekben műanyag bevonattal. A fém eszközökből származó szennyezésveszélyre főként nyomelem analitika esetén kell odafigyelni. Egy további körülmény a szilárd minta esetleges felmelegedése a mintavétel során (pl. fúrás, vágás, darabolás), ami az illékony komponensek elvesztését okozza.

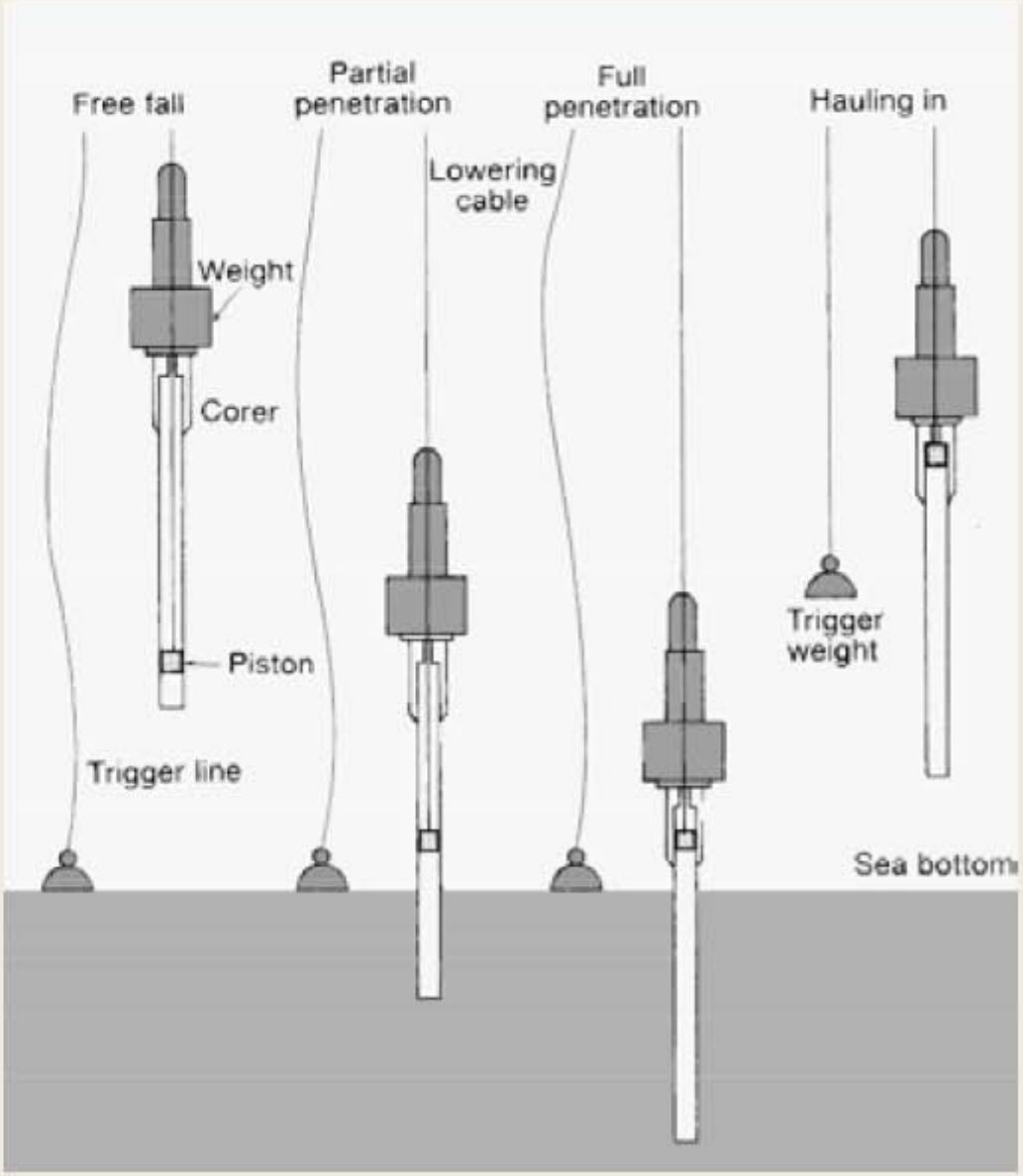
NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **szilárd minták** begyűjtése*

Üledékminták mintavételezése

Tavi, folyami vagy tengeri üledékekből általában markolóval vagy dugattyús fúróval vesznek mintát. A ***markoló*** nagyobb mennyiségű mintát gyújt be, azonban nem nyújt mélységi információt és hajlamos a finomabb szemcsés frakciót elveszíteni a felkeveredés miatt. A ***dugattyús fúró*** általában megőrzi a frakciókat, de kisebb mennyiségű mintát gyűjt be.



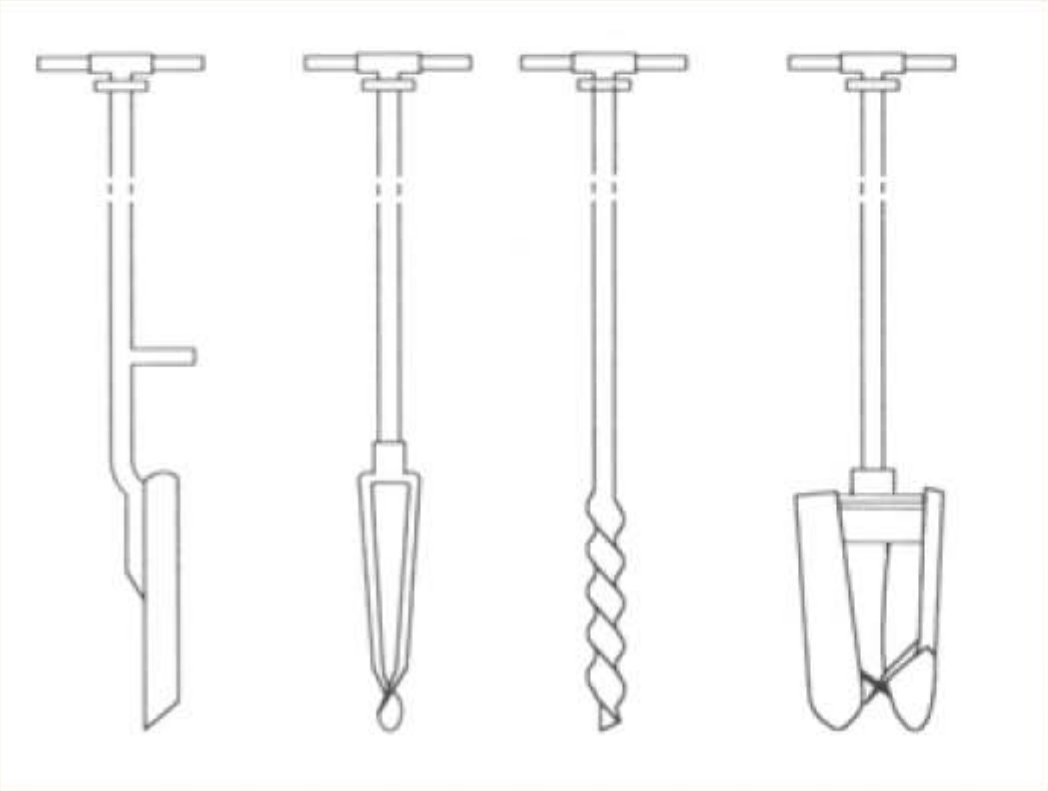


NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **szilárd minták** begyűjtése*

Talajminták mintavételezése

A talajmintákat kis mélységből (pl. ≤30 cm) kanállal vagy lapáttal közvetlenül vehetünk. Nagyobb (max. pár méteres) mélységből munkaárok ásásával, és a mintát laterálisan kivéve, vagy kézi fúróval vehetünk mintát. Ennél nagyobb mélységből vagy közetekből csak gépi fúróval lehet mintát venni Ez utóbbi megoldás előnye, hogy a mélységi információ is megőrződik (***magminta***).

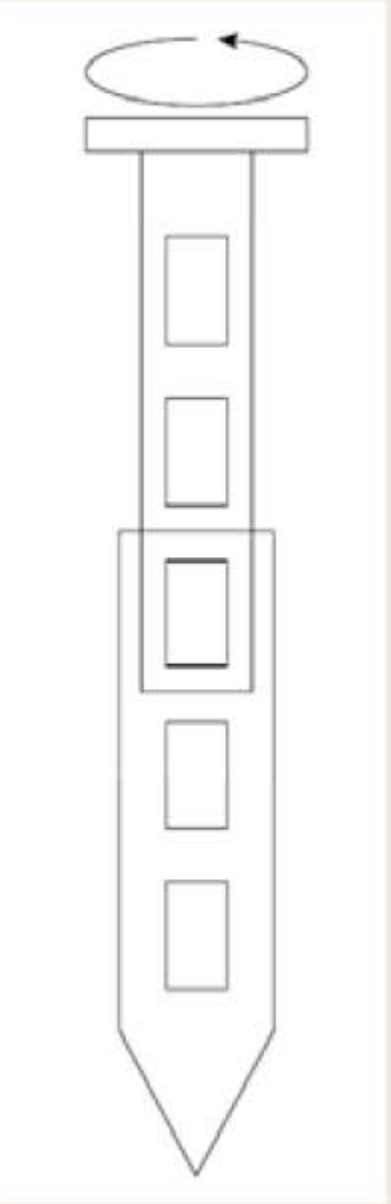


NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **szilárd minták** begyűjtése*

Szemcsés, porszerű anyagok mintavételezése

Ezeket az anyagokat legkönnyebben főként szúró mintavevővel (***sample thief***) lehet mintavételezni. Ennek nagy előnye, hogy a vett minta mennyisége könnyen szabályozható és ráadásul a rétegződési információ is megörződik.



Lemezek és tömbök mintavételezése

Értelemszerűen ezek az anyagok vágással, darabolással, fúrással mintázhatók és a vágáskor, fúráskor keletkező szemcséket lehet begyűjteni. A rétegződési információ a mintázás több helyen vagy több mélységben való elvégzésével megőrizhető. Lemezek vágással, vagy lyukasztással mintázhatók. Ennél a mintázási folyamatnál a legnagyobb a veszélye a szennyezéseknek és az illékony komponensek elvesztésének.

NYOMANALÍZIS

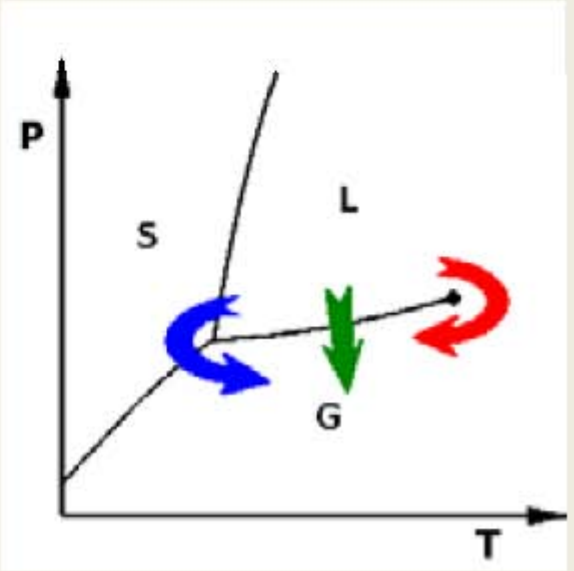
*A mintavételi terv végrehajtása – **szilárd minták** begyűjtése*

Biológiai minták mintavételezése

A biológiai minták speciális esetet képeznek, és a mintázást a legtöbbször nem is kémikus végzi. A következő körülmények megfontolandók:

- humán minták esetén a laborszemélyzet is szennyezésforrást jelent
- célszerű az egész speciment/szövetet/szervet eltávolítani és homogenizálni
- homogenizálás sokszor csak oldatbavitellel vagy fagyasztva őrléssel érhető el
- sok esetben szükséges lehet a mintákat összegezni
- nagy a víztartalom, ezért a fagyasztva szárítás (***liofilizálás***) szükséges, hacsak illékony komponeneseket nem akarunk mérni

1. lépés: -50…-80°C-on a víztartalom kifagyasztása (L ➔ S)
2. lépés: csökkentett (néhány mbar) nyomáson enyhe melegítés (<< 0°C); szublimáció (S ➔ G)
3. Lépés: nagy vákuumban (néhány µbar) egy kicsit erőteljesebb melegítés (közel 0°C), hogy biztosan minden vízmolekula eltávozzon



NYOMANALÍZIS

*A mintavételi terv végrehajtása – **szilárd minták** tárolása*

Szilárd minták tárolására általában átlátszatlan műanyag edényeket alkalmazunk, amelyeket lehetőség színültig töltünk a levegő kizárása érdekében. Szükség esetén inert gázzal védhetjük a mintákat, ha illékony komponenseket nem kell meghatározni. A biológiailag aktív (nem steril) minták hűtése itt is bevett gyakorlat.

NYOMANALÍZIS

Mintaelőkészítés – ***levegőből származó szennyezések***

A fizikai (és kémiai) mintaelőkészítés során a minta intenzív kontaktusba kerül a levegővel is, ami a környezet (kutatólabor/ipari labor/terep/stb.) függvényében számos komponenssel elszennyezheti mintáinkat. Nyomanalitikai szinten ezzel a szennyezési forrással már komolyan számolni kell, ultranyomanalízis esetén pedig speciális légtechnikájú munkahely nélkül az analízist lehetetlen kivitelezni.

Részecskék és finom cseppek (aeroszolok)

Kopásból, rázkódásból, rozsdásodásból, párolgásból, kondenzációból származó cseppek és récsecskék származhatnak a padlóból, festékekből, szerelvényekből, berendezésekből, bútorokból, a szálló porból és a személyzettől (haj, bőr, ruházat és kozmetikumok), stb. Az aeroszolok hordozóként is szerepelhetnek más szennyezések számára.

Gázok

Vegyszergőzök minden kémiai laborban előfordulnak; pl. savgőzök, oldószergőzök, vízgőz, ammónia, higanygőz, sűrített gázokból palackokból, stb.

NYOMANALÍZIS

*Mintaelőkészítés – **fizikai műveletek és eszközök***

Jelen tárgyalás során a fizikai műveleteket olymódon definiáljuk, mint amelyek célja nem a minta összetételének kémiai átalakítása, hanem a minta válogatása vagy olyan állandó állapotra hozása, amely alkalmas az analízisre. Laborbeli, kismennyiségű mintákon végrehajtott műveletekkel és azok nyomanalitikai aspektusaival foglalkozunk, amelyek főként szilárd mintákhoz kapcsolódnak.

A következő műveleteket soroljuk ide:

- aprítás/őrlés
- szemcseméret szerinti válogatás (szitálás/szűrés)
- szárítás és bepárlás
- roncsolás mechanikai behatással
- formára hozás

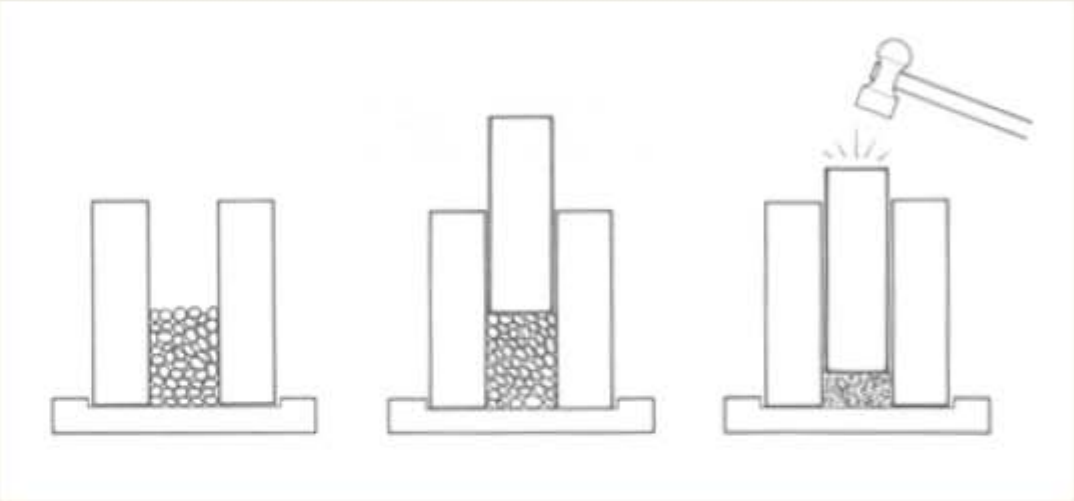
A tárgyalást kiegészíti a következő eszközök működési elvének ismertetése is:

- besugárzás mikrohullámmal
- ultrahangos agitátor (szonikálás)

NYOMANALÍZIS

*Mintaelőkészítés – **aprítás/őrlés***

Az aprításra/őrlésre általában a homogenizálás miatt van szükség az alminták/laborminták (analízis számára kezelhető méretű minták) kivétele előtt, vagy a kémiai mintaelőkészítési lépések során való reaktivitás növelése miatt.

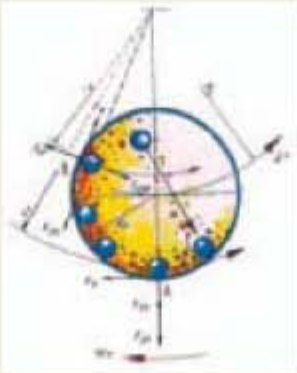


Az aprítást nagyobb szemcsék esetében törőmozsárral szokás kezdeni (mm méretű végső részecskék), majd dörzs-mozsárral és golyósmalommal (akár µm méretű végső részecskék) folytatni. Rugalmas vagy biológiai minták esetében az őrlést általában fagyasztás mellett végezzük a törékeny állapot elérése érdekében.

NYOMANALÍZIS

*Mintaelőkészítés – **őrlés golyósmalomban***

Műszaki adatok:	PM 400
Bemenő szemcseméret:	< 10 mm
Kimenő szemcseméret:	< 1 μm
Minta térfogat max.:	4 x 300 ml vagy 8 x 30 ml
Méretek:	820 x 1.070 x 685 mm
Súly:	285 kg
Fordulatszám:	30 - 400 ford./perc
Őrlőedény és golyók anyaga:	achát, korund, rozsdamentes acél, krómacél, wolfram-karbid, cirkónium-oxid, porcelán
Őrlőedény térfogata:	50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml
Őrlőgolyó átmérője:	10 mm, 20 mm, 30 mm, 40 mm



NYOMANALÍZIS

*Mintaelőkészítés – **szitálás***

A szitálás az aprítással/őrléssel, illetve a szemcseméret szerinti szétválogatással összefüggő művelet. Fém (rozsdamentes acél) vagy műanyag szálakból szőtt hálót tartalmazó szitákat, szitasorozatokat alkalmazunk. Pórusméret: min. 20 µm. A szita mérete a mintamennyiséghez igazodik. Nagyobb mennyiségű mintákat vagy frakcionáló szitálást szitagéppel végzünk.

NYOMANALÍZIS
*Mintaelőkészítés – **szitálás***

A szitálás művelete a mintára nézve a következő veszélyeket rejti:

- a szita pórusméretéhez közeli szemcsék elvesztése a szitába való „beragadás” miatt
- veszteség kiporzás miatt (csökkenthető nedves szitálással)
- keresztszennyezés nem megfelelően kitisztított szita miatt
- szennyezés a minta és a szita anyagának reakciója miatt (főként nedves szitálásnál) vagy a szita anyagának korróziója miatt

A sziták tisztítása tehát nagyon fontos, amit gyakorlatilag csak ultrahangos kádban, detergenssel szabad végezni. Kivételes körülmények között max. 5%-os ecetsavas vagy Na_2CO_3-os oldat is alkalmazható. Minden esetben alapos laborvizes öblítés és teljes szárítás (max. 80 °C-os, tiszta levegővel) szükséges.

NYOMANALÍZIS
*Mintaelőkészítés – **szűrés***

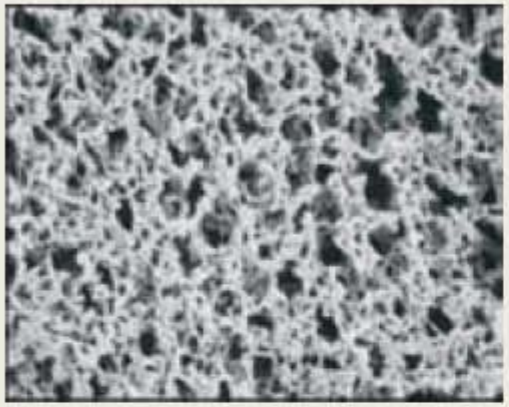
Folyadék vagy gáz közegű mintákban előforduló szilárd szemcsék eltávolítása a mintából két okból is fontos lehet a szilárd szemcsék vagy zavarják az analízist, vagy éppen azokat akarjuk vizsgálni.

A szűrést mindig az alkalmazásnak megfelelő pórusméretű, anyagú és tisztaságú szűrőközeggel végezzük. Például oldott/lebegő komponensek elválasztására folyadékból 0.2 vagy 0.45 µm-es szűrő szükséges, levegő aeroszoltartalmát 2.5 vagy 10 µm-es szűrőkkel vizsgálják (PM2.5 és PM10), stb. Nyomanalitikai célra kizárólag nagytisztaságú és megfelelő kémiai ellenállóságú műanyag membránszűrőket alkalmazunk. Legkisebb pórusméret: 0.025 µm.

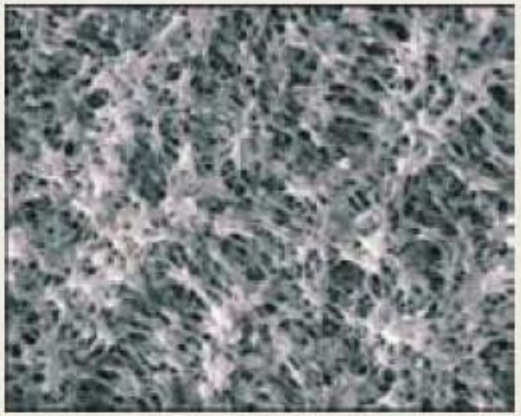
Kisméretű szemcséket (mikron tartomány) tartalmazó vagy gélszerű folyadékminták szűrését szinte mindig nyomás vagy vákuum alkalmazásával gyorsítjuk. Kis térfogatú (max. pár mL) minták szűrésére a fecskendőszűrők is beváltak, főként HPLC alkalmazásokban.

NYOMANALÍZIS

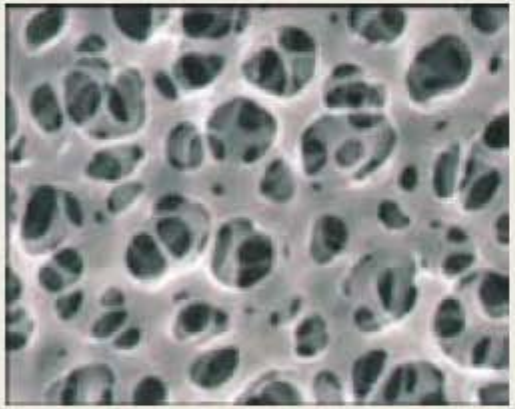
*Mintaelőkészítés – **szűrés***



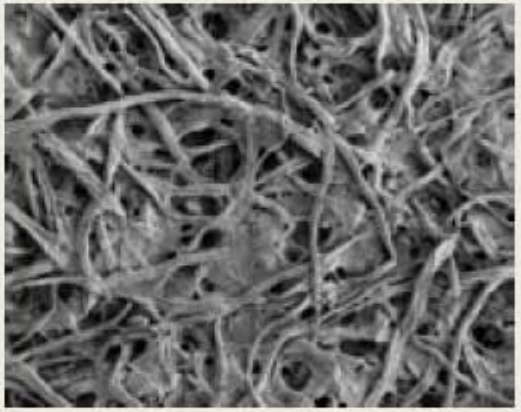
Nylon



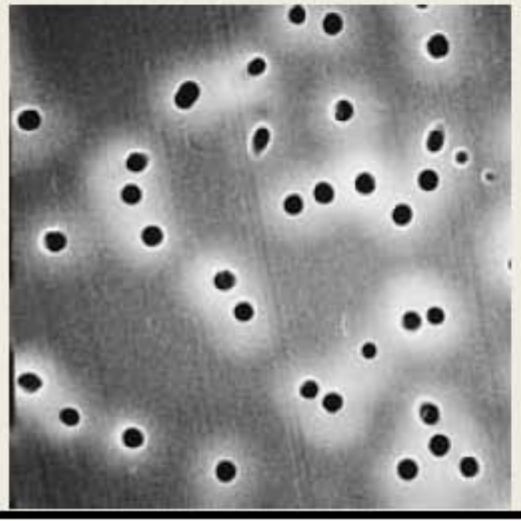
PTFE



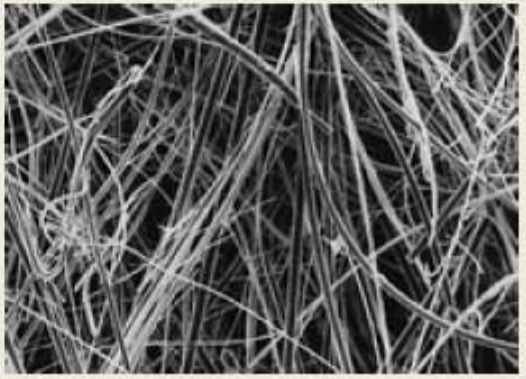
Cellulóz-acetát



Papír (cellulóz)



Polikarbonát



Üveg/kvarc szövet

http://www.advantecmfs.com/filtration/membranes/default.shtml

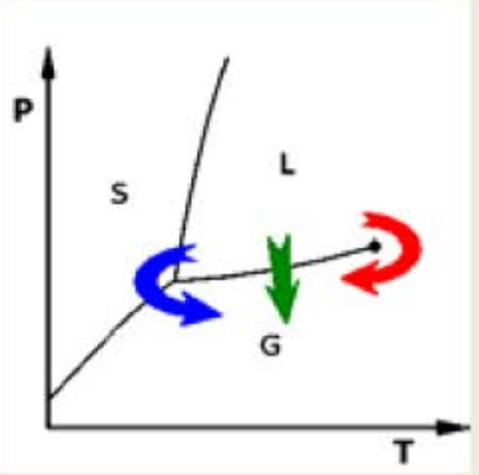
NYOMANALÍZIS
Mintaelőkészítés – szárítás

Szárítás szárítószekrényben

Zárt kialakítású légtermosztát (légkeveréses vagy gravitációs), ami szabályzott értéken képes tartani a minta hőmérsékletét. A felfűtés lehet akár teljesen időprogramozott, és lehet a szekrény gázzáró (gázöblítés vagy vákuum használatához). A maximális hőmérséklet általában max. 250°C, ezért a fűtött tér nemcsak rozsdamentes acélból, hanem Teflon bevonattal is ellátható (nyomanalitikai kivitel).

Liofilizálás (fagyasztva-szárítás)

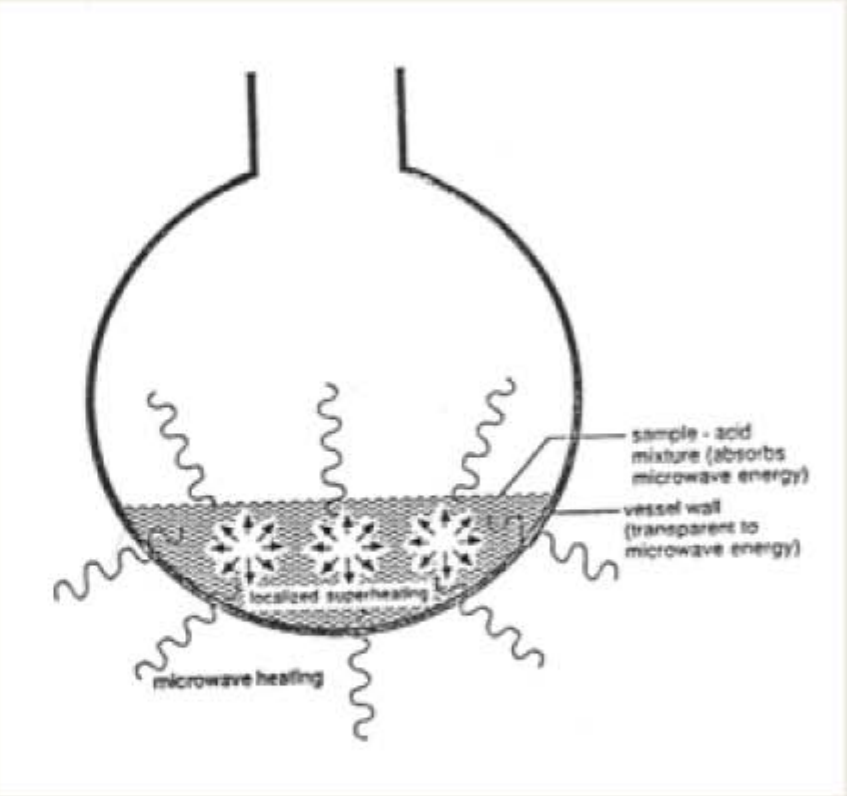
1. lépés: -50…-80°C-on a víztartalom kifagyasztása (L ➔ S)
2. lépés: csökkentett (néhány mbar) nyomáson enyhe melegítés (<< 0°C); szublimáció (S ➔ G)
3. Lépés: nagy vákuumban (néhány µbar) egy kicsit erőteljesebb melegítés (közel 0°C), hogy biztosan minden vízmolekula eltávozzon



NYOMANALÍZIS
Mintaelőkészítés – mikrohullámú energiaközlés

Mikrohullámú energiaközlés

A mikrohullámú besugárzás (dielektromos) melegítő hatásának mechanizmusa: polarizálható vagy permanens dipólusmomentummal rendelkező molekulák a változó EM tér irányába törekszenek beállni, azonban annak változását a nagy frekvencia (10^8-10^9 Hz) miatt nem tudják azonnal követni. Ennek eredményeképpen fáziskésés áll elő, ami dielektromos veszteséghez vezet. Az EM tér energiája elekromos, majd kinetikus (termikus) energiává alakul. A folyamatot gyakran hasonlítják a belső surlódáshoz is.



Frequency	Wavelength
433.92 MHz ± 0.2%	69.14 cm
915 MHz ± 13 MHz (*)	32.75 cm
2450 MHz ± 50 MHz	12.24 cm
5800 MHz ± 75 MHz	5.17 cm
24125 MHz ± 125 MHz	1.36 cm

NYOMANALÍZIS

Mintaelőkészítés – mikrohullámú energiaközlés

A mikrohullámú energiaközlésnek analitikai szempontból számos előnye van:

- gyorsabb, hatékonyabb mintaelőkezelést/-készítést tesz lehetővé
- alaktalan mintákat is lehet így melegíteni
- kémiailag ellenálló és magas hőmérsékleten lágyuló/olvadó anyagokból a sugárzás számára „átlátszó”, zárt, inert edényzet készíthető, amelyeken belül is lehet melegíteni a mintát

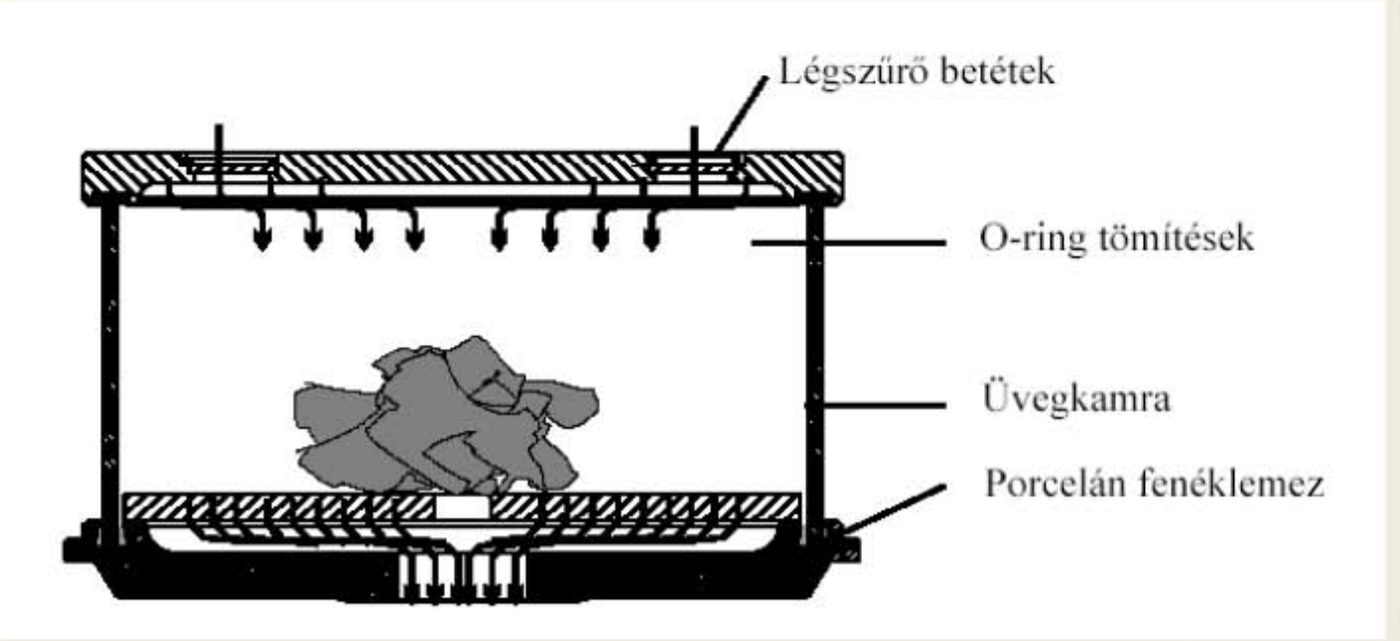
Érdemes megjegyezni ugyanakkor, hogy a laborcélokra készülő mikrohullámú mintaelőkészítő rendszerek egészen más képességekkel bírnak, mint a háztartási „mikrosütők”.

- extra biztonsági elemek
- Folytonos teljesítmény-szabályozás
- léghűtés az edényzetek számára
- oldószer/reagens gőzök elszívása
- programozott működés
- hőmérséklet kontroll
- nyomás kontroll

NYOMANALÍZIS

Mintaelőkészítés – mikrohullámú szárítás és bepárlás

A mikrohullámú mintaelőkészítő rendszerekben hatékonyan, kis szennyeződésveszély mellett, kíméletesen ***szárít***hatók majdnem tetszőleges minták. Ilyenkor egy üveg/porcelán edényzetben, szűrt levegő átáramoltatása mellett történik a száradás. Bepárlás is végezhető tiszta körülmények között (félig zárt PTFE edényzet), amikor a felszabaduló gőzöket az elszívó rendszer távolítja el. A mikrohullámú besugárzás más folyamatok segítésére is alkalmas (lásd később).



NYOMANALÍZIS

Mintaelőkészítés – mechanikai formára hozás

Vannak olyan műszeres analitikai eljárások (pl. IR, XRF, GD-AES, stb.) amelyek alkalmasak közvetlenül szilárd minták vizsgálatára, nem kell azokat előzetesen oldatba vinnünk. Ha az elemzést ilyen módszerrel végezzük, akkor kémiai mintaelőkészítésre nincs szükség, csak a minta megfelelő mechanikai formára hozására, hogy a minta mérhető, illetve a műszerbe behelyezhető legyen:

- tömbök vágása (kisebb munkadarab, metszet készítése)
- polírozás (a felületi egyenetlenségek csökkentése)
- porított minták korong alakúra préselése
- filmhúzás (pl. polimerek melegítésével vagy oldószeres kezelésével)
- öntvény készítése gyorshűtés mellett (megfelelő alak létrehozása és a szegregálódás csökkentése ötvözeteknél)