

1. téma

A diffúziós mintavételi technika és korlátai

1. Elméleti háttér

A diffúziós vagy más néven passzív mintavétel lényege, hogy a vizsgált molekulák diffúzióval jutnak el a megkötő anyag felületére, azaz nincs szükség mintavevő pumpa alkalmazására. A diffúzió egy állandó (statikus) levegőrétegen, porózus anyagon vagy membránon (vagy ezek kombinációján) keresztül történik. A diffúzió hajtóereje, hogy a megkötő anyag felületén a levegőben lévő vizsgálandó anyag koncentrációja nullára csökken.

A mintavétel fizikai-kémiai alapját a jó öreg Fick-törvény (1855) adja, melyet alkalmazva az alábbi összefüggés nyerhető:

$$Q = D \cdot K$$

ahol:

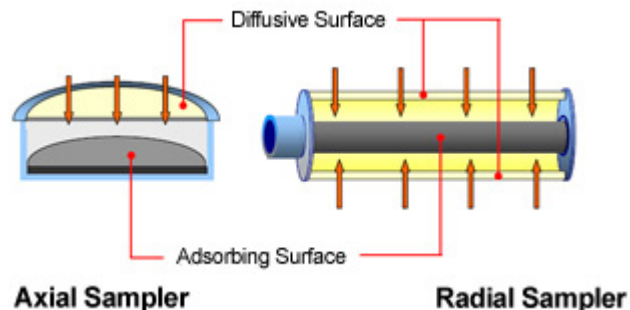
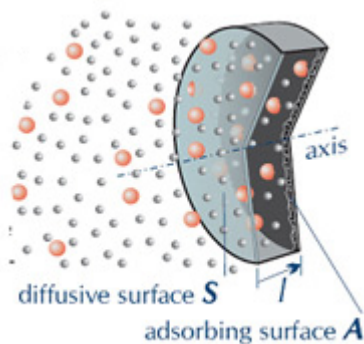
Q: a vizsgált molekula felvételi sebessége, cm^3/min

D: a vizsgált molekula diffúziós állandója, cm^2/min

K: a mintavevő geometriájától függő állandó, cm , $K = S/l$ (lásd az alábbi ábrán)

S: diffúziós felület, cm^2

l: a diffúziós és az adszorpció felület közötti távolság, cm



A koncentráció számolása diffúziós mintavétel esetén az alábbi összefüggés szerint történik:

$$C[\mu\text{g} / \text{m}^3] = \frac{10^6 * m[\mu\text{g}]}{Q[\text{ml} / \text{min}] * t[\text{min}]}$$

ahol:

C a vizsgált molekula átlag-koncentrációja a vizsgált helyen

m a mintavevő tölteten megkötött vizsgált molekula tömege (laboratóriumi elemzés eredményei alapján)

Q a vizsgált molekula felvételi sebessége (legtöbbször a gyártó által kimért adatok alapján)

t az expozíciós idő

Tekintettel arra, hogy a diffúzió függ a hőmérséklettől, az egyes mintavevők hőmérséklet függését a gyártók kísérletekkel állapítják meg. Amennyiben a hőmérsékletfüggés számottevő, a felvételi sebességet a gyártó által megadott összefüggés alapján korrigálni kell. Jól kidolgozott mintavevő felvételi sebessége nem függ jelentős mértékben a légmozgástól (szélsebességtől).

A diffúziós mintavételi technikának az alábbi kedvező tulajdonságai vannak:

- Egyszerű és olcsó, mivel nincs szükség mintavevő szivattyú alkalmazására.
- Lehetővé teszi az átlagkoncentráció meghatározását 8 órától akár több hetes időtartamra nézve.
- Nem igényel felügyeletet, zajtalan, robbanásveszélyes környezetben is alkalmazható.
- Könnyen, akár közel egyidőben, nagy számban elhelyezhető.
- Számos összehasonlító vizsgálat tanúsága szerint azonos eredményt szolgáltat az aktív (átszívós) mintavétellel. Minden VOC vegyületre ez nem érvényes, a leggyakoribb alkalmazási területre (BTEX vegyületek) azonban igen.
- Egyaránt alkalmazható környezeti és belső téri légterek vizsgálatára, valamint személyi mintavételekhez a munkahelyi légterekben.

Itt szeretnék utalni korlátaira is, melyek egy részére később mutatunk példát:

- A diffúziós mintavételre hatással van: hőmérséklet, légnyomás, légsebesség, turbulencia, visszadiffúzió, légnedvesség, zavaró komponensek.
Ezen hatások egy része az aktív mintavételnél nem játszik akkora szerepet (pl. légsebesség, visszadiffúzió) vagy könnyebben kézben tartható.
- A meghatározható vegyületek köre a rendelkezésre álló mintavevők és validált felvételi sebesség adatok által korlátozott (azaz szűkebb, mint az átszívós mintavétel esetében).
- A felvételi sebesség gyakran függ a mintavétel idejétől, így a legpontosabb eredmény akkor érhető el, ha a mintavétel ideje megegyezik a felvételi sebesség meghatározásának idejével.
- 24 órás mérésekre szokásos környezeti levegőben csak megfelelően érzékeny analitikai módszerrel alkalmas (pl. leoldós GC-MS technikával a kimutatási határ benzol esetében magasabb, mint a meghatározási határ).
- A leggyakrabban alkalmazott aktív szén adszorbensen gyengébben kötődő vegyületek (pl. metanol, acetone, diklór-metán) esetében jelentős lehet a visszadiffúzió, így ezek mérésére nem alkalmas (annak ellenére, hogy pl. a Radiello ad meg ezekre is felvételi sebességeket).

A kereskedelemben számos geometriai elrendezés szerinti diffúziós mintavevő érhető el.

Axiális elrendezésű diffúziós mintavevőkre mutat példát a következő oldal ábrája.

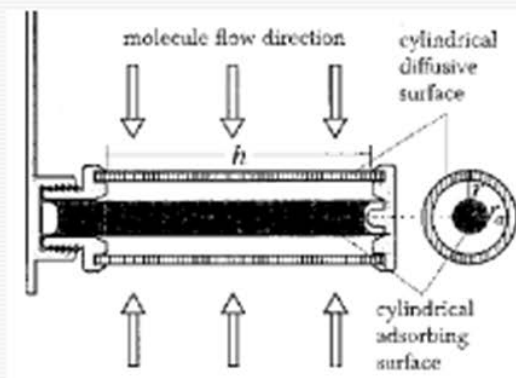
Az 1990-es évek közepétől egyre nagyobb teret nyerő radiális szimmetriájú, Radiello® típusú diffúziós mintavevők alkalmazása a legjellemzőbb hazánkban is. Az általunk leggyakrabban használt aktív szén töltetű Radiello diffúziós mintavevő és fő jellemzői a következő oldal alsó ábráján látható. Alkalmas különböző illékony szénhidrogének (pl. oldószerek, BTEX vegyületek) gázkromatográfiás meghatározására, szén-diszulfiddal történő leoldást követően.

Axiális diffúziós mintavevők



RADIÁLIS DIFFÚZIÓS MINTAVEVŐ KÉSZÜLÉK

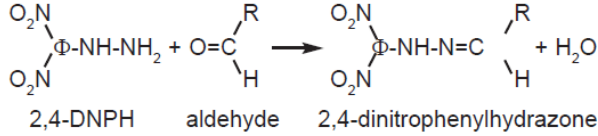
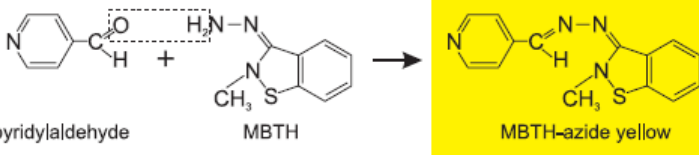

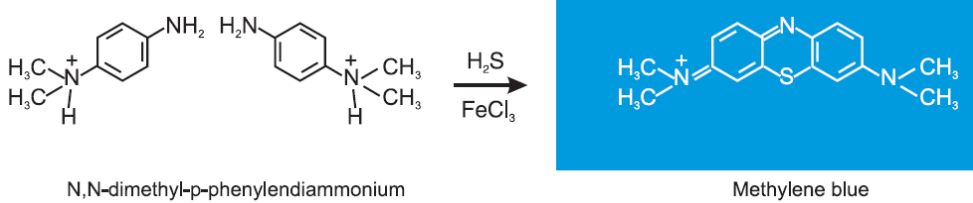
Gyártó:	Fondazione Salvatore Maugeri - IRCCS Environmental Research Centre (Olaszország)
Típus:	Radiello
Aktívszenes patron:	530 mg 35/50 mesh aktívszén, 100 mesh acélhálóban (∅ 5,9 mm)
Diffúziós köpeny:	többször felhasználható, ∅ 16 x 47 mm méretű szinterezett mikropórusos polietilén
Tartóelem:	többször felhasználható, polikarbonát



A mérendő légszennyező anyagtól függően különböző **diffúziós** testeket kell alkalmazni:

Diffúziós test	Jellemzők	Diffúziós úthossz	Alkalmazás
Fehér	1,7 mm vastag mikropórusos polietilén, átlagos porozitás 25 µm	18 mm	VOC, H ₂ S, HCl
Kék	Azonos a fehérrel csak kékre színezve a töltet napfénytől való védelem érdekében	18 mm	Aldehidek, O ₃ , NH ₃ NO ₂ /SO ₂ , HF
Sárga	5 mm vastag mikropórusos polietilén, átlagos porozitás 10 µm	15 mm	1,3-Butadién
Félig-áteresztő	0,05 mm vastag szilikon membrán, rozsdamentes acél hálón		Altató gázok

A Radiello mintavevők közül mutatunk példákat az alábbi táblázatban, ahol megadtuk a mintavevő töltetét, a mérendő vegyületre jellemző megkötési folyamatot és a laboratóriumi mérési módszert is.

Légszennyező	Megkötési folyamat	Mérési módszer
VOC vegyületek	Adszorpció 530 mg aktívszén tölteten. Adszorpció 350 mg grafitizált aktívszén tölteten.	CS ₂ leoldás, GC-FID Termodeszorpció, GC-MS
Aldehidek	 <p>2,4-DNPH + aldehyde → 2,4-dinitrophenylhydrazone + H₂O</p>	HPLC-UV Acetonitriles extrakció után
Ózon	 <p>4-pyridylaldehyde + MBTH → MBTH-azide yellow</p>	VIS Sárga azid vegyület abszorbanciájának mérése 430 nm-en
Ammónia	 <p>HO-C₆H₄-OH + NH₃ + NaClO → Indophenol</p>	VIS Kék indofenol mérése 430 nm-en
Sósav	Adszorpció szilikagél tölteten (pontosabban oldódás a szilikagél által megkötött vízben). (A részecske formájú klorid sók nem jutnak át a diffúziós membránon.)	IC Vizes extrakciót követően
NO₂ és SO₂	Megkötés nitrit- és szulfid-ion formában mikropórusos polietilén membránban felvitt trietanol-aminban (TEA).	IC Vizes extrakciót követően
Kén-hidrogén	<p>H₂S + Zn-acetát (mikropórusos PE membránban) → ZnS (ZnS extrahálása vízzel a származék képzés előtt)</p>  <p>N,N-dimethyl-p-phenyldiammonium + H₂S / FeCl₃ → Methylene blue</p>	VIS Metilénkék mérése

2. Diffúziós és átszívós környezeti oldószerek mintavételek eredményeinek összehasonlítása

Alkalmazott mintavételi módszerek:

Mintavétel típusa:	Diffúziós, Radiello	Átszívós	
Mintavételi sebesség:	-	0,7 l/perc	0,05 l/perc
Felvételi sebesség:	54 – 125 ml/min	-	-
Megkötő anyag:	530 mg aktívszén	400/200 mg Anasorb 747	2 db 400/200 mg Anasorb 747 sorba kötve
Mintavétel ideje:	7 nap	7 x 24 óra	7 x 24 óra
Figyelembe vett szabvány:	MSZ EN 14662-5:2005 MSZ EN ISO 16017-2:2004	MSZ EN 14662-2:2005	OSHA Method 91:1991

Az Anasorb 747 speciális, aktívszén alapú mintavevő anyagot az SKC cég fejlesztette ki, a hagyományos aktívszélen rosszul kötődő, kis C-atom számú alkoholok és ketonok meghatározására.

Laboratóriumi elemzés: Wessling Hungary Kft, GC-MS
(gázkromatográfia tömegspektrometriás detektálással).

A mintavételek helyszíne:

A 2 db mintavételi pont egy gyógyszergyár környezetében, a talajszinttől kb. 3 m magasságban, Radiello rendszerű, 23x16x16 cm méretű, kétoldalt nyitott műanyag dobozban került elhelyezésre, a térvilágítás oszlopaira szerelve.

Heti átlag koncentrációk, $\mu\text{g}/\text{m}^3$:

Mintavétel:	2. mintavételi pont				5. mintavételi pont			
	Diff.	Átszívós, l/perc		0,05 LPM	Diff.	Átszívós, l/perc		0,05 LPM
		0,7	0,05	%-a		0,7	0,05	%-a
Aceton	0,9	3,0	nd.		4,0	13,5	16,4	24,5
Ciklohexán	0,6	0,3	nd.		5,9	3,9	3,0	198
Diklór-metán	0,1	0,2	2,0	5,9	1,6	6,1	24,1	6,7
Etil-acetát	1,3	1,4	nd.		2,9	3,4	2,2	133
Etil-alkohol	0,2	2,9	2,0	10,3	0,2	4,0	7,6	2,7
Metil-alkohol	0,0	4,9	11,2	0,0	0,0	1,8	31,5	0,0
n-heptán	0,4	0,1	nd.		0,4	0,1	nd.	
n-hexán	0,5	0,4	nd.		1,4	1,2	nd.	
Tetrahidrofurán	1,0	1,1	nd.		16,2	21,4	21,7	74,6
Tetraklór-etilén	1,8	1,3	1,0	179	2,3	1,7	1,2	189
Toluol	5,0	4,7	5,0	100	10,9	12,2	10,3	106
ÖSSZESEN	14,6	20,4	36,7	39,9	48,9	70,4	151,6	32,2

A fenti táblázat alapján is jól látható, hogy a diffúziós mintavétel az illékonyabb szerves oldószereket (pl. DKM, kis szén atom számú alkoholok, aceton) a mintavételi technika sajátosságaiból adódóan számottevően aláméri. Diffúziós mintavétellel az értékelt oldószerek összes koncentrációjának mindössze 32-40%-át sikerült megmérni.