OKTATÁSI SEGÉDANYAG A KÖRNYEZETVÉDELEM ÉS VÍZÜGY ÁGAZATHOZ

Az első kiadás készült az Innovációs és Technológiai Minisztérium
NFA-KA-NGM-2/2017. számú támogatási szerződése alapján a Herman Ottó Intézet Nonprofit Kft. irányításával.

KÖRNYEZETVÉDELMI MÉRÉSEK

Szerzők:

Kocsisné Kiss Ágnes

Dr. Baranyai Edina

Lektorok:

Alföldi Attila

Schretner Győző István

Alkotó-szerkesztő:

Hamza Renáta

Kiadja a **Herman Ottó Intézet Nonprofit Kft.**
(1223 Budapest, Park u. 2.)
(tel.: 06-1/ 362-8100, www.hermanottointezet.hu)
Felelős kiadó: Bozzay Péter ügyvezető

Előszó

Az utóbbi évtizedekben a globális és helyi környezeti problémák, a környezet állapotában bekövetkezett egyre inkább szembetűnő változások ráirányították a figyelmet a környezetvédelem fontosságára.

A környezetet, és azon belül az embert számos hatás éri. Ezek hatásának megismerése, vizsgálatuk, mérésük alapvető fontosságú.

A környezetet és az embert érő hatások, jelenségek egy részét csak a helyszínen, terepen lehet vizsgálni. Ebbe a körbe tartozik a víz, a levegő és a talaj hőmérséklete, szaga, a légnyomás, a szél, a levegő páratartalma, a vizek átlátszósága, valamint a zaj, a rezgés és a sugárzások. Vannak további jellemzők, melyek vizsgálhatók a helyszínen is, valamint megfelelő mintavétel, és szükség szerint minta-tartósítás után a célra alkalmas laboratóriumban is, és vannak olyan tulajdonságok, melyek csak laboratóriumban vizsgálhatók.

A helyszíni/terepi vizsgálatok többfélék lehetnek: Vannak olyanok, melyek csak közelítő eredményt szolgáltatnak, ami megalapozhatja a későbbi pontos vizsgálatokat, ill. segíthet eldönteni, hogy történt-e valamilyen szennyezés, az milyen mértékű volt, és szükséges-e azonnali beavatkozás. Vannak olyan helyszíni vizsgálati megoldások, melyek nagypontosságú műszerek kihelyezésével járnak, így pontos képet szolgáltathatnak pl. a környezeti levegő vagy valamely véggáz állapotáról. Ezek a műszerek lehetnek állandó helyre kitelepítettek, ill. mobil, hordozható berendezések.

A környezet állapotának megítélésekor az egyik igen fontos feladat annak megállapítása, hogy az egyes környezeti elemek (levegő, víz, talaj), ill. hogy, a különböző technológiákból vagy a lakosságtól kikerülő szennyvizek, véggázok, hulladékok milyen és mennyi káros anyagot tartalmaznak. Ennek a feladatnak az ellátását szolgálja a környezeti analitika.

Az analitikai kémia az anyagok minőségi és mennyiségi elemzésének módszereivel, az elemzés általános lépéseivel és szempontjaival, a módszerek alkalmazási lehetőségeivel, valamint az elemzési eredmények értékelésének és megbízhatóságának kérdéseivel foglalkozik.

Az analitikai vizsgálat általában az eredeti vizsgálandó sokaságnak csak néhány, kivett elemére a mintára vonatkozik. Igen nagy jelentősége van különösen a környezeti analitikában a megfelelően előkészített és elvégzett mintavételnek, majd a kivett minta előkészítésének.

A kémiai elemzés menetét a következő ábra mutatja be:

1. ábra: Az elemzési folyamat fő részei

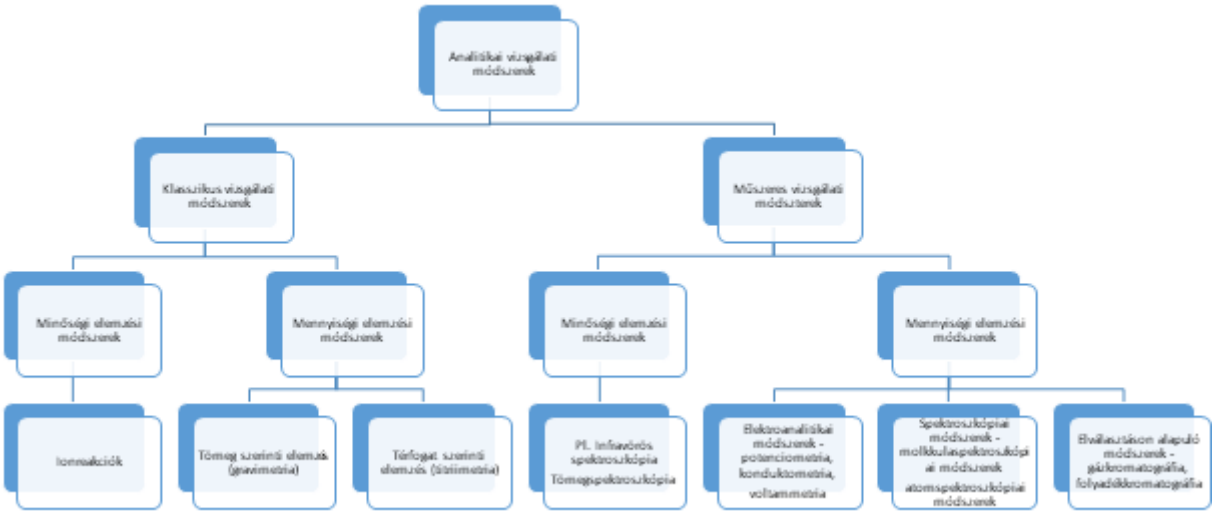
Az analitikai vizsgálat célja lehet a következők meghatározása:

- Átlagösszetétel – Időbeli vagy térbeli átlag
- Pillanatnyi összetétel
- Lokális összetétel
- Főalkotók (1 – 100 % között)
- Mellékalkotók (0,1 – 1 %)
- Szennyezések (< 0,1 %) – mikro-, ultramikro-, szub-ultramikro-szennyezők meghatározása
- Teljes analízis – minden alkotóra kiterjed
- Szennyező forrás kibocsátásának vizsgálata (emisszió)
- Környezet állapotának vizsgálata (immisszió)
- A szennyezés terjedésének követése (transzmisszió)
- Szerves és szervetlen alkotók vizsgálata

Általánosabb értelemben az analízisnek egyéb, távolabbra mutató céljai is lehetnek, melyek eléréséhez az út az előbbiekben felsorolt, közvetlen célokon keresztül vezet:

- Jogi, törvényi előírások, határértékek betartásának ellenőrzése
- Áruk minőségének, használhatóságának ellenőrzése
- A megbízó által előírt tulajdonság(ok) ellenőrzése

Az elemzési módszer, az eljárás körülményei és az eredmények megbízhatósága szempontjából a mérendő komponens az analát mellett a kísérő komponensek rendszerének, a mátrixnak[1] is döntő jelentősége van. Az analitikai módszert alapvetően meghatározhatja a mátrix típusa, pl. hogy egy adott komponenst vízből, talajból, esetleg növényi vagy állati szövetből kell-e kimutatni. A környezeti analitika egyik legfontosabb jellegzetessége, hogy bonyolult és egymástól nagyon különböző mátrixokban (felszíni és szennyvizek, talajok, levegő, biológiai eredetű anyagok, hulladékok, stb.) kell sokszor igen kis mennyiségű komponenseket kimutatni, illetve mennyiségüket meghatározni. Sokszor éppen a környezeti vizsgálatok céljára dolgoznak ki új, egyre hatékonyabb vizsgálati módszereket.



1.2. ábra: Az analitikai vizsgálati módszerek csoportosítása

A **klasszikus** analitikai módszerek jellemzője, hogy hagyományos laboratóriumi eszközökkel, általában manuálisan kivitelezik őket, míg a **műszeres** módszerekben különböző, a vizsgálati célnak megfelelően kialakított berendezések segítségével végzik el a vizsgálatot.
Mindkét esetben megkülönböztetünk **minőségi** és **mennyiségi** elemzést.
A **minőségi** (kvalitatív) elemzés a vizsgált anyagban előforduló kémiai anyagfajták megadását, **kimutatását** jelenti, azaz azt, hogy az adott anyagfajta jelenlétét igazoljuk a vizsgálandó mintában.

[1] A szaknyelvben a kísérő anyagok rendszerét **mátrix**nak nevezzük. Ez nem azonos a matematikai mátrix fogalommal!

A mennyiségi (kvantitatív) elemzés a vizsgált anyag egy vagy több összetevője koncentrációjának, illetve abszolút **mennyiségének** meghatározására irányul, azaz az adott összetevő mennyiségének **meghatározását**, **mérését** jelenti.

A kétféle feladat nem választható el élesen egymástól, mivel a minőségi meghatározás is csak akkor végezhető el, ha a keresett komponens mennyisége eléri az ún. kimutatási határt. Az analízisnek emellett bizonyos esetekben a szerkezettel kapcsolatos kérdésekre is választ kell adnia.

Könyvünkben bemutatjuk a környezetet terhelő hatásokat és azok mérési módszereit. Kitérünk a mérési alapismeretekre, a helyszíni/terepi vizsgálatokra, valamint a környezetvédelmi analitikában használatos klasszikus és műszeres analitikai módszereket mutatjuk be, kitérve a meghatározásoktól elválaszthatatlan mintavételre és a mintaelőkészítésre is.

1. Emisszió források

1.1. Légszennyező technológiák

1.1.1. Légszennyező anyagok hatásai

A légkör (atmoszféra) a Földet körülzáró, gravitáció által megtartott gázburok. A Föld jelenlegi légköre a geológiai korok folyamán, hosszú biogeokémiai fejlődés eredményeképpen alakult ki. A légköri levegő sem kémiai, sem fizikai szempontból nem homogén, tartalmaz gázokat, gőzöket, folyékony és szilárd anyagokat ún. aerodiszperz rendszer.

A légkörben található gázkomponensek a légkörben való tartózkodásuk szerint feloszthatók állandó, változó és igen változékony gázokra, emellett alapgázokra és vendéggázokra, forrásuk alapján pedig természetes és mesterséges eredetűekre.

Állandó gázok: Légköri tartózkodási idejük hosszú, koncentrációjuk több ezer vagy millió év alatt változhat. Pl.: N_2, O_2, nemesgázok.

Változó gázok: légköri koncentrációjuk változása 1 – 10 év. Pl.: CH_4, N_2O, CO_2, H_2, O_3.

Igen változékony gázok (gőzök): Néhány naptól kb. egy évig tartózkodnak a légkörben. Pl.: vízgőz, NO_2, SO_2, CO, NH_3, H_2S.

A száraz levegő jelenlegi átlagos alapgáz-összetétele:

Mennyiség (tf %)	Gáz megnevezése
78,08	N_2
20,95	O_2
0,93	Ar
0,03	CO_2
0,01	H_2 és nemesgázok

A Földet körülvevő légkör vastagsága kb. 1500 km, de a légköri levegő tömegének 90 %-a a legalsó, kb. 100 km-es rétegben található. A légkör **homoszférára** és **heteroszférára** osztható. A homoszféra a légköri keveredés eredménye, benne a levegő fő összetevőinek egymáshoz viszonyított aránya állandó. Magassága kb. 85 km. A magasság növekedésével a levegő sűrűsége és nyomása csökken. A homoszféra hőmérsékleti rétegződése alapján további három rétegre osztható: troposzférára, sztratoszférára és mezoszférára.

A **troposzféra** a homoszféra talajközeli, legalsó rétege. Magassága a sarkokon kb. 8 km, az Egyenlítő fölött kb. 18 km. Benne a levegő hőmérséklete kilométerenként kb. 6,5 °C-al csökken. Előfordulhat, hogy különleges, helyi jelenségek miatt egy vékony rétegen belül a hőmérséklet állandó, vagy emelkedik. Ezt nevezik izotermiának vagy inverziónak. Ennek döntő szerepe van a légköri szennyezettség adott területen való koncentrálódásában, a szmog kialakulásában.

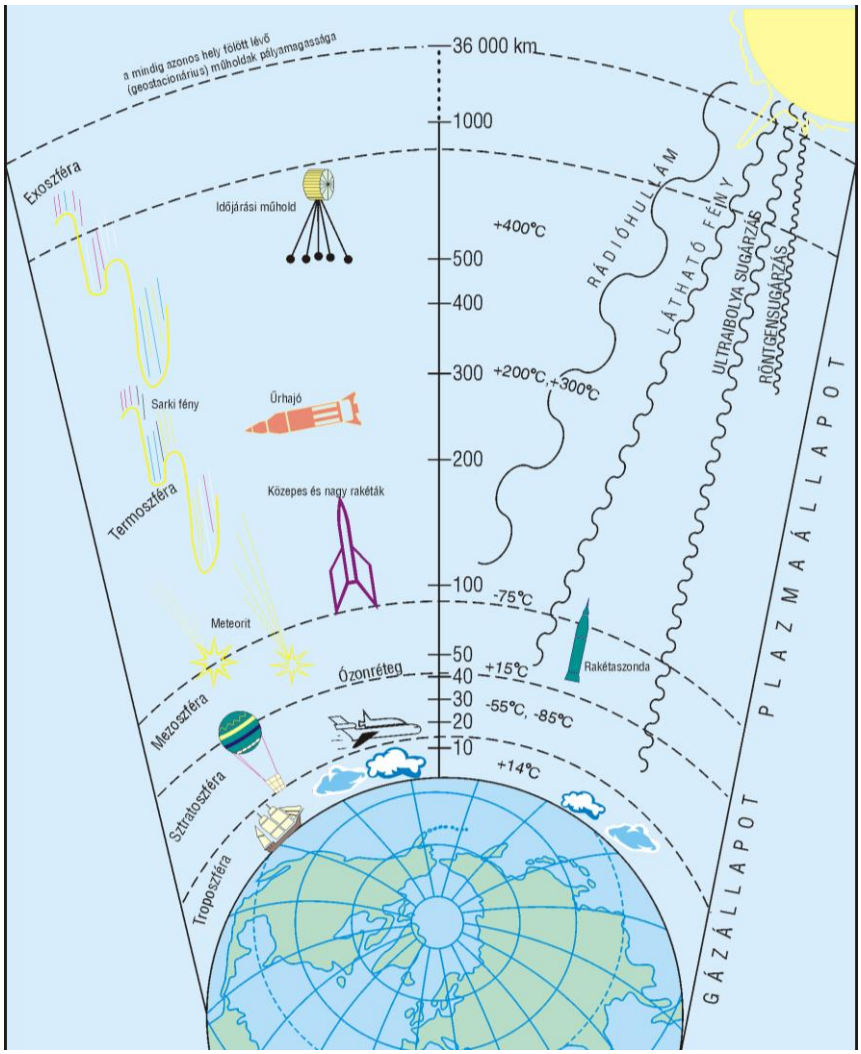
A homoszféra következő rétege a **sztratoszféra**, a troposzféra fölött helyezkedik el, magassága kb. 50 km-ig tart. A réteg hőenergiáját a napfény UV-sugárzásából kapja. Ezt az ózonréteg elnyeli, így a réteg hőmérséklete a magasság növekedtével emelkedik, 50 km magasságban értéke kb. 0 °C.

A **mezoszféra** a homoszféra legfelső rétege, melyben a hőmérséklet a növekvő magassággal általában csökken. A réteg magassága kb. 85 km, itt, az ún. mezopauzában a hőmérséklet minimumra – - 80 °C-ra – csökken.

A **heteroszféra** a napsugárzás fotodisszociációt előidéző hatására jött létre, benne a gázelegy sűrűsége, átlagos moláris tömege és nyomása a világűr felé haladva csökken. A heteroszféra részei: **termoszféra** (ionoszféra) és **exoszféra**.

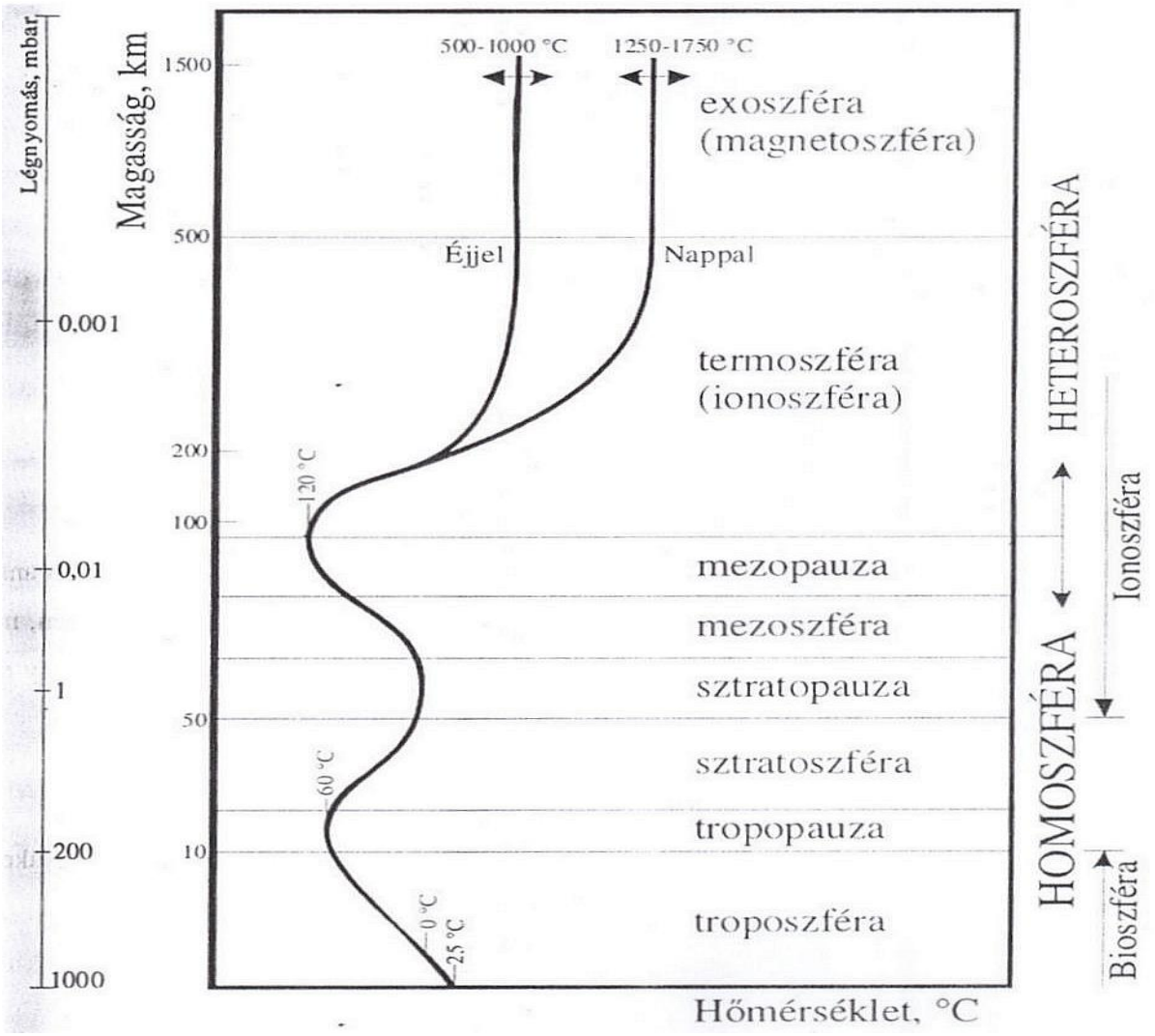
A **termoszféra** (ionoszféra) kb. 500 km magasságig terjed, benne a hőmérséklet kb. 1200 °C-ig emelkedik. Az ionizált gázréteg jó vezetőképességű, visszaveri a földfelszínről érkező nagyfrekvenciájú rádióhullámokat. Az ionizáció során a legveszélyesebb, halálos UV sugárzás ($\lambda <$ 175 nm) felhasználódik, nem jut el a földfelszínre.

Az **exoszféra** a heteroszféra 500 km fölötti része.



1.1.ábra: A légkör függőleges felosztása[2]

[2] http://termtud.akg.hu/okt/pk/kemia/1legkor.htm



1.2. ábra: Az atmoszféra tagozódása a hőmérséklet eloszlása szerint[3]

A légkör az élet alapvető feltétele. A légkör és a bioszféra már az ember megjelenése előtt is kölcsönhatásban volt egymással. Az élőlények (mikroorganizmusok, növények és állatok) élettevékenységük során a légkörrel anyag- és energiacserét folytatnak. Az emberi tevékenység hatása viszonylag új jelenség.

Gondoskodni kell a megfelelő minőségű és mennyiségű levegőről, mert:

- a levegő oxigéntartalma az anyagcsere alapvető feltétele, hiányában az élet nem tartható fenn,
- a levegő az ipar és a mezőgazdaság egyik legfontosabb nyersanyaga, ill. segédanyaga,
- a levegő a közlekedés alapanyaga, a repülés közege.

[3] Török Elemér: A Föld szférái

Az ország levegővagyona arányos az ország területével, szennyezettsége azonban nem csak az ország lakosságának tevékenységétől függ. A légszennyezés országhatárokon keresztül hat, a szennyező anyagok nagy távolságokra eljutnak (pl. savas esők, Csernobil hatása, stb.).
A légszennyezés károsan hat

- az emberre,
- a növény- és állatvilágra
- az épített környezetre
- az egész Földre (globális hatások, pl. klíma-változás!)

A levegőszennyezés és hatásai

- Légszennyező anyag minden olyan szilárd, cseppfolyós, gáz vagy gőz halmazállapotú anyag, mely a levegő minőségét hátrányosan befolyásolja.
- A légszennyező anyagok származhatnak természetes és mesterséges forrásokból.
- A levegőben mindig vannak szennyező anyagok, az ún. tiszta levegőben ezek mennyisége nem haladja meg az élettani határértékeket.

Természetes légszennyező források:

- **Hidroszféra:**
  Jelentős mennyiségű aeroszolt termel. A hullámverés és a párolgás során a levegőbe jutó vízcseppek a levegőben beszáradnak, ennek nyomán különböző szervetlen ionok maradnak a levegőben. A tengeri levegő só-tartalma magasabb a szárazföldinél. A tengeri élőlények gáz állapotú anyagcseretermékeket (pl. CO_2-t) termelnek. Ennek egy részét a tengervíz elnyeli, más része a levegőbe jut.
- **Litoszféra:**
  A felületről szilárd és gázhalmazállapotú szennyező anyagok jutnak a légkörbe. A szélviharok sivatagi és tengeri homokszemcséket, talajport, a vulkáni tevékenység port, hamut, valamint különböző gázokat és gőzöket (SO_2, H_2S, CO, HCl, CO_2. HF), a bozót- és erdőtüzek kormot, pernyét és gáz halmazállapotú anyagokat (CO, CO_2), a gázkitörések szénhidrogéneket juttatnak a levegőbe.
- **Növény- és állatvilág:**
  Bomlástermékeket, termékeket (H_2S, NH_3, CH_4, CO_2, pollen) juttatnak a levegőbe, alakítják az atmoszféra oxigén- és szénháztartását.

Mesterséges (antropogén) légszennyező források:

Ipar, mezőgazdaság, közlekedés, háztartások. Jellemző, hogy területileg koncentráltan helyezkednek el, ezért a légszennyező anyagokat korlátozott kiterjedésű légtérbe juttatják, azok hígulására csak a forrástól távolabb kerül sor.

- **Mezőgazdaság:**

  Légszennyezése kisebb, mint az iparé. Jellemző a talajművelésből származó por és a kipufogó gázok, valamint a növényvédelemmel kapcsolatos szerek levegőbe kerülése. Az állattenyésztésből származó légszennyezést a bűzkibocsátás, ill. a trágya bomlásakor keletkező gázok (H_2S, NH_3, CH_4, merkaptánok) jellemzik. Ismeretes olyan vélemény, miszerint az állattenyésztésből származik az üvegházhatású metán kibocsátás jelentős része, azonban ezt időközben cáfolták.

- **Ipar:**

  Szilárd (por, korom, pernye), gáz (H_2S, NH_3, CH_4, CO_2, CO, SO_2, NO_x, halogének, HF, stb.), gőz (szénhidrogének, szerves oldó-szer-, olaj- és savgőzök) halmazállapotú szennyezőanyagokat bocsát a levegőbe.

A légszennyező források lehetnek primer (elsődleges) és szekunder (másodlagos) források. A primer források termelik, és a légkörbe juttatják a szennyező anyagokat, a szekunder forrásokból a már a termelésből, ill. a levegőből leválasztott szennyező anyagok kerülnek ismét a levegőbe.

A légszennyező források a kibocsátás jellege szerint lehetnek helyhez kötöttek vagy mozgó források, ill. pontforrások és diffúz források.

A leggyakoribb légszennyező anyagok és jellemzőik:

- **Kén-dioxid:**

  A légkörbe nagy kéntartalmú szenek égetése, kénsavgyártás, kénsavas fém-maratás, papírgyártás során kerül, kisebb mennyiségben származik az olajtüzelésből is. Színtelen, szúrós szagú, köhögésre ingerlő, nyálkahártyát irritáló gáz. A levegőben oxidálódik, vízzel kénsavvá egyesül (savas eső). Kisebb mennyiségben belélegezve légzési nehézséggel járó mérgezési tüneteket, nagyobb mennyiségben fulladásos halált okoz. Erősen redukáló hatású, a klorofillt roncsolja, a növények nagy része érzékeny a kéndioxidra.

- **Nitrózus gázok:**

  NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_4, stb. Különböző nitrogén-oxidok keletkeznek villámlás, tüzelés, ammónia égetése, salétromsavas oldás, salétromsavgyártás, műtrágyagyártás során. Tüzeléskor a NO keletkezhet a tüzelőanyag nitrogén-tartalmából, a levegő nitrogén- és oxigéntartalmából (termikus NO) és a szénhidrogének katalizáló hatására a lángban (prompt NO). A NO színtelen, vízben nem oldódó gáz, a hemoglobin megköti, így akadályozza az oxigénszállítást. Könnyen oxidálódik, vörösbarna színű, vízben jobban oldódó NO_2-dá, alacsonyabb hőmérsékleten N_2O_4-á. Ezek vízzel savat képeznek, mely szintén összetevője a savas esőnek. Maró hatásuk miatt megtámadják a nyálkahártyát és a tüdőt. Nagyobb mennyiséget belélegezve a mérgezési tünetek csak néhány nappal később jelentkeznek.

- **Szénmonoxid:**

  Tökéletlen égés során keletkezik, erőművek, kohók, gépjárművek nagy mennyiségben bocsátják a levegőbe. Színtelen, szagtalan gáz, a hemoglobinhoz kapcsolódva akadályozza az oxigénfelvételt, nagyobb mennyiségben belélegezve fulladásos halált okoz.

- **Ammónia:**

  Fehérjék rothadásakor, ammónia-, nitrogén-műtrágyák előállításakor és felhasználásakor keletkezik. Szúrós szagú, vízben oldódó gáz, a levegőben lassan oxidálódik. Kisebb koncentrációban a nyálkahártyát irritálja, nagyobb mennyiségben (0,7 mg/dm^3 felett) légzési, keringési zavarokat, súlyos esetben halált okoz.

- **Fluor és vegyületei (F_2, HF):**

  Alumíniumkohászat, üveggyártás, zománcozás, szuperfoszfátgyártás során jutnak a levegőbe. A fluor gáz, a hidrogén-fluorid szobahőmérsékleten forró folyadék. Rendkívül reakcióképesek, az élő szervezetekre igen veszélyes, maró hatású mérgek.

- **Szénhidrogének:**

  A petrolkémiai ipar és a gépjárművek által kibocsátott légszennyezők. Az aromás vegyületek vérmérgek. Égetésük, valamint a levegőben végbemenő fotokémiai reakciók során oxidálódnak, különböző oxigéntartalmú származékok keletkeznek, melyek között rákkeltőek is vannak. A szénhidrogének halogénezett származékai általában toxikusak.

- **Ózon:**

  A troposzférában keletkezik (földfelszíni ózon), legtöbb a 0 – 1 km közötti zónában. Fő forrása az emberi tevékenység (tüzelés, közlekedés), melynek során nitrogénoxidok kerül-

nek a levegőbe. Fotokémiai reakciók eredményeképpen a nitrogén-dioxidból és az oxigénből keletkezik. Az ózon roncsolja a klorofillt, a szintetikus anyagokat, sérti a nyálkahártyát, akadályozza az oxigénfelvételt, fulladást, asztmás megbetegedést, tüdővizenyőt okozhat.

- **Szilárd szennyeződések:**

  Fő alkotói a tüzelésből, közlekedésből eredő korom, pernye, a talajfelszínről, az építőanyagiparból, a kohászatból és egyéb iparágakból származó por, valamint a légkörben lebegő élő szervezetek, az ún. aeroplanktonok (baktériumok, vírusok, spórák, pollen). Vannak toxikus és nem toxikus porok. Az előbbi kategóriába tartoznak a mezőgazdaságban alkalmazott peszticidek, a közlekedésből származó ólomvegyületek, az azbeszt és a radioaktív porok. A nem toxikus porok is károsítják a tüdőt, csökkentik a légző felületeket, ingerlik a szem kötőhártyáját, a felső légutak nyálkahártyáját. A tüdőelváltozások súlyossága, minősége függ a belélegzett por mennyiségétől, szemcseméretétől, kémiai összetételétől, a szervezet érzékenységétől.

  A légköri szilárd szennyeződések durva frakcióját ülepedő pornak, a hosszabb ideig lebegve maradó (10 μm-nél kisebb átmérőjű) részecskéket szállópornak, vagy aeroszolnak nevezzük. Az aeroszol lehet füst (finom szilárd részecskék) vagy köd (folyékony részecskék). Füstköd (szmog) esetében mindkét halmazállapotú részecske megtalálható a levegőben. A por- és ködszennyeződés mértékét tömeg-koncentrációban adják meg. Ez az 1 normál m^3 levegőben vagy füstgázban lévő por tömegét jelenti, mg-ban. Az ülepedő porok jellemzésére szolgál a por-szórás, mely a környezet területegységére időegység alatt leülepedő por mennyisége $g/(m^2 \cdot \text{hónap})$ vagy $t/(km^2 \cdot \text{év})$ egységben kifejezve.

A légszennyező anyagok mennyiségének növekedése és a kedvezőtlen légköri, meteorológiai körülmények (hőmérséklet, szélcsend, alacsonyan kialakuló inverziós réteg) találkozása füstköd (szmog) kialakulásához vezethet. A füstköd egyik formája a téli időszakban kialakuló, redukáló hatású (London típusú), a másik formája a nyáron jelentkező, oxidáló hatású, fotokémiai (Los Angeles típusú) szmog. A téli szmogot elsősorban a szén- és olajtüzelés, a nyárit pedig a közlekedés okozza.

A kétfajta szmog jellemzői:

Ismérvek	Los-Angeles típus	London-típus
Hőmérséklet	25 – 30 °C	0 °C
Relatív légnedvesség	70 % alatt	80 % felett
Inverzió	Leszálló	Kisugárzó
Szélsebesség	< 2 m/s	< 2 m/s
Előfordulási ideje	június - szeptember	november – január
Fő alkotói	O_3, NO_x, CO	SO_2, CO, korom
Vegyi hatása	Oxidáló	Redukáló
Max. konc. időszaka (napszak)	Délben	Reggel és este
Hatása az emberre	Kötőhártya irritáció	Légzőszervi megbetegedés

A légszennyezés hatásai:

A légszennyezésnek vannak lokális (szűkebb környezetben ható), kontinentális (országhatárokon átjutó) és globális (az egész Földre kiterjedő) hatásai. Lokális hatás pl. a helyi levegőminőség romlás pl. szmog kialakulása következtében. Kontinentális hatás pl. a savas esők növényzetet, ill. épületeket, fémeket rongáló hatása. A globális hatások a Föld klímaváltozását okozzák.

A klímaváltozás legfontosabb jelei:

- Üvegházhatású gázok mennyiségének növekedése a légkörben
- A földfelszíni légréteg hőmérsékletének emelkedése
- A tengerszint emelkedése, a klímazónák eltolódása
- A sivatagosodás kiterjedése
- Az ózonpajzs elvékonyodása

1.1.2. Légszennyező anyagok határértékei

A levegőtisztaság-védelem jogi szabályozása:

Vonatkozó jogszabályok:

- 306/2010. (XII. 23.) Korm. Rendelet a levegő védelméről
- 26/2014. (III. 25.) VM rendelet az egyes tevékenységek illékony szerves vegyület kibocsátásának korlátozásáról
- 4/2011. (I. 14.) VM rendelet a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről

A légszennyezés szempontjából különböző határérték típusokat ismerünk:

Egészségügyi határérték: az emberi egészségre gyakorolt káros hatások elkerülése, megelőzése vagy csökkentése céljából, a tudományos ismeretek alapján meghatározott, tartós egészségkárosodást nem okozó levegőterheltség szintje.

Légszennyezettségi határérték: az emberi egészségre, illetve az ökológiai rendszerre gyakorolt káros hatások elkerülése, megelőzése vagy csökkentése céljából, a tudományos ismeretek alapján meghatározott levegőterheltségi szint, amelyet jogszabályban vagy hatósági határozatban előírt időtartamon belül el kell érni, és elérése után nem szabad túllépni.

Tájékoztatási küszöbérték: az a légszennyezettségi szint, amely felett a rövid idejű expozíció veszélyt jelent az emberi egészségre a lakosság valamely különösen érzékeny csoportja tekintetében, így különösen gyermeknél, időskorúaknál, betegeknél és amelynél a lakosság azonnali és megfelelő tájékoztatása szükséges.

Riasztási küszöbérték: a légszennyezettség azon szintje, amely felett a rövid idejű expozíció veszélyt jelent az emberi egészségre, és amelynél azonnali intézkedéseket kell tenni.

1.2. Technológiák vízszükséglete és vízszennyezése

1.2.1. Természetes vízformák szennyezőanyagai és jellemzői

A víz a Föld felületén megtalálható egyik leggyakoribb anyag, a földi élet alapja. A Föld felületének 71 %-át víz borítja, ennek kb. 2,5 %-a édesvíz, a többi sós víz, mely a tengerekben, illetve óceánokban helyezkedik el. Az édesvízkészlet gleccserek és állandó hótakaró formájában található részét nem számítva, az édes-víz 98%-a felszín alatti víz, ezért különösen fontos a felszín alatti vizek védelme. Magyarország ivóvízellátásának több mint 95%-a felszín alatti vizeken alapszik.

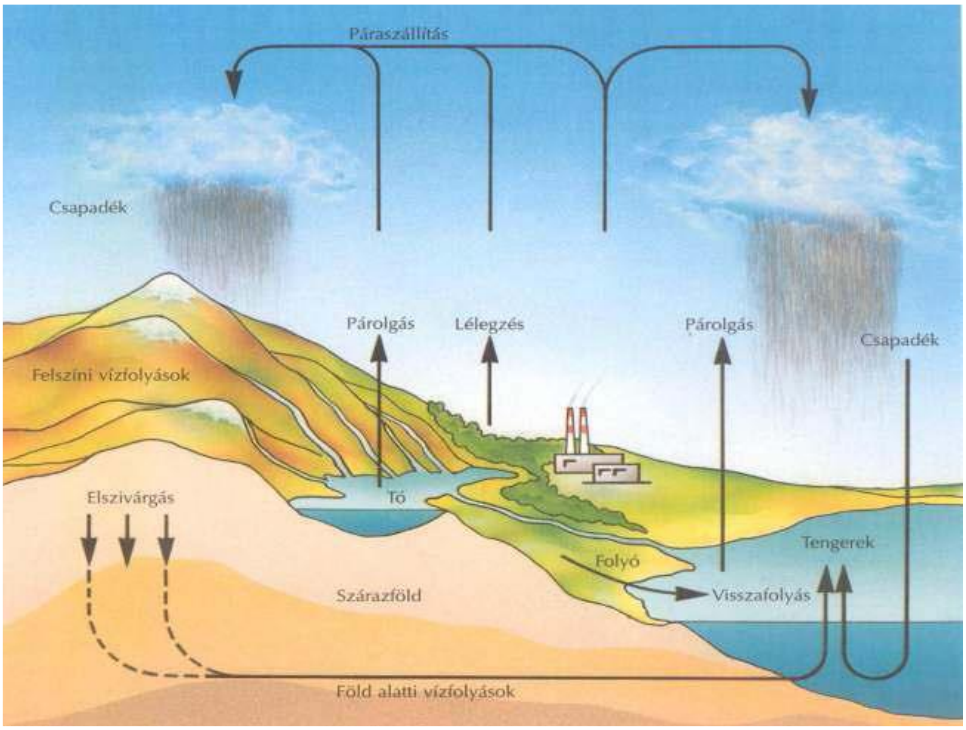
A szárazföldi vizek:

- Felszín alatti vizek: talajvíz, mélységi víz, karsztvíz
- Felszíni vizek:
  - Forrás
  - Folyóvíz: csermely, ér, patak, folyó, folyam, csatorna
  - Állóvíz: természetes és mesterséges tó, mocsár, láp, időszakos kisvíz

Különleges tulajdonságú vizek:

- Hévíz
- Hó
- Jég
- Brakvíz
- Sós, szikes, sziksós vizek
- Szennyvíz

A természetben a víz állandó körforgásban van, ezt nevezzük **hidrológiai körfolyamat**nak:



1.3. ábra: A víz körforgása[4]

[4] TÁMOP-3.1.3-10/1-2010-0005; Gimnázium, 9. évfolyam, földrajz

Vízminőség:

A víz fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságainak összessége.

A víz fizikai jellemzői:

- **Hőmérséklet** – A felszíni és felszín közeli talajvíz hőmérséklete elsősorban a levegő hőmérsékletétől függ. 10 m mélységben a víz hőmérséklete állandó. A tavak, tározók vize hőmérséklet szerint rétegződik, a melegebb vízrétegek vannak felül. A felszíni vizekbe juttatott meleg vizek megemelhetik annak hőmérsékletét (hőszennyezés), ami hátrányos lehet a vízminőségre.
- **Szín** – A jó minőségű víz színtelen, nagy mélységben kékes árnyalatú. A természetben a víz színét a különböző oldott anyagok, egyéb szennyezők befolyásolják. A vas (III) sók hatására pl. a víz színe vöröses, nagyszámú alga esetében zöldes.
- **Zavarosság, átlátszóság** – A vízben lévő anyagokat fizikai szempontból oldott és szilárd lebegő anyagokra oszthatjuk. A lebegő anyagok sűrűségüktől függően lehetnek ülepedő és nem ülepedő anyagok. A nem ülepedő anyagok lehetnek kolloid méretű, ill. úszó anyagok. A víz zavarosságát a szervetlen és szerves anyagok, oldhatatlan lebegő anyagok és kolloid részecskék okozzák. Az átlátszóság a víz színétől és zavarosságától függ. Ha az átlátszóság kis mértékű, a fény nem jut el a víz mélyebb rétegeibe, így ott nem játszódhat le fotoszintézis.
- **Szag** – A természetben a vizek különböző szagúak lehetnek, a szagot okozhatják oldott anyagok, egyes algák, szerves vegyületek bomlásakor keletkező gázok (pl. kénhidrogén), ill. ipari eredetű szennyező anyagok. Az ivóvíznek szagtalannak kell lennie.
- **Íz** – A víz ízét az oldott vegyületek befolyásolják. Egyes ásványi anyagok kellemetlen ízt okoznak. Befolyásolja a víz ízét a keménység, a szennyező anyagok, ill. a fertőtlenítéskor használt klór, ill. az abból keletkező egyéb vegyületek.

A víz kémiai jellemzői:

A vízben lévő vegyi anyagok lehetnek természetes és mesterséges eredetűek. A víz kémiai tulajdonságait a vízzel érintkező alapkőzet összetétele és a vízben élő szervezetek anyagcsere tevékenysége határozza meg. Lényegesen befolyásolja emellett az emberi tevékenység is.

- **Oldott gázok**
  - **Oxigén** – az oldott oxigéntartalomnak egy adott hőmérsékletéhez tartozó maximális értéke az oxigéntelítettség. Az oxigén oldhatósága a hőmérséklet emelkedésével csökken,

így a hőszennyezés az oldott oxigén tartalom csökkenését okozza. A vízben található oxidálható – elsősorban szerves – anyagok (szennyeződések) oxidációjához is az oldott oxigén tartalom használódik fel. Ennek mutatószámai a kémiai és biológiai oxigénigény.

- **Szén-dioxid** – A légkörből, vagy biokémiai oxidáció végtermékeként, ill. a vízben lévő hidrogén-karbonátok bomlása révén kerül a vízbe. Három formában fordul elő: kötött (karbonátokhoz), félig kötött (hidrogén-karbonátokhoz) formában és szabad szén-dioxidként. A feloldódott kalcium- és magnézium-hidrogénkarbonátok oldatban tartásához szükséges szén-dioxid mennyiség az ún. tartozékos, vagy egyensúlyi szén-dioxid, az ezen felüli – mivel megtámadja a mészkövet, betont, fémeket – agresszív szén-dioxidnak nevezzük.
- **Kénhidrogén** – Jellegzetes záptojás szaga alapján könnyen érzékelhető. Megjelenése szerves anyagok anaerob (oxigén nélküli) lebomlására utal. Természetes körülmények között ásványvizekben és forrásokban fordul elő. Az állatok többsége számára már kis mennyiségben is mérgező.
- **Ammónia** – A széndioxidhoz hasonlóan kémiailag is oldódik a vízben. Szerves anyagok anaerob bomlástermékeként keletkezik. Jelenléte általában friss, közvetlen szennyezésre utal, kivéve azokat a mélységi vizeket, melyeket nem érhetett közvetlen szennyeződés, ekkor növényi anyagok bomlásából származhat.
- **Metán** – A vízben rosszul oldódik. Gyakorlati szempontból azért kell vele foglalkozni, mert tűz- és robbanásveszélyes. Általában ott fordul elő, ahol a vízkészlet közelében földgáz található (hazánkban Békés, Szolnok és Hajdú-Bihar megyében).

- **Oldott sók**

A víz az oldott sókat általában ionos formában tartalmazza. A természetes vizek sok nátrium, kálium, kalcium, magnézium, karbonát, hidrogén-karbonát, klorid és szulfát iont tartalmaznak. A nagy mennyiségben jelenlévő oldott só vízkőképződési és korróziós problémákat okozhat, és az öntözővízként történő felhasználás szempontjából sem előnyös.

- **Nitrogén-formák** – Elemi, molekuláris nitrogén (N_2), nitrát (NO_3^-), nitrit (NO_2^-), ammónia (NH_3) ammónium-ion (NH_4^+), karbamid, egyéb szerves anyagok (aminosavak, fehérjék). Jelenlétük szerves szennyeződésre utal. Mennyiségük aránya függ a szennyeződés időbeni keletkezésétől. A szerves anyagokból bomlásuk során ammónia képző-

dik. A nitrit és nitrát általában oxidáció (nitrifikáció), az elemi nitrogén pedig denitrifikáció eredményeként keletkezik. A nitrát különösen veszélyes, mivel a vörös vértestekhez kapcsolódva megakadályozza az oxigén-szállítást, így akár halált is okozhat (csecsemők ún. kék halála). A tisztítatlan szennyvíz, valamint a mezőgazdaságból származó szerves szennyezések bejutása miatt a talajvíz általában igen nagy mennyiségben tartalmaz nitrogén-formákat, így ivóvíz céljára közvetlenül nem használható.

- **Foszfor-formák** – A foszforformák közül a legegyszerűbb az ortofoszfát (PO_4^{3-}), de emellett előfordulnak polifoszfátok és más, bonyolult foszforvegyületek is. A természetes vizekben gyakoriak a vassal, alumíniummal és kalciummal alkotott foszfátok. A foszfor a vízbe kerülhet kőzetek oldódásából, bomlásából, biológiai anyagcseréből, lebontódásból, emberi tevékenység révén (műtrágya, szennyvizek), valamint talajerózió révén. A foszfor fontos növényi tápanyag, így a nagy mennyiségű foszfort tartalmazó felszíni vizekben elnövényesedés (eutrofizáció) következhet be.
- **Vas- és mangánvegyületek** – Előfordulhatnak mind a felszíni, mind a felszín alatti vizekben. Közegészségügyi szempontból sem a vas, sem a mangán nem ártalmas, de kellemetlen ízű, vöröses-barna színű, kénhidrogén szagú vizet eredményezhetnek.
- **Kénvegyületek** – Lehetnek geológiai, biológiai és ipari eredetűek. Szervetlen formái: oldhatatlan fémszulfidok (vas, réz, cink, ólom és kadmium szulfid), hidrogén-szulfidok vagy kénhidrogén gáz. A szerves szulfidok (merkaptánok) kellemetlen szagúak, ezek okozzák a legtöbb szennyvíz szagát.

- **Mikro-szennyezők** – A vízben kis mennyiségben jelen lévő ún. mikro-szennyezők egy része képes az élő szervezetekben felhalmozódni (bio-akkumuláció), ill. képesek más szennyezőanyagok hatását felerősíteni.

  A szerves mikro-szennyezők közül legfontosabbak az ásványolaj származékok, a fenolszármazékok, a növényvédő szerek, a felületaktív anyagok (detergensek) a poliklórozott bifenilek (PCB), és a plankton anyagcsere termékek.

  A szervetlen mikro-szennyezők hatásuk szempontjából három csoportba sorolhatók: toxikus elemek (ionok) (ezüst, arzén, bárium, bór, kadmium, króm, higany, ólom, réz, szelén, nikkel, cianid), organoleptikus elemek (vas, mangán, cink), eutrofizációt okozó nitrogén- és foszfor-vegyületek

- **A víz egyéb kémiai jellemzői:**

  Ebbe a csoportba olyan tulajdonságok tartoznak, melyeket több ion vagy vegyület együttes hatása vagy egymáshoz való viszonya határoz meg

  - **pH:**

    pH = - lg [H^+], a víz kémhatásának jellemzője. A tiszta víz pH-ja 7,0. A pH = 7 körüli tartományban a víz kémhatása semleges. A víz szobahőmérsékleten is disszociál kis mértékben:

    $$2\,H_2O \;\rightleftharpoons\; H_3O^+ + OH^-$$

  - **A vízkeménység:**

    A víz keménységét a természetes vízben lévő kalcium- és magnézium-ionok okozzák.

    A **változó keménységet** (más nevén karbonátkeménység) a kalcium-hidrogén-karbonát ($Ca(HCO_3)_2$), illetve a magnézium-hidrogén-karbonát ($Mg(HCO_3)_2$) okozza. Ezek mennyisége forralással csökkenthető, mivel ilyenkor vízben oldhatatlan karbonátok formájában kiválnak.

    Az **állandó keménységet** az egyéb oldott kalcium és magnézium sók okozzák. Ezek hő hatására sem válnak ki.

    A két keménység együttesen adja meg a víz **összes keménységét.**

    A vizek osztályozhatók a keménység alapján az igen lágy víztől (0 – 4 nk°) a rendkívül kemény vízig (> 30 nk°).

    A víz keménysége befolyásolja a mosószerek hatékonyságát. A tartályokban, csővezetékekben lerakódó vízkő tönkreteszi a berendezéseket, ezért hűtővíz, kazántápvíz céljára kizárólag lágyított (ionmentes) vizet szabad használni.

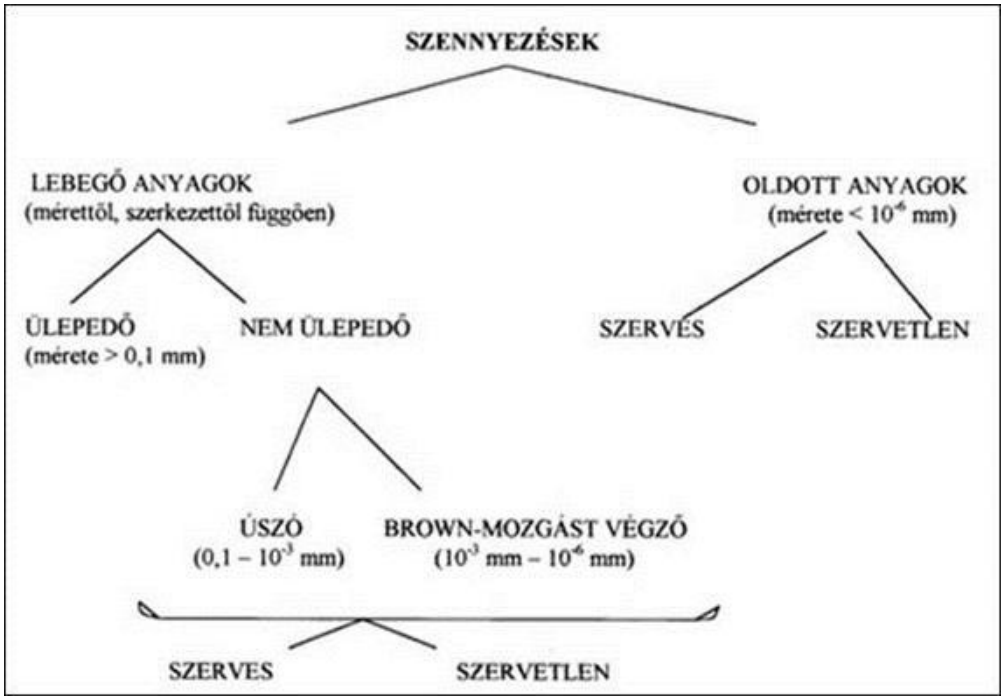
  - A vízben található **szerves anyagok** mennyiségét különböző jelzőszámokkal lehet kifejezni:

    BOI: Biokémiai oxigénigény – A vízben, ill. szennyvízben található szerves anyagok baktériumok általi aerob oxidációjához szükséges oldott oxigén mennyiségét fejezi ki, mg/dm^3-ben. A BOI érték általában meghatározott időtartamra (legtöbbször 5 napra – BOI_5), hőmérsékletre és toxikus anyagoktól mentes állapotra vonatkozik. Értéke felszíni vizekben 2 – 20, szennyvízben 150 – 300 között alakulhat, de egyes ipari szennyvizekben ennél sokkal magasabb is lehet.

    KOI: Kémiai oxigénigény – A vízben található oxidálható (elsősorban szerves) anyagok kémiai oxidációjához szükséges oldott oxigén mennyisége, mg/dm^3-ben. A KOI – szemben a BOI-val – viszonylag rövid idő, néhány óra alatt meghatározható. A KOI értéke mindig nagyobb a BOI-nál, mivel az erős oxidálószerek oxidálják a biológiailag

nehezen, vagy egyáltalán nem lebomló, ún. perzisztens szerves anyagokat, és a vízben jelen lévő oxidálható szervetlen vegyületeket is.

A víz szervesanyag tartalmát jellemezhetjük az **összes szerves szén (Total Organic = TOC)** tartalommal is. A mérés alapja, hogy a szerves anyagok oxidációjakor a széntartalomnak megfelelő mennyiségű széndioxid képződik, így az oxidációkor keletkező széndioxid mennyiség mérésével meghatározható a szén, ill. a szerves anyag mennyisége.



1.4.ábra: Vízszennyezés[5]

Vízszennyezés minden olyan, a víz fizikai, kémiai, biológiai, bakterológiai, illetve radiológiai tulajdonságában – elsősorban emberi tevékenység hatására – bekövetkező változás, melynek következtében emberi használatra, illetve a természetes vízi élet számára való alkalmassága csökken, vagy megszűnik, illetve alkalmassá tétele költséges vagy szélsőséges esetben nem gazdaságos.

A közép-európai országok adatai szerint a vízszennyezésből 50 %-ban az ipar, és mintegy 25-25 %-ban a mezőgazdaság, illetve a lakosság részesül.

[5] Dr. Simándi Péter: Szennyvíztisztítási technológiák; https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0019_Szennyviztisztitasi_technologiak_I/ch01.html

A szennyező forrástól függően a szennyező anyag vízbe jutása, a víz szennyezése, két módon történhet:

- pontszerű és
- nem pontszerű, vagy diffúz

A **pontszerű szennyezés** során a szennyező anyag a szennyező forrásból csővezetéken, vagy nyílt csatornán keresztül kerül a felszíni vagy felszín alatti vizekbe. Ilyen jellegű szennyezés például egy üzemből származó szennyvíz, vagy olajvezeték meghibásodása miatti talajvíz szennyezés.

A **nem pontszerű (diffúz)** szennyezés lényege, hogy a szennyező anyag nagyobb térbeli kiterjedésben kerül a vízbe. Ilyen jellegű szennyezést okoznak például egy zápor hatására bekövetkező felszíni lefolyással egy állóvízbe jutó, a talajból kimosódó növényi tápanyagok, vagy egy szabálytalan hulladék (szemét) lerakóból a csapadék hatására a talajvízbe mosódó toxikus anyagok.

A szennyezés a szennyező anyag vízbe jutásával kezdődik (emisszió), majd a vízben terjedve (transzmisszió) kisebb-nagyobb víztömeg szennyeződhet (imisszió).

A szennyezők lehetnek élőlények, anyagok és energiák.

A szennyező anyagok olyan szervetlen elemek, ionok, illetve szervetlen és szerves vegyületek, amelyek a vízbe jutva az élőlények élettevékenységét kedvezőtlenül befolyásolják, életüket veszélyeztetik, az ember tevékenységét akadályozzák. Sajátos szennyező anyagok az ún. kontaminánsok, amelyek abban a formában, ahogy az ember ezeket a környezetbe juttatja, még nem szennyezők, de átalakulásuk, helyváltoztatásuk révén szennyezőkké válnak. Ilyenek pl. a műtrágyák, amelyeket a növénytermesztés, vagy a kertészeti hulladék terhelés technológiája keretében a kivont tápanyagok pótolása céljából juttatnak a talajba. A talajból a talajvízbe mosódnak, annak nitrátosodását vagy a felszínen lefolyó csapadék hatására bekövetkező erózióval, vagy kimosódással az állóvizekbe jutva, annak eutrofizálódását okozzák.

A víz szennyező anyagait a következő csoportba sorolhatjuk:

- betegséget okozó ágensek (baktériumok, vírusok, protozoák, paraziták)
- oxigénigényes hulladékok (házi szennyvíz, állati trágya és egyéb biológiailag lebomló szerves anyagok, amelyek csökkentik a víz oldott oxigéntartalmát)
- vízoldható szervetlen anyagok (savak, sók, toxikus nehézfémek és vegyületeik)
- szervetlen növényi tápanyagok (nitrát, foszfát)

- szerves vegyületek (vízben oldódó, illetve nem oldódó olaj, kőolaj származékok, peszticidek, detergensek, stb.)
- hordalékanyagok vagy szuszpendált anyagok (nem oldódó talajrészecskék, és egyéb szervetlen vagy szerves anyagok, amelyek a vízben szuszpendált formában maradnak)
- radioaktív anyagok

1.2.2. Technológiák és szennyvizeik jellemzői

A különböző ipari technológiáknak technológiánként igen eltérő mennyiségű és összetételű szennyvizei keletkezhetnek.

A szennyvíz mennyiségét meghatározza:

- az adott ipar jellege;
- a működő üzemek gyáregységek száma;
- az alkalmazott technológia típusa és színvonala;
- a vezetés és dolgozók környezettudata;
- a vezetés és a dolgozók érdekeltsége;
- technológiai fegyelem betartása.

Az ipari szennyvíz mintegy 80 – 90%-a a felhasználás során elszennyeződik. Az ipari használt vizek a következők:

- hűtő, illetve gőzrendszerek kibocsátott vizei
- technológiai használt víz
- üzemi szociális használt vizek
- az üzem területéről elvezetendő csapadékvíz

A használt hűtővíz csak hőszennyezést okoz, szennyezőanyag csak üzemzavar esetén kerülhet a vízbe.

Az ipari szennyvizek fajtái:

- hűtővíz;
- vegyipari szennyvíz;
- fémkohászati szennyvíz;
- gépipari szennyvizek;
- elektronikai ipar szennyvizei;

- könnyűipari (bőr-, textil- és papíripari) szennyvizek.
- élelmiszeripari szennyvizek:
  - húsipari szennyvizek (vágóhidak);
  - cukorgyártás szennyvizei;
  - tejipari szennyvizek;
  - konzervgyári szennyvizek.

Az ipari üzemek közvetlenül felszíni befogadóba (határérték), vagy közcsatornába bocsáthatják szennyvizeiket. A közcsatornába bocsátás előtt előtisztítást a hatóság előírhat, ilyenkor a vállalkozás területén tisztítási technológiát kell megvalósítani.

Az ipari szennyvizek csoportosíthatók a szennyezőanyag minősége szerint:

- savas szennyvizek
- lúgos szennyvizek
- mérgezést vagy korróziót okozó oldott sókat tartalmazó szennyvizek
- olajokat, zsírokat tartalmazó szennyvizek
- mérgező aromás vegyületeket tartalmazó szennyvizek
- könnyen ülepedő lebegőanyagokat tartalmazó szennyvizek
- 40 °C-nál magasabb hőmérsékletű szennyvizek

A különböző iparágak szennyvizeinek főbb jellemzői:

Vegyipar: Az ágazat igen sokféle terméket gyárt, a háztartásvegyipari és az ásványolajipari termékektől a gyógyszereken és különböző szerves és szervetlen vegyszereken át a növényvédő szerekig és műtrágyákig. A szennyvizek tartalmazhatják az alap- és segédanyagok, valamint a közbenső és végtermékek maradványait. Így a szennyvizek – természesen az ágazatnak megfelelően – tartalmazhatnak toxikus szerves – és szervetlen anyagokat, lebegő anyagokat, eutrofizációhoz vezető növényi tápanyagokat, stb.

Nehézipar: Az ágazat szennyvizeire kevésbé jellemző a szervesanyag tartalom, lehetnek bennük különböző toxikus szervetlen és lebegő anyagok az ágazattól (bányászat, kohászat és fémfeldolgozó ipar, gépipar) függően. A bányászat esetében előfordulhatnak radioaktív szennyező anyagok is.

Élelmiszeripar: Szerves szennyezőanyagokat tartalmaznak, magas a lebegőanyag tartalom. Egyes ágazatokban jellemző a magas zsír, olaj és cukortartalom, így a szennyvíz erjedésre hajlamos. A konzervipari szennyvizek tartalmazhatják a különböző konzerváló és

adalékanyagokat. A húsipari szennyvizek vért, állati fehérjéket tartalmaznak. A legtöbb esetben fennáll a fertőző mikroorganizmusokkal való szennyezettség is.

Könnyűipar: Az ágazathoz a textil-, papír- és bőripar tartozik. Mindhárom ágazat vízigényes, a felhasznált víz nagy része szennyvízként jelenik meg a technológiák végén. Mindhárom ágazat szennyvizei tartalmaznak szerves anyagokat, rostos lebegő anyagokat, és a feldolgozáskor használt vegyszerek maradványait, melyek között vannak színezékek, felületaktív anyagok, különböző ásványi sók, savak és lúgok is.

Mezőgazdasági szennyvizek

A növénytermesztési technológiák fejlődésével kapcsolatban a kemikáliák (műtrágyák, peszticidek) széleskörű alkalmazása, az állattartásban az alom nélküli tartási technológia elterjedése (hígtrágya) jelentették potenciális veszélyt a vízkészletekre.

A nagyüzemi állattartásból származó hígtrágya mennyiségét meghatározza:

- az állattartó telep jellege;
- az állatok száma;
- az alkalmazott technológia színvonala;
- az alkalmazottak kulturális szintje.

Szennyezést okozhatnak ezen kívül a feldolgozó üzemek is.

Ezek a szennyező anyagok a vízi környezetre

- elsődleges (közvetlen)
- másodlagos (közvetett) hatással bírnak.

Közvetlen hatást jelent az állattartásban keletkező hígtrágya, melynek elhelyezése komoly gondot jelent. A közvetett hatást kiváltó tényező a kemikáliák felhalmozása, melyek a talajból mind a felszíni, mind a felszín alatti vizekbe ki- illetve bemosódhatnak. A mezőgazdasági szennyvizek összetételére jellemző a nagymértékű szennyezettség, igen magas lebegőanyag-tartalom és a gyors bomlás miatti besavanyodási hajlam. Szállíthatóságát megkönnyítheti a magas víztartalom, így csővezetéken is továbbítható.

A szennyvizek jelentős része mikroorganizmusokkal (baktériumok, gombák, stb.) is szennyezett, ezért állathigiéniai és közegészségügyi szempontból problémát okozhatnak. Ezért

ezek kijuttatása a környezetbe komplex (környezetvédelmi, közegészségügyi, vízgazdálkodási, növénytermesztési) mérlegelést igényel.

1.2.3. Települési szennyvizek tisztítása

1.5.ábra: FCSM Dél-pesti Szennyvíztisztító Telep[6]

A települési szennyvíz a lakótelepülések csatornahálózatain összegyűlő lakossági és kellően előtisztított ipari szennyvíz keveréke.

A szennyvíz minőségének általános jellegű összetétele (irányértékek):

- fajlagos BOI_5-mennyiség 60 g/leé.d.
- BOI_5-koncentrációs (átlagérték) 350–450 g/m^3
- KOI-koncentráció (átlagérték) 700–1200 g/m^3
- lebegőanyag-koncentráció 450–550 g/m^3
- ammónia-nitrogén (NH_4-N) 40–100 g/m^3
- összes P 12–14 g/m^3

A tisztított szennyvíz minősége: A szennyvizeket oly mértékben kell megtisztítani, hogy az

[6] http://www.ahid.hu/del-pesti-szennyviztisztito-telep-biofor-technologiai-egyseg-erteknovelo-felujitasa/

- élővízbe
- talajba
- ipari, mezőgazdasági, vagy egyéb célokra való felhasználásnál a hatóság által előírt határértékeknek meghatározott tartósság mellett legyen képes megfelelni.

A tervezés szempontjából leggyakrabban figyelembe vett határértékek (g/m^3):

- dikromátos oxigénfogyasztás 50–150
- szerves oldószer extrakt (olaj-zsír) 2–10
- ammónia-ammónium-ion 2–30
- összes foszfor 0,5–2,0.

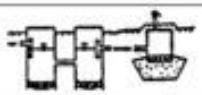
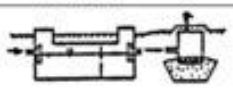
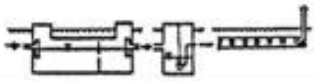
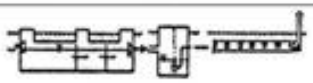
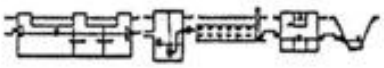
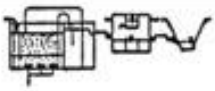
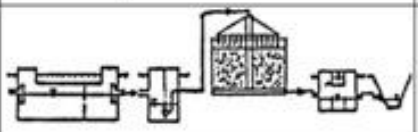
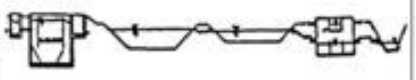
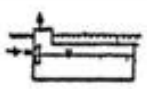
Az alkalmazásra kerülő szennyvíztisztítási eljárás kiválasztása az adott időszakra érvényes és a helyi feltételeket is figyelembe vevő ún. többszempontú döntés-előkészítő értékelés alapján történik. A döntést meghatározó fontosabb szempontok:

- a szennyvíz mennyisége és összetétele, azok ingadozása
- a befogó és annak terhelhetősége
- a tisztítási rendszerrel elérhető hatékonyság
- a szennyvíziszap mennyisége és összetétele
- a tisztított szennyvíz és az iszap elhelyezési lehetősége
- a települési viszonyok, helyi feltételek
- a kivitelező felkészültsége (építési technológiák)
- az üzem egyszerűsége, biztonsága és hatékonysága
- beruházási és üzemeltetési költségek együttes vizsgálata
- a környezeti és egészségügyi feltételek.

A csatornázottságot tekintve meg kell különböztetni csatornarendszerrel ellátott és csatornázatlan településeket, illetve e kettő valamilyen megoszlású variációját. A csatornázatlan településeken egy-egy lakóház vagy házcsoport részére valósíthatnak meg ún. házi kisberendezéseket, melynél a folyadékfázis kezelése a talajba, vagy élővízbe való bevezetés függvénye, a visszamaradó iszapot pedig időszakos „szippantással” gyűjtik, illetve szállítják a kijelölt fogadóhelyre.

Szakszerű közműpótlónak kell tekinteni minden olyan természetes vagy mesterséges megoldást és/vagy eljárást, mely a szennyvízkibocsátó (lakás, intézmény) vonatkozásában a

közcsatornával azonos vagy megközelítően azonos komfortot biztosít, ugyanakkor a szennyvíz elhelyezése a vízgazdálkodási, a környezetvédelmi, közegészségügyi és településrendezési előírásokat hosszútávon kielégíti, műszaki-gazdasági szempontból korszerű. A következő ábrán látható táblázat a települések szakszerű csatornapótló megoldásait mutatja be.

Jel	Alkalmazási határ	Jelkép	Megnevezés	Befo-gadó
A	1–6 fő 0,10–1,0 m³/d		Egyszerű oldóakna + szikkasztó akna (1–2 lakás)	talaj
B	6–16 fő 1,0–2,5 m³/d		Egyszerű oldómedence + szikkasztó akna (2–4 lakás)	talaj
C	16–40 fő 2,5–6,0 m³/d		Egyszerű oldómedence + adagoló + szikkasztómező (4–12 lakás)	talaj
D	25–40 fő 3,5–6,0 m³/d		Bővített oldómedence + szikkasztómező (8–12 lakás)	talaj
E	40–166 fő 6,0–25,0 m³/d		Bővített oldómedence + adagoló + szikkasztómező	talaj
F	40–166 fő 6,0–25,0 m³/d		Bővített oldómedence + adagoló + homokszűrő + fertőtlenítési lehetőség	élővíz
G	60–500 fő 1,0–75,0 m³/d		Eleveniszapos biológiai kisberendezés (szükség szerint N és P eliminációval) + fertőtlenítési lehetőség	élővíz
H	33–250 fő 5–37,5 m³/d		Kisterhelésű csepegtető-testes tisztító (ülepítő, csepegtetőtest) + fertőtlenítési lehetőség	élővíz
I	100–500 fő 15,0–75,0 m³/d		Szabad felszínű épített mocsár (wetland) (ülepítés, elárasztás)	élővíz, talaj/ mg-i haszn.
J	100–500 fő 15,0–75,0 m³/d		Tavas tisztítás (ülepítés, anaerob-, fakultatív-, aerob tavas tározás) + fertőtlenítési lehetőség (élővíz esetén)	élővíz, talaj/ mg-i haszn.
K	50–500 fő 3,0–75,0 m³/d		Gyökérzónás tisztítás (ülepítés, növényágy) + fertőtlenítési lehetőség (élővíz esetén)	élővíz, talaj/ mg-i haszn.
L	1–50fő 0,10–7,5 m³/d		Zárt tároló + szennyvíz elszállítás (központi szennyvíztelepre, kezelő telepre, leürítőhelyre)	

1.6. ábra: Szakszerű közműpótló megoldások[7]

[7] Dr. Barótfi István: Környezettechnika

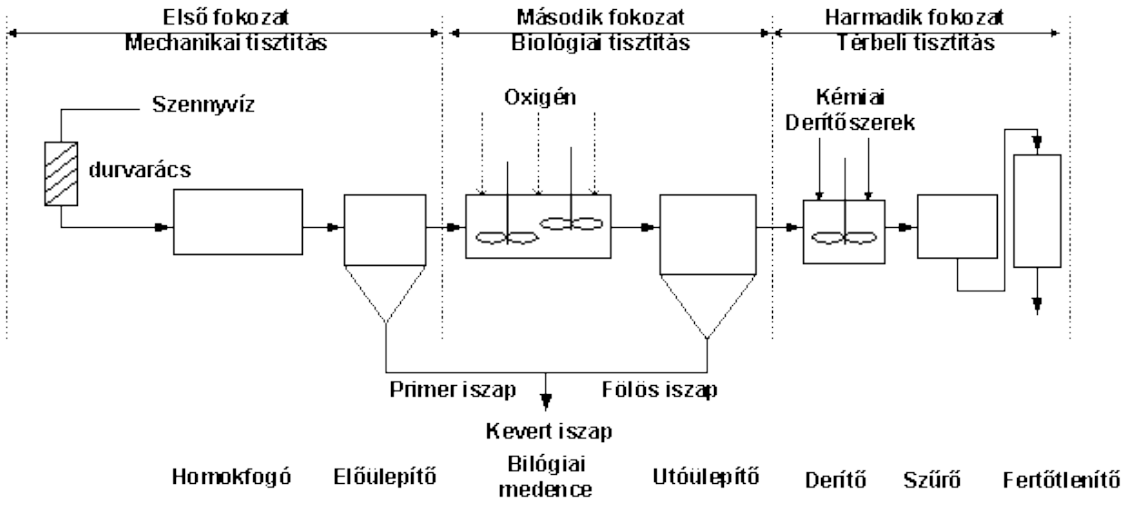
A csatornahálózattal ellátott települések összegyűjtött szennyvizét szennyvíztelepeken tisztítják. A szennyvíztisztítás műveletei és folyamatai:

Elsőfokú (mechanikai) tisztítás					
Cél	Durva szennyeződés eltávolítása		Finom, lebegő szemcsék eltávolítása		
Művelet	Szűrés	Ülepítés	Homokfogás	Derítés, koagulálás	Olaj és zsír lefölözés
Berendezés	Rácsok, sziták	Ülepítők	Homokfogók	Keverők, flokkulátorok	Olaj- és zsírfogók

Másodfokú (biológiai) tiszttítás				
Cél	Szervesanyag eltávolítása, nitrifikáció			
Művelet	Csepegtetőtestes rendszer	Eleveniszapos rendszer	Diszperz rendszer	Anaerob rothasztó
Berendezés	Csepegtetőtest + ülepítő	Levegőztető medence + utóülepítő recirkuláció	Fakultatív stabilizációs tó	Fűtött rothasztó

Harmadfokú (kémiai) tiszttítás				
Cél	Finom lebegő- és kolloid szemcsék eltávolítása	Nitrogén eltávolítása	Oldott anyagok, baktériumok, vírusok eltávolítása	
Művelet	Homokszűrés, mikroszűrés, derítés, kicsapás	Denitrifikáció	Ioncsere	Adszorpció, oxidáció
Berendezés	Homokszűrő, mikroszűrő, keverő+ülepítő	Anaerob csepegő-test	Ioncserélő oszlop	Aktív szén, klórozó, ózonizáló

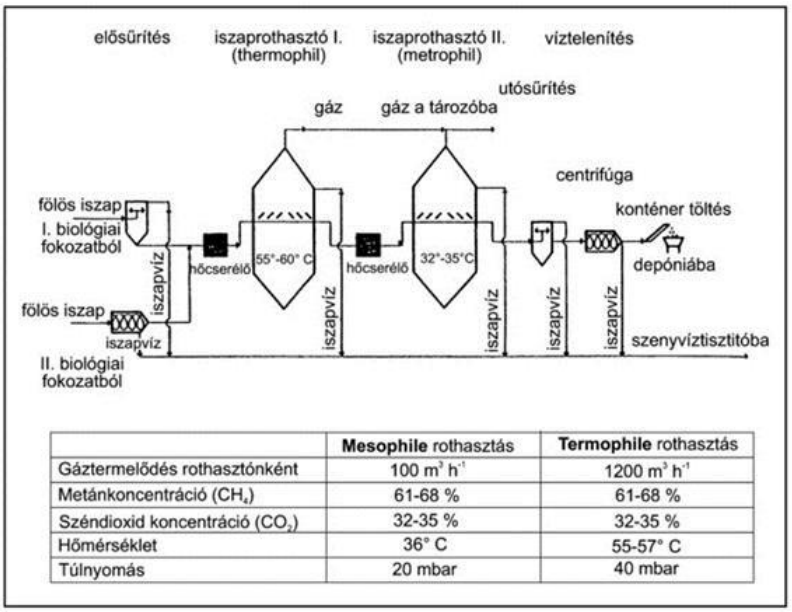
A következő ábrán egy kommunális szennyvíztisztító telep ábrája látható:



1.7. ábra: Szennyvíztisztító telep folyamatábrája[8]

A tisztított szennyvizet – ha megfelel a kibocsátási határértékeknek, ill. a hatósági előírásoknak – a befogadóba (felszíni vízbe) juttatják.

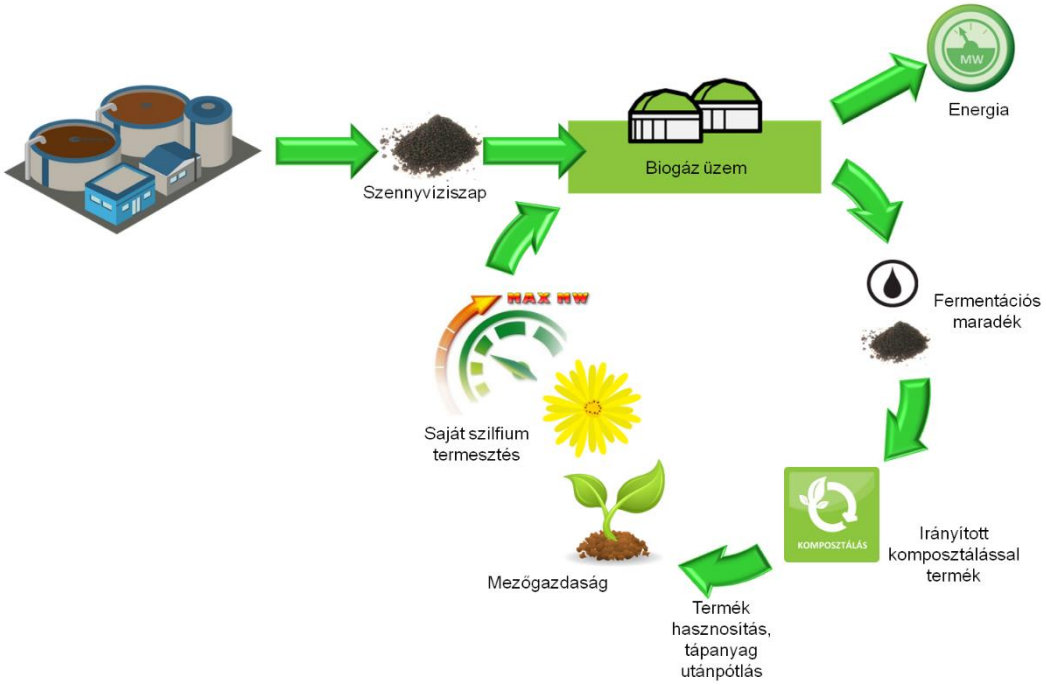
A szennyvíztisztítóban keletkező szennyvíziszapot általában anaerob rothasztókban kezelik, majd – amennyiben tulajdonságai megengedik – hasznosítják, pl. talajjavítóként. A rothasztás során keletkező biogáz szintén hasznosítható.



	Mesophile rothasztás	**Termophile** rothasztás
Gáztermelődés rothasztónként	100 $m^3 h^{-1}$	1200 $m^3 h^{-1}$
Metánkoncentráció (CH_4)	61-68 %	61-68 %
Széndioxid koncentráció (CO_2)	32-35 %	32-35 %
Hőmérséklet	36° C	55-57° C
Túlnyomás	20 mbar	40 mbar

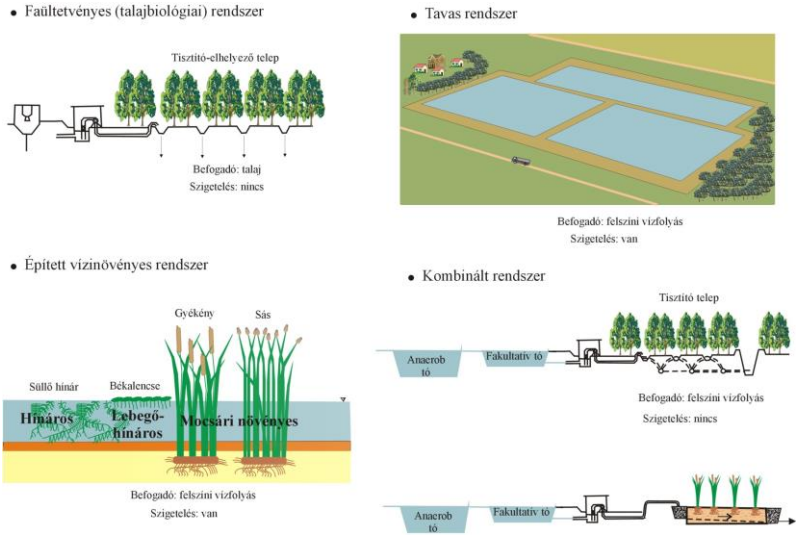
1.8. ábra: Iszaprothasztás[9]

[8] http://www.nyf.hu/others/html/kornyezettud/kornykem1/szennyviz.htm
[9] Dr. Barótfi István: Környezettechnika



1.9. ábra: szennyvíziszap hasznosítás[10]

Az utóbbi időben egyre inkább elterjednek az ún. természetközeli szennyvíztisztítási módszerek, melyek – amint a nevük is mutatja – a természetben lejátszódó folyamatokat használják ki, szükség esetén némi „rásegítéssel”.



1.10.ábra: Természetközeli szennyvíztisztító rendszerek[11]

[10] http://szennyviziszap.hu/35_biogaz_tervezes

[11] Dr. Simándi Péter: Szennyvíztisztítási technológiák II. https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0019_Szennyviztisztitasi_technologiak_II/ch01.html

Az alábbi táblázat a természetközeli és a mesterséges biológiai szennyvíztisztítás előnyeit és hátrányait hasonlítja össze:

A természetközeli szennyvíztisztító rendszerek fő jellemzői		A mesterséges biológiai tisztító rendszer fő jellemzői	
Előnyök	Hátrányok	Előnyök	Hátrányok
A terhelés ingadozását és az időjárás változását rugalmasabban viselik el, ezért a tisztítási teljesítményük stabilabb Kis beruházási, üzemeltetési és fenntartási költség, gondos üzemeltetés esetén magas üzembiztonság Kevés kezelői beavatkozást igényelnek	Egyes rendszerek (pl. tavas, gyökérmezős) hatásfoka évszakoktól függő lehet. Viszonylag nagy helyigény	A tisztítási folyamatok viszonylag jól szabályozhatóak, automatizálhatóak Kis helyigény	A nagyobb terhelés (mennyiségi, koncentráció) ingadozásokkal szemben a rendszer rugalmatlanabb, labilisabb A fajlagos beruházási és üzemeltetési költségek (benne vegyszer és energia is) nagyobbak, mint a természetes eljárásoknál Folyamatos, szakképzett üzemeltetői ellenőrzést igényel

1.2.4. Ipari szennyvizek tisztításának főbb eljárásai

Az ipari szennyvizek tulajdonságait – és így tisztítási módjukat – alapvetően keletkezési helyük határozza meg. Amennyiben a szennyvizet közcsatornába vezetik, úgy azt olyan mértékű előtisztításnak kell alávetni, hogy a kommunális szennyvízzel együtt tisztítható legyen.

Az ipari szennyezőkre jellemző kedvezőtlen hatások:

- Oldható szerves anyagok hatása, mely az oldott oxigén hiányának növekedését okozza. Ez a hatás minden vízfázisba kerülést jellemez, a vizek redox potenciáljának csökkenése, a víz minőségét károsan befolyásolja, szaganyagromlást is okoz.

- Toxikus anyagok, elsősorban nehézfémek megjelenése, mely minden szerves rendszert károsít. A magas ammónia-, szulfid-, fehérje- és zsírtartalom is toxikus bizonyos mikroorganizmus csoportokra.
- Szín és zavarosságot okozó anyagok, melyek mind esztétikai, mind tisztíthatósági szempontból kedvezőtlenek.
- A növényi élet számára szükséges tápanyagok túlsúlya, melyek az élővizek eutrofizációját gyorsítják meg.
- Szerves mikroszennyezők, melyek egy része karcinogén.
- Szerves és szervetlen olajak, melyek esztétikailag kellemetlenek, egyéb hatásaikban károsan befolyásolják az élővilág élettevékenységét.
- Savak és lúgok, melyek toxicitásuknál és vízminőséget befolyásoló voltuknál fogva károsan befolyásolják a befogadókat.
- Légkörbe jutó szag és egyéb anyagok, melyek a környezetszennyezés lényeges okozói.
- Szuszpendált anyagok, melyek a befogadók fizikai, fiziko-kémiai és biológiai tulajdonságait módosítják.
- Hőmérsékleti hatások, melyek a befogadók teljes biokémiai folyamatait lassítják, vagy gyorsítják, ennek következtében módosítják a befogadók teljes biotópját.
- Radioaktív anyagok, melyek hatásuknál fogva mutációkat (genetikai hatásokat) okoznak, megváltoztatva a befogadó élővilágát.
- Bakteriális és vírusanyagok befogadóba juttatása, mely mind az emberekre, mind a vízzel érintkező állatokra nézve veszélyes lehet.

A lebegőanyagokat, zsírokat-olajokat alkalmas mechanikai tisztítási módszerekkel (ülepítés, szűrés, felúsztatás, zsír- és olajfogók alkalmazása) lehet eltávolítani.

A különböző fémeket el lehet távolítani kicsapatással (és jobb esetben a fém, ill. annak valamilyen vegyülete újrahasznosítható), ioncserével vagy membrán technológiákkal. Hasonlóképpen kicsapatással távolíthatók el a különböző foszforformák is.

A savas, ill. lúgos szennyvizeket semlegesíteni kell. Esetenként egyazon üzemben, a technológia különböző lépéseiben savas és lúgos szennyvíz is keletkezhet, így azok keverésével a semlegesítés vegyszer szükséglete csökkenthető. Ennek az lehet a gátja, ha a kétféle szennyvíz összeöntésekor lejátszódó kémiai reakciók valamilyen nemkívánatos termék megjelenéséhez vezetnek (pl. a bőripari lúgos kémhatású meszes és savas cserzőüzemi szennyvíz összekeverésekor mérgező kénhidrogén gáz szabadul fel, ezért ezeket a szennyvizeket tilos összekeverni).

A toxikus vagy biológiailag nem vagy nehezen lebomló szerves vegyületeket ad- és/vagy abszorpciós módszerekkel lehet eltávolítani. Ezek a megoldások általában alkalmasak a kellemetlen íz-, szag- és színező anyagok eltávolítására is.
A fertőző mikroorganizmusok alkalmas fertőtlenítő eljárásokkal távolíthatók el.
A magas hőmérsékletű vizeket szükség esetén a befogadóba vezetés előtt hűteni kell.
Sok iparágban van lehetőség a különböző mértékben tisztított szennyvíznek a technológián belüli újrahasznosítására. Ezzel a vízfelhasználás is csökkenthető.

1.3. Talajszennyező technológiák

1.11. ábra: Különböző talajszennyező források[12]

A **talaj** a földfelszín felső, termőképes rétege. Természetes, élő képződmény, évmilliók alatt alakult ki a földkéreg mállásából és szerves anyag maradványokból. Állandóan változik – fejlődik, ill. lebomlik. Három fázisú diszperz rendszer: szilárd szemcséket, nedvességet és levegőt tartalmaz.

A talajnak nagy szerepe van a Föld anyag- és energiaforgalmában. Fontos a szerves anyagok elbontása és humusz alakban való tárolása. A Földre érkező fénysugárzást hővé alakítja, ennek egy részét a talaj tárolja. Az energia más részét visszasugározza. Ezzel tompítja a napi hőmérséklet ingadozást. Fontos szerepet játszik az elemek körforgásában is.

Talajpusztulás

A természeti környezetet először a mezőgazdasági tevékenység változtatta meg. A népesség és az igények növekedésével, a mezőgazdaság korszerűsítésével a talajművelés nem csak a talajra, hanem a környezet többi elemére is kedvezőtlen hatást gyakorolt, esetenként károsodást is

[12] Körinfo, Imfotéka

okozott. Károsítás keletkezhet egyéb termelőtevékenységek és a természeti erők hatására is. Talajkárosodást okozhatnak a természeti erők, a helytelen mezőgazdasági talajművelés, a helytelen erdőgazdálkodás, a mezőgazdaság kemizálása, a vízrendezések, az öntözéses gazdálkodás és a káros antropogén hatások.

A természeti erők által okozott károsodások:

- Erózió
- Defláció
- Sziklaomlás

Az **erózió** a folyóvíz, a szél és a jég pusztító munkája a Föld felszínén. A természetben a művelésbe nem vont területeken kevésbé káros, ún. geológiai erózió megy végbe. Az erózió megelőzését elősegíti, ha:

- az eróziónak kitett területet állandó növénytakaró borítja,
- a talajművelést a rétegvonalakkal párhuzamosan végzik,
- ha a csapadékvíz lefolyását gyepesített sávokkal, erdősávokkal lassítják.

Az ún. gyorsító erózió akkor következik be, ha a növénytakarót mezőgazdasági erdőgazdasági, bányászati tevékenységgel károsítják, és ennek során erodálódik a talaj.

A **defláció** a szél által előidézett talajpusztulás.

A helytelen mezőgazdasági tevékenység a használat során okozhat talajkárosodást:

- a mezőgazdasági növények és táblák nem megfelelő elhelyezésével,
- a hibás műveléssel,
- a növények és a vetésforgók nem megfelelő kiválasztásával,
- a rossz vízgazdálkodással,
- a túlzott gépesítéssel.

A talajra és talajképződésre hatással vannak a folyószabályozással és vízrendezéssel előidézett változások. Vízrendezésre van szükség a mélyebb területeken megjelenő belvizek és az árvízveszély miatt. A vízrendezés hatása lehet kedvezőtlen is, ha pl. a talajvízszint túlzott csökkenése miatt kiszárad a talaj felső rétege.

A felületi vízborítás és az időszakos vízbőség káros hatásai:

- eliszapolódás, a talajszerkezet romlása,
- a tápanyagok kilúgozódása,

- nagyobb szerves- és műtrágyaigény,
- kedvezőtlen redukciós folyamatok,
- az alacsony talajhőmérséklet miatt a vetés késése,
- a gépi talajművelés akadályozása,
- termesztett növények pusztulása,
- az új, sótűrő fajok megjelenése miatt erősebb gyomosodás.

A megfelelő **öntözési** mód megválasztásával ki-alakítható a talaj maximális termékenységét biztosító nedvességtartalom. Az öntözéssel kedvezőtlen változások is előidéz-hetők:

- a talaj szerkezetromlása,
- a tápanyagok kilúgozása,
- másodlagos rétesedés, láposodás, szikesedés.

1.3.1. A talajt szennyező anyagok és hatásaik

Az ipari-technikai fejlődéssel, az urbanizációval jelentősen megnőtt a levegőbe, a talajba, a felszíni vizekbe került káros, szennyező anyagok mennyisége.
A különböző károsító anyagok hatása az alábbi tényezőktől függ:

- az ion/vegyület kémiai tulajdonságai, oldhatósága, felvehetősége,
- a hatás tartama és a szervezetbe jutott toxikus anyag koncentrációja (dózis),
- az élő szervezet állapota, alkalmazkodó képessége (kora, fejlettsége, stb.),
- a káros hatást befolyásoló más anyagok jelenléte, hiánya.

A talaj szennyeződése alatt a talajprofilban a természetes vagy mesterséges kémiai anyagok koncentrációjának az emberi tevékenység hatására bekövetkező növekedését értjük. Ezek a kémiai anyagok hatással vannak a növényzetre, amely hatás függ:

- a talajban lévő szennyezőanyag minőségétől,
- a szennyezőanyag azon mennyiségétől, amely a gyökér számára hozzáférhető,
- a növénynek attól a képességétől, hogy átengedi a fémeket a talaj-gyökér érintkezési felületen.

A talajszennyezés legfontosabb forrásai:

Pontszerű	Nem pontszerű
Természetes eredetű	
ásványi lelőhelyek	természetes (pl. vulkáni eredetű) nedves és száraz kiülepedés
geológiai formációk	árvizek, elöntések, nagy esőzések
	természetes radioaktív sugárzások
Emberi eredetű (antropogén)	
szennyvizek	légszennyezésből származó nedves és szilárd kiülepedés
szennyvíziszapok	mezőgazdasági vegyszerhasználat
hígtrágya	közlekedés
termelési (ipari) emissziók	atomrobbantások, nukleáris balesetek

A különösen veszélyes és/vagy általánosan elterjedt toxikus anyagok:

1. Mikroszennyezők

a. Szervetlen szennyező anyagok: toxikus nehézfémek (Pb, Cd, Ni, Hg, Cr, stb.)

b. Szerves mikroszennyezők: peszticidek, egyéb szerves szennyezők, pl. policiklikus aromás szénhidrogének (PAH = Polycyclic Aromatic Hidrocarbons), poliklórozott bifenilek (PCB) és egyéb származékaik.

2. Makroszennyezők

a. Szerves (ásványolaj- és ásványolajtermékek),

b. Szervetlen (nitrogén műtrágyák).

A mezőgazdaság kemizálása

A mezőgazdaságban különböző vegyi anyagokat használnak – műtrágyákat és növényvédő szereket.

Műtrágyák:

A termesztett növények tápanyagigényének kielégítése érdekében szükség lehet a talaj tápanyagmennyiségének pótlására. Ez történhet szakszerű műtrágyázással. Káros hatás

keletkezhet a műtrágya túladagolása miatt, mert csökkenhet a talaj mész-, humusz- és mikroelem tartalma. A túladagolt műtrágya:

- növeli a felszíni vizek eutrofizációját,
- növeli a talajvíz nitrátszennyezését
- okozhatja a talaj savanyodását,
- erősödhet a Ca és Mg kilúgozása
- a növényekben felhalmozódott nitrát káros az emberi szervezetre,
- fokozhatja a mikroelemek aránytalanságát.

Növényvédő szerek (peszticidek):

A növényvédő szereket a kultúrnövények növényi és állati károsításának elhárítására alkalmazzák. Alkalmazási körük szerint négy nagy csoportba oszthatók:

- gombairtók (fungicidek)
- gyomirtók (herbicidek)
- rovarirtók (inszekticidek)
- rágcsálóirtók (rodenticidek)

Az ENSZ 1972-ben, Stockholmban megtartott világkonferenciáján a peszticideket a világ 10 legfontosabb szennyező tényezője közé sorolták. A talajra a legnagyobb hatást a gyomirtó szerek gyakorolják.

Csoportosíthatók:

- hatásmechanizmus (totális és szelektív szerek)
- alkalmazási mód (talaj-gyökér, talaj-levél, levél)
- kémiai összetétel alapján.

1.3.1.1. Szervetlen szennyezőanyagok

Toxikus nehézfémek

Jelen lehetnek a talajban:

- a folyadék fázisban: hidratált ionként, oldható szerves és szervetlen komplex formájában, a kolloidok alkotórészeként,
- a szilárd fázisban: oldhatatlan csapadékokban, szerves és szervetlen kolloidok felületén kicserélhető formában, szilikátok kristályrácsaiban.

A különböző formák között dinamikus egyensúly alakul ki. A talajsavanyodás igen veszélyes lehet, mert a talaj eredeti állapotában oldhatatlan nehézfém vegyületek a savanyú kémhatás hatására mobilizálódva súlyos környezeti károkat okozhatnak.

A talajszennyeződés környezeti hatásának megismeréséhez ismerni kell:

- a talaj tulajdonságait,
- a toxikus fém összes mennyiségét,
- a mobilis készletet.
-

Ólom (Pb)

Humán és állategészségügyi szempontból erősen toxikus elem. Fő forrásai: ólomtartalmú üzemanyagok, szénégetés, fémkohók, ólomfeldolgozás, szennyvíziszapok.

Az ólomkoncentráció:

- nem szennyezett területen: 2-20 mg/kg (ppm),
- nagy forgalmú utak mentén: 500-600 mg/kg,
- ólomfeldolgozó közelében: 3000 mg/kg.

Az ólom megkötődése, viselkedése a talajban:

Az ólom a legerősebben lekötött fém, szerves komplexekben, specifikus adszorpciós folyamatok révén kötődik, lemosódása igen kismértékű.

Kadmium (Cd)

Az emberre és állatra már kis koncentrációban is nagyon toxikus hatású (csontzsugorodást, vese- és tüdőkárosodást okoz). Kadmium szennyezés fő forrásai: ércbányászat, fémfeldolgozás, hulladékégetés, szennyvíziszapok, közlekedés.

Kadmium koncentráció:

- nem szennyezett területen: <1 mg/kg
- nagy forgalmú utak mentén: 3 mg/kg
- nagyvárosi parkokban: 0,5-5 mg/kg

A kadmium megkötődése, viselkedése a talajban: semleges és lúgos talajban jelentős a Cd specifikusan adszorbeált aránya, ha a pH < 6,5, akkor a nem specifikus adszorpció lép előtérbe, 5 pH alatt az összes Cd mintegy 30 %-a a növények számára hozzáférhető.

Higany (Hg)

Gőze és oldható vegyületei rendkívül mérgezőek. A higanyszennyezés fő forrásai: fa- és fémfeldolgozó ipar, csatorna iszapok, komposztált lakossági hulladék, Hg tartalmú fungicidek, kőolaj elégetése.

Higanykoncentráció

- nem szennyezett területen: <0,1 mg/kg (ppm)
- ipari és városi területeken: 0,1-0,4 mg/kg (ppm),
- szennyezett területeken: 7-10 mg/kg (ppm)

A higany megkötődése a talajban:

A redoxi viszonyoktól függően a higany különböző oxidációs állapotokban jelenik meg, a Hg^{2+}-t és a higanygőzt az ásványi és szerves kolloidok erősen adszorbeálják. A higanyt rendkívül gyenge mozgékonysága miatt a termesztett növények csak igen kismértékben tudják kivonni a talajból, ezért Hg tartalmuk viszonylag alacsony (< 0,04 mg/kg sza.).

Nikkel (Ni)

Az előző két fémnél kevésbé toxikus, néhány állatfaj számára esszenciális nyomelem nagyon kis koncentrációban. A nikkel karbonillal szennyezett levegő tüdőkárosodást okozhat embereknél. A nikkelszennyeződés fő forrásai: acélipar, galvánipar, elektromos ipar szennyvizei, komposztok.

Nikkelkoncentráció:

- nem szennyezett területen: 5-50 mg/kg
- fémolvasztók közelében: 1000-5000 mg/kg.

A nikkel megkötődése, viselkedése a talajban:

Ha a pH < 6, akkor jelentősen megnő az oldatban a Ni ionok mennyisége.

A Ni adszorbeálódik az agyagásványok felületén is, valamint a Fe és Mn oxidokon, hidroxidokon.

1.3.1.2. Szerves szennyezőanyagok

A szerves szennyezőanyagok előfordulnak a talaj folyékony, szilárd és gázfázisában is. A szerves szennyezők többsége az emberi és állati szervezetre egyaránt toxikus hatású, mely hatás szájon keresztül, belélegezve és bőrön át felszívódva is érvényesülhet.

1.3.1.2.1. Peszticidek

A mezőgazdaságban alkalmazott peszticidek:

- herbicidek vagy gyomirtó szerek,
- inszekticidek vagy rovarölő szerek,
- fungicidek vagy gombaölő szerek.

A növényvédő szerek átlagos perzisztenciája a talajban:

- kicsi (< 3 hónap), pl. 2,4-D, MCPA, stb.
- közepes (3-12 hónap), pl. atrazin, simazin, linuron, stb.
- igen nagy (>3 év), DDT, dieldrin.

A peszticidek mikrobiológiai transzformációjának vagy inaktiválásának négy lehetősége van:

- A peszticid szubsztrátként szolgál a szaporodáshoz és energia utánpótláshoz.
- A mikroorganizmus ugyan transzformálja a peszticidet, de életfolyamataihoz abból energiát nem merít. Ez a kometabolizmus.
- A teljes peszticid molekula vagy annak köztiterméke valamely természetesen előforduló vegyület molekulájával konjugálhat.
- A peszticid beépül és felhalmozódik a szervezetben, ez a passzív vagy aktív akkumuláció.

1.3.1.2.2. Poliklórozott bifenilek (PCB) és származékaik

Kizárólag ipari eredetűek, (nagy viszkozitásuk, termikus és kémiai stabilitásuk miatt hidraulikai folyadékokban, szigetelő és hűtőfolyadékokban használatosak), vízben nem oldódó hidrofób anyagok. A talajba kerülve a humuszanyagok hidrofób adszorpcióval kötik meg őket. A szervezetbe kerülve a zsírszövetekben akkumulálódnak, az idegrendszert, valamint az anyagcseréért felelős szerveket támadják.

1.3.1.2.3. Policiklikus aromás szénhidrogének (PAH)

Három, vagy több kondenzált aromás gyűrűt tartalmazó hidrofób, rezisztens anyagok (antracén, fenantrén, pirén, benzpirén, stb.).

Előfordulásuk: a kőolaj képződése során, tüzelő és üzemanyagok elégetése során, erdők, lápterületek égésekor keletkeznek. A füstgázokban, cigarettafüstben, a gépjárművek kipufogó gázában mindig megtalálható. A kőolaj finomítók körül, a kőolajvezetékek közelében, gázgyárak környékén a PAH szennyezés veszélye nagy.

A PAH vegyületcsoport több tagjának – pl. benzpirén – rákkeltő (karcinogén) hatása bizonyított.

A talajba kerülve a humuszanyagok adszorbeálják, a PAH vegyületek perzisztenciája kicsi, kevesebb, mivel 6 hónap alatt lebomlanak.

1.3.1.2.4. A kőolaj és kőolajszármazékok

A talajokba esetenként nagy mennyiségben bekerülő szerves folyadékok közül legfontosabb a kőolaj és a belőle készített termékek. A kőolajban lévő szénhidrogének szénatomjainak száma C1-től C60-ig terjed, és mintegy 450 vegyület fordul elő a kőolajban. A kőolajszármazékok a kőolaj feldolgozásából származó különféle szénhidrogén frakciók. Feldolgozás során öt termékcsoportot állítanak elő:

- folyékony gázok
- benzinek
- közép-olajok (dízelolaj, fűtőolaj)
- kenőolajok
- nehéz fűtőolajok és bitumen

A talaj szennyezése a kőolaj kitermelése, feldolgozása, az olaj és a termékek szállítása, szakszerűtlen tárolása során fordulhat elő. A szennyeződés mértékét nagyban befolyásolja a talajra jutott olaj vagy származék tulajdonsága, mennyisége, és a környezeti feltételek (a talaj tulajdonságai, talajvíz mélysége, éghajlat, stb.).

A nyersolaj termékek közül a benzin, a közép-párlatok és a kenőolajok okoznak nagyobb mértékű talajszennyezést. Legveszélyesebbek a vízben oldódó mozgékony vegyületek, mert a talajvízbe vagy a vízgyűjtőkbe kerülhetnek. A beszivárgó olaj különböző mozgékonyságú formákban a talaj mindhárom fázisában előfordul, mint önálló folyékony fázis a pórustérben, elkülönülten az egyes pórusokban, a talajnedvességben, mint oldott szennyeződés, a talaj levegőben gőz halmazállapotban, a talajvízben úszó olajlencse formájában, a talajvízben oldott szennyeződésként.

Az olajok mozgékonysága a dinamikai viszkozitásuktól függ, a komponensek relatív mozgékonyságát illetően a viszkózus dízelolaj, a fűtőolaj, valamint a nyersolaj lassabban, a benzin gyorsabban mozog a talajban, mint a víz.

1.3.2. Szennyezett talajok tisztítási lehetőségei

A szennyezett talajok megtisztítása akkor válik szükségessé, ha a szennyeződés mértéke meghaladja az ún. beavatkozási határértéket. Ezután kitettségi, vagy kockázatelemzési vizsgálat következik, melynek során figyelembe veszik:

- a humán veszélyeztetettséget,
- a szennyezés mobilitását,
- az ökológiai hatásokat.

A három paraméter együttes mérlegelése alapján történik döntés a szennyezés csökkentésének, ill. megszüntetésének módszeréről.

A szennyeződésből eredő károk megszüntetésére a beavatkozás célja szerint három csoportot különböztetünk meg:

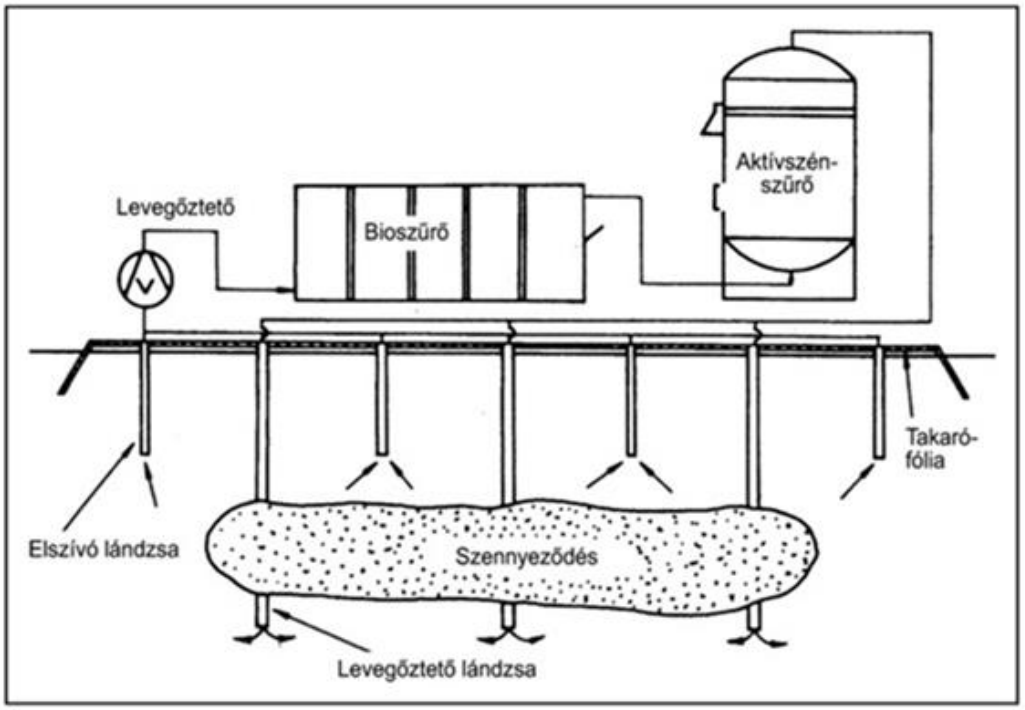
- lokalizáció, vagy a szennyezőanyagok továbbterjedésének megakadályozása (felszíni takarás, és/vagy az oldalmenti szennyezés elszigetelése)
- részleges mentesítés (az olajlencse kitermelése)
- a terület teljes dekontaminációja

A talajtisztítás helyszíne szerint „in situ" vagy a helyszínen történő és „ex situ", vagy a kiemelés után a helyszínen kívüli technológiák.

A talajtisztítási eljárás alapelve szerinti csoportosítás:

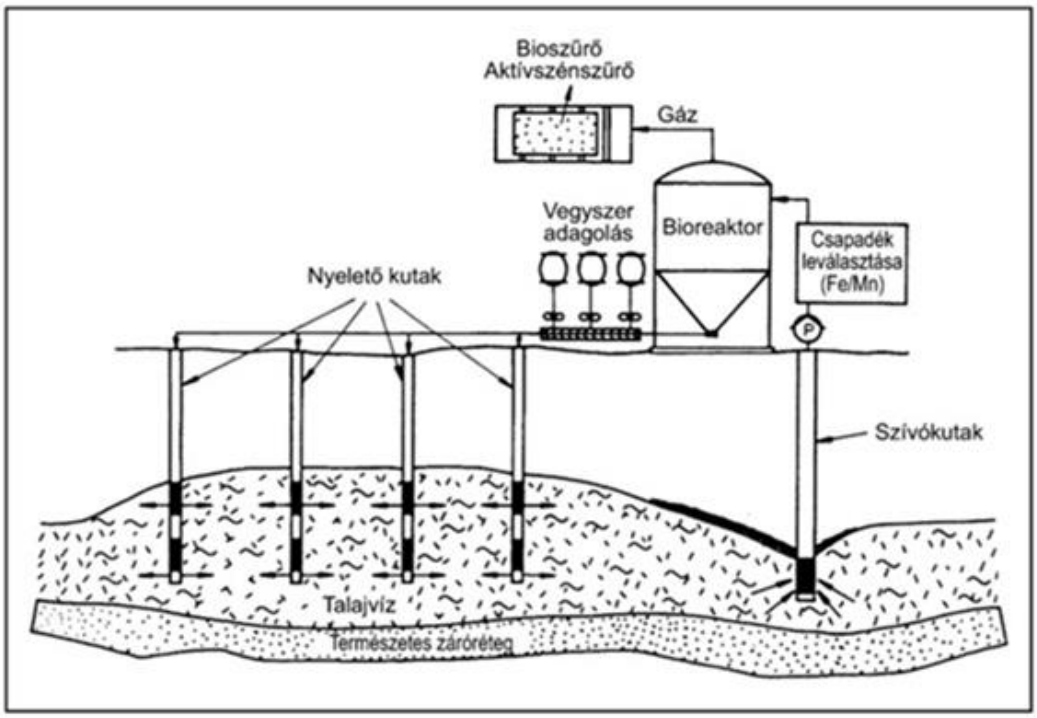
- pneumatikus eljárás, (fizikai, in situ), az illékony szerves anyagokkal szennyezett talajlevegő elszívása és aktív szén szűrőkkel történő megtisztítása.
- talajmosás (ex situ, fizikai), vagy extrakció, amikor a talajszemcsék felületén adszorbeálódott szerves és szervetlen szennyező anyagokat mesterségesen lemossák a talajszemcsék felületéről. A mosószerbe deszorpciót növelő anyagokat, valamint különböző adalékokat keverhetnek, a szennyezett mosóvizet folyamatosan tisztítják.
- termikus kezelés (ex situ, fizikai). Elve az, hogy a káros anyagokat magas hőmérsékleten oxidálják, ill. gázfázisba viszik át.
- alacsony hőmérsékletű termikus lebontás, amikor a talajt 93-315 °C-on hevítik,
- magas hőmérsékletű termikus lebontás, a talajt 315-538 °C-on hevítik,
- égetés, oxigén bejuttatásával történik, 871-1204 °C-on
- pirolízis, oxigénmentes hevítés, amikor a szerves szennyező anyagok kémiai lebontása történik meg.

- biológiai eljárások (in situ), a szerves vegyületek gyorsított lebontását célozzák a talajban vagy a már meglévő baktériumok segítségével, vagy alkalmas mikroorganizmusok bevitelével.
- biológiai eljárás (ex situ) talajkitermeléssel, amikor a talajt prizmákba rakják és baktériumkultúrával beoltva kezelik.
- fitoremediáció, amikor a nehézfémekkel szennyezett területeket olyan növényekkel telepítik be, melyek nagy mennyiségű fémet képesek akkumulálni.

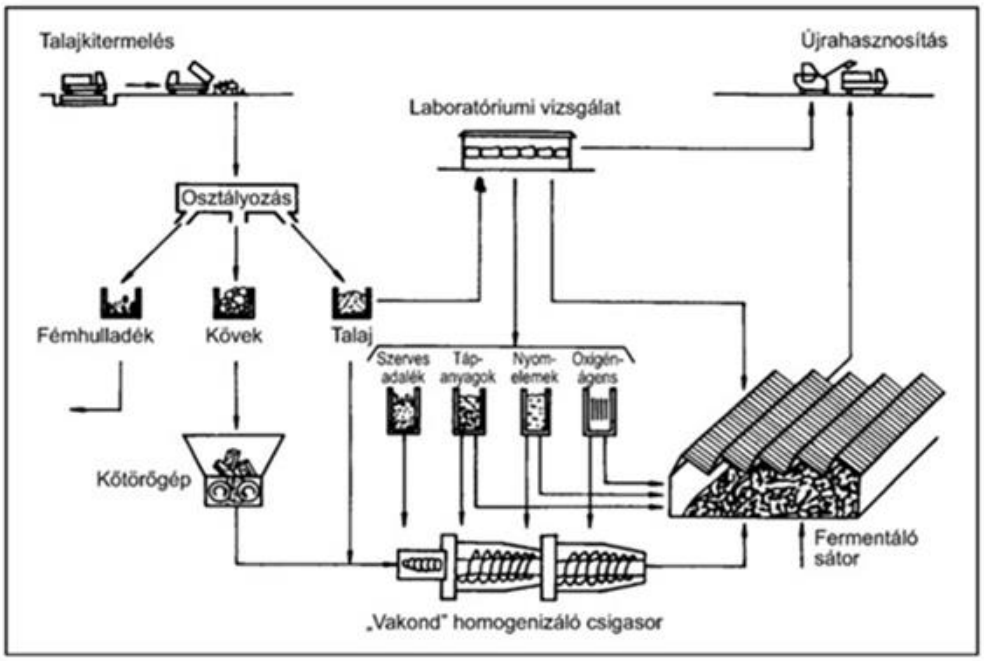


1.12. ábra: In situ talajlevegőztetés[13]

[13] Dr. Barótfi István: Környezettechnika



1.13. ábra: In situ talajvíz tisztítás[14]



1.14. ábra: Ex situ biológiai dekontaminálás[15]

[14] Dr. Barótfi István: Környezettechnika
[15] Dr. Barótfi István: Környezettechnika

1.4. Zajterhelő technológiák

1.4.1. Zajterhelés, zajártalom

A zaj az ember számára zavaró, kellemetlen hanghatás. Az emberi fájdalomküszöb 140 decibelnél van, magasabb értékű zaj már halláskárosodást okozhat, ezen kívül agyi- és idegrendszeri károkat is. Nem csak egyszeri magas szintű behatás okozhat károkat, hanem a zajszennyezett környezetben való hosszú távú tartózkodás. Egyes vélemények szerint Budapest a harmadik legzajosabb város Európában, ahol több millió embert fenyeget a zajártalom. Kutatások erősítik meg a feltételezést miszerint a tartós zajártalom felelős az időskori halláskárosodásért, és 8-10 évvel rövidülő élettartamért.

A zajszennyezés egyre nagyobb méreteket ölt, egyre több a zaj káros hatásai miatt kialakuló betegség és nem csak a munkahelyeken. Mára mindennapossá vált a nagyvárosokban élő hétköznapi emberek nagyothallása és a zajhatások miatt kialakuló fizikai fájdalom. A zaj élettani hatásai:

Egy átlagos, egészséges fül a 20-16000 Hz tartományban érzékeli a hangokat. A hétköznapi társalgás 500-2000 Hz intervallum közé esik. A zaj hatása az átlagos emberi szervezetre:

- 30 dB-től pszichés
- 65 dB-től vegetatív problémák
- 90 dB-től károsodnak a hallószervek
- 120 dB fizikai fájdalmat okoz
- 160 dB-nél átszakad a dobhártya
- 175 dB-t nem éljük túl

A **halláskárosodás** a zaj hangerejétől és időtartamától is függ. A naponta ismétlődő, monoton zajok tartósítják a hallásküszöb-emelkedést, így alakul ki a munkahelyi halláskárosodás. A következő táblázat tartalmazza azokat az időtartam határértékeket, melyek esetében még nem lép fel maradandó hallás-csökkenés:

Zaj (dB)	Időtartam határértéke (perc)
90	150
100	15
110	2

A városi zaj az énekesmadarak territórium foglaló és párcsalogató tevékenységeit nagymértékben degradálja. Néhány faj képtelen túlharsogni a városi zajokat, vannak, akik

egyszerűen leszoknak a fajra jellemző időszakban történő dalolásról, néhányuk más időszakot választ. Az óceánban élő emlősök tájékozódása is romlott a közlekedés és a radarok használata miatt. Az akusztikus szmog megnövekedése miatt a cetek nehezebben tudnak kommunikálni egymással (a kékbálnák akusztikus buborékjának hatótávolsága a tizedére csökkent). Akárcsak a madaraknál, náluk is nehezebbé vált a párkeresés, sőt a táplálékszerzés is.

A hallható tartomány mellett az ún. infra- és ultrahangok is hatással vannak az emberi egészségre.

Az iparban a gázégetős kemencék, a lassú ütemű motorok, a szél- és vízerőművek keltenek infrahangokat. A lakásokban, irodákban a vízcsövek, klíma-berendezések felelősek érte. Az infrahang egészségre gyakorolt hatása a hang frekvenciájától intenzitásától és idejétől függ. Minél alacsonyabb a frekvencia, annál nagyobb intenzitást tudunk elviselni. A tartós hatás fáradtságérzetet, szédülést, a hasi szervek, a tüdő és a középfül rezgését okozza, ezért hányinger, szív- és légzési zavarok keletkeznek. Az infrahangok figyelem-csökkentő hatásúak, ezért szerepet játszanak a balesetek bekövetkezésében is.

Az ultrahangok a 16.000 Hz-nél nagyobb frekvenciájú mechanikai rezgések, ezeket sem érzékeljük hangként. Az ultrahangok hatása függ az intenzitástól, a behatás idejétől, frekvenciájától és a szövetek fajtájától. A biológiai hatás jellege lehet mechanikus, termikus, biokémiai és elektrokémiai. Az ultrahang fellazítja a sejtközötti állományt, roncsolja a sejteket. Különösen érzékeny rájuk a középfül és a szem. A bőr az ultrahangot nagyrészt visszaveri, a szőrzettel borított test (állatok) azonban hőenergiává alakítja, így pl. egy rágcsálót akár el is pusztíthat. Az ultrahang biológiai hatása nem teljesen tisztázott, ezért alkalmazása csak fokozott óvintézkedések mellett lehetséges.

1.4.2. Zaj és rezgés elleni védekezés

A zaj és rezgés elleni védekezésnek két lehetséges módja ismeretes, az aktív és a passzív védekezés.

1.4.2.1.Aktív védekezés

Az aktív védekezés lényege a zaj- és a rezgések kibocsátásának csökkentése. Közlekedési zajok csökkenthetők a közlekedési struktúra átszervezésével, a tömegközlekedés – pl. a metró népszerűsítésével.

Ipari zajok csökkenthetők olyan gépek tervezésével, melyeknek kisebb a zaj- és rezgéskibocsátásuk.

Aktív védekezés a közúti közlekedésben:

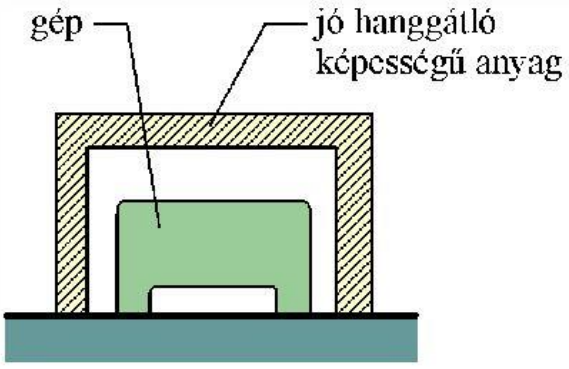
A közlekedési zajok a forgalom csökkentésével mérsékelhetők. Ez megoldható:

- elkerülő utak építésével,
- sebességkorlátozással,
- nehéz járművek forgalmának korlátozásával,
- a személyszállítás tömegközlekedési eszközökre való átirányításával,
- sétálóövezetek, parkok kialakításával,
- a megfelelő vezetői stílus oktatásával,
- adminisztratív eljárásokkal (pl.: parkolás megnehezítése),
- kerékpározás, gyalogos közlekedés propagálásával.

1.4.2.2. Passzív védekezés

A passzív védekezés lényege a meglevő zaj emberre gyakorolt hatásainak csökkentése. A zaj szintje nem csökken, csak az emberekhez kevésbé jut el. Ilyen védekezés pl. a zajvédő falak, üvegek építése, vagy a nagyobb zajt keltő gépek leárnyékolása.

A géptokozás és zajvédő fülkék célja, hogy a védendő személy és a zajforrás között levő hang gátló szerkezet korlátozza az embert érő zajterhelést és a zajok szétsugárzását.



Zajos gép körül kialakított
hanggátló burkolat

1.15. ábra: Gépzaj csökkentése[16]

[16] Sulinet tudásbázis

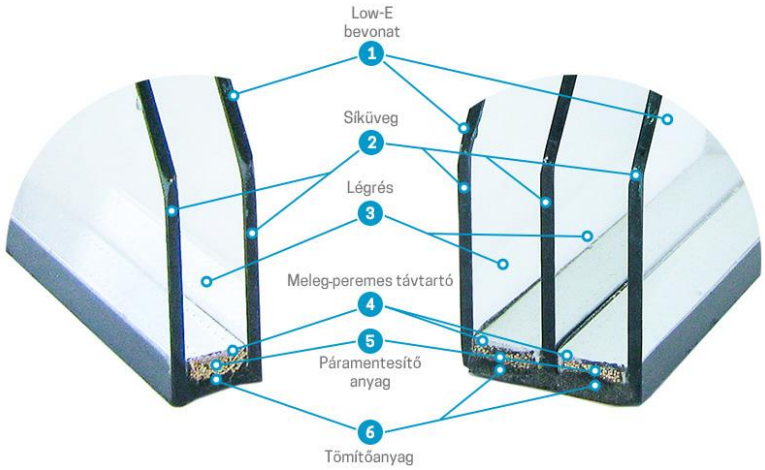
A zaj elleni védekezés szükség esetén kiegészíthető egyéni védőeszközökkel – fülvédő vattával, füldugóval, fülvédő tokkal. 145 dB feletti zajok esetében a belső szervekre kifejtett hatás ellen zajvédő ruházattal kell védekezni.

A közlekedésben a passzív védelmet elsősorban zajvédő falakkal, hangelnyelő töltésekkel, ha erre lehetőség van, erdősávokkal oldják meg.

1.16. ábra: Zajvédő falak[17]

Sok esetben nem lehet a közlekedési zajokat a lakó- és egyéb épületektől elzárni (települések belsejében pl.), így ebben az esetben a nyílászárókat kell megfelelően kivitelezni, pl. zajszigetelő ablakokat beépíteni.

[17] https://www.epitesimegoldasok.hu/szigeteles-zajszennyezes-ellen-zajvedo-fal-uveggyapottal.html; www.iho.hu; www.hangolodj.blog.hu



1.17. ábra: 2 és 3 rétegű hő- és zajszigetelő üveg[18]

1.5. Hazai jelentős kibocsátások áttekintése víz-, levegő-, talajszennyezés, szag- és zajkibocsátás szempontjából

1.5.1. Vegyipar

Környezeti szempontból a vegyipar kétszeresen is veszélyes ágazat: A felhasznált nyersanyagai között számos veszélyes anyagot találunk, és a gyártás során a félkész-, ill. késztermékek egy része is veszélyes.

Termékei három fő csoportba sorolhatók:

- vegyi alapanyagok
- közbenső termékek (intermedierek)
- vegyi késztermékek

A vegyipar számos alágazatra osztható:

- Szervetlen anyagokat (savakat, lúgokat, sókat, ipari gázokat) előállító ipar
- Szerves alapanyagokat (műanyagok, gyanták szintetikus gumik és szálasanyagok alapanyagait, oldószereket és detergens alapanyagokat, színezék és pigment alapanyagokat) gyártó ipar
- Műtrágya és növényvédőszer gyártó ipar
- Műanyagokat előállító ipar
- Gyógyszergyártás

[18] http://www.fotonablak.hu/ablakok/uvegezes/36

- Festékek, kencék, lakkok gyártása
- Szappanok, detergensek, illatszerek, kozmetikumok gyártása
- Egyéb vegyi anyagok (pl. csiszolóporok, robbanószerek, ragasztók, foto-vegyszerek) gyártása

Az ipari alapanyaggyártáshoz tartozik a **kőolajfeldolgozás**. Ennek során az előkészítő műveleteket (gáztalanítás, ülepítés, emulzióbontás) követően a kőolajat forráspont alapján különböző frakciókra választják szét, ill. az egyes frakciókból kinyerhető szerves vegyületeket alakítják át további termékekké.

A kőolajfinomítók légszennyező gázokat, szennyvizet, szilárd és folyékony hulladékokat, valamint zajt bocsátanak ki.

A kőolajból, mint alapanyagból számos terméket állítanak elő, így aromás szénhidrogéneket (benzol, toluol, xilol). Ezek illékonyak, tűz- és robbanásveszélyesek, valamint mérgetőek, így környezetbe jutásukat mindenképpen meg kell akadályozni.

Környezeti szempontból problematikusak a szintén kőolajszármazékokból előállítható halogénezett szénhidrogének. Ezek önmagukban is veszélyesek, de pl. égetéskor további veszélyes termékek keletkeznek belőlük, pl. poliklórozott bifenilek, ill. dioxinok.

A **szervetlen anyagok gyártása** terén kiemelhetjük a kénsav, a salétromsav és a klórgáz előállítását.

A **kénsavgyártás** során keletkező kén-dioxid mérgezőgáz, a levegőbe jutva kén-trioxiddá oxidálódik, melyből a levegő nedvességtartalmával reagálva kénsav, míg a kén-dioxidból kénessav keletkezik, így a kén-dioxid kibocsátás a savas esők egyik fő okozója. (A kibocsátást korlátozó nemzetközi környezetvédelmi egyezményeknek köszönhetően jelentősen csökkent a kibocsátott mennyiség.) A kénsav erős sav, oxidáló hatású és igen higroszkópos (a vizet a szerves vegyületekből is képes elvonni). Önmagában nem gyúlékony, de számos reakciója igen heves, nagy hőfelszabadulással jár, ami tüzet vagy robbanást is okozhat.

A **salétromsav gyártás** során is keletkeznek légszennyező gázok (nitrogén-oxidok), melyek részesei a fotokémiai (Los Angeles típusú) szmog, valamint a savas eső kialakulásának is. A termék erősen oxidáló hatású, erős sav, tömény oldata szerves anyagokkal érintkezve spontán gyulladáshoz vezethet.

A **klórgáz** gyártásának higanykatódos megoldása a környezet higany szennyezésének egyik fő okozója. A klór igen reakcióképes gáz, mérgező hatású, fémekkel közvetlenül reakcióba lép. Vannak a klórgázra különösen érzékeny növények, melyeket már alacsonykoncentrációban is károsíthat.

A **műtrágyák** azok az ásványi eredetű vagy szintetikus termékek, melyeket a mezőgazdaságban a talajok javítására, a terméshozamok fokozása érdekében alkalmaznak. Szerepük, hogy a talajban biztosítsák a megfelelő mennyiségű növényi tápanyagokat, nitrogént, foszfort, káliumot, stb. A műtrágya alkalmazása során egyszeri v. ismételt tápanyag bevitel történik rövid idő alatt. A lehetséges környezetkárosítás egy része a műtrágya összetételével, ill. a nemkívánatos komponenseivel kapcsolatos. Az esővízzel kimosódó műtrágya veszendőbe megy, ill. az élővizek tápanyag tartalmát növeli, eutrofizációt okoz. A gyártáskor alkalmazott kemencék hőt és füstöt bocsátanak ki, a kémiai folyamatokban pedig kéntartalmú gázok szabadulnak fel. A tömény savak a súlyos égéseket okozhatnak. A műtrágyagyártás során különböző tisztítandó szennyvizek is keletkeznek, döntő részben a gyártás során keletkező gázok tisztítása során kapott mosóvizekből. Az ammóniaszintézis folyamán a gázmosásból keletkező szennyvíz hamut, kén-hidrogént, szulfátokat, bikarbonátokat fenolt, kálium- és magnézium-sókat tartalmaz. A fő gondot a kén-hidrogén okozza, a többi szennyezőanyag mennyisége jelentéktelen. A szuperfoszfát gyártásakor a keletkezett gázokat kicsapják, elnyeletik, szűrik, szárítják, majd a keletkezett terméket (Na_2SiF_6) zománc és üvegiparban hasznosítják.

A **műanyagok** mesterségesen előállított, óriás molekulájú, jól megmunkálható szerves anyagok, polimerek. Csoportosíthatók származás alapján (természetes, mesterséges alapú) előállításuk szerint (polimerizációs, polikondenzációs, poliaddiciós műanyagok), hővel szembeni viselkedésük alapján (hőre lágyuló, hőre keményedő), szerkezetük alapján (térhálós, fonalszerű, elágazásos). Gyártásuk során különböző adalékanyagokat is felhasználnak (lágyítók, stabilizátorok, antioxidánsok, töltőanyagok, színező anyagok). Aműanyagipar veszélyforrásai hasonlóak a kőolajfedolgozáséhoz. Jelentős a tűz-és robbanásveszély, az illékony anyagok levegőbe kerülése miatt, ezért a zárt rendszerű gyártásra kell törekedni. Veszélyt jelenthetnek a katalizátorok, adalékanyagok, melyek a vízzel, levegővel reakcióba léphetnek. A műanyagok porainak levegőbe kerülése porrobbanáshoz vezethet. A kész műanyagoknak is jelentős a környezetterhelő hatása: vízzel érintkezve egészségkárosító anyagok oldódhatnak ki, hulladékként pedig hosszú idő múlva bomlanak le. Égetésük során rákkeltő anyagok juthatnak a levegőbe. A gyártás során jelentős lehet a zajterhelés is.

A **szintetikus mosószerek** felületaktív anyagokat és adalékanyagokat tartalmaznak. Ezek a töltőanyagok szennyvivő védőkolloidok, fehérítő anyagok, enzimek, színező anyagok, illatanyagok. A ma gyártott tenzidek biológiailag lebomlanak, így hatásuk csekély. A

vízlágyítás érdekében használt foszfátok az élővizekben eutrofizációt okoznak. Légszennyező anyagai: nátrium-foszfát, szóda, Na-borát, ami keverés diszpergálás, granulálás közben a levegőbe kerülhet. A mosószergyártás környezetterhelése kapcsán a porszennyezést kell kiemelni.

A **színezékek** oldható anyagok, melyek azáltal tesznek színessé más anyagokat, hogy hozzákötődnek azokhoz. A **pigmentek** oldhatatlan anyagok, melyeket oldószerben fimon szemcsékre szétoszlatnak szét. A **festékek** a pigmentek mellett valamilyen kötőanyagot is tartalmaznak, ennek segítségével rögzítik a pigmenteket a felületen. A színezék és festék gyártás során veszélyes alapanyagokat használnak fel, a szervetlen pigmentek esetében jellemző légszennyezőanyagok a nehézfém tartalmú porok. További szennyező anyagok lehetnek az aromás vegyületek és származékaik, oldószer maradványok a szennyvízben és gőzeik légszennyező komponensként, toxikus fémek, savak-lúgok.
A **gomba- és rovarölő szerek, gyomirtók, rágcsálók elleni szerek** segítik az embert gyomnövények irtása, szúnyogirtás, talajfertőtlenítés, különböző anyagok védelme területén másrészt felhasználásuk során szennyezik a levegőt, a talajt, az élővizeket. A gyártás során nagy mennyiségű szennyvíz keletkezik, mely többek közt nehézfémeket tartalmazhat. Jelentős lehet a talajszennyezés is.

Gyógyszeralapanyagok, gyógyszerkészítmények gyártása:
Gyógyszernek nevezzük azokat az anyagokat, melyekkel az emberi és állati szervezet működésében bekövetkezett bizonyos rendellenességet megszünteti, csökkenti, ill. a betegségek kialakulását megakadályozhatja. Tehát szerepük a gyógyítás, és megelőzés. A gyógyszereket csoportosíthatjuk hatásuk, eredetük (ásványi, növényi, állati), és megjelenési formájuk alapján. A gyártás két fő lépésből áll, a gyógyszerhatóanyag előállításából és a formázásból. A gyártás ma már lehetőleg zárt rendszerben folyik. Korábban egyes termékek (pl. B vitamin) gyártása jelentős szagterheléssel járt. A por alakú anyagok szállításakor, továbbításakor és tartályba töltésekor a porok a levegőbe juthatnak. A tárolás elosztás, felhasználás szaktudást, folyamatos figyelmet, dokumentálást igényel.

1.5.2. Gépgyártás

A gépgyártás területén a legkülönbözőbb berendezéseket állítják elő, de minden esetben megjelennek alapvető technológiai lépések, mint a forgácsolási technológiák, a forgács nélküli

alakítási technológiák, a szerelőipari technológiák, valamint a különböző felületkezelési technológiák, mint a festés, galvanizálás.

Az ágazat egyik jellemzője a zajterhelés. Emellett a levegőbe kerülhetnek fémporok, a felületkezeléskor oldószerek, ill. festékporok, jellemző veszélyes hulladék a hűtő-kenő anyagok maradéka és az olajos rongy, és különösen fontosak a galvanizáláskor keletkező szennyvizek és galvániszapok.

1.5.3. Élelmiszeripar

Az élelmiszeripari termelés lényege a mezőgazdaság termékeinek átalakítása emberi fogyasztásra alkalmas élelmiszerekké. A gyártás során természetesen keletkeznek melléktermékek és hulladékok. A melléktermékek és hulladékok egy része hasznosítható akár emberi fogyasztásra, akár állati takarmányként, komposztálható, vagy biogáz előállítására használható. A termelési és csomagolási hulladékok nagy térfogatuk, és romlandóságuk miatt jelentenek kellemetlen terhelést. Az iparágban jellemzően nagy szervesanyag tartalmú szennyvizek keletkeznek. Egyes alágazatokban mérgező szerves vegyületek kerülhetnek a levegőbe (oldószerek, PAH-ok). Jellemző lehet a porterhelés pl. a malomiparban. Gyakori a szagterhelés és a gépek működéséből származó zaj is.

1.5.4. Egyéb iparok

1.5.4.1. Könnyűipar

A könnyűipar a rendszerváltás „nagy vesztese”. Egyrészt elvesztette a korábban szinte korlátlan felvevőképességű szovjet piacot, másrészt megjelent versenytársként az olcsó távol-keleti áru. Ezért ma jelentősége – és ezzel környezeti hatása a korábbinak csak töredéke.
A könnyűipar ágazatai: textilipar, bőr és szőrmeipar, faipar, papíripar, nyomdaipar. Közös jellemzőjük, hogy végső soron fogyasztási cikkeket állít elő. Ebből adódik, hogy ki van téve a mindenkori fogyasztói szokásoknak, a divat gyorsan változó piaci gazdasági szabályzóinak.

A **textilipar** alapanyaga valamilyen növényi vagy állati eredetű, illetve szintetikus rostos/szálas anyag, melyből megfelelő technológiával fonalat, abból kelmét, végül a kelméből valamilyen készterméket (ruházat, háztartási textiltermék, bútorkárpit, stb.) állítanak elő. A feldolgozási technológiák nagyon eltérőek és ugyanilyen eltérő a környezetterhelésük is.

A növényi eredetű rostanyagok közül a legfontosabbak a gyapot, a len és a kender. A gyapotültetvények földrajzi távolsága miatt jelentős szállítási kapacitást kötnek le, ami önmagában is környezetterheléssel jár. Az állati eredetű alapanyagok közül a legfontosabb a gyapjú. A feldolgozás során jellemző a porterhelés, a fonó/szövő/kötő-hurkoló berendezések közismerten igen zajosak.
A textilkikészítés alapvetően kémiai műveletekből áll. A fehérítésre többek közt klórtartalmú vegyszereket használnak, a színezéshez, nyomáshoz a festékipar által előállított szerves és szervetlen anyagokat alkalmazzák, a nyomás során emellett jellemzően tartalmaz a nyomópép különböző természetes és szintetikus sűrítőket. A végső kikészítés során pedig különböző gyantakezeléseket alkalmaznak. Egyes műveletekben savakat és lúgokat, valamint felületaktív anyagokat is használnak. A keletkezett szennyvíz mindezen anyagokkal terhelt, általában nagy szervesanyag tartalmú. Ezen szervesanyagok egy része (pl. a szintetikus színezékek) biológiailag nem, vagy csak igen lassan móbomlanak le.

A **bőr és szőrmeipar** az állatok bőrét használja lábbelik, ruhaneműk, egyáb használati tárgyak előállítására. A bőröket a feldolgozás megkezdéséig konzerválni kell. Ennek máig legelterjedtebb módja a sózás, ami viszont nagy sótartalmú szennyvizet eredményez. A feldolgozás első részében mechanikai és kémiai módszerekkel eltávolítják a bőrről a felesleges részeket. Ekkor nagy szervesanyag tartalmú, lúgos, szulfid tartalmú szennyvíz és romlandó (bár sok esetben hasznosítható) hulladék keletkezik. Ezt követően a bőrt „stabilizálják”, ez a cserzés, melyet hagyományosan növényi cserzőanyagokkal végeztek, manapság azonban döntően krómsókkal. A cserzés szennyvizei savas kémhatásúak és krómsó maradványokat tartalmaznak. A bőrgyártás végső lépései a száraz és nedves kikészítés műveletei. Ennek során jellemzőek a nedves kikészítés nagy szervesanyag tartalmú szennyvizei, a porszennyezés (csiszolásból), valamint az oldószeres kikészítőszerek alkalmazásakor a levegőbe kerülő szerves oldószerek. Az egyes technológiai lépések berendezései zajterhelést okoznak. A készbőrt továbbfeldolgozó ágazatokban jellemző a szabászati hulladékok megjelenése, emellett a különböző felület előkészítéshez és ragasztáshoz használt anyagok oldószertartalma jelenhet meg légszennyezésként.

A **faipar** a „vadon nőtt”, ill. célirányosan telepített erdők fáit hasznosítja. A fa feldolgozása porral, zajjal járó tevékenység. A bútorgyártás során különböző oldószereket, ragasztókat, kötőanyagokat alkalmaznak, melyek a levegőbe kerülhetnek. A hulladékok többnyire hasznosíthatók, végső soron tüzelőanyagként.

A **papírgyártás** során egyrészt cellulózt, másrészt használt papírt dolgoznak fel. Mindkét esetben viszonylag nagy a vízfelhasználás, és különböző vegyszerekkel (lúgok, szulfit tartalmú vegyszerek, fehérítő szerek, kötőanyagok) kezelik. A műveletek során igen erősen szennyezett nagy lebegőanyag tartalmú, lúgos kémhatású szennyvizek keletkeznek. A berendezések komoly zajterheléssel működnek.

A **nyomdaipar** korábban ismert környezeti ártalmai (ólom, festékek) mára a korszerű megoldások révén minimálisra csökkentek, és a zajterhelés is kisebb a korábbinál.

1.5.4.2. Építő- és építőanyagipar

Az **építőipar** feladata az épített környezet kialakítása és karbantartása. Felosztható magasépítésre és mélyépítésre. Környezeti hatásai közül legfontosabbak – leszámítva az ún. zöldmezős beruházásoknak a természeti környezet állapotába való beavatkozását – a zaj és a por. Természetesen keletkezik hulladék is, melynek jelentős része ún. inert hulladék, mely gond nélkül lerakható, de felhasználható pl. területek feltöltésére, útalapnak, stb. Jelentős gondot okoznak a korábban felhasznált azbeszt tartalmú építőanyagok, melyekből a kiszabaduló azbesztrostok rákkeltőek. A bontáskor keletkező azbeszt tartalmú hulladék speciális kezelést igényel.

Az **építőanyagipar** az építőipart látja el felhasználható termékekkel. Ide tartozik a cementgyártás, a mész előállítás, a finom- és durvakerámiaipar, az üvegipar és a szigetelőanyagok gyártása. Mindegyik gyártás esetében jellemző a porszennyezés, a különböző porok lehetnek mérgezőek is. A por kijutását általában zárt technológiák alkalmazásával akadályozzák meg. Az egyes gyártási folyamatok jelentős zajjal is járnak.

1.5.4.3.Kohászat

A kohászati ipar különböző fémeket állít elő érceikből, ill. az előállított nyers fém további finomítását végzi. Az alkalmazott technológiától függően jellemző a különböző gázok (kén-dioxid, kén-hidrogén, szén-monoxid), fémporok kibocsátása, emellett a hő és a zaj. Az alumíniumgyártás veszélyes melléktermé ke a nagy vastartalmú, erősen lúgos vörösiszap.

1.5.5. Mezőgazdaság

A mezőgazdaság elsődleges célja az emberiség ellátása élelmiszerekkel. A hagyományos mezőgazdasági termelésben a növénytermesztés és az állattenyésztés szoros kapcsolatban volt,

a megtermelt növények mind az embereket, mind az állatokat ellátták élelmiszerrel, az állati melléktermékeket (trágyát) felhasználták a talaj javítására. Az iparszerű mezőgazdaságban az egyes területek egymástól elkülönültek, az anyagforgalom nyitottá vált, a talaj tápanyag utánpótlását már nem az állati trágyával, hanem műtrágyákkal oldják meg, a kártevőket vegyszerekkel irtják, a különböző munkafolyamatokat nagy teljesítményű gépekkel végzik. Az állattenyésztésben mesterségesen előállított tápokat, különböző gyógyszerkészítményeket használnak.

A **növénytermesztés** talajkárosodást okozhat a nem megfelelő műtrágyázással, a különböző növényvédő szerekkel, a nem megfelelő vízgazdálkodással/öntözéssel, valamint a nehéz gépek alkalmazásából eredő üzemanyag szennyezéssel és talajtömörítéssel (eketalp jelenség). A permetezéskor a különböző vegyszerek a levegőbe kerülnek, a szél nagyobb távolságra is eljuttatja őket. A talajba és levegőbe került anyagok különböző módon eljutnak a felszíni vizekbe, ahol egyrészt eutrofizációt okoznak (műtrágyák), másrészt a vízi élőlényekre lehetnek káros hatással (növényvédő szerek). A különböző mezőgazdasági gépek zajterhelése is jelentős.

A **nagyüzemi állattenyésztés** során jellemző a légszennyezés, különösen a kellemetlen szagú gázok (ammónia, merkaptánok). A hígtrágya egyrészt kellemetlen szagú, másrészt tartalmazhat különböző kórokozókat. Szennyezheti a talajt és a vizeket. Problémát okozhatnak az esetenként emberre is veszélyes állati megbetegedések (zoonózis). Veszélyes hulladékként jelennek meg az állati tetemek és hulladékok, melyek fertőzőek és bűzösek lehetnek.

1.6. Hulladékkezelés emissziója

1.6.1. Hulladékok keletkezése, kezelése, környezeti hatásai

A hulladékokról szóló 2012. évi CLXXXV. törvény szerint hulladék bármely anyag vagy tárgy, amelytől birtokosa megválik, megválni szándékozik vagy megválni köteles. Hulladék keletkezik az élet bármely területén, a háztartásokban, a különböző termelési folyamatok során, az egészségügyben, a kereskedelemben és vendéglátóiparban egyaránt.

A hulladékok különböző szempontok szerint csoportosíthatók. Halmazállapot szerint lehetnek szilárdak, folyékonyak vagy iszapszerűek, eredet szerint lehetnek települési (kommunális) és termelési, ezen belül technológiai és amortizációs hulladékok, környezeti hatás szerint pedig veszélyesek és nem veszélyesek.

Napjainkban világszerte növekvő mennyiségben keletkezik hulladék. Az ellenőrizetlen körülmények között a környezetbe kikerülő hulladékok az esztétikai ártalom mellett komoly környezetveszélyeztetést jelentenek. A belőlük kioldódó anyagok szennyezhetik a talajt, talaj- és felszíni vizeket, mérgező hatásúak lehetnek az állatokra és növényekre, ill. egyéb módon károsíthatják azokat.

A hulladékképződés megelőzése és a hulladékgazdálkodás során az alábbi tevékenységek elsőbbségi sorrendként történő alkalmazására kell törekedni:

- a hulladékképződés megelőzése,
- a hulladék újrahasználatra előkészítése,
- a hulladék újrafeldolgozása,
- a hulladék egyéb hasznosítása, így különösen energetikai hasznosítása, valamint
- a hulladék ártalmatlanítása.

A hulladék hasznosításának egyik előfeltétele a szelektív gyűjtés, melynek során a hulladékot a keletkezés helyén frakciók szerint gyűjtik, megkönnyítve, ill. lehetővé téve a hulladék anyagában történő hasznosítását. Magyarországon pillanatnyilag szelektíven gyűjthető a papír, a műanyag- és fémhulladék, valamint a fehér és színes üveg. Emellett sok helyen van lehetőség a kerti hulladék szelektív gyűjtésére is.

1.6.2. Biológiai hulladékkezelés: komposztálás, biogáz termelés

Biológiailag lebomló hulladék minden szervesanyag-tartalmú hulladék, amely aerob vagy anaerob úton biológiailag lebomlik vagy lebontható, ideértve a biohulladékot is. **Biohulladék** a biológiailag lebomló, parkokból származó vagy kerti hulladék, háztartásokban, éttermekben, étkeztetőkben és kiskereskedelmi tevékenységet folytató létesítményekben képződő élelmiszer- és konyhai hulladék, valamint az ezekhez hasonló, élelmiszer-feldolgozó üzemekben képződő hulladék;

Németországban már a 2000-es évek elején bevezették a biológiailag lebomló háztartási hulladékok (elsősorban növényi eredetű konyhai hulladékok és egyéb, komposztálható hulladékok) gyűjtésére. Ezzel lehetőség nyílik a biológiailag lebontható hulladékok hasznosítására pl. komposztálással, egyúttal tehermentesítik a kommunális lerakókat.

A biológiailag lebomló hulladékok kétféleképpen hasznosíthatók: komposztálással, ill. biogáz előállítással.

1.6.2.1.Komposztálás

1.18. ábra: Komposztálási megoldások[19]

[19]https://ezermester.hu/cikk-8193/Komposztalas_a_lakasban; http://www.tiszaujvaros.hu/index.php/archivum/14704-a-komposztalas-egyszeregye; http://elmolight.hu/

A komposztálás lényege, hogy a szerves anyagot tartalmazó hulladékok megfelelő körülmények között mikroorganizmusok hatására oxigén jelenlétében lebomlanak. szervetlen ásványi és stabil szerves anyagok keletkeznek. A komposztálás kivitelezhető „kicsiben" – egy-egy családi ház, vagy akár lakás biohulladékait feldolgozó komposztálókban, ill. nagyüzemi méretekben.

A komposztálás aerob folyamat, mely hőfejlődéssel jár. Ez azért is kedvező, mert ha a hőmérséklet eléri, ill. meghaladja az 55 °C-t, akkor elpusztulnak az esetlegesen jelenlevő patogén mikroorganizmusok. Az eljárás végterméke földszerű, 40 – 50 % nedvességet tartalmazó anyag, mely mezőgazdasági célokra hasznosítható.

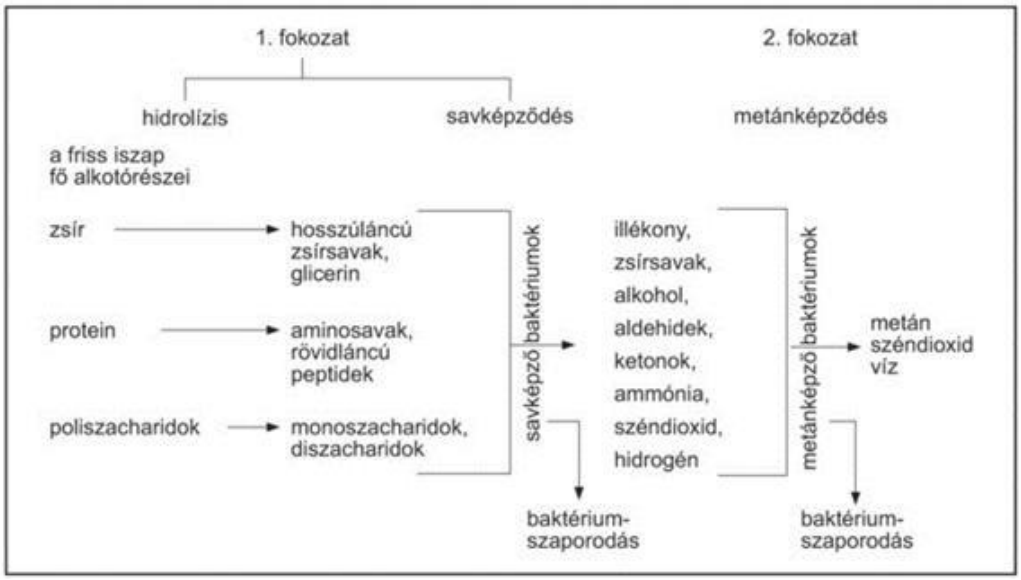
Komposztálásra elsősorban növényi eredetű biohulladékok alkalmasak, bár nagyüzemi komposztálókban feldolgoznak állati eredetű hulladékokat is. A folyamat során biztosítani kell a megfelelő (30 – 70 %) nedvességtartalmat, ezt szükség esetén öntözéssel lehet elérni. Fontos a megfelelő C/N arány. Optimális esetben ez 15 – 20 körüli érték. A települési hulladék esetében ez 25 – 35. A nitrogén tartalom növelhető pl. nitrogén tartalmú műtrágya adagolásával. A kisebb méretű hulladékok jobban hozzáférhetőek a mikroorganizmusok számára, ezért a komposztálandó hulladékot szükség esetén aprítják.

1.6.2.2. Biogáz termelés

Biogázt nyerhetünk a hulladéklerakókban az anaerob bomlás során keletkező gáz kinyerésével, ill. külön, erre a célra létrehozott üzemekben. Ilyenek működnek pl. a szennyvíztisztítókban, ahol a szennyvíziszap kezelését végzik ezzel a módszerrel, de hasonló berendezésekben lehet kezelni egyéb, anaerob úton lebontható hulladékokat, többek közt a mezőgazdaságban keletkező hígtrágyákat is. A biogáz kinyeréséhez szükséges a mikroorganizmusok számára optimális feltételek biztosítása. Fontos a C/N arány, melynek 3:1-nek, valamint a C/P arány, melynek 150:1-nek kell lennie. Legkedvezőbb a semleges pH, savas közegben a folyamat lelassul, vagy akár le is állhat. Fontos, hogy a kezelt hulladék ne tartalmazzon mérgező anyagokat, melyek a mikroorganizmusokat elpusztíthatják. A folyamathoz nedvességre is szükség van, azonban vannak száraz és félszáraz eljárások is. Az optimális hőmérséklet attól függ, hogy mezofil vagy termofil mikroorganizmusok végzik a lebontást. A termofil folyamat gyorsabb, de a termofil mikroorganizmusok érzékenyebbek a körülményekre. A reaktort hűvösebb időben fűteni kell.

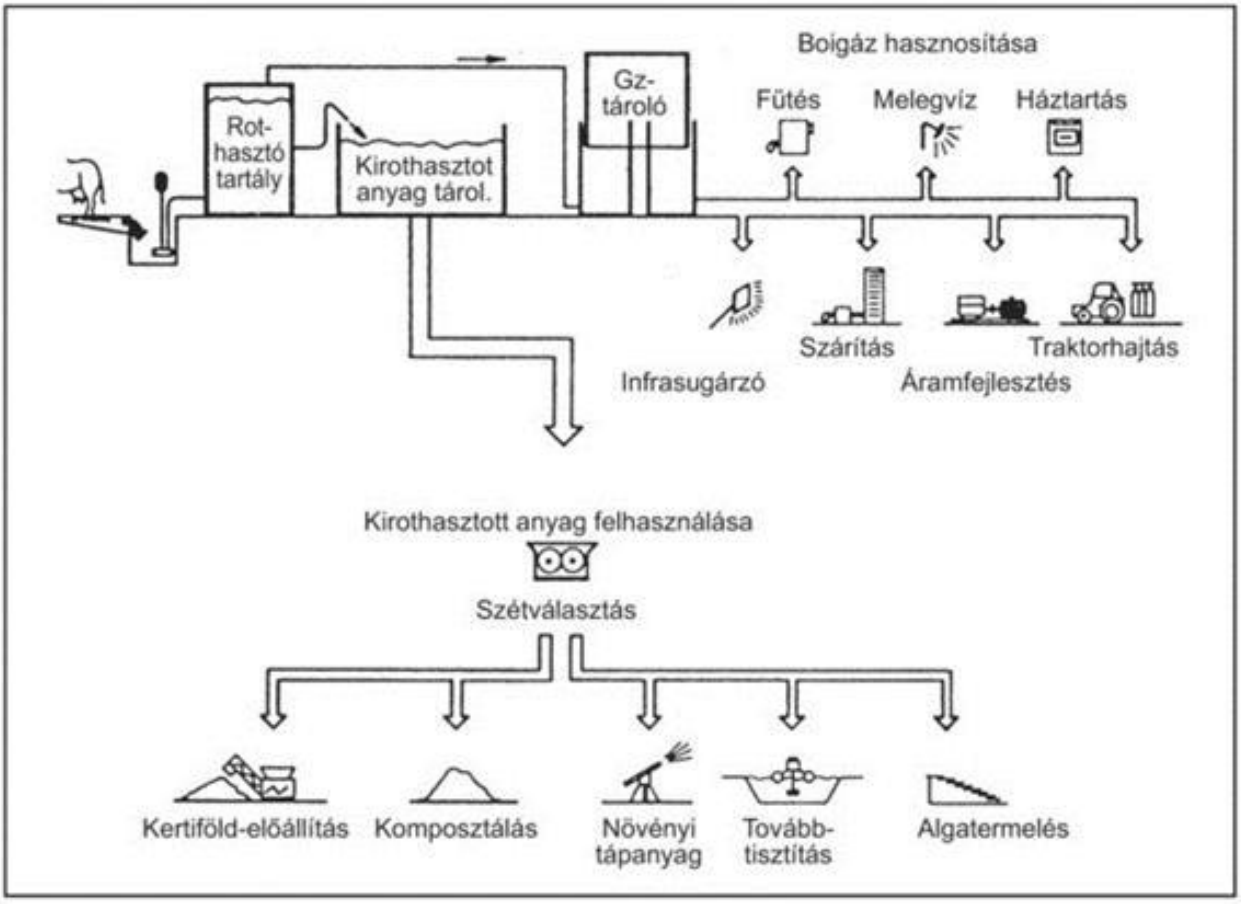
A lebomlás két fő szakaszban megy végbe, először a nagymolekulájú (szénhidrátok, fehérjék, zsírok) vegyületeket bontják kisebbekre (egyszerű szerves savak, alkoholok, aldehidek, kén-

hidrogén, kén-dioxid, ammónia, nitrogén-oxidok), majd a második lépésben ezekből szén-dioxid, metán és egyéb gázok keletkeznek.



1.19. ábra: Az erjesztés során lejátszódó folyamatok

A biogáz – a kiindulási anyagoktól függően – különböző mennyiségű (55 – 60 %) metánt tartalmaz. Ez a metán tartalom felhasználható közvetlenül vagy tisztítva égetésre, motorok üzemeltetésére, elektromos áram termelésére. A kirohasztott iszapot szükség esetén utókezelik, víztelenítik és vagy lerakják, vagy hasznosítják.



1.20. ábra: A kinyert biogáz és a kierjedt anyag hasznosításának lehetőségei[20]

1.6.3. Hulladékégetők: kommunális, veszélyes

A hulladékégetés a hulladék energetikai hasznosítása, amennyiben a keletkezett hőt hasznosítják. Ha erre valamilyen oknál fogva nem kerül sor, akkor csak ártalmatlanításnak tekinthető.

A hulladékégetés előnyei:

- a keletkező hulladékok térfogatát és tömegét jelentősen csökkenti (ezáltal kisebb anyagmozgatás, kisebb elhelyező terület, földhasználat szükséges)
- az égetés energiatermeléssel jár, a keletkezett hő hasznosítható,
- az eljárás közegészségügyi szempontból a leghatékonyabb, mivel a kórokozók elpusztulnak.

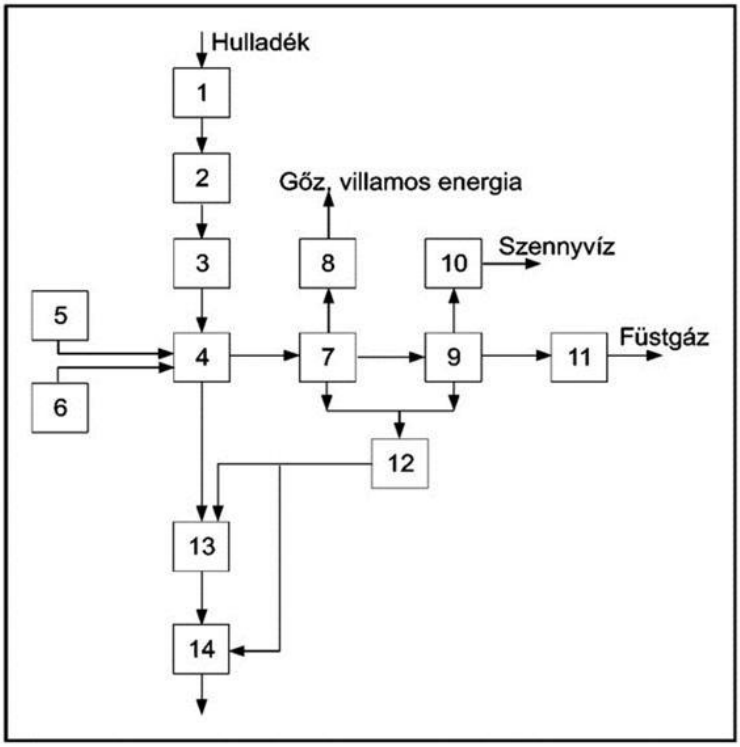
A hulladékégetés hátrányai:

[20] Dr. Barótfi István: Környezettechnika

- az égetés másodlagos környezetszennyezéssel jár (légszennyezés, pernye, salakelhelyezés problémái)
- ökológiai szempontból kedvezőtlen, mivel a termikusan bontott anyag kikerül a természetes körforgásból,
- beruházási és üzemeltetési költségei lényegesen magasabbak a hagyományos eljárásoknál (komposzt, biogáz, lerakás)

A hulladékégetés exoterm folyamat, a hulladékok kémiailag kötött energiája hővé alakul. Az égető-berendezések kialakításakor figyelembe kell venni az égetendő hulladék tulajdonságait (szemcsemértet, térfogattömeg, fűtőérték, nedvességtartalom, hamutartalom, kémiai összetétel).

A hulladékégetés technológiája a következő részfolyamatokra tagolódik: átvétel (fogadás) és tárolás, anyagelőkészítés és adagolás, égetés és hőhasznosítás, füstgázhűtés és -tisztítás, salak- és pernyekezelés.



1.21. ábra: A hulladékégetés általános technológiai folyamata[21]

1. hulladék tárolás; 2. anyag-előkészítés; 3. adagolás; 4. égetés; 5. póttüzelőanyag; 6. levegő; 7. füstgázhűtés; 8. hőhasznosítás; 9. füstgáztisztítás; 10. mosóvízkezelés; 11. kémény; 12. pernyeválasztás; 13. salakgyűjtés- és kihordás; 14. salak- és pernyetárolás

[21] Dr. Barótfi István: Környezettechnika

A kommunális és veszélyes hulladék égetők közötti fő különbség a fogadott anyagokban, a fogadás módjában, a füstgáztisztításban és a salak- és pernye kezelésében lehet. A veszélyes hulladék égetők esetében ellenőrzik a beérkező hulladékot, hogy az megfelel-e az előzetesen jelzett (és esetenként vizsgált) minőségnek. Az égetőben csak meghatározott összetételű anyagok égethetők, pl. szabályozzák a halogénezett szénhidrogének arányát.

Az égetés során keletkező füstgázokat a további kezelés előtt hűteni kell. Lehetőség van a füstgáz hőtartalmának hasznosítására is, amennyiben a hűtést nem közvetlenül, hanem pl. hőcserélőben, rekuperátorban végzik.

Az égetés szilárd hulladékai a salak és a pernye. A települési hulladékégetők salakját jelenleg egyedül az útépítésben hasznosítják. Ilyen esetben a salakot megfelelő módon elő kell készíteni. Az előkészítés aprításból, mágneses vasleválasztásból és rostálásból áll. Az ilyen salakfeldolgozó alrendszer jelentősen drágítja az üzemet és csak akkor érdemes az égetőműhöz telepíteni, ha a salakfeldolgozó technológia üzemelési költségeit a salak eladási árbevétele fedezi. A pernye veszélyes anyagokat (PAH-ok, PCB-k, illékony fémvegyületek, stb.) tartalmaz, és ezért veszélyes hulladékként kezelendő.

A keletkezett füstgáz a széndioxidon és vízen kívül tartalmaz a hulladék összetételétől függően kéndioxidot, nitrogén oxidokat, szénmonoxidot, hidrogén-fluoridot, hidrogén-kloridot, PAH-okat, dioxinokat, furán-vegyületeket és illékony fémeket is. Ez utóbbiak általában a szálló por felületén megkötődve okozzák a pernye veszélyességét. Ezért a füstgázokat tisztítani kell, különböző leválasztókkal, ad- és abszorpciós módszerekkel.

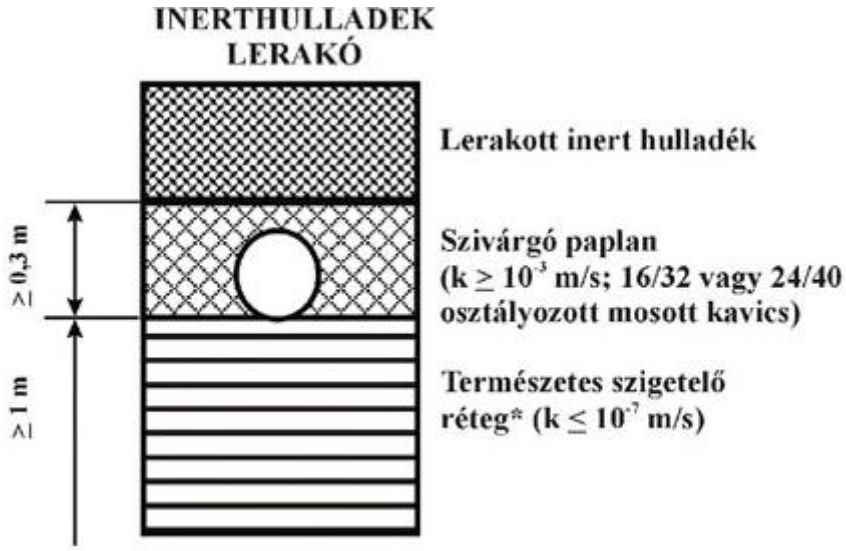
1.6.4. Hulladéklerakók: kommunális, veszélyes

A hulladéklerakó olyan hulladékártalmatlanító létesítmény, amely a hulladéknak a földtani közeg felszínén vagy a földtani közegben történő lerakására szolgál, ideértve a hulladéktermelő hulladékának a termelés helyén történő ártalmatlanítására szolgáló hulladékgazdálkodási létesítményt, a hulladék ideiglenes elhelyezésére szolgáló, egy évet meghaladóan fennálló hulladékgazdálkodási létesítményt, kivéve ahol a hulladékot továbbszállításra készítik elő abból a célból, hogy hasznosításra, előkezelésre vagy más helyen ártalmatlanításra kerüljön, a hasznosítást megelőzően legfeljebb három évig tárolják, az ártalmatlanítást megelőzően legfeljebb egy évig tárolják;

A hulladékok ártalmatlanításának legrégebbi, látszólag legegyszerűbb módja a lerakás. Hátránya, hogy nagy helyigényű, a hulladék gyakorlatilag nem hasznosul, és a nem

megfelelően kialakított, ill. ellenőrizetlen lerakók veszélyeztetik, ill. károsítják a környezetet. Manapság cél, hogy a hulladék minél kisebb hányada kerüljön lerakásra.

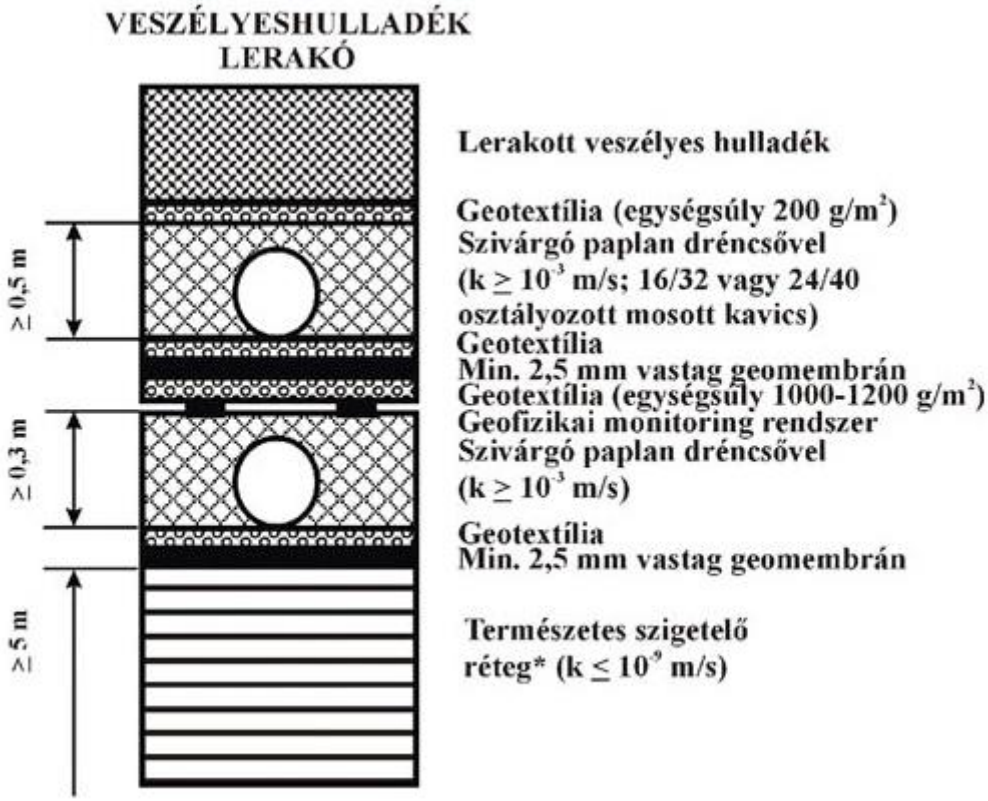
A lerakók kialakítása a lerakandó hulladék tulajdonságaitól függ. A hulladéklerakót – a lerakásra kerülő hulladék összetételének figyelembevételével – olyan műszaki védelemmel kell megtervezni és megépíteni, amely biztosítja a hulladéklerakó teljes élettartama során a környezeti elemek, különösen a közvetlen környezetében lévő felszíni és felszín alatti vizek, a földtani közeg és a levegő szennyeződés elleni védelmét. A legegyszerűbb kialakítású az inert hulladék lerakó, mivel ez a hulladék – amint az a nevéből is következik – gyakorlatilag nem lép kölcsönhatásba. Összetettebb szigetelő rendszere van a kommunális nem veszélyes hulladék lerakónak, a legkomolyabb védelmet pedig a veszélyes hulladék lerakók esetében valósítják meg.



1.22. ábra: Inert hulladék lerakó aljzatszigetelése[22]

[22] http://www.kvvm.hu/szakmai/hulladekgazd/tervezes_seged

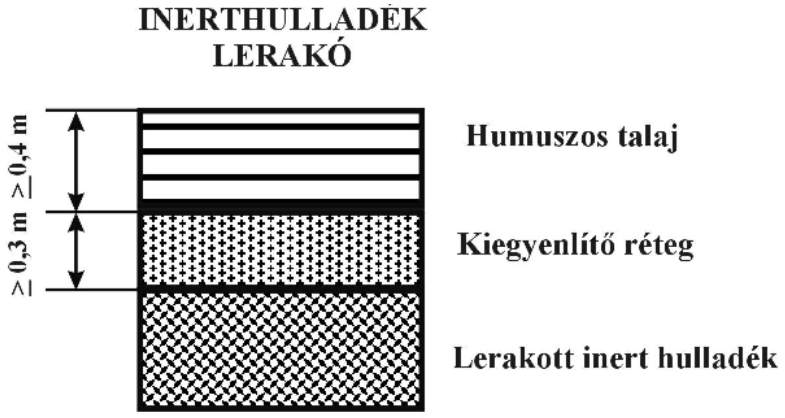
1.23. ábra: Nem veszélyes hulladéklerakó aljzatszigetelése[23]



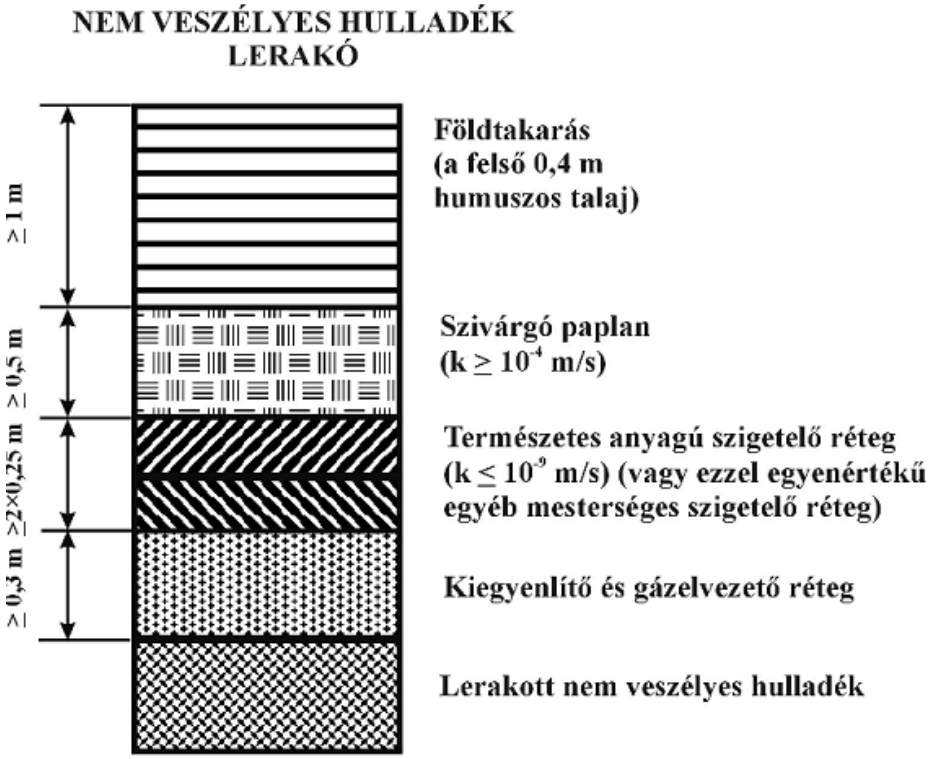
1.24. ábra: Veszélyes hulladék lerakó aljzatszigetelése[24]

* Amennyiben nincs megfelelő természetes szigetelő réteg, az azonos szigetelőképességű, legalább 0,5 m vastag épített szigetelőréteggel pótolható.

[23] http://www.kvvm.hu/szakmai/hulladekgazd/tervezes_seged
[24] http://www.kvvm.hu/szakmai/hulladekgazd/tervezes_seged



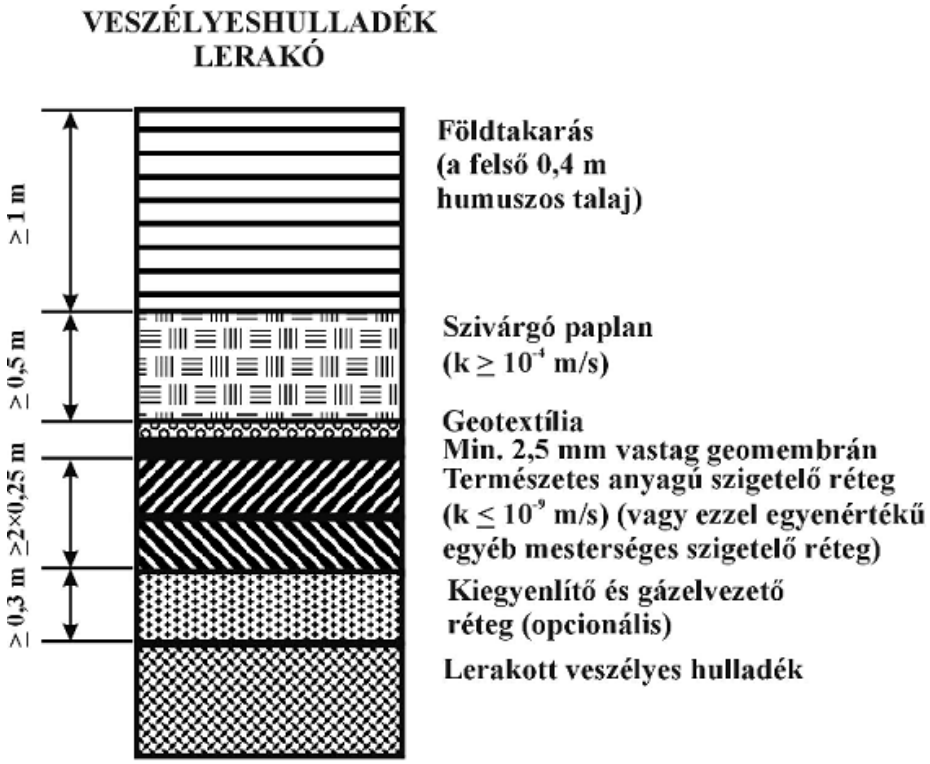
1.25. ábra: Inert hulladék lerakó lezárása[25]



1.26. ábra: Nem veszélyes hulladék lerakó lezárása[26]

[25] http://www.kvvm.hu/szakmai/hulladekgazd/tervezes_seged

[26] http://www.kvvm.hu/szakmai/hulladekgazd/tervezes_seged



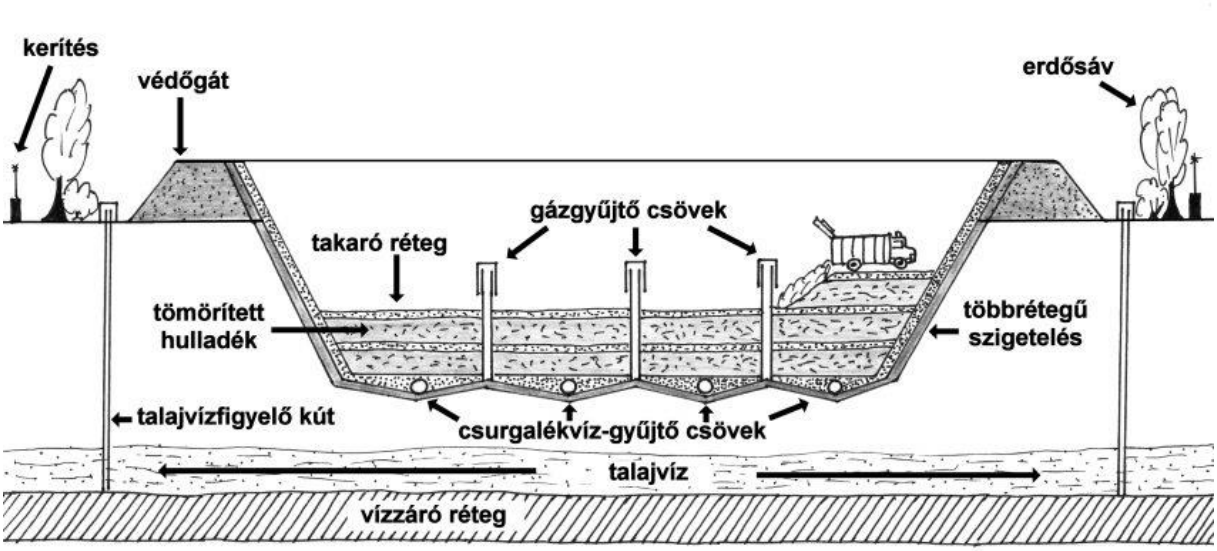
1.27. ábra: Veszélyes hulladék lerakó lezárása[27]

A lerakók csurgalékvizét (a lerakott hulladéktesten átszivárgó, illetve az ott keletkező minden olyan folyadék, amely a hulladéklerakóban marad, vagy amelyet a hulladéklerakó kibocsát) gyűjtik, minőségét ellenőrzik, szükség esetén tisztítják.

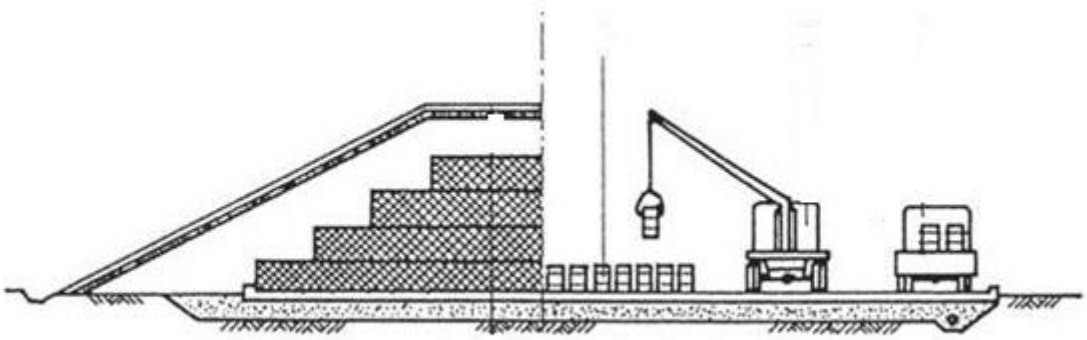
A kommunális lerakókban az anaerob bomlás következtében keletkező biogázt gyűjtik, és tisztítás után hasznosítják.

A lerakó körül figyelőkutakkal ellenőrzik a talajvíz minőségét.

[27] http://www.kvvm.hu/szakmai/hulladekgazd/tervezes_seged



1.28. ábra: Nem veszélyes hulladék lerakó kialakítása[28]



1.29.ábra: Veszélyes hulladék lerakó[29]

A hulladéklerakó lezárását követően a lerakót átmeneti felső záróréteg rendszerrel kell lezárni, amíg a hulladéktest biológiailag lebomló szerves összetevőinek stabilizálódása be nem következik, valamint intenzív gázképződés vagy a lerakó süllyedése várható. A végleges felső záróréteg rendszer akkor építhető ki, ha a stabilizálódási folyamat a hulladéktestben gyakorlatilag befejeződött. A lezárást követi a rekultiváció, azaz a bezárt hulladéklerakó vagy a hulladéklerakó egy része környezeti veszélyességének csökkentése új területhasználat előkészítése érdekében lezárással, műszaki védelem és monitoringrendszer kiépítésével vagy a hulladék felszedésével, továbbá tájba illesztéssel. A lerakó utógondozása a hulladéklerakó teljes rekultivációját követő olyan összetett tevékenység, amely magában foglalja a

[28] http://www.hulladek-suli.hu
[29] Dr. Barótfi István: Környezettechnika

monitoringrendszer üzemeltetését, a csurgalékvíz és a hulladéklerakó-gáz kezelését, valamint a szükségessé váló karbantartási munkákat. Az utógondozási időszak meghatározásakor figyelembe veszik azt az időtartamot, ameddig a hulladéklerakó még kockázatot jelenthet a környezetre.

2. Méréstechnika

2.1 Mintavétel, minta-előkészítés módszerei, eszközei

2.1.1 A környezetvédelmi célú mintavétel jelentősége és általános szempontjai

A környezetanalitikai vizsgálatok szűk keresztmetszetét egyértelműen a megfelelően kivitelezett mintavétel és minta-előkésztés jelenti. A környezetvédelmi célú mérések eredményeiben megjelenő hiba 90%-a általában a mintavételből és/vagy az előkészítés folyamatából adódik. Sok esetben így a hagyományos elemzések hibaszámításától eltérő képlettel történik a környezeti célú analízis hibájának meghatározása, ahol a mérésből és kiértékelésből származó hibát azok elenyésző hatása miatt nem veszik figyelembe.

Analitikai mérések hibájának számítására alkalmazott általános képlet:

$$\sum \sigma^2 = \sigma^2_{mintavétel} + \sigma^2_{minta-előkészítés} + \sigma^2_{mérés} + \sigma^2_{kiértékelés}$$

, ahol σ a szórást jelöli.

A környezetvédelmi céllal végzett analitikai mérések hibájának megállapításánál az utolsó két tagot, tehát a mérés és kiértékelés hibáját a képletből gyakran elhagyják:

$$\sum \sigma^2 \approx \sigma^2_{mintavétel} + \sigma^2_{minta-előkészítés}$$

Ez utóbbi esetben az is megállapítható, hogy a mintavételből adódó hiba fokozottabban jelentkezik, így egyes speciális esetekben vagy csak ezt veszik figyelembe a számításnál, vagy súlyozzák annak értékét ($\sigma^2_{mintavétel} > \sigma^2_{minta-előkészítés}$).

Az eltérő hibaszámítás szükségességéből könnyen belátható tehát, hogy a környezetanalitikai vizsgálatok kulcsfontosságú részei a kémiai analízis első lépései: a jelen fejezetben tárgyalt mintavétel és minta-előkészítés.

Magát a **mintát** igen sokféleképpen lehet definiálni. Környezetvédelmi analízis esetében a legegyszerűbben azt mondhatjuk, hogy a minta a fizikai, biológiai környezet azon része, amelyet a későbbi kémiai analízis céljára elkülönítünk. A mérés szempontjából az anyagi

rendszerből kivett minta általában igen kis tömegű, illetve térfogatú, ugyanakkor annak összetétele meg kell, hogy egyezzen a teljes vizsgált anyagi rendszerrel. Ezt nevezzük **reprezentativitásnak**, ami a helyes mintavétellel szemben támasztott legfontosabb követelmény. A legegyszerűbb az lenne, ha a vizsgálandó rendszer egészét be lehetne szállítani a laboratóriumba és elemezni, azonban ez az esetek nagy részében lehetetlen. Éppen ezért fontos, hogy az elkülönített és szállításra, mérésre kerülő minta valóban reprezentálja a tanulmányozni kívánt rendszer pontos minőségi és mennyiségi viszonyait.

Nézzünk egy példát:
Egy 1 hektáros mezőgazdasági földterület mintázását kell kiviteleznünk. Az előre megválasztott mintavételi pontokról összesen 20-100 kg közötti talajmintát kell gyűjtenünk, hogy megfelelő információ birtokában legyünk az elemzésekhez. Ez a mennyiség azonban túl nagy ahhoz, hogy laboratóriumba szállítsuk: a helyszínen homogenizálva, az elegyített nagy tömegű mintából újabb részmintákat véve kell kisebb tömegű átlagmintához jutnunk, amely 1 kg tömeget jelent. Ezt már kényelmesen tudjuk szállítani, azonban az analitikai mérések többségéhez ez még mindig hatalmas mennyiség: további homogenizálással kell laboratóriumi átlagmintát készítenünk belőle, amely mindössze 0,5 és 1 g között lesz. Ennek a nagyjából 1 gramm, elemzésre kerülő mintának mind összetételében, mind a mérendő komponensek koncentrációjában meg kell egyeznie az eredetileg megmintázott 1 hektáros területtel. Könnyen belátható tehát, hogy miért a megfelelően kivitelezett mintavétel a környezeti analízis legnagyobb kihívása.

A mintavétellel szemben támasztott legfontosabb követelmények:

- reprezentativitás (a vizsgálandó rendszer egészére nézve hordozzon pontos minőségi és mennyiségi információt),
- vegye figyelembe a vizsgálandó közeget és a vizsgálandó anyagot,
- könnyen, gyorsan és reprodukálhatóan véghezvihető legyen,
- a mintázás megfelelő helyen és időben történjen,
- ne okozzon kárt a környezetben és a mintavételt végző személyzet számára is biztonságos legyen.

A helyes mintavétel **stratégiakészítéssel** kezdődik, amelyben megtervezzük a mintavétel pontos helyét és idejét. Amennyiben lehetséges, érdemes és sokszor szükségszerű is

terepbejárást végezni, a helyszínt alaposan megismerni, fényképekkel ellátott dokumentációt készíteni, ami nagy segítségünkre lesz a mintavételi terv összeállításában. A mintavétel idejének is nagy jelentősége van: vannak olyan komponensek, amelyek minősége vagy mennyisége napszakos ingást mutat a hőmérséklet, légnyomás vagy fényviszonyok függvényében, mint például a felszíni vizekben oldott oxigén mennyisége. Tisztában kell lennünk az analízis céljával, amit a hipotézisben is megfogalmaztunk és annak megfelelően pontosan rögzítenünk kell a mérni kívánt komponenseket és a választott elemzési módszereket, az azokhoz szükséges mintamennyiségeket, a mintavétel eszközeit és pontos módját.

A mintavételi jegyzőkönyvnek tehát tartalmaznia kell:

- a meghatározandó paraméterek, komponensek listáját,
- a mintavétel tervezett helyét, idejét és gyakoriságát, a minták számát és mennyiségét,
- a mintavételi pontok elhelyezkedését, lehetőség szerint nyomtatott vagy elektronikus térképen jelölve, valamint a mintavételezéshez választott módszert és eszközöket,
- a minták tervezett kezelését, tartósítását, a tárolás és szállítás módját,
- vizsgált komponensekre a módszert, amivel az analízist végezni fogjuk,
- a tervezett helyszíni *in-situ* vizsgálatokat.

A környezeti mintákat legegyszerűbben a származási helyüknek megfelelően csoportosíthatjuk. A mintavétel történhet:

- az atmoszférából (füst, köd, gáz, aeroszol),
- a geoszférából (üledék, talaj, iszap, növényi és állati minták),
- a hidroszférából (felszíni és felszín alatti víz).

A mintavételi stratégia kidolgozását nagyban meghatározza, hogy mely közegből pontosan milyen mintatípus vételezésére van szükség. A mintázandó anyagi rendszer lehet:

- végtelen vagy véges kiterjedésű,
- homogén vagy heterogén,
- tagolt vagy tagolatlan.

Végtelen kiterjedésű mintavételi terület például egy folyó, míg heterogén rendszernek tekinthető a talaj.

Fontos ismernünk tovább a mintatípusból mérendő komponens fizikai, kémiai jellemzőit is: illékony-e? Hő, fény hatására bomlik-e? Csak ezen információk tudatában lehetséges a helyes mintavételi módszer és a szükséges eszközök kiválasztása.
A környezetanalitikai mintavételezés során a leggyakrabban vizsgált komponenseket és paramétereket a teljesség igénye nélkül az alábbi felsorolás tartalmazza:

- szervetlen ionok, elemek és fémorganikus elemformák
- BOI (biológiai oxigénigény), KOI (kémiai oxigénigény), oldott oxigén és oxigén telítettség
- gázkomponensek
- klórozott szénhidrogének
- BETX (kőolaj eredetű aromás szénhidrogének: benzol, toluol, etilbenzol, xilol)
- VOC (illékony szerves vegyületek)
- PAH (poliaromás szénhidrogének)
- PCB (poliklórozott bifenilek)
- növényvédőszerek (peszticidek, inszekticidek)
- gyógyszermaradványok
- ipari oldószerek

A mintavételnél szigorúan kerülnünk kell

- a mintaveszteséget,
- a minták torzulását (például a mérendő komponens bomlásnak indul, és a bomlástermékek maradnak a mintában),
- valamint a keresztszennyezést.

A mintavétel történhet **periodikusan**, amikor meghatározott időközönként veszünk ugyanarról a helyről mintát. Ez, a más néven folyamatosnak nevezett mintavétel igen jellemző módszere a környezetanalitikai vizsgálatoknak, hiszen lehetőséget nyújt adott környezeti változó folyamatos megfigyelésére, úgynevezett monitorozására. Ezzel szemben beszélünk **egyedi**, más néven *batch* mintavételről, amikor a vizsgálni kívánt anyagi rendszer adott pontjából meghatározott időben kiveszünk egy reprezentatív mintát, amit megelemzünk. Környezeti állapotfelmérésre szolgáló tanulmányok esetén vagy egyedi szennyezés megállapítására alkalmas, de nem ad információt a rendszerben bekövetkező fizikai, kémiai, biológiai változásokról. **Összetett**, *composite* mintát is vehetünk, amelyet a szakaszosan vett minták összekeverésével kapunk. Ennek az átlagmintának két típusát különböztetjük meg: **időbeli és**

térbeli átlagminta. Időbeli, amikor ugyanarról a helyről előre meghatározott időpontokban, mondjuk, naponta veszünk mintát egy héten keresztül. Az összekevert időbeli átlagminta így egy hétre átlagolva tartalmaz információt a vizsgálandó paraméterek minőségi és mennyiségi viszonyairól. Térbeli átlagminta esetén egy meghatározott időben, de a mintavételi terület több pontjáról történik a mintavétel, amit összekeverve a területre vonatkozó átlagolt információt nyerünk.

Fontos azonban megjegyezni, hogy átlagmintát csak abban az esetben helyes vételezni, amennyiben megfelelően homogénnek tekinthető a mintázandó terület; nagyfokú inhomogenitás esetén az egyes mintákat összekeverés nélkül, egyedileg célszerű vizsgálni.

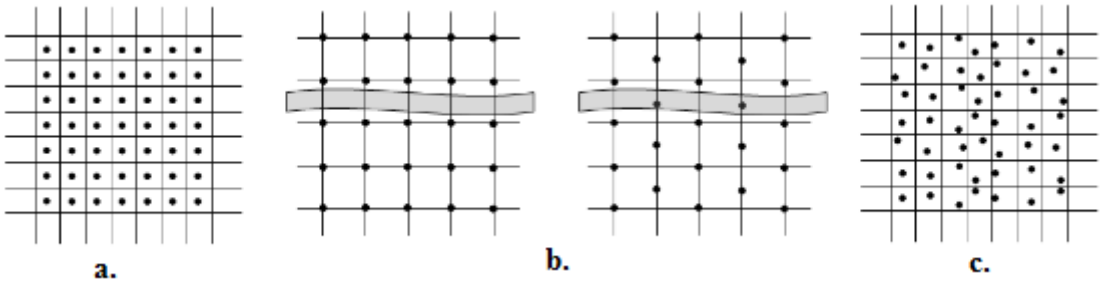
A mintavételi stratégia kialakításánál akár egyedi, akár átlagmintát veszünk a pontminták elhelyezkedését nagy gonddal meg kell tervezni és ki kell jelölni. Ez történhet **véletlenszerűen**, amikor semmilyen geometriai rendszert nem követünk, illetve **szisztematikusan**, amikor alakzatba rendezve, egymástól egyenlő távolságra történik a pontminták helyének jelölése. Mindkét lehetőségnek megvannak a maga előnyei és hátrányai. A véletlenszerű mintavételezésnél a mérési eredmények kiértékelésére jól alkalmazhatóak a statisztikai módszerek, a szisztematikus mintavétel azonban könnyebben tervezhető. Az utóbbi legnagyobb hátrányát azonban az jelenti, hogy adott területek, amelyek például egy diffúz szennyezés kapcsán érintettek és az elemzés szempontjából lényegesek lehetnek, kimaradhatnak a szisztematikusan kijelölt pontok által lefedett részekből, így a mérési adatokban jelentős torzulást eredményezve. A két technika ötvözéséből jött létre az áthidaló megoldást jelentő **rétegzett mintavételezés**: szisztematikusan kijelölünk alterületeket a mintavételi területen és azokon belül a konkrét mintavételi pontokat randomizáltan, véletlenszerűen helyezzük el így biztosítva, hogy legalább néhány pont biztosan érintsen egy esetleges szalagszerűen elterülő szennyeződési profilt.

Az alábbi ábrán a mintavételi stratégiák sematikus bemutatása látható:

a.: a pontminták szisztematikus elhelyezkedése

b.: a pontminták módosított szisztematikus elhelyezkedése, amikor a szennyeződés terjedése szalagszerűen történik

c.: a pontminták rétegzett elrendezése



2.1.1 ábra A leggyakrabban alkalmazott mintavételi stratégiák[1]

A minták szennyeződésének elkerülése érdekében nagy jelentőséggel bír a mintavételi eszközök, valamint[30] a minták tárolására és szállítására szolgáló edények tisztasága, továbbá azok anyagának gondos megválasztása. Alapvető elv, hogy a szervetlen komponensek meghatározásához inkább műanyag, míg a szerves komponensek vizsgálatára inkább üveg edényt válasszunk. Elemanalitikai célból vett minták esetében szigorúan kerülni kell a fémmel való érintkezést és az eszközöket érdemes 0,1 M koncentrációjú salétromsavval öblíteni. Kémiai oxigénigény meghatározása céljából az edényeket például kálium-permanganát oldatban főzzük ki, desztillált vízzel öblítsük és tiszta, pormentes helyen tároljuk.

Még a legkörültekintőbben kivitelezett mintavételt is terhelhetik hibák: ezek lehetnek személyi, szisztematikus és véletlenszerű hibák. A **személyi hiba** csökkenthető, amennyiben a mintavételt végző szakemberek megfelelően felkészültek, valamint ismerik a mintavételi terület és a mintázandó komponensek egyedi tulajdonságait. A **szisztematikus hiba** egynél több mintát is terhel, így könnyebben felderíthető, hiszen reprodukálható; például nem megfelelő edényben történt egyes minták tárolása és csak azokat a mintákat érinti, amelyeknél az adott tárolót alkalmaztuk. Az ilyen jellegű hibák könnyebben korrigálhatók. A **véletlenszerű hiba** nem reprodukálható, általában egyedileg jelentkezik és előfordul, hogy nem is sikerül fényt deríteni a rossz mérési eredmény okára. A jelen fejezetben említett szempontrendszereket figyelembe véve a mintavétel módszerének kiválasztásakor és a folyamat tervezésekor a legjobban akkor járunk el, ha minél több pontból minél több mintát veszünk, így általánosságban csökkenthető a mintavétel várható hibája. Ennek azonban sok esetben az anyagi korlátok és a mintavételre, valamint elemzésre rendelkezésre álló idő szab határt. A 21. századi laboratóriumok rutinelemzése ugyanis fontos szempontként tartja számon a

[30] Dr. Óvári Mihály és Dr. Tatár Enikő: Környezeti Mintavételezés. Typotex Kiadó, 2012

költséghatékonyságot, így nem elhanyagolható követelmény a mintavétellel szemben az sem, hogy gazdaságosan végrehajtható legyen.

A minták tárolása, tartósítása

Nagyon lényeges a mintavétel során, hogy sok esetben a mérendő paraméterek szerint kell az adott pontból mintát elkülöníteni, hiszen a tárolás és tartósítás nem mintánként, hanem vizsgálandó komponensenként, komponenscsoportonként kell, hogy történjen. A minták minőségi és mennyiségi analízisét a lehető leghamarabb el kell végezni. Egyes esetekben lehetőség van helyszíni elemzésre, akár klasszikus akár automatizált módszerekkel, de ha ez nem lehetséges, a mintát a lehető leghamarabb a laboratóriumba kell juttatni és ott megkezdeni a feldolgozását. Általános tárolási, szállítási szabály, hogy hűtve, fénytől védve tartsuk a környezeti eredetű mintákat.

Milyen változások állhatnak be egy mintában, ami miatt tartósításra lehet szükség?

A környezetből származó minták szinte mindegyike ki van téve biológiai (mikrobiológiai folyamatok), fizikai (kölcsönhatás az edény anyagával) és kémiai (fotokémiai változás) átalakulásnak, amely akár minőségileg, akár a komponens koncentrációját tekintve is jelentősen torzíthatja a mérési eredményeket. A vizekben, talajokban például bakteriális folyamatok játszódhatnak le, melyek a vizsgálandó anyag bomlásához vezethetnek.
Egyes komponensek vagy helyszínen elemzendők, vagy csak tartósítást követően szállíthatók be a laboratóriumba. Ilyen például a vizek oldott oxigén-tartalma. Létezik olyan elektronikus oldott oxigén mérő berendezés, amely a víz hőmérsékletét, pH-ját és vezetőképességét is egyaránt meghatározza ugyanazon elektróda segítségével. Ez kicsi, könnyen kezelhető, akkumulátorral működtethető terepi készülékként kerül kereskedelmi forgalomba. Az oldott oxigén mennyisége azonban meghatározható klasszikus analitikai módszerrel is, jodometriás titrálással laboratóriumi körülmények között. Ebben az esetben azonban a begyűjtött vízmintát speciális üvegedénybe töltjük és annak érdekében, hogy az oxigén koncentrációja ne változzon, a helyszínen meg kell kötnünk. A „lecsapást” Winkler módszere szerint mangán-szulfát és nátrium-hidroxid pasztilla segítségével végezzük, majd a csurig töltött edényt előzőleg megnedvesített, csiszolatos dugóval buborékmentesen lezárjuk. Víz alatt, fénytől védve szállítjuk.

2.1.2 ábra Az oldott oxigén „lecsapása”: ülepedő csapadék a speciális, csiszolattal ellátott üveg mintavevőben (saját)

Ha ugyanerről a mintavételi pontról elemanalitikai eredmények is szükségesek, akkor egy másik mintát veszünk: polipropilén, csavaros kupakkal ellátott kémcsövekbe merített vízmintához 5 milliliterenként 1 milliliter, nagy tisztaságú vízben elkészített 0,1 M koncentrációjú salétromsavat adunk. Ezáltal el tudjuk kerülni az oldhatatlan fém-hidroxidok képződéséhez vezető hidrolízist.

Fontos észben tartani tehát a mintavétel tervezésénél, hogy **univerzális tartósítási eljárás**, amely minden mérendő komponensre alkalmazható, **nem létezik**. Tehát a vizsgálandó paraméterek függvényében egy pontból több minta elkülönített vétele is szükséges lehet.

Az alábbi táblázatban a felszíni, felszín alatti vízminták egyes vizsgálandó paramétereire vonatkozóan tüntettük fel az ajánlott tartósítási eljárást és maximális tárolási időt[31].

[31] Dr. Posta József: Mintavétel és minta-előkészítés. Egyetemi jegyzet, Debreceni Egyetem, 2010

Mérendő komponens	Tartósítás (tartósítószer, tartósítási körülmények) *	Maximum tárolás a laboratóriumi feldolgozás megkezdése előtt
alkáliák	-	2 hét
ammónia	kénsav (pH 2 alatt)	4 hét
biológiai oxigénigény (BOI)	-	2 nap
kalcium	-	4 hét
kémiai oxigénigény (KOI)	kénsav (pH 2 alatt)	4 hét
klorid	-	4 hét
vezetőképesség	-	1 hét
oldott oxigén	$MnSO_4$	azonnal
fluorid	-	4 hét
keménység	-	4 hét
magnézium	-	4 hét
nitrát	kénsav (pH 2 alatt)	4 hét
nitrit	-	azonnal
peszticidek	pH 5 és 9 között	1 hét extrakció előtt 6 hét extrakció után
pH	NaOH (pH 12)	azonnal
fenolok	-	1 hét extrakció előtt 6 hét extrakció után
foszfát	-	2 nap
kálium	-	4 hét
nátrium	-	4 hét
szulfát	-	4 hét
szuszpendált szilárd anyagok	-	1 hét
összes szilárd anyag	-	1 hét
nyomelemek	HNO_3 (pH 2 alatt)	6 hónap
illékony szilárd anyagok	-	1 hét

*Amennyiben a vizsgálandó paraméter nem igényel tartósítószert is érvényes az a szabály, miszerint maximum 4 °C-on, hűtve tároljuk a mintát.

Speciációs analitikai elemzésre szánt minták vétele és tartósítása

A környezeti analízisben egyre nagyobb hangsúlyt kap a speciációs analitika, amely során nem csak egy adott elem teljes koncentrációját határozzuk meg a mintából, hanem a különböző oxidációs állapotú, szerves és/vagy szervetlen formáinak minőségéről és mennyiségéről is információt gyűjtünk. A speciációs analitika szükségét az adja, hogy egyes komponensek különböző specieszei eltérő hatással vannak a biológiai környezetre, a növényi, állati, illetve emberi szervezetre. Kiemelten nagy a jelentősége ennek a területnek olyan elemek esetében, mint például az arzén, amely szervetlen formái sokkal toxikusabbak a szerves formáknál, vagy a higany, amely esetében pont az ellenkező megállapítás tehető: a szerves metil-higany nagyságrendekkel mérgezőbb, mint a szervetlen formák. A króm esetében pedig az eltérő oxidációs állapotok váltanak ki más biológiai válaszreakciót: míg a króm (III) úgynevezett esszenciális elem, tehát az élet szempontjából adott funkciók ellátásához megfelelő mennyiségben nélkülözhetetlen, addig a króm (IV) kimondottan toxikus. A szelénnek pedig számtalan formája megtalálható az emberi szervezetben (szelenocisztein, szelenometionin stb.) és mindegyik speciesz más-más élettani folyamatban játszik kulcsszerepet. Az említett példák alapján egyértelmű, hogy nem elegendő ezen elemek teljes mennyiségét megállapítani, azok elkülönített elemzése jelentős többlet információval szolgálhat a mintáról.

A speciációs analitika kihívást jelentő lépése a mintavétel, ahol törekedni kell az elemformák megőrzésére. Ha változnak a mintának a kémiai, biológiai, fizikai viszonyai, akkor ezek a formák egymásba átalakulhatnak, a kapott eredmény torzul, és nem tükrözi a mintában uralkodó eredeti viszonyokat, ami az eltérő biológiai hatások miatt komoly gondokat okozhat.

Az elemformák információjának megőrzése nem is magánál a mintavételnél, hanem inkább a minták tartósításánál jelentkezik. Általában vagy **elemforma megőrző mintázást** alkalmazunk, amikor változatlanul megőrizzük az elemezni kívánt kémiai formát a mintában egészen az analízisig, vagy már a mintavételt követően, esetleg a minta-előkészítés során átalakítjuk az elemformát a későbbi analitikai lépéseknek megfelelő állapotba. Mivel az elemzés során az adott elem teljes koncentrációjának sokszor töredékét kell mennyiségileg mérni, kiemelten fontos a mintaveszteség kerülése és a megfelelően tisztított mintavételi eszközök alkalmazása. Hatványozottan figyelembe kell venni továbbá a vizsgálni kívánt elemforma kémiai, fizikai tulajdonságait (oldhatósági viszonyok, kémiai stabilitás, illékonyság stb.)

A speciációs analitika területéhez kapcsolódó fogalmak:

Speciesz: egy elem specifikus formája, amit izotóp-összetétel, oxidációs állapot, és/vagy komplex-vagy molekuláris szerkezet határoz meg.

Speciáció: elemforma megoszlás

Speciációs analízis: elemformák azonosítására és meghatározására irányuló analitikai tevékenység

2.1.2 Környezeti minták mintavétele

A konkrét közegekből történő mintavétel általános tudnivalóit a bioszféra egyes részeinek megfelelően tárgyaljuk.

Vízmintavétel

A felszíni, felszín alatti, ivó- és szennyvizek mintavételezése történhet **a vízminőség jellemzésére**, amennyiben aktuális állapotot vagy időbeli, térbeli tendenciát szeretnénk meghatározni. Ezek nagyrészt eseti mintavételek, vagy hosszabb időperiódus alatt ismétlődnek. A másik gyakori eset, amikor **a vízminőség ellenőrzése** miatt szükséges a mintavétel, ami gyakoribb mintázást tehet szükségessé; ivóvízbázis esetén például vannak állandó vizsgálandó paraméterek, amelyeket folyamatosan monitorozni kell.

A vizeket általánosságban térbeli és időbeli heterogenitás jellemzi a vizsgálandó paraméterek tekintetében. A vízminőségi jellemzők egy része folyamatosan változik, amely változás lehet véletlenszerű és rendszeres, a rendszeresen belül pedig ciklikus és trendszerű. Ezek a változások jelentősen meghatározzák a mintavétel helyesen megválasztott idejét. A pH és a hőmérséklet például napszakonkénti változást mutat így fontos, hogy ha egy időbeli tendenciát szeretnénk meghatározni, mindig ugyanabban az időpontban végezzük az ismétlődő mintavételezést. Monitorozó eljárásnál általában a vonatkozó határértékekhez viszonyítjuk a vizsgálandó paraméterre kapott mérési eredményt, így ebben az esetben a mintavétel időpontját arra az időszakra kell tenni, amikor az esetlegesen változó komponens koncentrációja a maximumot mutatja.

A mintavételi idő mellett a mintavételi pontok kijelölése is hangsúlyos. Megkülönböztetünk véges és végtelen anyagi rendszert: vizek esetében véges lehet például egy jól körülhatárolt, tagolt halastó, míg végtelennek tekinthetők az áramló vízfolyások, folyók.

Fontos figyelembe venni, hogy éri-e a víztestet diffúz szennyezés, mert akkor a szennyező előtt és azt követően is mintát kell venni (például egy csatorna mellett közvetlenül elterülő állattartó telep), és ugyanez igaz a víz be- és kivezetés helyére is. A helyi adottságok szerepe tehát jelentős szempont a mintavételezésnél: hidak, műtárgyak, két vagy több összetételű víz találkozása. Előnyös továbbá, ha ismerjük a vízhozamot, esetleg vannak légi felvételeink a víztestről, ismerjük a mederalakot, folyók esetében a sodorvonal elhelyezkedését. Nagyobb folyók esetében már jelentős vízminőségi heterogenitással is számolnunk kell, így egy mintavételi szelvényből több pont egyedi mintázása szükséges, amely érinti a keresztszelvényt és a mélységet is.

A felszín alatti vizek mintavételére (artézi víz, talajvíz stb.) általában monitoring kutakon keresztül van lehetőség, amik szándékosan a vízminőségi paraméterek nyomon követése céljából kerülnek kiépítésre. Fontos szabály, hogy a kút csapját megnyitva ki kell engedni a vizet, legalább 3x 1 litert, mielőtt megkezdjük a mintavételt azért, hogy biztosan a friss frakciót mintázzuk.

A mintavételezés nem csak természeti közegeket érinthet, történhet vezetékben áramló vízből (ivóvíz), kazántápvízből, kondenzvízből stb. Ez inkább ipari feladatnak számít, de egyes-esetekben környezetanalitikai céllal is szükséges lehet az ilyen jellegű folyadékok komplex elemzése. A folyadékok homogenitása szerint, valamint az elvégzendő vizsgálatoknak megfelelően (kémiai analízis, mikrobiológiai vizsgálat, toxikológiai elemzés) kell a mintavételt megtervezni. A hordókban, tartályokban tárolt és/vagy szállított folyadékokra jellemző lehet a rétegzettség. Amennyiben nem vagyunk kíváncsiak az egyes, eltérő sűrűségű fázisok összetételére, csak a tartályban lévő folyadék egészére nézve kell elemzést végeznünk, meg kell kísérelnünk a homogenizálást. Ez történhet a térfogat függvényében keveréssel, a hordó görgetésével, rázással. Amennyiben a különböző rétegek szelektív analízise is szükséges, akkor a fentebb már említett rétegzett mintavételt lehet alkalmazni. Ilyenkor a különböző rétegekből származó mintákat egymástól elkülönítve kell kezelni (tárolni, szállítani, elemezni).

2.1.3 ábra Néhány, folyadékok mintavételezésére, tárolására és szállítására alkalmas edény (saját)

Vegyünk egy példát: ballonokban savelegyet szállítanak közúton, és ezek ellenőrző mintázása szükséges. Az általános elv az, hogy minden edényből veszünk olyan fél-1 liter mintát, jól záródó, sötétített, csavaros kupakkal ellátott folyadéküvegbe. Ez természetesen csak abban az esetben kivitelezhető az idő- és költséghatékonyságot figyelembe véve, ha a szállított tartályok száma nem nagy. Olyankor legalább az egységek 10%-át kell mintáznunk, lehetőleg randomizált mintavételt alkalmazva, amikor véletlenszerűen választjuk ki a mintázásra kerülő edényeket. A vett részmintákat mindkét esetben vagy egymástól elkülönítve tároljuk, szállítjuk és elemezzük (ez a költségesebb és időigényesebb, de precízebb módszer), vagy (és hatósági vizsgálatoknál ez a gyakoribb) a helyszínen egy megfelelően nagy térfogatú edényben elegyítjük, homogenizáljuk és az így, a részmintákból létrehozott átlagmintából vesszük ki azt a vizsgálati mintát, amelyet a laboratóriumba szállítva és elemezve a teljes szállítmányra vonatkozó, arra nézve reprezentatív átlag információt kapjuk. Amennyiben több gyártási sarzsból származó tételt tartalmaz a szállítmány, akkor minden srazsból venni kell részmintát, és azokat sarzsonként szükséges elegyíteni.

Nagy szállított térfogat esetén a homogenizálás kézi módszerekkel a helyszínen nem lehetséges. Ilyenkor egy legalább 20mm belső átmérőjű, a tartályban lévő folyadék anyagi minőségétől és az elemezni kívánt paraméterektől függően üveg, fém vagy műanyag hengeres csövet engedünk le, amely belsejében egy zsinórhoz erősített dugó található. A cső megtelik a folyadékmintával, amely a tartály minden rétegéből tartalmazni fog részleteket. A madzag meghúzásával alulról zárjuk a mintavevőt, majd kivételt követően a tartalmát folyadéküvegbe engedjük és elegyítjük.

Gázmintavétel

A gázokból történő mintavétel több céllal történhet: vagy magának a gáznak, gázkeveréknek a minőségi összetételéről szeretnénk információt nyerni, vagy a benne oldott anyagok, esetleg lebegő szilárd szemcsék méretének, kvantitatív és kvalitatív jellemzőinek megállapítása szükséges. A gázok mintavételezése összetett feladat: a homogenitást tekintve igen egyneműnek tekinthetők, ami könnyíti a mintavételt, azonban a mintaveszteség kockázata a halmazállapotból adódóan nagy lehet. A mintavételre, valamint tárolásra és szállításra alkalmas eszközök körültekintő megválasztása ezért kiemelten fontos. Gondot kell fordítani az anyagi minőségre, hiszen egyes gázok könnyedén átdiffundálnak például a műanyagon (gondoljunk a héliummal töltött lufikra, amelyek néhány napon belül már nem szállnak fel), illetve a megfelelő tömítésre.

Ismernünk kell a mintázandó gáz néhány fizikai és kémiai tulajdonságát, mint a hőmérséklete, nyomása, hiszen befolyásolhatják a választott mintavétel módját. Korrozív gázok esetén például üvegedények alkalmazása javasolt, melyek jól záródó, csiszolatos üveg-, vagy tefloncsappal vannak elzárva. Szakaszos mintavétel esetén egyszerre maximum 500 ml gázt veszünk, és alkalmas szállítóeszközben a laborba visszük. Figyelembe kell venni, hogy történik e diffúzió a tárolóedény falán keresztül, ami lehet komponens-szelektív: ebben az esetben nem csak mintaveszteséggel kell számolnunk, hanem a minta összetétele is megváltozhat, a mérési eredmény pedig nem lesz reprezentatív a mintázott közegre nézve. A kémiai tulajdonság alapján kiszűrhető az is, hogy a mérendő komponens adszorbeálódhat-e a választott anyagú mintavevő edény falán.

Érdemes elkülöníteni, milyen típusú gázokból történik a mintavétel. Nyugvó, **atmoszférikus nyomású gázok** mintavétele az egyszerűbb: általában szívással áramoltatjuk be a gázt a mintavevő eszköz belsejébe. Térfogati mintavételt alkalmazhatunk nem túlnyomásos gázok esetében, ilyenkor mintavevő „malac”-ba vagy zacskóba történik a minta áramoltatása. A mintavevő „malac” merev falú, zárható edény, amely üvegből vagy fémből készül és a megvett gázminta vákuum segítségével távolítható el belőle. A zacskók, zsákok műanyagból készülnek és általában alumínium bevonattal, valamint szeleppel/szelepekkel rendelkeznek a minta ki- és bevezetése céljából. A mintavételezésre használt edényt a gázzal át kell öblíteni. A mintavételre nívópalackot és Deville palackot is használhatunk, de szivattyúval hatékonyan lehet nagyobb mennyiséget is a mintavevőbe vezetni. Az átszívott térfogat megállapítására gázórát alkalmazhatunk, így pontos koncentráció megállapítására nyílik lehetőség. Amennyiben a vizsgálandó gáz nagy hőmérsékletű, a mintavevő előtt azt hűteni szükséges, amihez az

úgynevezett hőkígyókat használhatjuk. Amennyiben a gáz minőségi illetve mennyiségi elemzése a cél, a benne lévő szilárd anyagokat szűrőfelületeken kell csapdázni, az esetleges nedvességtartalom miatt szárításra alkalmas anyagot tartalmazó edényt vagy gázmosót a mintavételi eszköz és a gázkivezetés közé beiktatni. Amennyiben az alkalmazható szárítóanyag a gázminta számunkra információt hordozó komponensét is megkötné, erélyes hűtéssel tudjuk eltávolítani a nedvességtartalmát.

A **nyomás alatt lévő gázok** szivattyúzás nélkül, a nyomáskülönbség hatására a tartályból a mintavevő eszközbe áramoltathatók. A gáz nyomását a biztonságos mintavétel érdekében mérni és szabályozni kell, olyan 1-1,2 bar közé. Vezetékben áramló gázok tekintetében fontos megemlíteni, hogy a kapott mérési eredmények a mintavétel időpontjára vonatkozó információval szolgálnak. Ha folyamatosan monitorozni kell az áramló gáz kvalitatív vagy kvantitatív paramétereit, automata monitorozó rendszerek kiépítése lehet szükséges, amelyhez komponens-szelektív érzékelőket építenek be a vezetékek elágazásihoz (pl hővezetőképesség meghatározása szenzoros technikával, vagy szakaszosan mintavevő csapok beépítése és a minta direkt gázkromatográfba juttatása).

A környezeti analízisben a leggyakrabban levegőből kell mintát venni, például egy gyárterület épületében. A levegő komponenseinek mintázása történhet **aktív módon**, amikor mintavételi pumpát alkalmazunk és ennek hiányában, **passzív módon**.

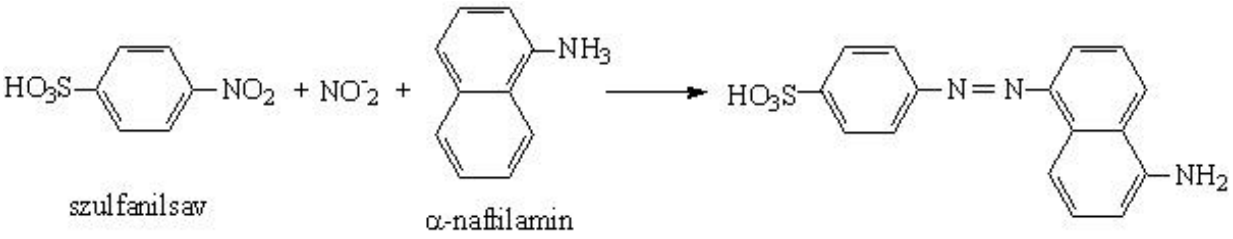
Adott komponens szelektív meghatározására gyakran alkalmazzuk a dúsításos eljárást. **Adszorpciós mintavételről** akkor beszélünk, ha a gáz valamely komponensét specifikusan megkötjük egy reagenst tartalmazó oldatban. Az elnyeletést követően az oldatban lévő mérendő komponenst klasszikus vagy műszeres analitikai technikákkal mennyiségileg mérhetjük. Lényeges, hogy a pontos kvantitatív analízis érdekében ismernünk kell az elnyeletés hatásfokát és az abszorpciónak teljesnek kell lennie. A hatásfok megállapítására a legalkalmasabb technika, ha több, abszorbenst tartalmazó edényt (mondjuk impingert) kötünk össze, és átáramoltatjuk rajtuk a gázt. Így meg tudjuk mérni, hogy a sorban melyik abszorbens elegyben mennyi nyelődik el pontosan a mérendő komponensből.

2.1.4 ábra Sorba kötött gázmosók (saját)

Egyéb, a későbbi meghatározást zavaró szennyezők elnyelését a rendszer elé kötött gázmosóval tudjuk kiküszöbölni. Az átáramlott gáz mennyiségét is mérnünk kell, amit rotaméterrel vagy gázórával tehetünk meg. Az abszorpciós mintavétel sokszor hosszú időt vesz igénybe annak érdekében, hogy kis mennyiségben jelenlévő szennyező is kvantitatívan elemezhető legyen a dúsítást követően.

Gyakorlati példák a gázkomponensek elnyeletéssel történő meghatározására a környezetanalitikában:

1. A fotokémiai szmog kialakulásában jelentős szerepet játszó **nitrogén-oxidok** a fejlett országokban 40%-ban közlekedési eredetűek, 50%-ban az egyéni és ipari tüzelési technikákból származnak, a maradék pedig vegyipari kibocsátásból és nem antropogén eredetű forrásból kerül a környezetbe. Abszorpciós módszerrel mennyiségileg meghatározhatók: 0,1%-os nátrium-arzenit oldatba bevezetve nitrit-ion képződik, amelyet Griess-Ilosvay reakcióban élénk vörössé színezünk. Spektrofotometriásan, megfelelő kalibrációval 525 nm hullámhosszon a nitrit-ion koncentrációja mennyiségileg mérhetővé válik.



A salétromossav redoxi rendszerben diazónium-vegyületté alakítja a szulfanilsavat, amely az α-naftilaminnal élénk színű diazofestéket képez[3]

2. Bár a fejlett országokban bevezetett szabályozásoknak köszönhetően világszinten csökken a kibocsátott **kén-dioxid** mennyisége, fontos levegőminőséget meghatározó paraméter, amely mennyiségi analízise a környezetanalitika feladata. Abszorpciós technikával, kálium-tetrakloro-merkurátot tartalmazó gázmintavevőn átáramlott levegő kén-dioxid tartalma elnyelődik, szulfito-merkurát komplexet képezve (West Gaeke módszer).

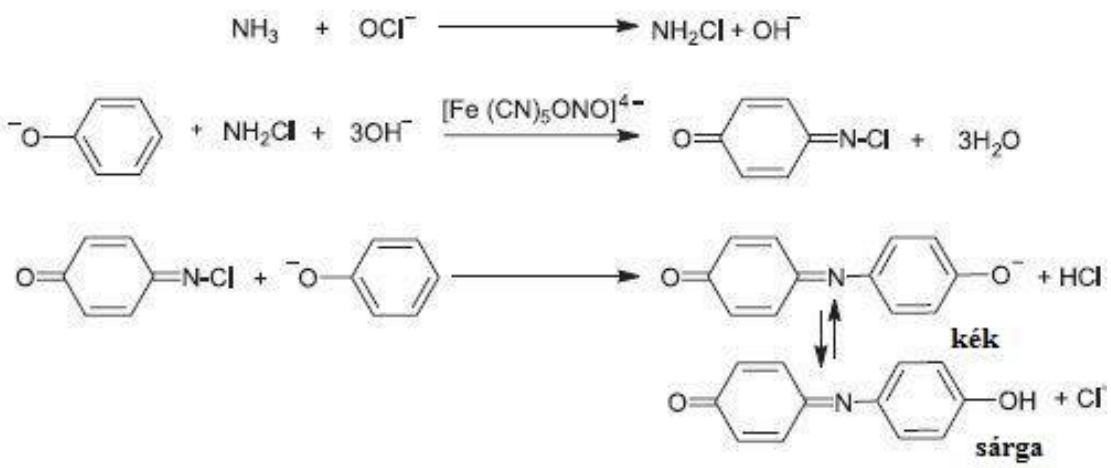
$$[HgCl_4]^{2-} + 2SO_2 + 2H_2O = [Hg(SO_3)_2]^{2-} + 4Cl^- + 4H^+$$

Spektrofotometriásan az abszorbeálódott kén-dioxid mennyiségileg úgy válik elemezhetővé, hogy[3] az oldathoz formaldahidet és savanyított pararozanilint adunk. A keletkező bíborvörös pararozanilin-metil-szulfanilsav 560 nm hullámhosszon jól definiált elnyelést mutat, így spektrofotometriás módszerrel mérhető.
Klasszikus analitikai módszer is kínálkozik az abszorpciós technikával vett levegőminta kén-dioxid-tartalmának elemzésére akkor, ha hidrogén-peroxid oldaton buborékoltatjuk át. A kén-dioxid és hidrogén-peroxid reakciójából kénsav keletkezik, amely kvantitatív meghatározása történhet egyszerű sav-bázis titrálással.

$$SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4$$

Meg kell azonban jegyezni, hogy számos komponens megtalálható a levegőben, ami zavaró mátrixot képezhet a klasszikus analízisnél.

3. A légköri **ammónia** bár sokáig nem tartozott a kiemelkedő légszennyezők közé, analízise az utóbbi évtizedben az ammóniaszennyezéssel járó ipari folyamatok kapcsán előtérbe került. Gázmosóban, 1%-os kénsavoldaton átbuborékoltatott levegő ammóniatartalma elnyelődik, amelyhez indofenol (A: nátrium-szalicilát + trinátrium-citrát + nátrium-nitrozo-pentaciano-ferrát(III); B: NaOH + HYPO NaOCl + $NH_3 \rightarrow NH_2Cl$ + NaOH) reagenseket adva az ammónium-ionokból színes, spektrofotométerrel detektálható vegyületeket képezünk.



Az abszorpciós mintavételre a hagyományos mintavevőkön kívül használhatunk miniatürizált impingert, diffúziós és Denuder csöveket is.

Másik mintavételi lehetőség, amikor szilárd fázisú **adszorbensen** kötjük meg a vizsgálni kívánt gázkomponenst. Ebben az esetben a töltőanyag szelektív a mérendő vegyületre nézve, amit akár üveg, műanyag vagy rozsdamentes acél csőbe töltünk, amin a levegőt átszívjuk, Az aktív szén, Tenax, szilikagél stb. felületről a mintavételt követően vagy deszorbeáljuk hőközléssel a mérendő komponenst, vagy folyadékfázisba extraháljuk valamilyen szerves oldószer segítségével és minőségileg, illetve mennyiségileg azonosítjuk gázkromatográfiás módszerrel.

A kereskedelmi forgalomban léteznek olyan előre töltött mintavevők, amelyek gyors minőségi azonosítást, de akár közelítő mennyiségi elemzést is lehetővé tesznek. Az indikátorcsövek általában adott komponensre specifikus szilárd adszorbenssel vannak megtöltve és színváltozással jelzik annak jelenlétét, a skálával ellátottak félkvantitatívan a mennyiségét is (pl. Draeger cső). A levegőt egy, a jelzőcsőhöz gyártott és mellé csomagolt kézipumpa segítségével szívjuk keresztül az adszorbensrétegen. A mintavevők viszonylag drágák és a legtöbb esetben egyszer használatosak, de gyors és egyszerű lehetőséget kínálnak például a munkahelyi levegő monitorozására, hiszen közel 300 különböző komponens detektálására alkalmas adszorbenssel kaphatók.

2.1.5 ábra Speciális adszorbenssel töltött Draeger csövek (saját)

A gázelemzés témaköréhez indirekt köthető az **atmoszférikus aeroszolok** elemzése. Aeroszolnak nevezzük a gáznemű közeg és a benne finoman diszpergált szilárd, vagy cseppfolyós részecskék együttes rendszerét. A levegőminőséget elsősorban városi környezetben döntően befolyásoló paraméter, mind a mennyiségük, mind a rajtuk megkötődő légszennyező anyagok minősége tekintetében nagy jelentőségük van. Aeroszolok lehetnek szilárd vagy folyadékcseppek, amelyek a gázfázisban diszpergáltan vannak jelen: pl. égési folyamatokból származó hamu-, korom- de talaj és homokszemcsék is. Az alábbi táblázat a légköri aeroszolkomponensek legfőbb származási helyeit sorolja fel[32]:

Komponens	Főbb származási hely
Széntartalmú anyagok	Belső égésű motorok
Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}	Tengeri só, szél által szállított porszemcsék
SO_4^{2-}	Széntüzelésből származó SO_2 emisszió
NO_3^-	Égés során keletkező NO_x
NH_4^+	Állattenyésztésből származó NH_3
Cl^-	Tengeri só, széntüzelésből származó HCl
Oldhatatlan ásványi részek	Szél által szállított porszemcsék

A légkörben lévő szilárd szennyeződések különböző mérettartományba tartozó, eltérő kémiai és fizikai tulajdonságokkal rendelkező alkotók keveréke, amelynek durva frakcióját ülepedő pornak nevezzük. Ezt a szedimentumot tovább osztályozhatjuk a szemcsék vízoldhatósága,

[32] Bartófi István: Környezettechnika. Mezőgazda Kiadó, 2003 pp. 35-45.

illetve szerves és szervetlen összetevői alapján. A részecskék méret szerinti osztályozása, eloszlása meghatározza a kondenzációban, légköri optikában és energiaátvitelben játszott szerepüket, valamint az egészségügyi hatásukat. Szálló poroknak (*particulate matter*) nevezzük a hosszabb ideig lebegve maradó kisebb részecskéket. Az MSZ EN 12341:2000 szabványban foglaltak szerinti pontos meghatározás:

- szálló por (SPM, suspended particulate matter): egy adott, zavarmentes légtérben lévő összes, levegő által körülvett részecske megnevezése,
- thorakális frakció (PM10, particulate matter): a gégefőn áthaladó, belélegzett részecskék tömegaránya, melyet a PM10: ISO 7708 szabvány definiál.

Az osztályozásnak kiemelt egészségügyi jelentősége van: a PM10 azt a frakciót jelöli, amely átlagos átmérője 10 μm alatt van, a PM2,5 pedig azt, amely átlagos átmérője 2,5 μm alatt van. Minél kisebb a szemcseátmérő, annál mélyebbre jutnak a részecskék a légzőrendszerben a rajtuk megkötődött szennyeződésekkel együtt. Ez megköveteli a frakcionált mintavételt és elemzést. A mintavételre főleg szűrőket alkalmazunk, amelyen a megkötődött frakció tömege megállapítható. A komponens szerinti elemzés azonban érzékeny módszereket kíván, ugyanis hosszú idő alatt is csak viszonylag kis mennyiség gyűjthető, ami a komplex elemzést nehezíti. Gyakran alkalmazott módja az atmoszférikus aeroszolgyűjtésnek a kaszkád impaktor. Ez a speciális berendezés szűkülő nyílásokkal ellátott kúpos egységekből épül fel, amelyekhez mintagyűjtő tálcák csatlakoznak. Az állandó térfogati sebességgel átáramlott levegőből tehetetlenségüknél fogva a különböző átmérőjű szűkületeken átjutott szemcsék a tálcákon leválasztódnak. A módszer kiemelt előnye, hogy méretfrakciónként külön történik az aeroszolgyűjtés, ami frakciónkénti tömegmérést és elemzést tesz lehetővé.

Szilárd halmazállapotú anyagok mintavétele

A szilárd anyagok mintavételének szűk keresztmetszetét a rájuk jellemző merőben nagyobb inhomogenitás nehezíti, a korábban tárgyalt folyadék- és gázmintákhoz képest. Szemcsés anyagok (pl.: bauxit, vasérc, homok, sóder) mintavételekor, ha az átlagos szemcsenagyság ismert vagy becsülhető, akkor az alábbi tömegű részletminták kivétele szükséges a reprezentativitás megőrzése érdekében:

- ha az átlagos szemcsenagysága 10 mm-nél kisebb: 1 kg,
- 10 és 50 mm között van: 1 és 2 kg,

- 50 mm-t meghaladja: 2 kg-nál nagyobb tömegű részletmintákat veszünk, amit negyedeléssel homogenizálunk.

Ezzel a módszerrel egy-egy részminta tömegét kapjuk meg. Ahhoz, hogy megállapítsuk, hány részmintát szükséges venni és elemezni, meg kell vizsgálnunk a mintázandó, szemcsés, szilárd anyag homogenitását. A homogenitás mértékét a fő alkotórész szórása szabja meg:

- nagyon egynemű: a fő alkotórész szórása kisebb 1 relatív %-nál,
- egynemű: a szórás 1 és 2 relatív % között van,
- közepesen egynemű: a szórás 2 és 5 relatív % között van,
- nem egynemű: a fő alkotórész szórása nagyobb 5 relatív %-nál.

Amennyiben ismert, vagy szemrevételezéssel meghatározható az egyneműség, az alábbi képlet alapján tudjuk megállapítani, hány részletminta kivételére van szükség:

$$N=\sqrt[c]{Q}$$

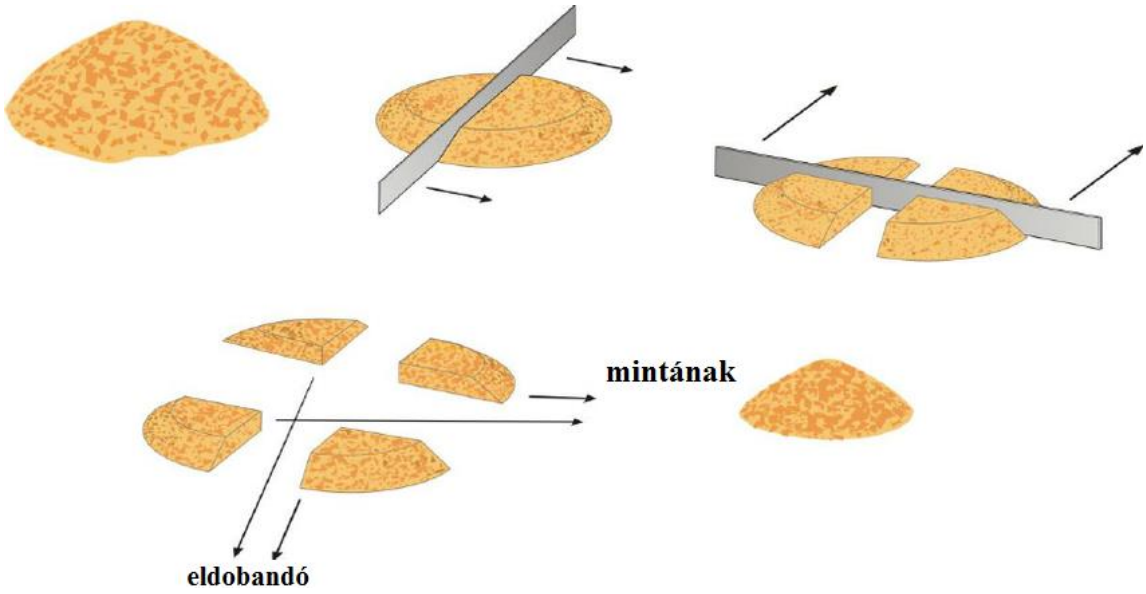
,ahol N: a részletminták száma,
C: az „egyneműségi tényező,
Q: a tömeg.

Az egyneműségi tényező az alábbiak szerint alakul:

- nagyon egynemű anyagok: C=1,0,
- egynemű anyagok: C=1,5,
- közepesen egynemű anyagok: C=2,5,
- nem egynemű anyagok esetében: C=3,0.

A részletminták általában túl nagy tömeget képviselnek ahhoz, hogy laboratóriumba szállíthatók legyenek. Amennyiben átlagmintát szeretnénk a laboratóriumba vinni, a részletmintákat homogenizálás után újra meg kell mintázni. Szilárd, szemcsés anyagok esetében a **negyedeléses technika** a legalkalmasabb erre a célra: a részmintákat kúpba halmozzuk, és többször átlapoljuk: a kúp tetejére felrakott anyag annak minden oldalán le kell, hogy hulljon. Ezt a lépést ismételve gondoskodunk arról, hogy a minták megfelelően „elegyedjenek”. Ezután egyenletes koronggá terítjük a kúpot és egy egyenlő szárú, négyzet alakú deszka kereszttel négy egyenlő cikkelyre osztjuk: negyedeljük. Az egyik két, egymással szemben fekvő negyedet kivesszük, az már nem lesz része a mintának. A maradék két körcikket újra kúppá halmozzuk, és elölről kezdjük vele a negyedelési folyamatot. Addig folytatjuk, amíg a laboratóriumba szállítható tömegű mintát kapunk. A laboratóriumban újabb homogenizálás

kezdődik: a mintát törjük, szitáljuk és a laboratóriumi asztalon, kisebb eszközökkel tovább negyedeljük addig, amíg az elvégzendő vizsgálatokhoz megfelelő mennyiségű mintához jutunk. Amennyiben helyesen végezzük a negyedelést, biztosak lehetünk benne, hogy homogén, az eredeti részletmintákat jól reprezentáló laboratóriumi mintához jutunk.



2.1.6 ábra A negyedeléssel végzett homogenizálás munkafolyamata[33]

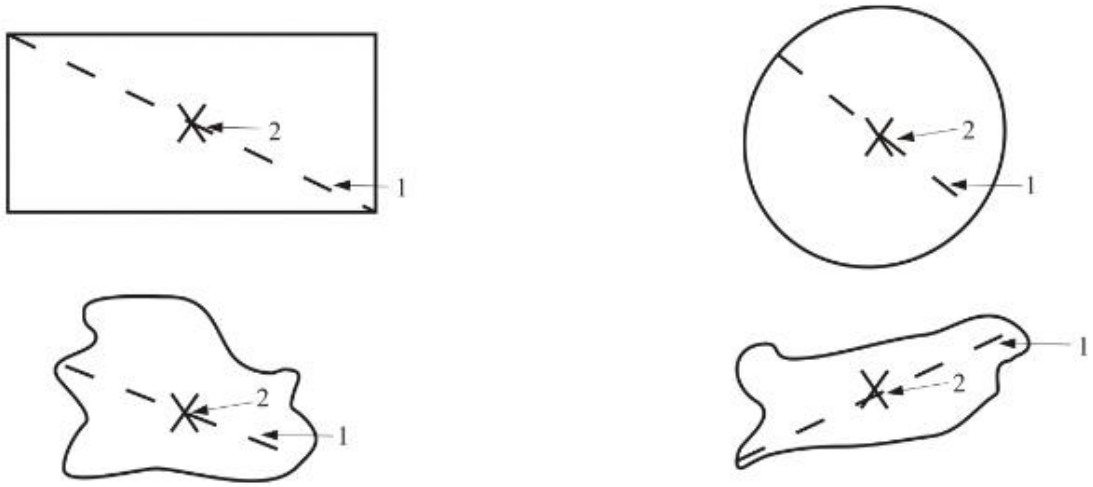
A környezetanalitikában sűrűn előforduló szilárd halmazállapotú mintatípus a **talaj**, ami az egyik legfontosabb természeti erőforrásunk. Vertikálisan és horizontálisan is heterogén összetétel jellemzi, amely a reprezentatív mintázás számára nagy kihívást jelent. Alapvetően nagy mintaszám analízise szükséges, ha egy terület részletes felmérését tervezzük. A talaj analízise több szempontból is fontos lehet: mezőgazdasági, tudományos, környezetvédelmi stb. Mezőgazdasági célú felmérés során a felső talajréteg mintázása és vizsgálata nyújtja az információt, hiszen ez a legtöbb haszonnövényünk élőhelye, ami a gyökérzónával együtt a felszíntől számított 20-30 cm mélységet jelenti. Lényeges a mezőgazdasági szempontból történő elemzésre szánt minták vételekor a megfelelő időpontot is kiválasztani, hiszen egyes tápelemek például évszakos eltérést mutatnak, illetve a vegetáció aktuális állapotát is figyelembe kell venni. A környezetvédelmi célú talajminta-vételezés elsősorban a talajtani tulajdonságok feltérképezésére, szennyezettség minőségének és mértékének, valamint terjedési vonalának megállapítására irányul. A részletes terepbejárást és információgyűjtést követően elkészített mintavételi terv alapján történik a mintázás, ahol a geomorfológiai viszonyok ismerete kulcsfontosságú (pl. lejtőszakaszok). Mezőgazdasági mintavételkor általában

[33] Eija Alakangas: Quality guidelines of wood fuels in Finland, DOI: 10.13140/RG.2.1.3290.3127

átlagmintát veszünk a talajtani szempontból homogén területről, azonos rétegből és egységes módszerrel. Ezzel szemben környezetvédelmi megfontolásból elsősorban a pontminták gyűjtése javasolt és a mezőgazdasági mintáknál nagyobb mélységek mintázása is szükséges lehet. A talajtani leírásokhoz a különböző rétegek mintázása talajszelvény létesítése mellett a legkönnyebb: téglalap alakú gödröt ásunk, rövidebb oldalán lépcső kialakításával úgy, hogy belső munkaterületén legalább egy ember kényelmesen tudjon dolgozni (kb.70 cm). A hazai talajviszonyok mellett ritka, hogy 2 méternél mélyebb szelvény létesítése lenne indokolt. A szelvényből kikerülő anyagot úgy kell elhelyezni, hogy az ne hullhasson vissza a mintagödörbe.

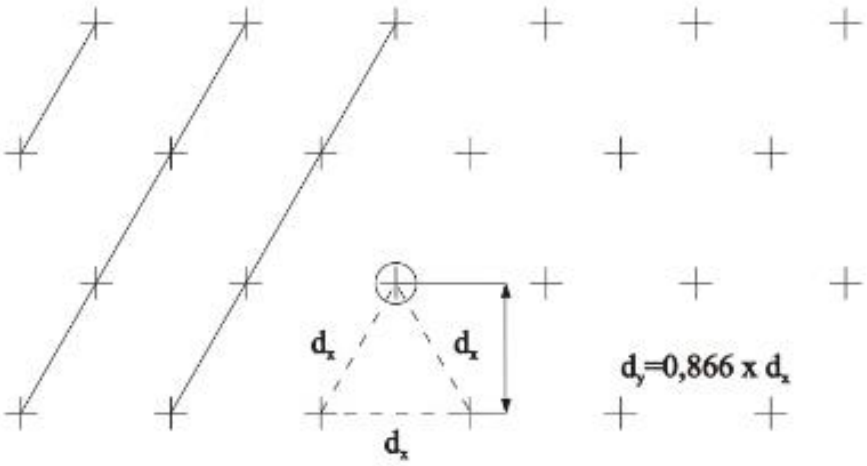
2.1.7 ábra Talajszelvény létesítés (Dr. Türk Gábor fényképe)

Ismeretlen eloszlású, vagy feltételezhetően homogén kiterjedésű szennyezés esetén a **négyzethálós mintavételi technika** alkalmazható: a területre rajzolt háló leghosszabb átlójának közepén kezdjük a mintavételt.



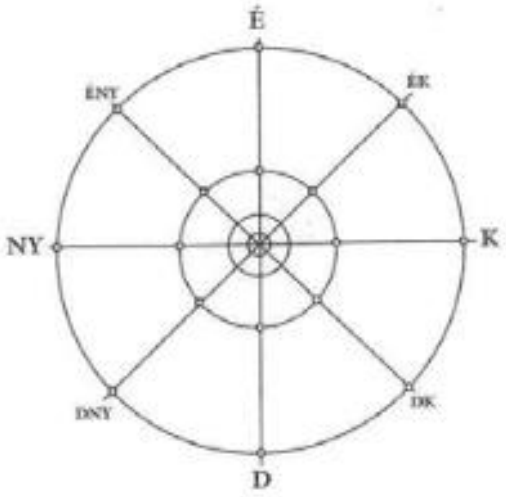
2.1.8 ábra Négyzethálós módszer (MSz 21470:1988)

Amennyiben a szennyezőforrás nem ismert, vagy a szennyezés terjedésének iránya nem becsülhető, az úgynevezett **hexagonális rendszerben történő mintázás** javasolt. A terület heterogenitásához igazodóan kialakított mintavételi pontokra egyenlő szárú háromszög illeszthető, amely élhosszai szabottak.



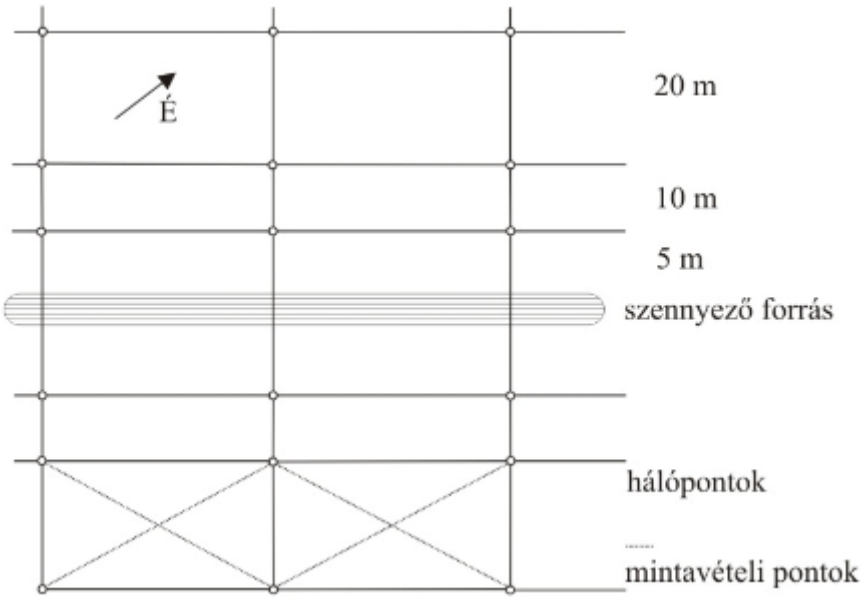
2.1.9 ábra Hexagonális módszer (MSz 21470:1988)

Amennyiben pontosan ismert a szennyezés pontszerű jellege, úgy a pontforrás köré az égtájaknak megfelelő sugarakkal felvett körök mentén történik a mintavétel, amit **sugaras rendszerű eljárásnak** nevezünk.



2.1.10 ábra Sugaras módszer (MSz 21470:1988)

Az ismert forrásból lineárisan terjedő szennyezés esetében sávos mintavételi hálót jelölünk ki a vezetékek, utak, vasúti sínek mentén. Az így kialakított **sávos mintavételi rendszerben** a lineáris egységek mindkét oldalán el kell helyezni mintavételi pontokat.



2.1.11 ábra Sávos mintavétel (MSz 21470:1988)

Általánosan az mondjuk, hogy egy 10 m^2-es területről legalább 3 pontból kell mintát vennünk annak érdekében, hogy reprezentatív elemzési eredményeket kapjunk. Amennyiben a

heterogenitást nagymértékben figyelembe akarjuk venni, esetleg megállapítani azt, akár 20 minta vételére is szükség lehet. A talajok heterogenitására vonatkozóan három csoportot ad meg a szakirodalom:

- mikro-variáció: 0 – 0,05 m,
- mezo-variáció: 0,05 – 2 m,
- makro-variáció: > 2 m.

A variabilitás feltérképezésénél ez a csoportosítás lehet a segítségünkre: minél nagyobb heterogenitás feltételezhető, annál nagyobb számú minta vétele javasolt.

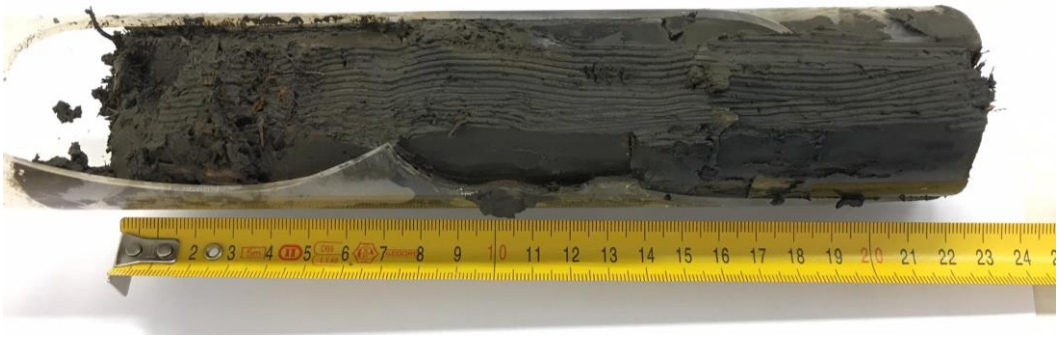
A talajok mintavételére ásó, szúróbot, kézi talajfúrók és motoros, gépi talajfúró szárak alkalmazhatóak. A rétegek vizsgálatánál fontos elkerülni a keresztszennyezést. Ilyenkor fém vagy PVC csöveket is alkalmazhatunk, amelyek egyik végét élesre hegyezzük. Amikor a rétegek vizsgálata nem szükséges, akkor a kézi vagy gépi fúrók lehetnek a legalkalmasabbak, de fontos figyelembe venni a talaj kötöttségét: homok vagy lágyabb talajon nem vagy kevésbé alkalmazhatóak, mint agyagosabb, vályogosabb területeken.

2.1.12 ábra A talajmintavétel eszközei[34]

[34] https://www.eijkelkamp-usa.com

A talajmintákat műanyag zacskóban, hűtve tároljuk (4°C). Amennyiben a minta vizesebb, a mintavételi edényt teljesen tele kell tölteni az anaerob körülmények biztosítása érdekében, hogy levegővel érintkezve adott komponensek oxidációját elkerüljük.

A talajok mellett az **üledékek** is tipikusan előforduló szilárd minták a környezeti analízisben. Attól függően kell megválasztani az üledékminták vételére szolgáló eszközt, hogy milyen mélységből, a parttól milyen távol tervezzük a mintát venni, valamint milyen az üledék szerkezete. A lágyabb, partközeli mintavétel történhet lapátolással, nagyobb mélységekből azonban fúrással tudunk mintázni. Amennyiben a különböző rétegek elkülönített elemzése a cél, egy speciálisan kialakított, hegyes és éles végű, plexibetétes csővel fúrunk le a kívánt mélységig.



2.1.13 ábra PVC csőben vett és félbevágott tavi üledékminta (saját)

A környezetvédelmi céllal vett szilárd halmazállapotú mintákra további példa a **hulladék**. A szilárd halmazállapotú hulladékok mintavétele és elemzése a környezeti mintákkal foglalkozó laboratóriumok rutinfeladatai közé tartozik. A mintavétel előtt ebben az esetben is részletesen tájékozódni kell a mintáról: milyen az állaga, heterogenitása, szemcseméret-eloszlása, mennyisége, tárolási módja, mintázandó egységek száma és tömege, összetétele. Mindezek ismeretében lehet összeállítani a részletes mintavételi tervet és megállapítani a szükséges mintaszámot.

Általánosságban az alábbi táblázatban foglaltak lehetnek a mintaszám szempontjából irányadók[35]:

[35] http://kepzesevolucioja.hu/dmdocuments/4ap/14_1217_002_101215.pdf

A hulladék térfogata (m^3)	A pontminták száma	Az átlagminták száma
<1	3	-
1-100	6	3
100-1000	12	3
1000-5000	18	6
5000-10000	24	6
10000-50000	30	6
50000-100000	36	6
100000 <	egyedi	egyedi

A hulladékok nem csak a környezetre, de a mintavételt és elemzést végző személyzetre nézve is ártalmasok lehetnek. Lényeges tájékozódnunk és felmérnünk a mintázandó hulladék veszélyességét, esetleges fertőzőképességét, ami befolyásolja a mintázás módját, valamint a vételre kerülő minták számát is. Ebben az esetben a veszélyes anyagok kezelésére vonatkozó, szigorú munkavédelmi előírások vonatkoznak minden személyre, aki a mintázás vagy elemzés során kapcsolatba kerül a mintával.

A mintázandó szilárd hulladék általában csomagolási egységekben, tartályban vagy konténerben van elhelyezve. Általánosan jól járunk el, ha csomagolási egységenként mintázunk, amennyiben az egységek száma nem haladja meg az ötöt, 20-ig minden második egységből, míg 135-ig minden ötödik egységből veszünk mintát. Amennyiben az egységek száma ezt meghaladja, de nincs 1000 felett, minden 15-ig egységet mintázunk. 1000 feletti egységszámnál már a költségek és a reprezentativitás egyedi mérlegelése mellett hozunk döntést a mintaszámról. Konténerben, tartályban tárolt hulladék esetében ismernünk kell annak térfogatát és mélységi mintázást szükséges alkalmaznunk annak érdekében, hogy az esetleges rétegzettség ne befolyásolja negatívan az elemzési eredmények reprezentativitását.

A szilárd hulladékminta vételére legalkalmasabb módszer a lapátolás vagy kanalazás. Amennyiben rétegződés áll fent, vagy 1 méternél nagyobb a rétegvastagság, fúrással kell mintát venni. Rétegzett mintavételnél figyelni kell a keresztszennyezés elkerülésére.

2.1.3 Minta-előkészítési eljárások a környezeti analízisben

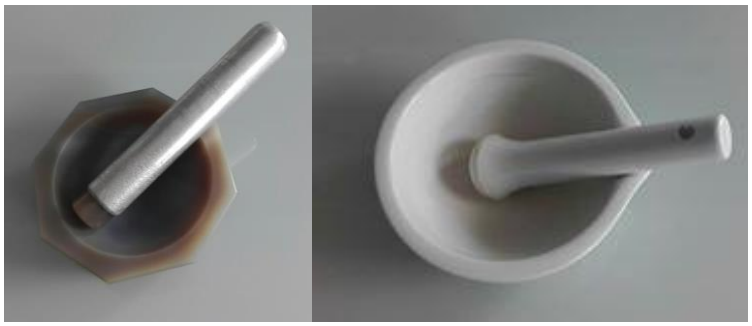
A környezetvédelmi célból vett minták az esetek döntő többségében a választott klasszikus és/vagy műszeres analitikai technikákkal közvetlenül nem elemezhetők. A laboratóriumi minta-előkészítés elsődleges célja, hogy a mintát az elemzési módszer számára megfelelő állapotba hozza, valamint eltávolítsa az esetleges zavaró komponenseket (mátrix) vagy a mérendő komponenst attól szelektíven elválassza, szükség esetén dúsítsa.

A minta-előkészítést a mintatípusok halmazállapota szerint osztályozva érdemes tárgyalni.

Szilárd minták előkészítése

A környezetanalitikában legtöbbször geológiai eredetű minták (üledék-, talaj- és kőzetminták) alkotják a szilárd halmazállapotú minták csoportját, de a növényi részek, fémek és fémötvözetek is előkészítést igényelnek. A szilárd anyagok feldolgozása mechanikai módszerekkel kezdődik melyek célja a minta homogenizálása, valamint szárítással a nedvességtartalom eltávolítása.

A homogenizálást sok esetben már a mintavételnél megkezdjük, majd a laboratóriumba szállítást követően folytatjuk. A mechanikai előkészítés eszközei a különböző törők (kúpos törő, kalapácsos törő), a malmok (porcelán vagy achát golyós malom), valamint a kisebb mennyiségek eldörzsölésére szolgáló mozsarak.



2.1.14 ábra Achát és porcelán mozsár, törővel (saját)

A homogenizálás fontos munkafolyamat, amely döntően meghatározza és befolyásolja a mérési eredmények reprezentativitását. Az eltört, elporított anyagot szitáljuk, és a szitán fennmaradó részt tovább dörzsöljük. Használhatunk manuális szitasort vagy elektromos szita-rázógépet, amelyek lehetőséget adnak a minták szemcseméret szerinti frakcionálására is.

A szárítás során megszabadulunk a minta nedvességtartalmától, így az hosszabb ideig, de legalábbis az analízis megkezdéséig eltartható lesz, és nem kell a nedvesség hatására beinduló

mikrobiológiai változásoktól tartanunk. A szárítás történhet szobahőmérsékleten és hőkezeléssel, azonban hőközléses szárítás hatására egyes komponensek minőségében illetve mennyiségében nem kívánt változások állhatnak be (hőérzékeny anyagok bomlása, illékony anyagok vesztesége). Ennek megfelelően a szárítást szárítószerek segítségével is végezhetjük, ahol azonban ügyelni kell a minták elszennyeződésére. Általában, ha egy környezeti minta nem higroszkópos, nem folyik vagy mállik, akkor szobahőmérsékleten légszáraz állapotba hozzuk. A higroszkópos anyagok szárítására jól alkalmazható a körültekintően megválasztott szárítószert tartalmazó exszikkátor.

2.1.15 ábra Szárítószert tartalmazó exszikkátor (saját)

Az alábbi táblázat néhány szárítószerként alkalmazható vegyszert tartalmaz, valamint a szárítóképességüket tünteti fel[36]:

Szárítószer	Milligramm vízgőz/liter levegő	Hőmérséklet (°C)
tömény H_2SO_4	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	16
96,1 % H_2SO_4	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	25
84,8 % H_2SO_4	0,174	20
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	1,5	30,5
vízmentes $CaCl_2$	0,36	30,5
CaO	0,003	30,5
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	0,002	30,5
vízmentes $Mg(ClO_4)_2$	0,03	30,5
P_2O_5	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	16
szilikagél (SiO_2)	0,03	30,5

Exszikkátorban gyakran használják a kobaltsóval impregnált szilikagélt, amely „kimerülését” színváltozással jelzi: kékből pirosra váltva szárítószekrénybe kell helyeznünk, és 130 °C körüli hőmérsékletre hevítve újra használható lesz.

A szárítás azért fontos, mert a mintában lévő komponens koncentrációját szárazanyag-tartalomra megadva kapunk értelmezhető és összehasonlítható eredményt. A szárítás lehetőséget ad továbbá a minta nedvességtartalmának és szárazanyagtartalmának meghatározására gravimetriás módszerrel: a pontosan ismert tömegű szilárd mintát 105 °C -os szárítószekrényben tömegállandóságig szárítva, majd a kihűlt, száraz mintát analitikai mérlegen visszamérve az alábbi képlettel számítható a szárazanyag-tartalom:

$$\text{szárazanyag} - \text{tartalom}\ (\%) = \frac{m_{száraz}}{m_{nedves}} \times 100, \text{ ahol}$$

$m_{száraz}$: a minta analitikai mérlegen bemért száraz tömege (szárítást követően),

m_{nedves}: a minta analitikai mérlegen bemért nedves tömege (szárítást megelőzően).

[36] Dr. Posta József: Mintavétel és minta-előkészítés. Egyetemi jegyzet, Debreceni Egyetem, 2010

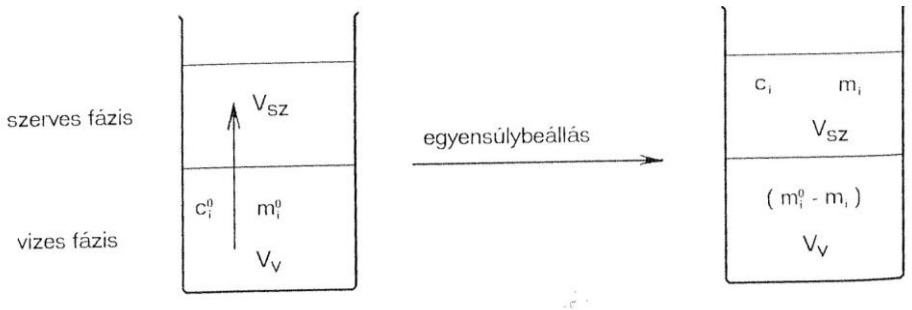
Minta-előkészítés szerves komponensek elemzése céljából

Az **extrahálás** kivonást jelent: általában azt a műveletet nevezzük extrakciónak, amelyben valamilyen folyékony vagy szilárd fázisú anyagból egyes komponenseket alkalmasan megválasztott módszerrel kivonunk. A fázisok közti anyagátmenet jellemzésére használt legfontosabb analitikai jellemző a **megoszlási hányados**. Ezt az egymással érintkező két fázisban lévő adott alkotó egyensúlyi koncentrációjának hányadosa fejezi ki, azaz általánosságban:

$$K_i = \frac{\rho_{i1}}{\rho_{i2}}$$

Ahol ρ_{i1} az i-edik alkotó koncentrációja az 1 fázisban, ρ_{i2} az i-edik alkotó koncentrációja a 2 fázisban.

Ha pl. vízben oldott **i** és **j** alkotót akarjuk elkülöníteni egymástól, akkor extraháló szernek olyan, vízzel nem elegyedő oldószert választunk, melyben az i-edik alkotó sokkal jobban oldódik, mint a j-edik alkotó. Ekkor 1 a szerves, 2 a vizes fázist fogja jelenteni. A folyamatot a következő ábra szemlélteti.



2.1.16 ábra Az extrakció során lejátszódó változások

A két fázis közötti oldhatósági különbségek miatt az **i** alkotóból jóval több fog átkerülni a szerves fázisba, mint a j-ből. Ha az alkotók tömege eredetileg m_i és m_i^0 volt a vízben, az egyensúly beállása után ez megváltozik, az ábra második részének megfelelően alakul, azaz a megoszlási hányados a következőképpen fog alakulni:

$$K_i = \frac{\rho_i}{\rho_i^0 - \rho_i} = \frac{m_i V_v}{(m_i^0 - m_i)V_{sz}}$$

Nagyon fontos analitikai jellemző az **elválasztási tényező**:

$$S_i = \frac{m_i}{m_i^0}$$

Az elválasztási tényező azt mutatja meg, hogy az adott alkotó mekkora része került át az új fázisba. A jó elválasztással szemben általában az az elvárás, hogy ez legalább 0,999 legyen.

Az elválasztási tényező százszorosa a **visszanyerési százalék**:

$$R_i = 100 \cdot S_i \geq 99{,}9\%$$

A visszanyerési százalék ideális esetben tehát 99,9 %, de sokszor ennél kisebb értékkel is meg kell elégedni. Általában 70 – 80 %-os visszanyerés már elfogadható.

A megoszlási hányados az elválasztási tényezővel is kifejezhető:

$$K_i = \frac{V_v}{V_{sz}} \cdot \frac{S_i}{1 - S_i}$$

A **retenció (visszatartás)** azt fejezi ki, hogy az adott alkotó hányad része maradt az eredeti fázisban:

$$\mathrm{Re}\, t_i = \frac{m_i^0 - m_i}{m_i^0} \leq 0{,}001$$

Természetesen az az előnyös, ha a retenció minél kisebb, optimális esetben kisebb, mint 0,001.

A koncentrálódás mértékét fejezi ki a **dúsítási tényező**:

$$\delta_i = \frac{m_i}{m_i^0 - m_i}$$

Az eddigi jellemzők csak az elválasztandó anyagra vonatkoztak. Az is érdekes lehet azonban, hogy az adott alkotót mennyire sikerül elválasztani egy másiktól. Fontos jellemző ebből a szempontból a **tisztaság** és a **szelektivitás**. **A tisztaság (P**) azt fejezi ki, hogy az új fázisba került alkotó mennyire mentes az eredeti fázisban lévő kísérő (pl. j) alkotótól, a **szelektivitás (α)** pedig azt, hogy az adott elválasztó rendszer mennyire képes az alkotók megkülönböztetésére, elválasztására.

$$P_i = \frac{m_i - m_j}{m_i}$$

$$\alpha = \frac{K_i}{K_j} \neq 1$$

Ha $\alpha = 1$, akkor nincs elválasztás. A minta-előkészítési módszerek esetében a mennyiségi elválasztáshoz általában $\alpha = 10^3 – 10^4$ szükséges.

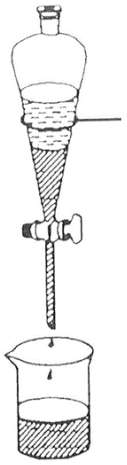
Folyadékban oldott komponensek kivonása

Folyadék-folyadék extrakció

A folyadék-folyadék extrakció lényege az, hogy az extrahálandó folyadékot (minta) egy vele nem elegyedő másik olyan folyadékkal intenzíven érintkeztetjük (extraháló oldószer), amelyben a minta alkotói jól oldódnak. Az egymással nem elegyedő fázisok érintkeztetése (intenzív rázás, ultrahangos diszpergálás, perkolálás) során az extraháló oldószerbe átoldódnak az alkotók, majd a fázisokat hagyjuk szétválni, és a két nem elegyedő folyadékot egymástól elkülönítjük. Ezt a folyamatot néhányszor megismételve a kinyerés mértéke fokozható.

A környezeti analitikában az egyik leggyakoribb feladat vízminták szerves alkotóinak kinyerése. Lényeges szerepe van az oldószer megválasztásának. Az extraháló oldószer a vízzel nem elegyedhet, ugyanakkor jól kell oldania az alkotókat. Apoláros alkotók kinyeréséhez apoláros, poláros alkotók kinyeréséhez pedig poláros extrahálószert kell használni. A kellő hatásfok eléréséhez sok esetben oldószer-elegyeket kell használni. Az alkotó-oldószer kölcsönhatás mellett fontos szerepe van még a pH-nak, a sókoncentrációnak és a hőmérsékletnek is. Esetenként a kinyerés javítható úgy is, hogy az adott vegyület valamilyen származékát állítjuk elő, és azt extraháljuk.

A folyadék-folyadék extrakció a legegyszerűbben ún. rázótölcsérrel végezhető el. Ez az ún. kirázásos extrakció.



2.1.17 ábra Rázótölcsérrel végzett extrakció

A rázótölcsérrel az extrakció a következőképpen történik:

- a minta ismert térfogatát a tölcsérbe töltjük,
- ismert térfogatú oldószert adunk hozzá,
- a tölcsér tartalmát alaposan összerázzuk.

Megvárjuk, míg a fázisok szétválnak, és a nagyobb sűrűségű fázist a tölcsér csapjának megnyitásával leengedjük. A kirázást többször megismételjük, minden esetben ismert térfogatú oldószerrel. Az első kirázás után az eredeti oldatban maradt minta tömege a korábbi egyenletek alapján a következő:

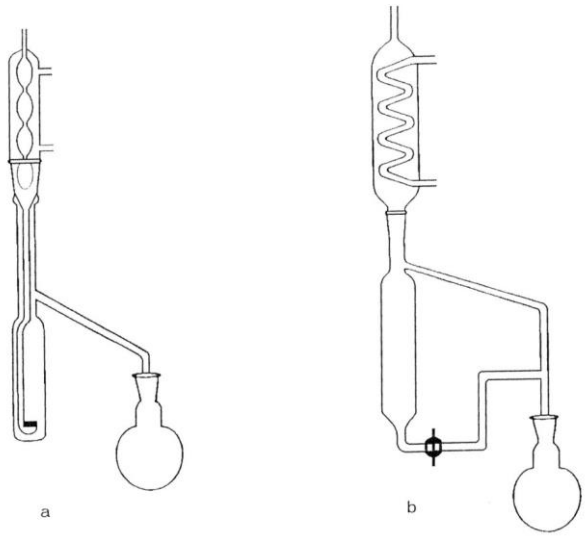
$$m_i^0 = m_i \left(\frac{V_v / V_{sz} + K_i}{K_i} \right)$$

Az n-edik kirázás után pedig:

$$m_i^0 = m_i \left(\frac{V_v / V_{sz} + K_i}{K_i} \right)^n$$

A cél, hogy m_i minél jobban megközelítse m_i^0-t.

A többszöri extrakció megvalósítható speciálisan erre a célra készült extraktorokkal is. Ilyen berendezések láthatók a következő ábrán.



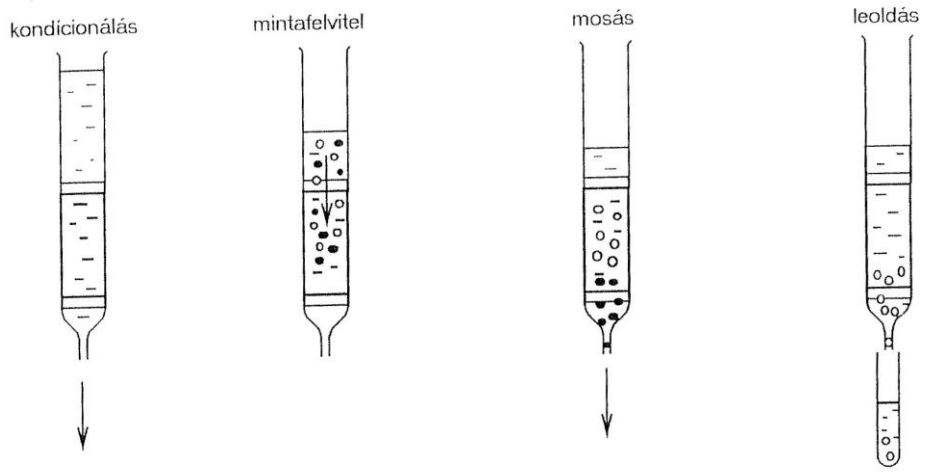
2.1.18 ábra Folyadék-folyadék extrakciós készülékek: a) víznél könnyebb, b) víznél nehezebb extrahálószer használatához

Szilárd-folyadék extrakció

A szilárd-folyadék extrakció (szilárd fázisú extrakció) esetében a folyadékból az elválasztandó alkotókat valamilyen „szilárd” extrahálószerrel, az azzal való kölcsönhatás révén vonhatjuk ki. A szilárd anyag (szorbens) lehet:

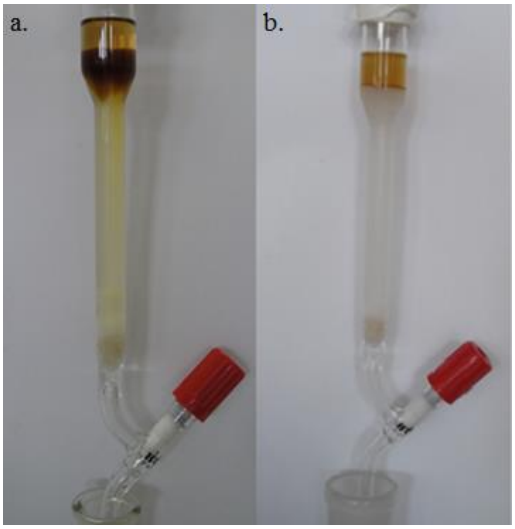
- adszorbens: aktív szén, alumíniumoxid, szilikagél, gyöngypolimerek (pl. XAD gyanták),
- helyhez kötött, immobilizált megosztófolyadékú, a folyadékkromatográfiában is használatos, módosított szilikagél,
- ioncserélő tulajdonságú folyadékkromatográfiás töltet.

A szilárd-folyadék extrakció a szorbenssel töltött csőben történik. Az oldatot felviszik a töltött oszlopra, melyen vagy a kísérőanyagok kötődnek meg és az azoktól megtisztított, az alkotót tartalmazó oldat folyik keresztül, vagy az alkotót kötik meg, ekkor azt egy következő lépésben az oszlopról alkalmasan megválasztott oldószerrel le kell oldani. Olyan eset is lehetséges, amikor az oszlopon gyakorlatilag minden megkötődik, majd külön kerülnek leoldásra a szennyezések, és megint csak külön – másik oldószerrel – a vizsgálandó alkotók. (Magát a töltetet legtöbbször használat előtt kondicionálni kell, azaz az elválasztásra alkalmas állapotba kell hozni megfelelő oldószerrel való telítés révén. Ez a folyamat a kereskedelemben készen kapható adszorbens csövek esetében gyakran elhagyható.) A szilárd-folyadék extrakció lépéseit szemlélteti az alábbi ábra:



2.1.19 ábra A szilárd-folyadék extrakció munkafázisai

A környezetanalitikában alkalmazható például szállóporok poliklórozott bifenil (PCB) és poliaromás szénhidrogéntartalmának (PAH) elválasztására. A légszáraz, homogén pormintát aceton-hexán elegyben rázzuk, vákuumbepároljuk és szilikagél oszlopra visszük. Hexánnal a PCB, míg diklór-metánnal a PAH vegyületek eluálhatók, majd gázkromatográfiásan kvalitatívan és megfelelő standardok mellett kvantitatívan is elemezhetők.

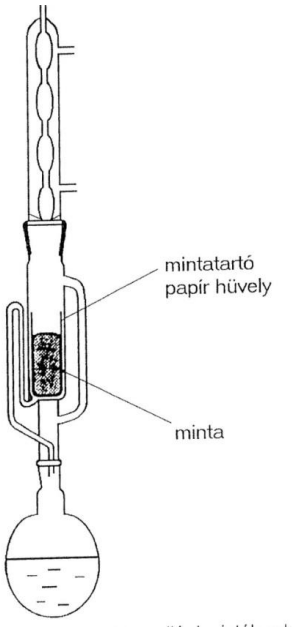


2.1.20 ábra Aceton-hexán elegyben kirázott szállóporokból PAH (a.) és PCB (b.) vegyületek elválasztása szilikagél töltetű oszlopokon (saját)

Komponensek kivonása szilárd anyagokból

Folyadék-szilárd extrakció

A szilárd anyagokból a vizsgálandó komponensek szintén kivonhatók alkalmasan megválasztott oldószerekkel, illetve oldószer keverékekkel. A legegyszerűbb megoldás ebben az esetben is a kirázás, mely úgy történik, hogy a pontosan bemért mennyiségű mintát ismert térfogatú oldószerrel adott ideig és hőmérsékleten rázzuk össze, általában rázógépben, illetve újabban ultrahangos készülékben. Ezt a megoldást alkalmazzák pl. a talaj- illetve hulladékkivonatok készítésekor. A hatékonyságot természetesen ebben az esetben is növeli az eljárás többszöri megismétlése. Ez szellemesen oldható meg az ún. Soxhlet elvű extrakciós készülékben.

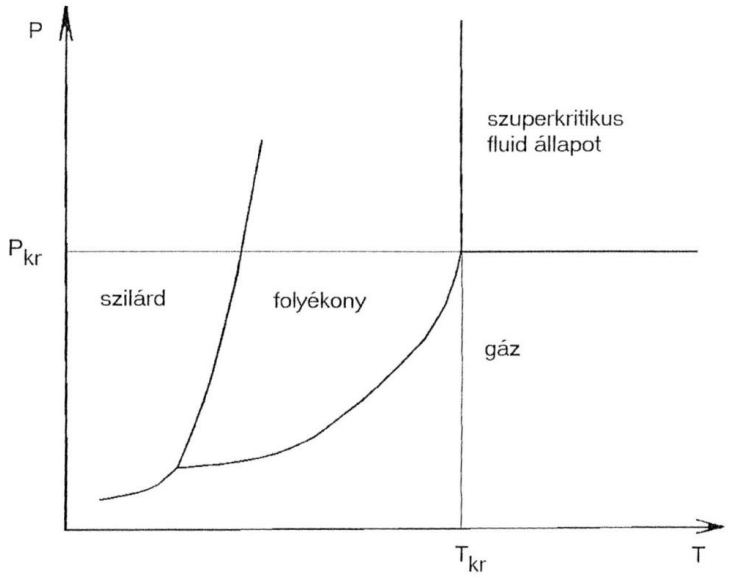


2.1.21 ábra Soxhlet extraktor szilárd minták extrakciójához

Az extraktor működésének lényege, hogy a mintatartó hüvelybe tett mintán mindig friss extrahálószer perkolál át. A készülék ezt úgy biztosítja, hogy a forraló edényből kipárolgó oldószergőz a hűtőben kondenzálva cseppenként érintkezik a mintával, majd az extraháló edényben marad mindaddig, míg a hébércső felső részét el nem éri az összegyűlt folyadék szintje. Ekkor az extraháló edényben lévő extraktum lefut a forralóedénybe („átfordulás"). Ez tekinthető egy extrakciós lépésnek. Ezt követően a folyamat tetszés szerint ismételhető, mivel az oldószer folyamatosan párolog és a kondenzátum újra extrahál. A kiextrahált komponensek a forraló edényben gyűlnek össze. A készülék alkalmas arra is, hogy az extraktumot a forraló edényben betöményítsük. A módszer előnye, hogy viszonylag kis folyadéktérfogattal (100 – 250 cm^3) többszöri extrakció végezhető, viszonylag rövid idő alatt, hátránya pedig, hogy a folyamat során az oldószer esetleges szennyeződései betöményedhetnek, ami a minta további vizsgálatakor jelenthet nehézséget. Ezért, ha szükséges, nagytisztaságú oldószerekkel kell végezni az extrakciót.

Szuperkritikus fluid extrakció (SFE)

Ez a módszer kiválóan alkalmas szilárd minták szerves alkotóinak kivonására. A szuperkritikus állapotú fluidumok olyan anyagok, melyek hőmérséklete és nyomása meghaladja a kritikus hőmérséklet- és nyomásértéket és egy, a gáz- és folyadékállapot közötti halmazállapotban vannak. Az állapotot értelmező P-T diagramot a következő ábra szemlélteti:

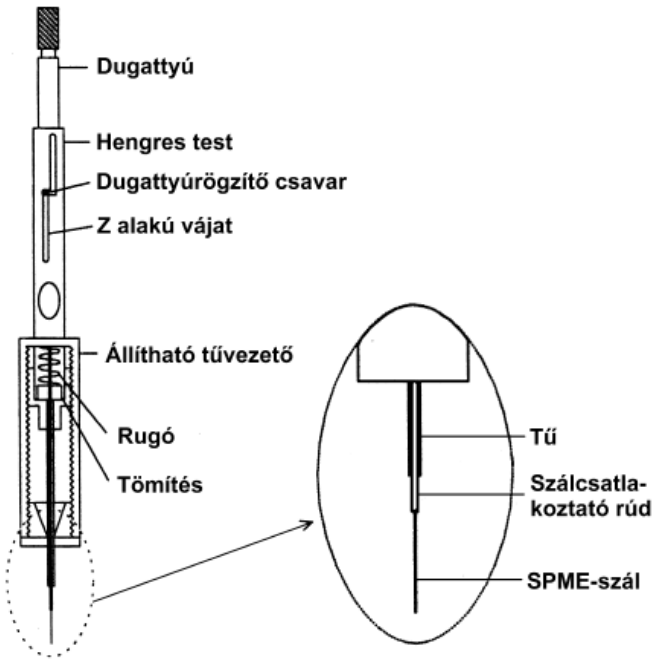


2.1.22 ábra A P-T állapot diagram a szuperkritikus fluid állapot értelmezéséhez.

A gyakorlatban extraháló szerként olyan anyagok jönnek számításba, melyek kritikus hőmérséklete és nyomása nem túl magas. Elsősorban CO_2-t, N_2O-t és SF_6-t alkalmaznak. Az SFE gyakorlati alkalmazásához speciális készülékre van szükség, mely meglehetősen drága, ezért ez a megoldás minden előnye ellenére kevésbé elterjedt.

Szilárd fázisú mikroextrakció (SPME)

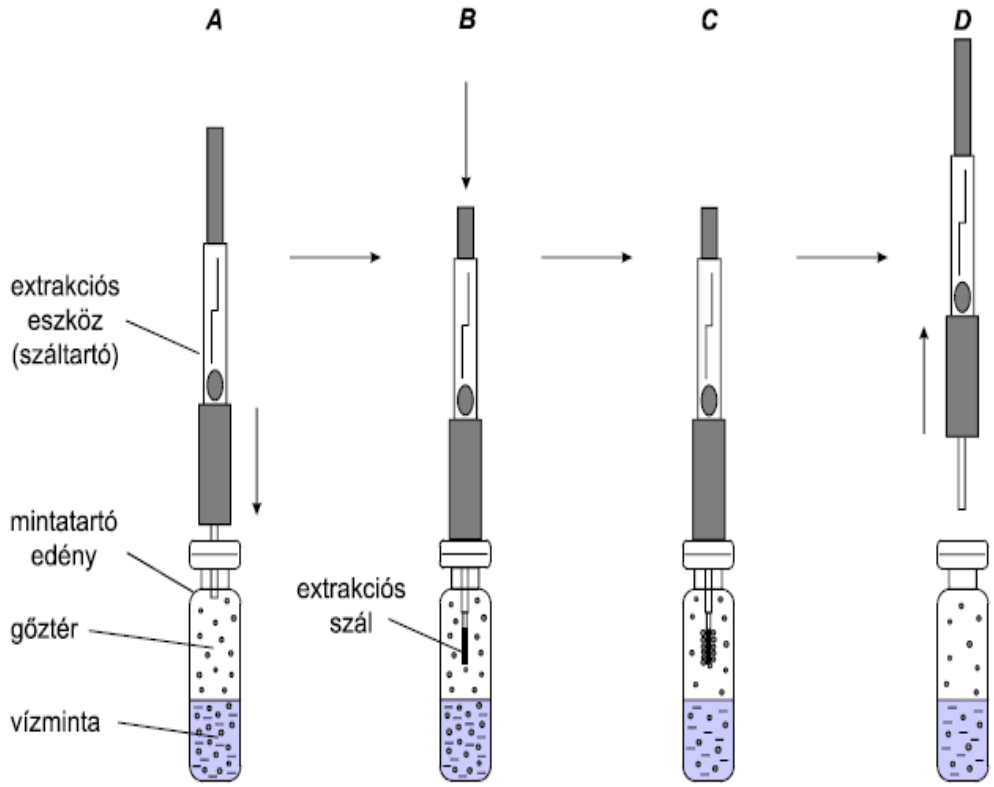
A szilárd fázisú mikroextrakciós technika egyre elterjedtebb a környezeti eredetű minták szerves komponenseinek azonosításában. Hatalmas előnye, hogy egy lépésben megtörténik a mintavétel, minta-előkészítés, a minta dúsítása és indirekt módon az elemzés is megvalósítható. Az elválasztás egy speciális adszorbensréteggel bevont olvasztott kvarcszál felületén történik, amelyről közvetlen hődeszorpcióval, mondjuk egy gázkromatográf injektorában leválasztható a megkötött komponens és azonnal, külön minta-előkészítés nélkül elemezhetővé válik.



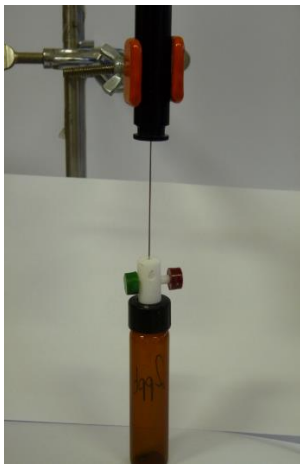
2.1.23 ábra A szilárd fázisú mikroextrakciós szál felépítése[37]

Az érzékeny adszorbensréteg a vizsgálandó komponens függvényében készülhet többek között polidimexil-xilokszánból vagy aktív szénből. Halmazállapottól függetlenül, gyakorlatilag bármilyen mintatípusnál alkalmazható, ami lehetővé teszi, hogy a környezeti analízisben széleskörűen alkalmazható legyen: például felszín alatti vizek illékony vagy félig illékony szennyezőinek mintavételére. Ebben az esetben a mintából a gőztérbe hajtjuk a vizsgálandó komponenst és a mintavétel a gőztérből történik az SPME szál segítségével.

[37] Janusz Pawliszyn: Solid phase microextraction. Comprehensive Analytical Chemistry, 37. pp. 389-477, 2002



2.1.24 ábra Gőztérből történő mintavétel sematikus mintavétele az SPME szállal[38]



2.1.25 ábra Gőztérből történő mintavétel az SPME szállal (saját)

Minta-előkészítés szervetlen komponensek elemzése céljából

A legtöbb meghatározási módszer nem kínál közvetlen mérésre lehetőséget, illetve amennyiben igen, az kevésbé érzékeny, pontos és a szilárd minták heterogenitásából adódó eltérések miatt nagyobb hibával dolgozik. Így a szervetlen komponensek szilárd mintákból történő

[38] Dr. Garay Ferenc, Országos Munkahigiénés és Foglalkozás-egészségügyi Intézet

meghatározását megelőzően a mintát vagy oldatba kell vinni, vagy a mérendő komponenst szelektíven kivonni. A minta-előkészítés célja kettős: a zavaró, kísérő komponensektől (mátrix) megszabadulni, a mérendő komponenst pedig maradékmentesen mobilizálni és oldatfázisba hozni.

Az oldási folyamat több lépésből áll. Amennyiben ismerjük a mintánk pontos összetételét és oldhatósági viszonyait, akkor közvetlenül alkalmas módszert tudunk választani. Ismeretlen minta esetén az alábbiakban vázolt módon járunk el. A száraz, homogén minta egy pontosan ismert tömegű részletét (analitikai mérlegen mérve) főzőpohárba vagy Erlenmeyer lombikba mérjük. Az oldási folyamat első lépése, hogy hideg majd meleg desztillált vízzel, amennyiben nem sikerül, híg ásványi savval kíséreljük meg először megint hidegen, majd melegítéssel. Legtöbbször a sósav alkalmazása kívánatos, ugyanis klorid formában a fémek nagy része jól oldódik vízben. A savakban nem oldható mintákat híg nátronlúgban próbáljuk feloldani. Amikor az anyagban az intermolekuláris kapcsolatok az említett enyhe reakciókörülmények között nem bonthatók fel, az oldást tömény savakban folytatjuk. Erre a célra alkalmazhatunk többek között salétromsavat, sósav és víz 1:1 arányú elegyét vagy királyvizet (például nemesfémek esetében). A képződő savgőzök miatt elszívófülke használata és a megfelelő balesetvédelmi előírások betartása mellett végezhető laboratóriumi munka a tömény savas oldás! Lehetőleg csak a minimális, a reakció végbemeneteléhez szükséges térfogatban alkalmazzuk a savat, hiszen a savmennyiség befolyással lehet a későbbi analitikai mérések során, ugyanis egyes műszeres analitikai módszerek érzékenyek a savmaradékok okozta mátrixhatásokra.

Amennyiben a minták az említett oldási technikák egyikével sem vihetők oldatba, olvadékfázisban lejátszódó reakciók segítségével, nagy hőmérsékleten esetleg nyomáson próbálkozunk. Az olvadékokban végbemenő nagy hőmérsékletű reakciók két csoportba sorolhatók: sav-bázis és redoxireakciók. Gyakorlati szempontból pedig 4 csoportot különböztetünk meg: lúgos ömlesztés, lúgos oxidációs ömlesztés, lúgos redukciós feltárás, savanyú feltárás.

A feltárószerek megválasztásánál alapvető szabály, hogy a bázikus jellemű mintákat savas, míg a savas jellemű mintákat bázikus szerekkel viszünk oldatba. Fontos a megfelelően megválasztott vegyszer, valamint annak az edénynek az anyaga, amiben a reakcióelegyet összeöntjük a mintával: ne szennyezze, ne lépjen reakcióba sem az oldandó mintával, sem az alkalmazott kemikáliákkal.

A szervetlen komponensek közül szilárd környezeti mintákból leggyakrabban elemanalízist végzünk. A következőkben az elemanalitikai mérésekhez alkalmazott minta-előkészítési módszereket tárgyaljuk.

Száraz hamvasztás izzítókemencében

Az izzítókemencék elektromosan nagy hőmérsékletre fűthetök. A szárított, homogenizált és előre pontosan bemért tömegű mintát megfelelő anyagú tégelyekbe mérjük, amelyet a mintánk tulajdonságai határoznak meg (porcelán, platina). A mintát a kemencébe helyezzük, amely hőfokát 200 ^{o}C-ra emeljük és félóránként 100 ^{o}C-os lépcsők beiktatásával 800-900 ^{o}C -ig fűtjük. Ez történhet manuálisan, de kereskedelmi forgalomban kapható automatikusan programozható kemencék is. A szabályozott, lassú felfűtés biztosítja a minták egyenletes izzását és így azt, hogy teljes térfogatukban megtörténjen a szerves komponensek maradékmentes oxidációja. A kemencét csak a hamvasztás végén szabad kinyitni: a felfűtés során a nyílásokon pont annyi oxigén jut be, ami az oxidációt segíti, ennél nagyobb mennyiség a minták hirtelen kigyulladását okozhatja.

2.1.26 ábra Elektromos izzítókemence és porcelán hamvasztótégelyek (saját)

A hamvasztás során tehát a szerves anyagok távoznak a mintából azáltal, hogy szén-dioxiddá égnek el, míg a hidrogén vízzé alakul:

$$\text{Szén- és hidrogéntartalmú szerves anyag} + O_2 = CO_2 + H_2O$$

A tégelyekben a folyamat végén visszamaradó világos színű hamu csupán a szervetlen összetevőket tartalmazza (elsősorban oxidokat), amelyet teljes kihűlést követően oldatba viszünk és ezáltal elemzésre kész formába kerül a mintánk.

Az izzítás hatására történő hamvasztás előnye, hogy nem igényel állandó felügyeletet, hiszen egy programozható kemencében akár éjszakára is ott lehet hagyni a mintákat, amiben a kemence és a tégelyek méretétől függően egyszerre viszonylag sok minta is feldolgozható. Nincs különösebb vegyszerigénye és nem veszélyes, valamint a kemence egyszeri beruházási költségén kívül olcsó technikának tekinthető. A folyamat során az analízist zavaró szerves anyag teljes mennyisége távozik a mintából. Hátránya, hogy az illékony szervetlen komponensek (pl. Cd, Pb, Hg) részben vagy teljesen távozhatnak a mintából, ami fals negatív hibát eredményez a mennyiségi analízis eredményeiben.

Az izzítás során egyúttal gravimetriás módszerrel a minta **hamutartalma**, illetve **szervesanyag-tartalma** is meghatározható. A bemért száraz mintát az izzítás végén visszamérjük, és az alábbi képlettel számolunk:

$$\text{hamutartalom (\%)} = \frac{m_{hamu}}{m_{száraz\ minta}} \times 100, \text{ ahol}$$

m_{hamu}: a hamu analitikai mérlegen mért tömege (izzítást követően),
$m_{száraz\ minta}$: a minta analitikai mérlegen bemért száraz tömege (izzítást megelőzően).

Talajminták esetében az úgynevezett izzítási veszteség a szervesanyag-tartalom meghatározására szolgál, hiszen azok a szervetlen komponensekkel szemben, amelyek hamuként visszamaradnak, éghetők.

Nedves roncsolás atmoszférikus nyomáson

Atmoszférikus nyomáson történő nedves roncsolás során a pontosan bemért, előzőleg szárított és homogenizált mintát főzőpoharakba vagy Erlenmeyer lombikokba (amennyiben szárítószekrényben történt a szárítás, ugyanazon melegíthető edénybe) mérjük és hozzáadjuk a pontosan kimért roncsolószereket. Környezeti minták (talajok, üledékek, növények stb.) oldatba vitelére leggyakrabban koncentrált salétromsav és hidrogén-peroxid elegyét használjuk. A salétromsav oxigéntartalma miatt oxidáló tulajdonságú, a hidrogén-peroxid pedig erélyes oxidálószer. Így a roncsolásos minta-előkészítés mindkét feltétele teljesül: a minta szervesanyag-tartalma, ami zavarja a szervetlen komponensek minőségi és mennyiségi analízisét, oxidáció révén elbontásra kerül. Az edényeket ezután elektromosan fűthető teflonlapra vagy homokfürdőre helyezzük. A szervesanyag-tartalom és a bemért

mintamennyiségek, valamint az alkalmazott roncsolószerek függvényében a reakció heves lehet, salétromsavas minta-előkészítésnél nitrózus gázképződéssel járhat. Elszívófülke alatt, a tömény savakkal történő laboratóriumi munkára vonatkozó biztonsági előírások betartása mellett kell végezni a munkát.

2.1.27 ábra Nedves roncsolás, salétromsav és hidrogén-peroxid elegyével, főzőpoharakban egy elektromosan fűthető teflonlapon (saját)

Az atmoszférikus nyomáson történő roncsolás történhet visszafolyó hűtővel ellátott üveg kémcsövekben is, amelyeket elektromosan, szabályozottan felfűthető blokkban helyezünk el. Ezt a módszert kisebb mintamennyiségek esetén érdemes használni.

2.1.28 ábra Blokkroncsolóban történő minta-előkészítés, salétromsav és hidrogén-peroxid elegyével, atmoszférikus nyomáson (saját)

Az atmoszférikus nyomáson történő nedves roncsolás előnye, hogy költséghatékony, nem igényel bonyolult berendezést, azonban nyílt rendszerben történik. Ez magával hordozza a minták könnyebb elszennyeződésének veszélyét, valamint a mintaveszteséget is. Így ez a

módszer fals negatív és fals pozitív hibát is eredményezhet az elemzési eredményekben. A blokkroncsolós megoldás előnye, hogy a visszafolyó hűtő hűvös falán lekondenzált sav újra visszakerül a mintára, így vegyszerigényét tekintve takarékosabb módszernek tekinthető. Mindkét esetben további hátrányként említhető azonban, hogy a nyílt rendszerű roncsolás folyamatos felügyeletet igényel, a tömény savak és oxidálószerek hatására lejátszódó, sokszor igen heves reakciók miatt.

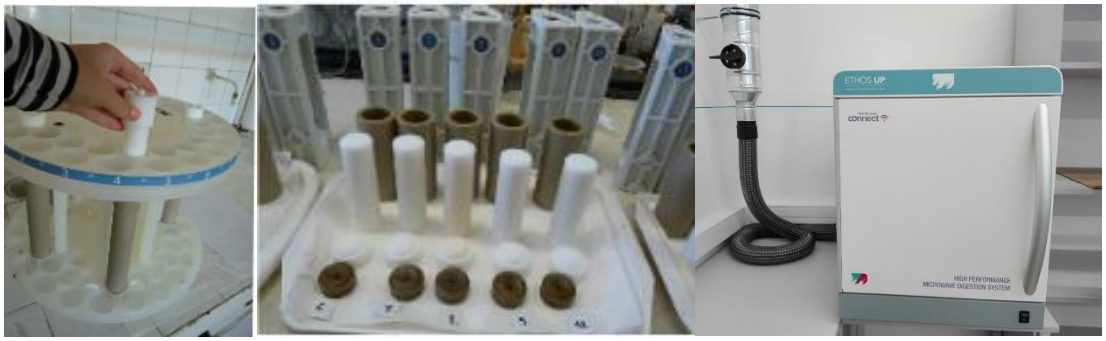
Nedves roncsolás nyomás alatt, acélköpenyes teflonedényekben

Az úgynevezett „teflon bombás" nedves roncsolás kidolgozására a hagyományos, melegítőlapon vagy homokfürdőn történő hőközlésből származó hátrányokat küszöbölték ki: a reakciót zárt rendszerbe helyezve elkerülhető a minták szennyeződése és a mérendő komponensek vesztesége. Az ismert tömegű szilárd mintát teflon edényekbe mérjük. A teflon inert anyag, tehát nem lép reakcióba sem a mintával sem az alkalmazott vegyszerekkel, és tapadásmentes, így könnyen, maradékmentesen átmosható belőle a roncsolt mintaoldat. A teflon edényeket egyesével acélköpenybe helyezzük, és szintén acélból készült, csavaros kupakkal lezárjuk. A kupakhoz rugó tartozik, ami túl nagy nyomás esetén segít a keletkező vegyszergőzök kieresztésében, így biztosítva a biztonságos munkafolyamatot. A mintát és a megfelelő térfogatú roncsolószereket tartalmazó, lezárt bombákat vagy egy szárítószekrénybe, vagy fűthető blokkba helyezve külső hőközléssel melegítjük. A „kuktaeffektus" hatására a bombákban kialakuló nyomás gyorsítja a lejátszódó reakciót, amely során a szerves-anyagok vízzé és szén-dioxiddá alakulnak. Kihűlést követően nagytisztaságú vízzel maradékmentesen térfogatkalibrált mérőlombikba visszük át a mintát és a választott analitikai módszer által megkívánt mértékben hígítjuk.
A módszer előnye, hogy a minta-előkészítés zárt térben történik, minimalizálva a szennyeződés és mintaveszteség lehetőségét és jelentősen gyorsabb és erélyesebb az oxidáció, mint a hagyományos, atmoszférikus nyomáson történő roncsolásnál. A módszer biztonságosan végrehajtható, hátránya azonban, hogy viszonylag lassú a bombák felmelegedése.

Mikrohullámmal elősegített, nagy nyomású nedves roncsolás

A nedves roncsolás jelenleg legmodernebb változata mikrohullámú berendezésben történik. A magnetron által generált mikrohullámú térben a dipólus molekulák rezgő mozgása az elegy gyors felmelegedését eredményezi, ami jelentősen csökkenti a reakció lejátszódásához szükséges időt. A szárított, ismert tömegű mintát zárható, teflonból készült edényekbe mérjük

a roncsolószerek elegyével együtt. A mintatartó edényeket nagy nyomás- és hőállóságú műanyagból (poliéter-éter-keton, PEEK) készült köpenyekbe helyezzük, védőgyűrűvel lezárjuk és laprugón keresztül nyomatékkulcs segítségével egy forgatható roncsoló rotorba rögzítjük. A roncsoló rotort a zárt, mikrohullámú feltáró szekrénybe tesszük, ahol egy előre beállított program alapján történik a minta felfűtése.



2.1.29 ábra A teflon edények, PEEK köpenyek és a mikrohullámú roncsoló berendezés (saját)

A több lépcsős felfűtés kontrollált körülmények között tartja a reakciót, valamint beépített szenzorok ellenőrzik az edényekben uralkodó hőmérséklet és nyomás viszonyokat: amennyiben bármelyik nagyon megemelkedne, a laprugó megemelkedésével a bombák „lefújnak", ezáltal biztonságossá téve a munkafolyamatot. A roncsoló rendszerek nagy hatékonyságú elszívó egységgel vannak felszerelve, amely segítségével a folyamatosan keletkező nitrózus gőzök eltávolíthatók. A feltárás ezáltal jól szabályozott keretek között, zárt térben történik, segítségével elkerülhető a minták szennyeződése és a mintaveszteség. A mikrohullámú energiaközlés lehetővé teszi a reakcióelegy gyors felmelegedését, így a roncsolási folyamat 20-25 percre redukálható. Egyszerre berendezésfüggően akár 15-40 minta is előkészíthető és a mérgező gőzök is elvezetésre kerülnek. Egyetlen hátrányaként a magas bekerülési költséget lehet említeni.

Elemformák meghatározására szolgáló minta-előkészítési műveletek

Ahogy már említettük, a speciációs analitika a környezeti analízisben is egyre elterjedtebb, amely nem csak a mintavétel, de a minta-előkészítés tekintetében is gondos munkát igényel. Az elemezni kíván elemformákat a minta-előkészítés során is meg kell őrizni.

A komponensek elválasztásához általában kromatográfiás technikák alkalmazhatók, figyelembe véve a vegyületek poláros, apoláros jellegét. A környezetanalitikában

leggyakrabban a vegyületek redox formáival, fémkomplexekkel, valamint szén-fém és szén-félfém kötést tartalmazó fémorganikus vegyületekkel találkozunk. Ezek közül a termodinamikailag stabil és kinetikailag inert elemformák minőségi azonosítására és mennyiségi meghatározására folyadékkromatográfiás elválasztást alkalmazunk, ilyenek például a fémkomplexek és fémorganikus vegyületek. A termikusan stabil, apoláris és illékony elemformák szeparálása gázkromatográfiás módszerrel történhet. Olyan környezeti minta, amelyet közvetlenül vagy csupán hígítás után speciációs elemzés alá lehet vetni, sajnos gyakorlatilag nincs.

Általánosságban az alábbi minta-előkészítési lépéseket alkalmazzuk[39]:

- *szűrés:* ebben a lépésben a gáz halmazállapotú anyagoktól szabadítjuk meg a szilárd részecskéket; 0,45 vagy 0,2 μm-es szűrő segítségével
- *oldás:* általában a biológiai eredetű minták előkészítésének módja az oldatba vitel, ami savasan, alkalikusan vagy enzimatikusan történik és az elemforma mobilizálására alkalmas, de a mátrix eltávolítására nem
- kioldás: semleges kémhatású extraháló szerrel történik, főleg üledékek, talajok vagy szilárd biológiai eredetű minták esetén, általa az elemformák felbomlása elkerülhető, ellenben a roncsolással
- *dúsítás:* a vizsgált elemformák meghatározása általában igen kis koncentrációtartományban történik, ezért a kromatográfiás szeparálást megelőzően szükséges lehet a dúsításra. Történhet az oldószer eltávolításával, kriofókuszálással, vagy különböző extrakciós technikákkal.
- *tisztítás:* a kromatográfiás oszlop tulajdonságait károsan befolyásolhatják a környezeti mintákban lévő kísérő komponensek, ami a mérési eredményben is megmutatkozhat. A mátrixalkotóktól történő tisztítás például végezhető anioncserélő oszlopon.
- *származékképzés:* ebben a lépésben az elemformákat kémiai reakciókban úgy alakítjuk át, hogy alkalmas legyen a kromatográfiás elválasztásra. Például az ionos vagy poláros elemformákat apolárossá alakítjuk a gázkromatográfiás analízis számára (pl. Grignard reagens)

[39] Dr. Posta József: Mintavétel és minta-előkészítés. Egyetemi jegyzet, Debreceni Egyetem, 2010

Számolási feladat:

- Van 1000 t egynemű, 10 és 50 mm közötti szemcseméretű mintázandó anyagunk. Hány részmintát és részmitánként mekkora mintatömeget kell kivennünk annak érdekében, hogy reprezentatív legyen a mintázás?
- Analitikai mérlegen bemért, pontosan 0,5415 g, szárítószekrényben tömegállandóságig szárított növényi mintát atmoszférikus nyomáson történő nedves roncsolással készítünk elő az elemanalízishez és nagytisztaságú vízzel 25,00 ml végtérfogatra hígítjuk. A kapott mintaoldat cinkkoncentrációját ICP-OES módszerrel határozzuk meg, amely 25,67 mg/kg-nak adódott. Számolja ki a növényi minta cinkkoncentrációját szárazanyag-tartalomra vonatkoztatva!
- Analitikai mérlegen pontosan bemért 0,2897 g üledékmintát főzőpohárban szárítószekrénybe helyezünk és tömegállandóságig szárítjuk. A minta tömege a szárítást követően 0,1459 g-nak bizonyult. Adja meg az üledékminta nedvesség- és szárazanyagtartalmát!
- Analitikai mérlegen pontosan bemért 0,3246 g talajmintát porcelántégelyben izzítókemencébe helyezünk és előre programozott felfűtési lépcsőket követve 600 ^{o}C-ig hevítjük. A visszamért hamu mennyisége 0,0542 g-nak adódott. Mennyi a talajminta szervesanyag- és hamutartalma?

2.2 Méréselmélet

2.2.1 A mérés fogalma, jellemzői, SI rendszer

A mérés egy előre megtervezett gyakorlati művelet, illetve műveletsor, amelynek célja, hogy meghatározza a mérni kívánt jellemzőhöz tartozó mérőszámot. A mérendő mennyiség nagyságának, arányának megállapításához elengedhetetlen a megfelelő módszer és az ahhoz tartozó eszközök, berendezések, műszerek kiválasztása, valamint definiálni kell a mért értékhez tartozó mértékegységet. A mérés folyamatát, gyakorlati megvalósítását **metrológiának** nevezzük. A mérés helyességének alapvető feltétele a reprodukálhatóság.
A mérésekkel kapcsolatos alapfogalmak a Nemzetközi Metrológiai Szótárban érhetők el, amelyből a legfontosabbakat az alábbiakban soroljuk fel:

- **mennyiség**: jelenség, tárgy vagy anyag minőségileg megkülönböztethető és mennyiségileg meghatározható tulajdonsága
- **mértékegység**: megállapodás alapján elfogadott és definiált konkrét mennyiség, amellyel az ugyanolyan fajtájú más mennyiségek az e mennyiséghez viszonyított nagyságuk kifejezése céljából összehasonlíthatók
- **mértékegység jele**: egyezményes jel a mértékegység jelölésére
- **mértékegység-rendszer**: az alapegységek hatványainak szorzataként kifejezhető olyan származtatott egység, amelyben az arányossági tényező 1
- **mérés**: műveletek összessége, amelyek célja egy mennyiség értékének meghatározása
- **mérési módszer**: a mérés elvégzéséhez szükséges, fő vonalakban leírt műveletek logikai sorrendje
- **mérési eredmény**: a mérendő mennyiségnek tulajdonított, méréssel kapott érték
- **a mérőeszköz értékmutatása**: a mérendő mennyiségnek a mérőeszköz által szolgáltatott értéke
- **etalon**: mérték, mérőeszköz, anyagminta vagy mérőrendszer, melynek az a rendeltetése, hogy egy mennyiség egységét, illetve egy vagy több ismert értékét definiálja, megvalósítsa, fenntartsa vagy reprodukálja és referenciaként szolgáljon

Abszolút mérés esetén közvetlenül mérjük a mérendő mennyiséget, míg **összehasonlító mérésnél** tudjuk a mérendő mennyiség várható értékét és az attól való eltérést mérjük.

Az **Általános Súly- és Mértékügyi Értekezlet** által elfogadott és ajánlott koherens egység-rendszer az SI, amely teljes logikai kapcsolatot teremt az alapmennyiségek alapegységei között

(alapmennyiség: egy mennyiségrendszer olyan mennyiségeinek egyike, amelyeket alapmennyiség egysége az adott mennyiségrendszerben.) A világon ettől függetlenül előszeretettel használják a mai napig a már kevésbé elfogadott, de annál elterjedtebb metrikus rendszert. Az alábbi táblázatban az SI és metrikus rendszer egységeit foglaljuk össze:

Fizikai mennyiség	SI egység	Metrikus egység	Átváltás
hosszúság	méter (m)	méter (m)	
térfogat	köbéter (m^3)	liter (l vagy L)	1 l = $10^{-3}m^3$ = 1 dm^3
tömeg	kilogramm (kg)	gramm (g)	1 kg = 10^3g
nyomás	Pascal (Pa)	atmoszféra (atm)	1 Pa=1 N/m^2
			1 atm=101325 Pa
		torr (mmHg)	1 torr = $1{,}333 \cdot 10^2$ Pa
		bar	1 bar = 10^5 Pa
hőmérséklet	Kelvin (K)	Celsius fok (°C)	K = 273,15 + °C
energia	Joule (J)	kalória (cal)	1 cal = 4,184 J

Magát a mérést jellemezhetjük a pontossággal, ami nem összekeverendő a precizitással. A **pontosság** egy kvalitatív fogalom, amely a mérési eredmény és a mérendő mennyiség valódi értékének közeliségét adja meg. Gyakorlatilag nem létezik olyan kísérletesen meghatározott mérési adat, amit ne terhelne hiba. Akkor járunk el a leghelyesebben, ha az idő, költség és egyéb korlátok mérlegelése mellett több párhuzamos mérési eredmény átlagában adjuk meg a végső mennyiséget. Ez az átlagérték pontosabb, mint az egyedi értékek. Ha egy mérés jó, akkor az egyes eredmények közel esnek egymáshoz. Annak a mértéke, hogy a mérési adatok milyen közel esnek egymáshoz a **precizitás**. A precizitás jellemezhető az **átlagos eltéréssel**:

$$\sum | x_i - \overline{x} | = \sum \delta_i$$

$$\delta = \delta_i / n$$

,ahol $\overline{x}$ a párhuzamos mérési eredmények átlagértéke és n a párhuzamos mérési eredmények száma.

Fontos továbbá, hogy a mérési eredmények megismételhetők legyenek. A **megismételhetőség** azonos feltételek között fejezi ki a megismételt mérések során kapott eredmények közeliségét. Feltétel, hogy ugyanazon személy végezze az analízist, ugyanazzal a módszerrel és azonos feltételek mellett használja a mérési eszközt, ugyanazon helyszínen, rövid időn belül. A mérési eredmények **reprodukálhatósága** ezzel szemben megváltozott feltételek mellett vizsgálja a megismételt mérésekkel kapott mérési eredmények közeliségét. Ilyenkor változhat a mérést végző személye, a megválasztott mérési módszer, a mérőeszköz, a mérés helyszíne, időpontja. A reprodukálhatóság vizsgálatánál már általában korrigált eredményekből számolunk, értékét szórásszámítással tudjuk számszerűsíteni. Ehhez leggyakrabban a **tapasztalati szórást** alkalmazzuk:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \overline{x}\right)^2}{n-1}}$$

, ahol

x_i az i-edik mérés eredménye,

n a mérések során kapott eredmények száma,

$\overline{x}$ az n eredmény számtani középértéke.

A képlet alapján a tapasztalati szórást úgy definiálhatjuk, mint az *n* számú mérésből származó eredmény jellemzésére szolgáló mennyiség

Tapasztalati szórással jellemezhető továbbá a mérés **bizonytalansága**. Ez a mérési eredményekre vonatkozó fogalom a mérendő mennyiségnek megalapozottan tulajdonítható értékek szóródását jelenti.

A mérőeszközök és jellemzésük

A mérőeszközökkel kapcsolatos fogalmak bemutatására a korábbi fejezetben már említett, Nemzetközi Metrológiai Szótár szolgál alapul.

Mérőeszköznek nevezzük az önmagában, vagy kiegészítőivel együtt mérésre használt eszközt. A mérőeszközök és készülékek összességét, amely adott mérési feladat elvégzésére szolgál, **mérőrendszernek** definiáljuk, amelynek a reagensek, vegyszerek is részét képezhetik. A hosszabb időintervallumra üzembe helyezett mérőrendszert **mérőállomásnak** hívjuk. A környezetanalitikában számos mérőállomást alkalmaznak, ilyenek például a városi

aeroszolszint folyamatos monitorozására szolgáló gyűjtő és elemző egységek. A mérőeszközök tekintetében megkülönböztetjük az analóg és a digitális készülékeket. Az **analóg** eszközök kimenőjele a mérendő mennyiség vagy bemenőjel folytonos függvénye. **Digitális** mérőeszköz, amelyek kimenőjele vagy értékjelzése digitalizált. Fontos, hogy ez a két megfogalmazás nem magára a működési elvre vonatkozik!

A mérőeszközök általában több részegységből felépülő műszerek. Ezek közül a legfontosabbak:

- **szenzor**: az az elem, amelyre a mérendő mennyiség közvetlenül hat (pl termoelem, fotocella). Egyes szakterületeke, például az atomspektrometriában a szenzort detektornak nevezik.
- **detektor**: jelzi a jelenség meglétét, de nem feltétlenül szolgáltat azzal összefüggésben mennyiségi értéket. Ahhoz, hogy értékmutatás keletkezzen, át kell lépnie a mennyiségi értéknek az úgynevezett detektálási küszöböt.
- **értékmutató/kijelző**: a mért értéket megjelenítő része a mérőeszköznek. Az analóg értékmutató szerkezet analóg kijelzésű, míg a digitális értékmutató szerkezet digitális kijelzést ad. Az értéket a **regisztráló szerkezet** rögzíti.
- **skála:** az értékmutató szerkezet részét képező, jelekből és az azokhoz tartozó számokból álló, rendezett készlet. A skála **lineáris**, amikor minden skála osztástávolság és az osztásértékek aránya állandó. Ezt más néven egyenletes skálának is nevezzük. A **nem lineáris skálán** ez az arány nem állandó, amelyet más néven logaritmikus, vagy négyzetes skálának is nevezünk.

A mérőeszközt a használat előtt annak típusától függően automatikus, félautomatikus vagy kézi módszerrel **beszabályozzuk**, vagyis működési állapotba hozzuk. Bemenőjelét általában gerjesztésnek, míg kimenőjelét válasznak nevezzük.

Névleges tartomány alatt adott beállítások mellett a lehetséges értékmutatások összességét értjük. Általában alsó és felső határral adják meg; amennyiben az alsó határ nulla, csak a felső határra adnak meg értéket. Az alsó és felső érték különbségének abszolút értékét átfogásnak hívják. A mérőeszköz jellemzésére használt kerekített értéket, amely támpontként szolgálhat annak használatához, névleges értéknek nevezzük. (például egy „105 fokos” szárítószekrény, amely hőmérsékletszabályozója állandóan erre az értékre van beállítva, vagy a „2 mólos sósav”).

Mérési tartománynak definiáljuk a mérendő mennyiségek összességét, amelyek esetében a mérőeszköz hibájának a specifikált határok között kell lennie. Meghatározott feltételek esetén a mérőeszköz bemenő és kimenő jele között összefüggés áll fenn, amit **válaszfüggvénynek** nevezünk. Ezt az összefüggést leírhatjuk matematikai úton, használhatunk grafikont, táblázatot. Amikor a bemenőjel időben nem állandó, akkor átviteli függvényt alkalmazhatunk az összefüggés kifejezésére. Egy mérőműszer **érzékenységét** úgy kapjuk, ha a kimenőjelének megváltozását elosztjuk a bemenőjel megfelelő megváltozásával. Az értékmutató által megjelenített, jól elkülöníthető értékmutatások közötti legkisebb különbséget **felbontóképességnek** nevezzük.

A mérőműszereknek lehet **holtsávjuk**, melyen azt a tartományt értjük, amin belül a bemenőjel változhat anélkül, hogy ez a kimenőjelben különbséget eredményezne. Fontos, hogy a mérőműszer időben megőrizze metrológiai jellemzőit. Ezt a képességet **stabilitásnak** definiáljuk, ami jellemezhető:

- azzal az időtartammal, amely alatt a metrológiai jellemző egy adott értéke megváltozik,
- az adott jellemző adott időtartam alatt bekövetkező változásával.

A mérőeszközzel szemben támasztott elvárás továbbá a **visszahatás-mentesség** és az **ismétlőképesség**. A visszahatás-mentesség azt jelenti, hogy a mérőeszköz ne befolyásolja a mérendő paramétert. Az ismétlőképesség pedig azt jelenti, hogy azonos mérendő mennyiséget azonos feltételek mellett újra és újra megmérve, egymáshoz közeli értékmutatásokat kapjunk, ami mennyiségileg a szórással adható meg.

A műszeres méréseket gyakran terheli zaj. **Zajnak** nevezzük a mérőeszköz válaszjelének ingadozását előidéző olyan tényezőket, amely a detektortól vagy az elektronika más részeitől származik. A zaj számszerűsített jellemzésére a szórás használható. A **háttér** az a válaszjel, amit a mérendő komponens távollétében kapunk, mondjuk egy vak minta esetében. A háttér magában foglalja a zajt is. A műszeres analitikában arra kell törekedni, hogy a lehető legjobb jel/zaj viszony mellett folytassuk a mérést: vagyis amikor a háttér/zaj a legkisebb, a mérendő komponens pedig a legnagyobb válasz jelet szolgáltatja. Mért jelnek általában azt tekintjük, ami legalább háromszorosa a zaj/háttér értékének.

Etanol, mérték, anyagminta

A hivatalos, metrológiai megfogalmazás szerint **etalon** alatt értjük azt az értéket, mérőeszközt, anyagmintát vagy mérőrendszert, melynek az a rendeltetése, hogy egy mennyiség egységét, egy

vagy több ismert értékét definiálja, megvalósítsa, fenntartsa vagy reprodukálja, és mint ilyen, referenciaként szolgáljon. Nem csak egyedi, de csoport etalonokat is alkalmazhatunk. Ez több mérték vagy mérőeszköz, amelyek együttesen alkalmazhatóak etalonként. Az etalonsorozat több etalont tartalmaz, amelyek mindegyike ugyanarra a mennyiségre vonatkozó, adott tartományba eső értékeket képvisel.

Megkülönböztetünk országos és nemzetközi etalonokat. **Országos etalon** alatt azt a nemzeti határozattal elfogadott etalont értjük, ami az országon belül szolgál az adott mennyiség többi etalonjának tulajdonított érték meghatározására. A **nemzetközi etalon** funkcióját tekintve megegyezik az országos etalonéval, annyi különbséggel, hogy nemzetközi határozattal döntenek annak alkalmazhatóságáról és alkalmazási köréről. Az SI mértékegységrendszerben a hosszúságot és távolságot a méter alapmértékegységgel adjuk meg, melynek elsődleges etalonját, egy 90%-ban platinából és 10%-ban irídiumból készült, X keresztmetszetű rudat Párizs egyik elővárosában őrzik. A nemzeti etalonokat ennek az „ősmértéknek” a mintájára készítik. Hazánkban az Országos Mérésügyi Hivatal jelenleg két etalont használ: egy Hommel gyártású, H keresztmetszetű, valamint egy szovjet ENYIMSZ gyártmányú invarból (vas, nikkel ötvözet) készült méterrudat.

Az alábbiakban a különböző etalonokat a metrológiai fogalomtár alapján mutatjuk be:

- **elsődleges etalon:** olyan, széles körben elismert és/vagy mérésügyi szempontból legjobb minőségűnek ítélt etalon, amelynek értéke más etalonokkal történő összehasonlítás nélkül is elfogadható
- **másodlagos etalon:** értékét elsődleges etalonnal történő összehasonlítás mellett határozzák meg
- **referenciaetalon**: mindig adott mérési helyre, szervezetre, intézményre vonatkozóan a rendelkezésre álló legjobb minőségű etalont jelenti, amelyre a méréseket vissza lehet vonatkoztatni
- **használati etalon:** a rendszeresen alkalmazott etalont jelenti, aminek kalibrálására a referenciaetalont szokták használni.

Az alkalmazott etalonok összehasonlításához közbenső eszközként alkalmazzák az **összehasonlító etalont**.

Vannak olyan esetek, amikor a mérések nem a telephelyen lévő laboratóriumban történnek, ahol az alkalmazott etalonok rendelkezésre állnak. Ilyen esetekre, például terepi mérésekhez

speciális felépítésű, úgynevezett **utazó etalonokat** gyártanak, amelyek különböző helyszínekre is viszonylag gond nélkül szállíthatók.

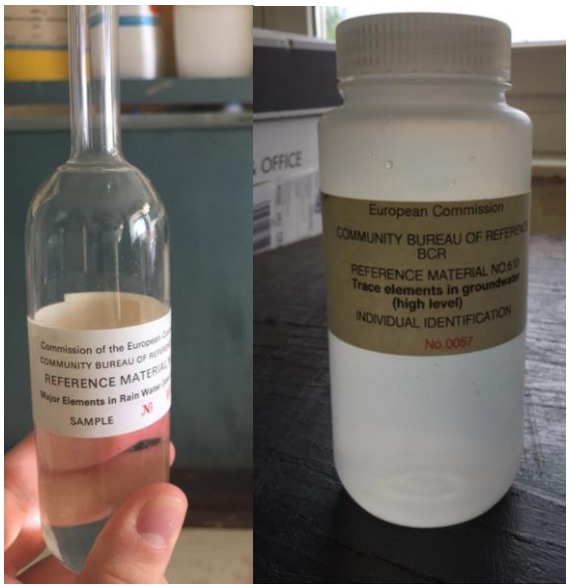
Az etalonokkal kapcsolatos fontos, tisztázandó fogalmak a kalibrálás és a visszavezethetőség. A **kalibrálás** egy folyamat, amely olyan műveletek összességét jelöli, amelyek adott feltételek mellett állítanak fel összefüggést egy mérőeszköz által mér érték, valamint egy mértéknek vagy anyagmintának tulajdonított érték és ugyanazon mennyiség etalonnal reprodukálható értéke között. Lehetővé teszi, hogy a mérőegység által megadott értéket a mérendő mennyiséghez rendeljük, és szükség esetén korrekciót végezzünk. A kalibrálás során kapott eredményt/eredményeket jegyzőkönyvben rögzítjük és meghatározott időközönként, valamint a mérőeszköz és a mérés feltételeinek megváltozása függvényében ismételjük. A **visszavezethetőség** azt a kapcsolatot jelenti, amelyben akár a mérőeszköz, akár a hitelesítésére használt etalon ismert bizonytalanságú összehasonlítások megszakítatlan láncolatán keresztül az országos, vagy nemzetközi etalonhoz kapcsolódik. Ezt a láncolatot gyakran visszavezethetőségi láncolatként említik a szakirodalomban.
Annak érdekében, hogy az alkalmazott etalon referenciaként folyamatosan alkalmazható legyen, hogy a hozzá történő viszonyítás megbízható eredményt adjon, az etalont megfelelő állapotban kell tartani, amit többek között gondos tárolással, rendszeres összehasonlítással, megfelelő használattal lehet elérni. Ezt a műveletsorozatot az **etalon fenntartásának** nevezzük.

Nem kizárólag etalonnal történő összehasonlítással bizonyosodhatunk meg a mérésünk helyességéről, a mérőeszközeink és eszközrendszereink helyes működéséről. Ebben a témakörben kerül elő a **mérték** fogalma. Mértéknek nevezzük egy ismert mennyiség egy, vagy több értékét változatlanul előállító, vagy reprodukáló eszközt, eszközöket.
Az olyan anyagok, amelyek kellően homogének és egy vagy több tulajdonságuk eléggé meghatározott ahhoz, hogy kalibráláshoz, mérési módszer validálásához, vagy anyagjellemzők meghatározásához használják, együttesen az **anyagminta** elnevezést viselik. Gyakorlatilag bármilyen halmazállapotú lehet. Az anyagminták hiteles változatát etalon anyagmintának is nevezik. Ezek meghatározott tételekben készülnek, egy vagy több jellemzőjük olyan eljárással lett tanúsítva, amely visszavezethetőséget biztosít azon mértékegység megvalósításához, amelyben kifejezték és minden tanúsított értékékükhöz adott megbízhatósági szintű mérési bizonytalanság tartozik.
A mérési, elemzési folyamatok hitelesítéséhez referenciaanyagok (RM) állnak a rendelkezésre, amelyek kereskedelmi forgalomban kaphatók, egy vagy több tulajdonságukban kellően

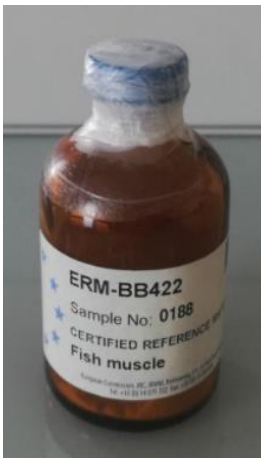
homogének és stabilak, hogy a mérési eljárásban felhasználjuk őket. A referenciaanyagok bizonylatolt változatát nevezzük standard referenciaanyagoknak: ezeket több laboratóriumban, több metrológiailag érvényes módszerrel minősítették, a megadott jellemzők értékét a hozzáadott bizonylatban feltüntették a mérési bizonytalansággal együtt. Ezeknek a mintáknak biztosított a metrológiai nyomonkövethetősége így alkalmasak a mérési eljárások, eszközök hitelesítésére, ellenőrzésére.

A környezetanalitikában is számos referenciaanyagot alkalmaznak. A mennyiségi analízisben ezek közös jellemzője, hogy mátrixuk hasonló vagy megegyezik a mérendő mintáéval, és ismert, bizonylatolt koncentrációban tartalmazzák a mérendő komponenst. A választott eljárással előkészítve és mérve ezeket a referenicaanyagokat adott tartományon belül vissza kell tudni mérni a tanúsítványon szereplő, várt értéket. Ez az elfogadási kritérium eljárásonként, valamint koncentrációtartományonként változik.

Az alábbi ábrán néhány, környezeti analízisben is alkalmazható, elemanalitikai célra gyártott folyadék és szilárd halmazállapotú referenciaanyag látható:



2.2.1 ábra Esővíz és felszínalatti víz referenciaanyag nyomelemanalízishez (saját)



2.2.2 ábra Halizomszövetből készült referenciaanyag nyomelemanalízishez (saját)

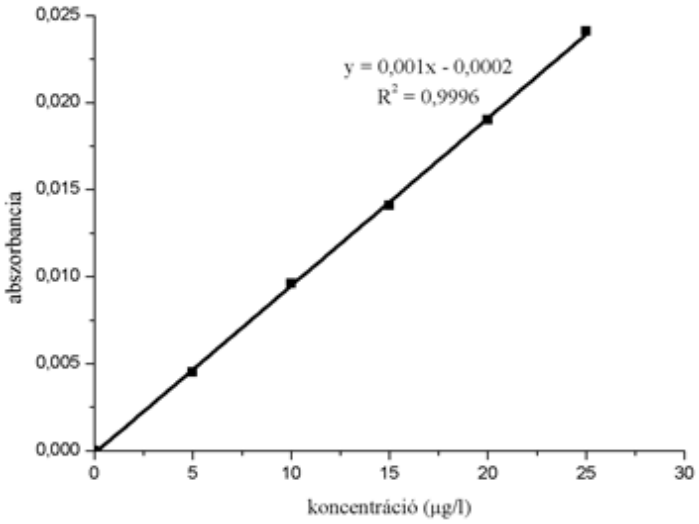
Kalibráció, hitelesítés

A kalibráció folyamata során a mérőeszköz és az általa a mérendő mennyiségre adott válaszjel közötti kapcsolatot kísérletileg határozzuk meg, és általában matematikai összefüggéssel írjuk le. A környezetanalitikában a minőségi elemzés mellett nagy jelentősége van a mennyiségi elemzésnek: a kalibrációs görbe a mérőeszköz válaszjelét vagy az abból származtatott mennyiséget ábrázolja a mérendő komponens koncentrációja, vagy anyagmennyisége függvényében. Ahhoz, hogy kalibrációs görbét vegyünk fel, olyan mintasorozatra van szükségünk, amely ismert koncentrációban tartalmazza a mérendő komponenst. Ezek általában kereskedelmi forgalomban kaphatók abban a halmazállapotban, amelyben a mérés történik. Legtöbbször oldat formájában elemezzük a környezeti mintákat így standard oldatokat alkalmazunk a kalibrációhoz. Vannak azonban szilárd minták közvetlen meghatározására szolgáló technikák, ahol általában a kalibrációs standardok is szilárd halmazállapotúak. Amennyiben nem áll rendelkezésre tanúsított törzsminta, úgy megkísérelhetünk készíteni – az azonban több hibalehetőséget is hordozni fog. A standard mintasorozat általában „nulla" taggal kezdődik, amely nem tartalmazza a mérendő komponenst – ezt standard vaknak szoktuk nevezni. A mérőgörbe alakja változó lehet az alkalmazott elemzési módszerek függvényében, atomspektrometriában például legtöbbször egyenest várunk. Az alaktól függetlenül azonban elvárás, hogy a függvénykapcsolat a hasznos tartományban egyértékű legyen és monoton növekedjen.

Az alkalmazott eljárástól, mérendő komponenstől és mintamátrixtól függően több típusú kalibrációs technikát alkalmazhatunk.

A legegyszerűbb az úgynevezett **összehasonlító** (más néven klasszikus vagy közvetlen) **kalibráció**. A mérendő komponenst ismert koncentrációban tartalmazó standardból sorozatot

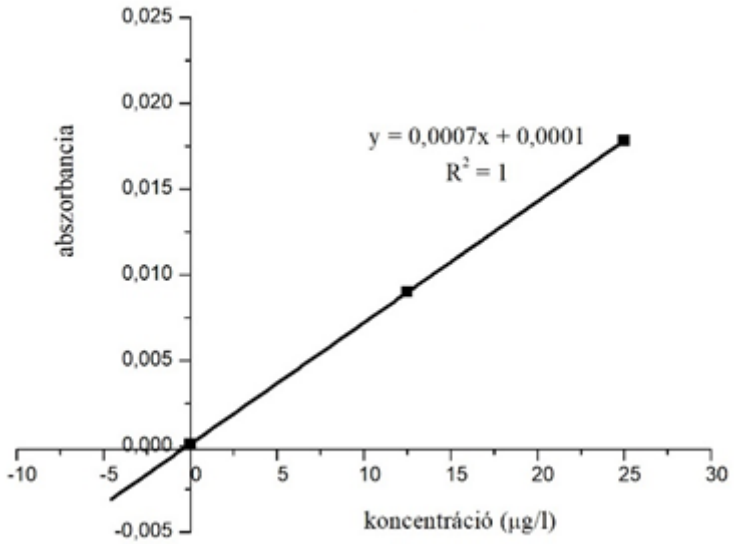
készítünk, ami növekvő mennyiségben fogja tartalmazni azt és felvesszük rá a mérőeszköz által adott válasz-jelet. A válasz-jelet a kalibrációs sorozat koncentrációjának függvényében ábrázolva a mérőgörbét kapjuk, amiről gyakorlatilag leolvasható az ismeretlen minta koncentrációja. A kalibrációs görbe érzékenysége csökken a telítési szakaszon, ahol ezzel párhuzamosan nő a koncentráció meghatározásának bizonytalansága ezért igyekezni kell a lineáris részen mérni, ami a kezdeti szakasza a görbének. Az összehasonlító kalibráció gyors és sorozatmérésre is alkalmas, hiszen egy kalibrációs sorozattal több minta mérésére is lehetőség nyílik. A rutinelemzésben való alkalmazhatósága igazán előnyös a környezeti analízisben, ahol általában nagy mintaszámmal kell dolgozni. A kalibrációs tagok a mérendő komponens ismert koncentrációja mellett tartalmazhatnak oldószert, illetve a mérendő mintára jellemző egyéb komponenseket is átlagkoncentrációban: ilyenkor mátrixillesztett kalibrációról beszélünk. A mátrixillesztéssel a kalibráló tagok összetételét igyekszünk a minta összetételével hasonlóvá tenni, ezzel az esetlegesen fellépő zavaróhatások is hasonlóan jelentkeznek a kalibrációs tagok és a valós minták mérésekor.



2.2.3 ábra Összehasonlító kalibrációval felvett mérőgörbe, ahol az abszorbancia a mérőeszköz által mért jel (saját)

A mintában a mérendő komponenseken kívül jelen lehetnek olyan kísérőanyagok, amelyek jelentős zavaróhatást fejthetnek ki a mérés során és torzíthatják az elemzés eredményét. Amikor nem tudjuk pontosan a mintában lévő exponenciális zavarást kifejtő komponens okát, minőségi és mennyiségi viszonyait, akkor nem tudjuk illeszteni hozzá az összehasonlító kalibrációs tagok összetételét. Ebben az esetben az úgynevezett **standard addíciós kalibrációt** alkalmazzuk. Ilyenkor a mintából oldatsorozatot készítünk és egyre növekvő mennyiségben adagoljuk hozzá

a mérendő komponenst egy ismert koncentrációjú törzsoldatból. A mért jelekből szerkesztett grafikonon a válaszjelnek lineárisan kell változnia a koncentrációval és igyekeznünk kell minimalizálni a hígulást. A kapott függvényen a pontokat összekötő egyenes az origón túl metszi az abszcissza tengelyt. A tengelymetszet és az origótól balra lévő távolságot egyenlő koncentráció léptékben ábrázolva, mint a jobb oldalon, a tengelymetszetből megkapjuk az ismeretlen minta koncentrációját a mérendő komponensre nézve.



2.2.4 ábra Standard addíciós kalibrációval felvett mérőgörbe, ahol az abszorbancia a mérőeszköz által mért jel (saját)

A standard addíciós módszer kitűnően alkalmazható bonyolult mintamátrixok esetén a zavaró komponens válaszjelre gyakorolt hatásának kiküszöbölésére, azonban nehézkes és időigényes megvalósítása miatt nem alkalmas sorozatelemzésre (a mérendő minták számának megfelelő számú kalibrációs oldatsorozatot kell készíteni és lemérni).

Nem tekinthető önálló kalibrációs technikának, mégis a kalibrációs módszerek között szokták tárgyalni a **belső standard módszert**, ami valójában egy jelkorrekciós lehetőség. Ebben az esetben minden mintához azonos koncentrációban hozzáadunk egy komponenst, amit belső standardnak nevezünk. A belső standard nem lehet jelen az eredeti mintában, tisztának, jól definiáltnak kell lennie, tulajdonságai lehetőleg legyenek hasonlóak a meghatározandó anyaghoz.

A kalibrációhoz a mérendő komponensre és a hozzáadott belső standardra kapott válaszjel hányadosát használjuk. Ezt a technikát nem önálló kalibrációként használjuk, de minden más kalibrációs eljárással összefüggésben alkalmazható. A belső standard megválasztása nagyon

fontos, hiszen segítségével többek között kiküszöbölhető a mintamátrix mintabeviteli rendszerre gyakorolt hatásából eredő zavaróhatások nagy része.

Meg kell különböztetni a kalibrációs folyamatot a hitelesítési eljárástól. **Hitelesítés** során a mérőeszköz mérési pontosságát ellenőrizzük, illetve állítjuk be bizonylatolt minta vagy etalon segítségével. Kalibrációt pedig azért végzünk, hogy megállapítsuk a koncentráció-jel függvény alakját.

Mérésügyi és jogi szempontból is különbséget teszünk a hitelesítés és kalibrálás között. Kalibrációt bárki végezhet, de mérésügyi hitelesítést csak és kizárólag az arra feljogosított szerv, szervezet. A kalibráció ennek megfelelően nem számít hatósági tevékenységnek és nincs engedélyezési előfeltétele, bármely mérőeszközt lehet kalibrálni. Ezzel szemben a hitelesítés jogilag szabályozott, hatósági tevékenység és hitelesíteni csak a jogszabályban megadott mérőeszközöket lehet. Jellemzően előfeltétele a mérőeszköz típusra vonatkozó hitelesítési engedély megléte. A kalibrálás eredményét jegyzőkönyvben rögzítjük, ami nem számít hatósági dokumentumnak és általában érvényességi ideje sincs. A hitelesítésről tanúsító jel és/vagy bizonyítvány készül, amely hivatalos hatósági dokumentum és egy meghatározott időtartamig érvényes. A kalibrálás megújításáról a mérőeszköz tulajdonosa saját felelősségére dönt, míg a hitelesítés megismétlésének gyakoriságát jogszabály írja elő.[40]

A mérési hibák és csoportosításuk

A mérések során kapott eredmények eltérhetnek a várt értéktől, vagyis a mérendő mennyiség valódi értékétől. Egy mérési eredmény megadása akkor igazán helyes, ha a **mérési hibát** is figyelembe veszi. Ezt fogalmát tekintve úgy kapjuk, hogy kivonjuk a mért eredményből a mért mennyiség valódi értékét – ami azonban sokszor nem ismert. Például, amikor egy felszíni vízminta nátriumtartalmát kell meghatározni, nem tudjuk, csak maximum becsülni, hogy milyen értéktartományban várjuk az eredményt. Léteznek azonban referenciák, például esővíz tekintetében kereskedelmi forgalomban kapható standard referenciaanyag, amely a mintával megegyező mátrixban, de ismert koncentrációban tartalmazza a mérendő komponenst. A referenciaanyagokat több módszerrel, több laboratóriumban hitelesítik és a mérendő komponens/komponensek mennyiségéről minőségtanúsítványt kap. Az elemzés során lehetőség van ilyen referenciaanyagokat alkalmazni és a benne megállapított mennyiség értékét a tanúsítványban szereplő értékhez hasonlítva értékelni a mérési módszert. Az összehasonlítást

[40] http://mkeh.gov.hu/parameters/mkeh.gov/documents/cmsPDF/hun/meresugy_gyakori_kerdesek_hit-kal.pdf

számszerűsíthetjük az **eltérés** megadásával, ami ebben az esetben a mért érték és a referenciaérték különbségéből adódik.
A mérési folyamatban többféle hibát megkülönböztetünk. Alapvetően kijelenthető, hogy nem létezik olyan elemzés, amit ne terhelne hiba. A hibák több forrásból származhatnak, és szerencsés esetben ezek a források beazonosíthatóak. A mérési hibák egyik lehetséges csoportosítása a következő (Huba Antal).

A hibák eredetük szerint származhatnak:

- a modellalkotásból,
- a mérési eljárásból,
- a mérés kivitelezéséből.

Jellegük szerint lehetnek

- durva,
- rendszeres és
- véletlen hibák.

A hibák formája szerint megkülönböztetünk

- megjelenítésben (abszolút, redukált, relatív) és
- időfüggésben (tranziens, dinamikus, statikus) jelentkezőket.

Relatív hibát számíthatunk úgy, hogy elosztjuk a mérési hibát a mérendő mennyiség valódi értékével. A hivatalos fogalom értelmében véletlen hibáról beszélünk, amikor a mérési eredményből kivonjuk azt az átlagértéket, amelyet ugyanazon mérendő mennyiség megismételhetőségi feltételek között végzett végtelen sok mérésének eredménye adna. A mérések azonban csak véges számban értelmezhetőek, így a véletlen hiba értéke csak becsülhető. **Rendszeres hiba** akkor adódna, ha ugyanazon mérendő mennyiség megismételhetőségi feltételek között végzett végtelen sok mérésének eredményéből levonnánk a mérendő mennyiség valódi értékét.

Az abszolút és relatív hibát az alábbi függvényekkel jellemezhetjük:

$$H_i = x_i - x_0, \text{ ahol}$$

H_i az abszolút hiba, x_i a több párhuzamos mérésből származó mért és x_0 a pontos érték.

$$h_i = (H_i/x_0)\cdot 100, \text{ ahol}$$

h_i a relatív hiba, H_i az abszolút hiba és x_o a pontos érték.

A relatív hiba tehát a párhuzamos mérések során kapott abszolút hiba és a pontosan várható érték arányában fejezhető ki.

A determinisztikus hiba előjele és mértéke is elviekben meghatározható, így az adott esetben korrekcióba vehető. **Korrekcióról** beszélünk, amikor a rendszeres hibát úgy kompenzáljuk, hogy a korrigálatlan mérési eredményekhez algebrai értéket rendelünk. Így kapjuk a **korrekciós tényezőt**, amellyel vagy amelyekkel a korrigálatlan eredményeket meg kell szorozni.

Amikor véletlenszerű, statisztikus hibával állunk szemben, akkor a mérési hibát, ahogy azt fentebb is említettük csak valószínűségi értelmezésben és nem pontosan tudjuk megadni. Ez azt jelenti, hogy megadjuk, mekkora valószínűséggel esik a meghatározhatósági intervallumba, amit más néven konfidencia intervallumnak nevezünk:

$$x = \overline{x} \pm \Delta x,$$

ahol x a mért adat Δx pedig a statisztikus hiba.

Elfogadott formája a relatív hiba kifejezésének a százalékos értékben történő megadás is, illetve van dimenzió nélküli változata.

Százalékos relatív szórás:

$$s_{rel} = \frac{s}{\overline{x}} \cdot 100$$

ahol $\overline{x}$ a középérték.

A középérték szórása:

$$s_{\overline{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

, ahol n a mérések száma.

A középérték relatív szórása:

$$s_{\overline{x},rel} = \frac{s}{\overline{x}\sqrt{n}} \cdot 100$$

Egyes esetekben a hibát egy referenciától való eltérés formájában kell számolni:

$$\frac{\bar{x}-x_0}{x_0}, \text{ ahol}$$

x_0 a referencia értéke. (Ez adott esetekben lehet irodalmi érték is, amivel összevetjük saját mérési eredményünket.)

Véletlen hibánál a tapasztalati szórás értékét 2%-on belül kell tartani.

A mérési hibák több forrásból származhatnak és nagy előny, ha ismerjük az eredetüket. Az így számolt hiba azonban tartalmazza a determinisztikus hibát is.

A mérési eredményben tehát minden esetben vannak véletlen hibák, amelyet legjobban a szórással jellemezhetünk. Ilyen esetekben a mért adatok közlése tehát a szórás feltüntetésével lesz helyes. Két esetet különböztetünk meg: amikor a szórás értéke ismert, és amikor ismeretlen. A szórás értéke ismert lehet, amikor például egy mérőeszközön maga a gyártó tünteti fel a „bizonytalanságot", mondjuk egy analitikai vagy táramérleg esetében. Bár alapvetően minél több mért adatból kalkuláljuk a mérési eredményt, annál jobban közelítjük a valós értéket, hiszen azonos szignifikanciaszint mellett több mérési adat középértékének kiszámításával csökkenthető a mérés statisztikai hibája. Mégis, amennyiben ismert a szórás, mert az például a mérőműszerből adódik, egy mérési adat is elegendő végeredmény lehet; az ismert szórást viszont minden esetben hozzá kell rendelnünk. Másik eset, amikor a szórás ismeretlen: ilyenkor egy mérési adatból nem adható meg a mérési eredmény a statisztikus hiba hiányában, hanem több párhuzamos mérésből számított szórás mellett kell számolni.

FONTOS: A kiszámolt hibát két vagy három értékes jegyre kell kerekíteni, és a középértéket is ugyanannyi tizedesjegy pontossággal kell feltüntetni!

A mérési hibák között megkülönböztetjük a **durva hibákat**: ezek általában jól észrevehetők, a leolvasott érték olyannyira eltér a várttól vagy a többi mért adattól, esetleges párhuzamos mérési eredményektől, hogy biztosak lehetünk benne: rossz mérési értékkel van dolgunk. Nem ritka, hogy nagyságrend eltérés mutatkozik, ezt más néven rendkívüli hibának is nevezzük. Felderítése fontos, alapos vizsgálatot igényel. Az ilyen jellegű hibás adatot ki lehet hagyni az adattáblából, de a jegyzőkönyvben feltétlenül rögzíteni kell. Például sav-bázis titrálást végzünk és a három párhuzamos mérési eredmény közül egy leolvasott térfogatérték jóval nagyobb, mint a többi. Ilyenkor valószínűleg tudjuk is, hogy túltitráltuk a mintát, így személyi hiba

feltételezhető a kilógó adat mögött. A jegyzőkönyvben feltüntetjük, de az átlagolásból és így a koncentrációszámításból is elhagyjuk ezt az értéket. A jegyzőkönyvhöz írt diszkusszióban rövid magyarázat adható.

Méréstechnikai szempontból **véletlennek** tekintjük azt a hibát, amely forrása nem ismert, ezért előjele sem, de általában egy adott tartományon belül marad. Az ilyen hibát plusz-mínusz előjellel adjuk meg. **Rendszeresnek** tekintjük ezzel szemben azt a hibát, aminek nagysága és előjele egy mérési folyamat megkezdése előtt már ismert, tudjuk, honnan származik, és azt is, hogy minden mért adatot egyaránt terhelni fog (pl.: műszerspecifikus). Ilyenkor a mérési eredmény mellé vagy megadjuk a rendszeres hibát, vagy korrigáljuk vele az adatainkat. A rendszeres hiba jellemzője, hogy mindig egy irányba hatva torzítja a mérési eredményt és nincs összefüggésben a pontossággal: a pontos mérések ellenére is előfordul rendszeres hiba. Felkutatása azonban könnyebb, ha a mérésünk pontos. Pontos mérésről hibák tekintetében akkor beszélünk, ha nincs hiba (ez valójában a helyes mérés,) ritka vagy csak kismértékű véletlenszerű hiba terheli. A rendszeres hiba egyik felderítésének módja, ha a mért mennyiségeket a valódi értékek függvényében ábrázoljuk: azt várjuk, hogy az origóban metsző, 45°-os egyenest kapunk, a lineáris regresszióval való illesztést követően, ami az esetlegesen előforduló véletlen hibák miatt szükséges. Amennyiben rendszeres hiba van, akkor az egyenes meredeksége 45°-tól eltérő lesz, és/vagy nem fogja metszeni az origót.

Az x_i mért érték és az x_0 valódi érték közötti összefüggést az alábbiakban tudjuk meghatározni:

$$x_i = \alpha + \beta x_0 + \varepsilon_i$$, ahol

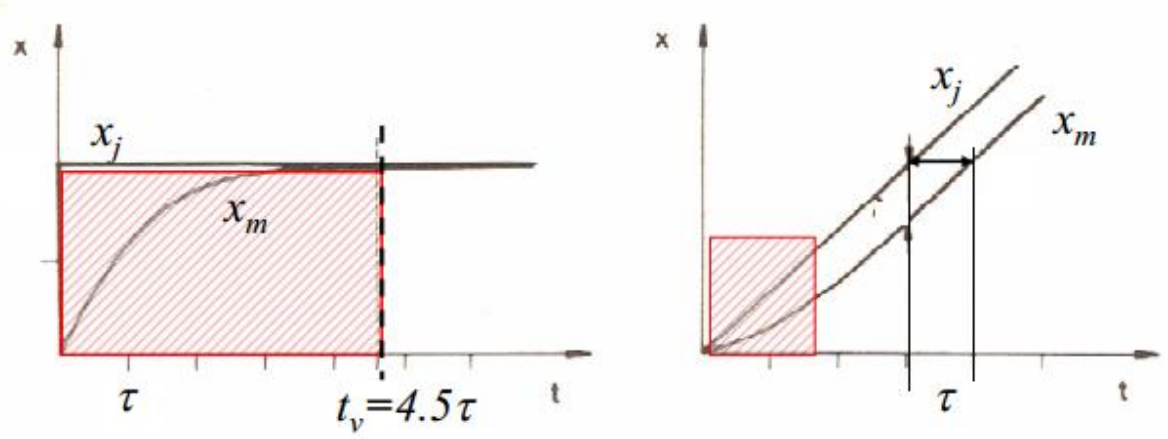
α a rendszeres hiba állandó tagja,

β-1 a rendszeres hiba arányos tagja és

$\mathcal{E}_i$ a véletlen hiba.

Gyakori a személyes, vagy **szubjektív hiba**, amely a minta-előkészítést és mérést végző személy hibájából adódik. Ezért fontos egy új módszer bevezetésénél, hogy különböző személyek által kapott eredményeket összevetve érvényesítsük, validáljuk azt. A modellalkotásból, mérési eljárásból és a mérés kivitelezéséből származó hibák is elsősorban személyi hibák, hiszen ezekben az esetekben a rosszul felállított hipotézis, megválasztott analitikai eljárás, és/vagy kiértékelési módszer okoz fals mérési eredményt.

Dinamikus hiba akkor fordul elő, amikor a mérés a műszer tranziens állapotában történik:



2.2.5 ábra Dinamikus mérési hiba bemutatása (x_j a mérendő jel, x_m a műszer által mutatott érték)[41]

Ezzel szemben **statikus hiba** akkor következik be, amikor a műszer már teljesen üzembe állt. Általánosságban elmondható, hogy a legtöbbször nehéz megadni a hiba forrását, de a mérési folyamatok menetében az alábbiakból származik leggyakrabban:

- a mintavétel, minta-előkészítés kivitelezése, a felhasznált anyagok, edények megválasztása, tisztasága,
- a méréshez használt mérőeszköz állapota,
- a mérési módszer alkalmazhatósága, pontossága,
- a mérést végző személy felkészültsége, alaposság, szubjektivitása.

A mérési hiba mértéke és száma csökkenthető, ha a méréseket irányított, kontrollált körülmények között végezzük. Ismernünk kell a kiválasztott módszerre jellemző zavaróhatásokat, amelyeket legjobb, ha ki tudunk küszöbölni. Amennyiben ez nem lehetséges a legjobb, ha állandó értéken tudjuk tartani a belőlük fakadó hibát, ha ez sem járható út, akkor az általuk a válaszjelben okozott eltérést az eredmények megadásánál figyelembe kell vennünk (korrekció). Csökkenthető továbbá a mérési hiba és növelhető a megadott eredmény pontossága, amennyiben több párhuzamos mérést végzünk, a kísérletünk minden, még a szemre kiugró adatait is rögzítjük, az eredmények értékelésére pedig statisztikai módszereket használunk. Amennyiben sikerül az említettek betartása mellett kontroll alatt tartani a méréseinket, az eredményekre torzítatlanság, normál vagy ahhoz közelítő eloszlás és ennek megfelelő kis szórásérték lesz jellemző.

[41] virt.uni-pannon.hu/index.php/component/docman/doc.../1600-5meresihibakmvg15

Nem csak a mérésnek, hanem a mérésre használt mérőeszköznek is lehet hibája. Így a legtöbb hibával kapcsolatos jellemző egyaránt vonatkozhat a mérésre, de jellemezheti a készüléket is. A pontosság például a mérőeszközre is vonatkozhat: ilyenkor a mérőeszköz azon tulajdonságát értjük alatta, hogy a mérendő mennyiség valódi értékéhez közeli mért értéket ad. Ez alapján a mérőeszközöket pontossági osztályokba sorolhatjuk: a mérésre használt eszközök azon csoportját értjük alatta, amelyek eleget tesznek azoknak a metrológiai követelményeknek, amelyek segítségével a hibák specifikált határok között tarthatók.

Hibája lehet továbbá a mérőeszköz értékmutatásának is. Ez általában a készülék által mutatott értéknek és a bemenő mennyiség valódi értékének a különbözete. Ez a fogalom elsősorban akkor használatos, amikor a mérőműszer etalonnal kerül összehasonlításra. Amennyiben az összevetésre mértéket alkalmaznak, úgy a mértéknek tulajdonított értéket használják a számoláshoz. A mérőeszköz **legnagyobb megengedett hibája** alatt a specifikációban foglalt hiba értékét értjük. **Ellenőrzőponti hibának** nevezzük annál az értékmutatásnál jelentkező hibát, amit a mérőeszköz pontosságának ellenőrzésére alkalmazunk. Amennyiben itt a mért érték nulla, akkor az ellenőrzőponti hibát **nullahibának** mondjuk. A mérésre alkalmas készülék referenciafeltételek mellett megállapított hibáját a mérőeszköz **alaphibájának** nevezzük. Amennyiben a mérőeszköz értékmutatása rendszeres hibával dolgozik, azt a mérőeszköz **torzításának** hívjuk. A torzítás pontos megadásához az ismételt mérésekhez tartozó kijelzett érték átlagát használjuk. Az ideális állapot, ha a mérőeszköz rendszeres hiba nélkül képes a mért mennyiség meghatározására. Ebben az esetben azt mondjuk, hogy a mérésre használt készülékünk torzításmentes.

A mérőeszközünk redukált hibáját úgy kapjuk, ha a hibát elosztjuk a mérőeszközre előírt értékkel, amit vonatkoztatási értéknek hívunk. Ez lehet például a mérőeszköz átfogása.

A mérési eredmények megadása, értékes jegyek, jegyzőkönyv tartalmi követelményei

Mérési eredménynek nevezzük azt a méréssel kapott értéket, amelyet a mérendő mennyiségnek tulajdonítunk. A mérési eredmény megadásakor fontos egyértelművé tennünk, hogy

- értékmutatásra,
- korrigált vagy korrigálatlan adatra,
- több érték átlagára vonatkozik-e.

Egy mérési eredmény csak akkor számít teljesnek, ha a mérési bizonytalanságot is magában foglalja. **Korrigált eredménynek** nevezzük, amikor figyelembe vesszük a rendszeres hibát és **korrigálatlan eredménynek**, mielőtt levonnánk a rendszeres hiba értékét.

A mérési eredmények megadásánál kiemelten fontos, hogy azok tükrözzék az adatok pontosságát. A mérési adatok bizonytalanságát és pontosságát a kapott érték értékes jegyeivel tudjuk megadni.

Értékes számjegynek nevezzük a szám valamennyi jegyét, a szám elején álló nullák kivételével. Az az, ha az érték tizedes-vesszőt tartalmaz, akkor számoljuk meg a számjegyeket balról jobbra haladva, az első, nullától eltérő számjeggyel kezdve (első számjegytől jobbra eső nullákat is).

Például:

- 40200: értékes számjegy = 5
- $4{,}0200 \cdot 10^4$: értékes számjegy = 5
- $4{,}02 \cdot 10^4$: értékes számjegy = 3

Mindez alapján az értékes (számértékkel rendelkező, vagyis nem nulla) adatokat megelőző nullák nem hordoznak információt, azok csak arra a mértékegységre utalnak, amiben az eredményeket számoltuk, illetve, hogy mikor végeztük el a nagyságrendi átváltást. A számérték után álló nullák azonban megmutatják, hogy milyen pontosságig vagyunk bizonyosak az adatokban, ezek értékesek, nem elhagyhatók.

Egy mennyiségben az értékes számjegyek számának magadásához legcélszerűbb a mennyiséget 10 hatványaként felírni, amit **normál alaknak** definiálunk. Az ilyen alakban felírt mennyiség számjegyei lesznek az értékes jegyek, amik ennél az írásmódnál jobban kitűnnek.
Az analitikában, méréstechnikában az értékes jegyek megléte vagy hiánya többlet információt hordoz. Ha egy mért mennyiségnél annyit írunk, hogy 1, az nem jelenti ugyanazt, mint az 1,0. Az első esetben ugyanis azt mondjuk, hogy nem tudjuk milyen érték áll a tizedesvessző után, míg a második esetben az első tizedesben még biztosak vagyunk.

A számolás és egyéb matematikai művelet az eredmények pontosságán nem javít, mindig a legpontatlanabb mért adat szabja meg, hány értékes jeggyel rögzíthetjük a kapott mennyiséget. A számolásnál tehát minden mért értéket a mérési pontosságnak megfelelő számú értékes jeggyel veszünk végig figyelembe, majd az eredmény megadásánál a legkisebb pontosságú adatnak megfelelő számú értékes jegyet adunk meg. Szorzásnál és osztásnál az eredményt csak annyi értékes jeggyel adhatjuk meg, mint ahányat a legkevésbé pontosan megadott mennyiség tartalmazott. Összeadásnál, illetve kivonásnál az eredményt nem adhatjuk meg pontosabban, mint amilyen pontosságú (értékes jegyű) a legkevésbé pontos szám volt.

Az eredményeket az elfogadhatónál kisebb és nagyobb pontossággal megadni is hiba! Tehát kisebb értékre kerekíteni egy koncentrációértéket ugyanúgy hibás lépés, mintha a számolásból adódóan több értékes jeggyel adjuk azt meg, mint amennyit a mérés pontossága megkövetel.

A környezeti analízis lépéseiről minden esetben jegyzőkönyvet vezetünk. Alapvető szabálya a jegyzőkönyvírásnak, hogy pontosan és tömören tartalmazzon minden olyan lényegi információt, amiből a méréssorozat bármikor reprodukálható, megismételhető, újramérhető. A jegyzőkönyvnek átláthatónak kell lennie, azzal bármikor igazolható az elemzés elvégzésének helyessége, a berendezések működőképessége, a rögzített és kiértékelt adatokból többlet információhoz jutnak azok, akik az elvégzett mérésekre építve további munkafolyamatokat terveznek.

A jegyzőkönyvet érdemes a teljes környezeti analízis lépései mentén felépíteni, ami a következő:

- célkitűzés és a probléma megfogalmazása
- stratégia felállítása
- mintavétel
- minta tárolása, szállítása
- mintaelőkészítés
- minőségi és mennyiségi azonosítás
- a mérési adatok kiértékelése
- a munkafolyamat és az eredmények értékelése

Amennyiben terepi munkával, mintavétellel kezdődött az elemzés, akkor a mintavételi terv és a terepen elvégzett műveletek is a jegyzőkönyvrészét kell, hogy képezzék.

A mintavételi terv és jegyzőkönyv tartalmazza:

- a felállított hipotézist a mintavétel és elemzés céljáról,
- a vizsgál területről készített térképvázlatot, műholdas felvételt, az előzetes terepbejáráson készített fényképes dokumentációt, észrevételeket,
- a kijelölt mintavételi pontok számát és a térképvázlaton jelölt helyét,
- a mintavétel módját és a pontos mintaszámot mintatípusok és a vizsgálandó paraméterek szerint,
- a helyszínen elvégzendő feladatok listáját: mintatartósítás, helyszíni mérések módszerei és eszközei,
- a laboratóriumban elvégzendő műveletek listáját.

A mérési jegyzőkönyv általános adatokat, mérési helyre és mérési gyakorlatra vonatkozó adatokat egyaránt tartalmaz. Az általános adatok között szerepel a mérés pontos időpontja, helyszíne és a mérést végző személyek neve. A mérőhelyre vonatkozó adatoknál rögzítjük az általános mérési körülményeket: hőmérséklet, légnyomás, felsoroljuk a felhasznált anyagok, vegyszerek listáját és a méréshez alkalmazott eszközöket, műszereket. Ezeket nagy pontossággal adjuk meg, a gyártó/forgalmazó, gyártási hely esetleg gyártási idő feltüntetésével. A kemikáliák esetében azok tisztaságát, srazsszámát, lejáratát is rögzítjük. A mérési gyakorlatra vonatkozó adatoknál közöljük a méréshez szükséges számolásokat, összefüggéseket, kalibrációs függvényeket, a primer és számított adatokat táblázatos formában, a számolt mennyiségeket grafikonon ábrázolva, valamint a kiértékelést. A mérési adatokat és a teljes elemzés folyamatát a jegyzőkönyv végén szöveges formában ki kell értékelni (diszkusszió). Amennyiben az analízis során valamilyen rendellenességet észlelünk egy kémiai reakcióban, mérőberendezés működésében stb., azt is részletesen be kell vezetni a jegyzőkönyvbe.

2.3 Mérési módszerek és eszközök

2.3.1 A mérési módszerek általános jellemzése: teljesítmény-jellemzők

Az analitikai teljesítményjellemzők minden, a környezeti méréstechnikában alkalmazott műszerre vonatkoztathatók. Meghatározásukkal bizonyítható, hogy az adott mérőmódszer kielégíti a vele szemben támasztott követelményeket. Az analitikai teljesítményjellemzők rendszerezett vizsgálatokban történő meghatározását **validálásnak** nevezzük, a teljesítményjellemzőket pedig **validálási paramétereknek**. Ezek kísérleti módszerekkel megállapított mennyiségi paraméterek és kulcsfontosságúak annak értékelésére, hogy a választott analitikai technika az adott mennyiség mérésére feltétel nélkül alkalmas-e. Amikor egy új módszert dolgozunk ki, azt csak akkor lehet bevezetni az adott komponens minőségének és/vagy mennyiségének rutin meghatározására, ha a validálási paramétereket megmérjük, értékeljük, és amennyiben azok megfelelnek a módszerrel szemben támasztott kritériumoknak az új applikációt rendszerbe állíthatjuk.

A legfontosabb analitikai teljesítményjellemzők a következők:

- szelektivitás és specifitás
- tartomány
- linearitás
- érzékenység
- kimutatási határ
- meghatározási határ
- zavartűrés
- pontosság
- precizitás

Az analitikai módszer **szelektivitása** azt mutatja meg, hogy milyen mértékben alkalmas a mérendő alkotó vagy alkotók meghatározására úgy, hogy zavaró komponensek is jelen vannak a mintában. Amennyiben a módszerünk a meghatározandó alkotóra vagy azok egy csoportjára tökéletesen szelektív, tehát a mintamátrix nem befolyásolja azok minőségi, mennyiségi elemzését, akkor azt mondjuk, hogy az analitikai módszerünk **specifikus**. Attól, hogy egy módszer nem specifikus tehát, még lehet szelektív, annak mértékét azonban kísérletileg igazolni kell. Ennek érdekében a méréseket a tiszta standard oldatoktól a bonyolult mintákig el kell

végezni és feltérképezni az esetleges zavaró hatásokat és meg kell határozni a mérendő komponensek meghatározásának elérhető mértékét az említett körülmények között.

Méréstartomány alatt azt a mennyiségi-, koncentrációtartományt értjük, amelyben a kvantitatív meghatározás az adott módszerrel végezhető. A méréstartomány meghatározásához szükséges kísérletsorozatban a mérendő komponenst különböző koncentrációban tartalmazó oldatok rendszerezett vizsgálatát végezzük és a mérési eredményként kapott válaszjelek alapján kijelöljük azt a tartományt, amelyre kielégítő pontosság és precizitás érhető el. Az analitikai mérőgörbét regresszióval számíthatjuk ki a mérendő komponenst különböző koncentrációban tartalmazó minta elemzési értékeiből, amihez általában a legkisebb négyzetek módszerét alkalmazzuk. Fontos megjegyezni, hogy nem kell feltétlenül lineáris összefüggést keresni a komponensre mért válaszjel és annak ismert koncentrációja között. Több lehetőség is kínálkozik a jól definiált mérőgörbe felvételéhez:

- a jó linearitású függvény esetében 5 pont is elegendő ahhoz, hogy ábrázoljuk a kalibrációs függvényt,
- nem lineáris esetben több pont felvétele szükséges,
- amennyiben több különböző értéknek megfelelő pont felvételével sem teljesül a linearitás, meg kell találni azt a matematikai összefüggést, amivel megfelelően leírható, illeszthető a mérőgörbe.

A kalibráló görbe **linearitása** azt mondja meg, hogy az úgynevezett dinamikus/lineáris koncentrációtartományban a felvett mérőgörbe adott megbízhatósággal egyenes-e. Ezt úgy határozzuk meg, hogy az említett lineáris méréstartományt lefedő koncentrációtartományban készítünk standard kalibráló oldatokat és felvesszük a választott mérőmódszer segítségével a válaszjelüket. A válaszjeleket a kalibráló tagok koncentrációjának függvényében ábrázolva a regressziós egyenest a legkisebb módszerek segítségével adjuk meg:

$$R^2=\frac{[\sum(x_i-x_{átl.})(y_i-y_{átl.})]^2}{\sum(x_i-x_{átl.})^2\sum(y_i-y_{átl.})^2}$$

Ha a választott módszerünk abban a méréstartományban, amiben a mennyiségi meghatározást végezzük egyenes, az előnyös a primer mérési adatok értékelése szempontjából, de nem feltétlenül követelmény. A mérőgörbének azonban jól definiáltnak kell lennie.

Egy analitikai módszer **érzékenységét** a mérőgörbe meredeksége adja meg, vagyis az egységnyi koncentrációváltozásra eső válaszjel változás. Amennyiben a mérőgörbe nem lineáris, annak meredeksége pontonként változik. Ebben az esetben az analitikai mérőgörbe kezdeti, még lineáris szakaszán tudjuk meghatározni az érzékenységet. Az érzékenység jele S, dimenziója pedig megegyezik az analitikai jelével. Amennyiben az nem rendelkezik dimenzóval, úgy a válaszjel-függvény x-tengelyén feltüntetett értékegység reciproka lesz az érzékenység dimenziója.

Az érzékenység felhasználásával kifejezhető a módszer **kimutatási határa**, amely az a koncentráció vagy anyagmennyiség, amelyhez tartozó válaszjel értéke megegyezik a vak minta közepes válaszjelének és a vak minta válaszjel háromszoros tapasztalati szórásának összegével. Gyakorlatilag azt a koncentrációt vagy anyagmennyiséget jelöli, ahol a válaszjel már egyértelműen elkülöníthető a háttértől.

$$\text{LOD (limit of detection)} = \frac{3 \cdot s_{vak}}{S} \text{ , ahol}$$

s_{vak} a mérendő komponenst nem tartalmazó vak minta jelének szórása, *S* pedig az érzékenység. Általában legalább 9 független vakminta mérésével állapítjuk meg a *szórást*. Amennyiben a vakminta szórása az adott technikával nem határozható meg, akkor a legkisebb kalibrációs tag ismételt mérési eredményéből számított szórást használjuk a képletben. A kimutatási határt ugyanabban a dimenzióban adjuk meg, mint a számításához felhasznált érzékenységet.

Meghatározási határ alatt azt a legkisebb koncentráció, vagy anyagmennyiség értéket értjük, amely az adott módszerrel még elfogadható pontossággal és precizitással határozható meg. A meghatározási határ általában az analitikai mérőgörbe legalsó, már jól definiált pontja, ami megfelelő standard segítségével mérhető meg. Extrapolációval történő megállapítás nem fogadható el meghatározási határként és megadásakor feltétlenül fel kell tüntetni az ehhez elfogadott helyességi és precizitási követelményt is. A gyakorlatban sokszor a kimutatási határ értékének öt- vagy tízszeresét tekintik meghatározási határnak. Ebben az esetben az alábbi képlet használható:

$$\text{LOQ (limit of qantification)} = \frac{10 \cdot s_{vak}}{S}$$

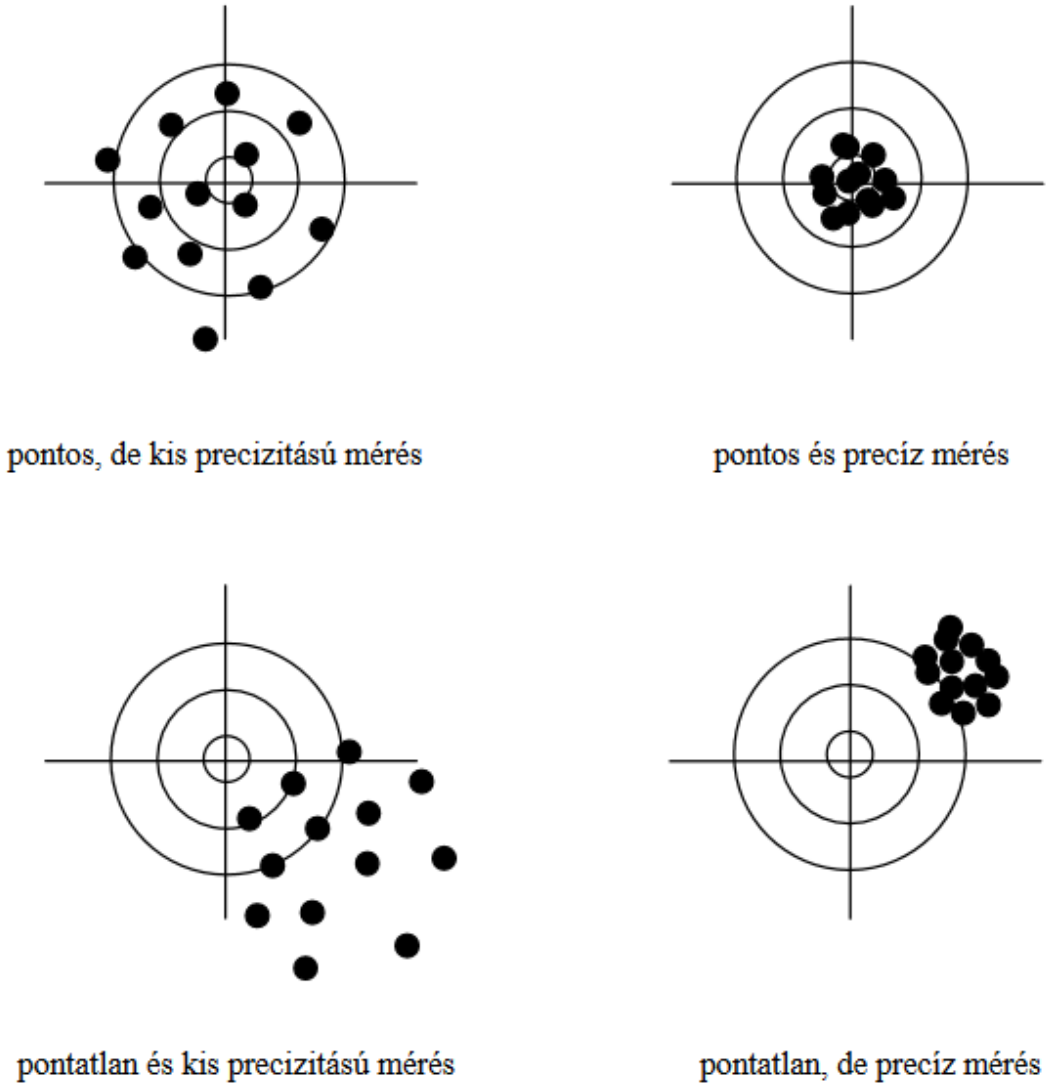
A mérési módszer **zavartűrését** más néven a mérés eszköz- és környezetállóságának is nevezik. Vizsgálatánál szándékosan változtatjuk a mérés paramétereit, de akár a mérést végző szakember személyét, vagy amennyiben lehetséges, a mérés megvalósulásának helyét és azt vizsgáljuk, ez milyen hatással van a kapott eredményekre. A módszert fejlesztő laboratórium megállapítja a

zavartűrést és utána más laboratórium közreműködésével vizsgálható a mérési eljárás adaptálhatósága, vagyis, ha különböző laboratóriumok ugyanazt a módszert alkalmazzák, annak van-e számottevő hatása a teljesítőképességre.

A pontosság és precizitás fogalmáról már az előző alfejezetekben is esett szó. Részletesebben megfogalmazva egy mérés **pontossága** azt mutatja meg, hogy az adott analízis eredménye milyen közel esik a valódi értékhez, vagyis mekkora a mérés torzítása, hibája. Gyakorlatilag a méréstartomány valódiságának mértékéről nyújt információt.
Meghatározása többféle módon is történhet. Laboratóriumi körmérések segítségével, ahol ugyanazt a mintát több laboratórium is bevizsgálja és a megállapított koncentráció- vagy anyagmennyiség-értékeket elemezzük, de standard módszerrel történő összehasonlítást is vehetünk alapul. Használhatunk hozzá megfelelő és megbízható referenciaanyagot. Amennyiben ez nem áll rendelkezésre, a pontosság becslése úgy is elvégezhető, hogy a mintához kémiai standard ismert mennyiségét adjuk és rögzítjük az addíció előtti és utáni analitikai válaszjel értékeket. Ez utóbbi azonban csak korlátozottan érvényes, az addíciót követő koncentrációszakaszra alkalmazható. Egy módszer annál pontosabb, minél kisebb és kevesebb hibával terhelt. Amikor számszerűsítve, mennyiségileg adjuk meg a pontosságot, akkor általában a valódi értékre vonatkoztatott relatív %-ot írjuk ki.

A mérés precizitása alatt a megismételt, egymástól teljesen független mérési eredmények egyezésének mértékét értjük, amit a tapasztalati szórással számszerűsíthetünk. Értéke mutathat koncentrációfüggést, amit a validálási dokumentációban rögzíteni kell. A precizitás dimenziója a végeredmény dimenziója lesz. A precizitást többféleképpen is megadhatjuk:

- az ismételhetőség a precizitás azon fajtája, amely ismételhető körülmények között elvégzett kísérletekre vonatkozik: azonos módszer, azonos anyag, azonos műszer, azonos kezelő, azonos laboratórium
- a reprodukálhatóság a precizitás azon fajtája, amely reprodukálható körülmények között elvégzett kísérletekre vonatkozik: azonos módszer, különböző műszer, különböző kezelő, különböző laboratórium



2.3.1 ábra A precizitás és pontosság bemutatása „céltábla diagrammon” [42]

A választott mérési módszer precizitásának megadására a tapasztalati szórás alkalmazható, ami azonban elegendő számú mérési eredményt igényel, kevesebb mérési adatból hibásan közelíti az elméleti szórás értékét. Ha azt feltételezzük, hogy a mérési adatok normál hibaeloszlásúak és ennek megfelelően a szórásuk kicsi, Student-féle valószínűségi függvényt alkalmazhatunk a számszerűsítésre: a tapasztalati szórásra kapott adatot beszorozzuk egy együtthatóval, amely értéke függ az elvégzett mérések számától. Az így kapott mennyiség méréseink középértéke körül mozogva adja a megbízhatósági intervallumot.

A mintaszám függvényében definiált együtthatókat kétféle megbízhatósági szinten az alábbi táblázat tartalmazza:

[42] Galbács Gábor, Galbács Zoltán, Sipos Pál: Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok, JATEPress, Szeged, 2003

	Az együttható értéke	
Mérések száma -1	**95%-os konfidencia intervallumban**	**99,7%-os konfidencia intervallumban**
1	12,706	235
2	4,303	19,2
3	3,182	9,22
4	2,776	6,62
5	2,571	551
6	2,447	4,90
7	2,365	4,53
8	2,306	4,27
9	2,262	4,09

A mérési módszer jellemezhető még a **felbontóképességgel**, ami a megjelenített és egyértelműen megkülönböztethető értékmutatások legkisebb különbsége. Az analitika nyelvére a hivatalos fogalmat lefordítva azt mondja meg, hogy a műszer, mérési módszer mennyire teszi megkülönböztethetővé egy spektrumon vagy kromatogramon a csúcsokat.

Az analitikai teljesítményjellemzők legnagyobb szerepet tehát a validálás során kapnak, amikor egy új módszer bevezetését vagy már meglévő adaptálását tervezve meghatározzuk annak alkalmazhatóságát és limitációit az adott feladat szempontjából. Előfordul, hogy **keresztvalidálást** is végeznünk kell. Ez gyakorlatilag „módszerközi" validálás, ilyenkor ugyanis az egyik módszerrel mért adatokat összehasonlítjuk egy másik analitikai technika által szolgáltatott értékekkel.

2.3.2 A vízminőség mérése: ivóvíz, ipari (pl. erőművi) víz, felszíni és szennyvíz

A vizek minőségén a víz tulajdonságainak összességét értjük, amit nem lehet egy módszerrel vagy módszercsaláddal meghatározni. A vizek minősítése tudományközi feladat: beszélhetünk fizikai, biológiai, mikrobiológiai, kémiai stb. minősítéséről, tehát több tudományterület

együttes munkája is szükséges lehet a teljes felméréshez. Az, hogy milyen típusú mérések szükségesek a vízminőség megállapítására, elsősorban a mérendő paraméterektől függ, amit pedig a felhasználás célja fog meghatározni. Más minősítésű víz alkalmas lakossági fogyasztásra, ipari és mezőgazdasági célra és külön kell tárgyalni a felszíni és felszín alatti vizek ökológiai célú minősítését. Bár több mérendő paraméter egyezik a felhasználástól függetlenül, azok koncentrációjára is eltérő küszöbértékek vonatkoznak. Ebben a tekintetben azt mondhatjuk, nincs általánosságban vett vízszennyező anyag és szennyezett víz, csak adott felhasználási cél szempontjából beszélhetünk szennyezésről. Habár a köznapi szóhasználat vízszennyezőnek tekint minden olyan komponenst, ami emberi felhasználásra alkalmatlanná teszi a vizet.

A vizek több forrásból is elszennyeződhetnek, amelyeket alapvetően két nagy csoportra osztunk:

- **természetes eredetű szennyeződések**, amikor valamilyen humán behatástól mentes folyamat hatására megnő a víztestben természetesen jelenlévő komponens vagy komponensek koncentrációja
- **antorpogén eredetű szennyeződések**, amikor az emberi tevékenység eredményeképpen vagy egy természetes formában is jelenlévő komponens szintje emelkedik meg, vagy egy teljesen új anyag kerül be a víztestbe.

Bármilyen céllal is szükséges egy vizet minősítenünk, az mindig több paraméter mérésén keresztül, azokat együttesen értékelve lehetséges. A vízminőségi paramétereket ennek megfelelően többféle szempontból szokták csoportosítani.

Az alábbi összefoglaló táblázatban a természetes vizek legfontosabb minősítő paraméterei találhatóak[43]:

[43] Dr. Rácz Istvánné: Vízkémia II. Szent István Egyetem, 2011

Eredet	Szilárd lebegő anyag	Kolloidok	Gázok	Ionizálatlan szilárd anyagok	Pozitív ionok	Negatív ionok
Szervetlen talajokból, kőzetekből	agyag, homok, egyéb szervetlen talajok	agyag, SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, MnO_2	CO_2, SO_2, H_2S		Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, H^+	HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, $HSiO_3^-$, $H_2PO_4^-$, OH^-, F^-
Légkörből	por, korom, lebegő anyagok		N_2, O_2, CO_2, SO_2		H^+	HCO_3^- SO_4^{2-}
Szerves anyagok lebomlásából	szerves talajalkotók és szennyezőanyagok	növényi színezőanyag, szerves szennyezőanyag	CO_2, NH_3, O_2, N_2, H_2S CH_4, H_2, íz és szagkomponensek	növényi színezőanyag, szerves szennyezőanyag	Na^+, NH_4^+, H^+, K^+, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+},	Cl^-, HCO_3^-, NO_2^-, NO_3^-, OH^-, HS^-, PO_4^{3-}, szerves gyökök
Élő szervezetek	hal, alga, diatóma, parányi állatok	vírus, baktérium, alga, diatóma	CO_2, O_2		NH_4^+ Ca^{2+} Mg^{2+} Fe^{2+} H^+ K^+	Cl^- PO_4^{3-} NO_2^- NO_3^-

A vízminősítés felhasználási céltól függetlenül lehet statikus és dinamikus. **Statikus vízminősítésről** beszélünk, amikor határértékekhez viszonyítjuk a mért paraméterekre kapott eredményeket és **dinamikus vízminősítésről**, amikor a vízminőség változásait egy mintavételi helyen hosszabb időszakban vizsgáljuk és értékeljük.

A vízminősítés első és legfontosabb lépése a szakszerűen kivitelezett reprezentatív, megfelelő helyen és időben kivitelezett mintavétel, a minta mérendő komponenseknek megfelelő szeparálása, helyes tárolása és szállítása, valamint szükségszerű minta-előkészítése.

A kémiai minősítő paraméterek mennyiségi meghatározására egyaránt elfogadottak a klasszikus és műszeres analitikai módszerek, illetve egyes komponensek ellenőrzésére kolorimetriás módszeren alapuló analitikai gyorstesztek is alkalmazhatóak. A vízminőségi paraméterek meghatározásának elfogadott módszereit részletesen tartalmazzák a vonatkozó Magyar Szabványok.

A következőkben a felhasználás céljától függetlenül, az úgynevezett **klasszikus vízminőségi** jellemzőkről adunk áttekintést, hiszen ezek a paraméterek több felhasználási célra való minősítésnél is előkerülnek. A jellemzésen túl néhány példát is hozunk az adott paraméter analitikai meghatározási lehetőségére.

Sótartalom

Az **összes sótartalom** meghatározására az elektromos vezetőképességet használják, amelynek mérése laboratóriumi és terepi körülmények között is könnyen kivitelezhető a kereskedelmi forgalomban kapható hordozható elektródákkal. A sótartalom az ipari felhasználásra szánt vizek tekintetében problémát okoz, hiszen kiül a szerkezeti anyagok felületére és korrodálhatja azokat. A mezőgazdaságban történő felhasználást több szempontból nehezíti: a természetes vizekbe jutva tápanyagként szerepel az algáknak így növelve az eutrofizáció kockázatát (pl műtrágyák), illetve szikesedét idézhet elő. Az összes sótartalommal összefüggésben a keménységet, a főbb kationok és anionok arányát és a jellemző ionok mennyiségét szokták jelölni. A vízben oldott ásványi anyagok összességét nevezzük **vízkeménységnek**, amely meghatározására több lehetőség is van. Általában német keménységi fokban fejezik ki és CaO-ra vonatkoztatva adják meg: 1 NK° = 1mg/l CaO. A kalcium meghatározása történhet komplexometriás titrálással, murexid indikátor mellett. 1 német keménységi fok 10 mg kalcium-oxiddal egyenértékű vízben oldott kalcium, vagy magnézium sót jelent. A magnézium mennyiségét ki is számíthatjuk, ha az összes keménységből levonjuk a kalcium értékét. A titrálást ebben az esetben EDTA-val végezzük.

A vízminőségi jellemzők közül a legfontosabb kationok a nátrium-, kálium-, kalcium- és magnéziumion. Pontos koncentrációjuknak megállapítására általában atomspektrometriai módszereket alkalmaznak. A vizekben előforduló koncentrációtartományban mérésükre a multielemes meghatározást biztosító induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriát, valamint a monoelemes mérést lehetővé tevő lángatomabszorpciós spektrometriát alkalmazzák.

A főbb anionok a szulfát-, klorid-, karbonát- és hidrogén-karbonátion, melyek kvantitatív elemzésére egyaránt alkalmaznak klasszikus és műszeres analitikai technikákat. Ionkromatográfiás módszerrel szelektíven meghatározhatók, de különböző kémiai reakciók segítségével spektrofotometriásan mérhető formába is hozható például a **szulfátion**. A módszer elve, hogy a mintában lévő szulfátionokat ismert mennyiségű bárium-klorid oldattal reagáltatjuk. Az elegyhez ismert mennyiségű kálium-kromát reagenst adunk és a bárium-kromát csapadék leválása után a kálium-kromát felesleg koncentrációját spektrofotometriás módszerrel határozzuk meg. A kálium-kromát mennyisége az eredeti szulfát mennyiségével arányos. A módszer a vízminták hígítása nélkül 200 mg/dm^3 határig használható.

A **kloridion** meghatározására hagyományos klasszikus analitikai módszer is alkalmazható: argentometriás titrálás. A kloridot tartalmazó oldatot ezüst-nitrát mérőoldattal titráljuk. Indikátorként kálium-kromátot használunk. A titrálás alatt előbb az oldhatatlanabb ezüst-klorid csapadék válik ki. Ha az oldatban lévő összes kloridot lecsaptuk, az ezüst-nitrát első fölöslegétől vörösbarna ezüst-kromát csapadék válik le, ami a titrálás végpontját jelzi.

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl$$

A meghatározást pH 6,5-8,5 közötti kémhatású mintákon végezhetjük el.

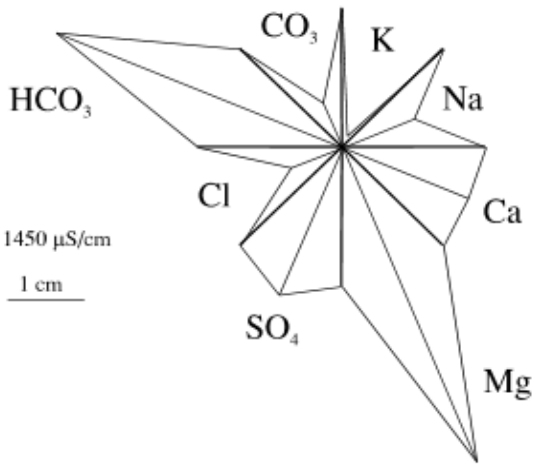
A karbonát- és hidrogén-karbonátion koncentrációjának megállapítására szintén használható klasszikus analitikai módszer az egyszerű sav-bázis titrálás. A vízben lévő savval titrálható anyagok mennyiségét lúgosságnak nevezik. Tiszta vizek esetében a lúgosságot a hidrogén-karbonátion és egyéb ionok (karbonát, szilikát, borát, stb.) adják. A vízmintát először fenolftalein indikátor mellett titráljuk sósav mérőoldattal (p-lúgosság meghatározása), majd a titrálást tovább folytatjuk metilnarancs indikátor mellett (m-lúgosság meghatározása).

Lúgosság: az 1 liter víz semlegesítéséhez szükséges 0,1 mol/dm^3 sósav mennyisége, az eredményt mmol/dm^3-ben adjuk meg. Összes vagy metilnarancs (m) lúgosság alatt értjük a fenti értéket, ha a semlegesítést pH=4,5-ig (a metilnarancs átcsapása) végezzük. Szabad vagy

fenolftalein (p) lúgosságnak nevezzük a fenti értéket, ha a semlegesítést pH=8,3-ig (a fenolftalein átcsapása) végezzük. A karbonát-és hidrogén-karbonát koncentrációját a p-és m-lúgosságból határozzuk meg.

A klasszikus analitikai titrálások szűk keresztmetszete, hogy a vizekben jelenlévő számos komponens zavarhatja a mennyiségi meghatározást. A karbonát- és hidrogén-karbonátion koncentrációjának sav-bázis titrálással történő mérésének feltétele például, hogy a vízben más lúgosságot adó anyag ne legyen jelen.

A kontinentális vizek biológiai szempontból fontos szervetlen kémiai tulajdonságainak összességét halobitásnak nevezzük, ami a klasszikus vízminősítésben is alkalmazott sóháztartás paramétereit tartalmazza. Ha ezek megváltoznak (édes víz - sós víz), akkor az jelentős hatást gyakorol például egy vizes élőhely biodiverzitására. Az előbb említett legfontosabb kationok és anionok koncentrációjával jól jellemezhető egy természetes víztest halobitása. Elsősorban a biológiai vízminősítésnél alkalmazzák. A főionok arányának szemléletes ábrázolására szolgál a Maucha-féle csillagdiagram, amely mérete arányos a vízben található ionok összkoncentrációjával, és tájékoztat az ionok egymáshoz viszonyított arányairól is. Az ionok koncentrációját a Than Károly által bevezetett egyenérték%-ban adjuk meg. Ezután a főionok összmennyiségével arányos sugarú körbe szerkesztett tizenhatszögbe olyan négyszögletes idomokat rajzolunk, melyek területe arányos a kérdéses ion mennyiségével. A csillagábra csak a víz valós összetétele alapján szerkeszthető, átlagos összetétel ábrázolására nem alkalmas.



2.3.2 ábra A természetes vizekre jellemző legfontosabb anionok és kationok arányának ábrázolására szolgáló Maucha-féle csillagábra

Az oxigénháztartás mutatói elsősorban a felszíni vizek és szennyvizek esetében szolgáltatnak jelentős információt. Az **oldott oxigén** a vízben végbemenő életfolyamatokhoz használódik. Egy szerves anyagban gazdag szennyvíz természetes víztestbe való kijutásakor például a

szerves komponensek lebontásához szükséges bakteriális folyamatok oldott oxigénigénye nagy, így jelentős mennyiség elhasználódik, ami lerontja a vízben élő oxigént fogyasztó, magasabb rendű élőlények életfeltételeit és akár tömeges elhulláshoz is vezethet. Az oldott oxigén meghatározása történhet terepen is alkalmazható, elektródás oxigénmérő berendezéssel, illetve klasszikus analitikai módszerrel. Az utóbbi esetben a jodometriás titráláson alapuló meghatározás elve, hogy a lúgos közegben leválasztott mangán(II)-hidroxid a vízben oldott oxigént nagyobb oxidációs számú mangán-hidroxovegyületek képződése közben pillanatszerűen köti meg. Az oldat átsavanyítása után a nagyobb oxidációszámú mangán a jodidionokat ekvivalens mennyiségben jóddá oxidálja, miközben mangán(II)-ionná redukálódik. A kivált és a vízben oldott oxigénnel egyenértékű jódot nátrium-tioszulfát oldattal mérjük keményítő indikátor jelenlétében. Az oldott oxigén lecsapásakor végbemenő folyamatok:

$$4MnCl + 8NaOH = 8NaCl + 4Mn(OH)_2$$

$$4Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Mn(OH)_3$$

$$4Mn(OH)_3 + 6H_2SO_4 + 4KI = 4MnSO + K_2SO_4 + 12H_2O$$

A kivált jód a titrálás során a tioszulfáttal az alábbi egyenlet szerint reagál:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Az oldott oxigéntartalomból kiszámítható az **oxigén telítettség** értéke, ami megmutatja, hogy a vízben a mintavétel idején uralkodó körülmények között a levegővel egyensúlyban lévő oxigén mennyiségének hány százaléka van oldva. Az oxigén oldódása függ a hőmérséklettől és a légnyomástól.

A **kémiai oxigénigény (KOI)** a vízben lévő, oxidálható szerves anyagok mennyiségét adja meg. Mennyiségi mérése klasszikus analitikai módszerekkel történik: az egyik a kálium-permanganátos, a másik a kálium-dikromátos technika. A permanganátion erősen savanyú közegben nagy standardpotenciállal oxidál, ezért alkalmas a redukálószerek mérésére, mint amilyen a természetes vizekben lévő szerves anyag. A titrálás kénsavas közegben, forró oldatból történik. A permanganometria nem igényel külön indikátort, hiszen az első csepp mérőoldat felesleg jól látható színváltozással jelzi a titrálás végpontját.

$$2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 3\ H_2O + 5\ 'O'$$

$$2\ MnO^-_4 + 5\ (COO)^{2-}_2 + 16\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$$

A dikromátos módszer esetében a vízmintákat savas közegben kálium-dikromát jelenlétében forraljuk, miközben a benne lévő szerves komponensek oxidálódnak. A kálium-dikromát feleslegét vas(II)-ammónium-szulfát oldattal titráljuk, ferroin indikátor mellett.

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3'O'$$

$$Cr_2O^{2-}_7 + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ = 2\ Cr^{2+} + 6\ Fe^{3+} + 6Fe^{3+} + 7$$

Az utóbbi időben elterjedt az összes szerves széntartalom (TOC – total organic content) meghatározása, amely a KOI-nál is pontosabb információt szolgáltat a víz szervesanyag-terheléséről. A kereskedelmi forgalomban kapható TOC mérőműszerekkel ráadásul több paraméter, például a nitrogéntartalom is meghatározható.

Az oxigénháztartás fontos, inkább biológiai minősítésre szolgáló paramétere a **biológiai oxigénigény (BOI)**. Gyakorlatilag a kémiai oxigénigény meghatározásán alapul és az adott idő alatt felhasznált oxigénmennyiséget jelenti, amelyet a vízben levő mikroorganizmusok a szerves anyagok aerob biokémiai lebontásához felhasználnak. Mintavételkor megmérjük az anyag oldott oxigén tartalmát, majd 5 nap múlva ismét és a két mérés között elfogyott oxigén mennyiségét nevezzük a biológiai oxigénigénynek. Ez az 5 napos biológiai oxigénigény (BOI_5), de létezik 20 napos változata is. A mérést 20 Celsius-fokon végezzük.

Azokat az anyagokat, amelyek kis koncentrációban káros hatással vannak az emberi szervezetre, **mikrosszennyezőként** definiáljuk. Megkülönböztetjük a szerves és a szervetlen formájukat.

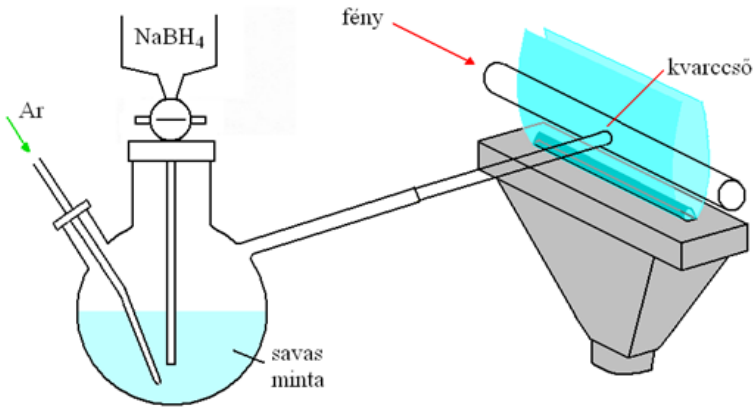
A szervetlen eredetű mikroszennyezők a vizekben természetes és mesterséges folyamatok révén is jelen lehetnek. Ilyen például a kadmium vagy az ólom. Egyes komponensek már ppb (*parts per billion*) mennyiségben is toxikus hatásúak lehetnek, mint például a higany vagy az arzén. Vannak olyan elemi szennyezők, amelyekre nincs érvényben az egészség szempontjából károsnak mondható küszöbérték, azonban az ivóvízben például esztétikai szempontból nem kívánatos a jelenlétük, mint például a vas vagy a mangán. A szervetlen mikroszennyezők tehát elsősorban fémek és azok vegyületei, amelyek egy része a felszíni és felszín alatti vízkészletünkben természetes módon jelen van, amely olyan geológiai adottságokra vezethető vissza, mint például az alapkőzet összetétele. Az arzén kiváló példa erre, amely szervetlen vegyületei sokkal toxikusabbak a szerves formáinál és a világ számos pontján a természetes háttérkoncentrációból adódik a vonatkozó határértékek átlépése. Egyes mikroszennyezők azonban kizárólag antropogén folyamatok, főleg káros ipari technológiák és balesetek során kerülnek a természetes vizekbe és fenyegetik ezáltal az ivóvízbázisokat is. A szervetlen

mikrokomponensek minőségi és mennyiségi vizsgálatára elsősorban nagyműszeres technikák alkalmasak. A mintát oldat formájában igénylik, így jelentősebb minta-előkészítés nélkül a vízminták közvetlenül, szűrést és salétromsavas savanyítást követően mérhetők. A mennyiségtől és a sorozatelemzés igényétől függően a multielemes technikák közül az induktívan csatolt plazma optikai emissziós spektrometria és az induktívan csatolt plazma tömegspektrometria, míg a monoelemes módszerek közül a várható kis koncentrációk miatt elsősorban a grafitkemencés lángatomabszorpciós technika használatos. Az arzén hidridgenerációs meghatározásához, illetve a higany hideggőztechnikás méréséhez alkalmas lehet a lángatomabszorpciós módszer is, hiszen annak érzékenysége a hidridképző elemekre az említett módszerekkel kiválóan növelhető.

Az alábbiakban az arzén hidridgenerációs lángatomabszorpciós (HG-FAAS) technikával történő meghatározásának sematikus ábrája látható, amelyhez a következő, arzén hidridet képező reakciót használjuk fel:

$$H_3AsO_3 + 6H^* = AsH_3 + 3H_2O$$

$$2\ AsH_3 = 2\ As + 3H_2$$



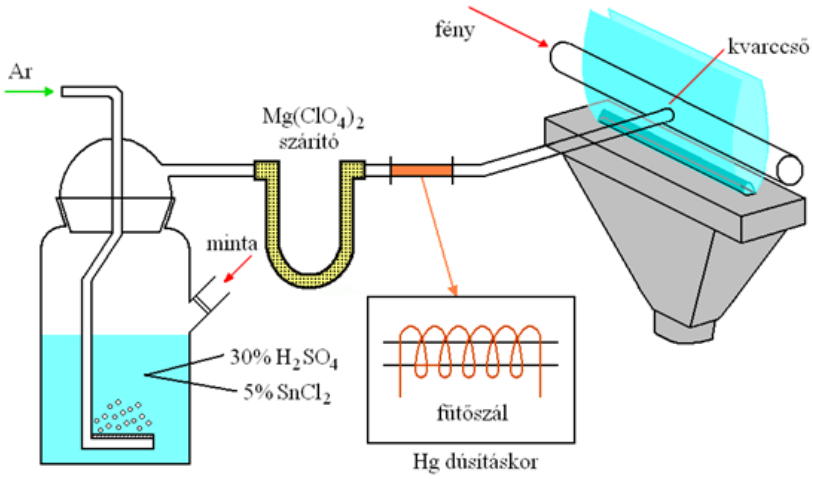
2.3.3 ábra Az arzén hidridfejlesztő egységgel kiegészített lángatomabszorpciós meghatározása[44]

A Marsh-próbán alapuló reakció lényege, hogy naszcensz hidrogén jelenlétében az arzénvegyületeket gáz halmazállapotú hidriddé alakítjuk, amit hőközléssel hidrogénre és elemi arzénre bontunk.

[44] Dr. Posta József: Atomabszorpciós spektrometria. Digitális Tankönyvtár, Hallgatói Információs Központ, 2006

A higany hideggőz technikával kiegészített lángatomabszorpciós (CV-FAAS) meghatározásának reakciója a Bettendorf-próbán alapul:

$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg^o + SnCl_4$$



2.3.4 ábra A higany hidegőztechnikával kiegészített lángatomabszorpciós meghatározásának elve[45]

A módszer elvi háttere az, hogy a higanynak nagy a tenziója, amely eredményeképpen már szobahőmérsékleten is gőzfázisba juttatható, így atomabszorpciós technikával külön atomizálás nélkül válik elemezhetővé. A higanyvegyületek elemi higannyá történő redukálásához ón(II)-kloridot alkalmazunk. A vizekben várhatóan kis koncentrációban megjelenő higanyt a fényútba juttatás előtt úgy dúsítjuk, hogy keresztülvezetjük egy aranygyapottal bevont felületen, amin amalgám formájában megkötődik. Ez a felület egy fűtőszállal van körülvéve: amikor kellő mennyiségű higanyt csapdáztunk a fűtőszállal hirtelen felmelegítve az amalgámból egyszerre kiszabaduló higanyt mérve jelentősen növelhető a módszer kimutatási határa.

A mikroszennyezők másik csoportját a szerves komponensek adják. Ezek nagy része antropogén eredetű, ipari folyamatok révén kerülnek a környezetbe és jutnak a felszíni és felszín alatti vízbázisokba. Ilyenek például a detergensek, amelyek felületaktív anyagként a vizek felületi feszültségét megváltoztatják, valamint a vízi élővilág szempontjából is káros kísérőanyagokat tartalmazhatnak. Emulgáló hatásuk miatt a szennyvíztisztítás hatékonyságát rontják, így sok esetben a tisztított szennyvízzel együtt a környezetbe jutnak, ahol többek között szaporodásbiológiai zavarokat okozhatnak a vízi gerincesek körében. Megkülönböztetünk

[45] Dr. Posta József: Atomabszorpciós spektrometria. Digitális Tankönyvtár, Hallgatói Információs Központ, 2006

anion- és kationaktív, valamint nem ionos tenzideket. Az anionaktív detergensek meghatározása a vizekből kloroformos extrakciót követően metilén-kékkel történő reakció után spektrofotometriásan, látható tartományban történik. A mennyiségi meghatározáshoz nátrium-lauril-szulfátot alkalmazhatunk. A kationaktív tenzid anionaktív tenzid mérőoldattal titrálható metilén-kék indikátoros végpontjelzéssel, kloroformos fázisban. A nem ionos tenzidek elemzésére fotometriás meghatározást alkalmazunk, ahol a báriumfoszfor wolframáttal alkotott komplex roncsolása után a foszfátok mennyisége arányos a mérendő komponens mennyiségével. A foszfátok reakciójához molibdénkéket használunk.

A szerves mikroszennyezők közül érdemes megemlíteni a kőolajszármazékokat, melyek főleg ipari tevékenység révén kerülnek a vizekbe. A természetes folyamatokat károsan befolyásolják: rontják a talajok termőképességét, toxikusak lehetnek egyes élőlényekre, bevonatot képezhetnek a madarak tollazatán stb. A környezetbe jutva az alábbi folyamatokban fejtik ki káros hatásukat: szétterülés, párolgás, oldódás, emulzióképződés, lebegőanyagokhoz való kötődés, kiülepedés, autooxidáció, biológiai lebomlás. Igen nagyszámú, különböző komponensekből álló alkotókat tartalmaznak az olajipari termékek okozta szénhidrogén szennyeződések. A nagyszámú, különböző alkotó nem teszi lehetővé, hogy minden komponensre külön végezzük a kvali- és kvantitatív meghatározást. Helyette vagy csoportelemzést végzünk, vagy célkomponens elemzést hajtunk végre. A csoportelemzés esetében elsősorban illékonyságuk szerint tesznek különbséget a kőolaj eredetű szénhidrogének között, ami a kémiai analízis módját is meghatározza:

- C_1-C_4: gázok
- C_5-$C_{12/14}$: illékony, gázárammal kiűzhető (BTEX, aromások)
- $C_{10/12}$-C_{36+}: nem illékony, extrahálható gázkromatográfiával elemezhető, forráspontjuk 17 ^oC felett van (monoaromás és policiklikus vegyületek)
- $C_{36/40-}$: nagy hőmérsékletű gázkromatográfiűval és szuperkritikus fluid kromatográfiával is elemezhetők, forráspontjuk 520 ^oC felett van

Meg kell jegyezni, hogy szénatomszám szerint nem éles az egyes halmazállapotok közötti átmenet. Sok esetben egy csoportként kezelik és mérik az extrahálható szénhidrogéneket és összes extrahálható szénhidrogéntartalmat adnak meg (EPH). Ez a megnevezés a környezeti analízisben a talaj és vízmintákból történő meghatározásra egyaránt vonatkozik: a szénhidrogének extrakcióját apoláros oldószerrel végezzük, szilikagél oszlopon elválasztjuk és az extraktumot műszeresen mérjük, például gázkromatográfiával összekötött

tömegspektrométerben azonosítjuk és standard oldattal végzett kalibráció mellett a koncentrációt is megállapíthatjuk.

A szénhidrogén szennyezettség meghatározására a Magyar Szabvány az alábbi módszereket ajánlja:

- **gravimetria:** választótölcsérben végzett szén-tetrakloridos, hexános vagy ciklohexános extrakciót követően az elválasztott anyagról elpárologtatjuk az oldószert és lemérjük a tömegét, ami a poláros, nem szénhidrogén eredetű alkotókat is tartalmazni fogja. Amennyiben csak a nem illékony szénhidrogének összes mennyiségére vagyunk kíváncsiak, úgy oszlopkromatográfiás elválasztással kell megtisztítanunk a zsíroktól és az egyéb, extrahálható komponensektől a mintát. Erősen szennyezett vízminták minőségi analízisére alkalmas technika.
- **spektrofotometria:** a vonatkozó Magyar Szabvány lehetőséget ad UV- fotometriás meghatározásra is a gravimetria mellett, de jelzi, hogy az utóbbi az elsődleges módszer. A fotometria szerves oldószeres extrakció után referencia olaj kalibrációval a konjugált kettős kötést tartalmazó és aromás molekulák meghatározására alkalmas.
- **kromatográfia:** a szénhidrogének szelektív minőségi és mennyiségi meghatározására a kromatográfia a leghatékonyabb. A vizsgálni kívánt vegyületek függvényében kell megválasztani a minta-előkészítést, ami illékony komponensek esetében lehet többek között statikus vagy dinamikus gőztéranalízis, gőztérből történő szilárd fázisú mikroextrakció. A nem illékony vegyületek előkészítésére gyakran alkalmazzák a Soxhlet-extrakciót, az ultrahanggal é mikrohullámmal segített oldószeres extrakciót, a szuperkritikus fluid és a gyorsított oldószeres elválasztást, a folyadék-folyadék és szilárd fázisú extrakciót. A kromatográfiás technikák közül a mérendő komponensek és alkalmazott előkészítési eljárások függvényében a gáz-, folyadék- és szuperkritikus folyadékkromatográfiát.

A vízszennyező anyagok külön csoportját képezik a mezőgazdasági folyamatokból a környezetbe kerülő **peszticidek** (növényvédőszerek), amelyek kémiai értelemben igen különfélék lehetnek: kationok, gyenge bázisok, gyenge savak, apoláros vegyületek. Szigorú szabályozások vonatkoznak mind az összetételük (ható- és segédanyagok adalékok) és hatásmechanizmusuk, mint a megengedett kibocsátási dózisukat tekintve, így csak abban az esetben jelenthetnek a vízbázisokban problémát, ha az előírásokat nem tartották be. Az általános

elvárás a forgalomba kerülő szerekkel szemben az, hogy hatásukat célzottan és rövid idő alatt fejtsék ki, valamint gyorsan lebomolva ne akkumulálódjanak a környezeti elemekben.
Számos különböző kémiai szerkezetű, hatásmechanizmusú és veszélyességű növényvédőszer van forgalomban, amelyek analízise igen nagy feladat elé állítja a környezetanalitikát.

A WHO vegyi szempontból az alábbi csoportosítást alkalmazza a szennyezők megkülönböztetésére:

- arzén-vegyületek
- bipiridilium származékok
- karbamátok
- kumarin származékok
- réz-vegyületek
- higany-vegyületek
- nitrofenol származékok
- szerves klór-vegyületek
- szerves foszfátok
- szerves ón-vegyületek
- fenoxi-ecetsav származékok
- pirazolok
- piretroidok
- triazin származékok
- tiokarbamátok

A vízmintákból történő minta-előkészítésre komponensektől és komponenscsoportoktól függően az előzőekben, a szerves és szervetlen mikroszennyezőknél említett eljárások, extrakciós technikák alkalmazhatóak. A minőségi és mennyiségi beazonosításra is számtalan műszeres technika áll rendelkezésre. Mivel döntően szerves anyagokról van szó, a gázkromatográfia egy széles körben elterjedt módja az egyes peszticidek és peszticidcsoportok elemzésének, ahol a vizsgálandó komponensben lévő funkciós csoport, valamint heteroatom szolgálja a beazonosítás lehetőségét. A detektorok közül az elektronbefogási detektor alkalmas többek között a halogének, CN és NO_2 csoportok identifikálására, a nitrogén és foszfor a nitrogén-foszfor detektorokkal mérhető, míg a halogének és a kén elektrolitikus vezetőképességi detektorral.

A nem hőstabil vagy kevésbé illékony növényvédőszer komponensek elemzésére azonban nem alkalmas a közvetlen gázkomatogáfiás technika (esetleg csak származékképzés után), amelyből néhányat az alábbi táblázat foglal össze[46]:

Vegyületcsoport	**Gázkromatográfiásan nem vizsgálható**
savas gyomirtó szerek	fenoxi-alkánsavak, benzoesavak, propionsavak
poláris gyomirtó szerek	paraquat, diquat, glifozát
fenil-karbamid gyomirtó szerek	diuron, fenuron, izoproturon, neburon
szulfonil-karbamid gyomirtó szerek	klórszulforon, metszulforon
oxim-karbamát rovarölő szerek	aldikarb, oxamil
benzimidazol gombaölő szerek	benomil, karbendazim
ditiokarbamát gombaölő szerek	maneb, mankoceb, cineb
poláris gombaölő szerek	trifoorin, foseil-Al

Ezen komponensek elemzésére egyéb kromatográfiás technikák alkalmazhatóak (vékonyréteg kromatográfia, folyadékkromatográfia).

A **biológiai vízminősítés** is sok, a klasszikus minősítésnél felsorolt paramétert használ, amivel a Felföldy-féle négy nagy tulajdonságcsoport vizsgálata válik lehetővé:

- *halobitás:* a klasszikus vízminősítésnél részletezett szervetlen komponensek (anionok és kationok), vagy az elektromos vezetőképesség alapján adható meg és az alábbi táblázatban foglalt kategóriákba sorolhatók segítségével a felszíni víztestek:

[46] http://www.chem.elte.hu/departments/tdk/arch/2007/dolgozat2007/amentzsuzsanna.pdf

Érték	Kategória	Összes ion (mg/l)	Vezetőképesség (µS/cm)
0	ahalóbikus	0	<10-6
1	béte-oligohalóbikus	<150	<250
2	béte alfa-oligohalóbikus	150-300	250-550
3	alfa-oligohalóbikus	350-600	550-1000
4	oligo-mezohalóbikus	600-900	1000-1500
5	béte-mezohalóbikus	900-1200	1500-2000
6	béta-alfa-mezohalóbikus	1200-1700	2000-2700
7	alfa-mezohalóbikus	1700-2500	2700-4000
8	mezo-polihalóbikus	2500-4000	4000-6000
9	polihalóbikus	>4000	>6000

- *trofitás:* egy gyűjtőfogalom, azon adottságok összességét értjük rajta, amely a vízminőséget a szervetlen anyagokból szerves anyagot előállító folyamatokban befolyásolja. Annak a mértékét adja meg, hogy mennyire képesek az autotróf szervezetek az elsődleges szerves komponensek előállítására. Ehhez szervetlen tápelemekre, fényre és szén-dioxidra is szükség van. Így a trofitás meghatározásához legfontosabb mérendő paraméterek az elemek, hiszen, ha korlátozottan áll rendelkezésre az negatívan hat a szervesanyag-termelésre. Közülük is a foszfor a legbefolyásolóbb, ami növényi tápanyagként természetes módon is jelen van vizeinkben, de kis koncentrációtartományban. Az antropogén eredetű, főleg a mezőgazdaságból és mosószerekből származó szervetlen foszforvegyületek nem mérgezők, de a víztest eutrofizációjához vezethetnek. Vízanalitikai eljárásokkal ezért a növények számára hozzáférhető ortofoszfáttartalmat határozzuk meg, amit reaktív foszfát formájában mérünk. A meghatározás spektrofotometriásan történik, miután az ortofoszfát ionokat molibdenát ionokkal reagáltatjuk az alábbi egyenlet szerint:

$$12\ MoO_3 + H_2PO_4^- \rightarrow (H_2PMo_{12}O_{40})^-$$

A reakciót kálim-antimonil-tartaráttal katalizáljuk és kénsavas közegben aszkorbinsavas redukciót alkalmazva jól mérhető, kék színű vegyületet kapunk.

A szennyvizekből nagyon fontos a foszfor kivonása, különben a növények elburjánzása számtalan káros biológiai folyamatot indít el.

A trofitás megállapítására mért, inkább biológiai minősítési tényező az α-klorofill mennyisége, amit elsősorban fitoplanktonból de vízből is meghatároznak, szintén fotometriás módszerrel

- *szaprobitás:* a víztest szervesanyag-bontó képességét értjük alatta, ami elsősorban a heterotróf élőlények számától és a tápanyagellátottságól függ, de számtalan egyéb tényező is befolyásolhatja, mint például fémek és toxikus anyagok jelenléte. Jellemzése a klasszikus vízminősítés során már említett kémiai és biológiai oxigénigény, illetve a nitrogénformák meghatározásával lehetséges.

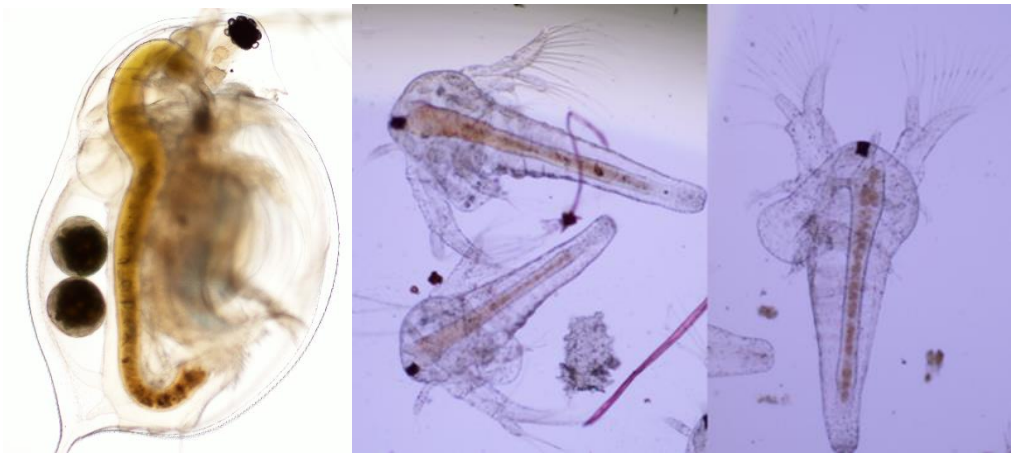
Az alábbi táblázatban a kémiai oxigénigény alapján megállapított szaprobitáskategóriák vannak feltüntetve:

Kategória	**$KOI_{sMn}O_2$ mg/dm^3**
oligoszapróbikus	<1,5
oligo-béta-mezoszapróbikus	1,5-2,5
béta-mezoszapróbikus	2,5-4,0
béta-alfa-mezoszapróbikus	4,0-10
alfa-mezoszapróbikus	10-30
alfa-mezo-poliszapróbikus	30-60
poliszapróbikus	>60

A szaprobitás szempontjából a nitrogénformák meghatározása is fontos, ami *szerves anyagokban, ammónia, nitrit, nitrát és molekuláris nitrogén formájában fordulhat elő a természetes vizekben. Értéke megadható, mint összes nitrogén, erre alkalmas például a korábban már említett TOC meghatározás, illetve az egyes formákat külön, mint a nitrit, nitrát, ammónia is mérni lehet. Az ammónia mérése a levegő-mintavételnél említett reakció szerint történik a vizekből is, spektrofotometriásan. A nitrit-ion szintén a gázkomponensek elnyeletésénél bemutatott módon határozható meg:* a nitritionok és

a szulfanil-amid reakciójából savas közegben diazonium vegyület keletkezik, amely N-naftil-aminnal (NAD) piros színű azo-szinezékké alakul. Az oldat színintenzitása meghatározott pH értéken arányos lesz a nitrition mennyiségével.

- *toxicitás:* a vízben jelen lévő, külső forrásból származó (exogén) vagy helyben termelődő (endogén) anyagokat értünk alatta, amelyek károsan hatnak az élővilágra és/ vagy gátlóan az biokémiai folyamatokra. Számszerűsítését elsősorban biológiai tesztszervezeteken keresztül végzik úgy, hogy a toxikus anyagnak megállapítják azt a hígítási fokát, amelynél az indikátorszervezetek 50%-a elpusztul. Ilyen toxicitási tesztekhez alkalmaznak többek között zooplanktont pl. *Daphnia*, növényeket csíranövényteszt, de magasabb rendű gerinces vízi szervezeteket is (zebradánió, guppi).



2.3.5 ábra Toxicitástesztekhez alkalmazott zooplankton szervezetek a biológiai vízminősítésben (saját)

A mérgezőképesség a vizsgált minősítési paraméterek értékelésével 10 fokozatban adható meg a *„nem mérgezőtől”* az *„igen erősen mérgezőig”*.

A vizek **bakteriológiai** szempontú minősítése is lényeges, akár a felszíni víztestekre, vizes élőhelyekre, akár az ivóvízre vagy ivóvízbázisul szolgáló vizekre gondolunk. A mikrobiológiai tesztek segítségével patogén baktériumokat tudunk azonosítani, amelyek megengedett határértéke az ivóvizekben a jelen szabályozások szerint nulla. A kóliszám a 100 ml vízmintából 20 ^{o}C és 37 ^{o}C-on kitenyésztett baktériummennyiséget adja meg, míg a kóliliter azt a legkisebb vízmennyiséget jelöli, amiből legalább egy telep kitenyészthető. Minél kisebb ez az érték, annál szennyezettebb besorolást kap a víz.

A szabvány szerinti vízminősítés szerint a vizsgált paraméterek alapján (oxigénháztartás, tápanyagtartalom, mikrobiológiai jellemzők, mikroszennyezők stb) 5 osztályba sorolhatók a felszíni vizek (MSZ12749):

- *I. osztályú*, „kiváló" minőségű az a víz, amely a természetben nagyon ritkán jelenik meg, hisz a víz „szennyezésmentes" állapotát tükrözi. Ezt ivóvíz minőségűnek tekinthetjük.
- *II. osztályú*, „jó" minőségű az a víz, amely klasszikus élővíznek tekinthető, ebben semmi sem gátolja az élő szervezetek életfeltételeit, bár szennyező anyagokkal és biológiailag hasznosítható tápanyagokkal is terhelt. Ivóvíznek már nem felel meg ez a minőség.
- *III. osztályú*, „tűrhető" minőségű az a víz, amely szennyező anyagokkal közepesen terhelt, így az eutrofizálódás már időszakosan beindulhat, amikor is az oxigén háztartásban zavarok keletkeznek.
- *IV. osztályú*, „szennyezett" minőségű az a víz, amely nagy mennyiségben tartalmaz szennyező anyagot és szennyvízbaktériumokat, melyektől zavarossá és bűzössé válik, az oxigén háztartásában, pedig súlyosabb zavarok állnak be.
- *V. osztályú*, „erősen szennyezett" minőségű az víz, amely kifejezetten szennyvíznek tekintendő, annak mindenféle káros következményével és időnként toxikus voltával is.

Hazánkban az Európai Uniós irányelveknek való megfelelés a felszíni vizek minősítésében is új protokollok bevezetését eredményezte azzal a céllal, hogy a jó állapotban lévő víztestek minőségét a tervezett vízhasználat mellett megtartsuk, valamint a leromlott állapotú vizek minőségét javítsuk. A jelenleg érvényben lévő (2015-2021) második Országos Vízgyűjtő-gazdálkodási Terv a vizeink állapotának megóvása érdekében jött létre biztosítva a magyarországi vízkészletek hosszú távú hasznosíthatóságát. A terv nem csupán a vizek állapotára vonatkozó eredményeket tartalmazza, hanem a vízhasználat gazdaságosságára vonatkozó elemzéseket és megállapításokat, illetve a jó állapot eléréséhez szükséges intézkedéseket is összefoglalja. A vízgyűjtő szintű gazdálkodás megvalósulásának érdekében végzett vízvizsgálatok, illetve a felszíni vizek minősítésének rendszere igen összetett. Alapvető jellemzője, hogy kiemelt szerep jut az élőlénycsoportok (fitoplankton, fitobenton, makrofita és makrozoobenton élőlények) és ökológiai jellemzők vizsgálatának és együttes értékelésének. A minősítésben fontos szerepet játszó biológiai elemek (pl. fitoplankton, fitobenton, makrofita stb.), fiziko-kémiai elemek (pl. szervesanyag-tartalom, sótartalom, tápanyagtartalom stb.), hidromorfológiai elemek (pl. vízrajz, ártér, morfológia stb.), egyéb specifikus szennyezők (fémek), valamint a veszélyes anyagok csoportjainak legrosszabb illetve rosszabb állapota

határozza meg a szóban forgó víztest ökológiai és kémiai állapotát. Ezek alapján értékelik a víztest aktuális minőségét és jellemzik az alábbi osztályok valamelyikével:

- kiváló
- jó
- mérsékelt
- gyenge
- rossz

Az Országos Vízgyűjtő-gazdálkodási Tervek hat éves ciklusban újulnak meg, az új terv érvénybe lépésével a megelőző hatályát veszti. A 220/2004. (VII. 21.) Korm. rendelet „a felszíni vizek minősége védelmének szabályairól" a felszíni vizek minőségének megóvását, javítását, a víztestek jó állapotának elérését és fenntartását, továbbá a vízközeli és a felszíni víztől közvetlenül függő szárazföldi élőhelyek és élő szervezetek fennmaradásához szükséges feltételek biztosítását szolgáló intézkedéseket tartalmazza. Általános szabályokat fogalmaz meg a felszíni vizek védelmével kapcsolatban, de részletesen rendelkezik a kibocsátási határértékekről, valamint a szennyező és veszélyes anyagokról. A 31/2004. (XII. 30.) KvVM rendelet „a felszíni vizek megfigyelésének és állapotértékelésének egyes szabályairól" kiemeli a monitorozás jelentőségét, ami alapvető szerepet játszik a felszíni víztest állapotvédelmében, javításában, a jó ökológiai és kémiai állapot, illetve potenciál elérésében. Táblázatos formában részletezi a különböző minősítés elemeit és az azokra hatást gyakoroló paramétereket.

A felszíni vizek elemzésére számos méréstechnikai lehetőség adódik, amelyekkel a helyszínen is több említett paraméter vizsgálatára lehetőség nyílik. Ez egyrészt a nem tartósítható jellemzők miatt lényeges, másrészt gyors képet adnak a víztest állapotáról anélkül, hogy a mintákat laboratóriumba kellene szállítani. Terepi elemzéshez fejlesztették ki az úgynevezett fotometriás és kolorimetriás koffereket. Ezek előre összeállított, reagenseket, küvettákat és komplett recepteket tartalmazó készletek, amely segítségével a legtöbb jellemző a helyszínen, könnyen, gyorsan és kellően nagy pontosságban meghatározható. A mérőbőröndök mindenből kis mennyiséget tartalmaznak, így könnyen szállíthatók.
Az alábbi ábrán egy kolorimetriás módszereken alapuló teszteket tartalmazó mérőbőrönd látható és az általa biztosított mérendő paraméterek listájával[47]:

[47] http://www.taneszkozcentrum.hu

2.3.6 ábra Kolorimetriás mérőbőrönd helyszíni vízminőségi vizsgálatokhoz

	Mérési tartomány	*Tesztek száma*
ammónium	0,2- 8 (mg/l)	250
foszfát	0,02-0,4 (mg/l)	200
összkeménység	1 kvapka = 1°dH	300-400
pH	4,5–10	100 (tesztcsík)
nitrát	1- 50 (mg/l)	200
UW 70 mérővel	pH 0-14	
nitrit	0,005-0,1 (mg/l)	110
oxigén	0-10 (mg/l)	110

UW 400 Környezetelemző koffer UW 70 digitális pH mérővel

Az alábbi táblázat példákat tartalmaz azokra a komponensekre vonatkozóan, amelyeket fotometriás elven működő, hordozható tesztkészlet segítségével meg lehet a helyszínen határozni[48]:

[48] http://kepzesevolucioja.hu/dmdocuments/4ap/14_1223_031_100915.pdf

Komponens	Méréstartomány
ammónium	0,1 – 1,5
cianid	0,01 – 0,2
cink	0,1 – 3,0
fluorid	0,1 – 2,0
foszfát	0,2 – 5,0
kálium	2 – 15
klorid	1 – 40
szabad klór	0,1 -2,0
összes klór	0,1 – 2,0
kromát	0,02 – 0,5
mangán	0,1 – 1,5
nikkel	0,1 – 1,5
nitrát	1 – 27
nitrit	0,01 – 0,15
króm (IV)	0,1 – 1,0
szilikát	0,1 – 2,5
szulfát	20 – 200
szulfid	0,05 – 1,00
vas	0,1 – 7,0

A mérőbőröndök alkalmazása sokszor azért is praktikus, mert, ha nem is adnak az adott feladatnak megfelelő pontosságú elemzési eredményt, tájékoztatnak az adott komponens mennyiségéről. Ebből el lehet dönteni, hogy kell-e részletesebb laboratóriumi vizsgálatot végezni a víztesten - így elkerüljük, hogy „feleslegesen” vegyünk és szállítsunk mintákat a laboratóriumba, ezáltal költséget és időt megtakarítva.

Ivóvíznek tekintjük a hatályos szabványok előírásainak megfelelő minőségű, közvetlen emberi fogyasztásra alkalmas vizet (ivásra, ételkészítésre és egyéb háztartási célokra alkalmas). Az ivóvíz összetételének meghatározása, minőségének monitorozása a környezetanalitika tárgykörébe tartozó fontos feladat. Az ivóvízre kémiai és biológiai értelemben sem lehet a

„tiszta” jelzőt használni, hiszen tartalmaz különböző szerves és szervetlen eredetű komponenseket. Ezek minőségének és mennyiségének vizsgálata történik az ivóvíz minőségének megállapításakor.

Parametrikus értéknek nevezzük az ivóvízben jelen lévő kémiai, biológiai és radioaktív anyagok, illetve fizikai jellemzők azon értékét, amely felett vizsgálni szükséges, hogy ezek jelenléte igényel-e beavatkozást az emberi egészséget fenyegető potenciális kockázatot jelentő mennyiségük miatt. A vízminőségi paraméterek folyamatos monitorozása által megállapítható, mikor van szükség **korrekciós intézkedésre** annak érdekében, hogy az ivóvíz emberi fogyasztásra alkalmas maradjon, avagy újra azzá váljon. **Határértéknek** nevezzük azt a parametrikus értéket, amely felett mérlegelés nélkül, azonnali korrekciós intézkedés szükséges. Léteznek indikátor vízminőségi jellemzők, közöttük az organoleptikus (érzékszervi) vizsgálattal megállapítható szín, szag vagy íz. Ezekre a paraméterekre nem lehet határértéket megadni, így a vonatkozó kormányrendelet értelmében, amíg a fogyasztó számára elfogadható és nem vehető észre szokatlan változás, nem igényel intézkedést.

Az ivóvízként történő felhasználás céljából történő minősítésnek a kritériumrendszere rendkívül szigorú, melyet jelenleg a 201/2001. Kormányrendelet „az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről” szabályoz. A rendelet az emberi fogyasztásra szánt víz minőségi követelményeire és a vízminőség-ellenőrzés rendjére terjed ki. Külön kitér az ivóvíz minőségének ellenőrzési kötelezettségére is, amely az üzemeltető feladata és az illetékes népegészségügyi szerv által évente jóváhagyott vizsgálati program alapján, ivóvízvizsgálatra akkreditált laboratóriumban történik. A rendelet meghatározza többek között a vizsgálatok gyakoriságát, a mintavétel és az elemzés módját és a vizsgálati módszerekkel szemben támasztott követelményeket (például pontosság, precizitás, kimutatási és mérési határ), a meghatározandó paraméterek csökkentésének mértékét és lehetőségeit.
A vizsgálandó paraméterek több csoportba oszthatóak:

- Az **ellenőrző paraméterek** eredményei tájékoztatnak az emberi fogyasztásra szolgáló ivóvíz organoleptikus és mikrobiológiai minőségéről, egyes kémiai vízminőségi jellemzőkről, a vízminőségben bekövetkezett változásról, a vízkezelés, így például a fertőtlenítés hatékonyságáról.
- A **részletes paraméterek** vizsgálata megmutatja, hogy az ivóvíz megfelel-e a rendeletben meghatározott követelményeknek.

Amennyiben a meghatározott és parametrikus értékek valamelyikében túllépés történik, az illetékes népegészségügyi szerv feladata a túllépés okát kivizsgálni, valamint a szükséges ivóvízminőség-javító intézkedéseket elrendelni, szükség esetén a szennyezést előidéző tevékenységet tiltani. A rendelet külön felsorolja a sajátcélú ivóvízművek esetén vizsgálandó vízminőségi paramétereket is.

Az ivóvíz minőségének leírására és értékelésére szolgáló paraméterek és határértékek a vonatkozó jogszabály értelmében (201/2001. Korm. rendelet alapján) az alábbi táblázatban vannak feltüntetve.

Paraméter	Mértékegység	Határérték
kötött aktív klór helyszínen	mg/l	3,00
Coliform szám	/100ml	0,00
Escherichia coli	/100ml	0,00
Enterococcus szám	/100ml	0,00
Pseudomonas Aeruginosa	/100ml	0,00
Clostridium	/100ml	0,00
telepszám 22°C-on	szám/ml	max 2000
telepszám 37°C-on	szám/ml	max 400
fluorid	mg/l	1,50
cianid	µg/l	50,00
nátrium	mg/l	200,00
KOlps	mg/l	5,00
ammónium	mg/l	0,50
nitrit	mg/l	0,50
nitrát	mg/l	50,00
klorid	mg/l	250,00
fajlagos vezetőképesség	µS/cm	2500,00
szulfát	mg/l	250,00
összes keménység (CaO)	mg/l	50-350
vas	µg/l	200,00
aluminium	µg/l	200,00
mangán	µg/l	50,00
arzén	µg/l	10,00
bór	mg/l	1,00

kadmium	µg/l	5,00
króm	µg/l	50,00
pH		6,5-9,5
réz	mg/l	2,00
higany	µg/l	1,00
nikkel	µg/l	20,00
ólom	µg/l	10,00
szelén	µg/l	10,00
antimon	µg/l	5,00
kötött aktív klór	mg/l	3,00
klorit	mg/l	0,20
üledék	ml/l	0,10
véglények	szám/l	0,00
egyéb férgek	szám/l	0,00
fonálféreg	szám/l	5,00
baktériumok	szám/l	0,00
gombák	szám/l	0,00
vas- és mangánbaktériumok	szám/l	2×10^4
egyéb baktériumok (kénbaktérium)	szám/l	10^2
algák és cianobaktérium	szám/l	5×10^3
magasabb rendű szervezetek	szám/l	0,00
benzol	µg/l	1,00
1,2 diklór-etán	µg/l	3,00
cisz 1,2 deklór-etán	µg/l	50,00

összes trihalo-metán	µg/l	50,00
tetraklór + triklór etilán	µg/l	10,00
vinilklorid	µg/l	0,50
összes PAH	µg/l	0,10
benz(a)pirén	µg/l	0,01
összes peszticid	µg/l	0,50
trícium hydro	Bq/l	100,00

A táblázatból látszik, hogy az ivóvíz minősítése fizikai, kémiai, biológiai, mikrobiológiai, bakteriológiai és radiológiai paraméterek alapján történik. Alapvető követelmény az emberi fogyasztásra szánt víz minőségével szemben, hogy ne tartalmazzon az emberi szervezetre káros anyagokat, elégítse ki az esztétikai igényeket és az emberi szervezet számára esszenciális makro- és mikroelemeket megfelelő mennyiségben tartalmazza. Az ihatóság megállapítása a mért paraméterek eredményeinek együttes értékelése után lehetséges.

A termelői tevékenységet folytató gyárak vízminőségre vonatkozó igénye iparáganként is eltérő lehet, így nem lehetséges egységesen meghatározni, milyen tisztaságú vizet kell **ipari vízként** szolgáltatni. A minőségre vonatkozó alapvető követelmény azonban az állandóság: az ipari víz összetétele időbe nem változhat, az ugyanis gondot okozhat a technológiai folyamatokban. Általánosságban megállapítható, hogy az ipari vizek ne tartalmazzanak olyan anyagokat, amelyek színeződést okoznak (pl. vas, mangán), lerakódást eredményezhetnek a különböző szerkezeti egységeken (pl. összes sótartalom), korrozív hatású vegyületeket (pl. szénsav) és olyan mikroorganizmusokat vagy tápanyagokat, amelyek biológiai folyamatokat indíthatnak el. A felhasználás helye, célja és a vízzel érintkező berendezések függvényében szigorúbb, vagy éppen enyhébb követelményeket fogalmaznak meg az ipari víz összetételével szemben. A legnagyobb mennyiségben az ipari vízigény hűtést szolgáló célokra fordítódik, 70-85%-ban. Amennyiben friss vízzel történik a hűtés és azt nem használják fel újra, akkor azt közvetlenül a felszíni vízkészletből nyerik, többnyire kezelés nélkül. Abban az esetben, ha a víz körfolyamatban végzi hűtő szerepét, fontos minőségi elvárásoknak kell megfelelnie:

- az összes sótartalom a párolgás során történő kirakódás miatt alacsony legyen,
- ne tartalmazzon dugulást, lerakódást okozó lebegőanyagot,

- megfelelő keménységű legyen a karbonátkirakódás elkerülése érdekében,
- ne tartalmazzon olyan tápanyagokat nagy mennyiségben, amelyen az algák felszaporodhatnak, hiszen azok is kirakódhatnak a hűtőtornyokban,
- mentes legyen a szabad ásványi savaktól,
- ne tartalmazzon szén-dioxidot a korrozív tulajdonsága miatt,
- a szabad klór, kloridion és szulfátion tartalma mérsékelt legyen.

A folyamatos keringetésben hűtésre használt vizek pH értéke 9 alatti kell, hogy maradjon.
Az élelmiszeriparban használt vizek döntő többsége ivóvízminőségű kell, hogy legyen, de egyes területeken az ivóvíznél is szigorúbb minőségi követelmények vonatkoznak az élelmiszerekkel érintkezésbe kerülő technológiai vizekre.
A legszigorúbb követelmények az úgynevezett ipari finomvizekre vonatkoznak, mint az erőművek kazántápvizei, valamint az elektronika- és finomműszeripari felhasználásra szánt vizek. A nagynyomású kazánok például sokkal tisztább vizet igényelnek: a kirakódó anyagok rásülhetnek a cirkulációs folyamatokban a szerkezeti egységekre teljesen tönkretéve azokat. Ezekben a kazánokban szinte teljesen só-, kolloid és lebegőanyagmentes, színtelen, maximum 0,1 német keménységi fokú vizek használhatók.

A szennyvízhálózaton keresztül elvezetett vizek összességét **szennyvizeknek** nevezzük, amelyeket tisztítást követően természetes befogadókba engedünk vissza. Az antropogén felhasználás tekintetében megkülönböztetünk kommunális szennyvizet, amely elsősorban a háztartásokból, közintézményekből, szolgáltató egységekből stb. származik. Fő jellemzője a nagy mennyiségű mikroorganizmus és szervesanyag. Ezen kívül pedig ipari- és mezőgazdasági szennyvízről beszélünk, amely összetevői nagymértékben függenek a kibocsátóhely sajátságaitól.
A szennyvizek általános minősítésére a jelen alfejezetben már említett paraméterek közül sok használható, melyek közül a leggyakoribbakat az alábbi felsorolás tartalmazza:

- *pH:* meghatározására a modern analitika hordozható és terepen is könnyen alkalmazható digitális mérőket használ, melyeket ismert kémhatású pufferoldatok segítségével kalibrálni kell.
- *lebegőanyag-tartalom:* a durva frakcióba tartozó és kolloid méretű szilárd anyagokat a szennyvízből el kell távolítani; az előbbi esetben mechanikai módszerekkel, míg utóbbiban derítéssel, flokkulációval aggregátumokat képezve lehet megszabadulni a szemcsés alkotóktól. Számszerűsítésére általában a zavarosságmérés alkalm99999as. A

zavarosság a szuszpendált és/vagy finoman eloszlatott szerves és szervetlen eredetű komponensek fényelnyeléséből és fényszórásából tevődik össze. Nem fejezi ki a pontos mennyiségüket, de tájékoztató meghatározásra alkalmas az kezeléseket illetően. Fényabszorpció mérésével a fotometrikus zavarosság (FTU egységek) fejezhető ki, míg a diszkrét részecskék fényszórása és a mintát megvilágító fénysugár útjára vonatkoztatva 90°-os szögeltérítéssel nyert fény intenzitásának megállapításával a nefelometriás zavarosságot (NTU egység) kapjuk. Az analízishez ismert zavarosságú és szemcseeloszlású, szerves szuszpenzióból készült standard oldatot használunk.

- *kiülepedő lebegőanyag-tartalom:* 1 liter homogenizált szennyvízmintát Imhoff-kehelybe öntünk és a kiülepedési idő (általában 30 perc) letelte után megmérjük a kiülepedett iszaprész térfogatát.
- *színmérés:* a szennyvízminta színének meghatározása fontos fizikai minősítési paraméter. A minta kiválasztott hullámhosszon mért fényelnyelését platinavegyületet tartalmazó standard oldatéval hasonlítjuk össze és az eredményt úgynevezett Pt egységben adjuk meg.
- *kémiai oxigénigény (KOI):* a klasszikus vízanalitikai paramétereknél részletezett kémiai oxigénigény meghatározás a szennyvizek tekintetében kiemelt jelentőségű, hiszen a szervesanyag-tartalom a szennyezettség mértékére utal. A dikromátos és permanganometriás titrálással történő mennyiségi mérését alkalmazzuk.
- *fajlagos vezetőképesség:* elektromos konduktométerrel mérjük, az oldathőmérsékletnek megfelelően a kapott értéket korrigálni szükséges.
- *lúgosság:* a klasszikus vizsgálatoknál említett sav-bázis titrálással állapítjuk meg az m- és p-lúgosság értékét.
- *összes keménység:* az ivóvízminőségi paraméterek analízisénél bemutatott komplexometriás titrálással határozható meg, EDTA mérőoldattal, eriokróm fekete indikátor jelenlétében (Ca- és Mg-ionok)
- *reaktív foszfáttartalom:* a felszíni vizek minősítésénél említett, savas-molibdenátos színreakción alapuló spektrofotometriás módszerrel határozható meg. A természetes vizek eutrofizációja miatt a kijutó szennyvíz foszfáttartalmát kis koncentráció értéken kell tartani.

A szennyvizek minősítése a későbbi kezelések megállapítása és a kezelés hatékonyságának ellenőrzése miatt egyaránt fontos. Az ipari- és mezőgazdasági szennyvizek összetétele igen egyedi, az általános minősítési paraméterek mellett speciális jellemzők meghatározása is

szükséges lehet. Az alábbi táblázatban néhány példa látható az egyes ágazatokból kikerülő szennyvizek összetételét illetően[49]:

Vízminőségi jellemző	Ipari, mezőgazdasági eredet
bűzképződés	cserzőüzemek, élesztőgyártás, égetőművek, hallisztgyártás, vágóhidak, nyúzótelepek, barnaszénlepárlás, kokszolók és gázművek
magas hőmérséklet	erőművek, valamennyi iparág, mosodák, üvegmosók, sörfőzdék, italgyárak
magas lebegőanyag-tartalom	papírgyárak, papírlemezgyárak, megmunkálók, cellulózgyárak, gyapjúmosók, konzervgyárak, szénmosók
magas ülepíthetőanyag-tartalom	cserzőüzemek, sörfőzdék, vágóhidak, cukorgyárak, szénbányászat, hengerművek, olvasztók, üvegfúvók, kavicsmosók
magas szervesanyag-tartalom	vágóhidak, húsüzemek, lenyúzóüzemek, enyvgyártó üzemek, cserzők, bőrgyárak, savanyítóüzemek, konzervgyárak, szappangyárak, cellulózüzemek
magas oldottanyag-tartalom	kőolajipar, szénbányászat, kénkitermelés, piritkitermelés, sóbányászat, káliipar, szódagyártás, vegyi üzemek, cserzők, lágyítók, savanyítók
savtartalom	margaringyártás, savanyítók, mesterséges zsírsavak gyártása, szappangyártás, piritkitermelés, fehérítőműhelyek, párolók, felületbevonó üzemek, lőpor- és robbanóanyag-gyártás, vegyi üzemek, gyertyakészítés, szénfeldolgozás, viszkózagyártás, gyapjúmosás (savas szennyvízzel)
olajok és zsírok	tejüzemek, margaringyártás, vágóhidak, húsüzemek, szappangyárak, kőolajipar, cserzőüzemek, gyapjúmosók, gyertyagyártás, fémmegmunkálás
mérgek	cserzőüzemek, bőrgyárak, festőüzemek, kokszolók, gázművek, galvanizáló üzemek, robbanóanyag-gyártás, fonalgyártás, vegyi üzemek, növényvédőszer-gyártás
radioaktív anyagok	uránbányászat, laboratóriumok, kórházak, atomerőművek
detergensek	szappangyártás, textilgyártás, festőüzemek, mosodák
színeződés	papír- és papírlemezgyártás, cserzőüzemek, festőüzemek, festékgyártás, műselyemgyártás, galvánüzemek

[49] http://www.nyf.hu/others/html/kornyezettud/kornykem1/szennyviz.htm

Fontos: a szennyvizek fokozottan veszélyesek lehetnek az emberi egészségre (fertőzöttség, toxikusság, maró hatás stb.), ezért elemzésük szigorú munkavédelmi előírások betartása mellett lehetséges.

2.3.3 Levegőminőség mérése: emisszió, immisszió és munkahelyi levegő

Amennyiben a légkörben lévő anyagok káros hatást fejtenek ki az élővilágra, az emberi egészségre és/vagy az épített környezetre, a WHO (*World Health Organization*) megfogalmazása szerint légszennyezésről beszélünk. A légszennyező anyagokat eredetük szerint csoportosíthatjuk:

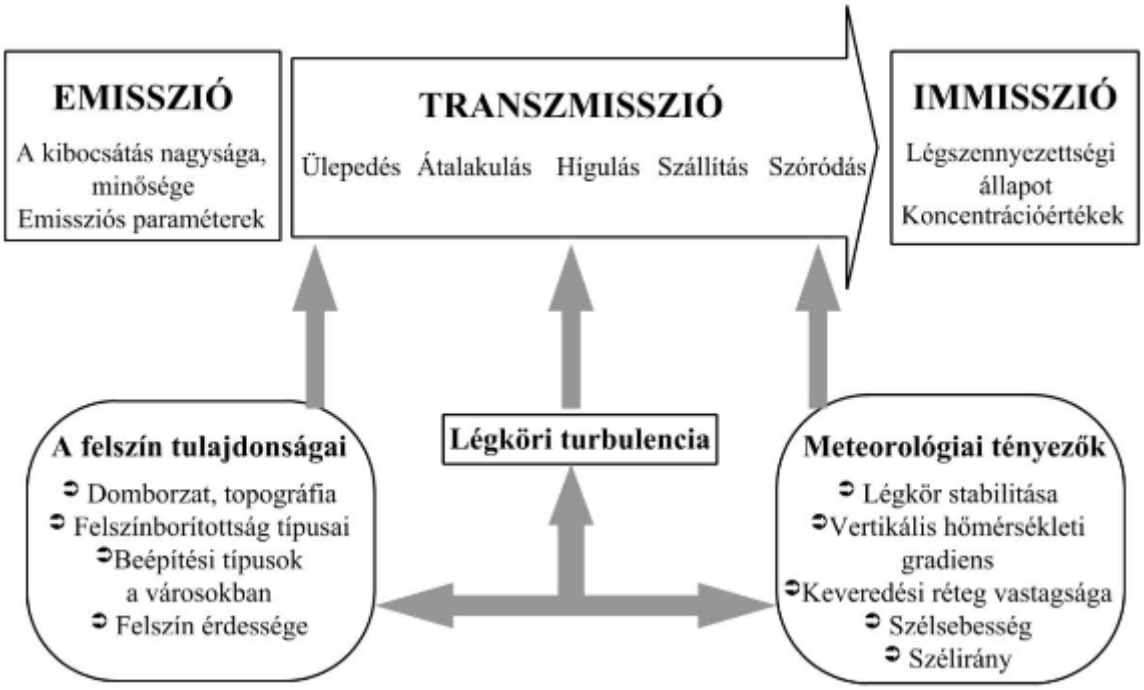
- az **antropogén** eredetű anyagok emberi tevékenységből származnak
- a **természetes** légszennyezők antropogén eredettől függetlenül terhelik a környezetet, például kedvezőtlen, szeles időjárási viszonyok mellett a nagyvárosokba szállítódott sivatagi por

A légszennyezés lehet kültéri és beltéri. A szennyezés kibocsátásának helyén mérhető anyagáramot **emissziónak**, ahol a szennyezőanyag a légtérrel először találkozik, emissziós pontnak nevezzük. A szennyező ezután a légtérben terjedhet, közben hígulással és degradációval kevésbé veszélyessé válhat, de kémiai átalakulások révén károsabb anyagok is létrejöhetnek. A levegőben a szennyezők igen mobilak, nagy távolságokra is eljuthatnak és közben egymásra is hatást gyakorolhatnak:

- **additív** hatásról beszélünk, amikor a hatások összeadódnak,
- **szinergista** hatásról, amikor felerősítik egymást és
- **antagonistáról**, amikor a szennyezők találkozva csökkentik egymás hatását.

A terjedés teljes folyamatát transzmissziónak nevezzük. Az **imisszió** a befogadó szempontjára vetített légszennyezés mértékét adja meg, tehát a transzmissziós folyamatok után a felvevőhöz (ember) jutott szennyezőanyag-koncentrációt.

Az alábbi ábra az említett folyamatokat mutatja be:



2.3.7 ábra A légszennyezés folyamatát bemutató sematikus ábra a befolyásoló hatásokkal[50]

A légtérben szállítódó szennyezők különböző kémiai folyamatokban vesznek részt. Az **elsődleges szennyezők** nem esnek át átalakuláson, az emissziós forrás körül eredeti állapotukban maradnak (pl. NH_3, CO, SO_2). A **másodlagos szennyezők** ezekből jönnek létre azáltal, hogy különböző reakciókban vesznek részt (pl. oxidok, savgőzök). Összetételük szerint **szerves** (pl. PAH, PCB, formaldehid) és **szervetlen** (pl. nitrogén-oxidok) komponenseket különböztetünk meg. Ez a felosztás a mintavételi és mérési eljárásoknál is használatos. Az emberi egészségre gyakorolt hatásuk alapján beszélünk kellemetlen szennyezőkről, amelyeknek nincs közvetlen káros egészségügyi hatása, nem toxikusok, amelyek kis koncentrációban nem gyakorolnak egészségkárosító hatást, de nagyobb mértékben történő kibocsátás során már igen. Toxikusnak tekintjük ellenben azon szennyezőket, amelyek már kis koncentrációban is direkt egészségügyi mellékhatásokat okoznak, ezen belül pedig karcinogén és mutagén anyagokat különítünk el.

Az emisszió mérése nagy jelentőségű a környezettechnológiában, ami a kibocsátott anyag kvalitatív és kvantitatív meghatározását jelenti. A mérési eredmények alapján prevenciós lépéseket lehet tenni, a technológiai folyamatokban változásokat eszközölni annak érdekében,

[50] http://etananyag.ttk.elte.hu/FiLeS/downloads/EJ-A_kornyezetvedelem_alapjai_OK.pdf

hogy a kibocsájtás a vonatkozó határértékeken belül maradjon, valamint az esetleges károkat felszámolni.

A pontforrások a környezetükben található épületeknél legalább kétszer magasabb kémények, amelyek általában kör keresztmetszetűek. Az emisszió egységnyi időre vetített tömege ebben az esetben az alábbiak szerint számítható a kéményen belül mért adatokból:

$$Q = r^2 \pi \, u \, c, \text{ ahol}$$

Q a pontforrás emissziója,
r a kémény sugara,
u az áramlás sebessége és
c a szennyezőanyag koncentrációja.

Vonalforrásoknak számítanak a járművek által kibocsátott szennyezések, amelyek mentén történő emisszió mérése legtöbbször laboratóriumi körülmények között a legegyszerűbb. A káros anyagokat zárt térben vizsgáljuk (pl. kamrába vezetjük) és összetételüket, koncentrációjukat meghatározzuk. Adott sebesség és üzemi körülmények között rövid időre vetített emissziót tudunk így meghatározni.
Amikor több forrásból származó szennyező együttesen okoz környezetterhelést, akkor **diffúz emisszióról** beszélünk. Általában több, olyan alacsonyabb forrásból származó szennyező keveredésekor alakul ki, amikre az épületek mechanikus turbulenciája érvényesül. A forrásonkénti elemzés sokszor nem vagy nehezen kivitelezhető, így statisztikai analízis segítségével állapíthatjuk meg a környezetterhelés átlagos mértékét.

Az emisszió mérése tehát a forrásnál történik, a légtérbe kerülő szennyezőanyagokról pedig akkor kapunk pontos információt, ha az analízist megelőzően tanulmányozzuk és megismerjük a kibocsájtó technológiát (berendezések, légtechnikai gépek, hőmérséklet- és nyomásviszonyok). A mintavétel és elemzés megtervezésekor segítségünkre van, ha anyagmérleget készítünk és megkíséreljük megbecsülni az emisszió várható mértékét. Az emisszió hátterében álló kibocsájtóra vonatkozó adatok alapján kiválasztható a megfelelő mintavételi technológia, hogy hány minta vételére van szükség és azok az analitikai eljárások, amelyek kellően érzékenyek a szennyező komponensek kvalitatív és kvantitatív elemzésére.

Anyagmérleg: a bemenő és a kimenő szennyezőanyag különbsége adja a kijelölt mintaterület szennyezésének mértékét. Az eredményt szennyező tömeg (*m)* egységben kapjuk az alábbi képlet szerint:

$$m = uc$$

Az emisszió jellegéből adódóan még a szennyezőanyagok légkörben történő hígulása előtt történik a mérés, így várhatóan nagyobb koncentrációtartományban szükséges az analízis, mint imissziómérés esetén. A mintavételre a fejezet elején említett módszerek közül választhatunk:

- *Szakaszos:* a mintavételi időket előre meg kell határozni és a legjobb, ha a technológiai lépésekhez igazítjuk. Mintavételi kört építünk ki, amelyhez szonda, szűrő, hűtő, rotaméter, hőmérséklet és nyomásmérő, szivattyú, mintavételi edény, gázóra és csővezeték tartozik. A meghatározni kívánt komponens függvényében választhatunk adszorpciós vagy abszorpciós technikát, az elemzés pedig a laboratóriumba történő szállítást követően történik, amiből a mintavételi időre jellemző átlagkoncentrációt kapunk. Általában akkor alkalmazzuk, ha nem áll rendelkezésre a kibocsájtott anyagot szelektíven meghatározni képes célműszer.
- *Statikus:* az időbeni követésre kevésbé alkalmas, de információt ad a szennyezőanyag minőségéről és koncentrációjáról. A mintavétel egy adott időpontban történik és a laboratóriumba történő szállítást követően kezdjük meg az elemzését.
- *Folyamatos:* a mintavétel nem egy adott időpillanatban, hanem időintervallumban történik és sokszor azzal együtt az elemzés is, az erre kialakított mobil elemzőállomások segítségével. Így a technológiai lépések során kibocsájtott szennyezőanyag folyamatosan monitorozható. A folyamatos gázelemzők általában az alábbi részegységekből épülnek fel: szonda, szűrő, hűtő és analizátor.

A **statikus** és **szakaszos** mintavételi eljárást követően tehát laboratóriumi elemzés következik, amelyhez a következő módszereket alkalmazzuk a leggyakrabban:

- *titrimetria:* sósavgáz meghatározása, kén-dioxid mérése
- *gravimetria:* kén-dioxid elemzése
- *potenciometria:* kloridionok, fluoridionok mérése
- *konduktometria:* kén-dioxid meghatározása
- *coulometria-spektrofotometria:* ammónia és sósav mérése
- *lángfotometria:* nátrium, kálium nagy érzékenységű meghatározása

- *atomabszorpciós spektrometria:* fémionok elemzése
- *kromatográfia* (GC, IC, HPLC, GC-MS): szerves komponensek minőségi és mennyiségi mérése

Az emissziómérés a gázmintavétel helyének kiválasztásával kezdődik. Fontos megtalálni azt a mintavételi pontot, ahol a technológiai folyamat adott szakaszát a megvett minta mind összetételében, mind a komponensek koncentrációját tekintve jól jellemzi. **Folyamatos** gázelemző készülék alkalmazásakor azt rázkódásmentes, megfelelő hőmérsékletű helyiségben vagy szabadtéren kell összeállítani. A gázelemzőbe vezetés előtt a pormintát meg kell szabadítani a szilárd halmazállapotú szennyezőanyagoktól és a nedvességtől hűtés közbeiktatásával. Mind a porszűrésre, mind a kondenzálásra a vizsgálandó komponens függvényében kell módszert választani. Szűrésre kis áramlási ellenállású membrán- vagy papírszűrőt használhatunk. Hűtésre leggyakrabban a kifagyasztásos módszert alkalmazzuk, kompressziós vagy Peltier elven működő gázhűtőkkel, melyek +2^{o}C hőmérsékletre állíthatók.

A folyamatos gázelemző készülékek különböző elveken működnek, a mérendő komponens függvényében:

- A **paramágneses analizátorok** a gázok mágneses tulajdonságát használják ki: vannak gázok, amelyeket vonz a mágneses erőtér, míg másokat taszít. Az oxigén például paramágneses, vagyis vonzza a mágneses tér, akár csak a nitrogén-oxid és a nitrogén-monoxid. Így könnyen elválaszthatók a diamágneses gázoktól, amelyeket a mágneses erőtér taszít.
- A **kemilumineszcens gázelemzők** azon az elven alapulnak, hogy egyes gázok alacsony hőmérsékletű reakcióban lumineszkáló fény kibocsátására képesek, amely megfelelő elektronikai egységekkel (pl. fotoelektronsokszorozó) detektálható. A kibocsátott fény intenzitása arányos a gáz mennyiségével, amiből kvantitatív elemzési adat nyerhető. Ilyenek például a nitrogén-monoxid és az ózon reakciójában keletkező nitrogén-dioxid molekulák, melyek egy része a reakció során gerjesztett állapotba kerül.
- Az **ultraibolya sugárzáson alapuló gázelemzők** alkalmasak arra, hogy vizsgálják a gázok és gőzök UV hullámhossztartományban történő elnyelését, amely lehetőséget ad többek között a kén-dioxid mennyiségi meghatározására, mivel az jelentősen elnyeli ebben a tartományban az elektromágneses sugarakat.

- A gázelemzők egy fajtája **infravörös elven** működik, ugyanis a heteroatomos gázok éles, jellegzetes sávban nyelik el az infravörös sugárzást. A minőségi analízisre a lehetőséget az adja, hogy a különböző összetételű gázok áteresztési görbéi specifikus eltérést mutatnak, így a technika igen sokoldalúan alkalmazható.
- Amennyiben tisztában vagyunk, hogy az emisszió helyén milyen gázkomponensek távoznak és csak azok mennyiségére vagyunk kíváncsiak, alkalmazhatunk **villamos vezetőképességi elven működő gázelemző** eszközöket. Az ismert minőségű gázkomponens a gázelemzőben lévő folyadékkal kémiai reakcióba lép, amely eredményeként az oldat vezetőképessége megváltozik, méghozzá a gáz mennyiségével arányosan.
- A **felszültségmérés elvén működő gázmérők** viszonylag fiatal technikának számítanak. Olyan elektrolitcellát tartalmaznak, amely az adott gáztípusra szelektív membránból áll. A membránon a gáz áthatol és mérhető jelet (villamos áram) ad.

A **szilárd anyagok emissziómérése** is fontos, hiszen a tüzelésből, égetésből származó pernye jelentős porszennyező. Az elemzés történhet szakaszosan, amikor először leválasztjuk a gázáram portartalmát, majd azt gravimetriás módszerrel meghatározzuk. A leválasztásra alkalmazhatunk impaktorokat, ahol aerodinamikai elven történik a szemcseméret szerinti szétválasztás. A membránszűrők különböző pórusátmérővel rendelkeznek és alkalmasak az adott frakció kiszűrésére, míg a ciklonos leválasztók a zárt térbe izokinotikus sebességgel szívott gázáram portartalmát a gáz hőmérsékletén leválasztják.

Az imissziómérés is hasonlóan valósul meg az emisszió meghatározásához, csak nem a kibocsátó forrásnál, hanem a befogadó szempontjából információt hordozó helyszínen történik a mérés. Gyakorlatilag egy terület légszennyezettségi állapotának jellemzését szolgálja. A mért paraméterek is gyakorlatilag ugyanazok; kivétel például, hogy az emissziómérésnél a légszennyező pontforrások hordozógáz térfogatáramának és fizikai jellemzőinek a meghatározása is fontos lehet, míg immissziómérésnél értelemszerűen nem.

Vannak olyan paraméterek, amelyek meghatározása a helyszínen, mobil laboratóriumokban vagy előre telepített mérőállomásokon történik. Ilyenkor olyan kisebb méretű és kis energiaigényű, speciális eszközöket és műszereket alkalmazunk, melyek lehetőséget biztosítanak a terepi mérések elvégzésére. Az emisszió- és imissziómérés így is nagy méréstani kihívás, hiszen folyamatosan változó körülmények között kell megállapítani és értékelni az

állapotjelzőket, ráadásul komoly döntések alapját képezik a kapott eredmények (pl. szmogriadó elrendelése).

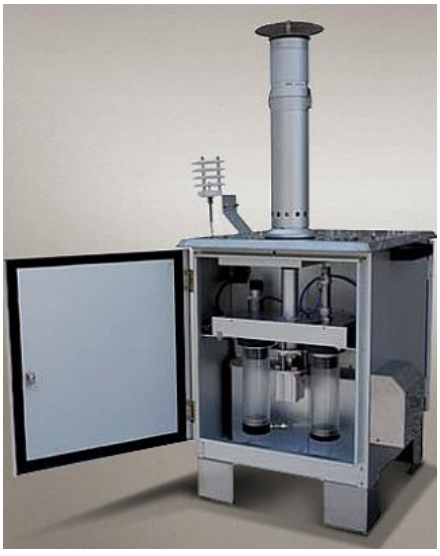
Míg az emissziómérés elsősorban a technológia szempontjából szolgáltat fontos információt a szakemberek számára és lehetőséget biztosít a mért adatok függvényében a légszennyező tevékenység felmérésére és határértéken belül tartására, addig az immisszió meghatározása már meglévő szennyezés együttes, integrált hatásáról szolgáltat adatokat. A folyamatos immissziómérés a levegőtisztaságvédelem alapfeladata, általa képet kaphatunk a háttérszennyezettségről és a levegőminőség aktuális állapotáról, a kapott adatokból pedig nyomon lehet követni a levegőminőség változását. Számos telepített mérőállomás működik nagyvárosainkban, ahol több komponens elemzésére nyílik lehetőség. A leggyakrabban alkalmazott mintagyűjtő és folyamatos gázelemző berendezések működési elvét az alábbiakban mutatjuk be.

A levegő s**zállóportartalmának** helyszíni megállapítása történhet β-sugár abszorpciós technikával. Az elemezni kívánt port egy arra alkalmas pórusméretű szűrőn felfogjuk és β-sugárral bombázzuk. A sugárzás, ahogy áthalad a szűrőfelületen összegyűrt porrétegen, folyamatosan gyengül, a gyengülés pedig arányos a porminta tömegével, amiből az egységnyi idő alatt kiszűrt légköri szállópor mennyisége meghatározható. A készülék sugárforrása C^{14} izotóp és tartalmaz Geiger-Müller detektort. A szállópormeghatározás nefelometriás elven is lehetséges, vagyis optikai módszerrel megállapítani a levegőben lebegő részecskék méretét és mennyiségét. Az áramló levegőt 0-180^{o}-ban szóródó fénnyel megvilágítva kollimátor lencsékkel gyűjtik az aeroszolról visszaverődő fényt. A detektált elektromos jel arányos a részecskék koncentrációjával, a felvillanó fény időegység alatti száma a részecskeszámmal, míg nagysága a részecskeméretttel.

A helyszíni méréseken túl szükséges lehet a szállópor olyan jellemzőinek meghatározására, amihez laboratóriumi körülmények szükségesek. Ilyenkor a mérőállomáson a por gyűjtése történik, de az elemzése nem. Széleskörűen alkalmazzák hatékonysága miatt a nagy térfogatáramú pormintavevőt, amely szerkezeti felépítésének fő eleme a több, kör alakú, automatikusan váltakozó szűrő, amelyen rotaméterrel szabályozott áramlási sebességgel halad keresztül az aeroszoltartalmú levegő. Impaktor-elven működve frakcionáltan gyűjthető a PM10 és PM2,5 frakció. A fűthető hardveres rész lehetővé teszi a levegő nedvességtartalmának kondenzáltatását, ami elvezetésre kerül. Az aeroszoltartalom méret szerinti gyűjtésére alkalmas a kis térfogatáramú emissziós pormintavevő, ami az előzőekben bemutatotthoz hasonló mérési

elven működik és szintén cserélhető, általában 15 férőhelyre elhelyezhető impaktorbetéttel kerül kereskedelmi forgalomba.

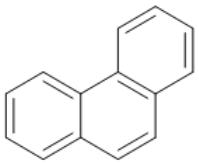
2.3.8 ábra Nagy térfogatáramú pormintavevő, kültéri használatra, 15 szűrőfej elhelyezésére alkalmas kialakításának köszönhetően 15 napos folyamatos gyűjtést biztosít (DIGITEL DHA-80, www.greenlab.hu)



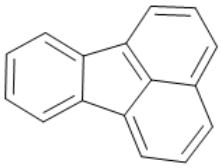
2.3.9 ábra Kis térfogatáramú pormintavevő (Tecora Skypost PM HV, www.greenlab.hu)

A begyűjtött pormintából a laboratóriumban megállapíthatók a szerves- és szervetlen szennyezőanyagok minőségi és mennyiségi viszonyai, amelyek a szilárd szemcsékhez kötődve vagy rájuk ülepedve könnyen bejuthatnak az emberi légzőrendszerbe. Szerves szennyezők például a **policiklusos aromás szénhidrogének** (PAH), melyek tökéletlen égés során, az égés mikrokörnyezetében fellépő oxigénhiány hatására keletkező vegyületek. Az elégetett szervesanyag anyagi minőségétől függően magas hőmérsékleten különféle szubsztituálatlan kondenzált gyűrűs rendszerek jönnek létre.

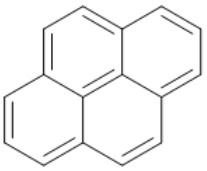
Az alábbi ábrán néhány PAH vegyület képlete látható:



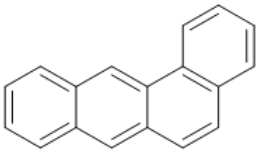
Fenantrén



Fluorantén



Pirén



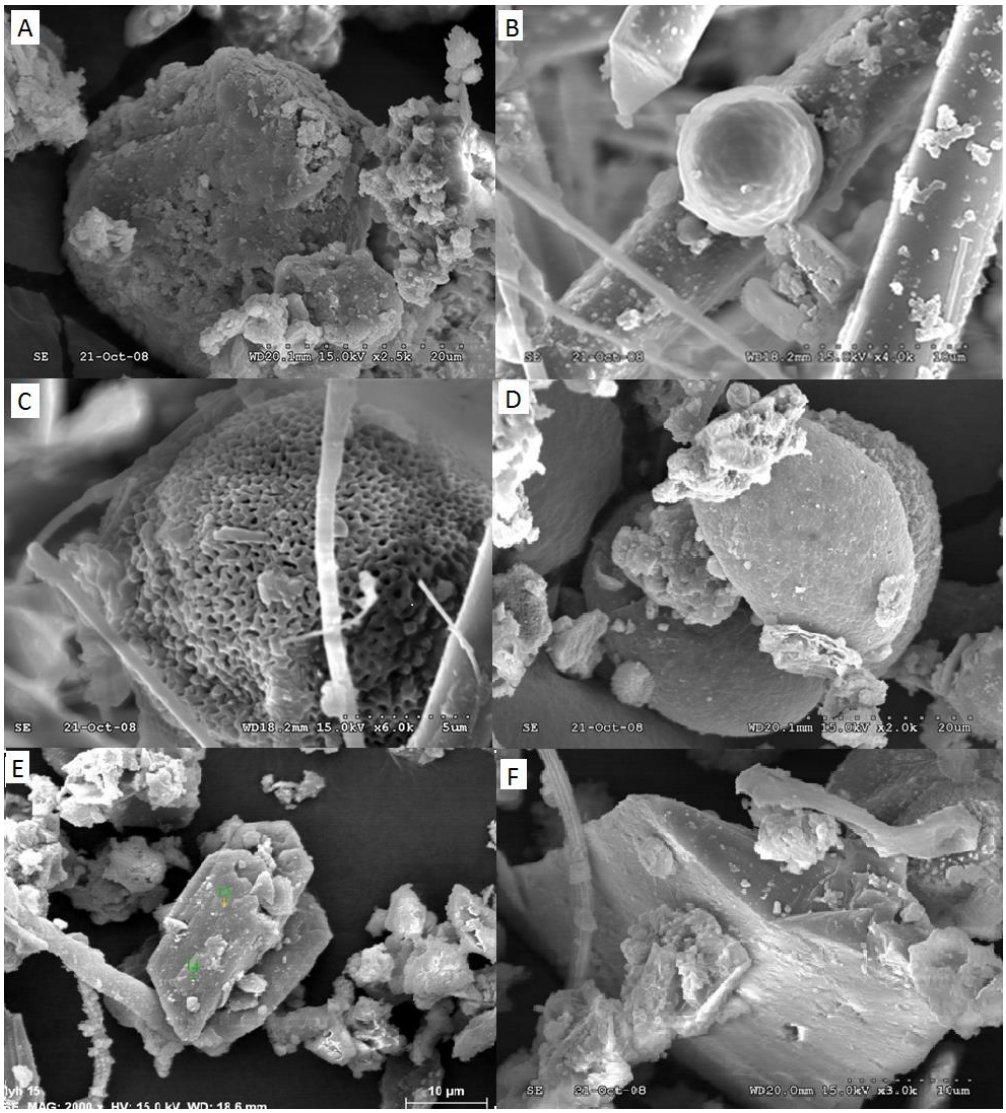
Benzo(a)antracén

A környezetbe kerülő **poliklórozott bifenil** (PCB) származékok mesterséges eredetűek és atmoszférikus transzporttal terjednek. Egészség- és környezetkárosító hatásuk miatt mind a PAH, mind a PCB származékok emisszióját szigorú határértékekkel szabályozzák. (A nagy termodinamikai stabilitású, kizárólag antropogén eredetű PCB származékok 2001 óta a perzisztens szerves vegyületekkel foglalkozó Stockholmi Egyezmény tárgyát képezik, felhasználásukat pedig zárt rendszerekre korlátozzák.) Szerves szennyezők közül az illékony- és félig illékony alkotók oldószeres extrakciót követően gázkromatográfiás és gázkromatográfiás tömegspektrometriás technikával mérhetők. A rájuk vonatkozó jelenlegi egészségügyi határérték 1 $\mu g/m^3$ ezért nagy érzékenységű analitikai módszerek szükségesek a koncentrációjuk pontos megállapításához.

A szervetlen komponensek közül a laboratóriumban minta-előkészítést követően az atmoszférikus aeroszolokból a toxikus fémek meghatározása a leggyakoribb. Az **ólomtartalom** például az ólmozott benzinek kivonásával hazánkban éles csökkenést mutat, de még mindig jelen van a környezetben és a vonatkozó határértékeknek megfelelően ellenőrizni kell a szintjét. Az ólomkoncentrációt a többi fémszennyezővel együtt savas roncsolást követően induktív

csatolású plazma optikai emissziós vagy tömegspektrometriás, valamint grafitkemencés atomabszorpciós technikával lehet meghatározni. Az **antimon** a természetben megtalálható oxidációs formái közül a három vegyértékűek mintegy tízszer toxikusabbak az öt vegyértékűeknél, így azok speciációs analízise az összes antimon koncentrációjának mérésén túl jelentős többlet információt hordoz. A városi levegőbe az antimon elsősorban a gépjárművek fékbetétjének kopásából kerül, amely alkatrészekben általában antimon-szulfid szálakat alkalmaznak. A fékezés hatására kialakuló nagy hőmérsékletű mikrokörnyezetben azonban antimon-oxiddá alakulhatnak, így mindkét vegyület gyakori összetevője a városi aeroszoloknak. Az antimonformák szelektív elválasztása speciációs minta-előkészítést igényel: citromsavval az Sb_2O_3 vegyületek, míg sósavas extrakcióval az Sb_2O_3 és Sb_2S_3 vegyületek nyerhetők ki a pormintákból. A szervetlen szennyezők közül egyre több esetben merül fel a platinafémek meghatározásának igénye A **platinafémek** elsősorban a gépjárművek égéstermékeinek szűrésére használt katalizátorok fontos alkotórészeként, azok kopásával kerülnek a városi atmoszférába. Az utóátalakító rendszerek elemei az úgynevezett „kétutas" katalizátorok, amelyek platinát és palládiumot tartalmaznak, és a levegőbe jutó szén-monoxid, valamint a szénhidrogének koncentrációját csökkentik. A modernebb, úgynevezett „háromutas" katalizátorok már ródiumot is tartalmaznak, mérsékelve az atmoszférába kerülő nitrogén-oxidok emisszióját. A platinafémeket általában nagy porozitású, méhsejtszerkezeten lévő alumínium-oxid hordozóra viszik fel. A lejátszódó heterogén katalitikus folyamatok közben önmagukban maradandó kémiai átalakulást nem szenvednek, a használat során azonban finom eloszlású platinafém részecskéket juttatnak a levegőbe. A platina, ródium és palládium a városi szálló- és ülepedő porokból szintén savas kioldást követően atomspektrometriai módszerekkel határozható meg.

Az alábbi ábrán a városi porokban pásztázó elektronmikroszkóppal és energiadiszperzív röntgen spektrométerrel azonosított jellegzetes alakú egyedi szemcse látható:



2.3.10 ábra Szállóporban azonosított egyedi szemcsék: A: titán-dioxid, B: vas-oxid, C: pollen, D: korom, E: kalcium-szulfát, F: szilícium-dioxid (saját)

A **szén-monoxid** koncentráció nem-diszperzív infravörös technikával szelektíven meghatározható, hiszen az infravörös fényt 4,6 µm-en a molekula elnyeli, amiből a mennyisége arányosítható. Ugyanilyen elven működő folyamatos gázelemzőkkel többek között a **szén-dioxid**, a **metán**, a **nitrogén-oxid**, a **dinitrogén-oxid**, az **aceton** és a **benzol** is meghatározható. Általában kétsugaras konstrukcióban kerülnek kereskedelmi forgalomba: a mérőcellán kívül egy referenciacellát is tartalmaznak. A fény viszonylag széles hullámhosszspektrumban, felbontás nélkül, impulzusszerűen halad át a cellákon, ahol a gázmolekulák elnyelik azt. Az abszorpció folyamatában megnövekedett hőmérséklet miatt nyomáskülönbség lép fel a két cella között, ami a vizsgált gázkomponenst mennyiségével lesz arányos. A készülékek általában króm-nikkel izzószálat, arannyal bevont mérő- és összehasonlító cellákat, valamint kősó vagy

kálium-bromid ablakot tartalmaznak. Több alkotót tartalmazó gázelegy esetében a zavaró komponenseket szűrőcellák segítségével vonják ki a meghatározásból, vagy sorba kötött detektorokkal regisztrálnak.

Az **oxigén** elemzésére a paramágneses tulajdonságát kihasználó folyamatos gázmeghatározót alkalmazzuk. Az oxigénmolekulában lévő kompenzálatlan spin miatt az elektromos töltéssel rendelkező mozgó elektron mágneses mezőt gerjeszt maga körül. Az oxigén mennyisége a kialakuló mágneses térben fellépő erő direkt mérésével vagy a térben bekövetkező áramlás, az úgynevezett mágneses szél sebességének mérésével állapítható meg. Az oxigéntartalom folyamatos üzemű meghatározására termomágneses elemzők is használhatók, amelyek ellenállásmérésen alapulnak. Az oxigén, mint paramágneses anyag mágneses szuszceptibilitása csökken a hőmérséklet emelésével, amely emelkedés a mágneses térben mágneses szél kialakulását eredményezi. Az áramlás miatt kialakuló hőmérsékletkülönbség függ az oxigén mennyiségétől, amely így kvantitatívan elemezhetővé válik.

A **kén-dioxid** mérésére az UV fluoreszcenciás módszer a legelterjedtebb, amely során UV fénnyel hozzuk gerjesztett állapotba a molekulát és a kibocsátott foton hullámhossza alapján történik a meghatározás. A méréshez szükséges UV-fényt xenon lámpa szolgáltatja, amely energiájának egy részét a kén-dioxid molekula elnyeli, a keletkező energiát pedig kisugározzák. A fotonok hullámhossza a minőségi, míg a fotonsugárzás intenzitása a mennyiségi információt hordozza. A kén-dioxid molekula által kibocsátott fluoreszcens fény interferenciáját szűrőkkel küszöbölik ki, amit a fotoelektronsokszorozó elé építenek.

Az **ózonkoncentráció** meghatározására alkalmazható régebbi módszer a Dobson-féle spektrofotométer, ahol UV tartományban történik a meghatározás két hullámhosszon: 305 nm-en, ahol jellemzően nagy az ózon elnyelése és 325 nm-en, ahol kicsi. Az ózonkoncentráció arányos a két hullámhossz közötti fényintenzitás csökkenéssel.

2.3.11 ábra Dobson-féle spektrofotométer[51]

Az ózonra vonatkozó mennyiségi információt majd 50 km magasságig képes megadni, de számos légköri alkotó zavarhatja a kvantitatív elemzést. A Dobson spektrofotométer modernebb változata a szélesebb hullámhossztartományban elemzést végző, szintén földfelszínről működtetett Brewer típusú készülék.

2.3.12 ábra Brewer-féle spektrofotométer[52]

A **nitrogén-oxidok** és **nitrogén-dioxidok** mérésére egyaránt a kemilumineszcens módszer ajánlott. A nitrogén-oxidok ózonnal való oxidációs reakciójában az ózon nagy affinitásának köszönhetően gerjesztett állapotú, diszkrét energiaszinttel rendelkező nitrogén-oxid molekula jön létre. Az alapállapotba való visszatéréskor a többlet energiától lumineszcens fény kibocsátás mellett szabadul meg, amely hullámhossza a nitrogén-oxid molekulára jellemzően a minőségi

[51] https://www.ozonelayer.noaa.gov/action/dobson.htm

[52] http://ozone.meteo.be/meteo/view/en/1550378-Spectrophotometers.html

analízisre ad lehetőséget, fotonsugárzásából pedig mennyiségi információ nyerhető a fotoelektronsokszorozóval történő detektálást követően. Az oxidációs lépés egy reakciókamrában történik, ahová ózondús levegőt áramoltatunk, amit egy beépített ózongenerátor állít elő. Amennyiben nitrogén-dioxid meghatározására kívánjuk a folyamatos gázelemző berendezést használni, a beépített molibdénkatalizátor segítségével először egy redukciós lépésben nitrogén-oxidot állítunk elő a nitrogén-dioxidból, és a fent leírt módszer szerint történik az analízis.

A levegő minőségét a **zárt terekben** is törvényi előírások szabályozzák, mint a lakóépületek, az iroda- és középületek, illetve a kiemeltebb kockázattal bíró gyár- és iparterületek termelői egységei, belső munkahelyei.

A beltéri levegőminőséget rontó, leggyakrabban előforduló szennyezőanyagok az alábbiak lehetnek (Bánhídi és mtsai, 2000):

- radon
- azbeszt
- formaldehid
- illékony szerves anyagok
- porok
- dohányfüst
- baktériumok
- nitrogén-dioxidok
- széndioxid

A felsorolásból is látható, hogy több komponens a zárt terekben ugyanúgy megjelenő légszennyező, mint a külső környezetben – ezek mintavétele és analízise gyakorlatilag az eddig tárgyalt módszerekével megegyezik. A következő néhány bekezdésben így elsősorban azokat a szennyezőket tárgyaljuk, amelyek kimondottan a zárt épületek levegőminőségére gyakorolnak negatív környezetegészségügyi hatást.

A **radon** egy nem antropogén forrásból származó, hanem természetes eredetű nemesgáz, amelynek leányelemei a belső terek lehetséges szennyezői. Belélegezve sugárterhelést okoznak, ami rákos megbetegedésekkel hozható szoros összefüggésbe.

A radon elsősorban a talajban lévő ^{226}Ra-ból keletkezik α-bomlással:

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} \rightarrow ^{222}_{86}\mathrm{Rn} + ^{4}_{2}\mathrm{He} + (\gamma)$$

amely egy része kikerül a pórustérbe, a maradék pedig szilárd fázisban bomlik tovább.

Az épületekbe a levegőnél nehezebb radon az építőanyagokból kerül, valamint a falak résein, repedésein jut be, a pincével nem rendelkező házakba pedig a talaj irányából is szivárog. A légtérbe jutó radon fluxusa az egységnyi felületen egységnyi idő alatt kiáramlott mennyiség aktivitás, melynek mértékegysége a Bq/m^2.

Az épületek belsejének radonterhelését ritkán szokták folyamatos monitorozással ellenőrizni, ugyanis az erre alkalmas félvezető detektorral, ionizációs kamrával és szcintillációs cellával felszerelt készülékek elég költségesek. Az ionizációs kamra egy töltőgáz nélküli, igen nagy érzékenységű megoldás, ahol a radon általában diffúzióval közvetlenül a kamrába jut. A félvezető detektor segítségével a radonkoncentráció változása jól követhető. Ebben az esetben a radon és leányelemeinek bomlásából származó alfa sugárzás lesz a mért jel.

Pillanatnyi mintavétellel is meghatározható, de a folyton változó radonmennyiségről ez a technika csak egy tájékoztató adatot tud eredményezni. Ilyenkor főleg a belső felületén ezüsttel szennyezett cink-szulfid réteggel bevont Lucas-cellát használják a mérés kivitelezéséhez. Az alfa sugárzás fotoelektronsokszorozóval érzékelhető fényfelvillanást eredményez a kamrában, amit elektromos jellé alakítva megkapjuk a mért mennyiséget.

Az integrált mérés során több detektort helyeznek ki, amelyeket a mérési idő (több nap/hét/hónap) leteltével összegyűjtenek és a mért értékeket elemzik. Ebben az esetben költséghatékonyabb, mobilabb és egyszerűbb felépítésű nyomdetekrotokat alkalmaznak. A szilárdtest nyomdetektorokat diffúziós kamrába tesszük, így távol tartjuk a leányelemeket. A besugárzási idő az az intervallum, amíg a mérést végezzük: általában 1-3 hónap. A detektor egységnyi felületére jutó alfa nyomok megszámlálása történhet mikroszkópos vagy számítógépes kiértékeléssel, de minden esetben radonmentes környezetben, speciális laboratóriumi módszerek mellett.

Az épületen belül a radon elsősorban az alacsonyabban fekvő helyiségekben dúsul, ami a levegőnél nehezebb tulajdonságának köszönhető. Így a sugáregészségügyi vizsgálatnál kihelyezett detektorok mintavételi pontjait ennek megfelelően kell kijelölni, zárt ablakok és

ajtók mellett, a legnagyobb koncentrációt sejtető helyiségben végezve a mérést (pl. az emeleti szobákban jóval kisebb mennyiségben várható a jelenléte).

Az azbeszt megjelenhet finom por vagy szálas formában. Szálas szilikátok közül azbesztnek tekintjük az alábbi anyagokat:

- aktinolit
- krokidolit
- anthofillit
- krizotil tremolit
- amozit

A legelterjedtebb amozitot más néven barna, a krizotilt fehér, míg a krokidolitot kék azbesztnek is nevezik. Belső terekbe elsősorban a szigeteléséből kerül: kiemelt problémaként jelentkezik a régebbi építésű, vagy nem megfelelően kialakított szigeteléssel rendelkező épületeknél, illetve a szigetelés megbontásakor. Számos egészségkárosító hatása ismert a tüdőben található kötőhártyák túlburjánzásától (azbesztózis), a szintén nehézlégzési tünettel kezdődő mellhártyagyulladáson keresztül egészen a rákos megbetegedésekig. Az azbeszt mennyiségi meghatározására több lehetőség is kínálkozik. Szűrőpapíron vagy speciálisan kialakított membránfelületen történő mintavételt követően megfelelő felbontású mikroszkóp segítségével az azbesztszálak megszámolhatók és mennyiségük szál/levegő ml-ben megadható. Az azbeszt por vagy szálak morfológiájának tanulmányozására gyakorlatilag bármely mikroszkóp alkalmas lehet, míg a pleokroizmus (a kettősen törő kristályok színeltérése, amikor eltérő tengelyben nézünk át rajtuk) csak polarizációban, míg a kettős törés, a kioltás és a kitérés csak keresztezett polarizációban válik megfigyelhetővé. A fáziskontraszt mikroszkópos elemzésnél ismert mennyiségű levegőt átáramoltatunk a szűrőmembránon keresztül és egy optikai szempontból átlátszó mintát készítünk belőle, majd megállapítjuk a rostok méretét és számát. A tisztasági hatásfok küszöbértéke 0,01 rost/cm^3.

Az alábbi táblázat az azbesztmérésre alkalmazott technikákat foglalja össze[53]:

[53] http://docplayer.hu/8432588-A-levegotisztasagi-meresek-europai-unios-gyakorlata.html

Mikroszkóp típusa	Fáziskontraszt mikroszkóp (PCM)	Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)	Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM)
Alkalmazási terület	munkahelyi levegő	munkahelyi és környezeti levegő	környezeti levegő
Nagyítás	500 ×	200-20000 ×	10000-30000 ×
Levegő mennyisége	480 liter	500-4000 liter	5000-20000 liter
Mérés időtartama előkészítéssel	félóra	2 óra	6 óra
Azonosítás	nincs	EDXA	EDXA-ED
Min. mérhető átmérő	0,25 µm	0,10 µm	0,02 µm

Az **illékony szerves komponensek** (VOC) is megjelenhetnek, illetve feldúsulhatnak a belső terekben, mint a ketonok, karbonsavak, alkoholok, terpének, aldehidek, aromás és alifás szénhidrogének. Az illékony szennyezőanyagok forrása az épületeken belül a különböző oldószerek, festékek, lakkok, a fűtés, a bútorok, textilek vagy ragasztók. A leggyakrabban aktív mintavételi eszközt alkalmaznak a légtérből való gyűjtésükhöz, mint a Tenax rozsdamentes acélcső. A laboratóriumban termodeszorpcióval a komponensek közvetlenül a GC-MS injektorába juttathatók, amely segítségével a mennyiségi analízis eredménye µg/m^3-ben megadható.

A légzőszervi irritációt, nehézlégzést és asztmás tüneteket okozó **formaldehid** fertőtlenítő- és gombaölő szerekből, valamint a formaldehid tartalmú szigetelő habokból kerülhet a belső terek atmoszférájába. Az ipari folyamatokban dehidrogénezéssel metanolból állítják elő:

$$CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2$$

Az aktív mintavételéhez zárt terekben jól alkalmazható a dinitrofenil hidrazinnal impregnált szilika gél töltetű cső, amelyről a deszorbeált mintát gázkromatográf (és/vagy tömegspektrométer) segítségével elemezzük.

2.3.4 Zaj és sugárzásmérés

A hang egy rugalmas közegben terjedő mechanikus rezgés. Amennyiben a vivő közeg levegő, úgy léghangról beszélünk. A levegőben tovaterjedő nyomásváltozás (rezgés) az emberi dobhártyát megrezgeti, és ezt a rezgést hallóidegek továbbítják, így alakul ki az agyban a hangérzet. Ezt a folyamatot nevezzük hallásnak. Azt a hangot, ami már kellemetlen mértékű,

vagy zavaró hatású, **zajnak** nevezzük. Fájdalomküszöbként definiáljuk a hangok azon felső határát, amely már fájdalomérzetet, egyes esetekben maradó halláskárosodást okoz.
A zaj a környezetszennyezés egy formája, hiszen negatív egészségügyi hatást gyakorol az emberi szervezetre, főleg tartós kitettség esetén. Hirtelen hallószervi károsodás következhet be, ha nagy hanghatás éri az egyént, például egy robbanás során. Ez a zajtrauma, ami viszonylag ritkán fordul elő és nehéz védekezni ellene. Sokkal gyakoribb, hogy tartósan magas zajszintnek van kitéve az ember és ennek következtében hallásküszöb emelkedést, tartós halláskárosodást szenved, valamint nem hallószervi eredetű egészségügyi szövődmények is felléphetnek. A zaj elsősorban a városi környezetben és adott munkahelyeken jelent problémát, amely szintjét folyamatos méréssel ellenőrizni kell és különböző intézkedésekkel, műszaki megoldásokkal védekezni szükséges ellene. A zajterhelésnél a prevenció a legfontosabb.

A zaj- és rezgésvizsgálat több céllal történhet: a meglévő zajterhelés felmérése és adott esetben csökkentése, a zajkibocsátás tervezési periódusában a szükséges műszaki intézkedések megtétele, a megvalósult tervek ellenőrzése.

A zaj az alábbi forrásokból származhat:

- *Közlekedési zaj*: közúti, vasúti és légi közlekedés
- *Építkezési zaj*: pl. légkalapács, kotrógép, betonkeverő
- *Üzemi, ipari zaj:* pl. gépek, berendezések, kompresszorok
- *Szabadidős zaj:* pl. fesztiválok, koncertek, autóverseny, sportpályák, lőterek, szórakozóhelyek

Zaj- és rezgésjellemző alatt értjük az erősségükre, illetve jellegükre utaló mennyiségeket. A biológiai megfigyelések alapján a hang erőssége és az általa keltett érzet nagysága között exponenciális kapcsolat áll fent: az ember számára érzékelhető legkisebb és legnagyobb hang közötti hangerősség-tartomány például 12 nagyságrendet fog át. Az érzékelés skáláját követő mértékegység a **decibel [dB]**, amely két mennyiség arányának logaritmikus értéke:

$$d = 10 \cdot \log_{10} \frac{I}{I_0}$$, ahol

I_0 a hallásküszöbnek megfelelő hangintenzitás (1 kHz-nél 10-12 W/m^2), az ennek megfelelő hangnyomás pedig *Pa*. Ez alapján az emberi hallásküszöb a 0 dB, az ennél ezerszer erősebb hang 30dB, az egymilliószor erősebb hang 60dB. A decibel mértékegysége és dimenziója

egyaránt 1, logaritmikus skálájával egyszerűbbé válnak az arányokkal való matematikai műveletek. A logaritmikus skála értelmében tehát minden 10 dB emelkedés 10-szeres hangintenzitás növekedést jelent. Az embert érő zajhatás nem adódik össze, tehát ha egyszerre több, ugyanakkora zajt keltő eseménynek vagyunk kitéve, annak hatása nem összeadható (például egy uszoda öltözőjében egyszerre üzemeltetett, egyforma beépített hajszárítók).
A zajok hangereje közötti különbség szerint:

- 0 dB különbség 3 dB,
- 1 dB különbség 2,5 dB,
- 2 dB különbség 2,1 dB,
- 3 dB különbség 1,8 dB,
- 4 dB különbség 1,5 dB,
- 5 dB különbség 1,2 dB,
- 6 dB különbség 1 dB,
- 7 dB különbség 0,8 dB,
- 8 dB különbség 0,6 dB,
- 9 dB különbség 0,5 dB
- 10 dB különbség 0,4 dB,
- 15 dB különbség 0,1 dB,
- 20 dB különbség 0 dB értékkel növeli a zajterhelést.

Ennek alapján például 30 dB + 30 db = 33 dB, 30 dB + 31 dB = 32,5 dB.

Az alábbiakban a zajmérés témakörébe tartozó, a mérések kivitelezése szempontjából is fontos alapfogalmakat tisztázzuk, a környezeti zaj vizsgálatára és értékelésére vonatkozó Magyar Szabvány alapján (MSZ 18150-1). A zajméréssel kapcsolatos további szabványok:

- MSZ 184-7: Akusztikai fogalommeghatározások. Zaj
- MSZ ISO 1996-1: Akusztika. A környezeti zaj leírása és mérése. 1. rész: Alapmennyiségek és alapeljárások
- MSZ ISO 1996-2 Akusztika. A környezeti zaj leírása és mérése. 2. rész: Adatgyűjtés terület felhasználáshoz
- MSZ ISO 1996-3 Akusztika. A környezeti zaj leírása és mérése. 3. rész: Alkalmazás minősítéshez
- MSZ 11 144 Zajmérők

Az emberi szervezetre gyakorolt zaj hatása az **A-hangnyomásszinttel** jellemezhető. A hangnyomásszint mérő eszközökbe az A-hangnyomásszint megállapítására az úgynevezett A-szűrőt használják, amely az emberi hallásérzékenységhez hasonlóan értékeli ki a mért hangokat. Az A-hangnyomásszint alatt ezért az A-frekvenciaszűrővel meghatározott hangnyomás effektív értékét értjük. A decibel mértékegységben megadott A-hangnyomásszint jele az L_{pA} vagy L_A,, *mértékegysége pedig a dB(A)*:

$$L_{pA} = 10 \lg \left(\frac{p_A}{p_0} \right)^2$$

, ahol

p_A az A-hangnyomás effektív értéke (pascal),
p_0 a vonatkoztatási hangnyomás (20 µPa).

A környezeti zaj értékelésekor **egyenértékű A-hangnyomásszintet** definiálunk és határozunk meg. Ez azért szükséges, mivel a környezeti zajemisszió a legritkább esetben állandó: általában az idő függvényében változó jelleget mutat. Annak érdekében, hogy az időben változó zajnak a hatását kifejezhessük, egy olyan állandó zajszintet kell meghatároznunk, amely emberre gyakorolt hatása ugyanaz, mint a kérdéses változó zajé. Az egyenértékű A-hangnyomásszint az A-szűrővel mért hangnyomásszintekből képzett szint, és L_{Aeq} jelöléssel adjuk meg, a mértékegysége pedig dB. Az egyenértékű A-hangnyomásszintet nem csak a hatásidő alatti A-hangnyomásszintek határozzák meg, hanem a hatásidő hossza is.

$$L_{Aeq,T} = 10 \lg \left[\frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \frac{p_A{}^2(t)}{p_o{}^2} \, dt \right]$$

, ahol

LAeq,T az egyenértékű A-hangnyomásszint a t_1-től t_2-ig tartó időtartam (T) alatt [dB],
p_0 a vonatkoztatási hangnyomás (20µPa),
$p_{A(t)}$ a hangjel pillanatnyi A-hangnyomása.

Az egyenértékű A-hangnyomásszint alkalmazható a munkahelyi zaj megállapítására is.
Speciális esetekben használható/használandó egyéb szabványosított szűrők is léteznek:

- B súlyozó szűrő [$dB_{(B)}$]
- C súlyozó szűrő [$dB_{(C)}$]
- D súlyozó szűrő: a kellemetlenség érzését fejezi ki [$dB_{(D)}$]

A **mért egyenértékű A-hangnyomásszint** (L_{Aeq}) az az egyenértékű A-hangnyomásszint, amely a mérés végén a mérésre alkalmazott műszerről leolvasható vagy a mérőrendszer rögzíti. A mért A-hangnyomásszint értékét befolyásolja a mérőműszer időállandója is, amit a mért érték mellett fel kell tüntetni. Az alábbi időállandók használatosak:

- *lassú (S):* ~ 4 dB/1000 ms jelváltozási sebesség, ilyenkor a műszer lassabban követi a hangnyomás változását, a gyors változású zajt nem tudja megfelelően követni;
- gyors (F): ~ 4 dB/125 ms jelváltozási sebesség, a műszermutató gyorsan követi a hangnyomás változását, és csak az egészen gyors változású zajt nem követi teljesen;
- impulzus (I), ~ 4 dB/35 ms felfutáskori és ~ 4 dB/3000 ms lefutáskori jelváltozási sebesség jellemzi, a gyors felfutási sebesség miatt az impulzusos zajok csúcsainak meghatározására alkalmazható (felfutási fázisban képes a gyors jelet is megfelelően követni, lefutáskor azonban a jelkövetése késleltetett).

A vizsgált zajforrásra vonatkozó **megítélési időt** jogszabályban rögzítik (T_M). Közlekedési eredetű zajok esetében szabvány hiányában az alábbiakban foglaltak szerint határozzuk meg:

- nappal: a 6.00 és 22.00 közötti 16 óra (57 600 s),
- éjjel: a 22.00 és 6.00 óra közötti 8 óra (28 800 s),

egyéb zajok vizsgálatánál:

- nappal: a legnagyobb megítélési szintet adó folyamatos 8 óra (28 800 s),
- éjjel: a legnagyobb megítélési szintet adó folyamatos fél óra (1 800 s)

A vizsgált zajra vonatkozó **megítélési szint** (L_{AM}) a zaj egyenértékű A-hangnyomásszintjének a zaj impulzustartalma és keskenysávú összetevője szerint korrigált értéke a vonatkoztatási időre nézve. **Vonatkoztatási időtartam** alatt azt az időtartamot értjük, amelyre az egyenértékű A-hangnyomásszintet vonatkoztatjuk. Megállapításában figyelembe veszik az antropogén eredetű tevékenységek és a zajforrás működésének változásait. A zaj vonatkoztatási idő alatt mért legnagyobb A-hangnyomásszintje a megítélési szint maximum értéke (L_{AMmax}).

Lehetőség van a zaj statisztikai elemzésére is és a folyamatosan változó zaj egyenértékű A-hangnyomásszintjének meghatározására matematikai függvények segítségével, amennyiben meghatározzuk a pillanatnyi A-hangnyomásszinteket és értékeit osztályokba soroljuk. A **statisztikus szint** ($L_{AN,T}$) alatt azt az „F” időállandóval meghatározott A-hangnyomásszintet

értjük, amelyet a figyelembe vett idő N százalékában a vizsgált zaj meghalad. A statisztikus szintek lehetőséget adnak arra, hogy értékeljük a zajhelyzetet.

A környezeti zajmérésben vannak olyan hangjelenségek, melyek a teljes megítélési időnek csak egy adott részletét töltik ki, mert meghatározott eseményhez köthetőek (például repülőgép áthaladása). Az ilyen események zajosságát az úgynevezett **zajeseményszint** segítségével értékelhetjük, a szóban forgó zajforrás egyenértékű A-hangnyomásszintjének meghatározásával. Az egyszeri, t_1 időben kezdődő és t_2 ideig tartó zajesemény szintjét decibelben kifejezve az alábbi képlettel fejezzük ki:

$$L_{AE} = 10 \lg \frac{1}{t_o} \int_{t_1}^{t_2} \frac{p_A{}^2(t)}{p_o{}^2} \, dt$$

, ahol

$p_{A(t)}$ a hang pillanatnyi A-hangnyomása,

t_2-t_1 a zajesemény minden lényeges részét tartalmazó, meghatározott hosszúságú időszakasz

p_0 a vonatkoztatási hangnyomás (20 μPa).

t_0 a vonatkoztatási idő (1 s)

A zajmérés szempontjából lényeges fogalom a **mérési idő** (T_M), amely alatt egy folyamatos mérés időtartamát értjük. Azt az időszakaszt fejezi ki, amelyre vonatkozóan a négyzetes A-hangnyomás integrálását és átlagolását végezzük.

Az **állandó zaj** jellegét megtartva folyamatosan ismétlődik. Ha a mérési időn belül a vizsgálandó zaj állandó, akkor 1. vagy 2. típusú hangnyomásszint-mérővel végezzük a meghatározást, A-frekvenciasúlyozás és „S” időállandó használata mellett. Amennyiben a mutató leolvasásakor azt tapasztaljuk, hogy a kilengés 5 dB értéknél nagyobb, akkor a vizsgálandó zaj nem tartozik az állandó zaj kategóriájába. **Szakaszosan állandónak** tekinthető a zaj, amennyiben több, tisztán elválasztható, állandó hangnyomásszintű szakaszokból áll. Az így létrejövő szintek az állandó zajjal analóg módon mérhetőek és megállapítható szintenként a vonatkozó időtartam is:

$$L_{Aeq,\,T} = 10 \lg \left[\frac{1}{T} \sum T_i \, 10^{0,1 \, L_{pAi}} \right]$$

, ahol

$T = \sum T_i$ a teljes mérési időtartam,

L_{PAi} a Ti időtartam alatt jellemző A-hangnyomásszint.

A **változó zaj** jellege a zajhatás alatt megváltozik. Ilyen esetben az integráló-átlagoló hangnyomásszint- vagy zajeseményszint-mérőt alkalmazzuk és rögzítjük a mérési időtartam értékét.

Az akusztikai mérésekre alkalmazott műszerek lehetnek **analóg** és **digitális** elven működő mérőeszközök. Az analóg esetben a mért hanghullámot elektromos jellé alakítjuk és jelformáló áramkörön keresztül a kijelzőn jelenik meg a mért adat. Digitális készülékeknél a jel kiértékelése számítógéppel történik.

Az alkalmazott zajmérő eszközök felépítésüket tekintve az alábbi egységekből állnak:

- *Mikrofon:* általában előerősítővel ellátott kondenzátormikrofonokat alkalmaznak, amelyeket rács véd a mechanikai behatásoktól. Belső terekben, például munkahelyek zajterhelésének megállapításakor diffúz téri mikrofonok használatosak, melyek kimondottan a visszavert, több irányból érkező hanghullámok mérésére lettek kifejlesztve. Méretüket *inch* mértékegységben adják meg, melyet a mérendő hang frekvenciájának megfelelően kell megválasztani. A környezeti méréstechnikában a környezeti zajterhelés megállapítására fél inch méretű mikrofonokat használunk. Külső térben nem várható a diffúz hangtér kialakulása, így az úgynevezett szabadtéri mikrofonok alkalmazhatóak.
- *Hangynyomásszint-mérő:* ellátja az erősítés és frekvenciaszűrés funkcióját annak érdekében, hogy a jel detektálható értéket kapjon.
- *Jelrögzítő:* a jelet olyan állapotban tartjuk, ahonnan visszaállítható az eredeti frekvenciaszínképe. Ehhez magnót vagy számítógépes adattárolást használhatunk.
- *Kijelző:* grafikus formában jeleníti meg a mért adatokat. Legtöbbször nyomtatók és számítógépek végzik ezt a feladatot.

A zajmérés megkezdése előtt a kiválasztott helyszínen terepbejárást szükséges végezni és részletesen dokumentálni a mérés szempontjából lényeges észleléseket. Például, ha egy forgalmas közúti csomópont zajterhelését kívánjuk meghatározni, előtte (és majd a mérés során is) forgalomszámlálást kell végezni: felmérni a lehetséges haladási irányokat és megfigyelni az adott időtartam alatt elhaladó gépjárművek típus szerinti mennyiségét. (Lásd 25/2004. KvVM rendelet erre vonatkozó előírásait). Fontos a megfelelő időpont kiválasztása is, amiben az időjárási körülmények is nagy szerepet kapnak: a szél és a csapadék is befolyásolja a szabadtéri

mérési eredményeket, hiszen csapadékos időben például a nedves útburkolat megváltoztatja a gépkocsik keltette akusztikus zajhatásokat. Meghatározott erősségű légmozgás esetén, illetve esős időben, nedves útburkolatok mellett mérést nem szabad végezni. (Kivéve, ha a mérés célja épp ilyen körülmények vizsgálata.) Amennyiben az időjárási körülmények a méréseket befolyásolják,

- megválaszthatjuk úgy a mérési időszakaszokat, hogy az eredményeket az előforduló időjárási körülményekre vonatkozóan határozzuk meg,
- vagy csak gondosan megválasztott időjárási körülmények között végezzük a méréseket, ahol a hangterjedésre állandóság jellemző.

Alaphelyzetben a mérőmikrofont a talajszinttől számítva másfél méteres magasságban kell elhelyezni. (Speciális mérések esetén ettől természetesen el lehet, s el is kell térni.) Amennyiben a hangvisszaverődések hatását el kívánjuk kerülni, akkor a mérést a talaj kivételével minden visszaverő felülettől legalább 3,5 m távolságban kell végezni. Ha azonban pont az épületek közelében szükséges a kültéri mérés, akkor olyan helyet választunk, ahol a mérni kívánt zaj az épületet éri. Ilyenkor általában a homlokzattól 2 m-re, az épületszint padlójától számítva 1,2 – 1,5 m magasságban jelöljük ki a mérési pontot. A mérési pontban a mikrofont a legnagyobb hangérzékelés irányába állítjuk és attól 0,5 m távolságban tartózkodunk, amíg a mérést végezzük. Alapvetően 5 m/s feletti szélsebesség esetén nem végezhető zajmérés, de ez alatt is védeni kell a mikrofont a széltől.

A mérési időt is körültekintően kell megválasztani. Fontos, hogy a kapott zajadatok a vonatkoztatási időre, részidőre jellemzőek legyenek. Az idő függvényében szabálytalanul változó zajok meghatározásakor legalább 10 perc legyen egy-egy mérés időtartama.

A zajmérés során fontos, hogy a mérni kívánt zajt, valamint jellemzőit határozzuk meg anélkül, hogy az torzulna vagy egyéb forrásból érkező hangok/zajok befolyásolnák a vizsgálati eredményeket. Azt a zajt, amelyet a mérés helyén, a mérés ideje alatt nem a vizsgált zajforrás okoz, és hatása méréstechnikailag nem kiküszöbölhető, **alapzajnak** nevezzük. A vizsgálat során körültekintően kell eljárnunk annak érdekében, hogy a vizsgálandó jellemzőket ezen nem kiküszöbölhető zavarásoktól függetlenül határozzuk meg. Amennyiben a vizsgált zaj kikapcsolható, akkor egyszer mérést végzünk a vizsgált és az alapzaj együttesére vonatkozóan, majd a mérendő zajt kiiktatva csak az alapzaj jellemzőit határozzuk meg. A kettő „különbsége” fogja a valós jelet adni. Ha a mérendő zaj sem iktatható ki, akkor attól eltávolodva kell olyan helyszínt találnunk, ahol ugyanolyan vagy hasonló jellemzőkkel bíró alapzaj-terhelés van és meg tudjuk mérni annak jellemzőit. Majd az eredeti mérési pontra visszatérve megmérjük az

alapzaj és vizsgálandó zaj együttesének jellemzőit, és szintén számításokkal kapjuk meg a valós, mérendő zajra vonatkozó értékeket. A „különbséget” a mért érték alapzaj-korrekcióval ellátott értéke adja meg. Alapvetően az a szabály, hogy a mérést zavaró zaj (alapzaj) szintje legalább 10 dB-lel kisebb legyen a vizsgált zaj szintjénél.

Amennyiben az észlelhető zajimpulzusok impulzus (l) és lassú (S) időállandóval mért legnagyobb A-hangnyomásszintje között 3 dB, vagy nagyobb az eltérés, akkor **impulzuskorrekciót** kell alkalmazni *(K_{imp})*:

$$K_{imp} = \frac{2}{3}(\overline{L_{Almax}} - \overline{L_{ASmax}}) \leq 6\ dB$$

, ahol

$\overline{L_{Almax}}$ annak a 10 legnagyobb A-hangnyomásszintnek az átlaga, amelyet a mérőműszer impulzus időállandójával határoztunk meg [dB]

$\overline{L_{ASmax}}$ annak a 10 legnagyobb A-hangnyomásszintnek az átlaga, amelyet a mérőműszer lassú időállandójával határoztunk meg [dB]

Amennyiben az átlaghoz 10-nél kevesebb mérést használunk fel, azt a jegyzőkönyvben jelezni kell. A véletlenszerűen előforduló zajimpulzusokat nem vesszük számításba.

Amennyiben a zaj észlelhető tisztahangú összetevőket tartalmaz, illetve valamely tercsávban mért szint a szomszédos mindkét tercsávban mért terc-hangnyomássszintek közül legalább 5 dB értékkel kiemelkedik, **keskenysávú korrekciót** (K_{ton}) alkalmazunk:

$$K_{ton} = (\Delta L_{terc} - 4) \leq 6\ dB$$

, ahol

ΔL_{terc} a középső, kiemelkedő és a szomszédos két tercsávban meghatározott terc-hangnyomásszintek közötti különbségek kisebbik értéke.

Az impulzu-s és keskenysávú korrekció használatának szükségessége a mérést végző személy szubjektív megítélésén alapul.

A mért hangnyomásszintekből az úgynevezett megítélési szintet a következő összefüggéssel kell meghatározni:

$$L_{AM} = L_{Aeq} + K_{imp} + K_{ton}, \text{ ahol}$$

L_{Aeq} – az alapzajkorrekció után kapott, a vizsgált zajra jellemző egyenértékű A-hangnyomásszint,
K_{imp} – a vizsgált zaj impulzusos jellegét kifejező korrekciós tag,
K_{ton} – a vizsgált zaj tonális jellegét kifejező korrekciós tag.

A megítélési szintekből a megítélési időt figyelembe véve, a megítélési időre vonatkozóan kell meghatározni a mértékadó A-hangnyomásszintet. Ezt a mértékadó A-hangnyomásszintet kell összevetni a jogszabályokban előírt határértékekkel, amelyeket az adott területek területi besorolása, illetve a zajforrások típusa határozza meg.

A zajmérésről mérési jegyzőkönyvet kell vezetni, ahol a teljes mérési folyamatot dokumentálni kell. A legfontosabb, rögzítendő adatok a zajméréssel kapcsolatban a következők:

- a mérési pontok, a mérési idő és időtartam/időtartamok, mintavételezés esetén annak részletei
- az alkalmazott mérési módszer, a használt műszerek típusa, gyártmánya
- a mérés tervezésekor, a mérés során és az eredmények megadásához használt számítások
- a forrás és a mérési pont között a talaj állapota
- a zajforrás kibocsátásának változásai, amennyiben vannak
- időjárási viszonyok részletezése
- amennyiben lehetséges, érdemes feljegyezni továbbá a zajforrás azonosításának lehetőségeit, természetét, a zaj feltételezett eredetét, jellemzését és esetleges mellékjelenségeit.

A környezeti zajok közül talán a leggyakrabban a közlekedési zajok mérésére kerül sor: közúti, vasúti és repülési zajok. A közúti közlekedési zajforrások a magán és tömegközlekedésben, szállítmányozásban, mezőgazdasági munkákban használt, közúti forgalomban részt vevő járművek által kibocsátott zajok. Adott forgalmi helyzetben az úttengelytől számított 7,5 m távolságban lévő vizsgálati ponton a forgalmi zaj mértéke jól jellemezhető helyszíni mérésekkel, amely során meghatározzuk a mérési ponton a közúttól származó alapzaj szerint korrigált egyenértékű A-hangnyomásszintet. A mérési szakaszok együttes időtartama nem lehet kevesebb, a szakaszok kezdetének követési ideje pedig nem lehet nagyobb nappal 4, éjjel 2 óránál. A meghatározást mintavételezés vagy szakaszos mérés módszerével végezve az alábbiak szerint kapjuk meg az eredményt:

$$L'_{Aeq} = 10\lg\left[\frac{1}{\sum t_i}\sum_i (t_i 10^{0,1L'_{LAeqi}})\right] + K$$

, ahol

L_{Aeqi} az i-edik mérési szakaszban mért és alapzaj szerint korrigált egyenértékű A-hangnyomásszint [dB]

t_i az i-edik mérési szakasz időtartama [s]

K értéke 0, mivel a meghatározás a mintavételezéses módszerrel történt

A mérési időben a forgalmi helyzet eltérhet az adott útszakaszra jellemző átlagtól. Annak érdekében, hogy ezt az eltérést figyelembe tudjuk venni, meg kell állapítani a mértékadó forgalmi helyzethez tartozó A-hangnyomásszintet (amennyiben ilyen adatokkal nem rendelkezünk).

A vasúti forgalom okozta zajterhelés sokszor együtt jár a közúti forgalomból származó zajjal. Jellemző rá, hogy míg egyes szakaszokon elviselhetőbb, addig más szakaszokon intenzívebb a vonalas létesítmény és a környezet jellemzőinek eltérései miatt. A jellemzésre általában a vágánytengelytől számított 25 méterre helyezzük a vizsgálati pontot. A repülési zaj a légiforgalmi közlekedésből származik és a jogszabályok értelmében azonos megítélés alá esik a többi, közlekedési eredetű zajjal. A légi utak által okozott zajterhelést helyszíni mérésekkel vagy számításokkal határozzuk meg. Közlekedési eredetű zaj esetén a megítélési idő, míg nappal 57600 sec, éjjel 28800 sec időtartam.

A közlekedési zajokra vonatkozó szabványok részletezik a meghatározás menetét:

- MSZ-13-183-1: A közlekedési zaj mérése. Közúti zaj
- MSZ-13-183-2: A közlekedési zaj mérése. Vasúti zaj
- MSZ-13-183-3: A közlekedési zaj mérése. Repülési zaj
- MSZ-13-183-4: A közlekedési zaj mérése. Repülési zaj helikopterek és kisrepülőterek környezetében

A közlekedési zajvizsgálatra vonatkozó jogszabályok a fejezet megírásakor:

- 1995. évi LIII. törvény
- 284/2007 (X. 29.) Korm. rendelet
- 27/2008. (XII. 3.) KvVM-EüM együttes rendelet
- 25/2004 (XI. 20.) KvVM rendelet

A **sugárzásmérés** szintén a környezetvédelmi méréstechnika tárgykörébe tartozó analitikai terület. A sugárzásnak számtalan formáját megkülönböztetjük, melyek közül jelentős környezetterhelést és egészségügyi problémát elsősorban a radioaktív sugárterhelés okoz. A radioaktív sugárzás származhat természetes és antropogén forrásból és megtalálhatóak az összes környezeti szférában (geoszféra, pedoszféra, atmoszféra, hidroszféra), a növényi, az állati és az emberi szövetekben, sejtekben, valamint az épített környezetben.

A radioaktív anyagok közül éppolyan fontos a természetesen képződő elemek koncentrációjának ismerete, mint a mesterségeseké. A természetes sugárzás érkezhet a világűrből, amit kozmikus sugárzásnak nevezünk. Nagy energia jellemzi és az atmoszférában kémiai reakcióba léphet az ott tartózkodó atomokkal radioaktív izotópokat létrehozva. A földfelszínen és a hidroszférában pedig rádiumizotópok bomlanak folyamatosan, radon izotópokat eredményezve. A természetes forrásból származó sugárzás légkörben mérhető mértéke alapján számtalan következtetés vonható le a környezet állapotával kapcsolatban: megállapítható a háttérkoncentráció, amelyhez a mesterséges forrásból származó sugárterhelés viszonyítható, tovább fejleszthetők a méréstani és sugárvédelmi technológiák, információ gyűjthető a talajtani adottságokkal kapcsolatban stb. A természetes forrásból származó radioaktív anyagok alapvetően atomos állapotban vannak jelen. Megkülönböztetünk a Föld koránál lényegesen hosszabb és lényegesen rövidebb felezési idejű radionuklidokat, amely utóbbiak a primer radioaktív nuklidok kémiai átalakulása révén jönnek létre.

Az antropogén eredetű radioaktív izotópok emberi tevékenység révén kerülnek a környezetbe. Ilyen a gyógyászati és kutatási tevékenység, ahol radioaktív izotópokat alkalmaznak, az energiatermelésre használt atomerőművek normál üzemű működés melletti kibocsátása, valamint a balesetek során kikerülő radioaktív szennyezők és a valós, illetve kísérleti atomrobbantások (utóbbit több ország által is aláírt egyezmény korlátoz).

Az alábbi táblázat a természetben előforduló radioaktív izotópokat foglalja össze:

Eredet	Radioaktív izotópok
Természetes bomlási sorok	Anyaelemek: ^{235}U, ^{238}U és ^{232}Th Hosszabb életű leányelemek és azok leányelemei: ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{210}Bi, ^{210}Po, ^{222}Rn, ^{220}Rn
Természetes primordiális izotópok	^{40}K, ^{50}V, ^{87}Rb
A kozmikus sugárzás hatására folyamatosan keletkező izotópok	^{3}H,^{10}Be, ^{14}C
Mesterséges: atomerőművek üzemszerű kibocsátásai	T, ^{14}C, ^{85}Kr, ^{133}Xe, ^{135}Xe, I -izotópok
Mesterséges: nukleáris robbantások és balesetek	^{14}C, ^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{95}Nb, ^{106}Ru, ^{106}Rh, ^{140}Ba, ^{140}La, ^{144}Ce, ^{144}Pr és Pu-izotópok

A radioaktív sugárzás meghatározására metrológiai szempontból több lehetőség kínálkozik. A minőségi analízis során a sugárzás fajtáját, energiáját és energia-eloszlását tudjuk megállapítani, míg a mennyiségi elemzés a sugárzás aktivitásának és intenzitásának a megállapítására szolgál. A sugárzásmérő eszközök általános felépítése szerint detektort és jelfeldolgozó egységet tartalmaznak, működési elvük pedig alapulhat olyan alapvető kölcsönhatásokra, mint a gerjesztés és fénykibocsátás, az ionizáció vagy elektromos tulajdonságok megváltozása, magreakció, hőhatás, különböző kémiai átalakulások. A detektorok jellemezhetők a mérési hatásfokkal, felbontóképességgel, félérték-szélességgel, holtidővel és jel/zaj viszonnyal. Ezen tulajdonságok, valamint a mérendő részecske típusa, illetve energiája alapján kell kiválasztani az adott feladatra megfelelőnek bizonyuló mérőeszközt.

Leggyakrabban a **Geiger-Müller számlálót** alkalmazzák az ionizáló sugárzás mértékének számszerűsítésére. Könnyen kezelhető, kisméretű eszköz, ami terepen is jól alkalmazható a radioaktív sugárzás megállapítására. Gyakorlatilag egy hengeres cső, amely közepén vékony drótszál fut. Ez a drót szolgál anódként, a cső fala pedig a katód. A cső kis nyomású gázzal, általában nemesgázzal (például argon) van megtöltve, de használnak oxigént, nitrogént, levegőt

is töltőgázként. A cső fala és a benne futó szál közé egyenfeszültséget kapcsolunk. A gáz szigetelő hatása miatt nem folyik áram a cső belsejében. A nagy energiájú részecskék azonban a csőbe lépve ionizálják a nemesgázt, ami pozitív töltésű ionokat eredményez. Az ionok és elektronok áramimpluzusokat keltve az elektródák felé áramlanak, kisülés jön létre. Az elektronikus számláló érzékeli az impulzusokat, az adott idő alatti becsapódások számát pedig a szintmérő számlálja. Amíg a henger belsejében tart a kisülés, addig nem képes az ionizáló sugárzás érzékelésére a készülék: ezt a jelenséget a műszer holtidejének nevezzük, ami hozzávetőleg 10^{-5} másodperc. Megkülönböztetünk önkioltó és nem önkioltó számlálókat. A nem önkioltó számlálók holtideje nagyobb, a kisülést a csőhöz csatlakoztatott feszültséget csökkentve állítják meg. Az önkioltó készülékek esetében a hengertestbe töltött nemesgáz mellé többatomos gázokat kevernek, melyek elnyelő hatással bírva segítenek a kisülés megállításában.

A **szcintillációs detektor** az egyik legrégibb nukleáris mérésekben alkalmazott detektor. A szcintillációs anyagok fényvillanásokat hoznak létre a töltött részecskék mozgási energiájából és mennyiségi mérést tesznek lehetővé azáltal, hogy a villanások intenzitása arányos az ionizáló sugárzás energiájával. A detektor szcintillátor része egyaránt lehet folyadék, szilárd vagy gáz halmazállapotú anyag. Általában talliummal aktivált nátrium-jodidból vagy foszforból készítik, a kristályban keltett fényvillanásokat pedig fényvezetőn keresztül a fotoelektronsokszorozóba juttatjuk. A kialakult elektromos feszültséget erősítőkön áthaladva amplitúdóanalizátorba kerül, onnan pedig a szintmérőbe vagy az impulzusszámlálóba. Az amplitúdóanalizátor segítségével a háttérsugárzás zavaróhatása csökkenthető a sugárzás szelektív detektálásának köszönhetően.

A környezeti sugárterhelés mérése mellett a radioaktív anyagokkal, izotópokkal dolgozó személyek kitettségét is meg kell állapítani, amely szigorú munkavédelmi előírás. A ruházatra felhelyezhető **doziméter** egy olyan fényérzékeny filmet tartalmaz, amely a sugárzás hatására elszíneződik. A filmet rendszeres időközönként előhívva az elszíneződés mértékéből meghatározható a sugárdózis nagysága.

Gyakran alkalmazzák a **Wilson-féle** és a **diffúziós ködkamrát** annak érdekében, hogy az alfa és béta részecskék nyomvonalát láthatóvá tegyék. A kamrában túltelített gőz van, ami az ionizációs sugárzás hatására kialakuló ionokon kicsapódik.

A Geiger-Müller számlálóhoz hasonló elven működik a **Wulf-féle impulzusméter**, ami egy aranyfóliával ellátott elektroszkóp. Levegővel töltött kamrájában anód található, amely közelébe egy fóliát helyeznek. A belépő sugárzás ionizálja a levegőt, a fólia pedig ennek hatására kilendül, hiszen az anód rajta keresztül gyakorol vonzó hatást az elektronokra. A kilendülésből visszatérve a fólia hozzáér az anódhoz, aminek hatására mérhető áramimpulzus jön létre az ionizációval arányos mértékben. A henger belsejébe épített rugó minden ionizációt követően segít eredeti állapotába visszahúzni a fóliát, ezáltal semlegessé tenni az újabb sugárzás érkezése előtt.

A gázionizációs detektorok tehát energiamérésre nem alkalmasak, az ionizációs kamrák és proporcionális számlálók viszont igen. A szcintillációs detektorok kialakításuktól függően alkalmasak az alfa-, béta- és gamma sugárzás mérésére.

Felhasznált irodalom

- Dr. Posta József: Mintavétel és minta-előkészítés. Egyetemi jegyzet, Debreceni Egyetem, 2010
- Dr. Posta József: Atomabszorpciós spektrometria. Digitális Tankönyvtár, Hallgatói Információs Központ, 2006
- Dr. Óvári Mihály és Dr. Tatár Enikő: Környezeti Mintavételezés. Typotex Kiadó, 2012
- Javaslat az analaitikai kémiában használatos minőségbiztosítási fogalmak nevezéktanához, Magyar Kémiai Folyóirat (1995) 213-215.
- Dr. Galbács Gábor, Dr. Galbács Zoltán, Dr. Sipos Pál: Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok, JATEPress, Szeged, 2003
- Analitikai kémiai nevezéktannal kapcsolatos észrevételek, Magyar Kémiai Folyóirat (1996) 420-422.
- Dr. Domokos Endre, Kovács József, Tóthné File Edina: Környezetvédelmi monitoring. Pannon Egyetem - Környezetmérnöki Intézet, 2014
- Dr. Szabó Mária és Dr. Antal Zsuzsa: A környezetvédelem alapjai. Typotex Kiadó, 2012
- Dr. Barótfi István: Környezettechnika. Mezőgazda Kiadó, 2003
- Dr. Gáspár Attila: Lángspektrometria. Oktatási segédanyag, Debreceni Egyetem, 2000
- Dr. Galbács Gábor: Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához. Szegedi Tudományegyetem; Pécsi Tudományegyetem, 2013

- Dr. Baranyai Edina, Dr. Braun Mihály, Hubay Katalin, Harangi Sándor, Tóth Csilla Noémi: A környezetanalitika szervetlen kémiai módszerei. Egyetemi jegyzet, Debreceni Egyetem, 2017
- Dr. Rácz Istvánné: Vízkémia II. Szent István Egyetem, 2011
- Dr. Anda Angéla Dr. Burucs Zoltán Dr. Kocsis Tímea: Globális környezeti problémák és néhány társadalmi hatásuk. Kempelen Farkas Hallgatói Információs Központ, 2011
- Csernyák Izabella: Vízből extrahálható ásványolaj-eredetű szénhidrogének meghatározása membrán segített oldószeres extrakcióval. Tudományos Diákköri Dolgozat, Eötvös Lóránd Tudomány Egyetem, 2005
- Janusz Pawliszyn: Solid Phase Microextraction. Theory and Practice. Wiley-VCH Inc. 1997
- 201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről
- Dr. Domokos Endre, Dr. Somogyi Viola, Dr. Tatiana Yuzhakova, Lakó János: Levegőtisztaság-védelem és klímakutatás. Pannon Egyetem - Környezetmérnöki Intézet, 2014
- Levegőtisztaságvédelmi mérések https://www.muszeroldal.hu/measurenotes/levego.pdf legutolsó hozzáférés: 2018. 10. 1.
- Németh Veronika: Zajvédelem. Távképzési tananyag, 2009
- Nagy László: Akusztika, zaj- és rezgésvédelem. Budapesti Műszaki Egyetem, 2010 http://www.ara.bme.hu/neptun/BMEVINF0158/2010-2011-I/ea/NagyLaszlo Akusztika.zaj-rezgesvedelem-ea1_2011.pdf legutolsó hozzáférés: 2018. 09. 16.
- Dr. Csegzi Sándor, Dr. Ana Danis: A beltéri radon-koncentráció mérése – A maratott nyomdetektoros módszer két változata. Műszaki Szemle, 2008

3. Adatfeldolgozási ismeretek

3.1. Mérési adatok dokumentálásának és számítógépes feldolgozásának módszerei

A kísérletes munka végén sokszor kifejezetten nagy mennyiségű adatot kapunk, amely megfelelő kezelése a helyes eredmények megadásának alapja. Ha a számolás, kiértékelés vagy az adatok interpretálása során hibát vétünk, az a teljes munkafolyamatot értéktelenné teszi. Ezért fontos, hogy elsajátítsuk, és nagy biztonsággal használjuk az adatkezelésre és az adatok kiértékelésére, szemléltetésére szolgáló szoftveres lehetőségeket és rendelkezzünk a megfelelő matematikai, statisztikai háttértudással.

3.1.1. Számítógépes feldolgozás: szövegszerkesztő, táblázatkezelő szoftverek; jegyzőkönyv készítés, táblázat, diagram készítése, statisztikai függvények

A környezetvédelmi analitikai tanulmányok általában nagyobb mintamennyiséggel dolgoznak annak érdekében, hogy a felmért környezeti elemet megfelelően reprodukáló eredményhez jussanak.

Vannak olyan munkafázisok, amikor egyszerűbb számításokat kell végezni akár a helyszínen, akár a laboratóriumi munka során: például a minta-előkészítés vagy a kalibráció lépéseiben bemérési tömegek, hígítandó oldatok koncentrációjának kiszámítása. Ilyenkor még elegendő lehet egy tudományos számológép használata és az adatok manuális rögzítése. Figyelni kell azonban az értékek és tizedesek pontos bevitelére, a nagyságrendek helyes megadására és az elírások elkerülésére.

Az adatok gyors és hatékony kezelésére, a szükséges számítások elvégzésére és az eredmények átlátható közlésére a számítógépes feldolgozás és kiértékelés használatos. Korszerű laboratóriumokban a mérőeszközök számítógépes jelfeldolgozó szoftveréből könnyen átültethetőek a mért mennyiségek azokba a célprogramokba, amelyek segítségével a primer értékekből valódi eredményeket állítunk elő. Ez nagymértékben csökkenti az adatátvitelből, azok begépeléséből eredő, igen gyakori személyi hibát.

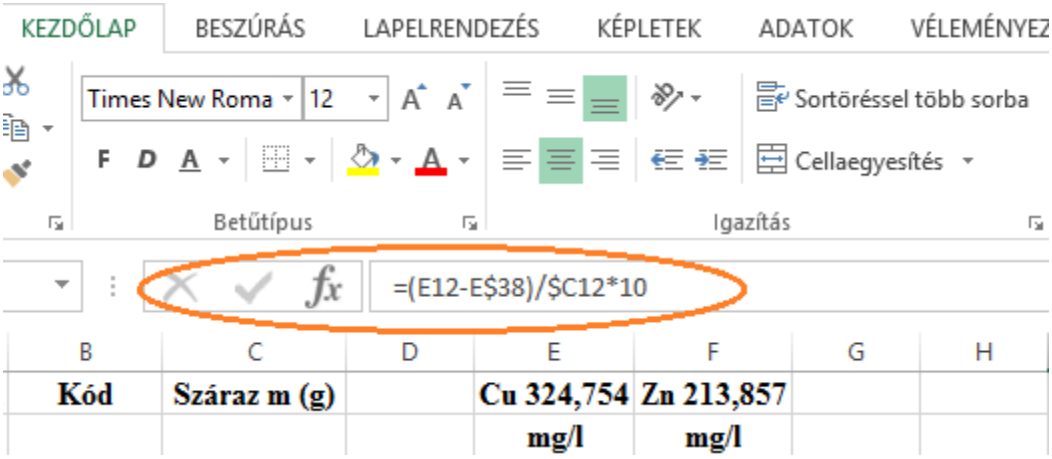
A számítógépes adatfeldolgozás és a jegyzőkönyvírás két legfontosabb eszköze a táblázatkezelő és a szövegszerkesztő, dokumentumszerkesztő program. A **táblázatkezelő** szoftverek adatkezelő felülete betűkkel jelölt oszlopokat és számokkal jelölt sorokat tartalmaz, amelyek metszete adja az úgynevezett cellát. Ezekbe bármilyen szám, érték vagy kifejezés bevihető és megjeleníthető, a felhasználás céljától függően. A leggyakrabban használt ilyen

program a Microsoft Office programcsomagban elérhető Microsoft Excel, amely Windows operációs rendszer alatt telepíthető és futtatható. A programba épített számtalan applikáció lehetővé teszi bonyolultabb számtani, logikai, statisztikai és akár szöveges műveletek elvégzését, amelyet felhasználóbarát felületen, könnyen kezelhető menüpontokban tesz elérhetővé. A programban a számítások mellett az adatok grafikus értékelésére is számos opció kínálkozik.

A környezetvédelmi mérések során kapott értékeket:

- rögzíthetjük egyből táblázatkezelő programban, manuálisan, kézi bevitellel,
- feljegyezhetjük jegyzőkönyvben, papír alapon, amit később begépelünk,
- dolgozhatunk olyan mérőrendszerekkel, amelyek közvetlenül, portokon keresztül számítógéphez csatlakoznak és saját szoftverükből lehetőség nyílik a táblázatkezelőbe exportálni az adatokat.

Fontos, hogy megfelelően jelöljük a táblázatok oszlopainak és sorainak tartalmát, hogy azt később is, nagy biztonsággal be tudjuk azonosítani: a mért mennyiség és a hozzá tartozó mértékegység minden esetben kerüljön kiírásra. Az alkalmazott függvények a számolt értékeket tartalmazó cellára kattintva a képernyő felső részén, a menüpontok alatti párbeszédablakban megjelenik, ami lehetővé teszi, hogy az elmentett táblázatot behívva, bármikor ellenőrizni tudjuk azt. Az alábbi ábrán egy táblázatrészlet látható, pirossal kiemelve pedig a kijelölt cellára vonatkozó függvény:



3.1.1 ábra Példa egy Excel programban végzett számítás függvényének bevitelére és megjelenítésére (saját)

A mérési adatokat tehát áttekinthető táblázatokban gyűjtjük, külön munkalapra rendezve a primer és a számolt értékeket, amit képletek és számítási összefüggések alkalmazásával

tehetünk meg. A képletek egyszeri begépelést vagy menüből történő kiválasztást követően nagy mennyiségű adatra néhány kattintással alkalmazhatóak, ami könnyíti és gyorsítja a munkát.

Az alábbi képernyőfotó egy induktív csatolású plazma optikai emissziós technikával végzett elemanalízis primer adatait mutatja, amit a készülék vezérlőprogramja az Excel táblázatkezelőbe küld át. Alatta pedig a rendezett, formázott változatot, ahol a mérési eredmények mintához vannak rendelve és jelölve, a megfelelő mértékegységekkel megadva és a bemért tömegekre visszaszámolva:

	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
4	Element	Element Label	Unit	Intensity	Intensity SD	Intensity %RSD	Replicates	Intensity Replicate 1	Intensity Replicate 2	Intensity Replicate 3
5	Ag 328,068	Ag	ppm	41,264	12,315	29,84	3	43,278	28,067	52,448
6	Al 396,152	Al	ppm	195,174	10,153	5,2	3	191,804	187,135	206,584
7	B 249,772	B	ppm	91,745	6,626	7,22	3	98,598	91,265	85,373
8	Ba 455,403	Ba	ppm	436,565	31,098	7,12	3	457,019	400,778	451,897
9	Bi 223,061	Bi	ppm	19,615	3,925	20,01	3	16,327	18,558	23,961
10	Ca 393,366	Ca	ppm	163674,724	593,196	0,36	3	163342,904	163321,689	164359,577
11	Ca 396,847	Ca	ppm	183650,959	614,647	0,33	3	183185,144	183420,129	184347,605
12	Ca 422,673	Ca	ppm	7333,628	33,169	0,45	3	7295,637	7348,411	7356,836
13	Ca 445,478	Ca	ppm	446,451	26,89	6,02	3	436,216	476,956	426,182
14	Cd 214,439	Cd	ppm	6,29	2,723	43,29	3	8,507	7,114	3,25
15	Co 238,892	Co	ppm	6,326	2,114	33,41	3	7,695	7,392	3,892
16	Cr 267,716	Cr	ppm	60,861	7,313	12,02	3	52,645	66,661	63,277
17	Cu 327,395	Cu	ppm	43,073	9,351	21,71	3	43,23	52,345	33,645
18	Fe 238,204	Fe	ppm	241,11	28,48	11,81	3	224,5	224,834	273,995
19	Ga 294,363	Ga	ppm	5,528	1,522	27,53	3	5,089	7,221	4,274
20	In 230,606	In	ppm	13,075	1,126	8,61	3	12,036	14,271	12,92
21	K 766,491	K	ppm	396,432	24,75	6,24	3	390,27	375,346	423,681
22	Li 670,783	Li	ppm	2595,241	4,946	0,19	3	2600,666	2590,984	2594,073
23	Mg 279,553	Mg	ppm	1156,81	31,471	2,72	3	1148,908	1130,042	1191,479
24	Mn 257,610	Mn	ppm	89,366	7,288	8,16	3	89,797	96,43	81,872
25	Na 589,592	Na	ppm	413,107	32,625	7,9	3	412,438	380,822	446,061
26	Ni 231,604	Ni	ppm	20,866	0,669	3,21	3	20,365	21,625	20,607
27	Pb 220,353	Pb	ppm	11,903	1,469	12,34	3	11,235	13,587	10,885
28	Se 196,026	Se	ppm	5,2197	1,8537	35,51	3	3,1041	5,9956	6,5594

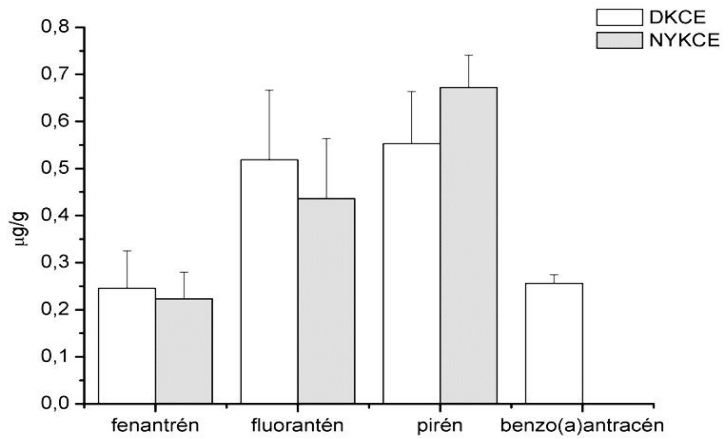
3.1.2 ábra Egy ICP-OES meghatározás Excel programba exportált primer adattáblázata (saját)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	**kód**		**Al**	**B**	**Ba**	**Ca**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Li**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**Sr**	**Zn**	**m**
2			**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**g**
3	**68/1**	**minta 1**	0,007	0,097	0,014	4,094	0,092	0,173	247,968	0,026	6,407	0,057	0,421	0,012	0,021	0,169	0,0914
4	**68/2**	**minta 2**	0,484	0,172	0,036	39,857	0,292	0,917	545,459	0,015	22,029	0,150	7,664	0,015	0,197	0,164	0,1621
5	**68/3**	**minta 3**	0,075	0,137	0,013	17,496	0,083	0,476	474,537	0,002	25,239	0,268	2,800	<LOD	0,050	0,233	0,2551
6	**68/4**	**minta 4**	0,087	0,237	0,047	13,007	0,241	0,626	463,840	0,062	27,864	0,267	0,980	0,015	0,093	0,525	0,2430
7	**68/5**	**minta 5**	0,152	0,097	0,014	4,466	0,105	1,235	210,085	0,000	49,696	0,260	4,191	0,039	0,023	0,763	0,3612
8	**68/6**	**minta 6**	0,166	0,216	0,290	28,169	0,045	0,244	77,398	0,001	11,189	0,112	2,067	0,009	0,249	0,131	0,1218
9	**68/7**	**minta 7**	0,088	0,357	0,033	26,703	0,085	0,263	215,688	0,000	17,819	0,104	0,810	0,000	0,111	0,062	0,2179
10	**vak1**		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,524	0,000	0,004	0,000	0,064	0,000	0,000	0,000	
11	**vak2**		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,250	0,000	0,003	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	
12																	
13																	
14	**kód**		**Al**	**B**	**Ba**	**Ca**	**Cu**	**Fe**	**K**	**Li**	**Mg**	**Mn**	**Na**	**Ni**	**Sr**	**Zn**	
15			**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	**mg/kg**	
16	**68/1**	**minta 1**	0,766	10,613	1,532	447,867	10,066	18,928	27102,626	2,845	700,656	6,236	44,201	1,313	2,298	18,490	
17	**68/2**	**minta 2**	29,858	10,611	2,221	2458,760	18,014	56,570	33634,115	0,925	1358,791	9,254	471,746	0,925	12,153	10,117	
18	**68/3**	**minta 3**	2,940	5,370	0,510	685,829	3,254	18,659	18592,199	0,078	989,259	10,506	109,094	<LOD	1,960	9,134	
19	**68/4**	**minta 4**	3,580	9,753	1,934	535,247	9,918	25,761	19077,778	2,551	1146,543	10,988	39,630	0,617	3,827	21,605	
20	**68/5**	**minta 5**	4,208	2,685	0,388	123,630	2,907	34,192	5809,385	0,000	1375,775	7,198	115,559	1,080	0,637	21,124	
21	**68/6**	**minta 6**	13,629	17,734	23,810	2312,685	3,695	20,033	6333,990	0,082	918,391	9,195	168,309	0,739	20,443	10,755	
22	**68/7**	**minta 7**	4,039	16,384	1,514	1225,447	3,901	12,070	9887,012	0,000	817,623	4,773	36,393	0,000	5,094	2,845	

3.1.3 ábra Ugyanazon ICP-OES mérés Excel programban rendezett, számolt eredményeket tartalmazó adattáblázata (saját)

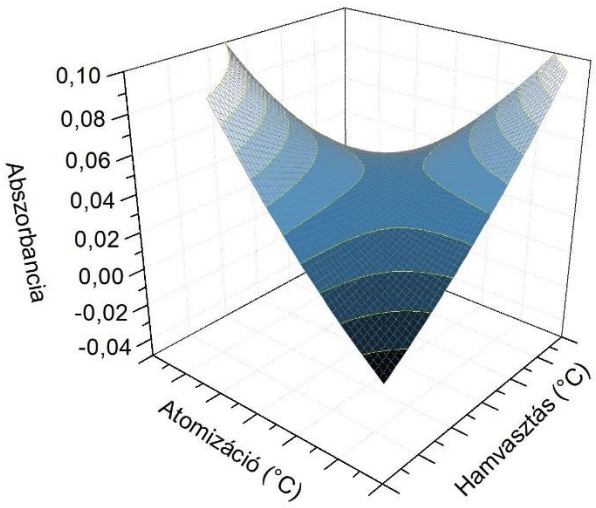
A mérések végeredményeinek szemléltetésére a **táblázatok** mellett a jól megválasztott és szerkesztett **diagramok** is alkalmazhatóak, amelyek kiválóan összegzik azokat és akár egyetlen pillantással megérthetővé teszik a mért mennyiségekben mutatkozó változásokat, tendenciákat. A környezetvédelmi mérések során kapott értékekhez tartozó ábrákat legtöbbször derékszögű koordinátarendszerben készítjük, ahol a vízszintes tengelyen általában a független változó, míg a függőlegesen a függvényadatok vannak feltüntetve. A tengelyen a beosztásokat úgy válasszuk meg, hogy jól látható legyen, amit szemléltetni szeretnénk, és egyértelműen le lehessen olvasni a hozzá tartozó értékeket. Egyes méréseknél hasznos, ha a legkisebb osztásközt az eredmény megbízhatóságával egyenlően választjuk meg. A táblázatkezelő programok számos diagramtípust tartalmaznak, amelyből ki tudjuk választani az adott vizsgálati területnek és mérési módszernek legmegfelelőbbet. Érdemes minél egyszerűbb ábrákat használni, amelyen a címet, tengelyfeliratokat és a hozzájuk tartozó mértékegységeket is jelölni kell. Amennyiben több, párhuzamos mérési eredmény átlagát tüntetjük fel, úgy a szórást vagy a konfidencia intervallumot is tüntessük fel.

Az Excel programon kívül egyéb, tudományos szoftverek is hatékonyan alkalmazhatóak a mérési adatok szemléltetésére, mint például az Origin Lab. Ezzel a programmal készült az alábbi ábra egy környezetvédelmi felmérés eredményeképpen, amikor két nagyváros pormintáiban határoztuk meg a policiklusos aromás szénhidrogének koncentrációját. Oszlopdiagramon szemlélteti az eredményeket az azonosított vegyületekre nézve, a két mintavételi területen (Debrecen – DKCE; Nyíregyháza – NYKCE), a mintavételi pontok átlagában, azok szórását (SD – standard deviáció) is feltüntetve.



3.1.4 ábra Debrecen (DKCE) és Nyíregyháza (NYKCE) pormintáiban azonosított policiklusos aromás szénhidrogén vegyületek (PAH) koncentrációja, átlag ± SD (saját)

Akárcsak az Excel, ez a szoftver is felhasználóbarát módon ad lehetőséget számos függvény és statisztikai kiértékelés alkalmazására, valamint összetettebb diagramok ábrázolására. Az alábbi, egy grafitkemencés atomabszorpciós készülék felfűtési programjának optimalizálása során kapott primer adatok válaszfüggvényét jeleníti meg: a kapott abszorbancia értékeket a hamvasztás és atomizációs hőmérsékletek függvényében.



3.1.5 ábra Egy grafitkemencés atomabszorpciós program primer adatainak ábrázolása a felfűtési lépések (hamvasztás és atomizáció) optimalizálása során

A táblázatkezelőbe bevitt és kiértékelt, esetleg diagramok segítségével ábrázolt eredményeket elektronikus jegyzőkönyvek és mérési jelentések formájában kell dokumentálni. A szöveges dokumentációra **szöveg- és dokumentumszerkesztő programokat** használhatunk. A szövegszerkesztők kimondottan és kizárólag szöveges fájlok szerkesztésére szolgálnak, és gyakorlatilag minden verziójú operációs rendszer alapcsomagjában kapnak helyet. Ezzel szemben a dokumentumszerkesztők, melyek közül a Windows operációs rendszer alatt futtatható, Microsoft Office programcsomag részét képező Word a leghíresebb, általában külön megvásárolandó termékek. Léteznek ingyenesen letölthető változatok is. Közös ismérvük, hogy a szövegen kívül képet, ábrát is képesek szerkeszteni, a létrehozáson és formázáson túl pedig nyomtatni is lehet a segítségükkel. A jegyzőkönyvek és egyéb, a méréssel kapcsolatos feladatok szöveges dokumentálása során igényesen szerkesztett, átlátható, nyelvileg helyes anyagokat állítsunk össze, ahol nyugodtan használhatjuk a szerkesztőprogram adta lehetőségeket: kiemeléseket, címsorozást és oldalszámozást, élőfejet és élőlábat, felsorolást és számozást, tartalom- és hivatkozásjegyzéket stb. A számolások egyenleteit képletszerkesztővel tudjuk

megadni. Beilleszthetjük a táblázatkezelőben elkészített táblázatokat, diagramokat, de a mérés során készített fényképeket is. Folyamatábrát készíthetünk a minta-előkészítés menetéről.

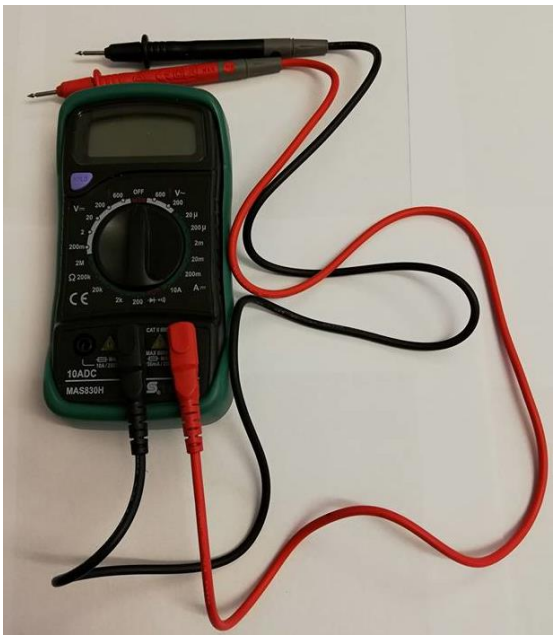
Általában azt szoktuk mondani, hogy a szöveget folytonosan írjuk, és amikor készen vagyunk, akkor kezdjük meg szerkeszteni. A legkönnyebben olvasható, így leggyakrabban alkalmazott betűtípus a Times New Roman, a folytonos szöveg betűméretének pedig a 12 pontos javasolt. A szöveg sorköztávolságát érdemes legalább 1,15-es értékre venni a könnyebb áttekinthetőség érdekében. A szöveget bekezdések behúzásával, valamint bekezdéseket követően térköz hagyásával tudjuk tördelni, ezáltal gördülékenyebben olvashatóvá tenni. Nyomtatás előtt érdemes megnézni a nyomtatási képet, és amennyiben szükséges, a kívánt papírméretnek megfelelően állítani a vonalzó segítségével a margókat.

3.1.2. Mérési adatgyűjtők kezelése

A mérési adatgyűjtők (Data AcQuisition, DAQ) olyan eszközök, amelyek valamilyen mennyiség mérésére lettek kialakítva: például hőmérséklet, elektromos feszültség, pH, nyomás. Attól lesznek adatgyűjtők, hogy olyan szoftver tartozik hozzájuk, amely képes a mért adatok folyamatos regisztrálására és tárolására. A legegyszerűbbek az úgynevezett analóg, valamint digitális multiméterek.

Az **analóg** elven működő **multiméter** nyomaték összehasonlítást alkalmaz, amelyhez µA mérőt használ. Az ellenállásmérést kivéve feszültségforrás nem szükséges a működtetéséhez, és meglehetősen költséghatékony megoldás a komolyabb eszközökkel összehasonlítva. Hátránya a pontosság és a méréshatár váltás, melyek a működési elvére vezethetőek vissza: a mérni kívánt mennyiség a készüléken lévő lengőrészt elmozdítva mutatja a skálán a hozzá tartozó értéket. Ezek a műszerek általában önmagukban nem alkalmasak a mérési adatok gyűjtésére, csupán a kijelzésre.

A **digitális** elven működő **multiméterekben**, ezzel szemben, már integrált áramkör található, és a hozzájuk tartozó szoftverrel a mérési adatok regisztrálására és tárolására is alkalmassá tehetőek. A beépített analóg-digitális jelátalakító (AD konverter) a nagyságában folytonos, vagyis analóg elektromos mennyiség nagyságát egy digitalizált számmal fejezi ki. Az átalakítók közül az integráló típusúak a legkevésbé érzékenyek a zajra, míg a kondenzáló típusúak a mérőműszert gyors és nagy felbontású feladatok ellátására teszik alkalmassá. A kialakított, digitális jelre jellemző, hogy értékében és időben is diszkrét.

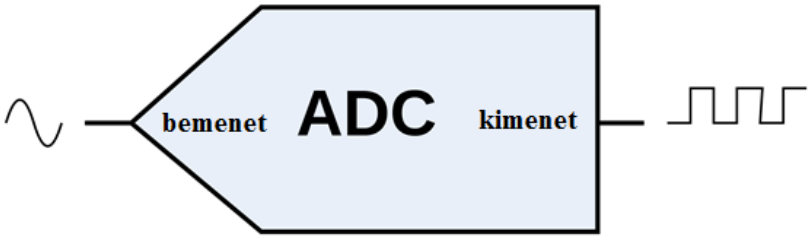


3.1.6 ábra Multiméter (saját)

A jelátalakítás az alábbi, főbb lépésekkel jellemezhető:

- egyéb fizikai jelek átalakítása elektromos jellé
- analóg jel kondicionálása
- analóg jel mintavételezése
- minták kvantálása
- kódolás

Az alábbi ábra sematikusan szemlélteti a jelátalakítást:[54]



3.1.7 ábra Analóg-digitális jelátalakítás

A multiméterek alapvetően lassan változó mennyiségek mérésére alkalmasak. Felépítésüket tekintve az alábbi főbb egységekből állnak:

- a mért érték megjelenítésére szolgáló **kijelző**

[54] https://hu.wikipedia.org/wiki/Anal%C3%B3gdigit%C3%A1lis_%C3%A1talak%C3%ADt%C3%B3#/media/File:ADC_Symbol.svg alapján

- a kívánt mérési üzemmódot az **üzemmódválasztó tárcsa** segítségével állítjuk be, egyes készülékeknél a méréstartomány megadására és a készülék kikapcsolására egyaránt szolgál
- **mérővezetékek**, melyek általában egy fekete (közös/föld) és egy piros (jel) egységből állnak
- **mérőcsúcsok**, amik a mérendő mennyiség függvényében eltérő kialakításúak: csipesz, banándugó, hegyes csúcs
- **bemenet**, amelyből általában műszerenként négy darab van és mind szigetelt: a mérendő mennyiség függvényében választjuk meg, hogy melyiket használjuk (a modernebb eszközök jelzik a hibás banándugó használatából eredő rossz bekötést)

A multiméterektől elvárt mérési pontossághoz mindig feltöltött elemekkel kell működtetni őket.

Az alábbiakban egy általános felépítésű, kereskedelmi forgalomban kapható multiméter használatának lépéseit mutatjuk be az elvégzendő feladat függvényében. [55]

Egyenfeszültség mérés: a fekete mérőzsinórt a COM, míg a piros mérőzsinórt a VΩmA csatlakozóba dugjuk és a méréshatárváltót DCV pozícióba fordítjuk. Ha nem ismerjük, mekkora feszültséget kívánunk meghatározni, akkor mindig a legnagyobb méréshatárral kezdjünk. A mérőzsinórokat ezután a mérendő áramkörhöz csatlakoztatva a kijelzőn megjelenik a mért mennyiség, valamint a polaritás. Amennyiben a kijelzőn „1” jelenik meg, az azt jelenti, hogy a bemeneti feszültség meghaladja a méréshatárt, amit a méréshatárváltó feljebb kapcsolásával tudunk korrigálni.

Egyenáram mérés: a fekete zsinórt ebben az esetben is a COM csatlakozóba helyezzük, a piros zsinór esetében azonban készüléktől és a mérendő mennyiség értékétől függ, hogyan járunk el. Általában, ha a mérendő áram a 200 mA értéket meghaladja, akkor a 10A jelzésű aljzatot használjuk, amennyiben ennél kisebb értéket várunk, akkor a VΩmA jelöléssel ellátott helyre csatlakoztatjuk. A méréshatárváltó DCA pozícióba állítása mellett végezzük a mérést úgy, hogy a mérőzsinórokat a sorosan mérendő áramkörhöz csatlakoztatjuk. Vigyázzunk az átfolyó áram értékére, hogy a csatlakozók és a készülékben lévő biztosítékok maximális terhelhetőségét ne haladja meg.

Váltófeszültség mérés: a COM és a VΩmA jelzéssel ellátott hüvelyeket használjuk a fekete és piros mérőzsinórok csatlakozásának, viszont ACV állásba kapcsoljuk a méréshatárváltót.

[55] http://info.incomp.hu/NETPDF/MT-1210.pdf

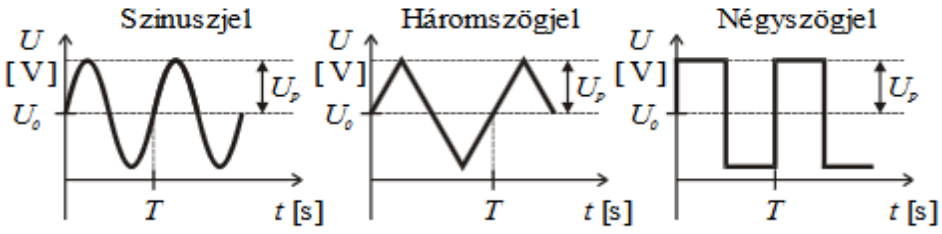
Ismeretlen feszültség mérésekor ebben az esetben is a legnagyobb méréshatárt választjuk. A mérőzsinórokat a mérendő áramkörhöz csatlakoztatjuk és a kijelzőről a mért mennyiséget leolvassuk.

Ellenállásmérésekor a váltófeszültség mérés esetében is alkalmazott csatlakozókat használjuk, a méréshatárváltót azonban Ω pozícióba kapcsoljuk. Mérés előtt kapcsolja ki a mérendő áramkör tápfeszültségét kikapcsoljuk és kisütjük az áramkörben levő kondenzátorokat. A mérendő ellenálláshoz csatlakoztatott mérőzsinórokkal kezdjük a mérést és a kijelzőn megjelenik a mért érték.

Figyelem: biztonsági okokból, akár analóg, akár modern, érintésvédelemmel ellátott digitális multimétert használunk, először a műszerhez csatlakoztassuk a mérőzsinórt és csak azután a mérendő áramkörhöz.

A **jelgenerátorok** több típusú függvénykapcsolatnak megfelelő alakban képesek váltakozó mennyiségek méréséhez szükséges periodikus jelet előállítani. A kívánt jel frekvenciáját az alapjelképző segítségével tudjuk beállítani, az ahhoz szükséges jelalakot pedig elektronikus úton alakítja ki a jelformáló egység. A jel amplitúdóját az erősítő állítja be, míg a kívánt jelszintet a kimeneti osztó segítségével érhetjük el.

Az alábbi ábrán a jelgenerátorok által leggyakrabban előállított jelek alakja látható: szinusz-, háromszög- és négyszögjel[3]



3.1.8 ábra A jelgenerátorok által előállított jelalakok

Az **oszcilloszkópok** váltakozó mennyiségek korlátozott pontosságú mérésére és grafikus megjelenítésére alkalmas eszközök. Elsősorban feszültségmérésre használják őket, az utóbbi időben főleg a digitális változatuk az elterjedt. Az oszcilloszkópok az alábbiak mérésére alkalmasak:

- amplitúdó
- egyenfeszültségszint
- periódusidő
- fáziskülönbség
- frekvenciatartomány
- impulzusjellemzők
- jelleggörbék

A képernyőn közvetlenül képes feszültség-idő függvényt, vagy fázisjelet mutatni, így sokoldalúbban alkalmazható, mint a multiméterek. Ez a tulajdonsága teszi az egyik leggyakrabban alkalmazott méréstechnikai eszközzé.

Amennyiben többcsatornás készüléket használunk, két vagy akár négy időfüggvényt is tudunk egyszerre tanulmányozni. A képernyő gyakorlatilag egy koordinátarendszer, amely vízszintes tengelyén az idő, függőleges tengelyén pedig a hozzá tartozó mért mennyiség (általában feszültség) jeleníthető meg. Az 1 cm beosztású raszterháló megkönnyíti a leolvasást.

Legfontosabb elemei

- a tölcsérszerű, zárt katódsugárcső, ami a jelalakok megjelenítéséért felelős,
- a fűrészjel generátor, amely az idő függvényében felvett jel folyamatos, azonos pozíciójú ábrázolását biztosítja,
- a szinkronizáló, ami a gyorsan váltakozó kezdő jelek azonos kezdőfázissal történő kirajzolását segít,
- valamint a vízszintes és függőleges erősítők, melyekkel az optimális feszültség állítható annak érdekében, hogy a mért jelből kirajzolt ábra a teljes kijelzőt kitöltse.

A mérendő mennyiségek függvényében az oszcilloszkópok 5-10%-os maximális pontossággal tudnak értéket megadni.

Az alábbi képen egy oszcilloszkóp látható:

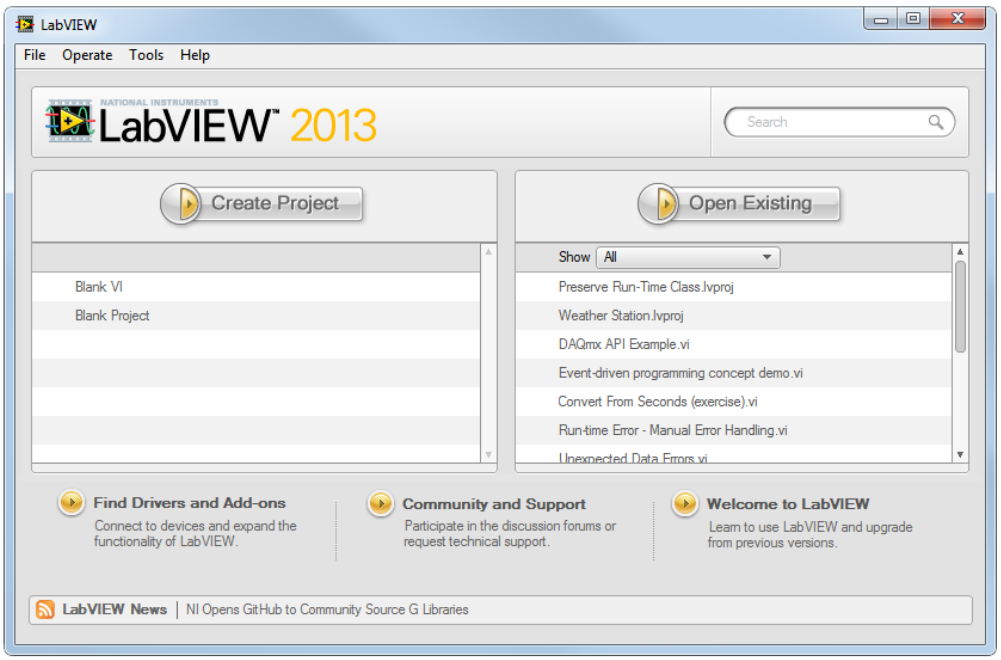
3.1.9 ábra Oszcilloszkóp (saját)

A mérés megkezdése előtt maximálisra állított fényerővel középre kell állítanunk a kijelzőn megjelenő fénycsíkot, majd a fényerő és fókusz változtatásával optimalizáljuk az ábrát. Az aktuális méréshez alkalmazandó csatorna kiválasztását követően szükség esetén a kapcsoló és szabályozó segítségével úgy kell szinkronizálnunk a műszert, hogy a kijelzőn álló ábra jelenjen meg. A mérés során kalibrált helyzetben kell tartani az osztók és az időtalp fokozatkapcsolóit. Amennyiben feszültségkülönbség mérésére alkalmazzuk az oszcilloszkópot, akkor a képernyőn megjelenő osztásközök függőleges irányú különbségének meghatározásával kapjuk meg a kívánt adatot, aminek számszerűsítése érdekében megszorozzuk az aktuális csatorna osztójának állásával. Ugyanilyen módon járunk el, amikor időkülönbség mérésére használjuk a készüléket, csak a leolvasást a vízszintes tengelyen végezzük és az időalap fokozatkapcsolójának állásával szorzunk.[56,57]

Léteznek asztali és hordozható adatgyűjtő eszközök, amelyek a laptopokhoz vagy számítógépekhez csatlakoztatva, flexibilis szoftverelemeik segítségével komplett mérő-vezérlő rendszerek kialakítására adnak lehetőséget. A National Instruments tudományos és mérnöki, méréstechnikai feladatok specializált, grafikus programozási környezete a LabVIEW, amely könnyen elsajátítható a számítástechnikában kevésbé jártas felhasználók számára is. Elsősorban mérési adatok gyűjtésére, elemzésére és megjelenítésére, mérőrendszerek vezérlésére

[56] https://fizipedia.bme.hu/images/0/0d/Oszcilloszk%C3%B3p_m%C5%B1k%C3%B6d%C3%A9se.pdf
[57] https://www.muszeroldal.hu/assistance/osci.htm

alkalmazzák. Számos mérő és adatgyűjtő hardverhez kompatibilis és könnyen fejleszthető, a legkülönbözőbb műszerek és eszközök vezérlésére alkalmas.[58]



3.1.10 ábra A LabVIEW szoftver kezdőlapja

3.1.3. Digitális fotózási alapismeretek: fényképezőgépek jellemzői, használatuk

A környezetvédelmi mérések során számtalan alkalommal, akár a terepi munkák esetében, akár a laboratóriumi mintafeldolgozás és mérés lépéseinél, vagy a mikroszkópos vizsgálatoknál egyaránt szükség lehet fényképfelvételek készítésére. Ehhez adott esetben egy mobiltelefon kamerája is elegendő lehet, vagy használhatunk „csak” fényképezésre szánt digitális eszközöket.

A **digitális fényképezők** optikai lencserendszere mögött elektromos érzékelők kaptak helyet, melyek a fényjeleket elektromos jellé alakítják. A processzor ezeket feldolgozza, és a memóriában kerülnek tárolásra. A legkisebb és fényképészeti alapismeretekkel illetve gyakorlattal nem rendelkező személyek számára is a legkönnyebben használható eszközök a kompakt digitális gépek. Általában kizárólag az LCD kijelzőn lehet a valós, akárcsak a tárolt képeket megtekinteni, fix objektívvel rendelkeznek és a felhasználó által csak csekély paraméter állítható, a többi, mint például az élesség vagy az expozíció értéke automatikusan beállításra kerül. Az úgynevezett „bridge” gépek már a fényképezésben jártasabb

[58] http://hungary.ni.com/meresadatgyujtes-daq

felhasználóknak gyártott kompakt eszközök, ugyanis az automatika mellett kézileg állítható funkciókkal is rendelkeznek. A tükörreflexes gépek már cserélhető objektívvel vannak felszerelve és használatuk kíván némi fényképészeti háttértudást. A fény a gépben elhelyezett tükörre, majd onnan egy prizmára jut, és az érzékelőn kerül rögzítésre.

A digitális fényképezők legfontosabb egysége az objektív, amely gyakorlatilag a valós kép rajzolásáért felelős optikai rendszer. Optikai lencséket, illetve gyakran tükröket tartalmaz és gyűjti az emberi szemhez hasonlóan a látószögébe került fényt azért, hogy azt fényérzékeny anyagra vetítse. A gyakorlati alkalmazás terén az objektívek segítségével tudjuk a készülő kép élességét állítani azáltal, hogy változtatjuk az érzékelő és az objektív távolságát. Csoportosításukhoz a fókusztávolságukat használjuk, valamint az azzal ellentétes látószöget, amelyeket figyelembe véve kell vásárlásnál kiválasztani a kívánt feladathoz leginkább alkalmas objektívet.[59]

- **fókusztávolság**: az a mm-ben kifejezett távolság, ahonnan a párhuzamosan érkező fénysugarakat egy pontba gyűjti
- **látószög**: a fényképezni kívánt téma mekkora része lesz rögzítve

Az elkészült fénykép valósághűsége szempontjából fontosak a fényképezendő témát megvilágító fény tulajdonságai: a színösszetétele, mennyisége, ereje, iránya, hogy szórt vagy visszavert stb. Ezt állíthatjuk az expozíció segítségével: amennyiben egy elkészült kép sötétebb a valóságnál, akkor alulexponált, amennyiben világosabb, akkor túlexponált felvételről beszélünk. Ez azt jelenti, hogy vagy túl kevés, vagy túl sok fény jutott az érzékelőre, amit a megvilágító fényforrás már említett tulajdonságai befolyásolnak. A kompakt digitális eszközök ezeket automatikusan szabályozzák, illetve mi magunk csak a helyzetünk, a téma helyzetének és a fényforrásnak a változtatásával (amennyiben ezek bármelyike lehetséges) tudunk segíteni. A tükörreflexes fényképezőgépeknél az objektívben található rekesz állításával szabályozhatjuk a bejutó fénysugarak mennyiségét, amivel az expozíciós idő hosszát befolyásolhatjuk. A rekeszt más néven *blende*-ként is említik. Másik lehetőség, hogy módosítjuk a megvilágítási időt a záridő változtatásával: például a záridő növelésével szűkebb rekesz mellett is elegendő fénymennyiséghez juthatunk, csak hosszabb idő alatt (viszont elmozdulhat a gépünk és a témánk is).

[59] https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0023_Oktatas_es_technologia/0704.scorml

Amennyiben a megfelelő expozícióhoz nem áll rendelkezésre elegendő fény, akkor a fényérzékenység változtatásával tudjuk elkerülni, hogy alulexponált, vagyis a valóságnál sötétebb képet készítsünk. A fényérzékenységet ISO értékben adjuk meg, és alapbeállításon a készülékek általában 200-ast használnak. Ezen az értéken kapjuk a legszebb, legzajmentesebb képet, így állítása megfontolandó és csak szükség esetén javasolt.

A színhőmérséklet határozza meg, hogy milyen hullámhosszon történik a fénysugárzás, értékét Kelvinben (K) adjuk meg. Különböző fényviszonyokhoz eltérő színhőmérséklet társul (például szürkület: 4000 K). Az, hogy az adott fényviszonyok között mit tekintsen a fényképezőgép fehérnek, a fehéregyensúly állításával tudjuk megadni, illetve a legtöbb fényképező már alapbeállításként tartalmaz néhány lehetőséget. Minderre azért van szükség, mert számtalan árnyalata van a fehérnek, amit az emberi szem adaptációja során képes elkülöníteni, míg a digitális eszköz nem.

A környezetvédelmi elemzések során sokszor találkozhatunk olyan sztereo- és digitális mikroszkópokkal, melyekhez digitális fényképezőgép csatlakozik, vagy beépített kamerával rendelkeznek. Így felvételeket készíthetünk az objektíven keresztül a tárgylemezre helyezett mintáról, amit dokumentációhoz vagy későbbi elemzésekhez felhasználhatunk.

Az alábbi képen például egy mikroszkóp alatt készült digitális fénykép (Olympus SZ51) látható, ahol a mm-skálával ellátott tárgylemezen egy hallárva van. Az így kapott felvételt egy arra alkalmas szoftverrel beolvasva, mint például a WinImag, pontosan meghatározható a faroktő és farokvég távolsága, a hátúszó hossza stb. Ezek a morfológiai jellemzők és az észlelt eltérések indikátorai lehetnek többek között az akkut vízszennyezésnek.

3.1.11 ábra Barramundi lárva egy Olympus SZ51 sztereomikroszkóppal készített felvételen (saját cikk alapján)[60]

[60] https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0044848613003694

3.1.4. Képfeldolgozó szoftver alapfokú használata, képek dokumentumba illesztése, szerkesztése

A digitális fényképezőkkel készült felvételek utómunkálataira számos szoftvert készítettek, az alapprogramoktól egészen a komoly fényképészeknek szánt lehetőségekig. Előnyös, ha a képszerkesztést olyan számítógépen végezzük, amely monitora a digitális információt valósághűen adja vissza.

Az elkészített képeket adatkábel vagy kártyaolvasó segítségével másolhatjuk fel a fényképezőről a számítógépre. A rendszerezést és válogatást képnézegető szoftver segítségével végezhetjük (például Image Viewer, ACDsee, Windows fotótár). A fényképek elmentésére és tárolására több, különböző képformátumot alkalmazhatunk, melyek mindegyike más tulajdonságokkal rendelkezik. A leggyakrabban az alábbiakat használjuk, melyeket a legtöbb szoftver és internetes böngésző támogat:

- **JPEG, JPG**: bár veszteséges, de jó hatásfokú tömörítést alkalmaz, tetszőlege képméret mellett azzal arányos minőséget biztosít
- **PNG**: veszteség nélküli tömörítéssel készül, tág határok között mozgó színmélységgel
- **TIFF, TIF**: pixelgrafikus formátum, amely támogatja a szürkeárnyalatos, valamint a 16 és 24 bites színpalettát, a legtöbb szoftver felismeri és kezeli
- **PDF**: hordozható formátum, formázott szöveg, kép, táblázat stb. tárolására alkalmas, amely készítésekor a képek minősége és tömörítésének mértéke beállítható

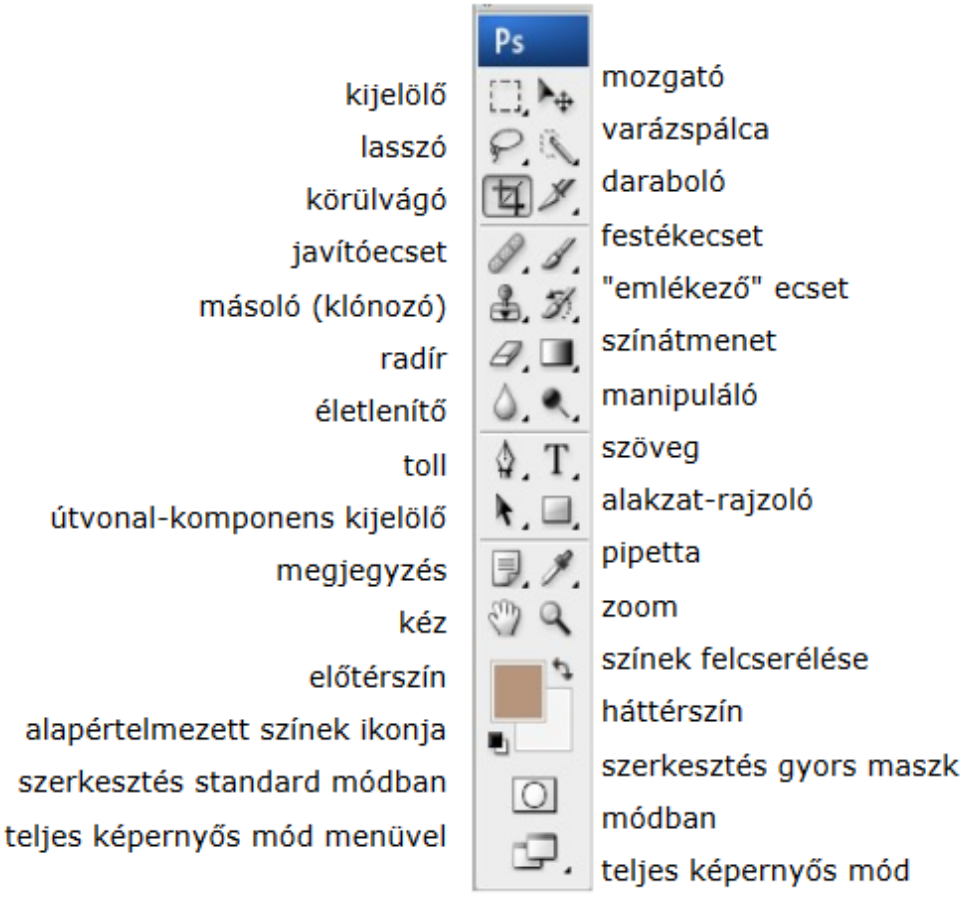
A rendelkezésre álló, számos és sokoldalú, megvásárolható illetve ingyenesen elérhető képszerkesztő programok közül az Adobe Photoshop az egyik leggyakrabban alkalmazott. Az alapvető szerkesztési kívánalmaknak bármely, alaptípusú szerkesztőprogram megfelel, mint a forgatás, vágás, nagyítás, kicsinyítés, fényesség és kontraszt állítás stb. A Photoshop mindezek mellett egyéb képmanipulációs funkciókkal is rendelkezik, mint a retusálás, szűrők alkalmazása, rétegkezelése stb. Szinte minden grafikus filetípus beolvasható és szerkeszthető a segítségével:[61]

- Acrobat retusált kép (*.PDF, *.AI, *.PDP)
- Általános EPS (*.AI3, *.AI4, *.AI5, *.AI6, *.AI7, *.AI8,*.PS)
- Általános PDF (*.PDF, *.PDP, *.AI)
- BMP (*.BMP, *.RLE, *.DIB)

[61] http://inter-studium.hu/kepzes_pdf/foto/Jegyzet_3_kepszerkesztes.pdf

- Cineon (*.CIN, *.SDPX, *.DPX, *.FIDO)
- CompuServe GIF (*.GIF)
- EPS TIFF előnézet (*.EPS)
- Fényképezőgép RAW nyersfájlja (*.TIF, *.CRW,*.NEF,*.RAF,*.ORF)
- Filmsáv (*.FLM)
- JPEG (*.JPG, *.JPEG, *.JPE)
- Large Document Format (*.PSB)
- PCX (*.PCX)
- Photo CD (*.PCD)
- Photoshop (*.PSD, *.PDD)
- Photoshop DCS 1.0 (*.EPS)
- Photoshop DCS 2.0 (*.EPS)
- Photoshop EPS (*.EPS)
- Photoshop PDF (*.PDF, *.PDP)
- Photoshop Raw (*.RAW)
- PICT (*.PCT, *.PICT)
- Pixar (*.PXR)
- PNG (*.PNG)
- Scitex CT (*.SCT)
- Targa (*.TGA, *.VDA, *.ICB, *.VST)
- TIFF (*.TIF, *.TIFF)
- Wireless Bitmap (*.WBMP, *.WBM)

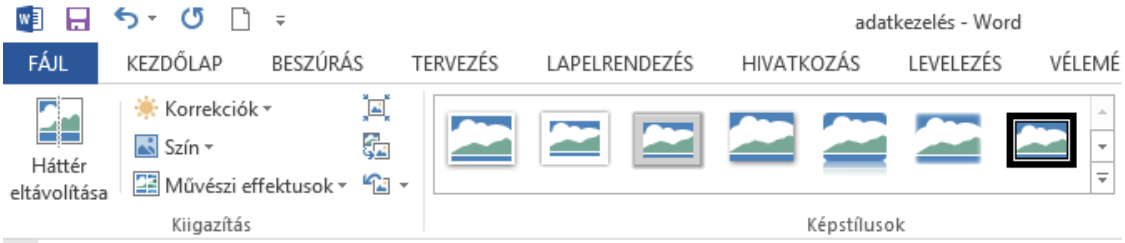
A program indításakor az alapvető képszerkesztő funkciók jelennek meg egy egyszerű, felhasználóbarát menürendszerben.



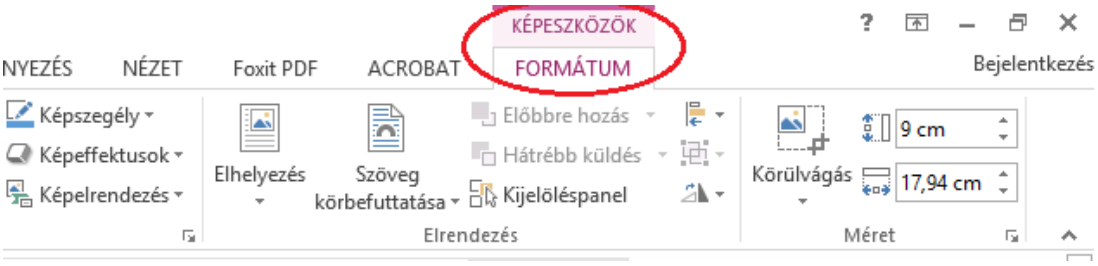
3.1.12 ábra A Photoshop program alkalmazásai[62]

Legfontosabb funkciói a nagyítás, kicsinyítés, méretváltoztatás, elő- és háttérszín beállítás, forgatás, vágás, javítás hisztogram segítségével (kontraszt, tónustartomány korrigálás), színezet, színegyensúly, telítettség, retusálás, rajzolás, kitöltés, szűrők és effektek alkalmazása.

A mérési jegyzőkönyvbe vagy jelentésbe szánt fényképek szerkesztés nélkül, közvetlenül bemásolhatóak a dokumentumszerkesztő szoftverben megnyitott lapra és alapvető korrekciókat ott is tudunk eszközölni. A beillesztést követően a képre kattintva a „FORMÁTUM” menüpont alatt jelennek meg a képeszközök ikonjai, ahol számtalan lehetőség van a formázásra: háttér eltávolítása, körülvágás, átméretezés, forgatás, effektusok alkalmazása, színezés stb.



[62] http://inter-studium.hu/kepzes_pdf/foto/Jegyzet_3_kepszerkesztes.pdf



3.1.13 ábra A Microsoft Word szoftver képszerkesztési lehetőségei (saját)

Lehetőség van a szerkesztett kép újbóli fájlba mentésére, amennyiben jobb egérgombbal rákattintva a „Mentés képként” pontban elnevezzük és kiválasztjuk a tárolásra szánt mappát a számítógépünkön. Így az eredeti fénykép mellett mappában tudjuk tárolni a korrigált verziót is. A mentés során több típusú képformátumot és annak megfelelően kiterjesztést választhatunk attól függően, milyen tömörítésben, felbontásban és minőségben szeretnénk tárolni a képet, illetve milyen további felhasználásra szánjuk azt.

Az alábbi ábrán ugyanannak a fényképnek a Word programban szerkesztett változatai láthatóak:

3.1.14 ábra A dokumentumszerkesztő (Microsoft Office Word) szoftverben szerkesztett felvétel

a – eredeti, b – hőmérséklet 7500K, c – élesítés 50%, d – rézkarc effektus (saját)

3.2. Mérési adatok kiértékelésének matematikai-statisztikai módszerei

A primer mérési adatokat a klasszikus vagy műszeres meghatározások során kapjuk, melyek önmagukban a legtöbbször nem funkcionálnak végeredményként. Azokat még át kell számolni, figyelembe véve például a hígítást, bemérési tömeget, térfogatot, valamint koncentrációt meghatározni a kalibráció-jel függvény alapján, korrigálni a vakmintára kapott értékekkel stb. A számításokat tartalmazó munkafolyamatot, amelyben a primer értékekből eredmény lesz, **kiértékelésnek** nevezzük. Ebben nagy segítségünkre vannak a már említett táblázatkezelők, melyekkel nagy mennyiségű adat egyszerre kezelhető.

A környezetvédelmi elemzések általában nagy mintaszámmal dolgoznak, valamint a mért eredmények megbízhatóságát sokszor párhuzamos minták analízisével támasztják alá. A kiértékelést követően sokszor hatalmas adathalmazzal szembesülünk, amelyet az átláthatóság érdekében rendszerezni kell, valamint az eredeti hipotézisnek megfelelően különböző matematikai, statisztikai műveletek segítségével értékelni (például átlag- és szórásszámítás, összehasonlítás, korreláció).

3.2.1. Statisztikai alapműveletek az adatok feldolgozására

Az adatok feldolgozásában a statisztikai alapműveletek abban segítenek, hogy értékelni tudjuk a méréseket, összefüggéseket találjunk a mért értékek között, megállapítsuk az eredmények közötti különbségeket, azok mértékét, becsülni tudjuk a véletlen hibákat. A szűk terjedelmi korlátok miatt csak néhány, fontosabb alapműveletet mutatunk be.

A mért adatok adatbáziskezelőbe történő konvertálását követően elvégezzük azokat a számításokat, melyek ahhoz szükségesek, hogy a primer adatokból az eredeti mintára vonatkozó minőségi/mennyiségi eredményeket megkapjuk. A következő lépésben rendszerezzük az eredményeket, minták szerint sorba rendezzük őket (például összegyűjtjük az egy területről, alterületről származó talaj- és vízmintákat).

A mérési sorozat **várható értékének becslésére** az alábbi statisztikai alapmutatókat alkalmazhatjuk:[63]

- **Számtani átlag**: azt a számot jelöli, amelyet az átlagolandó értékek helyébe téve az összege nem változik. Értéke az átlagok közül a legnagyobb. Abban az esetben

[63] http://www.energia.uni-miskolc.hu/mkit/docs/3-eloadas.pdf

alkalmazzuk, ha az átlagolandó értékek összegének van tárgyi jelentősége. A számtani átlagtól való eltérések összege nulla és minimális az eltérés négyzetek összege.

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_n}{n}$$

- **Geometriai átlag:** értéke kisebb, mint a számtani átlagé. Akkor használjuk, ha szorzati viszony feltételezhető az átlagolni kívánt értékek között.

$$\bar{x}_g = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^{n} x_i} = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot \ldots \cdot x_n}$$

- **Harmonikus átlag:** amennyiben az átlagolandó értékek helyébe tesszük, reciprokaik összege változatlan marad. Így akkor használjuk, ha értelmezhető az átlagolandó értékek reciprokainak összege. A harmonikus átlag értéke kisebb, mint a geometriai átlagé.

$$\frac{1}{\bar{x}_h} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{x_i} = \frac{1}{n}\cdot\left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \frac{1}{x_3} + \ldots + \frac{1}{x_n}\right)$$

- **Medián:** középprétéket jelent, vagyis megadja azt az értéket, amelynél a mérési sorozatban pont ugyanannyi nagyobb, mint kisebb mért mennyiség van. Amennyiben a mintaszám (n) páratlan, akkor nagyság szerint sorba rendezve a középső szám lesz a medián, ha a mintaszám páros, akkor két középértéke lesz az adatsornak. Torzítatlan becslésre csak akkor használható, ha az értékek eloszlása szimmetrikus.

- **Módusz:** az az érték, ami az adatsorban a leggyakrabban előfordul. Alkalmazásakor figyelembe kell venni, hogy több mért mennyiség is elérheti ugyanazt a gyakoriságot. Értéke a gyakorisági görbe maximuma.

A fent bemutatott, a mért eredmények várható értékének becslésére szolgáló statisztikai mutatók közül a leggyakrabban alkalmazott és legmegbízhatóbbnak tekintett a számtani átlag. Ez adja a legkevésbé torzított becslést.

A mérési adatok szóródásának becslése az alábbi jellemzőkkel fejezhető ki:

- **Tapasztalati szórás:** az egyes eredmények matematikai átlagtól való elérésének négyzetéből levezetett átlag négyzetgyöke. Nem ad torzítatlan becslést a teljes adatsor szóródására vonatkozóan.

$$s_n = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}$$

- **Korrigált tapasztalati szórás:** mindig nagyobb értéket vesz fel, mint a tapasztalati szórás, de a mintaszám növekedésével ez az eltérés csökken. Torzítatlan becslést ad a teljes mintaszám szórására vonatkozólag.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}\,; s = \sqrt{\frac{n}{n-1}s_n^2}$$

- **Mérési sorozat átlagának korrigált tapasztalati szórása:** mindig kisebb értéket vesz fel, mint az eredeti mérési sorozatra vonatkoztatott korrigált tapasztalati szórás. Segítségével a mérési eredmények szórása csökkenthető.

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

- **Relatív szórás:** a szórás értékét a számtani átlag arányában adja meg, sokszor százalékos formában kifejezve. Így az egyes adatsorozatok szórása összehasonlíthatóvá válik. Jelölésére a CV (%) vagy az RSD (%) a szokásosan alkalmazott (relatív standard deviáció vagy variációs együttható):

$$CV = \frac{s}{\bar{x}}$$

, amit a százalékban történő kifejezéshez meg kell szorozni 100-al.

A minta **terjedelme** alatt a mintasor legnagyobb és legkisebb értékének különbségét értjük:

$$R = x_{max} - x_{min}$$

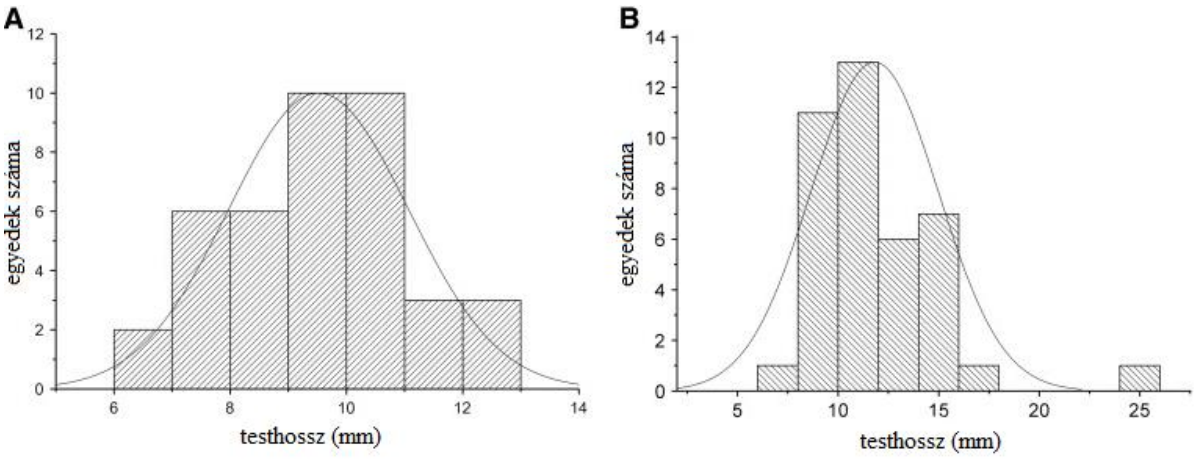
A mérési sorozatban kapott értékeink **eloszlása** fontos statisztikai információ, ami azt is meghatározza, hogy alkalmazhatóak-e a statisztikai alapszámolások az adatainkra, illetve milyen feltétellel. Az eloszlás megállapításakor azt figyeljük meg, hogy a mérési adataink

bármely lehetséges érték-intervallumához hozzárendelhető-e annak valószínűsége, hogy valamely egyedi adatunk ebbe az értéktartományba esik.

- A **sűrűségfüggvény** segítségével megállapítható, hogy a mérési sorozatunk adott lehetséges értékei mekkora eséllyel esnek bele egy adott intervallumba.
- Az **eloszlásfüggvény** annak valószínűségét mutatja meg, hogy a mérési adat egy adott értékhez képest kisebb e.

Az említett függvények segítségével meg tudjuk határozni az eloszlás várható értékét, mediánját, móduszát, valamint a mérési adataink várható értéktől való eltérését, vagyis **varianciáját**.

A **normál eloszlású** adatsor sűrűségfüggvénye harang alakú görbét követ. Az alábbi ábrákon halak standard testhosszának függvénye látható egy mikroelemekkel kezeletlen (A) és kezelt (B) kísérletsor végén. Az előbbi közel normál eloszlást követ, míg az utóbbi egyáltalán nem:



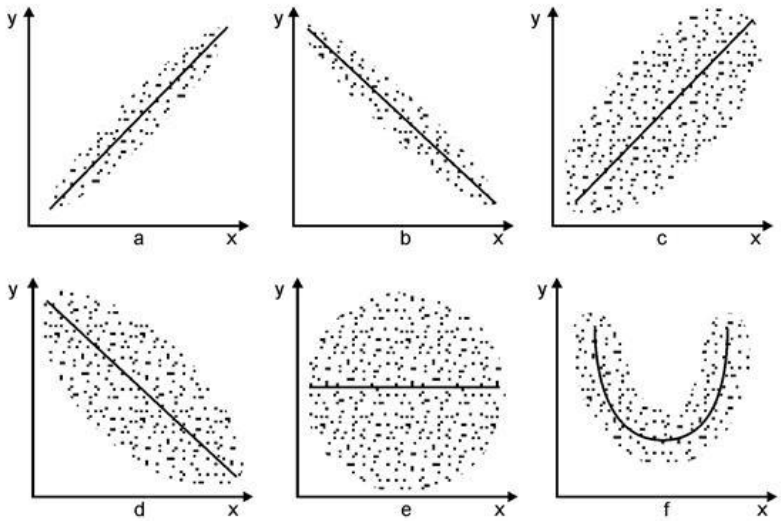
3.2.1 ábra Kontroll (A) és kezelt (B) csoportok halegyedeinek eloszlása (saját cikk alapján)[64]

A normális eloszlás az átlaggal és a szórással jellemezhető, átlaga, módusza és mediánja pedig megegyezik.

Az adatok feldolgozásánál gyakran használjuk a **korrelációt**, amikor két tetszőleges érték egymáshoz való viszonyát tárjuk fel úgy, hogy vizsgáljuk az értékek közötti lineáris kapcsolat irányát, nagyságát. Azt mutatja meg, hogy két tetszőleges érték egymástól nem független. Annak függvényében, hogy egyszerre hány változó kapcsolatát vizsgáljuk, beszélünk két- vagy többváltozós korrelációszámításról.

[64] https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0044848613003694

Az alábbi ábrák derékszögű koordinátarendszerben szerkesztett pontfelhő diagramon ábrázolva mutatnak be mérési adatsorokat és jól szemléltetik az értékek közötti összefüggéseket:[65]



3.2.2 ábra

Az első (a) és a második (b) diagram pontpárjai egymáshoz közel esve egy képzeletbeli egyenes mentén helyezkednek el. Az egyik tengely értékének növekedésével a másik tengely értékei is nőnek, illetve csökkenésével csökkennek: tehát pozitív és negatív lineáris korrelációt mutatnak. A harmadik (c) és negyedik (d) ábra is mutat pozitív és negatív irányultságú korrelációt, de lazábbat, mint az első két eset. Az ötödik diagram (e) korrelálatlan adatpárokat mutat be, hiszen az egyik változó eloszlása a másiktól függetlennek bizonyul. Az utolsó ábrán (f) a változók közötti kapcsolat nemlineáris, a pontpárok nem egyenes vonal mentén helyezkednek el.

Fontos figyelembe venni, hogy a korrelálatlan változók sem feltétlenül teljesen függetlenek egymástól: állhat fent közöttük kapcsolat, csak az nem számszerűsíthető.

A vizsgált változók közötti kapcsolatot függvény formájában regresszióanalízis segítségével fejezhetjük ki. Kiválasztunk egy kitüntetett változót, amit függő változóként fogunk definiálni és azt két, vagy több további változó, amit független változónak nevezünk, függvényében próbáljuk meg kifejezni. A kapott függvény azt fogja demonstrálni, hogy a függő változóra milyen mértékben hatnak a független változók, mennyiben magyarázzák azt.

Két változó közötti kapcsolat az alábbi egyenlettel és függvénnyel mutatható be: [66]

[65] https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/biostatisztika-1/ch10.html
[66] https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/biostatisztika-1/ch10s02.html

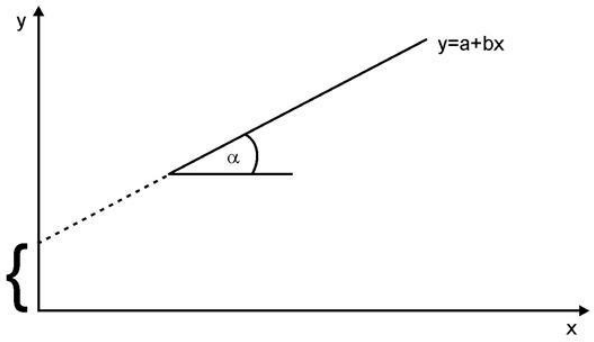
$$y = a + bx, \text{ ahol}$$

y: a függő változó,

x: a független változó,

a: az y tengely metszete,

b: az egyenlet meredeksége (a szög tangense)



3.2.3 ábra

3.2.2. Adatok megjelenítése, szemléltetése, ábrázolása: diagramok készítése, diagramról leolvasás

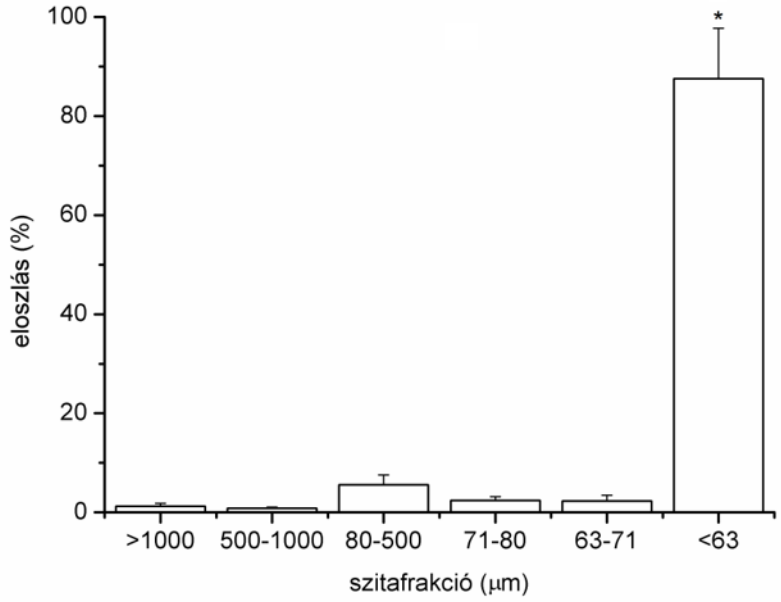
Sok esetben a keresett információ már akkor leszűrhető, amikor az adatokat a táblázatkezelőben összerendeztük, a mintakódoknak megfelelően sorba tesszük. Egy átlátható táblázatból kiszűrhető a mérési eredményekből a keresett információ, főleg abban az esetben, ha az adatok vagy a csoportok (például a mintázott területek) között szemmel is jól látható, jelentős különbség van.

Az alábbi táblázatban egy szitasoron átszitált porminta méret szerinti eloszlása látható. Nincs sok adat, így szemmel is kitűnik, hogy a legnagyobb pormennyiség melyik méretfrakcióban dúsult:

Minta sorszáma	Frakcióméret (µm)	Por tömege (g)
1.	>1000	1,26
2.	500 – 1000	0,86
3.	80 – 500	5,57
4.	71 – 80	2,4
5.	63 – 71	2,28
6.	<63	87,53

Ebben az esetben már a táblázatba rendezett értékekből is összeállíthatjuk például a mérési jelentés diszkusszióját, mellékletként beillesztve az elkészített táblázatot.

Ugyanezen adatok oszlopdiagramon való bemutatása látható a következő ábrán úgy, hogy kiszámoltuk a pormennyiség százalékos eloszlását a szitafrakciók között (saját ábra):



3.2.4 ábra

Abból adódóan, hogy nem nagy mennyiségű adattal dolgoztunk, a táblázat már önmagában, ránézésre információval szolgált: kitűnt belőle, hogy a 63 μm-nél kisebb átmérővel rendelkező szemcsékből volt a legtöbb az átszitált porban. Az eredmények százalékos megadása és oszlopdiagramon való ábrázolása láttán könnyen belátható azonban, hogy utóbbi sokkal jobban szemlélteti a kapott eredményt.

Összességében az eredmények táblázatos és diagram formájában történő megjelenítéséről az alábbiakat mondhatjuk el:

- kevés, jól elkülönülő adatból álló, megfelelően rendszerezett és csoportosított táblázat önmagában elegendő lehet arra, hogy a mérési eredményekről információt gyűjtsünk, azokból következtetéseket vonjunk le és elegendő lehet a jegyzőkönyvben, jelentésben való szemléltetéshez is
- nagy mennyiségű adat esetében szemmel nehéz kiszűrni a mért adatok információértékét, amennyiben csak táblázatban soroljuk fel azokat

- a diagramok kisebb adattábla esetén is sokkal szemléletesebben tudják bemutatni az eredményeket, nagyobb adathalmaz esetében pedig, míg a táblázatban nem veszünk észre szemmel tendenciát, addig a diagram ebben a segítségünkre lehet
- az eredmények egyértelműbben (bemutathatók) egy jól szerkesztett ábra segítségével, ami szöveges dokumentációba is könnyen beilleszthető és kisebb helyet foglal
- a diagramok inkább összefüggések és tendenciák bemutatására használatosak, azokról pontos értékre vonatkozó információt leolvasni nehézkes, míg a táblázat a számszerű adatokról ad precíz felvilágosítást
- a diagram lehetőséget nyújt arra, hogy csak azon részét mutassuk be a mérési eredményeknek, ami az eredeti hipotézisre vonatkozóan információval szolgál
- önmagában a táblázat nem ad egzakt felvilágosítást tudományos szempontból, ahhoz különböző kiértékelési módszerek alkalmazása szükséges, amelyeknek azonban feltétele, hogy az adatok egy jól szerkesztett táblázat formájában legyenek elérhetőek

A környezetanalitikai mérési eredmények leggyakrabban alkalmazott diagramtípusai a következőek:

- vonal
- pont
- kör
- oszlop
- sáv
- terület
- és a különböző kombinált diagramok.

A kördiagramok segítségével megoszlásokat, összehasonlításokat ábrázolhatunk körcikkek formájában. Az oszlopdiagramok összehasonlításra adnak lehetőséget, ahol az összehasonlítás alapját az oszlopok magassága adja. Az osztott oszlopdiagramok a csoportosító sorok ábrázolására szolgálnak, ahol az összehasonlítandó oszlopon belül a megoszlás területarányosan mutatkozik meg. Vonaldiagramokon elsősorban idősorokra kapott értékeket szemléltetünk, míg pontdiagram segítségével két, egymással összefüggésben lévő mennyiség adatpárjait mutatjuk be derékszögű koordinátarendszerben.

A grafikus szemléltetésnek mindig a mérési adatok által közölt információt legrészletesebben bemutató diagramot választjuk. A grafikonok szerkesztésénél nagyon fontos odafigyelni a tengelyek megfelelő beosztására és a feliratozásra. Amennyiben a pontos értéket is leolvashatóvá akarjuk tenni, lehetőség van annak feltüntetésére is. Gyakori hiba, hogy a pontdiagramon az értékpárokat jelölő pontokat összekötik akkor is, ha a vízszintes tengely

értékei szerint nincs közöttük kapcsolat. A grafikonon történő szemléltetés tehát csak akkor célravezető, ha az ábrázolás módjának körültekintő megválasztására és helyes szerkesztésére odafigyelünk.

3.2.4. Nagy tömegű adatok rendezése, csoportosítás (osztályozás)

A környezetvédelmi mérésekre jellemző, nagy mennyiségű adatok könnyebb kezelhetősége érdekében rendszerezni szükséges. A mérési eredmények osztályozása vagy csoportosítása az eredmények feldolgozásának első lépése.

A statisztikai vizsgálatra szánt értékek valamilyen szempontrendszer szerinti felsorolását **statisztikai sornak** nevezzük. Attól függően, hogy milyen jellemző alapján készítjük a statisztikai sort, megkülönböztetünk minőségi, mennyiségi, idő stb. sorokat. Ugyanazon fajta adatokból készített statisztikai sorok gyakorlatilag a mérési eredmények osztályozását, csoportosítását jelenti. A csoportosítást úgynevezett csoportképző ismérvek alapján tudjuk megtenni, amelyeket körültekintően kell megválasztani.

- Ez történhet az eredeti hipotézis szerint is: például mintát veszünk egy felszíni víztestből úgy, hogy partszéli, nyílt vízi, felszíni és mélységi vízmintákat is gyűjtünk. Amennyiben a kapott eredményeket a mintatípusokra vonatkozóan szeretnénk összehasonlítani, akkor a mintavételnél kijelölt kategóriáknak megfelelően végezzük a mért mennyiségek osztályozását. Érdemes ezért már a mintavétel tervezésekor megfontolni, hogy milyen statisztikai módszerrel kívánjuk az eredményeket értékelni, és annak megfelelően mintát venni biztosítva, hogy az egyes osztályokba megfelelő mennyiségű minta tartozzon.
- Másik lehetőség, hogy az adatokat utólag osztályozzuk. Például a vízmintákból elemanalízist végzünk, és utólag csoportosítjuk azokat mikroelemek, makroelemek és nehézfémek kategóriákba.

Az osztályozást akkor végezzük helyesen, ha az alábbi kritériumok teljesülnek:

- **teljesség:** a kapott mérési adatok mindegyikét be tudjuk illeszteni valamelyik osztályba
- **átfedés menteség:** egy mérési adat csak egy osztályba sorolható
- **homogenitás**

Az osztályozást végezhetjük egy ismérv alapján, olyankor egyszerű osztályozásról beszélünk. Összetett csoportosítás esetén kettő, vagy több ismérv szerint végezzük az adatok kategorizálását:

- **párhuzamos csoportok:** amikor ugyanazt az adathalmazt egymástól függetlenül, eltérő tulajdonságok szerint külön csoportokba osztjuk
- **kombinatív csoportok:** amikor tovább csoportosítjuk az egyszer már osztályozott adatokat más ismérvnek megfelelően
- **automatikus osztályozás:** számítástechnikai eszközökkel történik, kombinatív módszerrel, típus jellegű osztályokat eredményezve
- **hierarchikus osztályozás:** szintekre tagolódik a csoportosítás és minden szint megfelel az osztályozásra vonatkozó, korábban bemutatott feltételeknek

3.2.5. Adathalmazok összehasonlítása a statisztikai mutatók segítségével

A környezetvédelmi mérések során a statisztikai vizsgálatok célja a kapott eredmények kellő tömörségű jellemzése. Olyan függvényeket értelmezünk a mért és számolt adatsorokon, amelyek az adatok jellemzésére szolgálnak.

A statisztika eszközkészlete számos módszert kínál a mérési eredményeink kiértékelésére. Összehasonlító vizsgálatoknál alapvetően annak eldöntésére szolgál, hogy a vizsgálandó adatcsoportok közötti különbség csupán a véletlennek köszönhető, vagy megfigyelhető e társult jelenség, tendencia mögötte.

A megfelelő statisztikai alkalmazás kiválasztása számos tényező függvénye. Függ

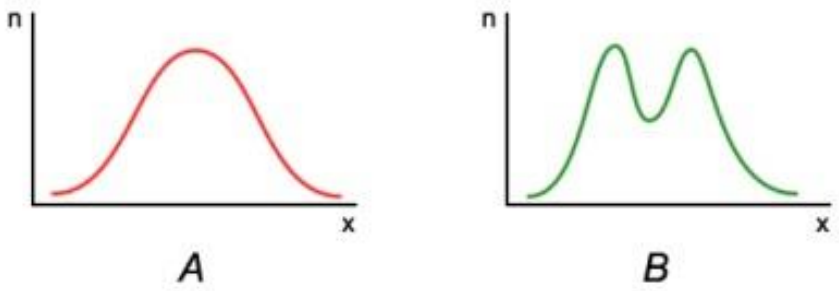
- az összehasonlításban részt vevő csoportok számától,
- a csoportokban lévő minták és ismétlések számától,
- a mérési adatsor eloszlásától és
- a csoportokon belüli homogenitástól.

Annak érdekében, hogy a mérésekkel kapott eredményekben megfigyelt jelenségeket változásaikban és egymáshoz fűződő kapcsolataikban tanulmányozhassuk, összehasonlításokat kell tennünk. Az összehasonlítás csak viszonylagosan értékelhető, hiszen mindig attól függ, hogy mihez hasonlítjuk a kapott mennyiségeket. Fontos a kontrol alkalmazása. Egy környezeti analízisben például kontrol területeket is felmérünk: például az antropogén szennyezettség mértékét vizsgáljuk egy földterületen, akkor olyan helyről is mintát kell venni, ami humán tevékenységtől mentes, bolygatatlannak számít. A kontrollnak tehát azt az állapotot kell tükröznie, amelyhez képest egy változás mértéke meghatározható. Sokszor a csoportok első összehasonlítási szempontja a kontrollhoz való viszonyítás.

Annak érdekében, hogy az összehasonlításra szolgáló statisztikai tesztekből ki tudjuk választani az adatsorunkra nézve megfelelőt, először tisztáznunk kell, hogy **összetartozó vagy független minták** elemzését kívánjuk elvégezni. Abban az esetben, ha ugyanazon mintákról gyűjtünk adatot kétszer egymás után, például egy mezőgazdasági földterületről gyűjtött talajminta elemzését végezzük talajjavító kezelés előtt és után, akkor **önkontrollos** kísérletről beszélünk és a kapott eredmények összetartoznak. Függetlenek lesznek az eredményeink abban az esetben, ha különböző mintákról gyűjtött információt tartalmaznak, például összehasonlítunk gyártelep mellett elhelyezkedő mezőgazdasági földterületről származó talajmintákat egy nemzeti park bolygatatlan területén elhelyezkedő mintákkal. Az egyes csoportokban tehát különböző minták szerepelnek, amelyek száma nem feltétlenül egyezik meg.

Annak eldöntésére, hogy a normális eloszlású valószínűségi változók között van e kapcsolat és amennyiben igen, az milyen erősségű, jól alkalmazható a korreláció. Amennyiben az adatcsoportok nem korreálnak egymással, akkor függetlennek tekintjük őket.

Az összehasonlításra alkalmazandó statisztikai teszt kiválasztását nagyban meghatározza a kísérlet során nyert adatok **eloszlása**:[67]



3.2.5 ábra

Az „A” ábrán egy normál eloszlású adatsor gyakoriságfüggvénye látható, míg s „B” ábrán egy két maximumot elérő függvény, ami általában valamilyen hibát feltételez. Az összehasonlító elemzések megkezdése előtt érdemes felábrázolni az adatsorunk gyakoriságát és megállapítani, hogy normál eloszlást követ e. Az eloszlásvizsgálat eredménye alapján:

- **parametrikus** tesztet alkalmazunk, amennyiben adatsorunk normál eloszlást követ,
- **nem parametrikus** teszttel dolgozunk, amennyiben az előbbi állítás nem teljesül.

[67] http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/SzovettaniEsSejttaniVizsgaloModszerek/ch06s03.html

A statisztikai próbák úgynevezett **nullhipotézise (H_0)** azt feltételezi, hogy a vizsgált csoportok értéke azonos. A statisztikai teszt segítségével arról hozunk döntést, hogy a nullhipotézis .fennáll-e vagy sem. A statisztikai próbák gyakorlatilag a kísérlet kezdetekor felállított hipotézisek alátámasztásáról vagy cáfolásáról szólnak. Tisztáznunk kell a tesztek alkalmazásakor, hogy mekkora hibát engedünk meg a döntés meghozatalában: ezt szignifikancia szintnek nevezzük. Általában 95%-os konfidenciaintervallum mellett dolgozunk, és azt mondjuk, hogy a *p*-vel jelölt értéke 0,05 lehet. Amennyiben az általunk felállított alternatív hipotézis mellett döntünk, akkor azt mondjuk, hogy *"elvetjük a nullhipotézist"*, a különbség szignifikáns (1-a) 100%-os szinten. Amennyiben a statisztikai vizsgálat eredményeképpen a nullhipotézis mellett döntünk, akkor azt mondjuk, hogy *"nem tudjuk elvetni a nullhipotézist"*, a különbség nem szignifikáns (1-a) 100%-os szinten.

Két, összetartozó minta összehasonlítására alkalmazhatjuk az **egymintás *t*-próbát**, ami azt vizsgálja, hogy egy mintában egy valószínűségi változó átlaga szignifikánsan különbözik-e egy adott értéktől. Feltétele, hogy a vizsgált változó normál eloszlású legyen.

Két, független csoport összehasonlítására alkalmazhatjuk a **kétmintás *t*-próbát**, amely azt vizsgálja, hogy két külön mintában egy-egy valószínűségi változó átlagai egymástól mutatnak-e szignifikáns eltérést. Feltételei a normális eloszlás, a vizsgálandó csoportok egymástól való függetlensége és a szórások egyezősége.

Kettőnél több csoport összehasonlítására a paraméteres eljárások közül gyakran használatos a **varianciaanalízis** (ANOVA). Több, azonos szórású, normális eloszlású csoport átlagának az összehasonlítására szolgál és a teljes adathalmaz összes szóródását abból a szempontból vizsgálja, hogy a véletlen ingadozásnak köszönhető vagy a csoportok átlagértékei közötti eltérés is hozzájárul. **Egyszempontos varianciaanalízis** használatakor azonos szórással és normális eloszlással rendelkező adatcsoportokkal végezzük az elemzést annak eldöntése érdekében, hogy az átlagok alapján a minták között igazolható e statisztikailag különbség. A normál eloszlás mellett az is feltétele, hogy a minták szóródása nagyjából megegyezzen. **Többszempontos varianciaanalízist** használunk, amennyiben nem csupán a csoportok közötti eltérést szeretnénk igazolni vagy cáfolni, hanem egyéb változó hatását is. Az átlagokat ilyenkor két, független szempont szerint vetjük össze és a két szempont hatása mellett azok együttes hatása, vagyis interakciója is tanulmányozható. Napszakonként mérjük például egy felszíni víztest hőmérsékletét és oldott oxigén tartalmát és azt vizsgáljuk, hogyan függ az oldott oxigén mennyisége a napszaktól és a hőmérséklettől. Tehát több faktornak a függő változóra gyakorolt hatását vizsgáljuk.

A varianciaanalízis gyakorlatilag a *t*-próbák általánosításának tekinthetőek arra az esetre, ha kettőnél több csoportot szeretnénk összehasonlítani. A két módszer statisztikailag ekvivalens.

Amennyiben az adatsorunk eloszlása nem normál, a parametrikus tesztek egyik legfontosabb, közös előfeltétele nem teljesül. Ilyenkor **nem-parametrikus** tesztek alkalmazása szükséges. A paraméteres tesztek robosztussága miatt azonban csak szükséges esetben fordulunk a nem parametrikus változatokhoz, előbb az adatsor normálását kíséreljük meg, például log transzformálással. Amennyiben nem érhető el a normál vagy ahhoz közeli eloszlás, több összetartozó minta nemparaméteres összevetésére alkalmazható például a **Friedman-próba**, míg több, független minta esetén a **Kruskal-Wallis-próbát** használhatjuk. Az előbbi feltétele, hogy több, összetartozó minta ugyanazon csoportból származzon, míg utóbbié, hogy több, független minta származik ugyanazon csoportból.

Számos egyéb, parametrikus és nem parametrikus teszt is alkalmazható a mérési eredményeket tartalmazó csoportok összevetésére.

Az elemzések elvégésére statisztikai szoftverek állnak rendelkezésre, amelyek közül vannak online, valamint ingyenesen letölthető verziók is. Az egyik, széles körben alkalmazott program az **SpSS** (Smith's Statistical Package), amely egy kisméretű, könnyen elsajátítható, felhasználóbarát kezelőfelülettel rendelkező szoftver. Az adatok bevitelére egy MS Excel-hez hasonló adattáblázat áll rendelkezésre. Alapvető statisztikai analízisekre alkalmas, mellette összefüggés-vizsgálatokra és grafikai megjelenítésekre is használható. Adat és fájlkezelő tulajdonsága igen széles körű, így könnyen hozzáfér az eltérő formában és formátumban tárolt adatainkhoz. Több, mint 50 különböző teszt elvégzésére van programozva és gazdag táblázatszerkesztési, diagram formázási lehetőségekkel rendelkezik.

Az alábbiakban az SpSS szoftvercsomag legfontosabb applikációinak felsorolása látható:[68]

- leíró statisztikák
- gyakoriságok
- átlagok összehasonlítása,
- t-próbák
- ANOVA modellek: szórásanalízis
- kétváltozós statisztikák: korrelációk
- lineáris regresszió

[68] http://users.nik.uni-obuda.hu/Farkas/SPSS/SPSS%20jegyzet.html

- görbeillesztés
- parciális korreláció
- hierarchikus klaszteranalízis
- gyors klaszter
- diszkriminancia-analízis
- faktoranalízis
- többdimenziós skálázás
- megbízhatósági analízis
- összegfoglaló táblázatok
- többszörös válaszok kezelése táblázatokban
- kereszttáblák
- nemparaméteres próbák

Felhasznált irodalom

- Dr. Mingesz Róbert Zoltán és Dr. Gingl Zoltán: Mérés és adatgyűjtés - laboratóriumi jegyzet. Szegedi Tudományegyetem, 2014
- Dombóvári Mátyás: Digitális mérőműszerek működése és jellemzői. Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet, 2012
- Bagoly Zsolt és Varga Dezső: Elektronika és méréstechnika. ELTE TTK (Typotex), 2013
- Zombor Gyula: Digitális fényképezés alapismeretei. Inter Studium, 2010
- Harcsa Edit: A fényképezés alapjai. 2010 https://harcsae.files.wordpress.com/2010/11/a_fenykepezes_alapjai.pdf
- Zelei Erika: Digitális Képszerkesztés. Inter Studium, 2010
- Czap László: Képfeldolgozás. Miskolci Egyetem, 2012
- Kata János: Korszerű elemző módszerek a szakképzésben. Typotex, 2007
- Havancsák Károly: Mérési adatok kezelése és értékelése.Typotex, 2012
- Szatmáry Zoltán: Mérések kiértékelése. BME, 2010
- Dr. Csáfor Hajnalka: Statisztika. Előadás anyag, EKTF, 2011
- Ács Pongrác, Pintér József: Bevezetés a sportstatisztikába. Pécsi Tudományegyetem, Szegedi Tudományegyetem, Nyugat-Magyarországi Egyetem, Eszterházy Károly Főiskola, Dialóg Campus Kiadó-Nordex Kft., 2011
- Németh Renáta, Simon Dávid: Társadalomstatisztika. ELTE, 2011

- Dr. Korpás Attiláné, Dr. Havasy György, Dr. Molnár Máténé, Dr. Szunyogh Zsuzsanna, Dr. Tóth Mártonné: Általános statisztika I. Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., 1996
- Kovács Péter: Statisztikai alapismeretek. Szegedi Egyetem, 2006
- Dr. Fidy Judit, Dr. Makara Gábor: Biostatisztika. InforMed 2002 Kft., 2005

4. Helyszíni méréstechnikai gyakorlatok

4.1. Víz, szennyvíz, levegő, véggáz, talaj és hulladék mintavétel, helyszíni mérések

Az alábbi fejezetben, a teljesség igénye nélkül, gyakorlati példákon keresztül mutatjuk be a környezetvédelmi méréstechnika terepi körülmények között felmerülő feladatait.

4.1.1. Mintavétel: mintavételi terv, helyszínrajz készítése

A környezetvédelmi analízis kulcsfontosságú lépése a helyesen, megfelelő időben és helyen, szakszerűen kivitelezett mintavétel, ami biztosítja az elemzési eredmények reprezentativitását és reprodukálhatóságát. A mintavétel előkészítése során figyelembe kell venni az eredeti hipotézist:

- Milyen céllal történik az analízis, mekkora mintaszám és mintamennyiség szükséges a megvalósításhoz?
- Milyen paraméterek elemzésére kerül sor? Konkrét szennyezőanyagokat vizsgálunk vagy általánosságban tájékozódunk? A meghatározandó komponensek mutatnak-e időbeli és/vagy térbeli változást? Monitorozó jellegű, rendszeres mintavételre van szükség vagy eseti elemzést végzünk?
- Döntővizsgálathoz készítünk analízist vagy tényfeltáráshoz? Felderítő vagy részletes tényfeltárás a cél?

Felderítő tényfeltárás esetén a vizsgálat célja, hogy bizonyítsuk a szennyezés tényét, meghatározzuk a szennyezőanyag forrását, pontosítsuk a szennyezőanyag típusát és tájékoztató adatot szolgáltatassunk a szennyeződés kiterjedéséről. Ezzel szemben a **részletes tényfeltáró** vizsgálat esetében további, pontosító információt kell szereznünk a szennyező forrás helyéről, kiterjedéséről és a szennyezőanyag típusáról, nagy részletességgel kell lehatárolnunk a szennyezettség térbeli elterjedését, továbbá az intézkedési határérték feletti szennyezettségű földtani közeg és felszín alatti víz mennyiségét is meg kell állapítanunk. Ugyanakkor vannak **tudományos céllal végzett** elemzések, leíró jellegű vizsgálatok, ahol általában nagyobb mintamennyiségre van szükség a statisztikai összehasonlításokhoz, és végezhető **környezeti állapotfelmérés** is. A különböző vizsgálati típusokhoz tehát részleteiben eltérő mintavételi tervre van szükség a hipotézisbeli különbségekből adódóan.

Az első és legfontosabb tehát **a cél megfogalmazása**, és annak tükrében kell részletesen megtervezni a mintavételt. A mintavételi tervben rögzítjük a meghatározandó paraméterek

listáját, a mintavétel pontos helyét és tervezett idejét, a vizsgálandó komponenseknek megfelelő mintaszámot és az egyedi minták mennyiségét, a mintavételi pontok elhelyezkedését és sűrűségét, a minták típusát és a mintavétel időbeli gyakoriságát, a minták helyszíni tartósítását, a terepi és laboratóriumi elemzések módszereit.

A mintavételi terv összeállítása előtt tájékozódnunk kell a mintavétel helyszínéről és a lehető legtöbb információt kell beszereznünk. Ez jelentheti a területről rendelkezésre álló térképek és műholdképek tanulmányozását, geomorfológiai viszonyainak felderítését, korábbi felmérések dokumentumainak megismerését, éghajlati, hidrológiai, geológiai viszonyainak feltérképezését. Segítségünkre lehetnek földhivatali dokumentumok, építési engedélyek tervrajzai, nyomvonalas létesítmények kiviteli tervei. Meghatározzuk az alkalmazni kívánt mintavételi módszert és kijelöljük a tervezett mintavételi pontokat. Amennyiben lehetőségünk van rá, terepbejárást végzünk és ellenőrizzük, hogy a helyszínnel kapcsolatban gyűjtött információink helyesnek bizonyultak e. Bármilyen változást, eltérést tapasztalunk, a mintavételi tervet annak megfelelően finomítjuk, pontosítjuk.

A mintavételi pontok kijelöléséhez alkalmazhatjuk az ingyenesen elérhető *Google Térkép* alkalmazást is:

4.1.1 ábra Egy horgásztó légi felvétele és a kijelölt partszéli mintavételi pontokat szemléltető sematikus térképvázlat (saját)

A helyszíni bejárást követően véglegesíthető a mintavételi terv, ami az alábbi információkat kell, hogy tartalmazza:

- a mintavétel célja
- a vizsgált terület térképvázlata, a kijelölt mintavételi pontok regisztrálása kódokkal, amennyiben lehetőség van rá GPS koordinátákkal
- a minták begyűjtésének sorrendje
- várható mintaszám, a vizsgálandó paraméterek szerint elkülönített mintatípusonkénti bontásban
- a helyszínen elvégzendő vizsgálatok listája a szükséges terepi mérőeszközök felsorolásával
- a laboratóriumban elvégzendő mérések listája, a módszerek és szükséges eszközök felsorolásával
- a mintavételi és mintatartósítási eljárások leírása, a mintavétel eszközeinek felsorolása, a minta kezeléséhez, tartósításához szükséges vegyszerek listázása, a minta szállításához, tárolásához szükséges edények felsorolása

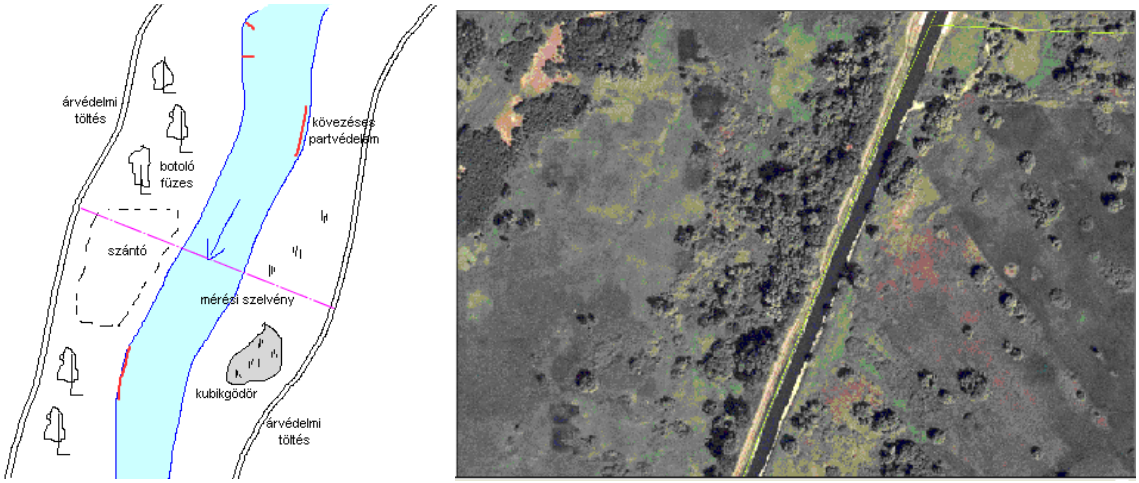
A terepbejárás alkalmával a meglévő **helyszínrajzok** ellenőrzésén és kiegészítésén kívül új helyszínrajzok is készíthetőek, amennyiben a régiek elavult információt tartalmaznak vagy egyáltalán nem állnak rendelkezésre. A jó helyszínrajz akkor segíti a mintavételt, ha kellő részletességgel tartalmazza az alábbi információkat:

- a helyszínen található épületeket,
- úthálózatot, vasutat,
- elektromos légvezetéket,
- egyedi, kimagasló azonosító pontokat (kémény, torony, stb.),
- az ismert közműhálózatot (víz, szennyvíz- és csapadékvíz csatorna, elektromos- és távközlési kábel, távhő- és gázvezeték),
- felszíni és felszín alatti tárolótartályokat, termékvezetékeket,
- technológiai berendezéseket és vezetékeket,
- feltárási, mintavételi pontokat,
- vízrajzi adottságokat.

Nagyobb horderejű környezetvédelmi vizsgálatot megelőzően komolyabb helyszínrajzot is készíthetünk, mint a szintvonalas típus. Ez egy olyan domborzat ábrázolási módszer, ahol a

szintvonal minden egyes pontja a tengerszinttől azonos távolságra (magasságra) van és segítségével a terepviszonyok könnyebben érzékelhetőek. Elkészítéséhez földmérési módszereket használunk, a földmérő ugyanis meghatározza a terület terepszintjét és a területen található tereptárgyakat (épületek, fák, utak, járdák, kerítések, támfalak, árkok, közművek stb).

Az alábbi ábrán egy mintázandó víztest helyszínrajza látható és egy légi fotó a mintavételi területről:[69]



4.1.2 ábra Mintavételi víztest helyszínrajza és légi felvétele

Hidrológiai vizsgálatok esetében a víz-, iszapmintavételt megelőző terepbejárás során meg kell figyelni minden olyan jellemzőt, ami segíti a hidromorfológiai állapot leírását. Jelölni kell továbbá a növényzet elhelyezkedését, a borítottságot, a területhasználat jellegét és mértékét. Ezeket általában szövegesen értékeljük a hullámtér és a parti sáv jellemzésekor:

- fás vegetáció jellege, aránya, a borítottság százalékos becslése, telepített vagy természetes mivolta
- védőövezet szélessége a bal és jobb parton
- területhasználat típusának megadása, azok százalékos aránya (tarvágás, rét, legelő, füves-bokros terület, szántó, gyümölcsös, lakóterület stb.)
- zonáció szélessége és típusai: például nyílt víz, lebegő vagy gyökerező hinaras, nádas, előfordulásuk foltokban vagy nagyobb területen, borítottság százalékos becslése
- terep- és kanyarviszonyok, medervonalazás, víz ki- és bevezetés helyének jelölése

[69] http://hidromorfologia.vizugy.hu/adatlapleiras.php

- mesterséges beavatkozások helye és jellege, létesített műtárgyak feltüntetése és jellemzése: kotrás, duzzasztó gát, szabályozó műtárgy

Folyóvízi mintavétel esetében a szelvény pontos elhelyezkedését, annak torkolattól számított távolságát, rögzített végpontját jelöljük a helyszínrajzon. Ez nem csak az aktuális mintavétel miatt fontos, hanem a referenciaszelvény létesítésekor a későbbi felkeresést és mintázást is segítjük vele. A sodorvonal jelölése, valamint a területen lévő diffúz szennyezőforrások feltüntetése is fontos a mintavételi pontok kijelölése miatt (például egy szarvasmarhatelep a mintázandó csatorna mellett).

A **geodéziai vizsgálatokhoz** történő mintázást megelőzően a helyszínen feljegyezzük a nyílt feltárások jellegét és számát, és döntünk azok alkalmazhatóságáról a mintavétel szempontjából. A természetes eredetű nyílt feltárások közül érdemes figyelembe venni a patakmedreket, kidőlt fák után visszamaradt üregeket, vízmosásokat stb. Mesterségesen kialakított, a mintázás szempontjából használható nyílt feltárások lehetnek a pincék, alagutak, külfejtések stb. Mindezek alapot adhatnak a szennyeződés terjedésének meghatározására szolgáló minták vételéhez. A nyílt feltárások helyét koordináták segítségével jelöljük a mintavételi tervhez csatolt térképen, helyszínrajzon. A szelvények tervezett elhelyezkedéséről is térképet készítünk: ezeket a felszínalaktani sajátosságokhoz igyekszünk igazítani, például a lejtőszakaszok mindegyikét önálló szelvénnyel kell jellemezni. A területen belül az eltérő talajtani sajátosságokat kiválóan reprezentálják a növények. Fontos szempont a mintavételi pontok kijelölésekor, hogy azok ne legyenek utak és vasutak közelében, a távvezetékektől is legalább 50 m távolságot kell tartani, de lehetőség szerint inkább többet.

A **talajszelvények** létesítésekor a szelvény kijelölése a terepbejárás alkalmával történik és a felszín geomorfológiai viszonyai a mérvadóak: a szelvényeknek lehetőleg a domborzat minden elemét reprezentálni kell.

A **mezőgazdasági célú talajmintavételezés** előkészületeinél már a tervezéskor figyelembe kell venni, hogy helyszíni elemzést nem, vagy csak ritkán kell végezni és a laboratóriumi vizsgálat is átlagmintából történik. (A tudományos célú mintavétellel szemben, ahol kimondottan kerüljük az átlagmintázást.) A legnagyobb, összefüggő mintázandó terület nem lehet nagyobb 5 hektárnál és a megvett átlagmintáknak reprezentálni kell a területhasználatra és termesztett növénykultúrára vonatkozó sajátosságokat is. A mezőgazdasági területekről általában jó minőségű és kellően részletes topográfiai térképek állnak rendelkezésre, amik nagy segítséget nyújthatnak a mintavétel tervezéséhez. A térképeken jelölni kell:

- a parcellák méretét, kiterjedését, határait és az azonosításukhoz szükséges kódozást, valamint a termesztett növényekre vonatkozó információkat
- a részminták helyét és azok vételének tervezett időpontját.

A mintavételt a betakarítás után, de még a trágyázás és talajjavító tevékenység megkezdése előtt érdemes elvégezni. Részminta nem vehető a parcella szélének 20 méteres sávjában, trágya és egyéb talajjavító anyagok tárolására használt terület közvetlen környezetében, az állatok delelőhelyén.

Talajmintánál egy átlagmintát maximum 15-20 részminta alkot. A mintázás mélységét a terület hasznosítása határozza meg, állókultúrában például az alábbiak szerint javasolt:[70]

- szántóföldi kultúráknál 0-30 cm
- csonthéjas és almatermésű ültetvényeknél 0-30 cm és 30-60 cm
- bogyós ültetvényeknél 0-20 cm, 20-40 cm és 40-60 cm
- szőlőben 0-30 cm és 30-60 cm

Környezetvédelmi céllal végzett mintázás előtt tájékozódni szükséges a szennyező tevékenység jellegéről, a szennyező technológia részleteiről, a szennyezés mértékéről, kiterjedéséről, a kibocsátott anyagok minőségi és mennyiségi viszonyairól, valamint a veszélyeztetett természetes és mesterségesen létesített objektumok kitettségéről.

A **hulladékok** elemzésének egyik célja a minősítés:

- alapvető információ gyűjtése a fajtáról, minőségről, mennyiségről
- alkalmas-e újrahasznosításra, és amennyiben igen, milyen technológiával és milyen üzemben van rá lehetőség
- amennyiben nem újrahasznosítható, meg kell határozni a deponálás módját, helyét és a hulladékkezelés további lehetőségeit

A **települési szilárd hulladékok** mintázása előtt fel kell mérni és jól körülhatárolni azt a területet, ahol a hulladékok minőségi és mennyiségi összetételét vizsgálni szükséges. Ezen belül a felmérés szempontjából egységesként kezelt, úgynevezett gyűjtőkörzeteket jelölünk ki, amelynek megadjuk a pontos földrajzi határait, a keletkező hulladék mennyiségét és információt gyűjtünk a lakosság létszámáról.

[70] https://www.talajvizsgalat.hu/tudasbazis/a-helyes-talajmintavetel-menete/

Legtöbbször a hulladékok feldolgozása során keletkező termékekből történik az elemzés, így a mintavételi tervben pontosan meg kell határozni a vételezni kívánt mintatípusokat:

- szennyvíziszap,
- égéstermékek (füstgázok, pernye) és maradékanyagok (salak és a füstgáztisztítási melléktermékek)

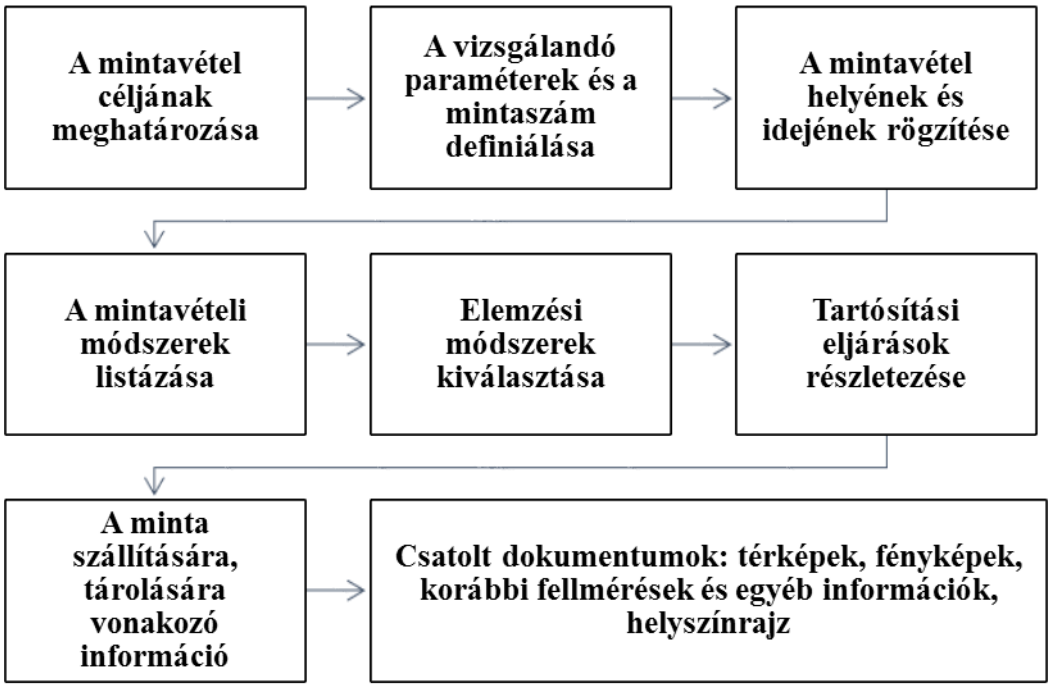
A **szennyvíziszap** mintázásának célja:

- annak vizsgálata, hogy alkalmas-e a mezőgazdaságban történő hasznosításra
- engedhető-e csatornába, befogadóba és amennyiben igen, milyen feltétellel
- ellenőrizni a szennyvíztisztítók hatékonyságát
- vegyi anyagok azonosítása, kivonásuk sikerességének vizsgálata

A mintavételi terv összeállításának egyik sarkalatos pontja a **megfelelő mintaszám** megállapítása. Figyelembe kell venni ugyanis többek között a mérendő paramétereket, az alaphipotézist legjobban kiszolgáló ismétlésszámot, a mintavételi terület méretét és a reprezentativitást, de az elemzési időt és költségeket is meg kell fontolni.

Alapvetően azt mondjuk, hogy kvantitatív analízis esetében a mintavétel során gyűjtött minták halmazára kapott eredmények alapján becsüljük a teljes mintamennyiségre nézve jellemző koncentrációt. Ezt konfidenciasávnak nevezzük. A mintázás során a megfelelő mintavételi pontok és minták kiválasztása, valamint a mintaszám meghatározása a legalaposabb felkészültség és kivitelezés mellett is hibát okoz az elemzési eredmények reprezentativitásában, hiszen egy kis részletre kapott információt extrapolálunk egy teljes rendszerre.

A fentiek és a korábbi, mintavételre vonatkozó fejezet általános irányelvei alapján készítsünk tervet az intézményünk közelében lévő terület/vízfelület mintavételére vonatkozóan. A mintavételi terv az alábbi folyamatábrán szereplő főbb pontokat kövesse:



4.2.3 ábra

Végezzünk terepbejárást, dokumentáljunk fényképek és helyszínrajz segítségével. A gyakorlatvezető által megfogalmazott elemzési célnak megfelelően jelöljük ki a mintavételi területet, szükség esetén bontsuk alterületekre és azon belül határozzuk meg a mintázás pontjait, GPS segítségével regisztráljuk a koordinátákat. Definiáljuk, hogy pont- vagy átlagmintavételt tervezünk-e. Írjuk össze a vizsgálni kívánt paramétereket és a mintaszámot, a szükséges mintavételi eszközöket, edényeket

4.1.2. Minták vétele, tartósítása, helyszínen elvégzendő vizsgálatok

1. Talajmintavétel

A talajokból az elemzés céljának tükrében több, különböző mintatípus vehető: mintázhatjuk a feltalajt és a mélyebb rétegeket, vehetünk mikrobiológiai mintát, talajvíz-mintát és elemezhetjük a talajgázokat is.

A talajmintavételre magunkkal vitt felszerelés változhat annak függvényében, hogy milyen talajtípust és milyen paraméterekre vizsgálunk. Bolygatatlan és mikrobiológiai mintavételhez például hűtőtáskával és 0,1 pontosságú mérleggel is készülnünk kell.

A talajmintavétel eszközei (Szabolcs István, 1966 alapján):[71]

[71] http://etananyag.ttk.elte.hu/FiLeS/downloads/EJ-Ovari_Kornyezeti_mintavetel.pdf

- ásó, tőr vagy spatula, ültetőlapát, geológus kalapács (valamennyi eszköz anyagát mindig a mintavétel, illetve a mérés céljától függően kell megválasztani, pl. fém, műanyag, vagy kerámia)
- vödör, textil, vízhatlan anyag
- szita, rosta (2 mm, 20 mm), mérleg
- ceruza, alkoholos/vízálló toll
- mintavevő zacskók, mintaszállító doboz és zsák
- vízhatlan kesztyű
- víz

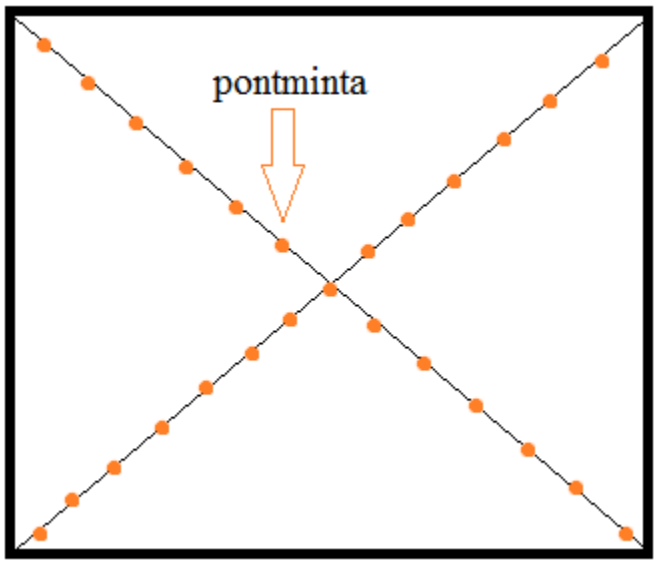
A talajszelvény/fúrás leírásához szükséges eszközök:

- fényképezőgép
- Munsell-féle színskála – színmeghatározás [minden talaj]
- lupe – mikromorfológiai megfigyelések [minden talaj]
- desztillált vizes flaska [minden talaj]
- univerzális pH papír [minden talaj]
- fenolftalein indikátor – fenolftalein lúgosság meghatározása [szikes talajok]
- 10%-os sósav – $CaCO_3$ kimutatása [minden talaj]
- 10%-os sósav és cinkpor – H_2S kimutatása [hidromorf talajok]
- 10%-os hidrogén-peroxid – Mn^{2+} kimutatása [hidromorf és erdőtalajok]
- 1% -os α–α' dipiridiloldat – Fe^{2+} kimutatása [hidromorf talajok]
- 1%-os ezüst-nitrát-oldat– Cl^- kimutatása [szikes talajok]
- 5%-os bárium-klorid-oldat – SO_4^{2-}kimutatása [szikes talajok]

A talajmintavételt az intézményünk közelében, arra alkalmas területen végezzük. Jelöljük ki a gyakorlatvezető segítségével és határoljuk körbe a mintavételi területet, készítsünk róla fényképeket, térképvázlatot.

A **felszíni talajmintavétel** történhet kézi (fúrók, rétegfúrók, ásó), vagy gépi eszközökkel:

- Az alábbi alakzatnak megfelelően helyezzük el a mintavételi pontokat, melyek számát a kijelölt terület mérete alapján határozzuk meg:



4.1.4 ábra

- Távolítsuk el a felszíni gyepréteget, amennyiben releváns.
- Tanulmányozzuk a rendelkezésre álló mintavevő eszközöket és vegyünk talajmintát: néhány cm mélyről, 50 lépésenként gyűjtsünk mintát egy műanyag vödörbe. Minden 5. pontminta után a vödör tartalmát borítsuk egy műanyag zacskóra és alaposan keverjük össze. Majd ebből a homogenizált átlagmintából vegyünk ki nagyjából fél kilogrammot és olyan, 1-2 kg talaj befogadására alkalmas polietilén zacskóba tegyük, melynek mérete lehetővé teszi, hogy saját anyagával kössük be.
- A mintákat lássuk el azonosítóval: tartalmazzon egy mintakódot, amit a mintavételi jegyzőkönyvbe is bevezetünk, tüntessük fel a mintavétel helyét, idejét és a mintavétel mélységét. Vigyázzunk, hogy az azonosító cetli vízhatlan legyen, leázni, leesni ne tudjon a mintákról. Az azonosítókra írt információkat a jegyzőkönyvben is rögzítsük.

A mintavételi eljárást és a mintavételi pontokat jegyezzük fel a jegyzőkönyvbe. Minden ponton vegyünk fel pontos GPS koordinátákat és regisztráljuk azokat a térképvázlatunkon. A koordináták alapján térképszerkesztő program segítségével (annak hiányában Google Map) készítsük el a mintavételi helyeket pontosan mutató térképet.

Válasszunk ki a területen néhány pontot és vegyünk **fúrt mintákat** 30 cm mélységből. Ehhez a rendelkezésre álló kézi vagy gépi fúrók közül választhatunk a feladatnak megfelelőt. A fúrófejek kiképzése típus és gyártó függvényében eltérő lehet, de általában egy merev és egy nyitható félhengerből kerülnek kialakításra, végükön vágóéllel.

Az alábbi ábrán a gyakran alkalmazott Eikelkamp mintavevő és a részletekben vett mélységi minta látható:

4.1.5 ábra Mintavétel Eikelkamp fúróval (Dr. Balázs Boglárka fényképei)

A fúrással lehetőség van a rétegek külön vizsgálatára: a mintákat 15 centiméterenként külön zacskóba helyezzük és alkódokkal látjuk el. A fentebb vázolt módon feliratozzuk őket. Vigyázni kell, hogy a rétegek ne keresztszennyeződjenek. (Eikelkamp fúróval egyszerre 15 cm mintát tudunk venni, így ennek a fúrónak a használatával két fúrásból tudjuk a kívánt 30 cm-t elérni).

A **talajszelvényekből** történő mintavételt főleg genetikai talajtérképek készítéséhez alkalmazzák. Jelöljünk ki egy szelvényásáshoz alkalmas területet, ahol a mélyebb rétegekből is mintázni tudunk.[72]

[72] http://www.agr.unideb.hu/~kremper/meres/minta.pdf

- Ássunk egy kb 50-70 cm széles, 1,8-2,0 m hosszú és 1-2 m mély gödröt, melynek egyik végén sima főfalat alakítunk ki A szelvény hossztengelye olyan irányú legyen, hogy mire elkészül, a fény a főfalra essen, ezzel biztosítva a további pontos munkavégzést.
- Figyeljünk oda, hogy a főfal fölött a talaj teljesen ép maradjon, ezért oda sem lépni, sem földet dobni nem szabad.
- Amikor a szelvény elkészült, a főfalat felülről lefelé haladva ásóval lenyessük, és sima felületűre alakítjuk. A nyesést felülről felfelé haladva végezzük azért, hogy az egyik talajréteg a másikat ne szennyezze. Az így elkészített talajszelvényben elhatároljuk az egyes talajszinteket.

4.1.6 ábra Talajszelvény (Dr. Türk Gábor fényképe)

Figyelem: a szelvényből kikerülő talajt úgy kell elhelyezni, hogy az semmiképpen ne kerülhessen vissza a gödörbe!

Készítsünk fényképeket a feltárt rétegekről a mélység függvényében és szintenként/mélységenként vegyünk 0,5 kg mintát, amit zacskózzunk és feliratozzunk a korábbiaknak megfelelően. Dokumentáljuk a mintákat a jegyzőkönyvben.

Jellemezzük a szelvényben feltárt talajt az alábbi vizsgálatok elvégzésével (Dr. Kádár Imre alapján)**:**

A talajminták helyszíni jellemzésére vonatkozó organoleptikus (érzékszervi), fizikai és kémiai minősítő elemzések elsősorban tájékoztató jellegűek, de nagyon fontos információval szolgálnak a mintáról és a későbbi elemzéseket is támogatják. Ha például a helyszíni minőségi gyorsteszt negatívnak bizonyult valamely paraméterre, annak a komponensek a későbbi, precízebb meghatározása valószínűleg nem lesz szükséges.

- Állapítsuk meg a **genetikai talajszinteket**, amelyek a talajképző folyamatok eredményeként alakulnak ki és képeznek jól észrevehetően elkülönült rétegeket a szelvényben. A talajmorfológiában a talajszintek megjelölésére egyezményes betűjelzést használunk, a következők szerint:[73]

- **A-szint:** A felszínen fekvő szervesanyagban gazdag, sötét színű szint. Ha szántóterület talaját vizsgáljuk, akkor azt a szintet, ameddig a talajművelő eszközök forgató, lazító hatása érvényesül *Asz*-nek jelöljük. (A nemzetközi jelölés: *Ap*) Ha nem művelt terület talajáról van szó, akkor A-szint alatt a humuszos felső szintet értjük. Az A-szint alszintekre osztható, mint *Ao*-ra, mely a talajt borító, nagy mennyiségű, kevéssé bomlott szervesanyaggal jellemezhető; A1-re, mely a humuszos szint jele; A2-re, ami erdőtalajok vagy szikesek esetében a kifehéredett, vagy kifakult kilúgzási szintet jelöli. Ezt a nemzetközi szakirodalom E-szintnek – vagyis eluviális - szintnek nevezi.
- **B-szint:** az A-szintek alatt fekvő felhalmozódási vagy átmeneti szinteket. A kilúgzással, sófelhalmozódással illetve agyagelmozdulással jellemezhető talajok esetében, ebben a szintben halmozódnak fel a felette fekvő szintekből érkezett anyagok. Azon talajok esetében, amelyekre nem jellemzők az említett szelvényen belüli mozgások, fokozatosan csökkenő humusztartalommal jellemzett átmeneti B-szint jellemző. A B-szint tovább tagolható B1, B2 alszintekre.
- **C-szint:** a talajképző kőzet jelölésére használjuk. Ezen belül elkülönítjük a *Cca*-szintet, mely a talajképző kőzetben felhalmozódott szénsavas meszet jelzi.
- **D-szint:** az ágyazati kőzet jele, vagyis annak kifejezésére használjuk, hogy a talajképző kőzet alatt valamilyen más kőzetféleség vagy a szilárd, még nem mállott kőzet található, amelyet nem alakítottak át a talajképző folyamatok.

[73] http://www.uni-miskolc.hu/~ecodobos/ktmcd1/folyamat/A%20talajszelv%E9ny.htm

A szintek közötti átmenet jelölésére kettős betűjelzést használunk, mint **AB** vagy **BC szint.** További megkülönböztetésre az indexelés ad lehetőséget, mint *Bt* (texturális B) vagy *Bg* (glejes B).

- Jellemezzük a talajszintek **színét** a genetikai feltérképezés érdekében a Munsell-skálával. A módszer nedves szín meghatározásán alapul, így a szelvényből kivett anyag vízzel való telítése szükséges.

  A színt szintenként egy-egy ujjal elgyúrt talajcsipeten állapítsuk meg a skálát figyelve. Jegyezzük fel a szín mélységét is (fakó, világos, sötét), ill. keverék színeknél a komponenseket, pl. barnásszürke-fekete (uralkodó a fekete szín, kevés szürke, kevesebb barna árnyalat). A többi szín megjelenése tarkázottságot okoz. A gyengén tarka 2 % alatt, a közepesen tarka 2-20 % között, az erősen tarka 20 %-ot meghaladó, az alapszíntől eltérő felületet jelent.

4.1.7 ábra Munsell színsáka (Envirotools Bt.)

A tarkaság erősségén túl annak jellegét is kategorizáljuk:

- **foltosan tarka:** az elütő színfoltokban különül el,
- **csíkosan tarka:** az elütő szín csíkokban különül el,
- **márványozottan tarka:** a foltok vagy csíkok határai elmosódottak,
- **hálósan tarka:** az elütő szín egymást átszövő erekben különül el,
- **mozaikosan tarka:** az elütő szín éles kontúrú három vagy sokszögek formájában különül el.

- Jellemezzük, és a jegyzőkönyvben jegyezzük fel a talaj **nedvességállapotát** az alábbi kategóriák szerint:

- **száraz:** szemre, fogásra száraz, vízzel érintkezve színe erősen változik,
- **friss:** hűvös tapintású, vízzel érintkezve színe kevéssé változik,
- **nyirkos**: fogása nyirkos, összenyomva kissé tapad, vízzel érintkezve színe alig változik,
- **nedves:** kézen nedves foltot hagy, színe vízzel érintkezve nem változik, összenyomva erősen tapad,
- **vizes:** a talaj sáros, összenyomva víz préselhető ki belőle.

A nedvesség meghatározása a talaj pillanatnyi állapotára vonatkozik, amikor a szelvény feltárásra került.

- Állapítsuk meg szintenként a talaj **szerkezetét** (pl. morzsás, rögös) és **fizikai talajféleséget** (homok, vályog, agyag), rögzítsük megfigyeléseinket a jegyzőkönyvbe.

A szerkezet jellemzésekor a morzsalékosságot vizsgáljuk és az aggregátumok jelenlétét. Amennyiben szerkezeti elemek egyáltalán nem figyelhetőek meg, tömött, poros vagy homoktalajjal van dolgunk. Ha a vizsgált talajunkból kivett kis rész az ujjaink között könnyen elmállik, széthullik, akkor gyengén szerkezetes a talaj, míg közepesen szerkezetes, ha a vizsgált morzsák nyomásra nagyrészt épek maradnak. Az erősen szerkezetes talajok ellenállóak, az ujjaink között a morzsái épek maradnak.

A fizikai talajféleség megállapítására terepi körülmények között a gyúrás és/vagy ujjtesztet használhatjuk, az alábbi táblázat alapján[74]:

Fizikai minőség	Ujjaink között morzsolva	Gyúrva
Homok	szárazon és nedvesen is éles felületeket érzünk	nem lehet golyót formálni belőle, szétesik
Homokos vályog	apró homokszemcsék mellett porszerű, sima felületű részek is vannak benne	golyó formálható belőle, hengerré nem sodorható

[74] Füleky 2011 alapján

Vályog	vizesen nem érdes, de nem is csúszós a felülete	golyó és henger is formálható belőle, gyűrű alakra nem hajlítható
Agyagos vályog	foltosan rátapad a kézre	golyóvá, hengerré, gyűrű alakúvá formálható
Agyag	nedvesen síkos, szárazon nehezen nyomható szét	mindenféle alak jól formálható belőle

A tapasztalatokat jegyezzük fel a jegyzőkönyvünkbe.

A fizikai talajféleség jellemzéséhez a laboratóriumban a beszállított mintákból határozzuk meg az **Arany-féle kötöttségi szám** értékét (*KA*) is és a belőle megállapított fizikai talajféleség kategóriát hasonlítsuk össze azzal, amit a helyszínen gyúrással és/vagy ujjpróbával kaptunk.

A *KA* azt a 100 g légszáraz talajra vonatkoztatott vízmennyiséget adja meg, amelyet a vizsgált talaj a képlékenység és hígfolyósság határán tartalmaz. Mértéke elsősorban a talaj eliszapolható frakciójának (iszap-és agyagfrakció) mennyiségétől függ, ezért használható fel a fizikai talajféleség meghatározására.

A meghatározás gyakorlatilag egy desztillált vízzel történő „titrálás”:

- Táramérlegen műanyagtálba vagy dörzsmozsárba mérünk 50 g száraz, homogén, átszitált talajmintát. Fontos, hogy a talaj nedvességtartalmát előzőleg eltávolítsuk.
- Bürettából állandó keverés közben addig adagolunk desztillált vizet a mintához, amíg a talaj a képlékenység és hígfolyósság határáig jut. Az adagolás mellett folyamatosan keverjük a mintát, hogy az egyenletes nedvesedést biztosítsuk. Az edény falára és a keverőre tapadt talajpépet időnként célszerű letisztogatni az edény aljára, hogy ez a talajrész is erőteljesen átnedvesedjen.
- A talajpép ekkor teljesen átnedvesedett, egynemű, csomómentes, a talaj az ún. **fonalpróbát** adja. Ezt úgy érzékeljük, hogy a talajpépből hirtelen kirántott és vízszintesen tartott keverőboton, illetve az edényben lévő talajpépen talajkúp keletkezik és hegye lehajlik. A mozsárhoz tartozó törőt is használhatjuk a fonalpróbához.
- Három párhuzamos mérést végzünk.

A homokos és erősen humuszos talajok nem adják a fonalpróbát. Ezeknél addig adagoljuk a bürettából a vizet állandó eldolgozás mellett, míg a talajpép felülete nem csillog, vagy a talajpép az edény hirtelen megdöntésénél, illetve ütésénél előre nem csúszik.

Arany-féle kötöttségi szám (K_A) kiszámítása:

$$K_A = \frac{V_{(ml)}}{m_{(g)}} \cdot 100, \text{ ahol}$$

$V_{(ml)}$: A fogyott desztillált víz térfogata ml-ben
$m_{(g)}$: A bemért talajminta tömege g-ban

A fizikai talajféleség tehát a kötöttségi értékből megállapítható. A K_A szám és a talaj szövete között ásványi talajok esetén jó összefüggés van, így értékéből a talaj fizikai félesége meghatározható. A sok humuszt, nátriumsót vagy nátriumiont tartalmazó talajokra jellemzően nagy K_A értéket kapunk, akárcsak a vas- és alumínium-hidroxidot tartalmazó talajok valamint a lösz esetében. A vulkáni tufák málladékának ellenben az Arany-féle kötöttsége nem jellemző érték.

A talaj szövete, fizkikai félesége	**Arany-féle kötöttségi érték**
durva homok	25<
homok	25-30
homokos vályog	30-37
vályog	37-42
agyagos vályog	42-50
agyag	50-60
nehéz agyag	60<

Vizsgáljuk meg a talaj **tömődöttségét** a kiásott szelvény falán, nagyméretű acélkés vagy geológus csákány segítésével. Soroljuk az alábbi kategóriák egyikébe a szinteket és jegyezzük fel megfigyeléseinket a jegyzőkönyvbe:

- **omlós talaj**: ásó, kés nyoma nem marad meg benne, könnyen bomlik
- **laza talaj**: vágásélek könnyen elsimíthatók, de önmagától nem omlik be
- **tömődött talaj**: vágásélek épek maradnak, a kés nehezen hatol bele
- **erősen tömődött talaj**: ásó vagy kés nehezen hatol bele, csákánnyal bontható meg és hegyének nyoma megmarad
- **tömör talaj:** csákány sem képes érdemben megbontani

Fontos a gyökérfejlődést akadályozó jelenségek számbavétele. Talajhibának minősül minden olyan tényező, mely a növény fejlődését akadályozhatja. Ide sorolható a tömör kőzet vagy gyengén mállott kőzettörmelék, laza vagy cementált kavics vagy homokkő, mészkőpad, eketalpréteg, gyepvasérc, szikesség, glejes réteg (magas talajvíz). A talajszelvény leírásánál feljegyezzük a növényi gyökerek mennyiségét, eloszlását, állapotát. Mindezekből következtetni lehet az előforduló talajhibákra is. Sós, szódás, erősen meszes vagy tömődött rétegben eltűnik pl. a gyökérzet. A behatolás mélységét azonosítani kell.

Mérjük meg a szelvény szintjeiből vett talajminták **fenolftalein lúgosságát**. A szódatartalom kimutatására alkalmas módszert főleg a szikes vagy szikesedére hajlamos talajok esetében adjuk, ahol megfigyelhető a színreakció. Cseppentsük meg a minta kis részletét és figyeljük meg a színváltozást. Az alábbi kategóriákba sorolhatjuk segítségével a talajt:

- színtelen **pH 8,4 alatt** (ez a fenolftalein indikátor átcsapási tartománya)
- enyhén rózsaszín **pH 8,4-8,7**
- közepesen erős rózsaszín **pH 8,7-9,2**
- erős-lilás rózsaszín **pH 9,2 felett**

Állapítsuk meg a szelvény szintjeiből származó talajminták **karbonáttartalmát.** A helyszínen 10 %-os sósavat cseppentünk a mintára és figyeljük a pezsgés erősségét:

- nem észlelhető pezsgés: **0 %,**
- pezsgés alig hallható: **2 % alatti**,
- gyengén pezseg: **2-5 %** közötti,
- kifejezetten pezseg: **5-10 %** közötti,
- forrva pezseg: **10 % feletti** a $CaCO_3$.

Rögzítsük a tapasztalatainkat a jegyzőkönyvbe. Amennyiben a talajminta tartalmaz karbonátot, a laboratóriumban meghatározzuk a pontos karbonáttartalmát, szénsavas mésztartalmát. Azt a mintarészletet, amit előzőleg a helyszínen megcseppentettünk, nem használjuk fel a laboratóriumi vizsgálathoz.

- Az alábbi minőségi elemzések elvégzéséhez cseppentőből adagoljuk a vegyszereket a talajmintához:
- 10%-os sósav és cinkpor: hidromorf talajok esetében fehér elszíneződés utal a **H_2S** jelenlétére
- 10%-os hidrogén-peroxid: hidromorf és erdőtalajok esetében barna elszíneződés utal a **Mn^{2+}** jelenlétére
- 1% -os α–α' dipiridiloldat: hidromorf talajok esetében vörös elszíneződés utal a **Fe^{2+}** jelenlétére
- 1%-os ezüst-nitrát-oldat: szikes talajok esetében fehér szín utal a **Cl^-** jelenlétére
- 5%-os bárium-klorid-oldat: szikes talajok esetében a **SO_4^{2-}** jelenlétét fehér csapadék jelzi

Jegyezzük fel a tapasztalatokat. Azon minták, amelyek a cseppentés hatására reakciót adtak, a laboratóriumban tovább elemzendők a pontos mennyiségi meghatározás céljából. De nem ugyanazok a mintarészletek, amelyek helyszíni analízisen átestek!

A talajminták terepi elemzéséhez használhatunk úgynevezett mérőbőröndöket, amelyek az elemzésekhez szükséges reagenseket könnyen szállítható kiszerelésben, receptekkel együtt tartalmazzák. A kolorimetriás teszteknél előnyük, hogy színskálát tartalmaznak, ami könnyebbé teszi a reakciók hatására bekövetkező színváltozás észlelését.

2. Vízmintavétel

A felszíni és felszín alatti vizek állapotfelmérése, monitorozása a környezetvédelmi analitika rutinfeladatai közé tartozik. A mintavétel nagyon sokféleképpen végrehajtható attól függően, hogy milyen közegből történik pontosan: folyó- vagy állóvíz, talaj-, réteg-, artézi- vagy kútvíz stb.

A vízmintavételhez szükséges eszközök általános listája az alábbi tételeket tartalmazza:[75]

- mintavevő palackok és kupakok (tartalék palackok és kupakok is)
- matrica a címkézéshez

[75] Dr. Szabó Csaba alapján, 2012

- alkoholos filctoll, toll, ceruza
- keménykötésű jegyzetfüzet
- vezetőképesség
- mérő (+ hőmérsékletmérő, ha nem méri egy időben a szonda), kalibrálóoldat
- pH-mérő, elektróda és kalibráló oldatok
- Eh-mérő, elektróda és kalibráló oldat
- oldott oxigénmérő és reagensek
- desztillált víz
- hűtőtáska
- rongy, papírtörlő, szemeteszsák
- bicska
- fényképezőgép
- megfelelő ruházat (vízhatlan bakancs, vízben gumiruha)
- tartalék akkumulátor és/vagy elemek
- számológép
- vegyszerek (pl. tartósításhoz)
- elemlámpa
- titráló felszerelés
- vízszintmérő (kutak esetén)

A mintavétel helyének kijelölésekor figyelembe kell venni az esetleges inhomogenitást, a vízhozamokat, szennyvízbevezetéseket, valamint a helyi adottságokat (pl. hidak szelvényében a mintavételezés is egyszerűbben elvégezhető), az elővizsgálatok – amennyiben történtek – eredményeit.

Vegyünk vízmintát egy, az intézményünkhöz közel eső felszíni víztestből. A helyszínen készítsünk térképvázlatot és fényképeket, jelöljük ki a mintavételi pontokat. Partszéli mintákat vegyünk és a mintavételi pontok kiválasztásakor figyeljük meg a víztest tagoltságát. A víz be- és kivezetés előtt és után is vegyünk mintát. Amennyiben diffúz szennyezőforrást látunk, akkor a víztest ahhoz közel eső pontján is mintázzunk, vízfolyás esetén az objektum előtt és után is.

A mintavételt manuálisan végezzük, amennyiben a part rosszul megközelíthető, teleszkópos rudat használunk. A vízmintát a mintavevő edényből azonnal áttöltjük a minta tárolására és szállítására szánt edénybe, amely anyagát az elemzendő paraméternek és a későbbi vizsgálatoknak megfelelően kell megválasztanunk. Amennyiben a part könnyen hozzáférhető

és a mintavétel közvetlenül a tárolásra, szállításra szánt edénybe is biztonságosan elvégezhető, úgy célszerű rögtön abba venni a mintát a keresztszennyeződések elkerülése érdekében. Figyeljünk oda a mintavevő és a tárolásra szolgáló palackok kiválasztására. Az üveg edények általában boroszilikát alapúak, nátriummal szennyezhetik a mintákat, míg a műanyagok szerves komponensekkel. A mintavevő/tároló tehát képes megváltoztatni a minta összetételét, ami elsősorban a kis koncentrációk mérésénél, nyomanalízisnél okozhat komolyabb problémát. Akár reakció is lejátszódhat az edény fala és valamely komponens között: például az üveg és a fluorid reakcióba léphet egymással. Általános szempont szerint a szerves anyagok analíziséhez üvegedényben, szervetlen összetevők vizsgálatához műanyag palackban kell a vízmintát venni, tárolni és szállítani, valamint az edényzet tisztaságát is biztosítani kell. Ez üvegek esetében krómkénsavas, míg műanyagok esetében salétromsavas, sósavas tisztítást és desztillált vízzel történő alapos öblítést jelenthet.

A felső rétegből merített vízmintát veszünk. A mintavevő palackot és a csavaros kupakot/dugót is legalább kétszer átöblítjük a mintázandó vízzel, majd megtöltjük.

Mérjük meg és jegyezzük fel a levegő hőmérsékletét és minden mintavételi pontban a víz hőmérsékletét, 0,1 ^{o}C-os pontossággal.

A vízmintákban a laboratóriumba történő szállításig számtalan fizikai, kémiai és biológiai folyamat játszódhat le, ami a vizsgálandó komponenst mennyiségi és minőségi szempontból befolyásolhatja. Ezért adott paramétereket már a helyszínen meg kell határozni, másokra nézve pedig tartósítani kell a mintákat.

A vízmintákban az alábbi változások következhetnek be:

- egyes összetevők kiválhatnak (fémvegyületek), adszorbeálódhatnak a minta tárolására, szállítására használt edény falán (szerves anyagok, kolloid fémvegyületek), oldódhatnak (kalcium-karbonát)
- a szén-dioxid beoldódhat a levegőből, ami változtatja a minta pH-ját, vezetőképességét, lúgosságát, szén-dioxid keménységét
- a mikrobiális folyamatok hatással vannak többek között a biológiai oxigénigény értékére, a szerves nitrogén-, foszfor-, szilíciumvegyületek mennyiségére
- levegő hatására egyes szerves vegyületek, szulfidok oxidálódhatnak

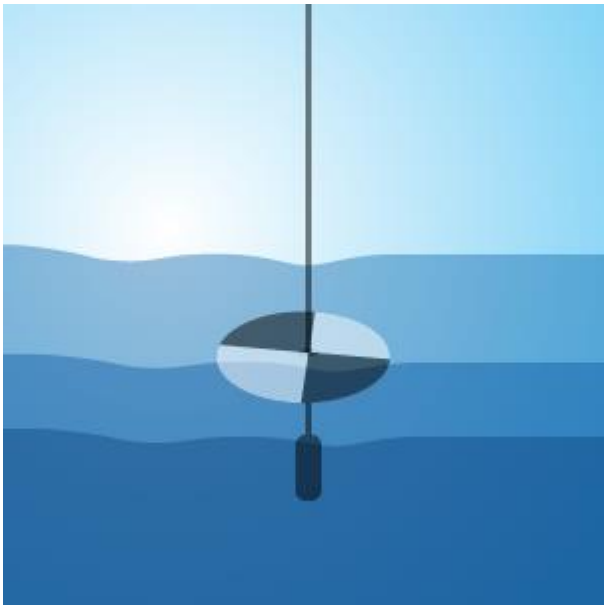
A helyszínen leggyakrabban használt tartósítószerek és tartósítási eljárások:[76]

[76]https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0019_Vizkemia_II/ch04.html

- 4 °C-os hűtés és fénytől védett szállítás, tárolás
- savas (pH<2) vagy lúgos (pH>12) biztosítása
- oxidáló szerek adagolása (HNO_3 és $K_2Cr_2O_7$),
- oldószerek alkalmazása (kloroform, széntetraklorid),
- fertőtlenítő hatású szerek ($HgCl_2$) alkalmazása a mikrobiális folyamatok gátlására

Minden pontból külön vegyünk vízmintát a későbbi laboratóriumi vizsgálatokhoz a mérendő paraméterek szerint elkülönítve. Feliratozzuk a mintákat, amely tartalmazza a mintakódot, a mintavétel helyét és idejét, a mérendő komponens nevét és a vizsgálati módszert. Az adatokat a jegyzőkönyvbe is rögzítsük a mért hőmérsékleti értékekkel együtt.

- Vizsgáljuk meg a víz **átlátszóságát** Secchi-korong segítségével. A korong négy része fekete-fehérre van színezve, nappali fénynél kell a vízbe engedni – ezt legkönnyebb hídról, műtárgyból vagy csónakból megoldani, de kellő vízmélység esetén partról is lehetséges. A tartózsinórján *cm* skála látható: a zavarosság értéke az a cm-ben kifejezett távolság, ahol a korong leengedéskor már nem, visszahúzáskor pedig újra láthatóvá válik. Jegyezzük fel a mért értékeket a jegyzőkönyvbe.



4.1.8 ábra Secchi-korong[77]

- Állapítsuk meg indikátorpapír segítségével a vízminták **kémhatását**!
- Pontonként különítsünk el mintát **elemanalitikai vizsgálatra**, amit kisebb, műanyag edénybe veszünk (például csavaros kupakkal ellátott centrifugacső) és savanyítsuk meg

[77] http://www.sagperu.com/mediciones.html

10 milliliterenként 0,5 ml salétromsavval, amit cseppentővel tudunk a helyszínen, óvatosan hozzáadni. Rázzuk össze alaposan.

- Minden pontból vegyünk mintát **oldott-oxigén meghatározáshoz**, külön erre a célra készített, csiszolatos dugóval ellátott üvegedényben vagy ennek hiányában jódszámlombikban. A vízmintával kétszer átöblített, majd színültig töltött edényekbe spatulahegynyi mangán (II)-kloridot, majd kevés nátrium-hidroxid pasztillát ejtünk. Az előre megnedvesített dugóval az edényeket buborékmentesen bedugaszoljuk. Ha buborékok maradnak benne, akkor új mintát kell vennünk! Az edényekben kialakuló csapadékot lassú fel-lemozgatással elegyítjük. Erőteljesen ne rázzuk, mert akkor az eredetileg pelyhes szerkezetű csapadék összetöredezik, és nehezen ülepíthetővé válhat. Az edényeket közvetlen napfénytől védett helyre állítjuk, hogy a csapadék ülepedjen. Szállítás előtt az edényeken a dugót parafilmmel rögzítjük, és vödörbe állítva, víz alatt tartva szállítjuk a laboratóriumba.

A vízmintákat minél hamarabb a laboratóriumba kell szállítani és feldolgozásukat megkezdeni. A vízben az oldott oxigén, ammónia, oldott reaktív foszfor, nitrit és klorofill azok a komponensek, amelyek mennyiségi analízisét a beérkezés napján, de legkésőbb másnap el kell végezni. Egyes anyagok néhány nap elteltével is még mérhetők megfelelő tárolás esetén (hűtve maximum 4 ^{o}C hőmérsékleten, tartósítva, szükség esetén fagyasztva), például a makro- és mikroelemek.

Vegyünk vízmintát **vezetékes hálózatból/kerti csapból/kútból**. A hálózati mintavétel megkezdése előtt legalább 5 percig folyamatosan folyassuk, majd a víz áramlási sebességének megváltoztatása nélkül vegyünk mintát (a csap nyitása – zárása megváltoztatja az áramlás sebességét, amely megtapadt szennyezőket oldhat be a csővezeték faláról).

- Hordozható, digitális hőmérővel mérjük meg a vízminták **hőmérsékletét**.
- Hordozható, elektródás műszerrel állapítsuk meg a minták **vezetőképességét**.
- Mérjük meg, szintén hordozható pH mérővel, a minták **kémhatását**.

Léteznek olyan kombinált műszerek, amelyek a fenti paramétereket egy mintából, egyszerre képesek kijelezni. A mért értékeket rögzítsük a jegyzőkönyvben.

A hálózati minták további elemzésére használjunk **terepi mérőbőröndöt**. A bőröndben lévő, kolorimetrián alapuló tesztek segítségével, a használati utasításban leírtakat pontról pontra követve állapítsuk meg az alábbi vízminőségi paramétereket:

- ammónium-,
- foszfát-,
- nitrit- és nitrát-ion tartalom,
- összes keménység-,
- lúgosság-
- és oldott oxigéntartalom.

A kapott eredmények alapján minősítsük a hálózati vizeket az alábbi táblázatban megjelölt módon:

FONTOS: a tényleges minősítéshez a helyszínen kapott eredmények nem elegendőek, szélesebb körű, laboratóriumi vizsgálatokkal kell alátámasztani a mért paramétereket és több komponensre kiterjeszteni a vizsgálatokat (pl. mikrobiológiai analízis).

Mért paraméterek	**Megfelelő**	**Tűrhető**
Hőmérséklet (^oC)	20	25
Fajlagos elektromos vezetés (µS/cm)	1350	1600
keménység (^od)	5 - 25	5 – 45
Lúgosság (mmol/dm^3)	10	15
Oldott oxigén (mg/dm^3)	4 -10	4 – 7
Ph	7,0 – 8,0	6,8 – 8,5
NH_4^+ (mg/dm^3)	0,2	0,5
PO_4^{3-} (mg/dm^3)	0 -0,5	0 – 5
NO_2^- (mg/dm^3)	0 – 0,1	0 – 0,3
NO_3^- (mg/dm^3)	0 - 20	0 – 40

- **Megfelelőnek** (elfogadhatónak) minősítjük az ivóvizet akkor, ha egy jellemző sem haladja meg a táblázatban a határértékek *„Megfelelő”* oszlopának értékét.
- **Tűrhetőnek** (jobb híján elfogadhatónak) minősítjük az ivóvizet akkor, ha az ammónium, a foszfát, a nitrit és a nitrát közül legfeljebb egy haladja meg a határérték *„Megfelelő”* oszlopának értékét.
- **Nem** szabad ivóvíznek minősíteni a vizet, ha akár csak egyetlen jellemző is meghaladja a táblázat *„Tűrhető”* oszlopának határértékeit.

A mért paraméterek alapján soroljuk a minősítési kategóriák szerint a vízmintáinkat és diszkutáljuk az eredményeket: magyarázzuk szövegesen, miért az adott kategóriába került. Amennyiben bármely mért komponens értéke kívül esik a táblázat két oszlopának határértékein, úgy azt is jegyezzük fel és próbáljuk értelmezni.

Amennyiben lehetőségünk van rá, vonjunk be az elemzésbe olyan csap- vagy kútvizet, amelyről biztosan tudjuk, hogy fogyasztásra nem ajánlott és hasonlítsuk össze az eredményeket az ivóvízként szolgáló mintázott vizekkel. Vizsgáljuk meg, hogy a fenti paraméterek között van-e az illetve azok, ami/amik nem teszik lehetővé a fogyasztását.

4.1.9 ábra Fogyasztásra nem alkalmas kútvíz (saját)

2. Levegőminta-vétel

A levegőminőség megállapítására, a légszennyező anyagok mennyiségének elemzésére és a folyamatos monitorozásra olyan technikák alkalmazása terjedt el a legjobban, amelyek a mintavételt és az elemzést egy időben, **„on-line”** valósítják meg. Ez költséghatékony és időtakarékos megoldást jelent, ráadásul nem kell számolnunk a minták mozgatása, szállítása során bekövetkező veszteséggel vagy elszennyeződéssel sem. Ilyen technikákat használnak általában az automata vagy félautomata levegőminőség monitorozó állomásokon, ahol folyamatosan vizsgálják a lakosság szempontjából fontos, minőséget meghatározó paramétereket és az egészségügyi határ megközelítése vagy átlépése esetén a megfelelő szervek intézkedési lépéseket tesznek.

Az **„off-line”** mintavétel általában valamely abszorpciós vagy adszorpciós elven alapuló módszerrel történik, amikor arra alkalmas reagensben elnyeletjük, vagy szilárd fázison megkötjük a vizsgálandó komponenst, tehát szelektíven elválasztjuk azt. A laboratóriumba törtnő szállítás után pedig a minták klasszikus vagy műszeres analitikai technikákkal feldolgozhatóak. A szállítás tekintetében a levegőminták talán az egyik legérzékenyebb típusba tartoznak: fénytől védve, megfelelő hőmérsékleten kell őket a laboratóriumba juttatni. Több olyan levegőminőségi paraméter is van, amelyek pontos koncentrációértékét spektrofotometriás módszerrel állapítjuk meg. Léteznek olyan, kisméretű, akkumulátorról is üzemeltethető fotométerek, amelyek terepi körülmények között is alkalmazhatóak, így nincs szükség a minták laboratóriumba szállítását.

Vegyünk mintát a **laboratórium légteréből ammóniakoncentráció** meghatározására:

- Állítsuk össze a mintavevő berendezést, amely 3, egymás után sorba kötött gázmosót tartalmaz. A gázmosók elé rotamétert kapcsolunk, ami az áramlás sebességét fogja mérni és a rendszert vízsugárszivattyúhoz csatlakoztatjuk.
- Mérjünk ki mérőhengerrel 20 cm^3 1%-os kénsavat és öntsük a gázmosókba. 30 percen keresztül folyamatosan buborékoltassunk át levegőt a mintavevő rendszeren ismert sebességgel: 20 l/óra
- A 30 perc letelte után állítsuk le a buborékoltatást és a gázmosó tartalmát kevés desztillált vízzel mossuk át egy 50 cm^3 térfogatú mérőlombikba, adjunk hozzá 1,00 cm^3 30%-os NaOH oldatot, illetve 5,00 cm^3 Indofenol „A” oldatot és alapos összerázás után 5,00 cm^3 Indofenol „B” oldatot. Újabb homogenizálást követően töltsük jelig a lombikot desztillált vízzel, zárjuk le és rázzuk össze. Hagyjuk állni 30 percig.
- Ismételjük meg az előbbi mintavételt úgy, hogy a mérőhelyen helyezzünk el 10 percre egy szűk nyakú Erlenmeyer lombikba 10 cm^3 2M koncentrációjú ammónia oldatot, majd az első mintavételnek és minta-előkészítésnek megfelelően járjunk el.

Az Indofenol „A” és „B” oldatokat az alábbiak szerint készítjük:[78]

- **Színképző reagens**: desztillált vízben feloldunk 130 g nátrium-szalicilátot ($C_7H_5O_3Na$) és szintén 130 g trinátrium-citrátot ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$) 1000 ml térfogatú mérőlombikban. Első körben folyamatos adagolás és rázogatás mellett annyi vizet adjunk hozzá, hogy a folyadékszint olyan 950 ml környékén legyen és adjunk hozzá 0,970 g szilárd nátrium-nitrozo-pentaciano-ferrát (III)-ot (nátrium-nitroprussid,

[78] MSZ ISO 7150-1

[Fe(Cn)5NO]$Na_2 \cdot 2H_2O$]). Oldjuk fel és töltsük jelre a mérőlombikot desztillált vízzel. Rázással elegyítsük. Barna üvegben tárolva a reagens két hétig eltartható.

- **Nátrium-diklór-izocianurát**: oldjunk fel 500 ml desztillált vízben 32 g szilárd nátrium-hidroxidot és hűtsük az oldatot szobahőmérsékletűre. Adjunk hozzá 2 g nátrium-diklór-izocianurátot ($C_3N_3O_3Cl_2Na \cdot 2H_2O$). Oldjuk fel teljesen és maradékmentesen vigyük 1000 ml térfogatú mérőlombikba, majd töltsük jelre desztillált vízzel. Alaposan homogenizáljuk. Barna üvegben tárolva a reagens két hétig eltartható.

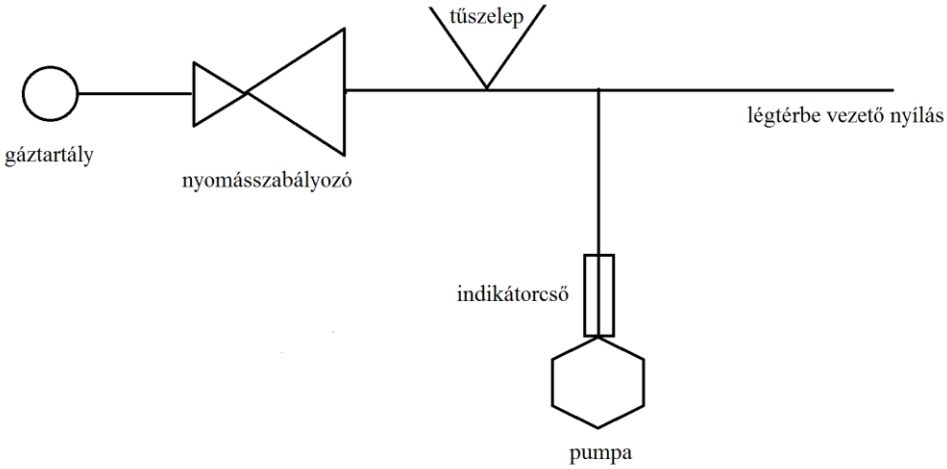
Figyeljük meg a reakciót követően az oldatok színintenzitásbeli különbségét, amikor a levegőből, és amikor az ammóniaoldat légteréből történt a mintázás. Íjuk le tapasztalatainkat a jegyzőkönyvünkbe. A megvett minták elemzése spektrofotometriásan történhet, ismert koncentrációjú ammónia törzsoldatból készített hígítási sor mellett, amely tagjait a fent ismertetett módon reagáltattuk az Indofenol oldatokkal. A spektrofotometriás méréshez készítsünk az 1000 mg/l koncentrációjú ammónia-oldatból hígítással 50,0 ml térfogatú, 50,0 mg/l koncentrációjú ammónia-oldatot. A standard oldatokat az elkészített 50,0 mg/l koncentrációjú oldatból készítjük el, melyek az alábbiak szerint tartalmazzanak ammóniát:

0,0 - 0,1 – 0,1 – 0,2 – 0,5 – 1,0 mg/l

A 0,0 mg/l koncentrációjú ammóniaoldat lesz a vakminta is. A kapott kalibráció/jel függvény alapján meg tudjuk határozni a minták pontos koncentrációját, amennyiben a kalibráló tagokkal együtt, 655 nm hullámhosszon. A módszer kimutatási határa 0,003 és 0,008 mg/l között van.

Használjunk **indikátrocsöveket** az intézményünk különböző pontjaiban a levegőminőség elemzésére. Vizsgáljuk a laboratóriumok, előadók és folyosók levegőjét. A rendelkezésre álló indikátorcsöveken keresztül a hozzájuk tartozó pumpa segítségével tudjuk átáramoltatni a levegőt, amelyek kémiailag inert, szilárd hordozóra felvitt reagenseket tartalmaznak. Ezeket kereskedelmi forgalomban előre töltött állapotban lehet megvásárolni.

A gyártó által megadott használati utasítás szerint csatlakoztassuk pumpához az indikátorcsövet és kompresszor segítségével olyan fordulatszámon üzemeltessük a pumpát, hogy megfelelő térfogatban áramoljon keresztül a vizsgálandó mintagáz a hengeres üvegtesten. Az alábbiakban a mintavevő összeállításának vázlatos rajza látható:



4.1.10 ábra

A csőben lévő szilárd töltet elszíneződéssel jelzi az adott komponens jelenlétét a mintagázban, valamint a falán lévő osztott skála segítségével annak koncentrációját is indikálja. A színintenzitásnak megfelelő értéket olvassuk le és regisztráljuk a jegyzőkönyvünkben. Diszkusszióban értékeljük a kapott eredményeket és végezzünk összehasonlító elemzést a vizsgált helyiségek tekintetében.

Néhány, gázok vizsgálatára kifejlesztett, légmentesen zárt detektorcső hordozójára felvitt anyag összetételét tartalmazza az alábbi felsorolás:[79]

- **Arzén** detektorcső: arany-sót vagy megfelelő jelzőanyagot tartalmaz. A kimutatható legkisebb mennyiség 0,25 ppm vagy ennél kevesebb.
- **Szén-dioxid** detektorcső: hidrazin és kristályibolya jelzőanyagot tartalmaz. A kimutatható legkisebb mennyiség 100 ppm.
- **Szén-monoxid** detektorcső: jód(V)-oxidot, szelén(IV)-oxidot és füstölgő kénsav jelzőanyagot tartalmaz. A kimutatható legkisebb mennyiség 5 ppm vagy kevesebb.
- **Hidrogén-szulfid** detektorcső: ólom-só jelzőanyagot tartalmaz. A kimutatható legkisebb mennyiség 0,2 ppm vagy kevesebb.
- **Nitrogén-monoxid** és **nitrogén-dioxid** detektorcső: Cr(VI)-sót (oxidáló rétegként) és difenilbenzidin jelzőanyagot tartalmaz. A kimutatható legkisebb mennyiség 0,5 ppm
- **Kén-dioxid** detektorcső: jód-keményítő jelzőanyagot tartalmaz. A kimutatható legkisebb mennyiség 0,5 ppm.

Az indikátorcsövekkel végzett elemzések relatív szórás 10 – 20 relatív % között van.

[79] https://www.ogyei.gov.hu/dynamic/2018_2_kozlemeny/2_2018%20osszevont%20kozlemeny.pdf

4.1.3. Mintavételi jegyzőkönyv készítése

A mintavétel minden lépését dokumentálni kell a mintavételi jegyzőkönyvbe, amelyen egyértelműen fel kell tüntetni a mintavétel helyét, pontos idejét és a mintavételt végző személyek nevét, elérhetőségét. A jegyzőkönyv alapján minden mintának nyomon követhetőnek kell lennie és a mintavételt szükség esetén pontosan meg kell tudni ismételni belőle (reprodukálhatóság). Minden jelölésnek egyértelműnek kell lennie, bármilyen kérdés felmerülése esetén ugyanis a probléma eredetét a mintavételi jegyzőkönyv alapján lehet azonosítani. Tartalmaznia kell a mintavételi pontok végleges helyét, lehetőleg GPS koordinátákkal azonosítva, a mérendő paraméterek szerinti kódozást, a mintavétel módját, pontos idejét, az időjárási és terepviszonyokat, hőmérsékletet stb.

Bármilyen megfigyelést teszünk, ami hatással lehet a mintavételre, azt szövegesen és kellő részletességgel kifejtve rögzíteni kell. Például vízfelszínen olajfolt, habzás, nagy felületű algásodás, elpusztult kagyló, hal. Ezeket érdemes fényképekkel dokumentálni é a mintavételi jegyzőkönyvhöz csatolni:

4.1.11 ábra Halpusztulás dokumentálására szolgáló felvétel (saját)

Tartalmaznia kell a megvett minták mennyiségét és a helyszínen elvégzett érzékszervi, klasszikus és kisműszeres elemzések eredményit. Ezek alapján javaslat tehető a tervezett laboratóriumi mérések bővítésére, szűkítésére.

A jegyzőkönyv szépen követhető, átlátható formában legyen elkészítve, részesítsük előnyben a táblázatok használatát. Csak tollal írjunk, a javításokat egyértelműen jelöljük.

Az alábbiakban talajmintavételi jegyzőkönyvi példákat mutatunk be:[80]

Mintavételi jegyzőkönyv

Dátum:_____ sorszám:__/__/__

Mintavételezést végezték: _____

Helyszín:_____ EOV (E)_____ EOV (N)_____

Talajszelvény száma:_____

Mintavételezés módja:_____

Talaj típusa:_____

Minta jele	Mélység (cm)	Mintagyűjtő típusa	Mintatartósítás	Kért vizsgálatok	Megjegyzés

_____

aláírás

[80] Dr. Szalai Zoltán alapján http://etananyag.ttk.elte.hu/FiLeS/downloads/EJ-Ovari_Kornyezeti_mintavetel.pdf

Mintavételi összesítő

Dátum:_____ sorszám:__/__/__

Jegyzőkönyvek száma:_____

Helyszín:_____ EOV (E)_____ EOV (N)_____

Talajszelvény száma:_____

Mintavételezés módja:_____

Talaj típusa:_____

Összeállította:_____

Talajszelvény jele	Mintavételi jegyzőkönyv száma	Mintavételt végzők neve	Minták jele	Szilárd minták száma/egyéb minták száma	Megjegyzés

_____

aláírás

Az alábbi ábrán pedig egy mintavételi pontokat és helyszíni mérési eredményeket dokumentáló, hallgatói gyakorlaton készült jegyzőkönyvi oldal látható:

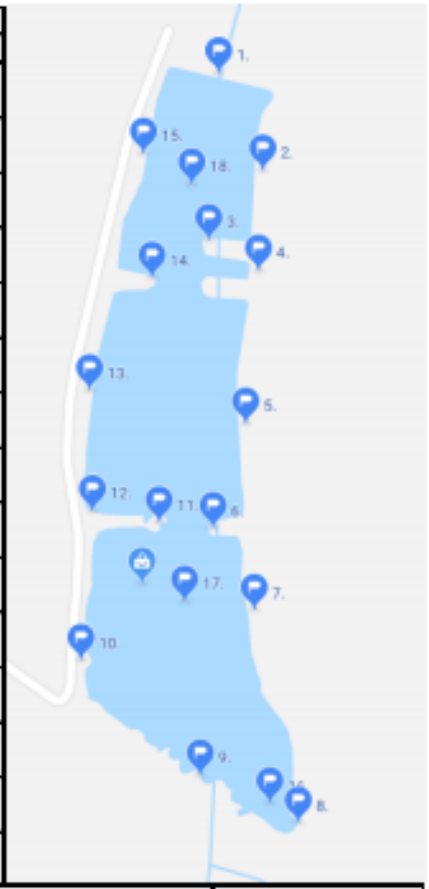
II. Mintavételi pontok

A mintavételi pontokat előre kijelöltük:

- **15 db partmenti** és
- **3 db nyíltvízi** mintavételi pontot.

A pontos **GPS-koordinátákat** és a mintavételi pontokon mért **vezetés**, illetve **hőmérséklet** adatokat az *1. táblázat* tartalmazza. A mintavétel során 18-18 víz, üledék, növény, és talajmintát vettünk.

Minta	Koordináták	Hordozható pH-mérővel mérve		
		G (µS/cm)	T (°C)	pH
1	N 47.36312°, E 021.42109°	971,0	20,5	8,27
2	N 47.36261°, E 021.42142°	962,0	20,3	8,24
3	N 47.36225°, E 021.42101°	945,0	21,8	8,25
4	N 47.36209°, E 021.42139°	962,0	21,3	8,29
5	N 47.36129°, E 021.42129°	963,0	21,7	8,32
6	N 47.36074°, E 021.42105°	947,0	21,1	8,36
7	N 47.36031°, E 021.42136°	940,0	21,6	8,35
8	N 47.35920°, E 021.42169°	945,0	20,5	8,32
9	N 47.35945°, E 021.42095°	944,0	20,6	8,38
10	N 47.36005°, E 021.42005°	956,0	22,1	8,37
11	N 47.36077°, E 021.42064°	957,0	23,1	8,25
12	N 47.36083°, E 021.42013°	947,0	22,3	7,61
13	N 47.36146°, E 021.42011°	955,0	21,7	7,86
14	N 47.36205°, E 021.42059°	964,0	20,7	8,12
15	N 47.36270°, E 021.42052°	963,0	20,8	8,24



Nyílt vízi minták:		Multiparaméteres szondával mérve					Víz mélys. mérő korong	
		G (µS/cm)	T (°C)	Oxigén tel. (%)	Oxigén t. (mg/L)		Átlátsz. (cm)	Vízmélys. (cm)
16	N 47.35930°, E 021.42148°	919,0	21,6	104,00	9,24	Közvetl. vízfelszín a.	30	44
17	N 47.36036°, E 021.42083°	918,1	21,5	105,30	9,23	Közv. vízf.	30	150
		849,4	19,0	51,30	4,81	150 cm m.		
18	N 47.36254°, E 021.42089°	903,2	21,0	68,00	7,72	Közv. vízf.	25,6	145
		871,0	18,7	57,50	5,37	150 cm m.		

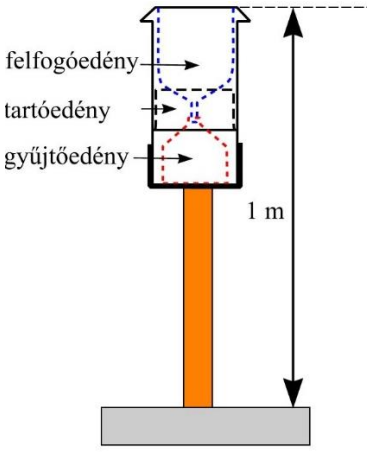
4.1.4. Terepi mérések hordozható műszerekkel: hidrometeorológiai, geodéziai mérések, fizikai kémiai jellemzők és hidrosztatikai, hidrodinamikai, vízrajzi mérések

A korszerű műszertechnológia számos készüléket kínál, amelyek könnyen mozgathatóak és kellően robosztusak a terepi installáláshoz és használathoz.

A **hidrometeorológia** a légköri jelenségek víztani hatásaival foglakozik. Határtudományként értelmezhető, amely a hidrológia és a meteorológia jelenségeinek összefüggései révén keletkezett. A hidrometeorológiai mérések jelentősen hozzájárulnak a helyes vízkészlet gazdálkodáshoz és a vízháztartási egyenleg elemzéséhez.

A hidrometeorológiai jellemzők közül végezzük el az alábbiak műszeres meghatározását:

- **Csapadékmérés:** a csapadékmennyiség meghatározása a lehullott víz térfogatának mérésén alapul. Két fontos jellemzője van: az egyik a keletkező vízréteg magassága *mm* egységben megadva, a másik az intenzitása *mm/h* vagy *mm/min* egységben kifejezve. Több típusú csapadékmérő műszer létezik, melyek kialakítása kicsit eltérő.
- A bádogból készülő **ombrométer** felfogó edényéhez egy térfogatkalibrált üveg mérőhenger tartozik, köpenyében tölcsér és gyűjtőedény kap helyet. Helyezzük el a csapadékmérő egységet a hozzá tartozó oszlop és tartóvas segítségével úgy, hogy köpenye a terepfelszín felett 1 méterrel legyen. Széltől védett helyen kell felállítni biztosítva, hogy a csapadék körkörösen, 45°-osnál kisebb szögben is akadálytalanul belejusson. Esőzések alkalmával naponta, ugyanabban az időpontban kell üríteni, hevesebb zivatarok esetén sűrűbben is annak érdekében, hogy a túlfolyásból adódó veszteséget elkerüljük.



4.1.12 ábra Ombrométer[81]

[81]http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/MeteorologiaiMuszerekEsMerorendszerek/ch04s02.html

- Az ombrométerhez nagyon hasonló felépítésű a **billenőedényes csapadékmérő**, belsejében azonban egy érzékelő található: amikor egy *mm* vízoszloppal egyenlő mennyiségű csapadék gyűlik össze az edényben, az lebillen és egy érzékelőn keresztül egyidejűleg elektromos impulzust vált ki. Ez számolja, hányszor telt meg az edény és közvetíti azt egy számítógépes jelfeldolgozó egységhez. Így az edény manuális ürítése nélkül, könnyen, terepi körülmények között, automatizált formában mérhető a lehullott csapadékmennyiség.
- A **piezoelektromos érzékelővel ellátott csapadékmérő** egy olyan továbbfejlesztett mérőműszer, amely nem gyűjti a csapadékot, így a szennyeződések, levelek és egyéb, az edénybe jutó anyagok nem zavarják a mennyiségi meghatározást. A csapadékmérő egy rozsdamentes acél felülettel rendelkezik, amelybe piezoelektromos érzékelő van beépítve. A ráhulló esőcseppek energiáját méri és megállapítja az egyedi cseppek tömegét, illetve sebességét. Az adatok gyűjtése, tárolása és kiértékelése ebben az esetben is számítógéppel történik.
- A csapadék intenzitásának elemzésére az **ombográf**, más néven csapadékíró műszer alkalmas. A csapadék egy csövön át az eszközbe jut, amelyben egy hajtott írókar található. A befolyó víz egy úszót emel meg a hengeres test belsejében, ami egyúttal az úszó függőleges rúdjára rögzített írókart is megemeli. Ez egy forgó hengerhez csatlakozik, és a körbefordulással egy rögzített adatlapon jelöli a csapadék magasságát és időbeni eloszlását.

Tanulmányozzuk a rendelkezésre álló csapadékmennyiség és csapadékintenzitás mérő műszer működését, szereljük össze és helyezzük ki azt. Amennyiben az időjárási körülmények nem teszik lehetővé a valós meghatározást, teszteljük az eszközt úgy, hogy vízcseppeket juttatunk bele.

- **Szélerősség mérés:** a szél paraméterei fontos hidrometeorológiai jellemzők, amely hatással van többek között a vízfelületek párolgására, valamint nyílt víztesteken hullámzáskeltő hatással bír.

Az **anemométer** a szél sebességének mérésére alkalmas eszköz. Felszín közelében az úgynevezett kanalas változatát használjuk, míg magasabb légrétegekben hidrogénnel töltött gömböket alkalmaznak.

- Tanulmányozzuk a szélirány jelzésére szolgáló, rendelkezésre álló szélkakast/szélzsákot/szélzászlót, valamint a kanalas szélsebességmérőt.

- A szárnykerekes, digitális szélsebességmérő szerkezethez tartozó mérőóra *m/s* vagy *km/h* mértékegységben jelzi a mért értéket.

4.1.13 ábra Szárnykerekes légsebességmérő[82]

A modernebb, terepen is alkalmazható eszközök már termikus érzékelővel vannak ellátva, beépített hőmérsékletmérőt tartalmaznak, érzékelőjük teleszkópos és az adatok kijelzésén túl azok gyűjtésére, tárolására és egyes eszközök a feldolgozásukra is alkalmasak.

A szélerősség és szélsebesség értékeiből széltérképek szerkeszthetőek.

Intézményünk udvarán, amennyiben az időjárás engedi, állapítsuk meg a szélsebességet védettebb és nyíltabb területen is. Hasonlítsuk össze a mért értékeket és kategorizáljuk azokat az alábbi táblázat alapján, ami a szélsebesség és a szélerősség kapcsolatáról nyújt információt:[83]

Szélerősség fok	Szélsebesség (m/s)	Megnevezés
1	0,6 -1,7	nagyon gyenge szellő
2	1,8 -3,3	gyenge szellő
3	3,4 -5,2	gyenge szél
4	5,3 - 7,4	mérsékelt szél
5	7,5 -9,8	erős szél
6	9,9 - 12,4	nagyon erős szél

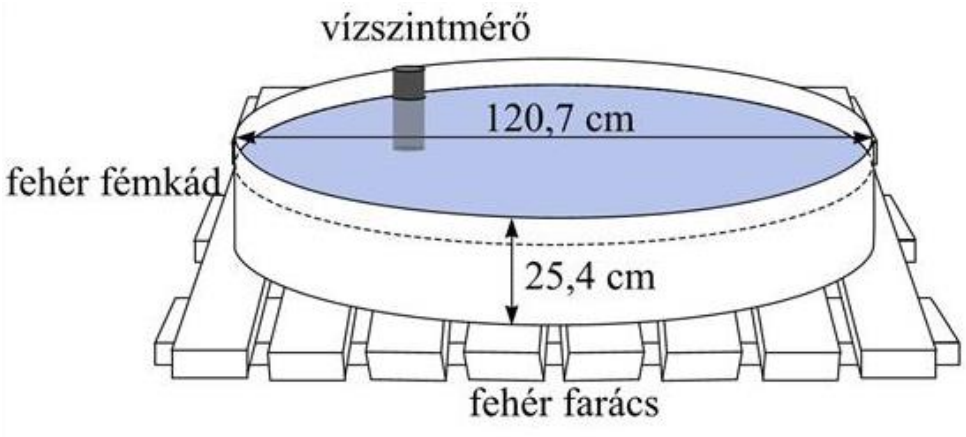
[82] https://www.conrad.hu/hu/szarnykerekes-szelsebessegmero-legsebessegmero-anemometer-beepitett-leghomerovel-extech-sdl310-103834.html
[83] http://kepzesevolucioja.hu/dmdocuments/4ap/14_1223_007_101130.pdf

7	12,5 -15,2	szélvihar
8	15,3 -18,2	erős szélvihar
9	18,3 - 21,5	nagyon erős szélvihar
10	21,6 - 25,1	szélvész
11	25,2 - 29,0	orkán
12	29,1 <	pusztító orkán

- **Párolgásmérés:** az úgynevezett evapotranszspiráció a vízháztartási mérleg legnagyobb mértékű kiadását adja. Kifejezése azzal a vízoszlopmagassággal történik, amely egységnyi idő alatt egységnyi felületről pára formájában távozik. Mértékegysége a *mm*.

− A párolgás számszerű meghatározásához úgynevezett **párolgásmérő kádakat** használunk. Ezek kellően nagy felületűek és a talajfelszínen, farácson vannak elhelyezve. Vízzel teljesen színültig töltjük őket, majd vízszintmérővel mérjük a kipárolgott mennyiséget. Közben a mérési idő alatt hulló csapadék mennyiségét is monitorozni kell, amelyet hozzáadunk a kádban mért vízoszlopmagassághoz. A kádban minden nap kétszer nézzük meg és jegyezzük fel a vízoszlop magasságát *mm* egységben, valamint a víz és a levegő hőmérsékletét. A méréshez az úgynevezett *Pische csövet* használjuk, amelyből a mérést követően a vizet visszaöntjük a párolgásmérő kádba.

Tanulmányozzuk a párolgásmérésre használt kád és a hozzá tartozó *Pische cső* használatát. A párolgásmérést általában április 1. és október 31. között végzik.



4.1.14 ábra Párolgásmérő kád[84]

[84]https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/20110073_meteorologiai_muszerek_merorendszerek/ch04s02.html

A **geodézia** igen összetett és szerteágazó feladatai közül a gyakorlati földmérés feladata a felszínen található természetes és antropogén eredetű alakzatok, objektumok relatív és egymáshoz viszonyított helyzetének megállapítása, azok térképészeti ábrázolása és kitűzése. Számos célból lehet szükség geodéziai mérésekre, a földtudomány pedig a környezetvédelmi elemzést is segíti. Segítségünkre lehet a környezetvédelmi monitoringpontok, mintavételi helyek kijelölésében, kitűzésében és térképen való elhelyezésében, szintezett helyszínrajzok készítésében. Például egy hulladéklerakó utáni rekultiváció megtervezésében:[85]

- a hulladéktest határának és tágabb környezetének domborzati felmérésével,
- a felszíni vízfolyások geometriai modellezésével,
- növényzetborítottság kiterjedésének bemérésével.

A környezeti vonatkozású geodéziai mérések alapvetően adatnyerést jelentenek az alábbiak szerint:

- közvetlen adatnyerés, például terepi mérés által,
- közvetett adatnyerés, például korábbi légifelvételek kiértékelésével,
- másodlagos adatnyerés, például meglévő térképek számszerűsítése által.

A leggyakrabban alkalmazott terepi mérések a vízszintes síkrajzi módszerek és a szögmérések, amelyek eszközei az alábbiak:[86]

- **Vízszintes síkrajzi mérések:** egyenes kitűzése és metszése kitűzőrudakkal, derékszög kitűzése kitűzőrúd és szögprizma használatával, derékszög kitűzése kitűzőrudak és szögprizma, vagy mérőszalag és zsineg használatával, talppontkeresés kitűzőrudakkal és szögprizmával, párhuzamosok kitűzőrudakkal és szögek felezése.

- **Egyéb síkrajzi feladatok:** egyenesek metszése beintéssel és beállással, párhuzamosok kitűzése, két derékszög kitűzése útján és külsőpontra mért kétszeres szögméréssel, szögek felezése műszer nélkül, körívvel és mérőszalaggal

[85]http://www.theodolight.eu/hu/content/f%C3%B6ldm%C3%A9r%C3%A9sk%C3%B6rnyezetv%C3%A9delmi-projektekhez
[86] https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0032_kornyezetgazdalkodas1/ch11s05.html

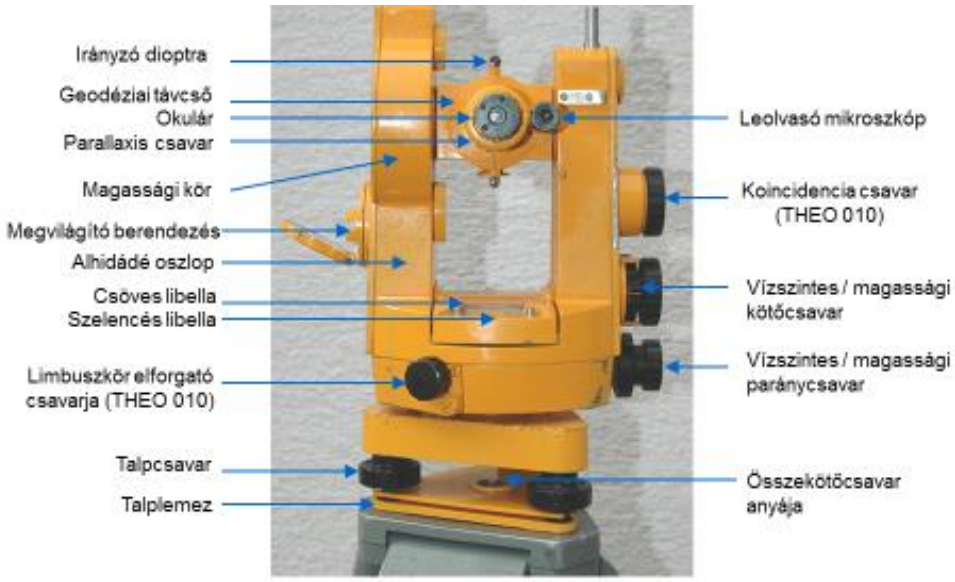
A vízszintes szögmérés eszköze a **teodolit**, amely segítségével tetszőleges nagyságú vízszintes és magassági szögek egyaránt mérhetőek.

A távolságmérés közvetlen eszközei a mérőszalag és a mérőléc, míg közvetettek az optikai vagy lézeres távmérő. Feladatuk két pont között a valódi távolság megmérése és vízszintesre redukálása.

A terület számszerű meghatározásához használható a már fent említett teodolittal történő szögmérés, a magasságméréshez pedig egy teodolithoz hasonló elven működő, de a fekvőtengelye körül forgatható távcsővel rendelkező eszközt használunk. A magasság meghatározásának elve, hogy a két pont felett, amely magasságkülönbségét meg kívánjuk állapítani, szintfelületet veszünk fel és a pontok közötti függőleges távolságot határozzuk meg. Az eredmény megadásához szintezőlécet használunk, amin a magasság értéke *cm*-skálán olvasható le.

Ismerkedjünk meg a geodéziában környezetvédelmi célú mérésekhez is gyakran alkalmazott teodolit felépítésével és működésével. A gyakorlatvezető segítségével állítsuk össze a műszerhez tartozó állványt és a szorító csavarok segítségével fixáljuk. Közel vízszintes fejezettel állítsuk fel, közelítőleg az álláspont felé. Tanulmányozzuk a szerkezeti elemeit: állótengely, leolvasó berendezések, optikai vetítő.

Az alábbi képen a teodolit felépítése látható:[87]



4.1.15 ábra A teodolit felépítése és szerkezeti elemei

[87] Tánczos L.: Általános geodézia. pp. 119-127.

Az optikai vetítőbe nézve az álláspont megjelölésének képét irányozzuk be a talpcsavarok mozgatásával. A gyakorlatvezető segítségével állítsuk be a teodolitot.

Gyakoroljuk az irányzást:

- Állítsuk élesre a szálkeresztet, majd a laza kötőcsavarok mellett a gyakorlatvezető által kijelölt mérendő pontot megirányozzuk, és a csavarokkal rögzítjük a szerkezetet.
- A parallaxis eltüntetésével a választott pont leképződik a szálkereszt síkjában és mindkettőt élesen fogjuk látni. Ezt a parallaxiscsavar mozgatásával tudjuk elérni.
- Irányozzuk be teljesen a mérendő pontot úgy, hogy a pont megjelölésének képe szimmetrikus legyen az álló irányszálhoz képest. Ehhez először a magassági, azután a vízszintes irányítócsavar forgatásával a pont képét előbb a vízszintes szálra állítjuk úgy, hogy felezze, majd a függőleges szállal is felezzük azt.
- Tüntessük fel a jegyzőkönyvben a magassági irányzás helyét.

A vízszintes szögmérési módszerek közül a gyakorlati geodéziában az *iránymérés* a leginkább elterjedt. Végezzünk iránymérést a teodolit segítségével:

- Állítsuk fel a műszert és élesre az okulárral a távcső szálait.
- Végezzük el az irányzást az első pontra és olvassuk le a vízszintes kört.
- Végezzük el az irányzást a másik pontra is, az óramutató járásával megegyező, pozitív forgási értelemben és olvassunk le a vízszintes kört a második pontra.
- Minden következő pontra végezzük el az irányzást és a leolvasást, majd irányozzunk az első pontra és olvassunk le. Ezzel az műveletsorral, amit horizontzárásnak nevezünk, ellenőrizni tudjuk a műszer teljes mozdulatlanságát, ami alapvető mérési feltétel.
- A legutolsó irányzás után a távcsövet áthajtjuk, az alhidádét átforgatjuk és a mérési sorozatot a pontok ellentétes sorrendjében, ellenkező forgási értelemben ismételjük. Megirányozzuk tehát a legutoljára beirányzott legelső pontot, majd sorban megirányozzuk a pontokat és elvégezzük a leolvasásokat.
- A mérési folyamatot az első pont irányzásával és az oda vonatkozó leolvasásokkal zárjuk, minden adatot rögzítünk a jegyzőkönyvben és kiszámítjuk a pontok irányértékét, ami az ismételt mérések egyszerűsített számtani középértéke:

$$\ell = \ell^{\mathrm{I}}_{\mathrm{fő}} + (\ell^{\mathrm{I}}_{\mathrm{csonka}} + \ell^{\mathrm{II}}_{\mathrm{csonka}}) : 2, \text{ ahol}$$

a *római szám* a távcsőállások száma,

$\ell_{fő}$ a főleolvasás értéke,

ℓ_{csonka} pedig a csonkaleolvasás értéke.

A helyszínen elvégezhető műszeres elemzések közül talán a **fizikai és kémiai paraméterek** megállapítására fejlesztették a legtöbb, terepi körülmények között is alkalmazható megoldást. A kereskedelmi forgalomban kapható mérőbőröndök a klasszikus analitikai teszteken kívül lehetőséget biztosítanak helyszíni, műszeres elemzésekre is. Az adott komponensek meghatározására szolgáló összes reagenst tartalmazzák, valamint a részletes recepteket, amelyek lépéseit követve sokszor műszeres technikával történik a mennyiségi meghatározás.

- A **pH és elektromos vezetőképesség** mérésére szolgáló kompakt eszközök akár talaj-, akár vízmintavételnél jól alkalmazhatóak. A rendelkezésre álló analitikai mérőbőröndben található, 9V-os elemmel működő pH mérő segítségével állapítsuk meg a frissen vett vízminták kémhatását. Fontos, hogy a terepre indulás előtt ellenőrizzük a műszer állapotát, és az elem töltöttségét. Mindig legyen nálunk pót elem vagy akkumulátor. A pH mérő elektróda mellé a bőröndbe puffer oldatokat csomagolnak, amelyek a kalibrálásra szolgálnak. Az elektróda kalibrálását ugyanis minden mérés előtt el kell végezni. Általában három pufferoldatot találunk a készletben: az egyik kémhatása 7 körüli, egy a savas, egy pedig a lúgos tartományban van beállítva. A kalibráláshoz két oldatot használunk: az egyik a semleges kémhatású, a másik pedig a mérendő mintától függően a savas vagy a lúgos kémhatású legyen. A kalibrálást követően a minták pH értékét meghatározzuk úgy, hogy belemerítjük az elektródot és megvárjuk, amíg a kijelzőn megjelenő érték stabilizálódik. Két minta között desztillált vízzel elöblítjük és szálmentes szűrőpapírral a nedvességet óvatosan felitatjuk a felületéről. A mérési eredményeket feljegyezzük. A pH mérő elektródát mindig megtisztítva kell eltennünk és az előírtnak megfelelő oldatba mártva tárolnunk. A kapott pH értékeket hasonlítsuk össze indikátorpapírral kapott eredményekkel.

  Határozzuk meg a minták elektromos vezetőképességét is A terepen is üzemeltethető, digitális kijelzővel ellátott, elemről működő konduktométerek általában három különböző méréshatáron képesek az elemzésre és a felső méréshatáruk 20 mS/cm körül mozog. A pH méréshez hasonlóan járunk el, a kapott vezetőképességi értéket a jegyzőkönyvbe lejegyezzük.
- Az **oldott oxigéntartalom** helyszíni meghatározására szolgáló elektrokémiai érzékelő műszer ólom anódot és ezüst katódot tartalmaz. Kalibráljuk a mérőműszert oxigénmentesített és 100% telítettségű vízben, majd mérjük meg a vízminták oldott oxigéntartalmát és rögzítsük a jegyzőkönyvben.

- Számos vízminőségi paraméter helyszíni meghatározásához fejlesztettek **spektrofotometriás módszert**, amely a vízmintákon kívül levegő- és talajminták terepi elemzésére is jól alkalmazható. A hordozható változat gyártótól függően eltérő felépítésű, a mérődobozok tartozékaként árult eszközök a legtöbbször fix hullámhosszakon üzemeltethetőek: azokon, amelyeken a vizsgált komponenseknek, vagy azok kémiai reakciókban átalakított formáinak jellemző elnyelése van (például 635 nm, 585 nm, 565 nm és 480 nm). A fotométerek vagy akkumulátorról, vagy elemről üzemeltethetőek, a helyszínre indulás előtt ezek töltöttségét mindig ellenőrizni kell. A mérőbőrönd tartalmaz kompatibilis küvettákat, amelyek 15-20 ml térfogatban szoktak a rendelkezésre állni.

  Fotometriás módszerrel vízmintákból olyan komponensek meghatározására nyílik a helyszínen lehetőség, mint a vas, nitrit-, nitrát-, szulfát-, foszfát-, ammónium-ion stb. A helyszíni mérések kivitelezéséhez gyártott kofferekben lévő fotométerekkel 1% transzmisszió pontossággal végezhető mérés. Az említett komponensek mennyiségi elemzése általában valamilyen színreakción alapul, ahol a kialakult szín arányos az oldatbéli mennyiséggel.

  Határozzuk meg a rendelkezésre álló környezetanalitikai mérőkoffer segítségével a fotometrálható paraméterek mennyiségét. Kövessük lépésről lépésre a csatolt recepteket. Amennyiben beépített, gyárilag elmentett kalibrációval dolgozik a műszerünk, úgy nekünk nem szüksége külön kalibrációs oldatsorozatot készíteni, ellenkező esetben igen. Vakmintát minden mért komponens esetében készítsünk desztillált víz segítségével.

Mérés:

- Kapcsoljuk be és hagyjuk melegedni a fotométert, válasszuk ki a mérendő komponens elnyelési maximumának megfelelő elemzési hullámhosszt.
- A fotométert desztillált vízre nullázzuk és a mérést minden komponens esetében a vakmintával kezdjük.
- Mindig figyeljünk, hogy a küvettába elegendő oldatot töltsünk ahhoz, hogy elérje a vízszint a fényútat és alaposan töröljük meg a fényútba eső oldalait a szennyeződések, nedvesség és ujjlenyomatok eltávolítása érdekében.
- Olvassuk le a digitális kijelzőről minden minta után a mért értéket és rögzítsük a jegyzőkönyvünkben.
- Gyári kalibráció esetén már a koncentrációeredményt fogja kijelezni a készülék, ennek hiányában vegyük fel a kalibrációs oldatsorozat abszorbancia értékeit a minták előtt,

majd ábrázoljuk a koncentráció-jel függvényt és számoljuk ki a mért paraméterek oldatbeli mennyiségét.

Statikus vízkészletnek nevezzük azt a lassan változó vízmennyiséget, ami egy adott területen van, míg a **dinamikus vízkészlet** egy adott területre bejutó és az onnan távozó víz mennyiségét jelenti, ami folyamatosan változhat. A két fogalom között fennálló szoros kapcsolatból származik a **statikus vízkészletváltozás** fogalma, ami az úgynevezett vízháztartási egyenlettel jellemezhető:

$$Cs + H = P + L \pm S$$

Az egyenlet bal oldalán a vízkészletet növelő tagok állnak:

Cs = csapadék, *H* = hozzáfolyás

Az egyenlet jobb oldalán vízkészletet csökkentő tagok találhatóak:

P = párolgás, *L* = lefolyás és ebből következően a

S = statikus készlet változása (tározódás)

A vízzel való tervszerű gazdálkodás a társadalomban kialakult vízszükségletek miatt létrejött, tudatos tevékenység annak érdekében, hogy a vízkészletek megóvásra és az egyéni vízszükségletek kielégítésre kerüljenek. Ezt a munkafolyamatot számos oldalról támogatja a környezetvédelmi analitika, amelynek a műszeres ellenőrző, állapotfelmérő és monitoring mérések csak egy kis szegletét adják.

A magyar Vízrajzi Szolgálat az alábbi paraméterek rendszeres meghatározását végzi:[88]

- vízállás
- vízhőmérséklet
- vízsebesség
- vízhozam
- jégviszonyok
- hordalékviszonyok
- talajvízállás
- rétegvízállás
- források vízhozama

[88] http://www4.vizugy.hu/vizrajz/hidrometria

- hidrometeorológiai mérések:
  - csapadék
  - hóréteg, hóvíz egyenérték
  - levegő és vízhőmérséklet
  - relatív páratartalom
  - talajnedvesség

A **vízhozam** az egyik legfontosabb vízrajzi adat, amivel az árvizek levonulása és mértéke jellemezhető. A mérőállomásokon évente legalább 10 alkalommal el kell végezni a vízhozam meghatározását, a folyó teljes hosszában, mindkét partvonal mentén, kilométerenkénti sűrűséggel. A vízhozam meghatározása általában vízsebesség-méréssel történik, ami a vízrészecske által megtett úthossz és a hozzá szükséges időtartam hányadosa. A vízhozam megállapításához ismerni kell a vízfolyás fenék- és felszínsebességét, valamint a szelvény és függély középsebesség értékét.

A vízhozam egyszerűbb számításához elegendő a szelvény középsebesség és az átfolyási keresztszelvényt ismerni:

$$Q = vk \cdot A, \text{ ahol}$$

vk - a szelvény középsebessége (m/s)

A - a nedvesített keresztszelvény területe (m^2)

Tanulmányozzuk a vízsebességmérő műszereket és terepgyakorlat keretében látogassunk meg egy arra alkalmas vízfolyást, ahol a berendezéseket lehetőségünk nyílik kipróbálni.

Attól függően, hogy milyen mélységű vízfolyás feltérképezését végezzük és mekkora sebesség meghatározását kell megoldanunk, különböző vízsebességmérő módszereket használhatunk, melyek közül az alábbi, műszeres technikák terjedtek el:

- tolónyomás elvén működő mérőszondákkal a sebességgel arányos nyomáskülönbség állítható elő (*Pitot cső*)
- a vízsebességmérő szondák ultrahangos változatai fázisletolódást mérnek, amelyet a hanghullámok sebessége okoz
- a vízsebességmérők hőfilmes változata a hődisszipáció elvén működik és kifejezetten gyorsan változó vízsebességek mérésére fejesztették

- a termisztoros eszközök szintén a sebességgel arányos hődisszipációt állapítják meg, de ezt félvezetők segítségével teszik
- az elektromágneses műszerek az elektromosan vezető víz, amely elektromágneses térben mozog, által keltett feszültség mérésén alapulnak

Hazánkban elsősorban az egyszerűbb felépítésű, úgynevezett **forgóműves sebességmérők** alkalmazása az elterjedt, amelyek a víz haladó mozgását átalakítják forgómozgássá, így a fordulatszámból megállapíthatóvá válik a sebesség. A forgó alkatrészek típustól függően lehetnek vitorlák vagy lapátkerekek. A segítségével mért vízsebesség értéke 2-5% hibát hordoz, a meghatározás pontossága főleg a mérési körülményeken múlik.

Az alábbi ábrán egy forgószárnyas vízsebességmérő eszköz fényképe látható:[89]

4.1.16 ábra Számlálóval ellátott forgószárnyas vízsebességmérő eszköz

A másik hazai, széles körben elfogadott technika a **jelzőanyagos vízsebesség mérési** módszer. Jelzőanyagként általában valamilyen festéket vagy izotópot adagolunk és a sebességeloszlást fényképezéssel dokumentáljuk. A módszer alapelve, hogy a jelzőanyag folyamatos adagolása mellett az átfolyási középidő és az átlagos sebességeloszlás meghatározható, ha az adagolás közben a töménységváltozást ismerjük és figyelembe vesszük.

Tanulmányozzuk a rendelkezésre álló vízsebességmérő eszközök működését, végezzünk méréseket és jegyezzük fel a tapasztalatainkat. Amennyiben lehetőségünk nyílik több műszert kipróbálni, hasonlítsuk össze azokat.

[89] http://www4.vizugy.hu/vizrajz/hidrometria

4.1.5. Makro- és mikrobiológiai vizsgálatok

A biológiai vízminősítés a kémiai és fizikai paraméterek vizsgálata mellett, azok kiegészítő eljárásaként játszik fontos szerepet a vizek állapotbecslésében, a vizekben élő mikroorganizmusok, állati és növényi szervezetek tanulmányozásával.

Egy teljes körű vizsgálat során figyelembe kell venni az adott víztest minden élőlényközösségét:[90]

- plankton (bakterioplankton, fitoplankton, zooplankton), makrofita társulások (hinárnövények), nekton (halak és más szabadon úszó szervezetek), benton (fenéklakó szervezetek) és biotekton (élőbevonat).

A biológiai vízminősítés tehát idő- és szakértelem-igényes folyamat. Jelen könyvben, a teljesség igénye nélkül, néhány könnyebben kivitelezhető gyakorlati példát hozunk a bemutatására.

A makrobiológiai vizsgálatok elsősorban a környezeti elemek állapotának felmérésében segítenek, valamint a szennyezések mértékének becslésében is szerephez jutnak. Számos esetben az élőlények indikátorszervezetként funkcionálnak: megjelenésükkel, hiányukkal, megoszlásukkal, létszámukkal, viselkedésükkel (elsősorban a szűktűrésű fajok), kémiai összetételük megváltozásával (elsősorban a tágtűrésű fajok) jelzik a környezeti tényezőkben bekövetkező változásokat.

A víztestben élő fito- és zooplankton szervezetek vizsgálata a vízminősítés egyik fontos eszköze. A **fitoplankton** szervezetek azon élőlénycsoportokra vonatkozó gyűjtőfogalom, melyek sodródnak a víz horizontális áramlásával, nyíltvízi életmódot folytatnak és fotoszintézisük elektron donora a víz. A Víz Keretirányelv javasolja a vízminősítésben történő alkalmazásukat, de a definíció bővítésével, úgy, hogy a bevonatokból besodródó szervezetekre is vonatkoztatja. Alkalmazásuk során használhatjuk a faji szintű indikációt és a rá épülő trofitási szintmeghatározás módszerét, de számtalan osztályozási lehetőséget dolgoztak ki a vízminőség becslésben történő minél szélesebb körű használhatóságuk érdekében.

A **zooplankton** diverzitás összefügg a zooplankton fajok által hordozott genetikai információkkal és azok eloszlásával, míg az ökológiai diverzitás tükrözi a közösség

[90]http://enfo.agt.bme.hu/drupal/sites/default/files/A%20felsz%C3%ADni%20vizek%20k%C3%A9miai%20%C3%A9s%20%C3%B6kol%C3%B3giai%20%C3%A1llapot%C3%A1nak%20%C3%A9rt%C3%A9kel%C3%A9se.pdf

szerkezetének változatosságát, a kölcsönhatások komplexitását és a trofikus szintek alakulását.[91] A vízben lebegő, többsejtű állatok gyűjtőneve a zooplankton, melyek nagy része szabad szemmel is észrevehető. Hazai felszíni vizeinkben a zooplankton közösségek főleg a kagylók, kerekesférgek és rákok közé tartoznak. Leggyakoribb képviselőik a Rotatoria (kerekesférgek), Cladocera (rákok), Copepoda (evezőlábú rákok), vagy az ágascsápú rákok igen elterjedt képviselői, a vízminőség toxicitásának megállapításában is elterjedten alkalmazott Daphnia.

Vegyünk zooplankton mintát egy, az intézményünkhöz közel eső alkalmas víztestből. Az alábbi felszereléssel készüljünk:

- planktonháló
- mintavevő edények, üvegek
- lugol oldat és formalin a tartósításhoz
- mérőhenger
- centrifuga

Vegyünk felszín közeli vízmintákat előre kijelölt mintavételi pontokból egyliteres mintamerítő edény segítségével és feljegyezzük a mintavétel helyét, idejét, a mintavételi pontokat, az alkalmazott mintavételi módszert és az észlelt időjárási viszonyokat. Minimum 1 liter mintát veszünk minden pontból és azokat áttöltjük műanyag palackokba úgy, hogy legalább 1/3 rész levegő maradjon a vízszint felett.

A zooplankton vizsgálatok a laboratóriumban, mikroszkóp segítségével történnek, amihez a dúsításuk szükséges. Ehhez alkalmazzuk a planktonhálót, amely segítségével kellően tiszta víz esetén már a mintavételkor sűríthető a minta úgy, hogy a víztestet a kívánt mélységben hálózzuk. Zavarosabb vizek esetén a vett vízminták sűrítése a laboratóriumban centrifugálás és ülepítés mellett végezhető.

[91] http://www.tajokologiailapok.szie.hu/pdf/200901/09_Tajthy.pdf

4.1.17 ábra Zooplankton mintavétel (saját)

A minták elemzését a laboratóriumba szállítást követően vagy egy napon belül megkezdjük, vagy tartósítanunk kell azokat a helyszínen. A konzerválást két módon végezhetjük:

- formalin oldattal úgy, hogy a vízminta minden 10 milliliteréhez 0,6 millilitert adunk,
- vagy Lugol-oldattal úgy, hogy a vízminta minden 10 milliliteréhez 1 csepp Lugol-oldatot adunk.

Vegyünk **iszapmintákat** zooplankton szervezetek vizsgálata céljából. A mintavételhez és elemzéshez az alábbi eszközökre lesz szükségünk:[92]

- kézi nagyító
- viziháló
- iszapoló szitasorozat
- planktonháló
- iszapmerítő
- csipesz
- gyűjtő üveg
- mikroszkóp, tárgylemez, fedőlemez

Minden pontból, ahol lehetséges, iszapmintát is veszünk és különböző lyukbőségű iszapoló szitasorozaton mossuk keresztül úgy, hogy a legnagyobb lyukbőségű (10 mm^2) szitára tesszük az iszapot, majd folyóvízzel átmossuk. A harmadik, 2 mm^2 lyukbőségű szitán is átjutott

[92] http://kepzesevolucioja.hu/dmdocuments/4ap/14_1214_031_101115.pdf

anyagokat planktonhálón eresszük át. A szitákon fennmaradó állatokat határozzuk meg határozókönyv segítségével, a planktonhálón átszűrt szüredéket pedig a laboratóriumba szállítjuk és mikroszkóppal tanulmányozzuk. A szállítás és tárolás megegyezik a vízmintákból nyert zooplankton szervezetekre vonatkozóakkal. Jegyzőkönyvünkbe jegyezzük fel a mintavétel lépéseit és észrevételeinket.

A **vízi makrogerinctelenek** és gerincesek vizsgálata ugyancsak fontos részét képezi a biológiai vízminősítésnek is, amely a fizikai és kémiai paramétereken túl elemzi a vízi élőlények állományának, populációinak minőségi és mennyiségi viszonyait, valamint része a vizsgálni kívánt vízben tartott élőlények viselkedésének megfigyelése. A helyszíni vizsgálatoknál a vízi szervezetek tanulmányozása az alábbi alapelvek szerint segíti a biológiai vízminősítést:

- minél érzékenyebb egy élőlény, annál fontosabb számára az életben maradáshoz a tiszta és jó minőségű víz
- minél tisztább és jobb minőségű egy víz, annál nagyobb a biodiverzitása, tehát annál többféle élőlény számára nyújt élőhelyet

A biológiai vízminősítés jól használható a felszíni vizek ökológiai állapotának meghatározására és hosszabb távú becslésére, hiszen hosszabb időre integrálva mutat változásokat.

Fontos: A biológiai vizsgálatok csak kiegészítő elemzésekkel (fizikai és kémiai paraméterek minőségi és mennyiségi analízise) együtt alkalmasak a vízminőség megállapítására.

A mintavétel során törekedni kell a mintázandó területre jellemző, több fajhoz tartozó makrogerinctelen gyűjtésére. A mintázásnál keressük a számukra alkalmas helyeket: vízfenék, növényzet, fák gyökerei, természetes és mesterséges objektumok környezete a vízben.

A mintavétel történhet fémkeretes, kúp alakú **kézi hálóval**, csapdázással vagy kézzel, de amennyiben a terepviszonyok engedik, a hálózás a legegyszerűbb és legkönnyebb módszere a begyűjtésnek. A mintavétel időtartama intervallumokra osztható, annak érdekében, hogy az adott hely minden jellemző élőhelyét meg lehessen vizsgálni: patakok esetében például a mintavétel 10-20 méteres vízfolyást fedjen le, szűkebb vizeknél 3 perc, szélesebbeknél 5 perc időtartamban. Az állatokat ezután meg kell tisztítani a sártól, iszaptól és minden szemmel látható nagyobb szennyeződétől, amihez szitálást és kis vízsugaras lemosást alkalmazunk. Válogatásukat pedig már a helyszínen megkezdhetjük, ebben részekre osztott osztályozótálca, lámpa, nagyító és csipesz lehet a segítségünkre.

4.1.18 ábra Válogatás, fajszámlálás terepi körülmények között

A fő taxonómiai csoportok elválasztását követően ~25-50 ml térfogatú flakonokba, centrifugacsövekbe gyűjtjük az állatokat.. A fajok azonosításához a laboratóriumban sztereomikroszkópot használunk, lehetőség szerint legalább 20-szoros nagyításban.

A makrogerinctelen élőlények Belga Index szerinti rendszertani csoportosítását az alábbi táblázat foglalja össze:[93]

Taxonómiai csoportok	A rendszertani egységek meghatározási szintjei
Plathelminthes (laposférgek)	nemzetség
Oligochaeta (gyűrűsférgek)	család
Hirudinea (piócák)	nemzetség
Mollusca (puhatestűek)	nemzetség
Crustacea (rákok)	család
Plecoptera (álkérészek)	nemzetség
Ephemeroptera (kérészek)	nemzetség
Trichoptera (tegzesek)	család
Odonata (szitakötők)	nemzetség
Megaloptera (nagyszárnyú fátyolkák)	nemzetség
Hemiptera (félfedelesszárnyúak)	nemzetség
Coleoptera (bogarak)	család
Diptera (kétszárnyúak)	család
	Chironomidae thumni – plumosus
	Chironomidae non thumni – plumosus
Hydracarina (víziatkaszerűek)	előfordulás

[93] http://kepzesevolucioja.hu/dmdocuments/4ap/14_1223_033_101115.7pdf

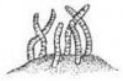
A jegyzőkönyvbe minden, a mintában jelenlévő rendszertani egységet feljegyzünk az észlelt egyedek számával együtt, de a vízminőség besorolásához csak azokat használjuk, ahol egynél nagyobb egyedszámot figyelünk meg. Ezzel elkerülve a véletlen előfordulásból adódó minősítési hibát.

A **Biotikus Index** megállapításának a makrogerinctelenek segítségével történő vízminősítés az alapja, ami a mintákban észlelt taxonok érzékenysége és egyedszáma szerint történik. A táblázat felső részében a legérzékenyebbek kapnak helyet, míg a legnagyobb tűrőképességgel rendelkező fajok a táblázat alján helyezkednek el:[94]

[94] https://bisel.hu/bisel-meres-pontrol-pontra

SZABVÁNYOS BISEL-TÁBLÁZAT

(Biotic Index at Secondary Education Level – Biotikus Index a Középiskolai Oktatásban)
Comenius 3.1. Socrates educational programme (1995-1999)

I. Indikátorcsoportok	II. érzékenység	III. taxonszám	IV. összes taxon száma				
			0 - 1	2 - 5	6 - 10	11- 15	≥16
			Biotikus Index				
Álkérészek (*Plecoptera*) Erezett kérészek (*Heptageniidae*)	1	≥ 2	-	7	8	9	10
		1	5	6	7	8	9
Házas tegzesek (*Trichoptera*)	2	≥ 2	-	6	7	8	9
		1	5	5	6	7	8
Sapkacsigák (*Ancylidae*) Kérészek (*Ephemeroptera*) kivétel a *Heptageniidae*	3	≥ 2	-	5	6	7	8
		1	3	4	5	6	7
Fenékjáró poloska (*Aphelocherius*) Szitakötők (*Odonata*) Bolharák (*Gammaridae*) Puhatestűek (*Mollusca*)	4	≥ 1	3	4	5	6	7
Víziászka (*Asellus*) Piócák (*Hirudinea*) Gömbkagylók (*Sphaeridae*) Poloskák (*Hemiptera*) (kivétel az *Aphelocheirus*)	5	≥ 1	2	3	4	5	-
 Csővájó féreg (*Tubificidae*) Árvaszúnyogok (*Chironomus thummi–plumosus*)	6	≥ 1	1	2	3	-	-
Herelégy / pocikféreg (*Syrphidae*)	7	≥ 1	0	1	1	-	-

4.1.19. ábra

Az első három csoport esetében tudnunk kell, hány rendszertani egység van a megvett mintában. A biotikus indexet a sorok és oszlopok metszéspontjában állapítjuk meg.

Általánosságban elmondható, hogy minél nagyobb egy víztest Biotikus Indexe, annál jobb a víz minősége: 10-es Biotikus Indexnél szennyezésmentes, kifejezetten jó vízminőségről beszélünk. Ehhez legalább 2 Plecoptera nemzetség, és 16 vagy több taxonómiai egység jelenléte szükséges. Az indexre megállapított érték csökkenésével arányosan romlik a vizgsált víz minősége. Amennyiben 5-nél kisebb számra értékeljük a biotikus indexet, az azt jelenti, hogy kritikus szintet ért el a víz.

Annak érdekében, hogy összegezni tudjuk az eredményeket, a 10 vizsgált index 5 vízminsőgéi osztály megállapítására alkalmas, amelyeket a különböző színek jelölnek. A bioindikátor szervezetek hiányát például 0 értékkel adjuk meg és fekete színt kap a táblázatban.

Terepgyakorlat keretében a fentiek alapján mintázzunk meg egy, az intézéményünköz közel elhelyezkedő víztestet. Osztályozzuk és számláljuk meg a mintában található makrogerincteleneket és kategorizáljuk a vizet a Biotikus Index alapján.

A fajok azonosításához használjunk határozót, a mintavételről, a vizsgálat lépéseiről és az eredményekről vezessünk részletes jegyzőkönyvet.

A vízminősítésnek fontos elemét képezik a **mikrobiológiai vizsgálatok**, amely elsősorban az emberi használatra/fogyasztásra szánt fürdővizek és ivózek jellemzésénél, technológiai folyamatok követésénél és a szennyvíztisztítás monitorozásánál játszik fontos szerepet. Végezhetünk **ellenőrző vizsgálatot** és teljes körű, **részletező analízist** is. Előbbinél meg kell állapítani a kóliform baktériumok számát és fekális eredetét, a *Pseudomonas aeruginosa* jelenlétét, valamint a mikrobaszámot 20 ^{o}C és 37 ^{o}C hőmérsékleteken. Részletező elemzésnél meghatározzuk a kóliform baktériumok számát és fekális eredetét, fekális kóliformok jelenléte esetén az *Escherichia coli* I-t, a mikrobaszámot 20 ^{o}C és 37 ^{o}C hőmérsékleten, a *Pseudomonas aeruginosa* számot, a fekális streptococcus számát, valamit a szulfitredukáló anaerob spórás baktériumok számát. Fertőzöttség megállapítása esetén további, célzott bakteriológiai vizsgálatok elvégzése is szükséges.

Az ivóvizek bakteriológiai határértékét a következő táblázatok foglalják össze:

1. Mikrobiológiai minősítés coliform- és mikrobaszám alapján:

Bakteriológiai határérték	**A**	**B**	**C**
Paraméterek	**Megengedhető mennyiségek**		
coliform szám ml-ben	0	2	0
telepszám 37°C-on ml-ben	20	100	500
telepszám 20°C-on ml-ben	100	500	500

2. Mikrobiológiai minősítés egyéb mikroorganizmusok alapján:

Paraméterek	**Megengedhető mennyiség**
Pseudomonas aeruginosa / 100 ml	0
fekális Streptococcus / 100 ml	0
E. coli vagy fetális coliform / 100 ml	0
szulfitredukáló anaerob spórás / 50 ml	0
enterális vagy egyéb kórokozó / 5000 ml	0
enterális baktériumokat oldó bakteriofág / 100 ml	0

A vízminta mindezek alapján:[95]

- **Megfelelő minőségű**, ha a vizsgálat eredménye megfelel az 1. táblázat *A* oszlopában és a 2. táblázatban felsorolt követelményeknek.
- **Tűrhető minőségű a vízműkutakból** származó vízminta a biztonsági fertőtlenítéssel üzemelő vízművek esetében, ha a vizsgálat eredménye kielégíti az 1. táblázat *B* oszlopának és a 2. táblázatnak a követelményeit.

[95] MSZ 450–3

- **Tűrhető minőségű a hálózati vagy az egyedi kút vize**, ha a vizsgálat eredménye csak az 1. táblázat *B* oszlopa és a 2. táblázat szerinti követelményeket, figyelembe véve még egyéb előírásokat.
- **Tűrhető minőségű a védett vízadó rétegből** származó ivóvíz akkor is, ha a vizsgálat eredménye a 2. táblázatnak csak a *C* oszlopa szerinti követelményeket elégíti ki, amennyiben egyéb feltételeknek megfelel.

Gyakoroljuk az ivóvízminta-vételt:

Az ellenőrző vizsgálatokhoz egy helyről, összesen 250 ml mintát kell venni, részletes bakteriológiai vizsgálathoz 500 ml mintát veszünk. A csapról a mintavétel előtt leszereljük a műanyag alkatrészeket, valamint a szűrőt, és megnyitjuk a csapot. Kifolyatunk 20 liter vizet, majd hővel vagy valamilyen kemikáliával „leégetjük", azaz csíramentesítjük. Előbbihez lehet egy drótra szerelt, hipoval átitatott vattát használni, utóbbihoz gázégőt. Az alapos csíramentesítést újabb folyatás követi, ami legalább 20 liter kiengedett vizet jelent. A csap elzárása nélkül, a folyamatos vízsugárból vesszük a mintát, anélkül, hogy az üvegeket vagy a kupakot öblítenénk! Ne érjünk a mintavételi edény olyan részeihez, amivel érintkezik a vízminta és minél rövidebb ideig tartsuk kinyitva őket. A mintázni kívánt vízzel 80-90%-ig töltjük az edényeket, de legalább a teljes térfogat 10%-ának megfelelő légteret hagyunk a vízszint felett. Lezárjuk és hűtve tároljuk a feldolgozásig, amit egy napon belül (24 óra) meg kell kezdeni.

A felszíni vizek mintavétele során van néhány speciális sarkalatos pont, amelyek figyelembe vétele elengedhetetlen, amikor mikroorganizmusok vizsgálata miatt történik a mintázás. A mikrobiológiai célú mintavétel legnagyobb kihívását az úgynevezett **aszeptikus mintavétel** igénye adja: a mintában csak azok a mikróbák legyenek jelen, amelyek a mintázandó közegből származnak, de a mintavétel, tárolás és szállítás során idegen mikroorganizmusokkal ne szennyeződjön. Ebben segít a steril gumikesztyű viselése, szükség esetén a szájmaszk. A mintavétel pillanatában lehetőleg ne beszélgessünk és igyekezzünk az orrunkon keresztül lélegezni. A sterilizált mintavevő flakonok kupakját csak annyi időre nyissuk ki, amíg megtöltjük, és ne tegyük le közben a kupakot. A mintavételre használt eszközök és edények anyaga ne befolyásolja a minta mikrobiota összetételét. Használhatunk hőálló üvegedényeket, melyeket célszerű sötétebb változatban választani, így fénytől védve tudjuk tárolni és szállítani a mintákat. Amennyiben aerob minták vétele a cél, gézbe kötött gyapot vattadugóval zárjuk le az edényeket (pl. Erlenmeyer lombik). Aerob mintavételre a bőszájú, míg anaerob mintavételre

a szűkszájú üvegedények a megfelelőek. Sterilizáláshoz hőkezelést, autoklávozást alkalmazhatunk, ami után lezárva és/vagy steril vegyifülke alatt tartva tároljuk az eszközöket.

A mikrobiológiai céllal vett minták tárolása és szállítása is összetett feladat. Amennyiben lehetséges, a minták feldolgozását és vizsgálatát már a helyszínen elkezdjük, vagy a szállítás ideje alatt. Ha nem tudjuk, akkor érdemes tartósítani azokat annak érdekében, hogy megtartsuk a mikroorganizmusok eredeti élettani állapotát.

A minták sterilizálásának lehetőségei:

- steril, fiziológiás nátrium-klorid oldat, 0,9 m/m (%)
- Ringer-oldat: (8,6 g NaCl, 0,30 g KCl, 0,33 g $CaCl_2x2H_2O$ desztvizzel 100 mL-re feltöltve)
- 0,05 M foszfát puffer, megfelelő pH-ra állítva

A minták homogenizálását felületaktív anyaggal segíthetjük elő: 0,5 m/m (%) Tween 8. Aktív szén adagolásával pedig az anyagcseretermékek megkötése által támogatjuk a túlélést.

Vannak olyan mintatípusok, amelyekben a mérendő mikroorganizmusok száma rendkívül csekély, így nehezen mutatható ki a jelenlétük, valamint az egyéb vizsgálatok kivitelezése is nehézkes. Ilyenkor dúsítanunk kell a mintát, amire már a mintavételkor sort kell kerítenünk. A mintázott mikroorganizmusok függvényében az alábbi lehetőségeket alkalmazhatjuk a dúsításra:

- a mintát a mikroba szaporodását szelektíven elősegítő anyagot tartalmazó tápközegbe vesszük,
- flokkulálással, centrifugálással, szűréssel töményítjük a mintát,
- semlegesítjük a mintában jelenlévő, és a tenyésztést gátló anyagokat, például a klórozott vizek esetén.

A mikrobiológiai vizsgálatok céljából vett mintán szállításánál az alábbiakat kell fokozottan figyelembe venni:[96]

- Ne változzanak meg a minta redox viszonyai, ezért az aerob minták felett levegőréteget kell hagyni, míg az anaerob mintákat csurig töltött mintavevő edényben érdemes szállítani.

[96] http://etananyag.ttk.elte.hu/FiLeS/downloads/EJ-Ovari_Kornyezeti_mintavetel.pdf

- A legjobb tartósítás, ha megfelelő sebességgel lefagyasztjuk a mintákat és fagyasztva szállítjuk (pl. folyékony nitrogén), kivéve a tenyésztésre szántakat. Ebben az esetben elegendő az anyagcsere-folyamatok gátlása, amihez 4 ^{o}C és 10 ^{o}C közötti hőmérsékleten tartva szállítjuk a mintákat az elemzés helyszínére.
- A hőérzékeny, például termofil mikroorganizmusokat tartalmazó minták szállítási hőmérsékletének meg kell egyeznie, de legalább közel azonosnak kell lennie a mintavételkor a mintázott közegben uralkodó hőmérséklettel. A megfelelő hőmérsékleten tartáshoz termoszedényeket, hűtő-fűtő funkciójú termosztátokat használhatunk. Nagyon érzékeny mintákat szállíthatunk olyan, termosztált dobozban, amelyben hőfokszabályozó és hozzá kötött riasztó van. Ez jelzi, amennyiben a mintatér hőmérséklete lecsökken, vagy megnő az opimális, beállatott értékhez képest.
- Szállítás közben a fény is kedvezőtlen hatással lehet a mintákra, megváltoztathatja a mikroorganizmusok összetételét. Általános elv, hogy fénytől védve szállítsuk a mikrobiológiai céllal vett mintákat.

Az élőlények és növények nem csak a természetes élőhelyükön tudnak indikátorként szolgálni, hanem laboratóriumi körülmények között is használatosak például toxikológiai tesztekben, ahogy azt korábbi fejezetekben már tárgyaltuk. A Daphnia például kiválóan jelzi a vizek szennyezettségét, a róla elnevezett teszt során mozgásképtelenné vált állatok számát követve a vegyi anyagok és környezeti minták toxikus hatása vizsgálható.

Végezzünk Daphnia tesztet a laboratóriumba behozott különböző vízmintákon: kútvíz, ivóvíz, fürdővíz, felszíni víz, műszennyvíz. A tesztre alkalmas egyedek kiválasztása fontos lépése a helyesen kivitelezett vizsgálatnak. Összesen 20–30 darab több, mint 7 napos, testükben embriókat hordozó anyaállatot különítünk el nagy lyukméretű osztályozóháló segítségével. A költőtasakból kiszabadult, 24 órás állatok mérete 1–2 mm közötti, az ilyen korú állatokat a nagyobb, anyaállatok közül kisebb lyukméretű osztályozóháló segítségével válogatjuk ki.

4.1.20 ábra *Daphnia Pulex* (saját)

A behozott vízmintákból ezután 50-50 ml folyadékmintát főzőpoharakba mérünk és egy kis planktonhálóból formázott kanállal kiválogatunk 10-10 db 24 órás állatot. Az inkubációs idő alatt 24 óránként szabad szemmel és/vagy sztereomikroszkóppal megszámoljuk minden főzőpohárban a mozgásképes állatok számát.

Kontroll is készítünk, valamint elegendő minta rendelkezésre állása esetén három párhuzamos ismétlésben dolgozunk, amelyek eredményeit átlagoljuk és szórásértékkel (SD) együtt adjuk meg. Csak abban az esetben fogadható el a Dpahnia-teszt eredménye, amennyiben a kontroll kezelésben legalább az állatok 80%-a életben marad.

A szaporodás-gátlás mértékének kiszámításához az alábbi egyenletet alkalmazzuk:[97]

$$H\ (\%) = 100*((N_k-N_{minta})/N_k), \text{ ahol}$$

H a szaporodás gátlás (%),

N_k a kontroll tenyészet sejtszáma (db/ml)

N_{minta} a mérendő mintát tartalmazó tenyészet sejtszáma (db/ml)

[97] http://enfo.agt.bme.hu/drupal/keptar/12745

4.1.6. A mért adatok és a mérési körülmények rögzítése jegyzőkönyvben

A mintázás, az elemzés és a kiértékelés lépéseinek folyamatos feljegyzése, pontos, részletes és mindenre kiterjedő regisztrálása a **mintavételi és mérési jegyzőkönyvben** történik. A mintavételi jegyzőkönyv tartalmazza a terepi körülmények között elvégzett feladatokat, míg a mérési jegyzőkönyv már a laboratóriumi munkák nyomon követésére szolgál.

Alapvető feltétel a jegyzőkönyvvel szemben, hogy jól átlátható, szépen szerkesztett munka legyen, amelyben kellő rövidséggel és tömörséggel, de minden részletre kiterjedve írjuk le a munkafolyamatokat és a kapott eredményeket. Az adatok interpretálása úgy kell, történjen, hogy:

- abból a munkafolyamatokban (akár mintavétel vagy elemzés) vétett bármilyen hiba esetén az adott lépés visszakereshető legyen, és ez segítse a probléma felderítését, esetleges megoldását
- a jegyzőkönyv alapján bármikor, bárki újra el tudja végezni a teljes analízist
- a megrendelő (amennyiben van) pontosan átlássa az elvégzett munkát és a közölt eredmények kellően egyértelműek legyenek a megértéshez

A munkamenetet folyamatosan, kézzel dokumentáljuk: a beméréseket, oldatkészítéseket, a primer eredményeket, számolások módját és menetét, valamint minden olyan megfigyelést rögzítünk, amelyek a későbbiekre nézve fontos információval szolgálhatnak az analízis kapcsán. Az így vezetett jegyzőkönyvre is vonatkoznak formai követelmények. Használhatunk füzetet, de mindig tollal írjunk, amennyiben korrigálást, javítást végzünk, azt egyértelműen jelölve tegyük úgy, hogy az is olvasható maradjon, amiről a javítás történt. Ne használjunk lefestőt, radírt, satírozást. A jegyzőkönyvön szerepeljen, hogy ki végezte a munkafolyamatot, nevezzük meg a feladatot és a végén kézjegyünkkel hitelesítsük azt. Mindig, minden adat egyből ebbe a jegyzőkönyvbe kerüljön rögzítésre.

Az így vezetett, primer lépések regisztrálására szolgáló jegyzőkönyv képezi az alapját annak az elektronikus változatnak, amely a teljes mérési folyamatot magában foglalja, és az elvégzett munka bizonyítékaként több példányban, hitelesítve készül.

A mérési jegyzőkönyv tartalmi követelményei:

- A jegyzőkönyv elején fel kell tüntetni a pontos dátumot, az elvégzett munkák helyét és idejét, valamint az elemzést végzők nevét, elérhetőségét.
- A jegyzőkönyvnek címet kell adni, ami a feladat rövid megnevezése lehet.

- Meg kell fogalmazni a mérés célját, néhány mondatban vázolva a hipotézist, és ha vannak, a várt eredményeket.
- Be kell mutatni a méréshez használt módszereket, eszközöket, anyagokat.
    - Amennyiben egy szabvány, vagy validált módszer alapján dolgozunk, elegendő lehet arra egyértelműen hivatkozni, ha minden lépés azzal analóg módon történt.
    - Ennek hiányában a műszeres méréseknél a mérőrendszerek felépítését, a mérési paramétereket, a minták-előkészítéséhez és méréséhez szükséges oldatokat, reagenseket és azok elkészítési receptjeit fel kell tüntetni.
    - Számolások esetében azok menetét is, egy-egy példán keresztül. Érdemes lejegyezni (és az akkreditált méréseknél kell is) a vegyszerek, eszközök rendelkezésre álló információi közül a legfontosabbakat (reagensek, szilárd vegyszerek és törzsoldatok tisztasága, koncentrációja, származási helye, forgalmazója, szavatossága stb.)
- Referenciaanyagok párhuzamos mérése során azok típusát, beszerzési helyét, a rájuk kapott mérési eredményeket is közölni kell.
- Fel kell tüntetni az alkalmazott módszerek kimutatási és/vagy mérési határát, hibájának százalékos értékét.
- A primer adatokból kiszámolt mérési eredményeket szavatosan közöljük, a hozzájuk tartozó mértékegység pontos és egyértelmű jelölésével. A könnyebb átláthatóság érdekében használjunk táblázatokat. A primert adatokból származtatott eredmények számolásának menetét egy-egy példán keresztül vezessük le. Mennyiségi meghatározásoknál az összehasonlító módszereknél például a kalibráció-jel függvény is legyen feltüntetve.

A jegyzőkönyvben minden ábra és táblázat külön jelölve legyen, kapjon sorszámot és egyértelmű címet. Készíthetünk külön ábra és táblázatjegyzéket, amennyiben azok nagy száma miatt ennek szükségét érezzük. Szintén összeírhatunk egy rövidítésjegyzéket magyarázatokkal, amit a jegyzőkönyv elejébe illesztünk.

A jegyzőkönyv mellékleteként csatolhatunk minden olyan dokumentumot, amelyek nem tartoznak a törzsanyaghoz, de segíthetik a megértést és/vagy plusz információval szolgálnak az elvégzett mérésekről.

Például:

- primer adatsorok táblázatkezelőben

- fényképek, ábrák
- alkalmazott műszerek adatlapja, standardok törzskönyve
- mérési referenciák
- spektrumok, kromatogramok

A jegyzőkönyv tartalmazza a minta-előkészítés, oldatkészítés és mérés során tapasztalt eltéréseket, megfigyeléseket, hibákat és meghibásodásokat szöveges formában.

Felhasznált irodalom:

- Dr. Kádár Imre: Kármentesítési kézikönyv 2 - A szennyezett talajok vizsgálatáról. Környezetvédelmi Minisztérium, 1998
- Dávid Árpád: A litoszféra és a talaj, mint erőforrás és kockázat. Eszterházy Károly Főiskola, 2013
- Dr. Bidló András, Dr. Bíró Borbála. Csákiné Dr. Tombácz Etelka, Dr. Füleky György, Kristófné Dr. Horváth Erzsébet, Dr. Michéli Erika, Dr. Pápay László, Tóthné Dr. Farsang Andrea: Talajvédelem, talajtan. Pannon Egyetem – Környezetmérnöki Intézet, 2011
- Fazekas Sándor: Talajvizsgálatok végzése helyszíni gyorsvizsgálattal. Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet, 2008
- Stefanovits Pál, Filep György, Füleky György: Talajtan. Mezőgazda Kiadó, 1999
- Dr. Rácz Istvánné: Vízkémia II. Szent István Egyetem, 2011
- Baranyiné C. Veres Anna, Kőmívesné Tamás Ibolya: Méréstechnika gyakorlat - Az ipari tevékenység környezetterhelésének mérése. Moduláris korszerű szakmai gyakorlatok vegyipari területre, 2009
- Lendvai Józsefné: Környezetvédelmi méréstechnika V: vízvizsgálatok. Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet, 2008
- Mészáros Róbert: Meteorológiai műszerek és mérőrendszerek. Eötvös Lóránd Tudományegyetem, 2013
- Gyenes Róbert: Geodézia 4 - Vízszintes helymeghatározás. Nyugat-magyarországi Egyetem, 2010
- Tirpák András: A vízszintes mérés módszerei. Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet, 2008
- Tánczos László: Általános geodézia I. Erdészeti és Faipari Egyetem, 1994
- Benke Lászlóné: Hidrometeorológiai mérések. Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet, 2008

- Válentiné Báldos Éva: Terepi vizsgálatok III. Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet, 2008
- Dr. Ligetvári Ferenc: A vízgazdálkodás alapjai. Szent István Egyetem, 2011
- Benke Lászlóné: Vízrajzi mérések és értékelésük. Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet, 2008
- Bazsáné dr. Szabó Marianne: Biológiai vízminősítés. Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet, 2008
- Padisák Judit, Abonyi András, Borics Gábor: Felszíni vizeink ökológiai állapotának minősítése a fitoplankton alapján. Pannon Egyetem, 2012
- Homonnay Zalán Gábor: Parányi lebegő állatok a Balatonban - A zooplankton. Öveges József Ismeretterjesztő és Szakképző Egyesület
- Bazsáné dr. Szabó Marianne: Környezetvédelmi méréstechnika I: biológiai laboratóriumi mérések. Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet, 2008
- Biró Géza: Élelmiszer-higiénia. Agroinform Kiadó, 2014
- Dr. Török Tamásné, Plutzer Judit, Rábai Erzsébet: Az ivóvíz mikroszkópos vizsgálatának módszertana és jelentősége. OKK-OKI Higiénés vízbiológiai osztály, 2001

4.2. Munkahelyi és terepi sugárzás-, zaj- és rezgésvédelmi mérések

A sugárzást, a zajt és a rezgéseket csak az adott helyszínen tudjuk vizsgálni. Ez történhet a helyszínre telepített, ill. hordozható, kézi műszerekkel.

4.2.1. Radioaktív sugárzások, a zaj és a rezgés

4.2.1.1. A radioaktív sugárzások

Az ugyanazon rendszámú, de eltérő tömegszámú (eltérő neutron számú) elem atomjai az izotópok. Így pl. a szénnek három izotópja létezik; 12C (neutronok száma 6), 13C (neutronok száma 7), 14C (neutronok száma 8). Minden elemnek van természetes és/vagy mesterségesen előállított (monoizotópikus elemek) izotópja. Az egyes izotópok között vannak stabil, és instabil atommagúak. A radioaktivitás az instabil atommagok tulajdonsága, melynek során az atom sugárzás formájában energiát bocsát ki és e közben más elem atomjai jönnek létre. Ez a folyamat a radioaktív bomlás, melynek az az oka, hogy az adott nuklidok igyekeznek minimális energiaállapotba kerülni, ill. az energia minimumnak megfelelő proton - neutron arányt kialakítani.

Az atommagok átalakulását az aktivitással jellemezzük. Az aktivitás az időegység alatti átalakulások (bomlások) száma, mértékegysége a Becquerel (Bq). Azt az időt, amely alatt valamely izotóp magjainak a fele elbomlik, felezési időnek nevezzük. Gyakran a bomlástermékek sem stabilak, így bomlási lánc alakulhat ki, mely addig folytatódik, míg stabil magú termék keletkezik.

A radioaktív magok bomlásakor különböző sugárzási formák keletkeznek:

- **Alfa (α) bomlás**: Instabil nehéz magok juthatnak stabil állapotba alfa sugárzás kibocsátásával. Az alfa sugárzás hélium atommagokból, azaz 2 protonból és 2 neutronból áll, így alfa bomláskor a visszamaradó mag tömegszáma 4-el, rendszáma 2-vel csökken. Pl.:

  $$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$$

  Az alfa sugárzást néhány centiméteres levegőréteg, vagy akár egy papírlap is elnyeli, vízbe, testszövetbe csak néhány mikrométer mélységig hatol be.
- **Béta (β) bomlás**: Egy adott rendszámnál az átlagos kötési energia akkor a legnagyobb, ha a neutronok száma a magban a könnyebb elemek esetén kb. azonos, a nehezebbek esetén valamivel nagyobb a protonok számánál. Az ilyen atommagok stabilak, míg az optimális aránytól eltérőek nem:
  - Ha a magban *neutron-többlet* van, úgynevezett negatív béta-bomlás mehet végbe: egy neutron átalakul protonná, miközben egy elektron és egy ún. antineutrínó is keletkezik:

$$n \rightarrow p^+ + e^- + \tilde{\nu}$$

Az elektronok az alfa részecskénél jóval kisebbek, így vízbe, testszövetekbe néhány mm mélységig tudnak behatolni, elnyelésükhöz elég egy vékony fém fólia.

- Ha pedig a magban *proton-többlet* van, pozitív béta-bomlás következhet be: egy proton alakul át neutronná, miközben egy pozitron és egy neutrínó is keletkezik:

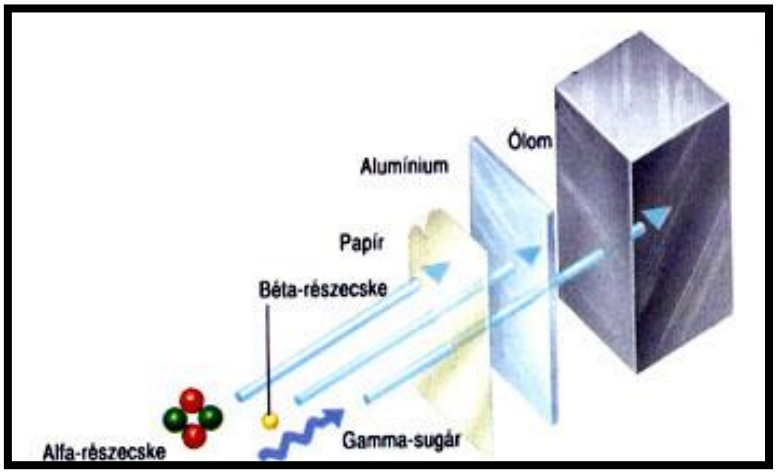
$$p^+ \rightarrow n + e^+ + \nu$$

- Viszonylagos protonfelesleggel rendelkező atomokra jellemző folyamat az elektronbefogás, akárcsak a pozitív béta-bomlás. Az elektronbefogás során egy atom magjában kötött protonok egyike neutronná alakul át egy a magban „időző" héjelektronnal:

$$p^+ + e^- = n + \nu$$

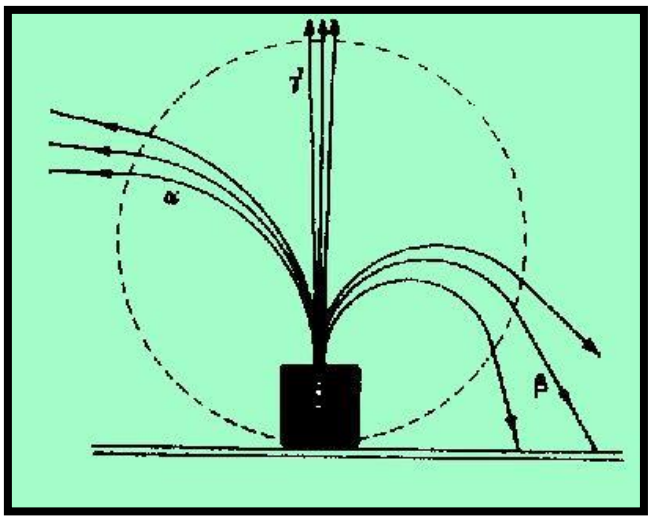
- **Fotonok (röntgen és gamma sugárzás):** Sok esetben az alfa vagy béta részecske kibocsátásakor az atommag gerjesztett állapotban marad, ahonnan alapállapotba elektromágneses sugárzás, azaz megfelelő energiájú foton emittálásával tér vissza. A röntgen sugárzás az elektronburokból, a gammasugárzás a magból származik. A nagy energiájú röntgen- és gamma sugárzás 8 -10 cm vastag víz-, ill. testszövet rétegen lényegi gyengülés nélkül haladnak át, megfelelő vastagságú ólomlemez, vagy speciális betonréteg szükséges az elnyelésükhöz.
- **Neutronsugárzás:** Egyes izotópok bomlásukkor neutronokat is kibocsátanak. Ez általában nehéz magok bomlásakor következik be, amikoris a mag két kisebb, közel egyenlő részre hasad. A hasadáskor a keletkező új magok mellett gamma fotonok, béta-negatív részecskék és neutronok is kilépnek. A neutronok áthatolóképessége nagymértékben függ az energiájuktól.

A következő ábrán láthatjuk az alfa-, béta- és gammasugárzás áthatolóképességét:



4.2.1. ábra: Az alfa-, béta- és gammasugárzás áthatolóképessége

Az alfa, béta és gamma sugárzást elektromos mezőbe vezetve megfigyelhető a radioaktív sugárzás három összetevője (Rutherford kísérlete):

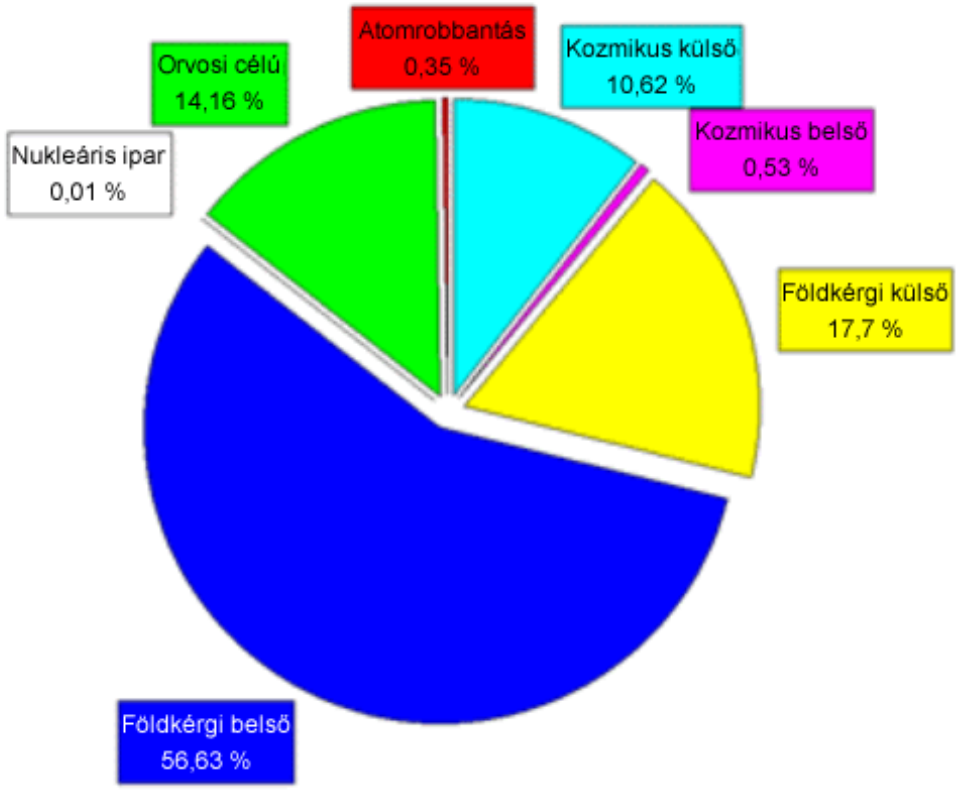


4.2.2. ábra: Radioaktív sugárzás elektromos erőtérben

Környezetünkben folyamatosan mérhető radioaktív sugárzás, melynek mértéke számos körülménytől függ. Természetes körülmények között, az emberi szervezet tartalmaz bizonyos mennyiségű radioaktív anyagot is (^{40}K, ^{14}C a CO_2-ból, ^{3}T a vízből), a veszélyes többlet azonban a civilizáció eredménye.

A különféle eredetű sugárzások hozzájárulása a népesség sugárterheléséhez:

-



4.2.3. ábra: A Föld lakosságát érő sugárterhelés eredete

A háttérsugárzás a helytől és az időtől nagymértékben függ. Még Magyarországon belül is két-háromszoros különbségek lehetnek a háttérsugárzás mértékében a geológiai viszonyoktól, az időjárástól illetve a táplálkozási szokásoktól függően.

Az anyag és a sugárzás kölcsönhatása

Az anyag különböző makroszkopikus tulajdonságai (mechanikai szilárdság, elektromos és hővezetés, kémiai szerkezet, halmazállapot) megváltoznak a sugárzás hatására. Ezeket a változásokat használja fel a méréstechnika a sugárzások kimutatására, detektálására. Ugyanakkor az élő szervezetekben olyan elváltozások jöhetnek létre, amelyek a szervezet működését károsan befolyásolják.

Dozimetria

A dozimetria az elnyelt sugárzás mennyiségének meghatározását szolgálja. Ehhez szükség van a dózis egységének definiálására.

A besugárzási dózis (X) γ- vagy röntgen sugárzás esetében a levegőben létrehozott ionpárok mennyiségét adja meg. Egysége C/kg levegő. Korábbi egysége a R (Röntgen). 1 R a besugárzási dózis akkor, ha a röntgen vagy γ-sugárzás 1 cm^3, 1000 mbar nyomású, 0°C-os levegőben 1 elektrosztatikus egységnyi ionpárt hoz létre. 1 R = $2{,}58 \cdot 10^{-4}$ C/kg

A sugárzás biológiai hatása nagyjából arányos azzal az energiával, amelyet a sugárzás a sugárzásnak kitett szövetnek lead. A sugárhatás dózisát ezért energiában adjuk meg. A dózis mértéke lehet a sugárzás útján terjedő energiának az anyag tömegegységében elnyelt mennyisége. Az elnyelt dózis (D) a besugárzott anyag térfogatelemében elnyelt energiának és a térfogatelem tömegének a hányadosa. Mértékegysége a Gy (Gray). 1 Gy = 1 J/kg.

Régi mértékegysége a rad. 1 rad = 0,01 Gy

A besugárzási és az elnyelt dózis között a következő összefüggés áll fenn:

$$D = k \cdot X$$

ahol k az átszámítási tényező.

A dózis mértéke lehet az anyaggal közölt energia is, ez a közölt dózis, mértékegysége szintén Gy, a gyakorlatban számértéke megegyezik az elnyelt dóziséval.

Tapasztalat szerint a sugárzás által kiváltott biológiai változások mértéke azonos elnyelt dózis esetében függ a sugárzás fajtájától. Ezt egy minőségi tényezővel (Q) veszik figyelembe, mellyel a testszövet adott pontjában elnyelt dózis (D) értékét megszorozva kapjuk a H dózisegyenértéket.

$$H = Q \cdot D$$

Ennek mértékegysége a Sv (Sievert). 1 Sv = 1 J/kg. Korábbi egysége a rem (roentgen equivalent man).

A dózisegyenérték egy szervre, szövetre, vagy az egész testre vonatkozó átlagos dózisegyenértéket jelenti. Közismert azonban, hogy a szervezet várható sugárkárosodásának mértéke szempontjából egy-egy szövet besugárzásának jelentősége nem egyforma. Ezért vezették be az ún. effektív dózisegyenértéket (H_E):

$$H_E = \sum_T w_T \cdot H_T$$

ahol:

H_T – az átlagos dózisegyenérték T szövetben

w_T – súlyozó tényező

Az élettani hatás elsősorban a dózistól függ:

Egyszeri, egész testre ható sugárzás (Sv)	Hatás
0,5	Nincsen
1 – 2	Nő a daganatos betegségek valószínűsége
3 – 5	30 nap alatt lezajló tipikus sugárbetegség, mely még végződhet gyógyulással
4	A megbetegedések fele halállal végződik
>6	Majdnem biztos halál
50	Azonnali egyensúlyi és mozgászavarok, halál
> 100	Azonnali eszméletvesztés, halál

4.2.1.2. Zaj és rezgés

A **hang** szilárd részecskék, folyadékok vagy gázok mechanikai rezgése, mely nyomáshullámok formájában terjed.

Zaj: minden olyan hang – függetlenül hangosságától, erősségétől – mely nemkívánatos fiziológiai vagy pszichológiai hatással van az egyes emberekre vagy embercsoportokra.

A hang fizikai jellemzői:

- Terjedési sebesség (c): Levegőben, 20 °C-on, a légköri nyomástól függően kb. 330 m/s.
- Frekvencia (f): Az 1 másodpercre eső rezgések száma.

$$f = \frac{1}{T}$$

  A hang magasságát is jelenti. Mértékegysége: Hz (1/s)
- Hullámhossz (λ):

$$\lambda = \frac{c}{f}$$

  Mértékegysége: m.
- Hangnyomás (p): A rezgések által a közegben keltett nyomás. Mértékegysége: Pa (N/m^2).
- Hangenergia vagy hangteljesítmény (P): Adott felületen időegység alatt a felületre merőlegesen átáramló hangenergia. Mértékegysége: W.

- Hangintenzitás (I): A terjedés irányára merőleges felületegységen időegység alatt átáramló energia. Mértékegysége W/m^2.

Az emberi fül hangnyomás értékben több millió egységnyi tartományt képes érzékelni, ezért az egyszerűbb kifejezés érdekében logaritmikus skálát használunk, bevezetjük a **szint** fogalmát. A **szint** két azonos mértékegységű jellemző hányadosának logaritmusa. Mértékegysége a B (Bel), melynek általában a tizedrészét (dB) szoktuk használni. A skála nulla pontja, azaz alapszintje (0 dB), az emberi hallásküszöbhöz tartozó hangnyomás, intenzitás és teljesítmény

- Hangnyomás-szint: L_p

$$L_p = 20 \cdot lg\frac{p}{p_0}\ (dB)$$

ahol p_0 az alapszint (a hallásküszöbhöz tartozó hangnyomás), értéke: $p_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ Pa

- Hangteljesítmény-szint: L_P

$$L_P = 10 \cdot \lg\frac{P}{P_0}\ (dB)$$

ahol P_0 az alapszint értéke: $P_0 = 10^{-12}$ W

- Hangintenzitás-szint: L_I

$$L_I = 10 \cdot lg\frac{I}{I_0}\ (dB)$$

ahol I_0 az alapszint értéke: $I_0 = 10^{-12}$ W/m^2

A következő ábrán láthatók a különböző hangforrások hangnyomásai és hangnyomás-szintjei:

4.2.4. ábra: Különböző hangforrások hangnyomásai és hangnyomás-szintjei

A hang terjedése:

Emisszió: hangkibocsátás

Transzmisszió: hangterjedés

Immisszió: a kibocsátott hang érzékelése a környezetben

A **zajforrások** – méretük és kiterjedtségük szerint – három fő csoportba sorolhatók:

- Vonalforrások (hengersugárzók)
- Pontforrások (gömbsugárzók)
- Felületforrások.

A környezetvédelemben általában a gömbsugárzók a gyakoribbak.

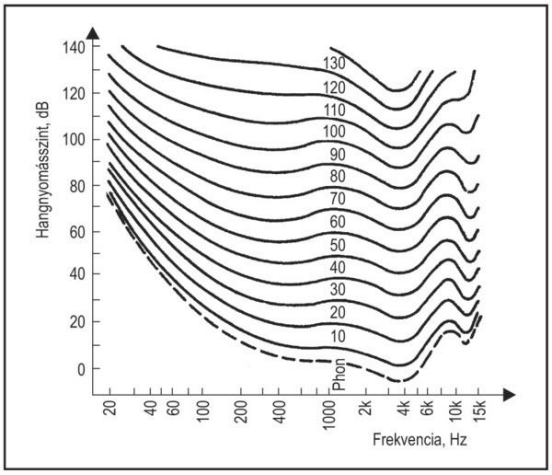
Pontszerű forrás esetében a hang levegőben való terjedése összehasonlítható a vízhullámok terjedésével. A hullámok terjedési sebessége minden irányban azonos, a hangforrás középpontjától távolodva a rezgés amplitúdója csökken. Levegőben a hangforrástól távolodva a távolság megkétszereződésével az amplitúdó a felére csökken. Ez mérések alapján 6 dB-t jelent. Tehát pl. ha a távolság a hangforrástól 1 m-ről 2 m-re nő, a hangnyomás-szint 6 dB-el lesz kisebb, 4 m távolságban pedig már 12 dB-el, stb. Ez természetesen csak akkor igaz, ha nincs a hang útjában azt visszaverő vagy elnyelő felület. Ilyen felületbe ütközve a hanghullámok egy része visszaverődik (reflexió), más része elnyelődik (abszorpció), míg egy további rész áthatol rajta. Hogy ezek közül melyik milyen mértékben érvényesül, az az akadály hangelnyelő- és hanggátló képességétől függ.

A hang-/zaj-jelenségek időtartamuk és jellegük alapján is osztályozhatók:

- Állandó zajnak azt nevezzük, amikor a hangnyomásszint az adott helyen az idő függvényében legfeljebb 5 dB-lel változik.
- Ingadozó zaj – a megfigyelési időben folyamatosan változó szintű zaj.
- Periódikus zaj – periódikusan ismétlődő zajesemények mutatják (pl. fogaskerekek, dugattyús gépek.
- Intermittáló zaj – olyan zaj, amelynek szintje a megfigyelési időben ismételten és hirtelen az alapzajra esik vissza, és az alapzajtól eltérő szint időtartama 1 s, vagy annál több.
- Impulzusos zaj – 1 s-nál rövidebb időtartamú hangenergia-csomagok sorozatából álló zaj.

A hangjelenség érzékelése:

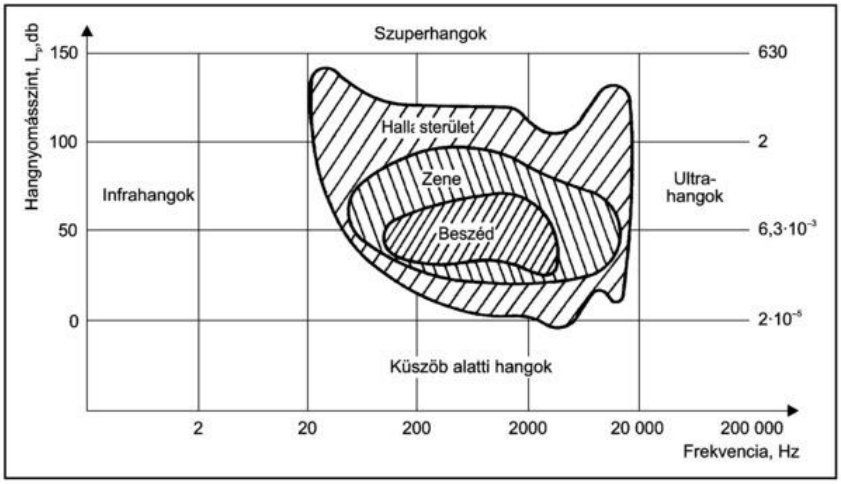
A fizikai hangjelenség a hallószervben hangérzetet kelt. Ennek jellemzői a hangerősség (szubjektív hangosság), a hangmagasság és a hangszín. Az emberi hallószerv érzékenysége a különböző frekvenciákon nem egyenletes: a legérzékenyebb a 2000-5000 Hz tartományban, igen érzéketlen a nagy és kis frekvenciák területén. A mindennapi életben a legfontosabb az 500 – 2000 Hz tartomány, mert ez az emberi beszéd frekvencia tartománya. Az emberi fül egyenlőtlen érzékenysége azt jelenti, hogy a különböző frekvenciájú, de azonos hangnyomású hangokat különböző hangosságúnak érzékeli. A fizikai hangnyomásszintektől meg kell különböztetni az ún. hangosságszinteket, amikoris a hang frekvenciáját és nyomását együtt veszik figyelembe. Az egyenlő hangosságszintűnek érzett helyeket a frekvencia függvényében ábrázolva a következő ábrán látható görbe-sereg keletkezik. Az egyenlő hangosság-szint mértékegysége a phon. (1 phon = 1 dB). Az összehasonlítási alap az 1000 Hz-es tiszta hang. 1000 Hz-nél a phon-görbe megegyezik a hangnyomásszint dB értékeivel.



4.2.5. ábra: A phon-görbék

A hangokat aszerint is lehet osztályozni, hogy frekvenciájuk alapján hogyan viszonyulnak az emberi hallásküszöbhöz:

- **Infrahang:** olyan hang, melynek frekvenciája – intenzitására való tekintet nélkül – 20 Hz alatt van.
- **Hallható hang:** frekvenciája 20 és 16.000 Hz között van, a tartomány hangnyomás-szint határait a hallásküszöb és a fájdalomérzet határai között statisztikai adatfelvétel útján határozzák meg.
- **Ultrahang:** 15 kHz és 100 MHz közötti hang, intenzitására való tekintet nélkül.
- **Küszöb alatti hang:** olyan hang, melynek intenzitása – függetlenül a frekvenciájától – 10^{-12} W/m^2 alatt van, azaz az emberi fül képtelen érzékelni.



4.2.6. ábra: Az emberi hallás területei

A zaj élettani hatásai:

- halláskárosodás:
  - időszakos hallásvesztés (halláscsökkenés)
  - tartós hallásvesztés
  - maradandó hallásvesztés (halláskárosodás)
- látszólag „hozzászokunk" a zajhoz
- emberek zajérzékenysége különböző (kor, fizikai állapot, pillanatnyi idegállapot, a zaj forrásához való viszony)
- zajos munkahelyek, iskolák, kórházak, háztartások: csökken a teljesítőképesség, lelassul a tevékenység, nő a figyelmetlenség és a feszültség, romlik a koncentráció, emberek agresszívebbé válhatnak (társadalmi és egészségügyi problémák!)

A zajnak az átlagos emberi szervezetre gyakorolt hatásai:

- 30 dB-től pszichés
- 65 dB-től vegetatív problémák
- 85 dB-től károsodnak a hallószervek
- 120 dB fizikai fájdalmat okoz
- 160 dB-nél átszakad a dobhártya
- 175 dB halálos

A **mechanikai rezgés** vagy **lengés** oszcilláló mozgást jelent egy egyensúlyi állapot körül. Ez lehet periodikus, mint például egy inga esetében, vagy rendezetlen, véletlenszerű, mint például egy gépkocsikerék mozgása a karosszériához képest, göröngyös úton. A rezgés és lengés szavak fizikai tartalma azonos, a magyar köznyelvben a gyors lengéseket rezgésnek szokás mondani,

a lassúak a lengések. A rezgés esetenként kívánatos lehet. Ilyen például a hangvilla, vagy a húr vagy fúvós hangszerek esetében a nyelvsíp, vagy egy hangszóró kúpjának rezgése, ezeknek az eszközöknek működéséhez elengedhetetlen a rezgésük. Sok esetben a rezgés kerülendő, mivel energiaveszteséget, nemkívánatos hangot, zajt okoz, kopással jár és instabilitáshoz, akár anyagtöréshez is vezethet. Így a gépek, motorok, vagy bármely mechanikus eszköz működésekor általában károsak a rezgések. A rezgéseket okozhatja a forgórészek kiegyensúlyozatlansága, súrlódás, rosszul illeszkedő, kopott fogaskerekek, stb. A gondos tervezés és kivitelezés a nemkívánatos rezgéseket általában minimálisra csökkenti. A hangok, a zaj és a rezgés vizsgálata szorosan összefüggő területek. A hangot, vagyis a nyomáshullámokat rezgő szerkezetek keltik (például a hangszálak) és nyomáshullámok rezgéseket tudnak kelteni (például a dobhártyán). Ilyen módon, ha zajcsökkentésre törekszünk, az gyakran rezgéscsökkentéssel érhető el.

A rezgés élettani hatásai:

Az emberi test külső gerjesztő rezgés hatására rezgésbe jön, a rezonanciák és az eltérő csillapítások miatt az egyes szervek eltérő rezgő mozgást végeznek. A legkritikusabb tartomány az 1 – 300 Hz közötti. A rezgések hatása nagyon hasonló a zaj által okozott tünetekhez. Emellett a rezgésnek kitett végtagokon ér-, csont- és ízületi elváltozások keletkeznek. A mechanikus rezgéseket egyes szövetek képesek átvenni. A 0,5 Hz alatti rezgések az egész test kényszerrezgését váltják ki, ez ún. kinetosist (tengeribetegség-tünetek) okoznak. A 0,5 Hz feletti frekvenciájú rezgések a váz- és idegrendszert, valamint az emésztőrendszert érintik hátrányosan. A kényszerrezgések mellett ún. rezonancia-rezgések is bekövetkeznek. Ez pl. a szemgolyó esetében látási zavarokat okozhat. A nagy frekvenciájú vibráció a szövetek helyi együttrezgését eredményezi. Ekkor az izmok saját reflexei a túl gyors ingerözön miatt hatástalanok maradnak, gyakrabban következnek be ízületi- és csontkárosodások (csontritkulás, porcleválás). A rezgésekhez hasonló hatást vált ki az infrahang is, mivel ezt nem a hallószerv érzékeli, hanem az egész emberi test.

4.2.2. Helyszíni, terepi mérések végzése hordozható zaj- és sugárzásmérő műszerekkel

4.2.2.1. A radioaktivitás mérése

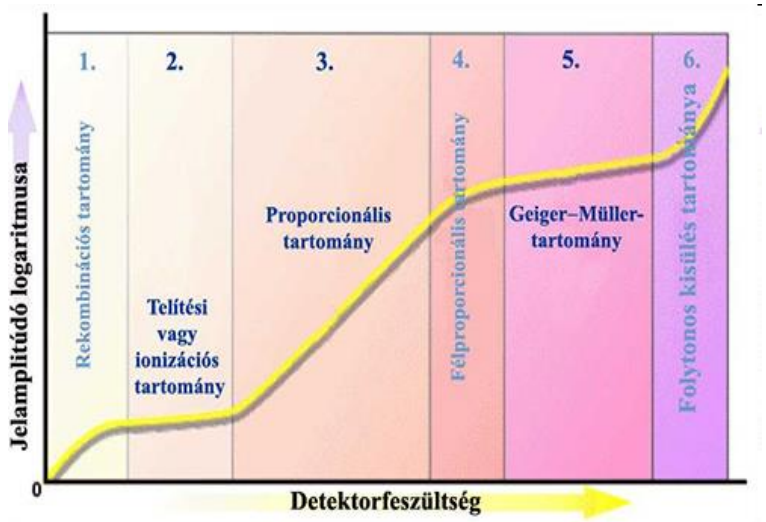
A radioaktív sugárzást a környezettel létre-hozott kölcsönhatás alapján lehet mérni. A sugárzások megfigyelése, detektálása lehet azonnali (prompt), illetve gyűjtő (integráló). A

prompt detektorok a kölcsönhatás után azonnal jeleznek, az integráló detektorok meghatározott ideig gyűjtik az információkat, majd ez később megfelelő előhívási módszerrel értékelhető.

Gázionizációs detektorok

Gáztöltésű csőben sugárzás hatására ionpárok keletkeznek, amelyek a csőben elhelyezett elektródák között kialakított elektromos tér hatására az elektródák felé indulnak. A térerő nagyságától függően az ionok:

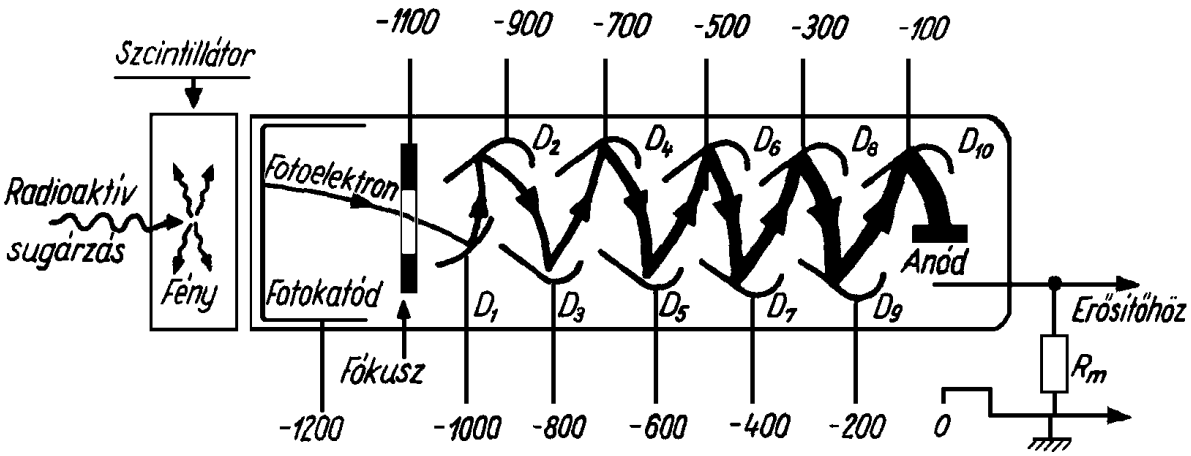
- ellentétes ionnal találkozva semlegesítődhetnek (rekombinálódhatnak)
- elég nagy térerő esetén már minden keletkező ion eljut az elektródákra, így a keletkező elektromos áram nagysága arányos lesz az időegységenként becsapódott részecskék energiájának összegével ez az ún. proporcionális számláló
- tovább növelve a térerőt, az ionok annyira felgyorsulhatnak, hogy további ionpárokat kelthetnek a gázban
- végül igen nagy energia esetében minden egyes részecske becsapódása egy ion-lavinát vált ki, melynek nagysága már független a becsapódott részecske energiájától – így működik a Geiger-Müller cső.



4.2.7. ábra: Gázionizációs detektorok

Szcintillációs detektorok:

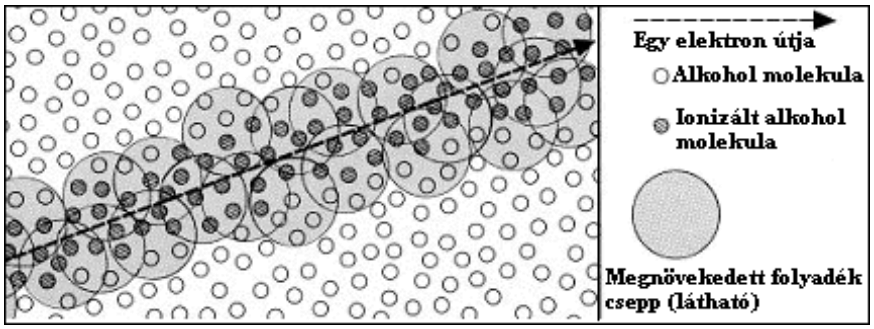
Ezekben az egyes anyagoknak azt a tulajdonságát használják fel, hogy bennük a nagy energiájú sugárzás hatására fényfelvillanás – szcintilláció – játszódik le. A látható fényt elektromos jellé alakítva és erősítve kapatunk mérhető jelet.



4.2.8. ábra: Szcintillációs detektor

Buborék- és ködkamrák:

A buborék kamrában túlhevített folyadékokban az ionizáló részecskék által létrehozott ionok a buborék-képződés számára kondenzációs magokat hoznak létre. A ködkamrákban az ionok szintén kondenzációs magként viselkednek, nyomvonaluk kondenzcsík alakjában jelenik meg.



4.2.9. ábra: Buborék-kamra

Filmdoziméterek esetében a fotoemulzió energiafüggő érzékenysége és a szövetekétől eltérő elnyelési spektruma miatt különböző energiájú sugárzások dózisának meghatározása eléggé körülményes. Ilyen esetekben speciális kiértékelési eljárást kell alkalmazni. A filmet mindkét oldalról különféle (fém, műanyag) abszorbensekkel fedik le. Az abszorbensek alatti filmrészletek feketedéséből megkapható az egyes energiatartományok által szolgáltatott dózis, ill. ezekből a teljes dózis.

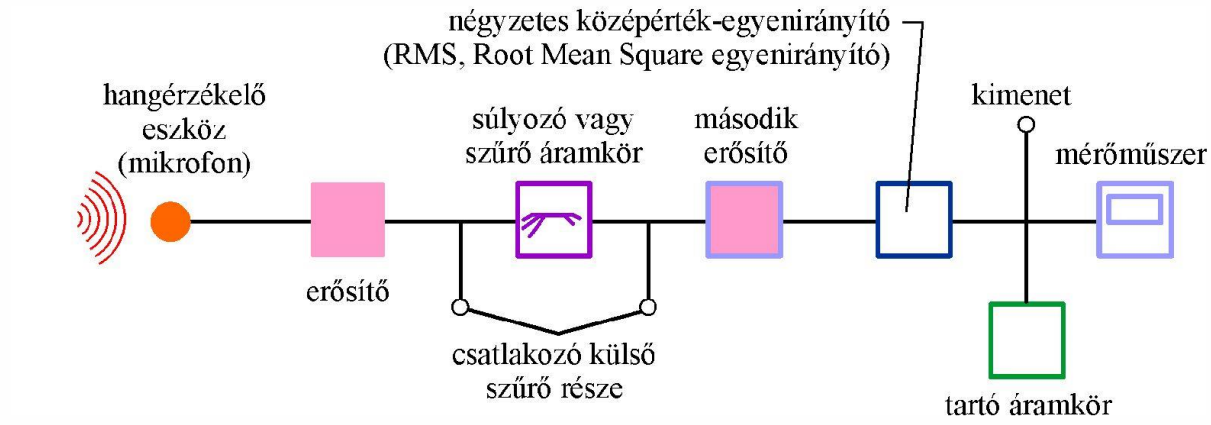
Félvezető sugárzásdetektor:

A félvezetők elektromos vezetése ionizáló sugárzás hatására megnő. A megnövekedett vezetést okozó gerjesztett elektronok száma az elnyelt dózissal arányos. Ez a jelenség alkalmas elektromos mérőberendezéssel kiegészítve a személyi dózismérés-re is használható.

4.2.2.2. Zajmérés

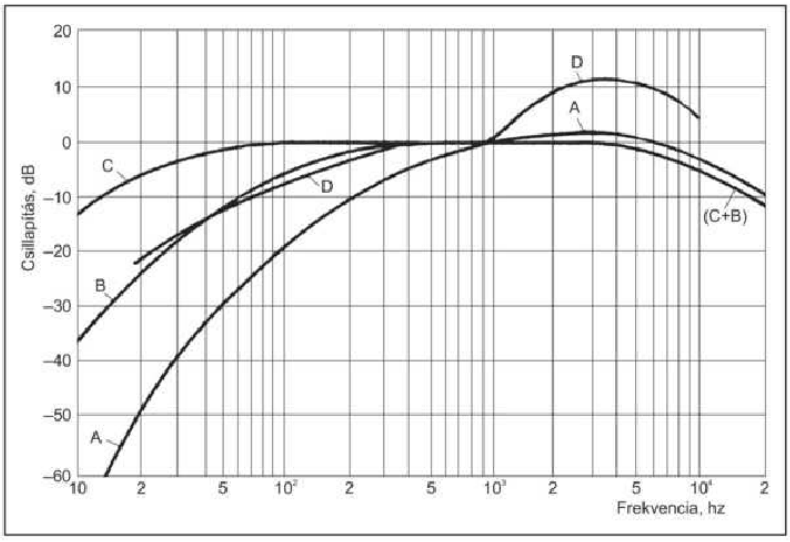
A különböző zajmérő eszközök felépítése és működése nagyon hasonló. A műszer az alábbi részekből áll:

- Mikrofon – Általában a hangnyomást alakítja át elektromos jellé, melyet vele egybeépített erősítő illeszt a további áramkörökhöz.
- Jelformáló – A műszer legbonyolultabb része, ez végzi a különböző elemzéseket és statisztikai számításokat.
- Erősítők – A mikrofonból és a jelformálóból érkező jelet erősítik fel.
- Detektor – Itt történik a változó jel egyenirányítása, az időállandók beállítása
- Kalibráló eszköz – A pontos méréshez szükség van a műszer kalibrálására. Ehhez hitelesített etalon hangforrást használnak.
- Szűrők – A vizsgálandó frekvenciatartományon kívüli hangok kiszűrését végzik.



4.2.10. ábra: Zajszintmérő berendezés

A zaj emberre gyakorolt hatásának jellemzésére szabványosan az A-hangnyomásszintet alkalmazzuk. Az A-hangnyomásszint a hangnyomásszint-mérőkbe beépített *A-szűrővel* mért hangnyomásszint, amely a műszerről közvetlenül leolvasható.



4.2.11. ábra: Az A- B-, C- és D-súlyozószűrő csillapítása a frekvencia függvényében

A zajmérés típusai:

- Zajszint-mérés

  A dB-ben mért zajszintek lehetnek pillanatnyi szintek, egyenértékű hangnyomás-szintek, maximális, vagy minimális szintek (slow-fast-impulse időállandóval), továbbá statisztikai szintek, azaz mekkora zajszintek fordultak elő a mérés ideje alatt különböző (10, 40, 90 %-os) gyakorisággal.
- Zajelemzés

  Akkor végzik, ha szükség van a zaj összetételének ismeretére is. Felveszik és kiértékelik a teljes zajspektrumot.

4.2.2.3. Rezgésmérés

A rezgésmérő műszerek a mechanikai rezgéseket elektromos jelekké alakítják át. A műszer fő részei a következők:

- rezgésérzékelő: elektromos jellé alakítják át a mechanikai rezgéseket,
- erősítők: az érzékelő kis intenzitású jeleit oly mértékben felerősíti, hogy a további jelfeldolgozásra alkalmasak legyenek,
- jelfeldolgozók: előállítják a rezgés azon jellemzőit, melyeket vizsgálni akarunk.
- Lehet analóg vagy digitális.

4.2.3. A vizsgálat céljának meghatározása

4.2.3.1. Sugárzás mérés céljai

- Háttérsugárzás mérése – Ennek folyamatos mérésekor felismerhetők a szokásos értékekhez képest tapasztalható eltérések (pl. látszólag indokolatlan emelkedés). Így lehet következtetni valamilyen – akár nagyobb távolságban bekövetkezett nukleáris eseményre.
- Radon-mérés – A Föld talajában előforduló urán bomlásakor jelentős mennyiségű radioaktív radon jön létre, amely nemesgáz és így felemelkedve a föld belsejéből a levegőben jelentős mennyiségben fordul elő. A ^{222}Rn felezési ideje 3,8 nap, ezalatt rövid felezési idejű leányelemek keletkeznek belőle, melyek bekerülhetnek a szervezetbe, és a radonhoz képest jóval nagyobb sugárdózist okoznak. Korábban elsősorban az uránbányák környezetéhez kötötték a radon jelenlétét, de gyakorlatilag mindenütt előfordul a talajban, onnan pedig bekerül a lakásokba. Elsősorban a földszinti lakások légterében mutatható ki. Emellett származhat az építőanyagokból is.
- Sugárzásmérés atomerőművekben – Célja a működési állapot folyamatos ellenőrzése (telephelyi sugárzási szint mérése), valamint az esetleges meghibásodások azonnali jelzése (szivárgás detektálás).
- Dolgozókat érő dózis mérése – Minden röntgen- és radioaktív sugárzással dolgozó munkahelyen kötelező a filmdoziméterek használata. Havonkénti csere esetén a központi kiértékelő laboratórium előhívás után megadja az egy hónap alatt elszenvedett dózist.

4.2.3.2. Zajmérés céljai

- Környezeti zaj mérése – Erre szükség lehet különböző zajos létesítmények (utak, üzemek, repülőterek, vendéglátóipari egységek, rendezvények, stb.) környezetében az előírások betartásának, ill. a zajcsökkentő intézkedések hatásának ellenőrzése céljából.
- Munkahelyi zaj mérése – Célja a különböző berendezések által okozott zajterhelés, ill. a zajcsökkentő intézkedések hatásának ellenőrzése.

4.2.3.3. A rezgésmérés célja

Valamilyen rezgést keltő berendezés környezetében az ott dolgozó, tartózkodó emberekre ható rezgés meghatározása, ill. a rezgést csökkentő intézkedések hatásosságának ellenőrzése.

4.2.4. Helyszín leírás, a források megjelölése

A háttérsugárzást az ország különböző pontjain folyamatosan mérik, ezen mérések adatai megtalálhatók az Országos Katasztrófavédelmi Főigazgatóság honlapján.

Zajméréskor a mérési pontokat a mérés céljának ismertében kell kijelölni. Emisszió méréskor az adott forrás környezetében kell elvégezni a méréseket, figyelembe véve pl. az adott berendezés környezetében dolgozók elhelyezkedését, a közlekedési utakat, stb. Immisszió méréskor a zaj által érintett területek jellemző pontjait kell figyelembe venni.

A zaj forrása lehet üzemen belül egy vagy több gép, berendezés, környezeti zajméréskor valamilyen üzem, vendéglátóipari egység, rendezvény, közlekedési útvonal, repülőtér. A mérést végezhetjük az érintett lakásokban, intézményekben, valamint az épületek környezetében.

4.2.5. A terjedést befolyásoló tényezők felderítése

A zaj terjedését befolyásolja a közeg (a terjedési sebesség függ a közeg sűrűségétől), a hangforrás és az érzékelő távolsága, valamint a közöttük lévő növényzet, épületek, tereptárgyak. A különböző felületek a zaj egy részét visszaverik (reflexió), más részét elnyelik (abszorpció), a további részt engedik át. A reflexió, az abszorpció és az áteresztés függ az anyagi minőségtől, a vastagságtól (a közegben megtett úttól), az árnyékoló tereptárgy magasságától.

A hangsebesség függése a közegtől:

$$c = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Ahol E – a rugalmassági modulus (Pa)

ρ – a közeg sűrűsége (kg/m^3)

A levegő hangcsillapítása:

$$\Delta L = \gamma_l \cdot d$$

Ahol ΔL – a hangnyomásszint csökkenés (dB)

γ_l – levegőcsillapítási tényező, 1 m terjedési hosszra eső hangnyomás csökkenés (dB/m)

d – távolság (m)

A növényzet hangcsillapítása:

$$\Delta L_n = 0{,}01 \cdot d \cdot \sqrt[3]{f}$$

Ahol ΔL – a hangnyomásszint csökkenés a különböző növényzet típusokra (dB)
d – a növényzeten keresztül megtett hangút (m)
f – a hang frekvenciája (Hz)

4.2.6. A mérési eredményeket befolyásoló tényezők

A zajmérés eredményét befolyásolja a mérés elvégzésének időpontja: Üzemi méréskor a szokásos üzemelési körülmények között, külső zajforrás környezetében a zajforrás működésének ideje alatt kell elvégezni a mérést. Fontos figyelembe venni a következőket:

- Alapzaj – olyan, a mérést zavaró zaj, melyet a mérés helyén a mérési idő alatt nem a vizsgált zajforrás okoz, és zavaró hatása méréstechnikailag nem kiküszöbölhető.
- Háttérterhelés – a környezeti zajforrás terhelési területén, a forrás működése nélkül, de a terhelési követelmény tekintetében vele azonos megítélés alá tartozó forrásoktól származó zajterhelés.
- Mérési idő – egy folyamatos mérés időtartama. Elvileg azonosnak kell lennie a megítélési idővel. (Pl. a kérdéses berendezés üzemideje, a dolgozó zajos környezetben eltöltött ideje, a környezeti zaj hatásának időtartama. Nem feltétlenül folyamatos, függ a zaj időbeli jellegétől.)
- Mérési pont – a mikrofon helye a mérés idején. A mérést az ún. kritikus pontokon kell elvégezni, emellett további mérési pontokat is ki kell jelölni.
- Vizsgálati zaj – Attól a zajforrástól származó zaj, amelyre a vizsgálat irányul. Üzemi zaj vizsgálatakor pl. – ha nem egy konkrét berendezés zajának a meghatározása a cél – az összes, a technológiára jellemző zajforrásnak működnie kell.

4.2.7. A meteorológiai, illetve a munkahelyi körülmények rögzítése a mérés ideje alatt

A zajmérés eredményét befolyásolják a meteorológiai, ill. a munkahelyi körülmények. Ebbe a körbe tartozik a szél, a páratartalom, a hőmérséklet, a légnyomás, a rezgés, a mágnesesség. Az éghajlati tényezők között figyelembe kell venni, hogy a téli időszakban a lomb hiánya csökkenti a növényzet csillapító hatását, ugyanakkor a hótakaró növeli a csillapítást.

A mérést nem szabad olyan meteorológiai körülmények között elvégezni, melynek a szokásos akusztikai környezetet számottevően megváltoztathatják. Ez alól kivételt jelent az, ha a mérés célja éppen az ilyen körülmények közötti zajterhelés meghatározása.

Munkahelyi mérések esetében fontos ismerni a dolgozók tartózkodási helyét, mozgását, az egyes berendezések elhelyezkedését, üzemidejét, a ki- és bekapcsolás időpontját, az azzal összefüggő kiugró zajterhelést.

4.2.7. A mérések elvégzésének módja

Általános előírások:

- A mérőműszerek megválasztása: az épületek helyiségeiben végzett méréskor 1. pontossági osztályú, az épületen kívül végzett mérés során 2. pontossági osztályú legyen a készülék
- A mérőműszereket illetve az összetett mérőrendszereket legalább a mérések megkezdése előtt és a mérés befejezése után a gyártó előírásainak megfelelően ellenőrizni kell
- A mérőmikrofont a mérési pontban a legnagyobb hangérzékelés irányába kell állítani, a szél hatásait ki kell küszöbölni, 5 m/s szélsebesség felett nem szabad mérni.
- Kijelöljük a vonatkozó szabvány alapján a mérési pontokat
- Kiválasztjuk a vonatkoztatási időt, mely nem lehet 24 óránál hosszabb
- Kiválasztjuk a mérési időt. A mérési időket és a mérések számát úgy kell megválasztani, hogy a mért zaj adatok a vonatkoztatási időre jellemzőek legyenek, egy-egy mérés időtartama ne legyen rövidebb, mint 10 perc. A hosszúidejű vizsgálat során a mérést folyamatosan, vagy szakaszosan lehet elvégezni.
- A mérés idejére a vizsgált zajforrás üzemszerűen működjön, és a mérési eredményt befolyásoló egyéb helyszíni körülmények szokásosak legyenek.
- A mérési idő alatt a mérőmikrofon 0,5 m-es környezetében, illetve a vizsgált helyiségben a mérést végző személyen kívül mások lehetőleg ne tartózkodjanak.
- Nem kiküszöbölhető zajt, vagy természeti zajokat alapzajként kell figyelembe venni.
- A mérést nem szabad olyan meteorológiai körülmények között elvégezni, melynek a szokásos akusztikai környezetet számottevően megváltoztathatják. Ez alól kivételt jelent az, ha a mérés célja éppen az ilyen körülmények közötti zajterhelés meghatározása.
- A mérési pontokat azokon a védendő területeken kell kijelölni, ahol zajvédelmi körülménynek kell teljesülni.

4.2.9. A mért adatok és mérési körülmények rögzítése jegyzőkönyvben

A vizsgálati eredményekről jegyzőkönyvet kell készíteni. Ennek tartalmaznia kell:

- a vizsgálatot végző szervezet nevét,
- a vizsgálat helyét, idejét,
- vizsgálat célját,
- a megbízó nevét,
- a helyszín részletes leírását,
- a zajforrások leírását,
- a meteorológiai tényezőket,
- a zaj terjedését befolyásoló tényezőket,
- a méréshez használt műszereket, a műszerek hitelesítésének időpontját,
- a mérési pontok, helyét, jelét, magasságát,
- a mérések elvégzésének módját,
- a helyszíni mérések eredményeit, mérési adatok feldolgozásának módszerét, számítási eljárásokat, részeredményeket, korrekciókat, a mérést befolyásoló esetleges körülményeket, a vizsgálat eredményeit,
- a mérést végzők nevét, a vizsgálat felelősének aláírását.

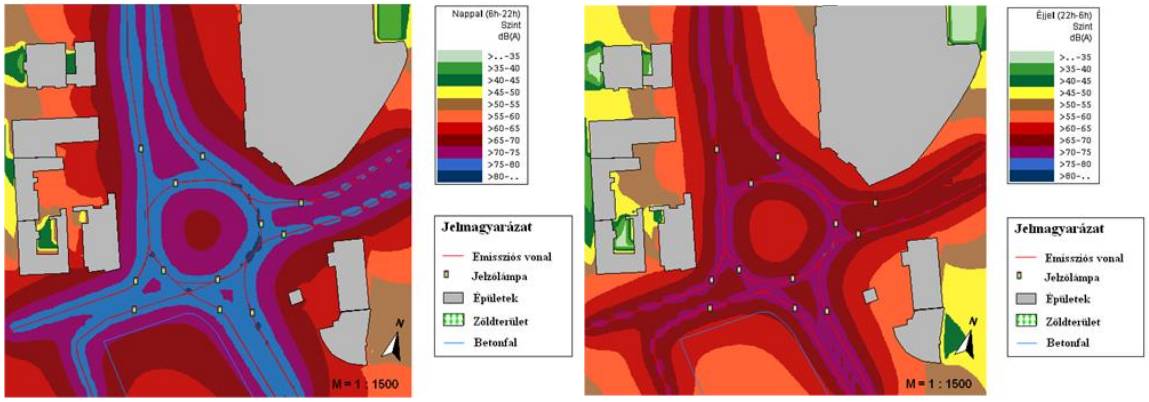
4.2.10. Zajtérkép készítése

A környezeti zaj elleni védelem egy új eszköze a zajtérképezés. Ennek során a zajkibocsátást meghatározó paraméterek és az adott környezet terepmodelljének ismeretében (épületek, egyéb akadályok, visszaverő és elnyelő felületek, domborzat stb.) számítással határozzuk meg a környezeti zajterhelést. A speciális zajszámítást végző szoftverek állítják elő a terhelési/kibocsátási értékeket. Ezeket térképen, grafikus eszközökkel jelenítjük meg. A zajtérkép a szintvonalas térképekhez hasonlít, csak itt a vonalak az azonos zajosságú pontokat kötik össze.

Zajtérkép sokféle célból készülhet:

- Egyfajta zajforrás területi szennyező hatásának vizsgálatához (pl. hogyan alakul egy-egy városrészen a közúti közlekedési zaj)
- Egy zajforrás környezetében kialakuló zajszintek jellemzésére (közlekedés, ipar)
- Adott terület általános zajhelyzetének bemutatására
- Egy üzemen belül a zajos üzemrészek feltárására

- Új beruházások esetén a hatásvizsgálat részeként a zajterhelés bemutatására (pl. bevásárló-központ)



4.2.12. ábra A győri Árkád csomópont nappali és éjszakai zajtérképe

A zajtérképezési eljárás – jellegénél fogva – alkalmas tervezett környezeti zajállapotok modellezésére, bemutatására is.

4.2.11. A mérési adatok elemzése, a zajforráshoz kapcsolódó zajvédelmi határérték és a vizsgálati eredmények összehasonlítása, következtetések levonása

Minden mérésnek van a mérési eredmények közvetlen meghatározásán túlmutató célja. Ez lehet pl. annak megállapítása, hogy egy adott üzemben milyen hatása lehet egy újabb berendezés üzembe helyezésének, hogy valamilyen zajos létesítmény közelében milyen zajterhelés éri a lakosságot, hogy szükség van-e valamilyen zajcsökkentő intézkedésre (egyéni védőeszköz használata, szigetelés, zajvédő fal létesítése), túllépték-e a vonatkozó határértéket, és ennek milyen következményei (bírság, tevékenység korlátozása vagy betiltása) lehetnek.

A környezeti zaj és rezgés elleni védelem egyes szabályairól a 284/2007. sz. kormányrendelet, a zajvédelmi határértékek megállapításáról a 27/2008. sz. KvVm-EüM közös rendelet, a zajkibocsátási határértékek megállapításának, valamint a zaj- és rezgéskibocsátás ellenőrzésének módjáról a 93/2007. sz. KvVm rendelet rendelkezik. A mért adatokat a rendeletekben meghatározottak szerint kell kiértékelni (szükséges korrekciók és számítási eljárások), majd az így kapott mértékadó szintet kell összevetni a vonatkozó határértékekkel. Ezek után állapítható meg, hogy történt-e határérték túllépés, az milyen mértékű, és felmerül-e valamilyen intézkedés szükségessége. A mérést végző szervezet javaslatot tehet a szükséges intézkedésekre, az intézkedést azonban az érintett, ill. az illetékes hatóság teszi meg.

5. Laboratóriumi méréstechnika gyakorlat

Az ún. klasszikus mennyiségi analitikai módszereket hagyományos laboratóriumi eszközökkel, manuálisan kivitelezik.

Két fő csoportba sorolhatók:

- Térfogatmérésen alapuló, térfogat szerinti elemzés, más néven **titrimetria**
- Tömegmérésen alapuló, tömeg szerinti elemzés, más néven **gravimetria**

Titrimetria

A térfogatos elemzés során az ismeretlen minta mérendő alkotójának meghatározása érdekében a minta ismert térfogatát ismert koncentrációjú reakciópartnerrel (**mérőoldattal**) reagáltatva mérjük a reakció lejátszódásához szükséges reagens térfogatát, majd a reakcióegyenlet ismeretében kiszámítjuk a keresett alkotó koncentrációját.

A mérőoldatot a mintához fokozatosan, kis részletekben adjuk hozzá – ez a **titrálás**.

Megfelelő módszerrel jelezzük (indikáljuk), hogy a hozzáadott reagens mennyisége mikor egyenértékű (ekvivalens) a keresett komponenssel. Ez az ún. **egyenértékpont** (ekvivalenciapont). A gyakorlatban **végpontjelzésről** beszélünk, mert az alkalmazott módszer nem feltétlenül pontosan az egyenértékpontban jelez.

A végpontjelzés lehet:

Kémiai:

- A reakcióelegyhez kis mennyiségben hozzáadott vegyület (**indikátor**) színváltozása jelzi a végpontot
- Valamelyik reakciópartner (pl. a mérőoldat) színváltozása jelzi a végpontot

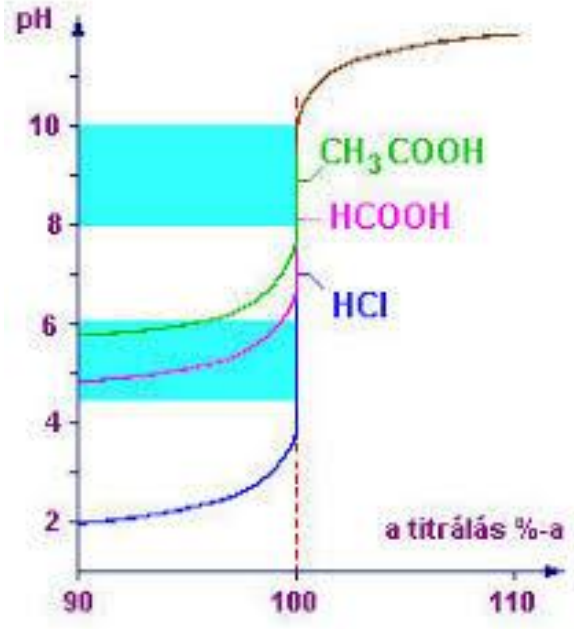
Műszeres:

Valamilyen fizikai vagy fizikai-kémiai jellemzőnek a titrálás során bekövetkező változása alapján állapítjuk meg a végpontot.

A térfogatos elemzéshez olyan reakciókra van szükség, amelyek szigorúan sztöchiometrikusak, gyorsan (pillanatszerűen) egyensúlyra vezetnek, és egyensúlyuk a kívánt irányba el van tolva.

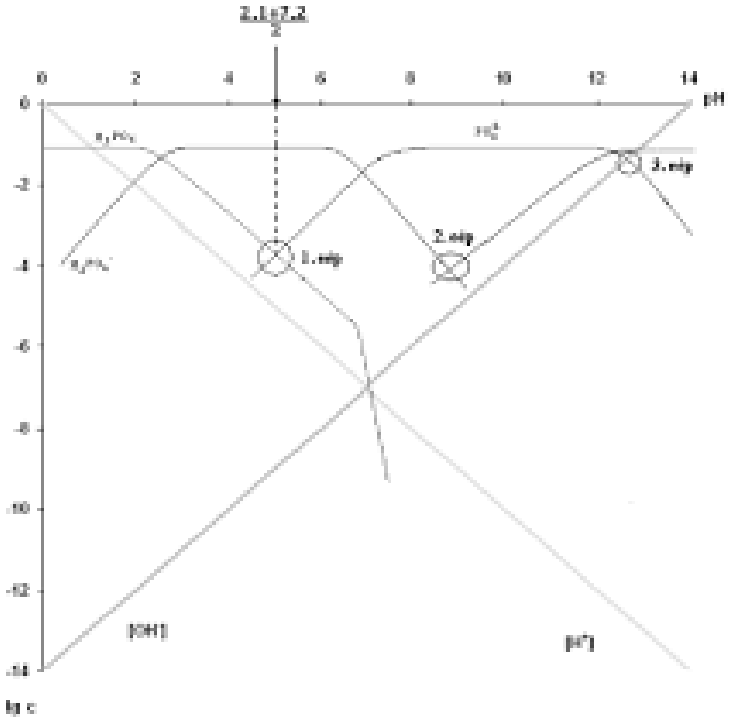
A térfogatos meghatározás folyamatait grafikusan logaritmikus egyensúlyi diagramokon és titrálási görbéken szokás megjeleníteni.

A következő ábrán különböző erősségű savak titrálási görbéit láthatjuk:



5.1. ábra: Titrálási görbék

Az alábbi ábra a foszforsav logaritmikus titrálási görbéjét mutatja, jól szemlélteti a három egyenértékpontot:



5.2. ábra: Foszforsav logaritmikus titrálási görbéje

A térfogatos elemzéseket csoportosíthatjuk a kivitelezés, ill. a lejátszódó kémiai reakciók alapján.

Kivitelezés szerint

- **Közvetlen titrálásról** van szó, amikor a lejátszódó reakció megfelel a fenti elvárásoknak, az ismert mennyiségű mintához adagoljuk a mérőoldatot, és annak térfogata alapján számítjuk ki a keresett alkotó koncentrációját.
- **Visszatitrálásra** akkor van szükség, ha pl. a reakció nem játszódik le pillanatszerűen. Ekkor a mérőoldatot feleslegben adagoljuk, megvárjuk a reakció végbementét (szükség esetén melegítéssel gyorsítva a folyamatot), majd a mérőoldat feleslegét egy másik mérőoldattal (segéd-mérőoldattal) titráljuk meg.
- **Közvetett titrálást** akkor alkalmazunk, ha a keresett komponens nem határozható meg közvetlenül. Ekkor alkalmasan megválasztott reagens(ek) segítségével titrálható származékot hozunk létre, és annak mennyiségét határozzuk meg titrálással.

A lejátszódó kémiai reakciók szerint

- Sav-bázis titrálás
- Komplexometriás titrálás
- Redoxi titrálás
- Csapadékos titrálás

A titrimetria eszközei

Térfogatmérő eszközök: pipetta az oldatok kiméréséhez, büretta a mérőoldat adagolásához, mérőlombik a mérőoldatok, valamint a hígított mintaoldatok elkészítéséhez. Analitikai vizsgálatok során mérőhengert csak ritkán alkalmazunk, akkor, ha a mérési utasítás (szabvány) azt írja elő.

Tömegmérő eszközök: Mérlegek (általában analitikai) a szilárd vegyszerek beméréséhez.

Titráló lombik vagy Erlenmeyer lombik.

Ha a reakcióelegy melegítésére, forralására van szükség, akkor az ehhez szükséges eszközök (gázégő, vasháromláb, hőelosztó drótháló)

A titrimetriában használatos vegyszerek

- **Mérőoldatok**

  A mérőoldatok olyan, ismert koncentrációjú oldatok, melyek a meghatározandó alkotókkal az elvárásoknak megfelelően reagálnak. Lehetőség szerint pontosan bemért tömegű vegyszerből oldással és szükség esetén hígítással készülnek. Vannak esetek, amikor nem lehet pontosan ismert koncentrációjú mérőoldatot készíteni, ilyenkor meg kell határozni a pontos koncentrációját.

- **Titer alapanyagok**

  Olyan vegyületek, melyek a mérőoldatokkal reagálnak, és melyeket analitikai mérlegen pontosan ki lehet mérni, így segítségükkel határozható meg a mérőoldatok pontos koncentrációja.

- **Indikátorok**

  Olyan vegyületek, melyek a titrálási reakció egyenértékpontjában (vagy annak közelében) jól láthatóan színt változtatnak.

Sav-bázis titrálás

Sav-bázis reakciókon alapuló térfogatos meghatározások. Általában vizes oldatokban végzik. Kémiai végpontjelzés esetén mindig erős savval, ill. erős bázissal (legtöbbször sósavval és nátrium-hidroxiddal) titrálunk.

A sav-bázis titrálás mérőoldatai:

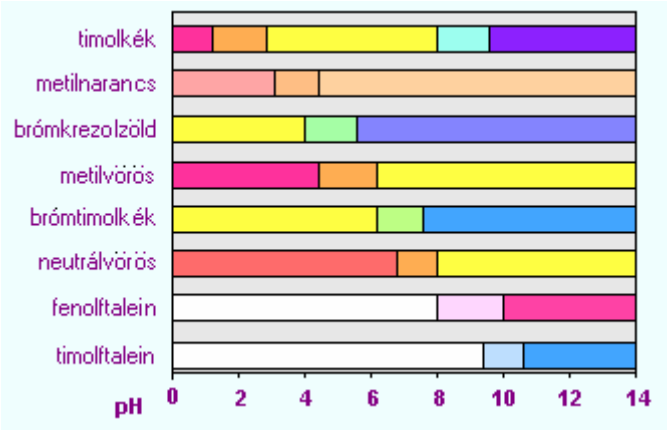
Legtöbbször 0,1 mol/dm^3 koncentrációjú sósav, esetleg kénsav, ill. nátrium-hidroxid oldatot használunk.

A sav-bázis titrálás titer alapanyagai:

Sem a sósavból, sem a nátrium-hidroxidból nem lehet közvetlen beméréssel pontosan ismert koncentrációjú oldatot készíteni, ezért szükség van a pontos koncentráció meghatározására. Ehhez savak esetében legtöbbször kálium-hidrogénkarbonátot használnak, míg a lúgok pontos koncentrációját ismert pontos koncentrációjú sósav mérőoldattal, vagy oxálsavval lehet meghatározni.

A sav-bázis titrálás indikátorai:

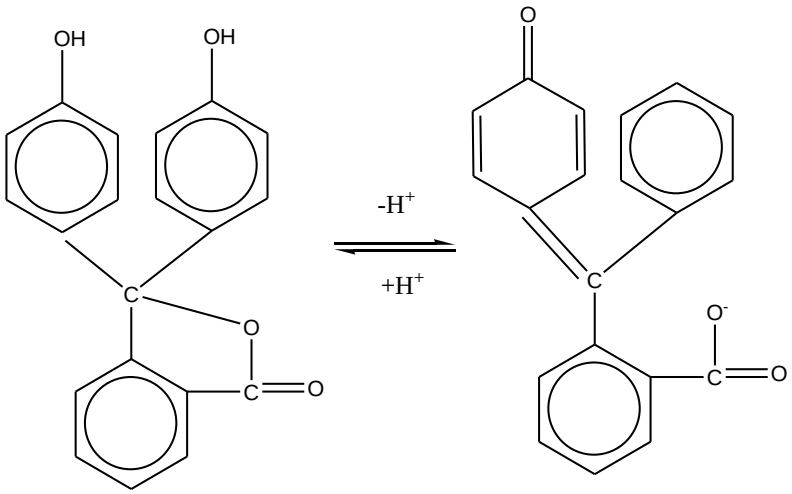
A sav-bázis indikátorok általában maguk is gyenge savak vagy bázisok, az indikátor molekulában a proton leadását vagy felvételét olyan szerkezeti átalakulás kíséri, amely színváltozást okoz. A fenolftalein savas formája színtelen, lúgos formája vörös. A metilnarancs savas formája vörös, lúgos formája sárga, az átmeneti színe pedig vöröshagymahéj színű. A metilvörös a metilnarancshoz hasonlóan savas közegben vörös, lúgos közegben sárga.



5.3. ábra: Néhány sav-bázis indikátor átcsapási pH-tartománya és színváltozása

Egy példa a szerkezeti átalakulásra:

A fenolftalein esetében a proton leadás során ún. kinoidális szerkezet alakul ki. Az ilyen szerkezeti részeket tartalmazó vegyületek többsége színes.



5.4. ábra: A fenolftalein indikátor működése

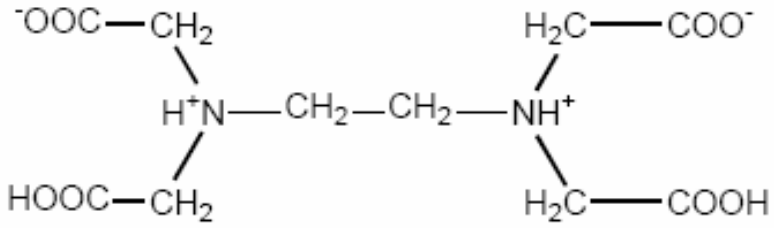
Komplexometriás titrálás

Komplexképződésen alapuló térfogatos meghatározások. A komplexképzési reakciók a titrimetriában fémek meghatározására használhatók fel. A mérőoldat a komplexképző ismert koncentrációjú oldata. A reagensként alkalmazott szerek általában kelátképzők, ezért használják a módszerre a kelatometria el-nevezést is. A kelátok általában sokkal stabilisabbak, mint a hasonló szerkezetű, egyfogú ligandummal képzett komplexek. Ez az ún. kelát-effektus.

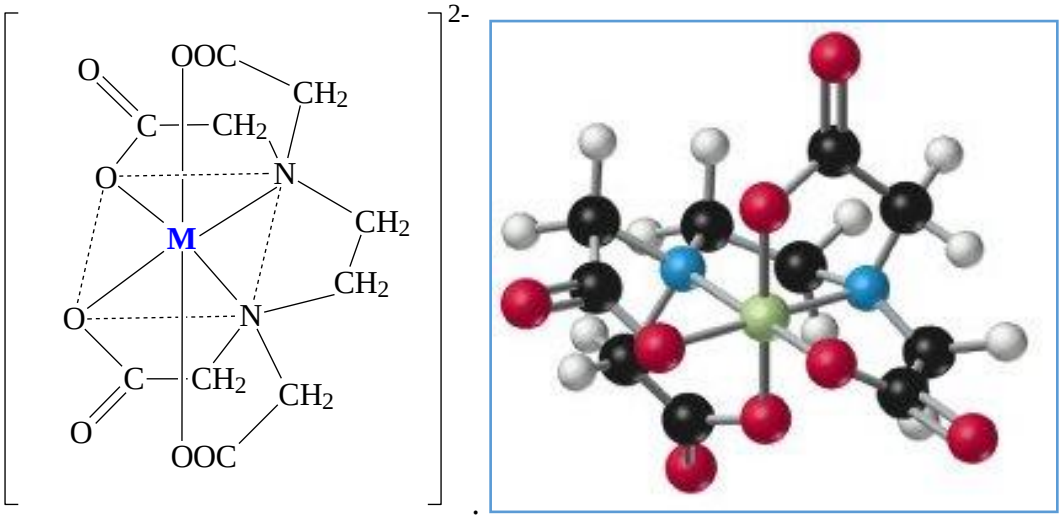
A komplexek stabilitása nagymértékben függ a kémhatástól, ezért a méréseket mindig megfelelő pH-n kell elvégezni. Erre a célra különböző puffer oldatokat használunk.

A komplexometria mérőoldatai:

A legelterjedtebben használt komplexometriás mérőoldat az EDTA (etilén-diamin-tetra-ecetsav nátrium sója). Az alkáli fémek és az ezüst kivételével minden fémmel stabil komplexet képez, a komplexben a fémion és az EDTA aránya a fémion töltésétől függetlenül kevés kivételtől eltekintve 1 : 1.



5.5. ábra: Az EDTA képlete



5.6. ábra: Az EDTA komplex szerkezete

A komplexometriás titrálás titer-alapanyagai:

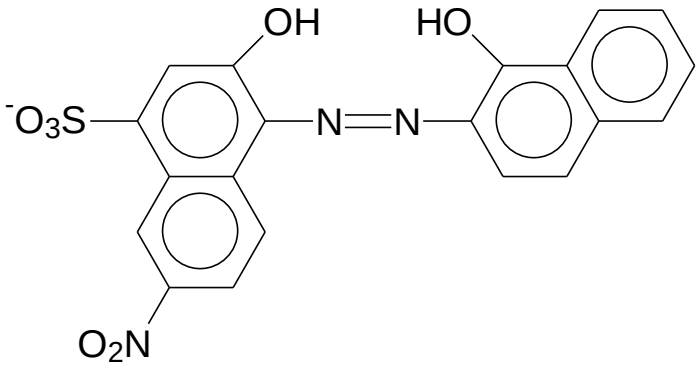
Az EDTA analitikai mérlegen pontosan bemérető, és az oldat koncentrációja állás közben sem változik, így elvileg a pontos koncentráció meghatározása akár el is hagyható. Amennyiben erre mégis szükség lenne, valamilyen fémsó (pl. magnézium-szulfát, kalcium-klorid) használható erre a célra.

A komplexometriás titrálás indikátorai:

A kelatometriás titrálások végpontjelzéséhez ún. fémindikátorokat használunk. Ezek olyan molekulák, melyek képesek a fémionokkal komplexet képezni, a fémkomplex színe és az önálló molekula színe különböző. A fémindikátor komplex stabilitása elég nagy ahhoz, hogy kis fémion-koncentrációt is jelezzen, de kisebb, mint a fémion-mérőoldat komplex stabilitása. Így az egyenérték pontig a mérőoldat teljesen kiszorítja az indikátort a fémkomplexéből, és a szabad indikátor színe látszik. Az ilyen indikátor nem fogyaszt mérőoldatot. Az indikátorok színe savbázis sajátságaik miatt a pH-tól is függ. Emiatt a pH helyes megválasztásával színváltásuk kontrasztosabbá tehető.

A legismertebb komplexometriás indikátorok az eriokrómfekete T, a murexid, a xilenolnarancs és a metil-timolkék.

Példaként az eriokrómfekete T szerkezete:



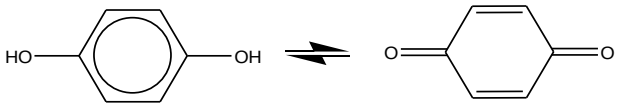
5.7. ábra: Az eriokrómfekete T indikátor szerkezete

Redoxi titrálások

A redoxi titrálások során redoxi reakciók játszódnak le:

$$A_{ox} + B_{red} \leftrightarrows A_{red} + B_{ox}$$

A térfogatos meghatározásokhoz használható redoxi rendszerekben olyan anyagoknak kell lenniük, amelyeknek legalább két, vízben oldható különböző oxidációs állapotuk van. Ilyen pl. a Fe^{3+}/Fe^{2+}, a $Cr_2O_7^{2-}/2\ Cr^{3+}$, a $I_2/2\ I^-$, vagy a kinon/hidrokinon rendszer.



hidrokinon kinon

5.8.ábra: A kinon – hidrokinon átalakulás

A titrálás közben két redoxi rendszer lép kölcsönhatásba. Pl.:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \text{ és}$$

$$MnO_4^- + 5\,e^- + 8\,H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Ezek ún. félreakciók. A teljes reakcióegyenlet:

$$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$$

Ahhoz, hogy egy ilyen redoxi reakciót titrálásra használhassunk az szükséges, hogy a két rendszer oxidáló, ill. redukáló képessége kellően eltérjen, vagyis a köztük kialakuló egyensúly mennyiségileg a kívánt irányba tolódjon el. A közvetlen titrálás feltétele, hogy a két redoxi rendszer között az egyensúly igen gyorsan pillanatszerűen beálljon. Lassú reakciók esetében visszatitrálást lehet alkalmazni.

Ha a mérőoldat oxidálószer, a módszert oxidimetriának, ha redukálószer, reduktometriának nevezik. Ez utóbbit ritkábban használják, mivel a levegő oxigénje is zavarja a meghatározást.

Az oxidimetriás mérőoldatokkal általában redukáló tulajdonságú komponensek határozhatók meg. Az oxidálószereket redukáló tulajdonságú segédmérőoldat közbeiktatásával, visszatitrálással lehet meghatározni.

Oxidimetriás módszerek:

- Permanganometria
- Cerimetria
- Kromatometria
- Bromatometria

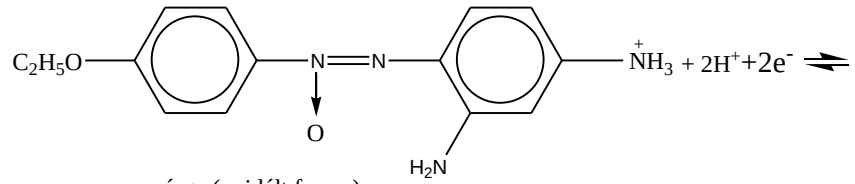
Reduktometriás módszerek:

- Titanometria
- Aszkorbinometria

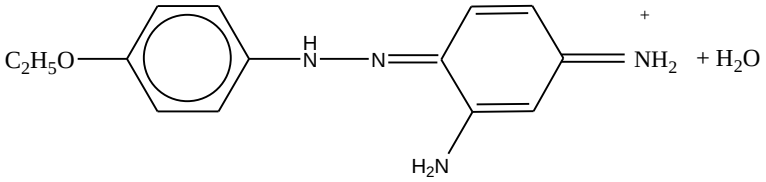
Mind oxidimetriás, mind reduktometriás módszerként alkalmazható:

- Jodometria

A redoxi titrálások végpontjelzésére redoxi indikátorokat használnak. Átalakulásuk során – hasonlóan a sav-bázis indikátorokhoz – aromás-kinoidális szerkezeti változás történik. Például a p-etoxi-krizoidin a következő átalakuláson megy keresztül:



sárga (oxidált forma)



vörös (redukált forma)

5.9. ábra: A p-etoxi-krizoidin működése redoxi indikátorként

Bizonyos esetekben nincs szükség külön indikátorra, mert valamelyik reakciópartner színének megjelenése vagy eltűnése jelzi a végpontot (pl. kálium-permanganát). Nem redoxi reakció az alapja a jódhoz használt keményítő indikátor működésének.

Permanganometria

A permanganometriás titrálások során a kálium-permanganát oxidáló hatását használjuk ki.
A kálium-permanganát a közeg kémhatásától függően különbözőképpen oxidál.

Erősen savas közegben:

$$MnO_4^- + 5\,e^- + 8\,H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Gyengén savas közegben:

$$MnO_4^- + 3\,e^- + 4\,H^+ \rightleftarrows MnO(OH)_2 + H_2O$$

Semleges közegben:

$$MnO_4^- + 3\,e^- + 2\,H_2O \rightleftarrows MnO_2 + 4\,OH^-$$

Erősen lúgos közegben:

$$MnO_4^- + e^- \rightleftarrows MnO_4^{2-}$$

Leggyakrabban erősen savas közegben használják (kénsav jelenlétében, pH = 0).

A permanganometria mérőoldatai:

A leggyakrabban kálium-permanganátot, ill. oxálsavat használnak.

A permanganometria titer-alapanyagai:

A kálium-permanganát az oldat készítésekor bomlik, $MnO(OH)_2$ keletkezik, ami tovább katalizálja a bomlást. Ezért a frissen készült oldatot felforralják és a kivált csapadékot leszűrik, vagy 1 hétig – 10 napig állni hagyják. Az oldat ekkor már hosszú ideig eltartható, pontos koncentrációját azonban meg kell határozni. Erre a célra oxálsavat vagy nátrium-oxalátot használnak.

A permanganometria indikátorai:

A permanganometriás mérések során nincs szükség indikátorra, mivel a kálium-permanganát lila színének megjelenése jelzi a végpontot.

Jodometria

A jodometria mind oxidáló, mind redukáló anyagok mérésére alkalmas:

$$I_2 + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,I^-$$

Jodid ionok jelenlétében:

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^- \Rightarrow I_3^- + 2\,e^- \rightleftarrows 3\,I^-$$

A jódot tioszulfáttal pontosan és gyorsan lehet titrálni, tetrationát ionok keletkezése közben:

$$2\,S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$$

A jodometria mérőoldatai:

A jodometriában mérőoldatként leggyakrabban nátrium-tioszulfátot és kálium-jodidos jódoldatot használnak. Állás közben mindkét mérőoldat hatóértéke változik, ezért azt rendszeresen ellenőrizni kell. Használnak még kálium-jodát, ill. kálium-hidrogén-jodát mérőoldatot is, főként pontosan ismert mennyiségű jód előállítására. A kálium-hidrogén-jodát esetében pl. a következő reakciót használjuk fel:

$$KH(IO_3)_2 + 10\ KI + 11\ HCl = 11\ KCl + 6\ H_2O + 6\ I_2$$

A jodometria titer-alapanyagai:

A kálium-jodát, ill. kálium-hidrogén-jodát segédmérőoldat pontos beméréssel előállítható, így felhasználható a nátrium-tioszulfát oldat pontos koncentrációjának meghatározására.

A káliumjodidos jódoldat pontos koncentrációját ismert pontos koncentrációjú nátrium-tioszulfát mérőoldat segítségével határozzák meg.

A jodometria indikátorai:

A jodometriás titrálások végpontját is jelzi a jód színének megjelenése, ill. eltűnése, azonban a végpont jobban láthatóvá tehető, ha a titrálás befejezése előtt keményítőt adnak az oldathoz. A keményítő az elemi jódot adszorbeálja, kék színű adszorpciós termék („jód-keményítő") keletkezése közben.

Csapadékos titrálás

A csapadékos titrálások során – amint azt a módszer neve is mutatja – csapadékképződéssel járó reakciókat használunk a minta keresett alkotójának mennyiségi meghatározására. A csapadék oldhatósága felesleg alkalmazásával nem csökkenthető, a reakciónak gyorsnak és sztöchiometrikusnak kell lennie.

A gyakorlati szempontból legfontosabb csapadékos titrálások az ezüst-halogenidek, ill. az ezüst-pszeudohalogenidek (CN^-, SCN^-) képződésén alapulnak, ezért ezt a módszercsaládot argentometriának nevezik.

Az argentometria mérőoldatai:

- Ezüstnitrát – pontos beméréssel készíthető, fénytől védve (sötét üvegben) kell tárolni.

- Ammónium- vagy kálium-tiocianát – ezüst ionok meghatározására, ill. visszatitrálásos módszerekben alkalmazzák őket.
- Nátriumklorid, káliumjodid – ezeket is ezüst ionok meghatározására, ill. visszatitrálásos módszerekben alkalmazzák. Pontosan bemérhetők.

Az argentometria titer-alapanyagai:

Az ezüstnitrát mérőoldat pontos koncentrációját szükség esetén nátriumklorid segítségével lehet meghatározni. Az ammónium-, ill. kálium-tiocianát oldatok esetében a pontos koncentráció meghatározásához ismert pontos koncentrációjú ezüstnitrát oldatot használnak.

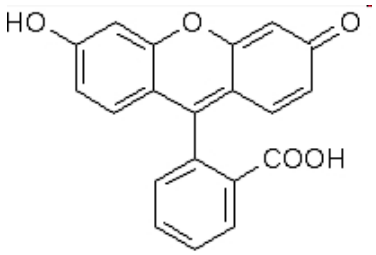
Argentometriás végpontjelzés – indikátorok:

- Mohr-féle klorid és bromid meghatározás:
  Az indikátor kálium-kromát. A végpontjelzés alapja, hogy megfelelő kromát mennyiség esetében az egyenértékpontot követően vöröses-barna ezüstkromát csapadék válik le. A módszer $6,5 \leq pH \geq 10$ tartományban működik.

$$2\ AgNO_3 + K_2CrO_4 = \underline{Ag_2CrO_4} + 2\ KNO_3$$

vörösesbarna csapadék

- Klorid, bromid, jodid, rodanid és ezüst ionok mérése Volhard módszerrel:
  Az indikátor vas(III)nitrát, mellyel savas közegben ($pH < 2,5$) dolgozunk. Amikor ezüst ionokat rodanid mérőoldattal titrálunk, az egyenértékpont után vörös színű $[Fe(SCN)]^{2+}$ komplex jön létre. Halogenid ionok meghatározásakor a mintához először fölöslegben ezüstnitrát mérőoldatot adunk, majd az ezüstnitrát fölöslegét rodanid mérőoldattal visszatitráljuk az indikátor jelenlétében.
- Adszorpciós indikátorok alkalmazása halogenid ionok meghatározásához:
  Az adszorpciós indikátorok a csapadék felületén megkötődő szerves vegyületek, melyeknek adszorbeált formája változtatja meg a színét a végpontban.
  A leggyakrabban használt adszorpciós indikátor a fluoreszcein. A belőle képződő anion zöldessárga színnel adszorbeálódik a felületen. Az egyenértékpont után felületi csapadékot ad az ezüstionok fölöslegével, ez rózsaszínű.
  A fluoreszcein semleges közegben használható Cl^-, Br^-, I^- és SCN^- ionok meghatározására.



5.10. ábra: A fluoreszcein indikátor szerkezete

Gravimetria

A gravimetriás meghatározások lehetnek közvetlen és közvetett meghatározások.

A gravimetriás vizsgálatok eszközei:

- Analitikai mérleg
- Szárító szekrény
- Izzító kemence
- Szűréshez használható felszerelés (üvegtölcsér, szűrőpapír, membránszűrő, vákuumszűrő, stb.)
- Extraháló eszközök (pl rázótölcsér), ill. berendezés, pl. Soxhlet extraktor
- Exszikkátor

A **közvetlen gravimetriás** meghatározások során általában a mintában nem játszódik le kémiai reakció (kivétel ez alól a minta oxidálható részének teljes mértékű oxidációja). A vizsgálat csak tömegmérésekből, ill. valamilyen fizikai változásból áll. Ebbe a körbe tartozik a nedvesség-, szárazanyag-, hamu-, összes oldott és lebegőanyag, valamint oldható, oldhatatlan és összes portartalom, szerves oldószeres extrakt meghatározása.

A közvetlen gravimetriás eljárások közül az egyik legfontosabb a nedvesség, ill. szárazanyag tartalom meghatározása. Különböző eredetű szilárd halmazállapotú minták vizsgálati eredményei csak akkor lesznek összehasonlíthatók, ha azonos – általában száraz – állapotra vonatkoztatják azokat. Ezért a szilárd minták (talaj, hulladék) vizsgálatának első lépése legtöbbször a szárazanyag tartalom meghatározása.

A vizsgálatok körülményeit (a szárítás, ill. izzítás hőmérsékletét és időtartamát, az extrakció körülményeit, a tömegállandóság megállapításához irányadó tömegkülönbséget) a vonatkozó vizsgálati szabványok adják meg.

A **közvetett gravimetriás mérések** során a minta általában viszonylag híg, vizes oldat, melyhez alkalmas reagenst adva, a mérendő komponens (ion) csapadék formájában kiválik. A lejátszódó reakció és a megfelelően elválasztott és kezelt csapadék tömegének ismeretében meghatározható az adott komponens koncentrációja.

A közvetett gravimetria fő lépései a következők:

- **Mintaelőkészítés** – általában híg mintaoldat előállítása. Ennek során az oldáson kívül lejátszódhat feltárás, valamint a zavaró komponensek eltávolítása pl. szűréssel. Mindezen folyamatok nem járhatnak anyagveszteséggel.
- **A csapadék leválasztása** – a lecsapásnak mennyiséginek kell lennie, ami az általában szokásos 0,1 %-os megbízhatóság esetében azt jelenti, hogy a vizsgált alkotó 99,9 %-ának a csapadékba kell kerülnie. Fontos a csapadék tisztasága is.
- **A csapadék szűrése, mosása** – a csapadékot megfelelő pórusméretű, szükség esetén hamumentes szűrőpapíron kell szűrni, és mosással kell eltávolítani a reagens maradékot. Itt is kerülni kell az anyagveszteséget.
- **Szárítás, hőkezelés** – a mérendő komponenst mennyiségileg tartalmazó végterméket kell kapnunk, mely sztöchiometrikus összetételű és stabil, ezért egyes esetekben a csapadékot izzítással kell stabil oxiddá alakítani.
- **Tömegmérés, számítás** – a keletkezett termék tömegét meg kell mérni, és ebből számítható ki – a reakcióegyenlet(ek) és a bemért minta mennyiségének ismeretében – a keresett alkotó koncentrációja.

A csapadék a meghatározandó komponens és a reagens ionjaiból keletkezik. A meghatározás szempontjából a csapadék oldhatósága fontos. Ez azt fejezi ki, hogy adott anyagra nézve az oldat legfeljebb milyen koncentrációjú lehet. Az oldhatóság csökkentése érdekében a reagenst általában feleslegben adagolják. Az oldhatóságot befolyásolják az egyéb jelen lévő ionok, valamint az oldat kémhatása (pH-ja) is. Ezért igen fontos, hogy a kivitelezéskor minden szempontot figyelembe véve, nagy pontossággal járjanak el.

5.1. Víz, szennyvíz és talaj vizsgálatok

5.1.1. Sav-bázis titrálások

5.1.1.1. Vízminta lúgosságának meghatározása

A meghatározás alapja:

A vízben sósavval kémiai reakcióba lépő anyagok okozzák a víz lúgosságát. Megkülönböztetünk szabad, vagy fenolftalein és összes, vagy metilnarancs lúgosságot. Mivel a víz változó keménységet okozó sói is reagálnak sósavval, a lúgosságból bizonyos esetekben kiszámítható a változó keménység.

A vizsgálat menete:

a) A fenolftalein lúgosság (p-lúgosság) meghatározása

Pipettázzon 100 cm^3 vízmintát Erlenmeyer-lombikba, adjon hozzá 2-3 csepp fenolftalein indikátort és – amennyiben az oldat elszíneződött (rózsaszínre) – titrálja elszíntelenedésig ismert pontos koncentrációjú, névleg 0,1 mol/dm^3-es sósav mérőoldattal. Három, átlagolható eredményű párhuzamos titrálást végezzen, és az eredmények átlagával számoljon.

b) A metilnarancs lúgosság (m-lúgosság) meghatározása

Pipettázzon 100 cm^3 vízmintát Erlenmeyer-lombikba, adjon hozzá 2-3 csepp metilnarancs indikátort és titrálja átmeneti narancsszínig ismert pontos koncentrációjú, névleg 0,1 mol/dm^3-es sósav mérőoldattal. Három, átlagolható eredményű párhuzamos titrálást végezzen, és az eredmények átlagával számoljon.

c) A változó keménység kiszámítása

A változó keménységet a víz m- és p-lúgosságának különbségéből számíthatja ki, az alábbi reakcióegyenlet alapján:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\ HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Az eredmény kiszámítása:

a) p-lúgosság:

$$p = A \cdot \frac{c_p}{c_n}$$

Ahol p – a vízminta fenolftalein lúgossága $mmol/dm^3$-ben

A a 100 cm^3 vízmintára fogyott 0,1 mol/dm^3-es sósav oldat mennyisége cm^3-ben,

c_p a sósav mérőoldat pontos koncentrációja és c_n a sósav mérőoldat névleges koncentrációja.

b) m-lúgosság:

$$m = B \cdot \frac{c_p}{c_n}$$

Ahol m – a vízminta összes (metilnarancs) lúgossága mmol/dm^3-ben

B a 100 cm^3 vízmintára fogyott 0,1 mol/dm^3-es sósav oldat mennyisége cm^3-ben,

c_p a sósav mérőoldat pontos koncentrációja és c_n a sósav mérőoldat névleges koncentrációja.

c) Változó keménység:

$$VK = \frac{m - p}{2}$$

Ahol VK – a víz változó keménysége (mmol/dm^3)

m – a víz m-lúgossága (mmol/dm^3)

p – a víz p-lúgossága (mmol/dm^3)

A mmol/dm^3-ben kapott eredményt váltsa át nk°-ra is! (A CaO moláris tömege 56 g/mol)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.1.2. Talajkivonat lúgosságának meghatározása:

A meghatározás alapja:

A vizes talajkivonat lúgosságát elsősorban a karbonát- és hidrogénkarbonát ionok okozzák, melyek a talajban lévő szódából ($CaCO_3$) származnak. Lúgosságot okozhatnak emellett a talajban található egyéb, lúgosan hidrolizáló sók is (pl. a nátrium-aluminát vagy a nátrium-metaszilikát). Ezek az ionok reagálnak savakkal, a lúgosság a kénsavval történt titrálással határozható meg.

A vizsgálat menete:

a) Talajkivonat készítése

1 : 5 arányú vizes kivonatot kell készíteni. Ehhez 1 tömegrész talajhoz 5 tömegrész kiforralt és lehűtött desztillált vizet adunk, és 1 órán keresztül rázógépben rázatjuk. Olyan mennyiségű talajmintát kell kimérni táramérlegen, hogy a kapott kivonatból elvégezhető legyen a vizsgálat.

A vizet térfogatra mérjük ki, mérőhengerrel ($\rho_{víz}$ = 1000 kg/m^3-el számolunk!). A kapott talaj-szuszpenziót redős szűrőn szűrjük úgy, hogy a szűrlet első kb. negyed részét visszaöntjük a szűrőpapírra, így biztosítva, hogy tiszta, áttetsző szűrletet kapjunk.

b) A lúgosság meghatározása

A talajkivonatból 50 cm^3-t mérünk ki pipettával egy Erlenmeyer lombikba, adunk hozzá 1-2 csepp metilnarancs indikátort, és átmeneti színig titráljuk 0,05 mol/dm^3 névleges koncentrációjú kénsav mérőoldattal. Az oldatot kiforraljuk, és a titrálást folytatjuk az átmeneti szín ismételt megjelenéséig. Három átlagolható eredményű titrálást végzünk, az eredmények átlagával számolunk.

Az eredmény kiszámítása

A talajkivonat lúgosságát a következő képlettel számítjuk ki:

$$L = F_{á} \cdot \frac{c_p}{c_n}$$

Ahol L – a talajkivonat lúgossága mmol/dm^3-ben

$F_{á}$ – a talajkivonat titrálásakor fogyott 0,05 mol/dm^3-es kénsav oldat mennyisége, cm^3-ben

c_p a kénsav mérőoldat pontos koncentrációja

c_n a kénsav mérőoldat névleges koncentrációja.

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.1.3. Szennyvíz savtartalmának meghatározása:

A meghatározás alapja:

A különböző eredetű szennyvizek tartalmazhatnak savas kémhatású összetevőket, melyek mennyiségét nátrium-hidroxid mérőoldattal történő titrálással lehet meghatározni. Mivel a savas kémhatású alkotók minőségéről nincs információnk, ezért azt sósav-egyenértékben adjuk meg.

A vizsgálat menete:

a) A szennyvízminta előkészítése

Vizsgálat előtt a szennyvízmintát 0,45 μm pórusméretű membránszűrőn szűrjük, így csak az oldott savtartalmat fogjuk meghatározni.

b) A savtartalom meghatározása

100 cm^3 szűrt szennyvízmintát mérünk ki pipettával egy Erlenmeyer lombikba. Adunk hozzá 1-2 csepp metilnarancs indikátort, és 0,01 mol/dm^3 névleges koncentrációjú nátriumhidroxid oldattal átmeneti színig titráljuk. Három átlagolható eredményű titrálást végzünk. az eredmények átlagával számolunk.

Az eredmény kiszámítása

A szennyvíz savtartalmát a következő képlettel számítjuk ki:

$$S = 10 \cdot F_{á} \cdot c_p$$

Ahol S – a szennyvíz savtartalma $mmol/dm^3$ sósav egyenértékben

$F_{á}$ – a szennyvíz titrálásakor fogyott 0,01 mol/dm^3-es nátrium-hidroxid oldat mennyisége, cm^3-ben

c_p a nátrium-hidroxid mérőoldat pontos koncentrációja

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.2. Komplexometriás titrálások

5.1.2.1. Vízminta és talajkivonat kalcium és magnézium ion tartalmának meghatározása

A meghatározás alapja:

A különböző eredetű vízminták, valamint a talajkivonatok jelentős mennyiségű kalcium és magnézium iont tartalmaznak, melyek mennyisége komplexometriás titrálással meghatározható. A kalcium és magnézium ion tartalom pH = 9,5 – 10 tartományban eriokrómfekete T indikátor mellett, a kalcium ion pH = 12 – 13 tartományban murexid indikátor mellett határozható meg. A magnézium ion tartalom a két eredmény különbségeként kapható meg.

A vizsgálat menete:

a) Kalcium és magnézium együttes meghatározása

Pipettázzon 50 cm^3 vízmintát (talajkivonatot) egy Erlenmeyer lombikba, adjon hozzá kb. 0,2 g Erikrómfekete T indikátorkeveréket és 2 cm^3 puffer I. oldatot (ammónium-klorid és ammónium-hidroxid), és azonnal kezdje meg a titrálást 0,05 mol/dm^3-es EDTA mérőoldattal. A borvörös oldat közvetlenül a végpont előtt ibolyakék, majd a végpontban kék színű lesz. Ha a titrálás elhúzódik (> 2 perc), vagy a mérőoldat fogyás a 20 cm^3-t meghaladja, a titrálást hígításból meg kell ismételni. Végezzen három, átlagolható eredményű mérést, majd átlagolja a fogyásokat!

b) Kalcium tartalom meghatározása

Pipettázzon 50 cm^3 vízmintát (talajkivonatot) egy Erlenmeyer lombikba, adjon hozzá kb. 0,2 g Murexid indikátorkeveréket és 2 cm^3 puffer II. oldatot (nátrium-hidroxid), és azonnal kezdje meg a titrálást 0,05 mol/dm^3-es EDTA mérőoldattal. A lazacszínű oldat a végpontban lila színű lesz. Ha a titrálás elhúzódik (> 2 perc), vagy a mérőoldat fogyás a 20 cm^3-t meghaladja, a titrálást hígításból meg kell ismételni. Végezzen három, átlagolható eredményű mérést, majd átlagolja a fogyásokat!

Az eredmény kiszámítása:

a) Az együttes kalcium és magnéziumtartalom kiszámítása:

Kalcium és magnézium ion tartalmat együttesen a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$c_{Ca+Mg} = 20 \cdot F_{1á} \cdot c_p$$

Ahol c_{Ca+Mg} – a minta együttes kalcium és magnézium ion tartalma, $mmol/dm^3$-ben

$F_{1á}$ – a titráláskor fogyott EDTA mérőoldat mennyisége cm^3-ben

c_p – az EDTA mérőoldat pontos koncentrációja.

b) A kalcium ion tartalom kiszámítása:

A kalcium ion tartalmat a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$c_{Ca} = 20 \cdot F_{2á} \cdot c_p$$

Ahol c_{Ca} – a minta együttes kalcium ion tartalma, $mmol/dm^3$-ben

$F_{2á}$ – a titráláskor fogyott EDTA mérőoldat mennyisége cm^3-ben

c_p – az EDTA mérőoldat pontos koncentrációja.

c) A magnézium ion tartalom kiszámítása:

$$c_{Mg} = c_{Ca+Mg} - c_{Ca}$$

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.2.2. Vízminta és talajkivonat szulfát-ion tartalmának meghatározása

A meghatározás alapja:

A szulfát-ionokat feleslegben alkalmazott, ismert mennyiségű báriumiont tartalmazó oldattal lecsapjuk, majd a csapadékos oldatban a báriumionok feleslegét, alkalmas indikátor (metiltimolkék) jelenlétében, lúgos közegben (pH > 10) EDTA mérőoldattal visszatitráljuk.

A vizsgálat menete:

a) A szulfát-ionok lecsapása

A szulfát-ion tartalmú vizsgálandó oldatból 50,00 cm^3-t Erlenmeyer-lombikba pipettázunk, hozzáadunk 5 cm^3 sósavoldatot. Az így előkészített oldatot felforraljuk, majd forrás közben, lassú ütemben adagolt 20,00 cm^3 0,02 mol/dm^3 Ba^{2+} (bárium-klorid vagy bárium-nitrát) oldattal lecsapjuk a szulfátot.

b) A bárium-felesleg titrálása

A lehűlt, csapadékos oldathoz késhegynyi (kb. 0,2 g) metiltimolkék indikátort adunk, és a sárga színű oldatot cseppenként adagolt nátrium-hidroxid-oldattal lila színre (pH ~ 6,5) állítjuk be. Ezután az oldathoz 3 cm^3 tömény ammónium-hidroxidot adunk, és a megkékült (pH ~ 11) oldatot 0,02 mol/dm^3-es EDTA-mérőoldattal füstszínűre titráljuk. Három átlagolható eredményű titrálást végzünk, az eredmények átlagával számolunk.

A minta szulfát tartalmának kiszámítása:

A szulfát tartalmat a következőképpen számíthatjuk ki:

- A mintához eredetileg hozzáadott Ba^{2+} ionok mennyisége mmol-ban:

$$Ba^{2+} = 20\ (cm^3) \cdot c_{pBa}\ (mmol/cm^3)$$

Ahol Ba^{2+} – a mintához adott Ba^{2+} ionok mennyisége

c_{pBa} – a lecsapáshoz használt Ba^{2+} ion tartalmú oldat pontos koncentrációja

- A lecsapás után feleslegben maradt Ba^{2+} ionok mennyisége mmol-ban:

$$Ba^{2+}\ (m) = F_{á} \cdot c_{pEDTA}\ (mmol/cm^3)$$

Ahol Ba^{2+} (ma) – a lecsapás után a mintában maradt Ba^{2+} ionok mennyisége

$F_{á}$ – a titrálásra fogyott EDTA mérőoldat mennyisége cm^3-ben

c_{pEDTA} – a titráláshoz használt EDTA mérőoldat pontos koncentrációja

- A vizsgált minta szulfát tartalma mmol/dm^3-ben:

A lecsapás során a Ba^{2+} ionok egyenértékű mennyiségű szulfát-ionnal reagáltak, így az eredeti és a maradék mennyiség különbsége megegyezik a minta szulfát-ion tartalmával. Ezt a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$c_{SO_4^{2-}} = \frac{1000 \cdot \{Ba^{2+} - Ba^{2+}(m)\}}{50} \frac{mmol}{dm^3} = \frac{\{Ba^{2+} - Ba^{2+}(m)\}}{50} \frac{mol}{dm^3}$$

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.2.3. Vízminta bizmut ion tartalmának meghatározása

A meghatározás alapja:

Elsősorban ipari eredetű szennyvizekben, de pl. havária esetén felszíni vizekben is találhatók különböző nehéz fémek, pl. bizmut. Ezek az EDTA-val stabil komplexet képeznek, így mennyiségük – megfelelő körülmények között (pH, indikátor) – komplexometriás titrálással meghatározható.

A vizsgálat menete:

A vizsgálandó vízmintából 100,00 cm^3-t pipettával Erlenmeyer lombikba mérünk. Annyi ammónium-hidroxidot adunk hozzá, hogy az oldat éppen opálos legyen, majd azonnal 2 cm^3 salétromsavoldattal megsavanyítjuk. 3 csepp xilenolnarancs indikátort használva 0,02 mol/dm^3-es EDTA-mérőoldattal színállandóságig titráljuk. A színátcsapás ciklámen-pirosból sárgába történik. Három átlagolható eredményű titrálást végzünk, az eredmények átlagával számolunk.

Az eredmény kiszámítása:

A vízminta bizmut tartalmát a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$\rho_{Bi} = F_{á} \cdot c_p \cdot M_{Bi} \cdot 10$$

Ahol ρ_{Bi} – a vízminta bizmut tartalma mg/dm^3-ben

$F_{á}$ – a titráláskor fogyott EDTA mérőoldat mennyisége cm^3-ben

c_p – az EDTA mérőoldat pontos koncentrációja

M_{Bi} – a bizmut moláris tömege

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.3. Redoxi titrálások

5.1.3.1. Vízminta kémiai oxigénigényének (KOI) meghatározása

A meghatározás alapja:

A víz kémiai oxigénigénye (KOI) a vízben található oxidálható anyagok oxidációjához szükséges oxigén mennyisége mg/dm^3-ben. A vizsgálat során a vízmintát erős oxidálószerrel (kálium-permanganát, kálium-dikromát) kezeljük, és a fogyott oxidálószer mennyiségéből számítjuk ki a KOI értékét.

A reakcióegyenletek:

$$2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 5\ O + 3\ H_2O$$

$$2\ KMnO_4 + 5\ (COOH)_2 + 3\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$$

A vizsgálat menete:

a) A vizsgálathoz használt lombik előkészítése

A vizsgálat előtt biztosítani kell, hogy a titráláskor használt lombik belső felületén ne legyenek adszorbeált oxidálható anyagok (pl. mosógatószer maradvány). Egy 250 cm^3-es Erlenmeyer-lombikba mérjen 100 cm^3 desztillált vizet, 10 cm^3 0,002 mol/dm^3-es kálium-permanganátot, 2-3 cm^3 1:2 kénsavat, 2-3 forrkövet és forralja 10 percig. Öntse ki a lombikból a folyadékot!

b) A vízminta titrálása

Az előkészített lombikba mérjen 100 cm^3 vízmintát, 5 cm^3 1:2 kénsavat, tegyen bele forrkövet és forralja fel. A forrás megindulásakor bürettából mérjen hozzá 10 cm^3 0,002 mol/dm^3-es kálium-permanganátot és forralja 10 percig. Ha az oldat idő közben elszíntelenedik, további ismert mennyiségű kálium-permanganátot adjon hozzá és forralja újra. A forralási idő leteltével mérjen a próbához a kálium-permanganáttal azonos mennyiségű 0,005 mol/dm^3-es oxálsav oldatot. Az így elszíntelenedett oldatot titrálja meg a 0,002 mol/dm^3-es kálium-permanganáttal. Végezzen három, átlagolható eredményű mérést, majd átlagolja a fogyásokat!

Az eredmény kiszámítása:

Az eredményt O_2 mg/dm^3-ben adjuk meg, és a következő képlettel számoljuk ki 100 cm^3 vízminta esetén:

$$KOI_{ps} = \left[\left(a \cdot \frac{c_p}{c_n}\right) - b\right] \cdot 0{,}08 \cdot 10$$

Ahol KOI_{ps} – a vízminta kémiai oxigénigénye mg/dm^3-ben

a – a vizsgálat során felhasznált összes 0,002 mol/dm^3-es kálium-permanganát mennyisége cm^3-ben

c_p – a kálium-permanganát mérőoldat pontos koncentrációja mol/dm^3-ben

c_n – a kálium-permanganát mérőoldat névleges koncentrációja mol/dm^3-ben

b – a vizsgálatban felhasznált 0,005 mol/dm^3-es oxálsav oldat térfogata cm^3-ben

0,08 – az 1 cm^3 0,002 mol/dm^3-es kálium-permanganát oldatnak megfelelő oxigén mennyisége mg-ban

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.3.2. Vízminta oldott oxigén tartalmának meghatározása (Winkler módszer)

A meghatározás alapja:

A vízmintához Mn(II) oldatot és lúgos reagenst adva a keletkező $Mn(OH)_2$-ból az oldott oxigénnel reagálva $MnO(OH)_2$ keletkezik. Ezt kénsavval megsavanyítva oxidáló hatású Mn^{3+} ionok keletkeznek, melyek KI-ból egyenértékű jódot szabadítanak fel. A jód mennyisége nátrium-tioszulfáttal meghatározható, és ebből az oldott oxigén tartalom kiszámítható.

A reakcióegyenletek:

$$MnCl_2 + 2\ NaOH = \underline{Mn(OH)_2} + 2\ NaCl$$

fehér csapadék

$$2\ Mn(OH)_2 + O_2 = \underline{2\ MnO(OH)_2}$$

vörösesbarna színű csapadék

$$MnO(OH)_2 + 2\ KI + 2\ H_2SO_4 = MnSO_4 + K_2SO_4 + I_2 + 3\ H_2O$$

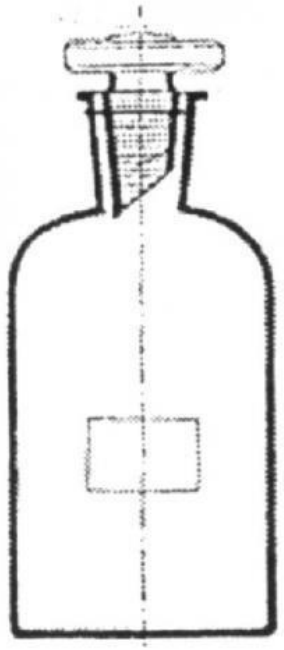
$$I_2 + Na_2S_2O_3 = 2\ NaI + Na_2S_4O_6$$

A vizsgálat menete:

a) Mintavétel

Egy Winkler-palackot töltsön meg színültig a vizsgálandó csapvízzel, amelyet előtte 5 percig közepes intenzitással kifolyatott (a palackot át kell öblíteni megtöltés előtt a friss csapvízzel), és a dugóval légmentesen zárja le!

A Winkler palack ismert térfogatú folyadéküveg, a csiszolatos dugó alsó része ferde, így amikor azzal bedugják az üveget, nem marad a dugó alatt levegőbuborék, ami meghamisíthatná a mérés eredményét.



5.11.ábra: Winkler palack

b) Mintaelőkészítés:

A dugó eltávolítása után juttasson a víz felszíne alá műanyagcseppentővel 1 cm^3 mangán(II)-oldatot és 2 cm^3 lúgos reagenst (nátrium-hidroxidos kálium-jodid oldat) úgy, hogy a reagens kinyomása után ne engedje el a cseppentőt, mert vizet fog visszaszívni. Mivel a reagensek saját térfogatuknak megfelelő vizet fognak kiszorítani, a Winkler-palackot porcelántálba kell helyezni, hogy ne folyjon az asztalra.

Dugaszolja be légmentesen, és négyszer-ötször forgassa meg a palackot, hogy a tartalma jól összekeveredjen. A rázást 5 percnyi állás után ismételje meg! A csapadék leülepedése után adjon a mintához lassan 2 cm^3 kénsav oldatot (a fentihez hasonló módon). Az üveget bedugaszolva addig rázogassa, forgassa, amíg a csapadék teljesen feloldódik. A palack tartalmából készítsen 500 cm^3 törzsoldatot.

c) A minta titrálása

A törzsoldatból 100 cm^3-t pipettázzon megfelelő méretű Erlenmeyer-lombikba, és titrálja meg nátrium-tioszulfát mérőoldattal, halványsárga színig. Ekkor adjon hozzá 2 cm^3 keményítő indikátort, és elszíntelenedésig titráljon tovább. A törzsoldatból végezzen még két titrálást, három átlagolható eredményű mérést kell kapnia! A jód illékonysága miatt nem szabad előre előkészíteni a három titrálandó mintát!

Az eredmény kiszámítása:

A víz oldott oxigén tartalmát a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$\rho\,(O_2) = \frac{F_{á} \cdot c \cdot M \cdot 10^3}{4 \cdot (V - 3)} \cdot 5$$

Ahol $\rho\,(O_2)$ – a vízminta oldott oxigén tartalma mg/dm^3-ben

$F_{á}$ – a titráláskor fogyott nátrium-tioszulfát mérőoldat mennyisége cm^3-ben

c – a nátrium-tioszulfát mérőoldat pontos koncentrációja mol/dm^3-ben

M – az oxigén moláris tömege (32 g/mol)

V – a titrált vízminta mennyisége

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.4. Argentometriás titrálások

5.1.4.1. Gyógyvíz minta klorid ion tartalmának meghatározása

A meghatározás alapja:

A klorid ionok ezüst ionokkal vízben rosszul oldódó csapadékot képeznek. Semleges közegben fluoreszcein indikátor segítségével határozható meg a minta klorid ion tartalma.

Reakcióegyenlet:

$$Cl^- + AgNO_3 = \underline{AgCl} + NO_3^-$$

fehér csapadék

A vizsgálat menete:

A gyógyvíz mintából pipettázzon Erlenmeyer lombikba 25 cm^3-t. Adjon hozzá pár csepp fluoreszcein indikátort, és titrálja meg 0,1 mol/dm^3-es ezüst-nitrát oldattal. A fluoreszcein az ezüstklorid csapadék felületén zöldessárga színnel adszorbeálódik. Az egyenértékpont után felületi csapadékot ad az ezüstionok fölöslegével, ez rózsaszínű. Végezzen három, átlagolható eredményű mérést, majd átlagolja a fogyásokat!

Az eredmény kiszámítása:

A minta klorid ion tartalmát a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$\rho\,(Cl^-) = F_{á} \cdot c_p \cdot M \cdot 40$$

Ahol $\rho\,(Cl^-)$ – a vízminta klorid ion tartalma mg/dm^3-ben

$F_{á}$ – a titráláskor fogyott ezüst-nitrát mérőoldat mennyisége cm^3-ben

c_p – az ezüst-nitrát mérőoldat pontos koncentrációja

M – a klorid ion moláris tömege (35,5 g/mol)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.5. Gravimetriás mérések

5.1.5.1. Vízminta összes szárazanyag, oldott anyag és lebegőanyag tartalmának meghatározása

A meghatározás alapja:

A különböző eredetű vízminták szárazanyag tartalma két részből tevődik össze, az oldott- és a lebegőanyag tartalomból. Az eredeti minta tömegállandóságig szárításával megkaphatjuk az összes szárazanyag tartalmat, a 0,45 μm pórusméretű membránszűrőn szűrt minta szárításával pedig az oldott anyag tartalmat. A kettő különbsége megadja a minta lebegőanyag tartalmát.

A vizsgálat menete:

a) Összes szárazanyag tartalom meghatározása

A vizsgálathoz használni kívánt bepárló edényeket szárítsa 105 °C-on tömegállandóságig, exszikkátorban hűtse le, és a felhasználásig hagyja az exszikkátorban. (Ha az idő nem lenne elegendő, légszáraz állapotban mérje le az edényeket, és a mérési eredményből vonja le az edény tömegének 0,01%-át. Ezt az értéket vegye az edény szárítás utáni tiszta tömegének.) A vizsgálatot párhuzamos összehasonlító mérésekkel végezze. Így mérjen három ismert tömegű bepárló edénybe 100 cm^3 nyers, jól homogenizált vízmintát. Tegye azokat mikrohullámú készülékbe vagy vízfürdőre, és párolja be az edények tartalmát egészen, majd szárító szekrényben még további 1 órán keresztül szárítsa 105 °C-on. Hűtse le exszikkátorban az edényeket, és mérje le tömegüket analitikai mérlegen. Helyezze vissza az edényeket a szárító szekrénybe újabb fél órára, majd az előbbiek szerint ismét mérje meg a tömegüket. Ezt az eljárást addig folytassa, míg a két utolsó mérés eredménye közti különbség kevesebb lesz 0,5 mg-nál. (Ha a rendelkezésre álló idő nem elegendő, le lehet rövidíteni a szárítási időket, ill. el is lehet tekinteni a tömegállandóságig történő szárítástól.)

b) Összes oldott anyag tartalom meghatározása

0,45 μm pórusméretű membránszűrővel szűrjön le a vízmintából kb. 350 cm^3-t, majd a szűrt mintából az összes szárazanyag tartalom meghatározásakor megismert módon végezze el a vizsgálatot.

c) Lebegőanyag tartalom meghatározása

A két előző vizsgálat eredményéből számítással határozza meg a minta lebegőanyag tartalmát.

Az eredmények kiszámítása:

a) Összes szárazanyag tartalom kiszámítása

Az eredményt a következő képlettel számítsa ki:

$$\text{ö.}\,sz.\,a. = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V}$$

Ahol ö.sz.a. – a vízminta összes szárazanyag tartalma mg/dm^3-ben

m_1 – az üres bepárlóedény tömege mg-ban

m_2 – a bepárlóedény és a bepárlási maradék együttes tömege mg-ban

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

b) Összes oldott anyag tartalom kiszámítása

Az eredményt a következő képlettel számítsa ki:

$$\text{ö.}\,o.\,a. = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V}$$

Ahol ö.o.a. – a vízminta összes oldott anyag tartalma mg/dm^3-ben

m_1 – az üres bepárlóedény tömege mg-ban

m_2 – a bepárlóedény és a bepárlási maradék együttes tömege mg-ban

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

c) Lebegőanyag tartalom kiszámítása

ö.l.a. = ö.sz.a. – ö.o.a.

Ahol ö.l.a. – a vízminta összes lebegőanyag tartalma mg/dm^3-ben

ö.sz.a. – a vízminta összes szárazanyag tartalma mg/dm^3-ben

ö.o.a. – a vízminta összes oldott anyag tartalma mg/dm^3-ben

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.5.2. Vízminta szerves oldószeres extrakt tartalmának meghatározása

A meghatározás alapja:

A különböző eredetű vizekben található összes szerves oldószerrel extrahálható anyagot savas közegből (pH ≤ 2) n-hexánnal extraháljuk. Az oldószer eltávolítása után 80 °C-on való szárítást követően tömegméréssel határozzuk meg az extrahálható anyag mennyiségét.

A vizsgálat menete:

a) Mintatartósítás, előkészítés

A vízminta pH-ját mintavétel után 1 : 1 hígítású kénsavval pH ≤ 2 értékre kell beállítani.

b) Desztillálólombik előkészítése

A desztilláló lombikot 2-3 forrkővel 105 – 110 °C-on 2 órán keresztül szárítjuk a víznyomok eltávolítása céljából. Exszikkátorban hűtjük, majd analitikai mérlegen megmérjük és feljegyezzük a tömegét.

c) Szűrő előkészítése

A szűrőre 30 g vízmentes nátriumszulfátot teszünk, és hexánnal átöblítjük. Az öblítésre használt hexánt elöntjük.

d) Extrahálás

A mintát jól összekeverjük, és választó tölcsérbe töltjük. Az extrahálószer első részletével (1 dm^3-re számítva 30 cm^3) átöblítjük a mintatartó edényt, majd a választó tölcsérbe öntjük. A keveréket erőteljesen összerázzuk (2 percig), közben a dugót kiemelve fülke alatt többször levegőztetjük. Legalább 10 percig állni hagyjuk, hogy a rétegek szétváljanak. Ezt követően az alsó (vizes) fázist visszaengedjük a mintatartó edénybe úgy, hogy a szerves fázisból is belekerüljön egy kevés. A szerves fázis többi részét az előkészített szűrőre öntjük, és az előzetesen lemért tömegű desztilláló lombikba engedjük. Az extrahálást még kétszer megismételjük 30-30 cm^3 hexánnal. A választótölcsért és a nátrium-szulfátos szűrőt néhány cm^3 hexánnal átöblítjük, és ezt is a desztilláló lombikba töltjük.

e) Az oldószer eltávolítása

Az oldószert eltávolíthatjuk rotációs vákuumbepárlással, vagy desztillálással. Rotációs vákuumbepárláskor a fürdő hőmérséklete legfeljebb 10-%-al haladhatja meg a hexán forráspontját. Desztilláció alkalmazásakor a lombikot vízfürdőn melegítjük úgy, hogy a desztillálás időtartama max. 30 perc legyen, a szedőlombikot pedig jeges vízzel hűtjük. Addig folytatjuk, míg a lombik belül majdnem teljesen száraz nem lesz. Ellenőrizni kell, hogy nincsenek-e a lombikban nátrium-szulfát kristályok (ez akkor fordulhat elő, ha vízminta pH-ja nem volt elég alacsony). Ekkor kevés hexánt kell a maradékhoz adni, át kell szűrni a desztilláló lombikba, és az előzőek szerint el kell távolítani az oldószert. A lombikot egy órára 80 °C-os szárítószekrénybe tesszük, majd exszikkátorban szobahőmérsékletűre hűtjük.

f) Tömegmérés

A lombik tömegét analitika mérlegen lemérjük és feljegyezzük.

Az eredmény kiszámítása:

Az eredményt a következő képlettel számítjuk ki:

$$c_{ö} = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

Ahol $c_{ö}$ – a vízmintából extrahált összes anyag mennyisége mg/dm^3-ben

m_1 – az üres, száraz desztilláló lombik tömege mg-ban

m_2 – a lombik tömege az extrakciós maradékkal mg-ban

V – a vizsgált vízminta térfogata dm^3-ben

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.5.3. Talajkivonat szulfát tartalmának meghatározása gravimetriásan

A meghatározás alapja:

A talajkivonat szulfátion tartalmát fölös sósavas bárium-kloriddal bárium-szulfát csapadék alakjában leválasztjuk. A csapadékot lemérjük, tömegéből számítjuk a szulfát koncentrációt.

A vizsgálat menete:

a) Tégelyek előkészítése

A vizsgálathoz használni kívánt izzító tégelyeket 30 percig izzítjuk 700 °C-on, majd exszikkátorban szobahőmérsékletre hűtjük, és analitikai mérlegen lemérjük a tömegüket.

b) Talajkivonat készítése

1 : 5 arányú vizes kivonatot kell készíteni. Ehhez 1 tömegrész talajhoz 5 tömegrész kiforralt és lehűtött desztillált vizet adunk, és 1 órán keresztül rázógépben rázatjuk. Olyan mennyiségű talajmintát kell kimérni táramérlegen, hogy a kapott kivonatból elvégezhető legyen a vizsgálat. A vizet térfogatra mérjük ki, mérőhengerrel ($\rho_{víz}$ = 1000 kg/m^3-el számolunk!). A kapott talajszuszpenziót redős szűrőn szűrjük úgy, hogy a szűrlet első kb. negyed részét visszaöntjük a szűrőpapírra, így biztosítva, hogy tiszta, áttetsző szűrletet kapjunk.

c) Lecsapás

50 cm^3 vizes kivonatot bemérünk egy 200 cm^3-es főzőpohárba. Metilvörös indikátor mellett 10 %-os sósavval savanyítjuk az oldatot az indikátor vörös színének megjelenéséig. Forrásig melegítjük, majd cseppenként, kavargatás közben adunk hozzá a bárium-klorid oldatot. Az

óraüveggel lefedjük a főzőpoharat és a benne lévő csapadékos oldatot legalább 4 órán át állni hagyjuk.

d) Szűrés

A csapadékot átszűrjük sima, sűrű, hamumentes szűrőpapíron. A szűrőn lévő csapadékot a bárium-reakció elmaradásáig 10%-os sósavval savanyított ionmentes vízzel mossuk. A mosás hatékonyságát báriumreakcióval ellenőrizzük. A báriumreakciót 0,5 mol/dm^3-es H_2SO_4-oldattal ellenőrizzük. Utána a szűrőn lévő csapadékot ionmentes vízzel tovább mossuk a klorid-reakció elmaradásáig. (Ezt 2 tömeg %-os ezüst-nitrát oldattal végezzük.)

e) Hamvasztás, izzítás

A csapadékot, a szűrőpapírral együtt, az előre lemért izzító tégelybe helyezzük és a tégelyben lévő anyagot gyenge lángon melegítjük, majd a szűrőpapírt elhamvasztjuk. A tégelyt izzítókemencében 700 °C-on 5 órán át izzítjuk, majd ha 200°C-ra lehűlt, a tégelyt exszikkátorba tesszük.

f) Tömegmérés

A csapadékot a teljes kihűlés után analitikai mérlegen mérjük.

Az eredmény kiszámítása:

Az eredményt a következő képlettel számítjuk ki:

$$w = \frac{10 \cdot (m_2 - m_1) \cdot M_{SO_4^{2-}}}{M_{BaSO_4}}$$

Ahol w – a talajminta szulfát ion tartalma tömeg %-ban

m_1 – az üres izzítótégely tömege

m_2 – az izzítótégely és a csapadék tömege

$M_{SO_4^{2-}}$ – a szulfát ion moláris tömege (g/mol)

M_{BaSO_4} – a bárium-szulfát moláris tömege (g/mol)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.5.4. Talajminta aktuális nedvességtartalmának meghatározása

A meghatározás alapja:

A friss, nedves és a szárított talajminta tömegének ismeretében számítható ki az abszolút száraz talajra vonatkoztatott aktuális nedvességtartalom.

A vizsgálat menete:

Előkészített (tömegállandóságig szárított), ismert tömegű szárítóedénybe mérünk analitikai mérlegen kb. 25 g nedves talajmintát. A mintát ezt követően 105 °C-on kb. 3 órán keresztül szárítjuk, exszikkátorban lehűtjük, majd visszatesszük a szárítószekrénybe, és további fél óráig szárítjuk. Exszikkátorban történt lehűtés után ismét megmérjük a tömegét, és ezt addig folytatjuk, míg a két utolsó mérés eredménye közötti eltérés nem haladja meg a 0,5 mg-ot. (Idő hiányában lehet rövidíteni a szárítási időket, ill. elhagyható a tömegállandóságig szárítás.)

Az eredmény kiszámítása:

Az eredményt a következő képlettel számítjuk ki:

$$N(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \cdot 100$$

Ahol N(%) – a talajminta aktuális nedvességtartalma az abszolút száraz talajra vonatkoztatva, tömeg %-ban

m_0 – az üres szárítóedény tömege g-ban

m_1 – a szárítóedény és a nedves talajminta együttes tömege g-ban

m_2 – a szárítóedény és az abszolút száraz talaj tömege g-ban

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.1.5.5. Talajkivonat foszfát tartalmának meghatározása gravimetriásan

A meghatározás alapja:

Az oldott állapotú foszfátot ammónium-molibdenáttal reagáltatjuk, majd a keletkezett sárga színű ammónium-molibdenáto-foszfátot [$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$] lúgos közegben feloldjuk, és stabil magnézium-ammónium-foszfátot ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) állítunk elő. Ennek tömegéből számítható a talaj oldható foszfát tartalma.

A vizsgálat menete:

a) Az üvegszűrő előkészítése

A tiszta és kiszárított üvegszűrőt vízsugárszivattyúval összekötött szűrőberendezésre kapcsoljuk, alkoholt szívatunk át rajta, 20 percig szárítjuk, utána analitikai mérlegen lemérjük. Ezt a műveletet közvetlenül a szűrés előtt végezzük el.

b) Talajkivonat készítése

A talaj foszfor tartalmának meghatározásához ammónium-laktátos kivonatot kell készíteni. A kivonószer 0,1 mol/dm^3 ammónium-laktátot és 0,4 mol/dm^3 ecetsavat tartalmaz. A kivonatkészítéshez 20 g talajhoz 400 cm^3 ammónium-laktát kivonószert adunk (1 : 20-as arányú kivonat), és 2 órán keresztül rázógépben rázatjuk. A kapott talajszuszpenziót redős szűrőn szűrjük úgy, hogy a szűrlet első részletét elöntjük, és az ezt követően lecsöpögő tiszta szűrletet használjuk a vizsgálathoz.

c) Kénsavas ammónium-molibdenát oldat készítése

5 g finomra porított ammónium-molibdenátot kb. 80 cm^3 desztillált ízben feloldunk (melegítve, majd hűtve), adunk hozzá 80 cm^3 5 mol/dm^3-es kénsav oldatot. Leszűrjük, a szűrletet desztillált vízzel 1 dm^3-re egészítjük ki. Ez az oldat 1 hétig használható

d) Lecsapás

10 cm^3 ammónium-laktátos kivonatot bemérünk egy 200 cm^3-es főzőpohárba, és adunk hozzá 40 cm^3 kénsavas ammónium-molibdenát oldatot. Jól megkeverjük, és egy órán át vízfürdőn melegítjük. A csapadékos oldatot állni hagyjuk, majd leszűrjük, a szűrletet elöntjük. A szűrőpapíron lévő csapadékot meleg, 2,5 %-os ammónium-hidroxid oldattal leoldjuk a papírról. 2,5 %-os ammónium-kloridot tartalmazó mosófolyadékkal a szűrőpapírt kimossuk. Az egészet átmossuk egy 400 cm^3-es alacsony főzőpohárba, körülbelül 80 °C-ra melegítjük, majd a lángról levéve 10-15 cm^3 magnézium-szulfátot és ammónium-kloridot tartalmazó oldatot adagolunk, majd a folyadéktérfogat egyharmadának megfelelő mennyiségű 1:1 hígítású ammónium-hidroxidot öntünk hozzá. A csapadék általában kihűléskor válik ki.

e) Szűrés

1 óra állás után a csapadékot G-3 jelű, előkészített üvegszűrőn szűrjük. Mosásra 1 %-os ammónium-hidroxid oldatot alkalmazunk. Miután a csapadék a szűrőtégelyben van, kimossuk, alkohollal is átmossuk, erős szívatás mellett 20 percig szárítjuk.

f) Tömegmérés

A csapadékot tartalmazó üvegszűrőt a szűrés és szárítás után analitikai mérlegen mérjük.

Az eredmény kiszámítása:

Az eredményt a következő képlettel számítjuk ki:

$$w = \frac{200 \cdot (m_2 - m_1) \cdot M_{PO_4^{3-}}}{M_M}$$

Ahol w – a talajminta foszfát ion tartalma tömeg %-ban

m_1 – az üres üvegszűrő tömege

m_2 – az üvegszűrő és a csapadék tömege

$M_{PO_4^{3-}}$ – A foszfát ion moláris tömege (g/mol)

M_M – A magnézium-ammónium-foszfát moláris tömege (g/mol)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2. Levegő- és hulladékvizsgálatok

5.2.1. Levegő és véggázok abszorpciós mintavétele és a minták elemzése

Számos esetben lehet szükség gázminta vételére:

- Munkahelyi légtér vizsgálata
- Környezeti levegő vizsgálata
- Emisszió-mérés
- Technológiai gázelemzés
- Nagytisztaságú gázok vizsgálata

A gázok mintavétele lehet **térfogati mintavétel**, vagy történhet **dúsítás**sal.

Térfogati mintavétel:

A feladat megoldásához valamilyen arra alkalmas edénnyel elkülönítjük a vizsgálandó objektum egy részét. Az edény anyaga lehet műanyag, üveg vagy fém. A gáz lehet csökkentett nyomású, atmoszférikus vagy túlnyomás alatt álló. Az első két esetben a mintavételhez szivattyúra van szükség. Általában a mintavevő edény térfogatának legalább tízszeresét célszerű az edényen átszívatni/átnyomatni annak az érdekében, hogy az edény felületén található adszorbeálódott réteget teljesen lecseréljük. A mintának a laboratóriumba történő beszállítás során nem szabad megváltoznia. E téren gondot okozhat a hőmérséklet

megváltozása, mivel a környezetből gáz hatolhat be a mintába. Ez túlnyomással küszöbölhető ki.

A térfogati minta mindig pillanatnyi minta, ezért nem csak több helyről, de több időpontban is kell vizsgálni. Így a részmintákból lehet átlagot képezni.

Dúsításos mintavétel:

Erre a megoldásra akkor van szükség, ha a feladat:

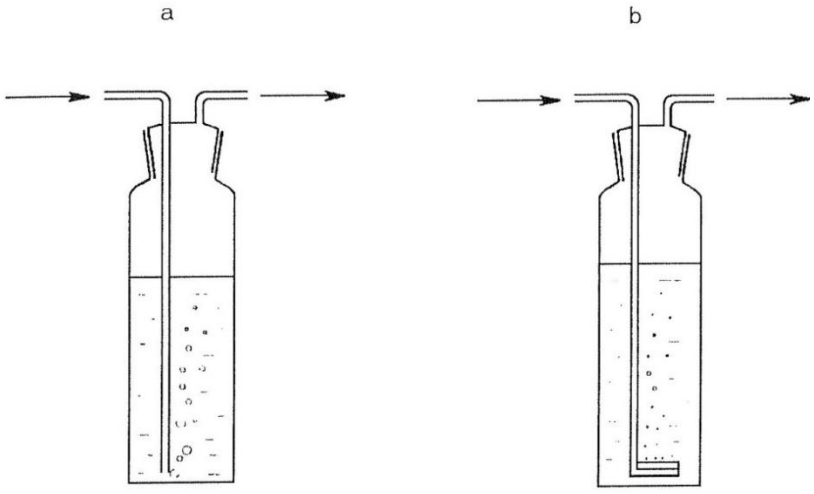
- Kimutatási határ (vagy a mennyiségi meghatározás alsó határának) elérése
- Zavaró kísérőanyagok (mátrix) eltávolítása
- „Átlagmintavétel" (adott idő alatti átlag összegyűjtése)

A kivitelezés többféleképpen történhet:

- Elnyeletés (abszorpciós dúsítás)
- Kifagyasztás:
- Adszorpciós dúsítás

Abszorpciós mintavétel:

A módszer alkalmas szervetlen és szerves alkotók gyűjtésére és elemzésére is. A célra az 5.11. ábrán látható típusú edényeket használhatjuk. Az intenzív keveredést segíti elő a **b** ábrán látható, üvegszűrős megoldású elnyeletó edény. Az üvegszűrő mikrobuborékokká diszpergálja a gázáramot, így biztosítja a két fázis hatékony érintkezését.



5.12. ábra: Abszorpciós elnyeletó edények

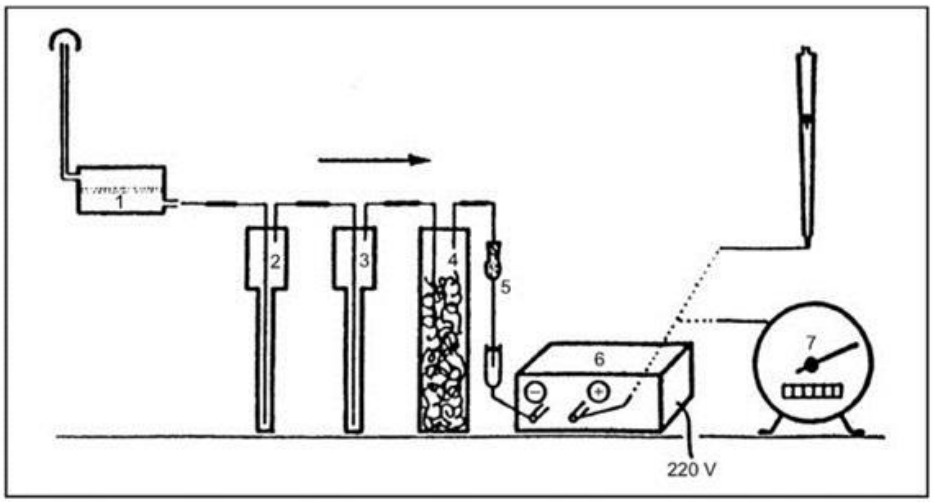
a – egyszerű; **b** – üvegszűrővel ellátott edény

Az elnyeletı edényben (gázmosó palack) a vizsgálandó alkotó(k)nak megfelelı elnyeletı oldat található, ebben győjtjük össze a keresett alkotó(ka)t további vizsgálat céljára. Ha kisebb mennyiségő elnyeletı oldatot kívánunk használni (pl. rövid idejő mintavétel esetén), akkor ún. Polezsájev-edényt alkalmazunk, mely hasonló felépítéső, mint a gázmosó palack, csak a térfogata kisebb.

A vizsgált komponens megfelelı megkötéséről úgy győzıdhetünk meg, ha két mintavevı edényt sorba kapcsolunk, és mindkettıben meghatározzuk a keresett alkotót. A megkötés akkor megfelelı, ha a második edényben mért koncentráció kisebb, mint az elsıben mért koncentráció 5 %-a. A tényleges koncentrációt a két mért érték összege adja.

A mintavétel lehet hosszú- és rövid idejő, a feladattól függıen.

Az 5.13. ábrán egy egyszerő levegımintavevı összeállítást láthatunk.



5.13. ábra: Egyszerő levegımintavevı hosszú idıtartamú mintavételhez
1 – porszőrı; 2,3 – elnyeletı edény; 4 – vattaszőrı; 5 – kritikus keresztmetszetı áramlásszabályozó; 6 – szivattyú; 7 – áramlásmérı (gázóra, rotaméter)

A mintavételt adott ideig, ismert térfogatáram mellett végezzük, így ki tudjuk számítani az összes vizsgált levegı mennyiségét, amire szükség lesz a végsı koncentráció számításhoz. A vizsgált gázmennyiséget mérhetjük gázórával is, ekkor nincs szükség a térfogatáram mérésére. A mintavétel során kapott oldatot vizsgálhatjuk klasszikus (titrimetriás) és mőszeres (elektroanalitikai, spektrofotometriás) módszerekkel.

5.2.2. Kéndioxid, nitrogén-oxidok, fluoridok, ózon, ammónia tartalom meghatározása

5.2.2.1. Levegő kéndioxid tartalmának meghatározása jodometriásan

A meghatározás alapja:

A levegőmintát ismert mennyiségű jódot tartalmazó elnyelető oldaton átvezetve a kéndioxid kénsavvá oxidálódik. Az oxidációhoz fel nem használt jód mennyiségét nátrium-tioszulfát mérőoldattal megtitrálva határozhatjuk meg. Az összes és a fel nem használt jód mennyiségének különbsége adja meg a felhasznált jód mennyiségét, a kéndioxid tartalom ebből kiszámítható.

Reakcióegyenletek:

$$SO_2 + I_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\ HI$$

$$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 = 2\ NaI + Na_2S_4O_6$$

A vizsgálat menete:

a) Mintavétel

Három elnyelető edényt készítünk elő, az elsőbe 50 cm^3 0,05 mol/dm^3-es kálium-jodidos jódoldatot, a másodikba 25 cm^3 0,1 mol/dm^3-es nátrium-tioszulfát oldatot, a harmadikba 50 cm^3 desztillált vizet teszünk. Összeállítjuk a mintavevő rendszert.

Mintaként vegyi fülke alatt ként égetünk, és a fülke légteréből vesszük a mintát 10 percen keresztül, 30 dm^3/h sebességgel. Megmérjük a légnyomást és a gáz hőmérsékletét. Erre azért van szükség, mert az eredményt normál állapotra (t = 0 °C, p = 1,013 kPa) átszámítva kell megadni.

b) Titrálás

A három mintavevő edény tartalmát maradéktalanul egyesítjük, 250 cm^3-es mérőlombikba töltjük. A mintavevő edényeket kevés desztillált vízzel átöblítjük, és ezt is a lombikba töltjük. Ebből az oldatból a mérőlombikban 250 cm^3 törzsoldatot készítünk, és ebből 50 – 50 cm^3-t titrálunk. A mintákat 0,1 mol/dm^3-es nátrium-tioszulfát mérőoldatal halványsárga színig titráljuk, majd 1 cm^3 keményítő indikátor hozzáadása után a titrálást elszíntelenedésig folytatjuk.

Az eredmény kiszámítása:

a) A vizsgált gáz normál térfogatának kiszámítása:

A gázminta T hőmérsékletű és p nyomású, térfogata 5 dm^3 = 0,005 m^3

Az egyesített gáztörvény alapján:

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p \cdot V}{T}$$

$$V_0 = \frac{p \cdot V \cdot T_0}{T \cdot p_0}$$

ahol V_0 – a gáz normál térfogata (m^3)

p – a gáz tényleges nyomása (Pa)

T – a gáz tényleges hőmérséklete

V – a gáz térfogata a vizsgálati körülmények között (0,005 m^3)

p_0 – normál légköri nyomás (Pa)

T_0 – a normál állapothoz tartozó hőmérséklet (K)

b) A vizsgált minta kén-dioxid tartalma:

$$n\,(I_2) = n\,(SO_2) = \left[V_1 \cdot\, c_1 - \frac{1}{2}\,(V_2 + V_3) \cdot\, c_2\right] \cdot \frac{250}{50}\,(mol)$$

ahol $n\,(I_2)$ – a jód anyagmennyisége (mol)

$n\,(SO_2)$ – kéndioxid anyagmennyisége (mol)

V_1 – az első elnyelető edénybe töltött kálium-jodidos jódoldat térfogata (50 cm^3)

c_1 – a kálium-jodidos jódoldat koncentrációja (0,05 mol/dm^3)

V_2 – a második elnyelető edénybe töltött nátrium-tioszulfát oldat térfogata (25 cm^3)

V_3 – a titráláskor fogyott nátrium-tioszulfát oldat térfogata

c_2 – a nátrium-tioszulfát oldat koncentrációja (0,1 mol/dm^3)

c) A kén-dioxid kibocsátás (emisszió) tömegkoncentrációjának kiszámítása:

$$\rho\,(SO_2) = \frac{m\,(SO_2)}{V_0\,(SO_2)} = \frac{n\,(SO_2) \cdot M(SO_2)}{V_0\,(SO_2)} \cdot 10^3\,(\frac{g}{m^3})$$

ahol $\rho\,(SO_2)$ – a kibocsátott gáz kéndioxid koncentrációja (g/m^3)

$m\,(SO_2)$ – a gázmintában levő kén-dioxid tömege (g)

$M\,(SO_2)$ – a kén-dioxid moláris tömege (64 g/mol)

$n\,(SO_2)$ – a vizsgált gáztérfogatban lévő kén-dioxid anyagmennyisége (mol)

$V_0\,(SO_2)$ – a vizsgált gázminta normál térfogata

d) A kén-dioxid emisszió kiszámítása:

$$E\,(SO_2) = \rho\,(SO_2) \cdot Q \cdot 10^{-3}\,(kg/h)$$

ahol $E\,(SO_2)$ – a kén-dioxid emisszió kg/h-ban

$\rho\,(SO_2)$ – a gázminta kén-dioxid koncentrációja (g/m^3)

Q – a gázminta térfogatárama (m^3/h)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.2.2. Levegőminta nitrogénoxid tartalmának meghatározása permanganometriás módszerrel

A meghatározás alapja:

A levegőmintát ismert térfogatú nátrium-hidroxid oldaton buborékoltatjuk keresztül. A nitrogénoxidokból nátrium-nitrit keletkezik. A lúgos kémhatású nitritsóoldathoz ismert térfogatú és koncentrációjú kálium-permanganát mérőoldatot adunk, ezután savanyítjuk az oldatot, majd a mérőoldat feleslegét rövid várakozás után ismert térfogatú és koncentrációjú oxálsav-oldattal reagáltatjuk. Az oxálsav segéd-mérőoldat feleslegét kálium-permanganát mérőoldattal titráljuk.

Reakcióegyenletek:

$$2\ NO_2 + 2\ NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

$$5\ NaNO_2 + 2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 5\ NaNO_3 + 3\ H_2O$$

$$2\ KMnO_4 + 5\ (COOH)_2 + 3\ H_2SO_4 = 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$$

A vizsgálat menete:

a) Mintavétel

A mintavevő edénybe 50 cm^3 1 mol/dm^3-es nátrium-hidroxid oldatot teszünk, és ezen keresztül buborékoltatjuk a fülke alatt fejlesztett nitrogénoxid tartalmú gázt 1 dm^3/perc sebességgel, 10 percig. Megmérjük a légnyomást és a gáz hőmérsékletét. Erre azért van szükség, mert az eredményt normál állapotra (t = 0 °C, p = 1,013 kPa) átszámítva kell megadni.

b) Titrálás

Az oldatot maradéktalanul átvisszük egy 250 cm^3-es mérőlombikba, jelig töltjük, és az így készült törzsoldatból 50 – 50 cm^3-t titrálunk.

Egy Erlenmeyer-lombikba kipipettázunk 25 cm^3 $KMnO_4$ 0,02 mol/dm^3 koncentrációjú mérőoldatot, hozzáadjuk az 50 cm^3 minta törzsoldatot és 10 cm^3 1:4 hígítású (w = 20 %) kénsavat. 10 perc várakozás után hozzáadunk 25 cm^3 0,05 mol/dm^3 koncentrációjú oxálsavat. Felmelegítjük kb. 40 °C-ra, (kéz melegre). Forralni nem szabad! Az oxálsav felesleget a $KMnO_4$ mérőoldattal megtitráljuk.

Az eredmény kiszámítása:

a) A vizsgált gáz normál térfogatának kiszámítása:

A gázminta T hőmérsékletű és p nyomású, térfogata 10 dm^3 = 0,010 m^3

Az egyesített gáztörvény alapján:

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p \cdot V}{T}$$

$$V_0 = \frac{p \cdot V \cdot T_0}{T \cdot p_0}$$

ahol V_0 – a gáz normál térfogata (m^3)

p – a gáz tényleges nyomása (Pa)

T – a gáz tényleges hőmérséklete

V – a gáz térfogata a vizsgálati körülmények között (0,010 m^3)

p_0 – normál légköri nyomás (Pa)

T_0 – a normál állapothoz tartozó hőmérséklet (K)

b) A felhasznált $KMnO_4$ mennyiségének meghatározása:

Pipettával hozzáadott $KMnO_4$ = V_1 = 25,0 cm^3

Titráláskor hozzáadott $KMnO_4$ = F cm^3

c_{pK} = 0,020 mol/dm^3 $KMnO_4$

Az összes $KMnO_4$: $n_1(KMnO_4) = (V_1 + F) \cdot c_{pK}$ (mol)

c) Az oxálsav által fogyasztott $KMnO_4$ meghatározása:

Pipettával hozzáadott oxálsav = V_2 = 25,0 cm^3

c_{pO} = 0,050 mol/dm^3 $(COOH)_2$

n $((COOH)_2) = c_{pO} \cdot V_2$

1 mol oxálsav 2/5 mol $KMnO_4$-el egyenértékű, így $n_2(KMnO_4) = 2/5 \cdot c_{pO} \cdot V_2$ (mol)

d) A nitrit által fogyasztott $KMnO_4$ mennyiségének meghatározása:

n $(KMnO_4) = ((V_1 + F) \cdot c_{pK}) – (2/5 \cdot c_{pO} \cdot V_2)$ (mol)

e) A nitrit mennyisége:

A titrált oldatban n $(NaNO_2) = 5/2 \cdot$ n $(KMnO_4)$ (mol)

A teljes mintában: n $(NaNO_2) \cdot 250/50$ (mol)

Az összes nitrit tömege: m $(NO_2^-) =$ n $(NaNO_2) \cdot 250/50 \cdot$ M (NO_2^-) (g)

f) A kibocsátott gáz NO_2 tömegkoncentrációjának meghatározása:

A reakcióegyenlet alapján 2 mol nitrogén-dioxidból keletkezik 1 mol nitrit ion, így

$$m\ (NO_2) = 2\ m\ (NO_2^-)\ (g)$$

$$\rho\ (NO_2) = \frac{m\ (NO_2)}{V_0\ (NO_2)} = \frac{n\ (NO_2) \cdot M(NO_2)}{V_0\ (NO_2)} \cdot 10^3\ (\frac{g}{m^3})$$

g) A nitrogén-dioxid emisszió kiszámítása:

$$E\ (NO_2) = \rho\ (NO_2) \cdot Q \cdot 10^{-3}\ (kg/h)$$

ahol $E\ (NO_2)$ – a nitrogén-dioxid emisszió kg/h-ban

$\rho\ (NO_2)$ – a gázminta nitrogén-dioxid koncentrációja (g/m^3)

Q – a gázminta térfogatárama (m^3/h)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.2.3. Levegőminta fluorid tartalmának meghatározása

A meghatározás alapja:

A levegő, ill. füstgázok fluorid tartalmát alkalmas elnyelető oldaton történő átbuborékoltatás után közvetlen potenciometriás módszerrel határozhatjuk meg. A fluoridionra érzékeny lantán-fluorid egykristály elektróda és az ezüst-ezüstklorid összehasonlító elektróda elektromotoros potenciálja széles koncentrációtartományban arányos a mintaoldat fluoridion tartalmával. Ha ismerjük a fluoridkoncentráció potenciálfüggését, tehát a kalibrációs egyenest, akkor a minta fluoridion tartalma számolható.

A vizsgálat menete:

a) Mintavétel:

Az elnyelető oldat ismert térfogatú 0,1 mol/dm^3-es nátrium-hidroxid oldat. Ezen keresztül 20 – 30 percen keresztül ismert térfogatárammal buborékoltatjuk át a mintát. Megmérjük a légnyomást és a gáz hőmérsékletét. Erre azért van szükség, mert az eredményt normál állapotra (t = 0 °C, p = 1,013 kPa) átszámítva kell megadni. Ezt követően a mintát mennyiségileg műanyag tároló edénybe töltjük.

b) Kalibrációs oldatok elkészítése

100 cm^3 0,100 mol/dm^3 koncentrációjú NaF-törzsoldatot, majd ebből oldatsorozatot készítünk következők szerint:

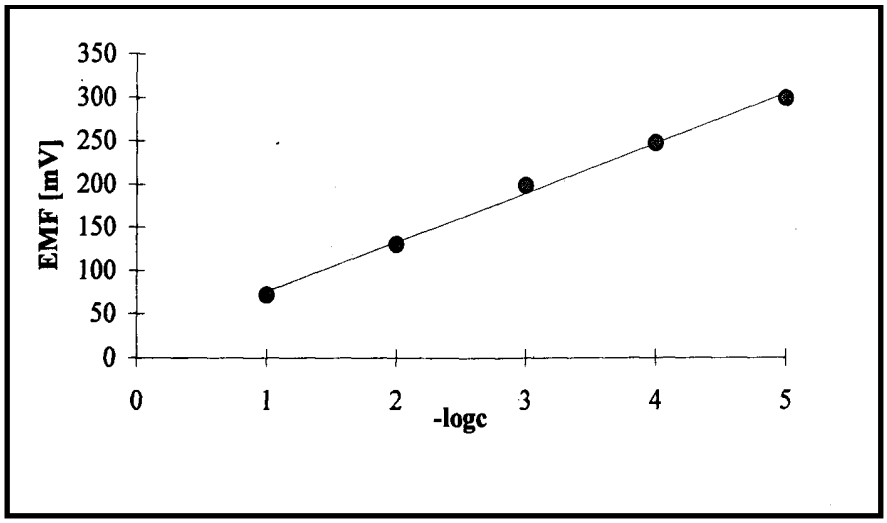
Sorszám	Nátrium-fluorid koncentráció (mol/dm^3)	$pF = -lg [F^-]$	Hígítás
1.	10^{-1}	1	Nincs hígítás
2.	10^{-2}	2	10 cm^3 1. oldat 100 cm^3-re
3.	10^{-3}	3	10 cm^3 2. oldat 100 cm^3-re
4.	10^{-4}	4	10 cm^3 3. oldat 100 cm^3-re
5.	10^{-5}	5	10 cm^3 4. oldat 100 cm^3-re
6.	10^{-6}	6	10 cm^3 5. oldat 100 cm^3-re

c) Mintaoldat előkészítése:

A mintaoldathoz 50 cm^3 TISAB oldatot adunk, 250 cm^3-es mérőlombikba mossuk, és desztillált vízzel jelre állítjuk. (TISAB = Total Ionic Strength Adjusment Buffer, az állandó ionerősség biztosítására szolgál.)

d) Kalibrációs görbe felvétele

A kezelési útmutató szerint üzembe helyezzük a műszert, ellenőrizzük az elektródák csatlakozásait. A hígabb oldatoktól haladva mérjük az összehasonlító oldatsorozat tagjainak potenciálját, az adatokat feljegyezzük. A minta mérése előtt 5 percre ioncserélt vízben mossuk az elektródát, majd mérjük a mintát. A kapott potenciálértékekből Excel program segítségével megszerkesztjük a kalibrációs görbét.



5.14. ábra: Potenciometriás kalibrációs görbe

Az eredmény kiszámítása

a) A vizsgált gáz normál térfogatának kiszámítása:

A gázminta T hőmérsékletű és p nyomású, térfogata az egyesített gáztörvény alapján:

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p \cdot V}{T}$$

$$V_0 = \frac{p \cdot V \cdot T_0}{T \cdot p_0}$$

ahol V_0 – a gáz normál térfogata (m^3)

p – a gáz tényleges nyomása (Pa)

T – a gáz tényleges hőmérséklete

V – a gáz térfogata a vizsgálati körülmények között

p_0 – normál légköri nyomás (Pa)

T_0 – a normál állapothoz tartozó hőmérséklet (K)

b) A vizsgált minta fluorid ion tartalmának meghatározása

A kalibrációs görbe alapján Excel program segítségével meghatározzuk a mintaoldat pF azaz a fluorid ion koncentráció negatív logaritmusát ($pF = -\lg [F^-]$) értékét és ennek alapján a koncentrációját mol/dm^3-ben.

c) A vizsgált gáz fluorid emissziójának meghatározása

A mintavételi és mérési adatokból kiszámítjuk a vizsgált gáz fluorid emisszióját.

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.2.4. Levegőminta ózontartalmának meghatározása jodometriásan

A meghatározás alapja:

A kálium-jodidot tartalmazó elnyelető oldat jodidion tartalmából az ózon jódot szabadít fel. A jód mennyiségét nátrium-tioszulfát mérőoldattal határozzuk meg. Az ózontartalom számítható a fogyásból, a nátrium-tioszulfát koncentrációból, valamint a mintavétel és előkészítés adataiból.

Reakcióegyenletek:

$$O_3 + 2\ KI + H_2O = I_2 + 2\ KOH + O_2$$
$$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 = 2\ NaI + Na_2S_4O_6$$

A vizsgálat menete:

a) Mintavétel

20 m^3 mintát veszünk 100 cm^3 0,1 mol/dm^3 kálium-jodidot tartalmazó elnyelető oldatba. Ebből 90 cm^3-t veszünk ki egy 250 cm^3-es mérőlombikba, és desztillált vízzel jelig töltjük.

b) Titrálás

A törzsoldatból 25 cm^3-t pipettázunk ki egy Erlenmeyer lombikba, adunk hozzá 5 cm^3 10 tömeg %-os sósav oldatot és kb. 20 cm^3 desztillált vizet. Az oldatot 0,01 mol/dm^3-es nátrium-tioszulfát oldattal halványsárga színig titráljuk, majd 1 cm^3 keményítő indikátor hozzáadása után a titrálást elszíntelenedésig folytatjuk. Három párhuzamos mérést végzünk.

Az eredmény kiszámítása

a) A törzsoldat jód tartalmának kiszámítása:

A törzsoldat jód tartalmát a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$c_{I_2} = \frac{F \cdot c_t}{50}\ (\frac{mol}{dm^3})$$

Ahol c_{I_2} – a törzsoldat jód tartalma mol/dm^3-ben

F – a nátrium-tioszulfát mérőoldat átlagfogyása (cm^3)

c_t - a nátrium-tioszulfát mérőoldat koncentrációja (mol/dm^3)

b) A levegőminta ózon koncentrációjának kiszámítása:

A minta ózontartalmát a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$c_{O_3} = 6{,}94 \cdot c_{I_2} \cdot M_{O_3} \cdot 100\ (\frac{\mu g}{m^3})$$

Ahol c_{O_3} – a levegő ózontartalma μg/m^3-ben

c_{I_2} – a törzsoldat jód tartalma mol/dm^3-ben

M_{O_3} – az ózon moláris tömege

5.2.2.5. Ammónia-tartalom meghatározása

A meghatározás alapja:

A levegő ammónia tartalmát híg kénsav oldatban nyeletjük el. Az ekkor képződött ammónium ion lúgos közegben a Nessler-Winkler reagenssel ($K_2[HgBr_2I_2]$) sárgásbarna színű komplex képződése közben reagál. Kevés ammónium ion jelenlétében sárga színű kolloid keletkezik, melynek fényelnyelése (abszorbanciája) arányos a levegőminta ammónia koncentrációjával.

Reakcióegyenlet:

$$(NH_4)^+ + 2\ (HgBr_2I_2)^{2-} + 4\ OH^- = HgO \times Hg(NH_2)I + 4\ Br^- + 3\ I^- + 3\ H_2O$$

A vizsgálat menete:

a) Mintavétel:

Polezsájev-féle mintavevő edénybe 10 cm^3 elnyelető oldatot (0,05 mol/dm^3-es kénsav oldat) teszünk, és 30 percen keresztül 1 dm^3/perc térfogatárammal buborékoltatjuk át rajta a levegőt. Az oldatot teljes egészében 50 cm^3-es mérőlombikba ürítjük, és a mintavevő edényt kb. 30 cm^3 desztillált vízzel átöblítjük.

b) Színképző reakció:

A mérőlombikban található oldathoz 2 cm^3 Nessler-Winkler reagenst adunk, összerázzuk, desztillált vízzel jelig töltjük, és ismét összerázzuk.

c) Kalibrációs oldatsorozat elkészítése:

10 μg/cm^3-es ammónia törzsoldatból 50 cm^3-es mérőlombikokba rendre bemérünk 0,00 (vakminta); 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 3,00 és 5,00 cm^3-t, 10 – 10 cm^3 elnyelető oldatot és a térfogatot desztillált vízzel kb. 40 cm^3-re egészítjük ki. Mindegyik mintához adunk 2 cm^3 Nessler-Winkler reagenst, összerázzuk, desztillált vízzel jelig töltjük, és ismét összerázzuk.

d) Abszorbancia mérés:

10 perc várakozás után megmérjük a kalibrációs sorozat és a mintaoldat fényelnyelését 440 nm hullámhosszon.

e) Kalibrációs görbe készítése:

A kalibrációs adatokból Excel program segítségével elkészítjük a kalibrációs görbét.

Az eredmény kiszámítása

a) A kalibrációs oldatok koncentrációjának kiszámítása:

Az első kalibrációs oldat 50 cm^3-ébe 0,5 cm^3 10 µg/cm^3 koncentrációjú ammónia törzsoldatot mértünk be, azaz 50 cm^3-ben 5 µg ammónium ion van. Ezen az alapon a kalibrációs sorozat koncentrációi:

5 µg/50 cm^3; 10 µg/50 cm^3; 15 µg/50 cm^3; 20 µg/50 cm^3; 30 µg/50 cm^3 és 50 µg/50 cm^3.

b) A mintaoldat ammónium ion tartalmának meghatározása:

A kalibrációs görbe alapján, az Excel program segítségével számítjuk ki az oldat ammónium ion tartalmát µg/50 cm^3-ben.

c) A levegőminta ammónia tartalmának kiszámítása:

A levegő ammóniatartalmát a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$c_{NH_3} = \frac{c}{V}\left(\frac{mg}{m^3}\right)$$

Ahol c_{NH_3} – a levegő ammónia tartalma mg/m^3-ben

c – a mintaoldat ammónia tartalma µg/50 cm^3-ben

V – a vizsgált levegő mennyisége m^3-ben

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.3. Porvizsgálatok: lebegő portartalom mérése, ülepedő porterhelés mérése, vízoldható és oldhatatlan frakciók meghatározás

A vizsgálandó gáz (levegő) tartalmazhat szilárd alkotókat (por, korom, stb.), melyek mintavételkor gondot okozhatnak pl. a mintavevő eltömésével, ugyanakkor szükség lehet mennyiségük meghatározására. A probléma megoldható, ha a gáz útjába megfelelően kialakított szűrőt teszünk, melyen a por összegyűlik. Ennek mennyisége gravimetriásan (azaz a tömegnövekedés

mérése révén) határozható meg, minősége pedig a szűrőről történő leoldás vagy a szűrő anyagának elroncsolása után határozható meg.

A por mérési módszerei

Ülepedő por: a gyűjtőedény adott felületére időegység alatt leülepedett por vízoldható és vízoldhatatlan frakciójának meghatározása gravimetriás méréssel.

Szállópor:

- Szakaszos módszer: a légtérben levő anyagok mennyiségi meghatározásának szakaszos üzemű módszere, amely közvetlen módon, tömegmérésre visszavezetve határozza meg a gáz portartalmát;
- folyamatos mérés módszere: folyamatosan működő adatgyűjtővel ellátott készüléket alkalmazva, közvetetten, a portartalom függvényében a hordozógáz megváltozott villamos, optikai és egyéb tulajdonságait mérik, s ezek változásából lehet a porkoncentrációra következtetni.

Mérési módszerek jellemzői:

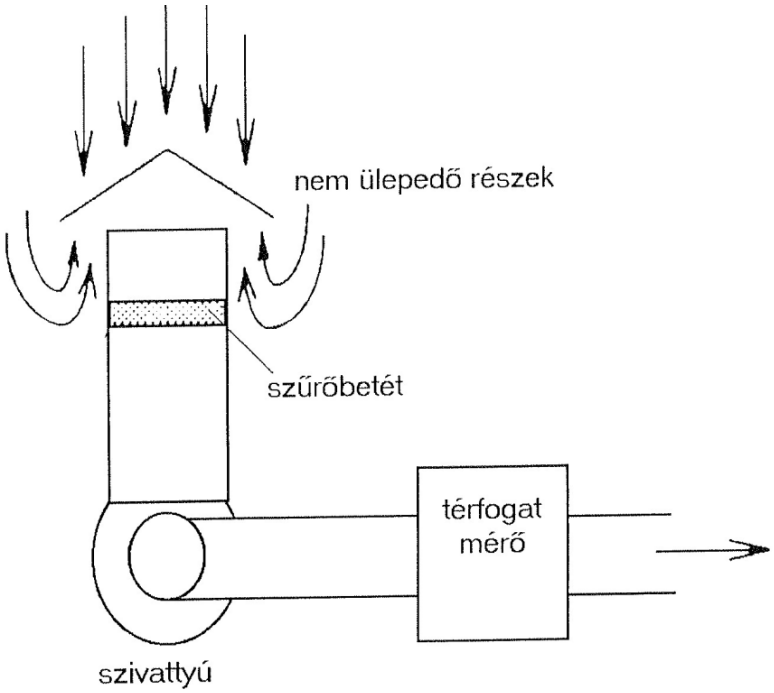
Ülepedő por: 30 napos időszakra alkalmazható, pontatlan, frakció méret nem értelmezhető, de hosszú idejű adatsorok állnak rendelkezésre

Szállópor:

- folyamatos mérés: időben részletes adatok, de (kémiai) összetétel meghatározására nem alkalmazható
- szakaszos mérés: időben átlagolt adatsor, de összetétel meghatározására alkalmazható (elsősorban fémek, nem illékony szerves vegyületek)

5.2.3.1. Lebegő portartalom mérése

A lebegő porok a levegő szilárd szennyezőinek nem ülepedő részét képezik. Mintavételkor gondoskodni kell arról, hogy az ülepedő részecskék ne kerüljenek a szűrőre. Ez valósítható meg a következő elrendezéssel:



5.15. ábra: Lebegő porok meghatározására alkalmas elrendezés

5.2.3.1.1 Részecskeszám szerinti pormérés

A meghatározás alapja:

Ismert pórusméretű membránszűrőn ismert térfogatú levegőmintát szívatunk át, majd a szűrő felületére tapadt porrészecskéket mikroszkóp alatt megszámoljuk, átmérőjüket megmérjük.

A vizsgálat menete:

a) Mintavétel:

A membránszűrőt rögzítjük, és a levegőszívó berendezéshez csatlakoztatjuk. Mérjük az átszívott levegő mennyiségét. (A portartalomtól és a szűrő átmérőtől függően általában 0,1 – 1 dm^3)

b) Mikroszkópos vizsgálat:

A membránszűrőt a mikroszkópba helyezzük, és megszámláljuk a szűrő adott felülethányadán található részecskéket, mikrométerháló segítségével megmérjük a részecskék átmérőjét.

Az eredmény kiszámítása:

Az eredményt darab/dm^3-ben adjuk meg, figyelembe véve, hogy a szűrőfelület mekkora hányadán végeztük el a számlálást.

A részecskeméret eloszlás meghatározásakor behatároljuk a mérettartományokat, és az eloszlást a darabszám százalékában adjuk meg.
A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.3.1.2. Gravimetriás pormérés

A meghatározás alapja:

A levegőt megfelelő leválasztási hatásfokú szűrőn vezetjük át, és mérjük az összegyűjtött por tömegét. A gyűjtött por tömegéből és az átszívott levegő térfogatából számíthatjuk ki a levegő porkoncentrációját.

A vizsgálat menete:

a) Mintavétel:

A mintavétel előtt a szűrőt szárítószekrényben 80 °C-on szárítjuk, exszikkátorban lehűtjük, és csiszolt dugós bemérő edényben, analitikai mérlegen megmérjük a tömegét. Ezt követően a szűrőt befogjuk a mintavevő berendezésbe, csatlakoztatjuk a szivattyúhoz. A mintavétel ideje a levegő szállópor tartalmától függ, a legkisebb átszívott levegőmennyiségnek 10 m^3-nek kell lennie. A mintavétel végén fel kell jegyezni a mintavétel időtartamát és az átszívott levegő mennyiségét.

b) A pormennyiség mérése:

A szűrőt eltávolítjuk a mintavevő berendezésről és visszatesszük az előzőleg használt bemérő edénybe. Ismét szárítjuk 80 °C-on, exszikkátorban lehűtjük, és megmérjük a tömegét analitikai mérlegen.

Az eredmény kiszámítása:

Az eredményt a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$P = \frac{(b-a)\cdot 1000}{V}\ (\frac{mg}{m^3})$$

Ahol: P – a levegő szállópor tartalma mg/m^3-ben
b – a bemérő edény, a szűrő és a por együttes tömege (g)
a – a bemérő edény és a szűrő tömege a vizsgálat előtt (g)
V – a vizsgált levegő térfogata (m^3)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.3.2. Ülepedő porterhelés mérése, vízoldható és oldhatatlan frakció meghatározása

A meghatározás alapja:

A gyűjtőedény adott felületére időegység alatt leülepedett por vízoldható és vízoldhatatlan frakcióját tömegméréssel meghatározzuk, majd kiszámítjuk a 30 nap alatt ülepedő por mennyiségét.

5.16. ábra: Gyűjtőedényes mintavétel

A vizsgálat menete:

a) Mintavétel:

A gyűjtőedénybe 250 cm^3 desztillált vizet töltünk, és teszünk bele 25 cm^3 izopropil-alkoholt is, a bekerülő szerves anyagok penészedésének megakadályozására. Az edényt kihelyezzük az állványra (120 – 150 cm magasságba), és 30 napig otthagyjuk.

b) Vízoldhatatlan frakció meghatározása:

A mintavételi idő elteltével a mintát 1x1 mm-es lyukméretű szűrőn leszűrjük, így választjuk el a nagyméretű szennyeződéseket (pl. falevelek). Az így megtisztított mintát az edényből gondosan eltávolított porüledékkel együtt előzetesen 105 °C-on kiszárított és analitikai mérlegen lemért redős szűrőn szűrjük. Ezt követően a légszáraz szűrőt ismét 105 °C-on szárítjuk, majd megmérjük a tömegét.

c) Vízoldható frakció meghatározása

Az előző műveletben kapott szűrletet mérőhengerben 500 cm^3-re egészítjük ki desztillált vízzel. Ebből 200 cm^3-t előzetesen analitikai mérlegen lemért bepárló edénybe öntünk, és szárazra pároljuk, majd ismét megmérjük a tömegét.

Az eredmény kiszámítása:

a) Vízoldhatatlan frakció mennyisége

$$VL = b - a \ (g)$$

Ahol VL – a vízben oldhatatlan frakció tömege (g)

a – a szűrőpapír tömege (g)

b – a szűrőpapír tömege a porral (g)

b) Vízoldható frakció mennyisége

$$V = \frac{500}{200} \cdot (e - d) \ (g)$$

Ahol V – a vízoldható frakció tömege (g)

d – az üres bepárló edény tömege (g)

e – a bepárló edény és a bepárolt minta tömege (g)

c) Az összes ülepedő por mennyisége

$$\ddot{U}P = (VL + V) \cdot \frac{10000}{A} \ (\frac{g}{m^2 \cdot 30 \ nap})$$

Ahol ÜP – a levegő összes ülepedő por tartalma $\frac{g}{m^2 \cdot 30 \ nap}$ –ban

VL – a vízben oldhatatlan frakció tömege (g)

V – a vízoldható frakció tömege (g)

A – az edény aljának felülete (cm^2)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.4. Hulladékvizsgálatok: feltárás, kivonatok készítése és elemzése, nedvesség- és hamutartalom meghatározása

A hulladékok vizsgálata során a mintaelőkészítés fontos része a szárítás, aprítás, homogenizálás. Ezt kiegészíti a nedvesség- és szárazanyag tartalom meghatározása. Erre azért van szükség, mert az egyéb mérési eredményeket az összehasonlíthatóság érdekében

szárazanyag tartalomra vonatkoztatva kell megadni. A nedvesség (szárazanyag tartalom) meghatározásával párhuzamosan végezhetők a további mintaelőkészítési lépések, majd a különböző összetevők meghatározása.

5.2.4.1. Hulladékok feltárása

A hulladékfeltárás célja a hulladék teljes oldatba vitele, hogy ily módon a benne található összes alkotórész vizsgálható legyen. A vizsgálandó anyag oldatba vitele történhet roncsolással (feltárással) vagy ömlesztéssel.

A feltárás lehet savas, lúgos, oxidatív vagy reduktív. A fémoxidok jelentős részét csak savas feltárással lehet oldhatóvá tenni, lúgos feltárással pedig pl. a szilikátokat. Oxidatív feltárást alkalmazunk, ha egy anyag oxidáltabb formája jobban oldható. Reduktív eljárással lehet vízoldható vegyületté alakítani a kén tartalmú szerves anyagok kéntartalmát. A szerves anyagok nitrogéntartalmának meghatározására szolgál a Kjeldahl-roncsolás.

A feltárást igen sokszor erős oxidáló savakkal, ill. savkeverékekkel végzik, mivel ezek szinte minden, a hulladékokban előforduló összetevőt oldanak. A roncsolást gyakran nyomás alatt és/vagy mikrohullámú feltáró készülékben hajtják végre. Az összetett minták oldatbavitelének, roncsolásának zárt, inert edényzetben emelt nyomáson (max. 130 bar) és hőmérsékleten (max. 300°C) savelegyekkel való végrehajtására hatékony megoldás a mikrohullámú berendezések használata. Az edényzet vastag falú kvarc, vagy kerámia köpennyel ellátott PTFE/TFM/PFA anyagú. A mikrohullámú feltáró berendezések valójában nagynyomású, többpozíciós, automatikus reaktorok, amelyeknek az alkalmazott agresszív körülmények miatt fejlett biztonsági megoldásokkal kell rendelkezniük.

5.17. ábra: hagyományos és mikrohullámú feltárás

5.2.4.2. Hulladék kivonatok készítése és elemzése

A hulladékkivonat készítés célja, hogy a hulladékból érő különböző környezeti hatásokat modellezzük, hogy az így kioldódó anyagok mennyiségét meghatározhassuk.

A kivonat fajtája	A célzott modellezés
Vizes kivonat	A csapadékvíz oldó hatását modellezi.
4,5 pH-jú ammónium-acetátpufferes kivonat	A savanyú kémhatású csurgalékvíz oldó hatását modellezi, amely a hulladéklerakóban jelen van.
2 mol/dm^3-es salétromsavas kivonat	A kioldható komponensek összes mennyiségének meghatározását teszi lehetővé.
1 g/dm^3-es dimetil-szulfoxidos kivonat	A vízzel nem kioldható szerves anyagok meghatározását teszi lehetővé.

5.2.4.2.1. Vizes hulladékkivonat készítése

A megfelelően előkészített (szárított, aprított és homogenizált) mintából kimérjük a vizsgálathoz szükséges mennyiséget, és kilencszeres tömegű ioncserélt vízzel rázóedénybe mossuk. Az edényt úgy kell megválasztani, hogy a hulladék és a víz kb. az edény feléig érjen. A szuszpenziót erőteljesen összerázzuk, 24 órát állni hagyjuk, majd körforgó rázógépben 2 órán át rázatjuk. A rázatás befejezése után a szuszpenziót leszűrjük, és a szűrletet használjuk fel a további vizsgálatokhoz.

5.2.4.2.2. Vízoldható anyagtartalom meghatározása

A meghatározás alapja:

A vízoldható anyag tartalom a hulladék vizes kivonatának szárazanyag tartalma.

A vizsgálat menete:

A hulladék vizes kivonatából 100 cm^3-t G4-es üvegszűrőn átszűrünk. A szűrés befejezése után az üvegszűrőt kevés vízzel átmossuk, és a mosófolyadékot egyesítjük a szűrlettel. Az így kapott szűrletet 105 °C-on szárított és exszikkátorban lehűtött, analitikai mérlegen lemért bepárlócsészébe mossuk, és szárazra pároljuk, majd szárítószekrényben tömegállandóságig szárítjuk, exszikkátorban lehűtjük, és ismét lemérjük a tömegét.

Az eredmény kiszámítása:

Az eredményt a következő képlettel számítjuk ki:

$$x = 90 \cdot (m_2 - m_1)$$

Ahol x – a hulladék vízoldható anyag tartalma (g/kg)

m_1 – az üres bepárlócsésze tömege (g)

m_2 – a bepárlócsésze és a bepárlási maradék együttes tömege (g)

90 – átszámítási állandó

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.4.3. Hulladék nedvesség- és szárazanyag tartalmának meghatározása

A meghatározás alapja:

A nedvességtartalom meghatározására azért van szükség, mivel a hulladék kémiai vizsgálata során kapott eredményeket a szárazanyag tartalomra vonatkoztatva adjuk meg. A nedvességtartalom ismerete fontos a hulladék égetése esetében is, mivel szükséges annak ismerete, hogy mennyi vizet kell a hulladékból elpárologtatni. Lényeges szempont komposztáláskor is, mivel a biológiai folyamatokhoz szükség van nedvességre is, és azt szükség esetén pótolni kell.

A vizsgálat menete:

a) Durva nedvességtartalom meghatározása

A hulladékból készült átlagminta nedvességtartalmát 24 órán belül meg kell határozni. A mintát a vizsgálat megkezdéséig hűtve kell tárolni.

A hulladékmintát ismert tömegű fémtálcára helyezzük, az esetleges fémtárgyakat eltávolítjuk, majd a tálca és a hulladék tömegét táramérlegen meghatározzuk. Ezt követően a tálcát a hulladékkal együtt szárítószekrényben tömegállandóságig, de legalább 3 óráig szárítjuk. A mintát lehűtjük, tömegét megmérjük, majd a tömegállandóság ellenőrzése érdekében további 1 órán keresztül szárítjuk, és ismét ellenőrizzük a tömegét.

b) Szárazanyag tartalom meghatározása

Az előkészített, aprított hulladékból szárítószekrényben előzetesen 105 °C-on kiszárított 3 bemérő edénybe mérünk be analitikai mérlegen 10 – 10 g-ot. A mintákat 105 C-on tömegállandóságig, de legalább 3 órán keresztül szárítjuk, exszikkátorban lehűtjük, a tömegét megmérjük. A tömegállandóság elérését további félórás szárítással ellenőrizzük.

Az eredmény kiszámítása:

a) Durva nedvességtartalom kiszámítása:

A nedvességtartalmat a következő képlettel számítjuk ki:

$$n\,(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

Ahol n (%) – a minta nedvesség tartalma 5-ban

m_1 – az üres tálca tömege (g)

m_2 – a tálca és a nedves hulladék tömege (g)

m_3 – a tálca és a száraz hulladék tömege (g)

b) Szárazanyag tartalom kiszámítása

A szárazanyag tartalmat a következő képlettel számítjuk ki:

$$x_{sz} = \frac{m_a - m_b}{m_c} \cdot 100$$

Ahol: x_{sz} – a hulladék szárazanyag tartalma tömeg %-ban

m_a – a bemérő edény és a szárított minta tömege (g)

m_b – az üres bemérő edény tömege (g)

m_c – a bemért hulladék tömege (g)

A meghatározás eredménye a három párhuzamos vizsgálat eredményeinek átlaga.

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.4.4. Hulladék hamutartalmának meghatározása

A meghatározás alapja:

A hulladékot elszenesítjük, majd 800 °C-on izzítókemencében elhamvasztjuk, és mérjük a maradék hamu tömegét. A hamutartalom ismerete azért is fontos, mert a hulladék szerves anyag tartalma általában maradéktalanul elég, így a hamutartalom alapján következtetni lehet a szerves/szervetlen anyag arányra. A hamu mennyisége fontos szempont a hulladékégetés szempontjából is.

A vizsgálat menete:

Az előkészített, homogenizált mintából 2 g-ot mérünk be analitikai mérlegen előzetesen 105 °C-on tömegállandóságig szárított izzítótégelybe. (Amennyiben nem ismerjük a hulladék szárazanyag tartalmát, párhuzamosan azt is meghatározzuk.)

A mintát tartalmazó izzítótégelyt elszívófülke alatt vasháromlábra helyezett agyagháromszögre helyezzük, kb. 45 °-os szögben megdöntve. Gázláng segítségével óvatosan kezdjük szenesíteni a hulladékot. Ha az meggyullad, a lángot elvesszük alóla. A szenesítés akkor fejeződik be, ha megszűnik az intenzív füstölés. Ekkor az izzítótégelyt szobahőmérsékletű izzítókemencébe helyezzük, és kb. 60 perc alatt 800 °C-ra melegítjük. Ezen a hőmérsékleten tartjuk 90 percig. Tégelyfogóval kivesszük, tűzálló lapra helyezzük, és kb. 5 percig szobahőmérsékleten tartjuk. Ezután exszikkátorban hűtjük szobahőmérsékletűre. Megmérjük a tömegét analitikai mérlegen. A tégelyt visszatesszük a kemencébe további 15 percre, majd lehűtés után újra megmérjük a tömegét. Ezt addig ismételjük, míg a két utolsó mérés eredménye közötti eltérés nem lesz nagyobb 0,0002 g-nál.

Az eredmény kiszámítása:

Az eredményt a következő képlettel számítjuk ki:

$$H\ (\%) = \frac{m_3 - m_1}{(m_2 - m_1) \cdot x_{sz}} \cdot 100$$

Ahol H – a hulladék hamutartalma %-ban

m_1 – az izzítótégely tömege (g)

m_2 – az izzítótégely és a hulladékminta tömege (g)

m_3 – az izzítótégely és a hamu tömege (g)

x_{sz} – a minta szárazanyag tartalma (%)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.5. Csurgalékvíz kémiai oxigénigényének meghatározása permanganometriásan

A meghatározás alapja:

A csurgalékvíz kémiai oxigénigénye (KOI) a vízben található oxidálható anyagok oxidációjához szükséges oxigén mennyisége mg/dm^3-ben. A vizsgálat során a mintát erős oxidálószerrel (kálium-permanganát, kálium-dikromát) kezeljük, és a KOI értékét a fogyott oxidálószer mennyiségéből számítjuk ki

A reakcióegyenletek:

$$2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 5\ O + 3\ H_2O$$

$$2\ KMnO_4 + 5\ (COOH)_2 + 3\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$$

A vizsgálat menete:

a) A vizsgálathoz használt lombik előkészítése

Egy 250 cm^3-es Erlenmeyer-lombikba mérjen 100 cm^3 desztillált vizet, 10 cm^3 0,002 mol/dm^3-es kálium-permanganátot, 2-3 cm^3 1:2 kénsavat, 2-3 forrkövet és forralja 10 percig. Öntse ki a lombikból a folyadékot!

b) A csurgalékvíz vízminta titrálása

Az előkészített lombikba mérjen 100 cm^3 vízmintát, 5 cm^3 1:2 kénsavat, tegyen bele forrkövet és forralja fel. A forrás megindulásakor bürettából mérjen hozzá 10 cm^3 0,002 mol/dm^3-es kálium-permanganátot és forralja 10 percig. Ha az oldat idő közben elszíntelenedik, további ismert mennyiségű kálium-permanganátot adjon hozzá és forralja újra. A forralási idő leteltével mérjen a próbához a kálium-permanganáttal azonos mennyiségű 0,005 mol/dm^3-es oxálsav oldatot. Az így elszíntelenedett oldatot titrálja meg a 0,002 mol/dm^3-es kálium-permanganáttal. Végezzen három, átlagolható eredményű mérést, majd átlagolja a fogyásokat!

Az eredmény kiszámítása:

Az eredményt O_2 mg/dm^3-ben adjuk meg, és a következő képlettel számoljuk ki 100 cm^3 vízminta esetén:

$$KOI_{ps} = \left[\left(a \cdot \frac{c_p}{c_n}\right) - b\right] \cdot 0{,}08 \cdot 10$$

Ahol KOI_{ps} – a csurgalékvíz minta kémiai oxigénigénye mg/dm^3-ben

a – a vizsgálat során felhasznált összes 0,002 mol/dm^3-es kálium-permanganát mennyisége cm^3-ben

c_p – a kálium-permanganát mérőoldat pontos koncentrációja mol/dm^3-ben

c_n – a kálium-permanganát mérőoldat névleges koncentrációja mol/dm^3-ben

b – a vizsgálatban felhasznált 0,005 mol/dm^3-es oxálsav oldat térfogata cm^3-ben

0,08 – az 1 cm^3 0,002 mol/dm^3-es kálium-permanganát oldatnak megfelelő oxigén mennyisége mg-ban

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.6. Hulladékkivonat klorid-ion tartalmának meghatározása argentometriás módszerrel

A meghatározás alapja:

A klorid ionok ezüst ionokkal vízben rosszul oldódó csapadékot képeznek. Semleges közegben fluoreszcein indikátor segítségével határozható meg a minta klorid ion tartalma.

Reakcióegyenlet:

$$Cl^- + AgNO_3 = \underline{AgCl} + NO_3^-$$

fehér csapadék

A vizsgálat menete:

a) Kivonatkészítés

A települési szilárd hulladék 3 g-jából desztillált vízzel 1:100 arányú kivonatot készítünk Erlenmeyer-lombikban oly módon, hogy a hulladék és a víz összekeverése után a lombikot rázógépbe helyezzük, és 200/perc fordulatszámmal 60 percig rázatjuk. A rázási idő letelte után a szuszpenziót redős szűrőpapíron leszűrjük.

b) Titrálás

A hulladékkivonatból Erlenmeyer lombikba 25 cm^3-t pipettázunk. Adunk hozzá pár csepp fluoreszcein indikátort, és 0,1 mol/dm^3-es ezüst-nitrát oldattal megtitráljuk.. A fluoreszcein az ezüstklorid csapadék felületén zöldessárga színnel adszorbeálódik. Az egyenértékpont után felületi csapadékot ad az ezüstionok fölöslegével, ez rózsaszínű. Három, átlagolható eredményű mérést végzünk, majd átlagoljuk a fogyásokat!

Az eredmény kiszámítása:

A minta klorid ion tartalmát a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$\rho\,(Cl^-) = F_á \cdot c_p \cdot M \cdot 40$$

Ahol $\rho\,(Cl^-)$ – a hulladékkivonat klorid ion tartalma g/kg-ban

$F_á$ – a titráláskor fogyott ezüst-nitrát mérőoldat mennyisége cm^3-ben

c_p – az ezüst-nitrát mérőoldat pontos koncentrációja

M – a klorid ion moláris tömege (35,5 g/mol)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.7. Veszélyes hulladékkivonatok nehézfém tartalmának (nikkel, ólom, cink) meghatározása komplexometriásan

A meghatározás alapja:

A vízben oldott fémionok az EDTA mérőoldattal fémkomplexet képeznek. Ez a kötés erősebb, mint a vizsgálatkor alkalmazott fém-indikátor színezék és a fém ion közötti kötés, ezért a meghatározás során a színezéktől is elragadja a fém iont az EDTA. A komplexometriás fém-indikátorok megfelelő pH tartományban más színt mutatnak a fémmel alkotott komplexben és a fémet nem tartalmazó állapotban, így alkalmasak a végpontjelzésre.

5.2.7.1. Nikkel tartalom meghatározása

A vizsgálat menete:

A hulladékkivonatból kiveszünk ki 50 cm^3-t egy Erlenmeyer lombikba, adunk hozzá 5 cm^3 tömény ammónia-oldatot és néhány tized gramm (gyufafejnyi) Murexid indikátort. A sárga színű oldatot megtitráljuk 0,05 mol/dm^3-es EDTA oldattal az ibolyaszín megjelenéséig. Három, átlagolható eredményű mérést végzünk, majd átlagoljuk a fogyásokat!

Az eredmény kiszámítása:

A minta nikkel tartalmát a következő képlettel lehet kiszámítani:

$$Ni^{2+}\left(\frac{g}{dm^3}\right) = \frac{F_{á} \cdot c_p \cdot M}{V}$$

Ahol $F_{á}$ – a titráláskor fogyott EDTA mérőoldat mennyisége (cm^3)

c_p – az EDTA mérőoldat pontos koncentrációja (mol/dm^3)

M – a nikkel moláris tömege (g/mol)

V – a vizsgált minta térfogata (cm^3)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.7.2. Ólom tartalom meghatározása

A vizsgálat menete:

A hulladékkivonatból kiveszünk ki 50 cm^3-t egy Erlenmeyer lombikba, adunk hozzá 1 cm^3 2 mol/dm^3-es salétromsav oldatot és annyi Xilenolnarancs indikátort, hogy az oldat közepes színerősségű legyen. Ez után beállítjuk a pH-t úgy, hogy finoman elporított hexametilén-tetramint (urotropint) adunk az oldathoz, míg az indikátor színe élénk lila nem lesz. Az így előkészített oldatot megtitráljuk 0,05 mol/dm^3-es EDTA oldattal. A végpontban az indikátor

színe lilából citromsárgára vált át (túltitrálás esetén is citromsárga marad!). Három, átlagolható eredményű mérést végzünk, majd átlagoljuk a fogyásokat!

Az eredmény kiszámítása:

A minta ólom tartalmát a következő képlettel lehet kiszámítani:

$$Pb^{2+}\left(\frac{g}{dm^3}\right) = \frac{F_{á} \cdot c_p \cdot M}{V}$$

Ahol $F_{á}$ – a titráláskor fogyott EDTA mérőoldat mennyisége (cm^3)

c_p – az EDTA mérőoldat pontos koncentrációja (mol/dm^3)

M – az ólom moláris tömege (g/mol)

V – a vizsgált minta térfogata (cm^3)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

5.2.7.3. Cink tartalom meghatározása

A vizsgálat menete:

A hulladékkivonatból kiveszünk ki 50 cm^3-t egy Erlenmeyer lombikba, 5 cm^3 Puffer I. (ammóniás ammónium-klorid) oldatot és néhány tized gramm (gyufafejnyi) Eriokrómfekete T indikátort. Az oldatot titrálja meg 0,05 mol/dm^3-es EDTA oldattal. A színátcsapás: ibolyából → kék (túltitrálás esetén is kék marad!) Három, átlagolható eredményű mérést végzünk, majd átlagoljuk a fogyásokat!

Az eredmény kiszámítása:

A minta nikkel tartalmát a következő képlettel lehet kiszámítani:

$$Zn^{2+}\left(\frac{g}{dm^3}\right) = \frac{F_{á} \cdot c_p \cdot M}{V}$$

Ahol $F_{á}$ – a titráláskor fogyott EDTA mérőoldat mennyisége (cm^3)

c_p – az EDTA mérőoldat pontos koncentrációja (mol/dm^3)

M – a cink moláris tömege (g/mol)

V – a vizsgált minta térfogata (cm^3)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

6. Műszeres analitikai gyakorlat

6.1 Elektro-analitikai mérések

Az elektrokémiai módszerek igen elterjedten alkalmazott eljárások a környezetvédelmi analitikában. Széleskörű vizsgálati lehetőséget nyújtanak, többnyire könnyen kivitelezhető mérésekkel, egyszerűen kezelhető és sok esetben hordozható műszerekkel, amely előnyt jelent mind a laboratóriumi, mind a helyszíni elemzéseknél.

Az elektrokémiai eljárások során elektrokémiai cellában lévő minta meghatározása történik úgy, hogy a gyakorlatban feszültséget vagy áramot mérünk. A három legfontosabb és leggyakrabban alkalmazott elektrokémiai technika a potenciometria, a konduktometria és a voltammetria. Az elemzésekhez oldatba merülő elektródokat használunk, amelyek közül megkülönböztetjük a munka- vagy indikátorelektródot, a vonatkoztatási- vagy referenciaelektródot, valamint a segédelektródot.

6.1.1 Direkt potenciometria: pH, klorid-, fluorid-, nitrátionok meghatározása

A potenciometria egy igen széles körben elterjedt elektroanalitikai módszer, amelyben elektrokémiai cellát alkalmazunk az analitikai mérések kivitelezéséhez. Gyakorlatilag egy hagyományos értelemben vett galváncella feszültségének meghatározásán alapul. A cella két, elektrolitoldatba merülő elektródból áll és a köztük kialakuló potenciálkülönbség mérése adja a technika alapját, amelyet a **Nernst-egyenlettel** jellemezhetünk:

$$E = E_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

, ahol

E_0 a standard elektródpotenciál,

R az egyetemes gázállandó,

T az abszolút hőmérséklet,

z az oxidált és redukált formák oxidációsszámának különbsége,

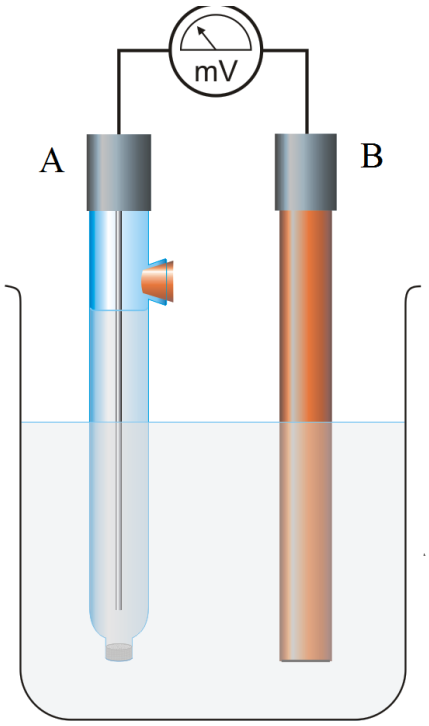
F a Faraday-féle szám,

C_{ox} a komponens oxidált és

C_{red} a komponens redukált formáinak a koncentrációja.

Az egyenlet tehát számszerűsíti az elektródpotenciál és a kialakításáért felelős elektroaktív komponens koncentrációja közötti összefüggést, ami az analitikai felhasználás lehetőségét adja. A mérés során ugyanis az elektrocellát alkotó két elektród egyikének potenciálját állandó értéken hagyjuk (referencia elektród), míg a másik elektród potenciálja a Nernst-egyenlet szerint függ a mérendő komponens oldatbeli koncentrációjától (indikátor elektród). Így a cellán mért feszültségből megkapjuk a mérni kívánt komponens koncentrációját.

Referenica, más néven **vonatkoztatási elektródként** általában másodfajú fémelektródot alkalmazunk, amely rosszul oldódó sóját és a só anionjának jól oldódó sóját tartalmazó oldatba merül (pl. ezüst/ezüst-klorid: Ag/AgCl/KCl, kalomel: $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$). Fontos, hogy potenciáljuk állandó értéket mutat. Az **indikátorelektródok** ezzel szemben meglehetősen gyorsan és visszafordíthatóan (reverzibilisen) képesek potenciáljuk változtatásával követni az ionkoncentráció változását (membrán és inert fémelektródok).



6.1.1 ábra A mérendő oldatba merülő referencia (A) és indikátor (B) elektród[98]

[98] https://www.periodni.com/gallery/potentiometric_measurements.png alapján

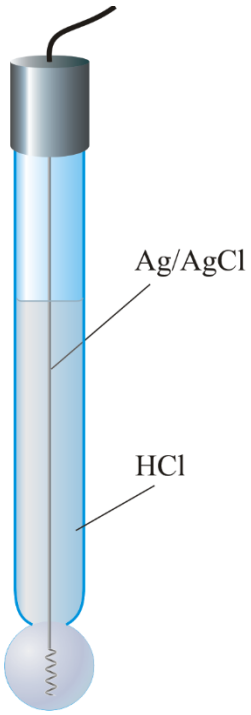
Direkt potenciometria alkalmazásakor a mérendő feszültség értékét használjuk a koncentráció megállapításához. A kiértékeléshez alkalmazhatjuk a Nernst-egyenletet, például pH meghatározás során, illetve kalibrációs görbe alapján is történhet az analízis.

1. pH mérés direkt potenciometriával

A pH-mérés a környezetanalitikában az egyik leggyakrabban végzett vizsgálat. A kémhatás megállapítása szinte minden vizsgálandó közeg esetében fontos információval szolgál akár önmagában, akár más analitikai eredményekkel összefüggésben értékelve. Leggyakoribb környezeti alkalmazási területei például a természetes vizek vizsgálata, esővíz elemzése, víztisztítási eljárások követése, vagy talaj- és üledékkivonatok analízise.

A potenciometriás meghatározás során kombinált üvegelektróddal ellátott érzékelőt alkalmazunk, amely elektromotoros ereje adott tartományon belül a mérendő oldat H^+-koncentrációjával egyenesen arányosan változik. Az üvegelektródot összeforrasztják a referenciaelektróddal, így annak szára gyakorlatilag egy duplafalú üvegcső, amelynek külső része funkcionál összehasonlító elektródként. Ezüst-kloriddal telített kálium-klorid oldattal (1,0 mol/dm^3) van töltve, a membránrész folyamatos duzzadt állapotát pedig desztillált vízben való tárolással kell fenntartani.

Az alábbi képen egy üvegelektród sematikus ábrája látható:



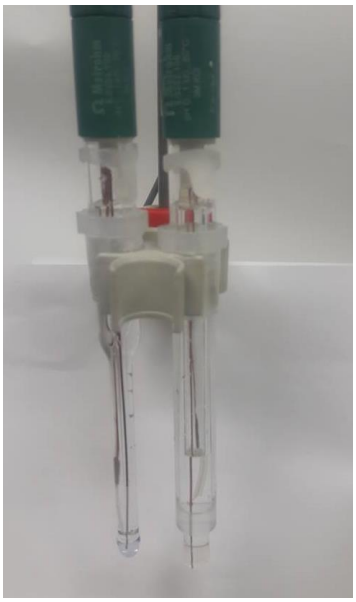
6.1.2 ábra Üvegelektród[99]

[99] https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=glass+electrode alapján

Az üvegelektródok előnye, hogy gyakorlatilag bármilyen összetételű vizes oldatban alkalmazhatóak, hátrányuk azonban az úgynevezett alkáli hiba: erősen lúgos közegben a ténylegesnél kisebb pH értéket mérnek. Ezért alkalmazásuk 0 és 13 pH érték közötti tartományban nyújt lehetőséget a megbízható és pontos meghatározásra, de a linearitást a jobb minőségű elektródok is inkább 2 és 12 pH érték tartományban tudják garantálni. A nagyon kicsi és túl nagy pH értékeken nő a mérési hiba.

Az alábbi ábrán egy asztali pH mérő berendezés látható, alatta pedig a pH méréshez használható kombinált normál és mikroelektród:

6.1.3 ábra pH mérő (saját)



6.1.4 ábra Kombinált elektródok: normál és mikro változat (saját)

A potenciálmegszabó elektródfolyamat az ezüst/ezüst-klorid elektród esetében a következő[100]:

$$AgCl\downarrow + e^- \rightarrow Ag\downarrow + Cl^-$$

Az elektródpotenciál tehát a klorid-ion függvénye lesz:

$$E = E^{\circ 1} - (RT / F) \ln [Cl^-]$$

$$E^1 = E^\circ + (RT/F) \ln L_{AgCl},$$

ahol L_{AgCl} az oldhatósági szorzatot jelöli.

Az üvegelektródot a mechanikai sérülésektől védve és helyesen használva, tárolva, körülbelül egy évig állagromlás nélkül alkalmazhatjuk. Az asztali, direkt potenciometriás elven működő pH mérőkön kívül léteznek olyan kézi eszközök, melyek elemről működtetve terepen is könnyen alkalmazhatóak.

[100] http://cheminst.emk.nyme.hu/gyakorlat/09a-08b-pHmeres.pdf

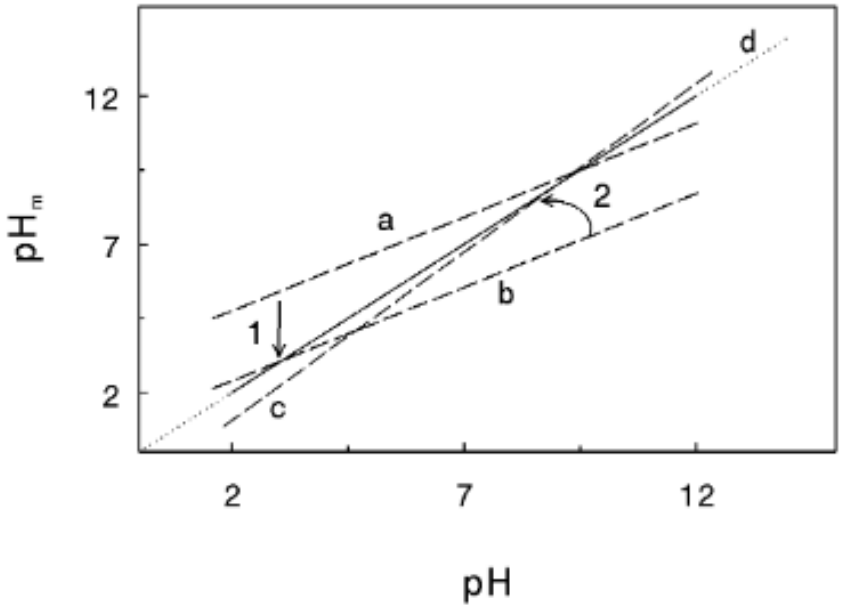
6.1.5 ábra Kézi pH mérő (saját)

A direkt potenciometriás pH mérés előtt pufferoldatok segítségével ellenőrizni kell, hogy az oldat pH-ja és a kapott potenciálkülönbség között fennáll-e a lineáris összefüggés. Ehhez használhatunk két, kereskedelmi forgalomban kapható, pontosan ismert kémhatású pufferoldatot, vagy elkészíthetjük azokat magunk is az IUPAC ajánlása szerint:

- A **kálium-hidrogén-ftalát** 0,0500 M koncentrációjú oldatának pH-ja 25 °C hőmérsékleten pontosan 4,005: készítsünk 102,1 mg, analitikai mérlegen kimért szilárd anyagból ($C_8H_5KO_4$, M=204,2 g/mol) 10 ml térfogatú oldatot mérőlombikban, desztillált vízzel.
- A **bórax** 0,100 M koncentrációjú oldatának pH-ja 25 °C hőmérsékleten pontosan 9,180: készítsünk 381,4 mg analitikai mérlegen kimért szilárd anyagból ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, M=381,4 g/mol) 10 ml térfogatú oldatot mérőlombikban, desztillált vízzel.

A pufferek kiválasztásánál fontos szempont, hogy minél szélesebb pH tartományt fedjenek le. A kalibráció során előbb a kisebb pH-jú pufferoldatba merítjük a bekapcsolt pH mérő elektródját és a megfelelő szabályozó-gombbal beállítjuk a kijelzőn az elkészített vagy megvásárolt pufferoldat pH-ját. Majd a második pufferoldatba merítjük az elektródot és újból beállítjuk a várt pH-t a kijelzőn. A műveletet addig ismételjük, amíg a második pufferoldatra a méréssel visszakapjuk annak pontos pH értékét.

A kalibráció első lépésében az elméleti válaszfüggvényt a függőleges tengely mentén toljuk el, míg a másodikban egy adott pont körül forgatjuk el:[101]



6.1.6 ábra Az üvegelektród válaszfüggvényei (a: kalibrálatlan üvegelektród, b: a kalibrációs ciklus első lépése után, c: a kalibrációs ciklus második lépése után, d: optimális válaszfüggvény)

Az újabb pH mérő elektródokat elegendő egy ponton, egy ismert pH-jú pufferoldatra nézve kalibrálni, az elméleti válaszfüggvénynek megfelelő értéket ugyanis a műszer abból automatikusan beállítja.

Végezzük el a pH mérő kalibrálását:

- helyezzük állványba és csatlakoztassuk a kombinált üvegelektródot a készülékhez, amelyet kapcsoljunk be
- ellenőrizzük az összehasonlító elektród oldatterében az oldat szintjét és amennyiben alacsony, töltsük fel ezüst-kloridban telített kálium-klorid oldattal
- öblítsük le ioncserélt vízzel az elektródát és puha, szálmentes szűrőpapírral óvatosan itassuk fel róla a vizet
- kis térfogatú főzőpoharakba öntsünk ki a két pufferoldatból annyit, hogy az elektródot belehelyezve a kerámia membrán is a vízszint alatt legyen

[101] http://www.inorg.unideb.hu/download/oktatok//PH-ZL.pdf

- a mérést a kisebb pH értékű oldattal kezdjük, majd az elektródot kiemeljük, öblítjük, és újból szárazra töröljük
- az illesztést a másik pufferoldatra nézve is elvégezzük

A rendelkezésre álló pH mérő eszköz típusától függően a mért értéket leolvashatjuk közvetlenül pH formájában, vagy mV-ban. Az alkalmazott módszerrel a mérendő oldat pH-ja 0,01 egység pontossággal adható meg.

Mérjük meg a csapvíz és a talajoldat pH-ját, három-három ismétlésben. Jegyezzük fel a mért értékeket a jegyzőkönyvben és értékeljük a párhuzamos mérési adatok egyezését! Számítsuk ki a szórás értékét!

2. Klorid-, fluorid- és nitrition koncentrációjának meghatározása ivóvízben

A direkt potenciometria jól alkalmazható pontos, mennyiségi meghatározásra, amennyiben a mérési adatok kiértékelése kalibrációs görbe felvételével történik. Ebben az esetben az indikátorelektród potenciálját kalibráljuk úgy, hogy a mérendő iont ismert koncentrációban tartalmazó oldatsorozatot készítünk és a koncentráció logaritmusának függvényében ábrázoljuk a mért értékeket. A kapott egyenes segítségével az ismeretlen minta koncentrációja megállapítható.
A hordozható, kis helyen is elférő eszközök gyors és kényelmes terepi mérést tesznek lehetővé, például vízminőségi paraméterek helyszíni ellenőrzése során.

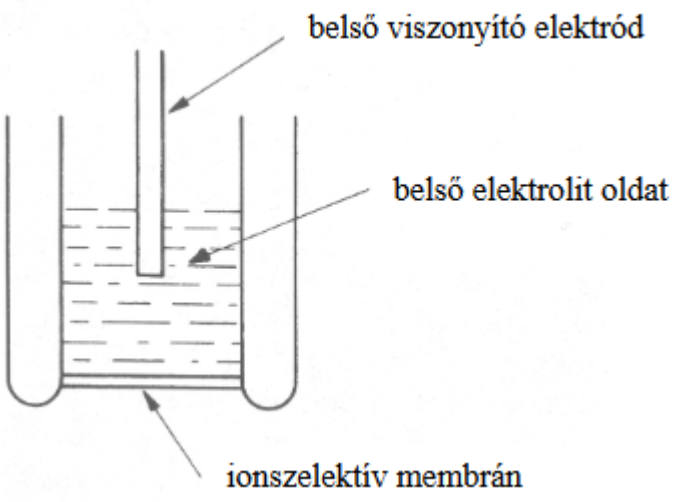
A vizek **kloridion-tartalmának** egy része természetes eredetű: a felszín alatti vizekben javarészt a tengeri üledékként lerakódott nátrium-klorid bemosódásból származik. Az ivóvízbe mindemellett annak fertőtlenítése során is bekerül, megengedett határértékére jogszabályi előírások vannak érvényben. Az ivóvíz megítélésekor, a víznyerőhely sajátosságainak figyelembevétele mellett, *megfelelőnek* tekintjük azt a vizet, amely kloridion-koncentrációja 80 - 250 mg/dm^3 között van. A vízben nagy mennyiségben előforduló klorid korrozív hatást fejthet ki a fémekre, például csővezetékekre. Szerves eredetű klorid a felszíni, majd a talajvízbe kerülhet szennyvizek kibocsátásával, ezért indikátora lehet bakteriológiai szennyezésnek.

Hazánkban az ivóvízben megjelenő **fluorid** természetes eredetű, a nyersvíz által a kőzetekből kioldott mennyiséget mutatja. Gyakorlatilag sosem fordul elő határérték túllépés, ami a jelenlegi

jogszabályok szerint 1,5 mg/l.[102] Az ivóvízben egészségügyi szempontból megközelítőleg 0,5 mg/l koncentrációban a fluorid jelenléte előnyös, de hazánkban nem adagolnak külön fluoridot a vezetékes hálózatba. Az ipari felhasználáson túl többek között a gyógyászatban és a fogorvoslásban is alkalmazzák.

A megnövekedett **nitráttartalom** a fogyasztásra szánt vízben káros egészségügyi következményekkel jár, elsősorban a csecsemőkre és kisgyermekekre nézve veszélyes. A nitrátok fokozott megjelenése nem csak a talajvízben, de a parti szűrésű kutakban is egyre nagyobb gondot jelent. Nagyobb mértékben antropogén úton jut a környezeti elemekbe: a mezőgazdaságban vegyületeit műtrágyaként, míg az iparban oxidálószerként alkalmazzák.

Az **ionszelektív elektródok** gyors, rutinszerű mérést tesznek lehetővé adott ionok koncentrációjára vonatkozóan. Legelterjedtebb fajtájuk a membránelektród, amely egy szervetlen csapadékból préselt, lapos pasztilla (lemez) vagy vezetővé tett membrán. Az elektródtestet általában műanyagból készítik. Keresztmetszeti képét az alábbi ábra szemlélteti:



6.1.7 ábra Ionszelektív membránelektród sematikus rajza

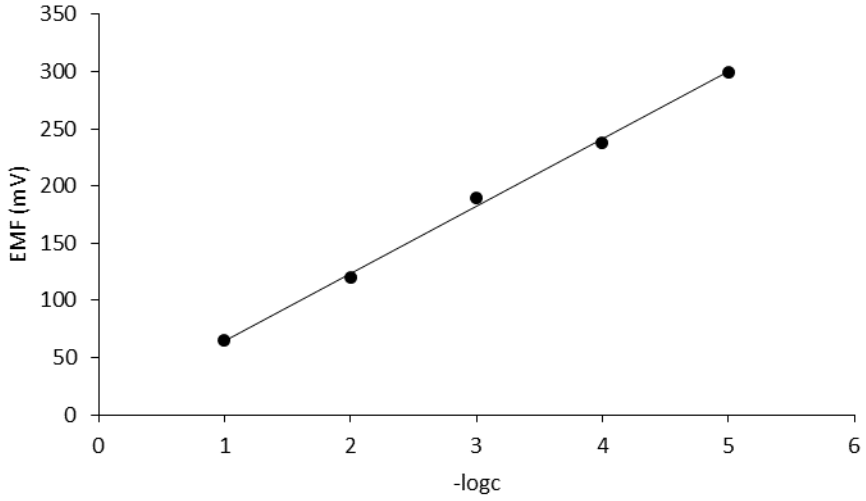
A mérendő ionok 1 mol/dm^3 koncentrációjú törzsoldatából hígítással készítsük el az alábbi kalibrációs oldatokat: 0,0005 - 0,001 - 0,005 - 0,01 - 0,05 – 0,1 mol/dm^3. A hattagú kalibrációs sorozat minden oldatából 20-20 ml-t 100 ml térfogatú főzőpohárba mérünk és az ionerősség

[102] Az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről szóló 201/2001 (X.25.) kormányrendelet

beállítása érdekében 20-20 ml 2 mol/dm^3 kálium-nitrát oldatot adunk mindegyikhez. Az ismeretlen ivóvízmintákkal ugyanígy járunk el. A merülő elektród segítségével végigmérjük az első választott ion kalibrációs oldatait növekvő koncentrációban, majd az ismeretlen mintát is úgy, hogy mágneses keverőt alkalmazva enyhén kevertetjük az oldatokat. A mérést háromszor ismételjük, minden oldat után öblítjük, és óvatosan szárazra töröljük az elektródot. Ügyeljünk rá, hogy a leolvasás előtt elegendő stabilizációs időt hagyjunk.

A kalibrációs oldatok koncentrációjának logaritmusa függvényében ábrázoljuk a mért mV értékeket számítógép segítségével és az egyenesekből kiszámítjuk a csapvíz minta klorid-, fluorid- és nitrition koncentrációját. Az eredményeket rögzítsük a jegyzőkönyvben és hasonlítsuk össze az érvényben lévő határértékekkel. Érdekességképpen különböző ásványvizekkel, otthonról hozott fúrott kútból származó vízzel is elvégezhetjük a meghatározást.

Az alábbi ábra példaként egy fluoridionra vonatkozó kalibrációs egyenest szemléltet:



6.1.8 ábra Fluoridionra felvett kalibrációs egyenes (saját)

6.1.2 Potenciometriás titrálás: víz lúgosság meghatározás

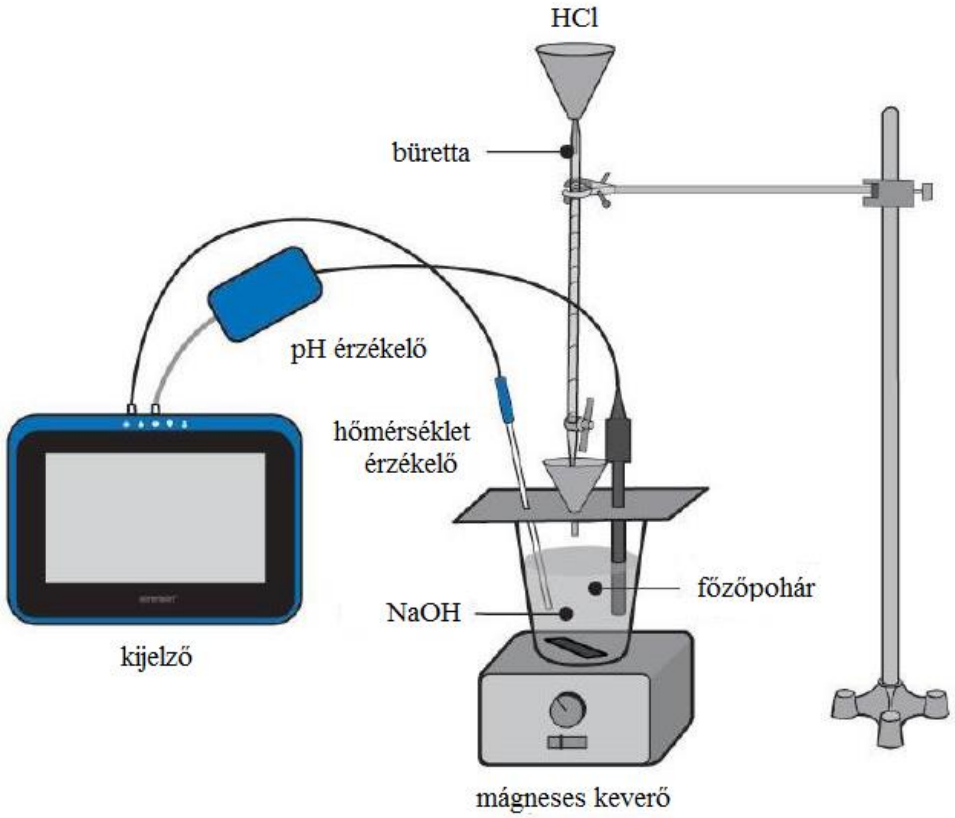
Potenciometriás titrálás során a meghatározni kívánt komponenst ismert koncentrációjú anyaggal kémiai reakcióban reagáltatjuk, és ábrázoljuk a titrálás során mért feszültséget a titrálószer térfogatának függvényében. Így egy úgynevezett **titrálási görbét** kapunk. A kalibrált elektródok a mért feszültséget általában közvetlenül pH skálára számítva jelzik. A modern automata titrátorok végpontjelzése indikátor nélkül történik. Lehetőség van úgynevezett átfolyó

rendszerű potenciometriás mérőcellák kialakítására is, melyek lehetővé teszik egyes ionok koncentrációjának folyamatos nyomonkövetését.

A potenciometrikus titrálások feltételei ugyanazok, mint a hagyományos titrálásoké:[103]

- titrálási reakció teljesen lejátszódjon
- a reakció kellően gyors legyen
- a reakció egyértelműen játszódjon le és sztöchiometrikus legyen, a végpont jelzésére alkalmas indikátorelektród rendelkezésre álljon

A sav-bázis titrálásokhoz használt berendezés sematikus ábrája látható az alábbi ábrán:



6.1.9 ábra Sav-bázis titrálás követése pH-metriásan[104]

[103] http://tudasbazis.sulinet.hu/hu/szakkepzes/kornyezetvedelem-es-vizgazdalkodas/kornyezeti elemek/elektrokemiai-meresek/kozvetlen-es-kozvetett-potenciometria
[104] https://issuu.com/einsteinworld/docs/acid-base_titration_-_naoh_with_hcl alapján

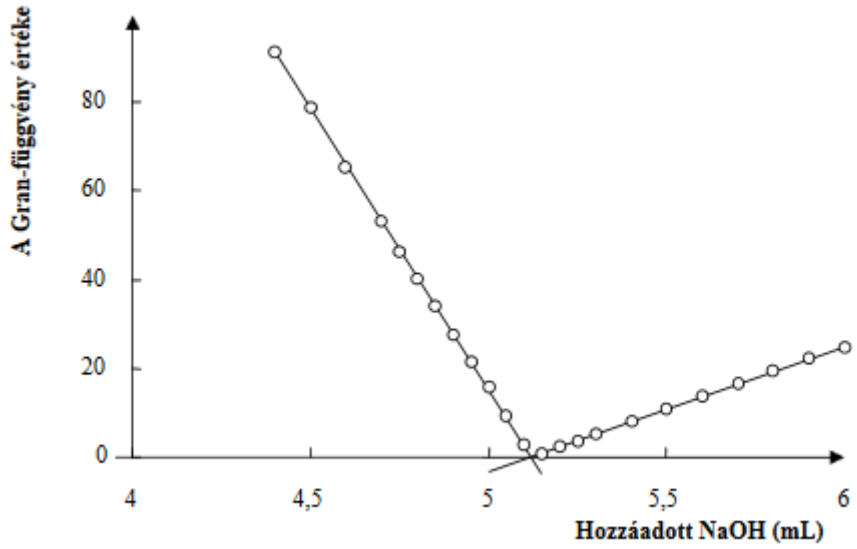
A következő fénykép egy automata titrátort szemléltet:

6.1.10 ábra Automata titráló berendezés (saját)

A titrálási görbék inflexiós pontja, az úgynevezett ekvivalencia pont az úgynevezett Gran függvényekkel pontosabban meghatározható, mintha grafikus szerkesztést alkalmaznánk. A módszer gyakorlatilag a pH-metriás titrálási görbék egyenessé alakításán (linearizálás) alapuló kiértékelési eljárás, ahol a kísérleti adatok transzformációját követően két egyenest kapunk, melyek a vízszintes tengelyt az ekvivalenciapontban metszik. Innen könnyen megállapítható a titrálás végpontja, ráadásul a pontokra illesztett függvény egyenestől való eltérése olyan szennyeződéseket is indikálhat a titrált mintaoldatban, amit a hagyományos kiértékelés mellett nem vennénk észre.

Az alábbiakban példaként egy erős sav erős bázissal történő titrálásának eredményeit ábrázoló Gran függvényt szemléltetünk:[105]

[105] Dr. Galbács Gábor, Dr. Galbács Zoltán, Dr. Sipos Pál: Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok, JATEPress, Szeged, 2003



6.1.11 ábra Gran függvény: erős sav – erős bázis

A felszíni vizek **lúgosságán** a bennük található, savval titrálható anyagok mennyiségét értjük. Analitikai megközelítésben az 1 liter víz semlegesítéséhez szükséges 0,1 M sósavoldat mennyiségéből kapjuk meg a lúgosságot, amelyet mmol/dm^3-ben szoktunk megadni. A meghatározáshoz két sav-bázis titrálást alkalmazunk:

- **Összes vagy metilnarancs (m) lúgosság**: a semlegesítést pH 4,5-ig (a metilnarancs átcsapása) végezzük.
- **Szabad vagy fenolftalein (p) lúgosság**: a fenti érték, ha a semlegesítést pH 8,3-ig (a fenolftalein átcsapása) végezzük.

A meghatározáshoz használhatunk klasszikus titrálást, amikor az indikátorok színváltozása fogja jelezni az ekvivalencia pontot, illetve potenciometriás titrálást. Utóbbi előnye, hogy a vízminta esetleges zavarossága nem befolyásolja az analízist.

Első lépésben meg kell határozni a titráláshoz használt **sósavoldat pontos koncentrációját** az alábbi reakcióegyenlet alapján:

$$HCO_3^- + H^+ = H2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$$

A ~0,1 M koncentrációjú $KHCO_3$ mérőoldatból 10 cm^3-t pipettázunk 250 cm^3 térfogatú Erlenmeyer vagy titráló lombikba. Desztillált vízzel 100 cm^3 térfogatra egészítjük ki, a szükséges mennyiségű vizet mérőhengerrel mérjük. Az így kapott oldatot ~0,1 M koncentrációjú HCl oldattal titráljuk. Az oldatot forrkő alkalmazása mellett a végponton vagy kiforraljuk úgy, hogy 3 percig egyenletes forrásban tartjuk, vagy a titrálást levegőátfúvatás mellett végezzük. A nagyobb mennyiségű CO_2 ugyanis zavar, amitől az említett két módszer egyikével tudunk megszabadulni. (Elsősorban a karbonátos vizeknél fordul elő, hogy jelentősebb mennyiségben van jelen az oldatban.) Amennyiben forralást alkalmazunk, a melegítést követően visszahűlt oldatot tovább titráljuk a végpontig. Három párhuzamos titrálást végzünk, a fogyások átlagából pedig meghatározzuk a HCl mérőoldat pontos koncentrációját, amit a lúgosság megállapításához használni fogunk.

A vízmintákból 100 cm^3 térfogatokat három párhuzamos ismétlésben 250 cm^3 térfogatú Erlenmeyer vagy titráló lombikokba mérünk és sósav oldattal 8,3 pH értékig titráljuk őket. Nem minden vízmintának van p-lúgossága: megbizonyosodhatunk róla úgy, hogy a mintánk egy kis részletéhez 2 csepp fenolftalein indikátor oldatot adunk. Amennyiben rózsaszínűvé válik, várható, hogy van szabad lúgosság.

$$\text{p-lúgosság} = Vm, \text{ ahol}$$

Vm: a minta titrált térfogata (cm^3).

Ha a vízben nincsenek jelen karbonátionok, a szabad lúgosság értéke nulla lesz. Ebben az esetben a víz lúgosságát azok a magnézium- és kalcium-hidrogénkarbonátok okozzák, amelyek a keménységért is felelősek.

A mintákat sósav oldattal addig titráljuk, míg elérkezünk a második ekvivalencia ponthoz (pH 4,5 – a metilnarancs átcsapási értéke).

$$\text{m-lúgosság} = Vm, \text{ ahol}$$

Vm: a minta titrált térfogata (cm^3).

A p- és az m-lúgosságból kiszámítható a vízminta hidrogén-karbonát- és karbonátion-koncentrációja az alábbi táblázat segítségével:

A p- és m- lúgosság viszonya	Hidrogén-karbonát (a)	Karbonát (b)
p = 0	m	0
2p < m	m-2p	2p
2p = m	0	2p
2p > m	0	2(m-p)
p = m	0	0

HCO_3^- mg/dm^3 = a

HCO_3^- mg/dm^3 = a·61

CO_3^{2-} mg/dm^3 = b

CO_3^{2-} mg/dm^3 = b·30

a: a hidrogén-karbonátionra vonatkozó adat, amit a *p* és *m* kerekítetlen értékeiből a táblázat szerint számítunk ki

b: a karbonátionra vonatkozó adat, amit a *p* és *m* kerekítetlen értékeiből a táblázat alapján számítunk ki

A jegyzőkönyvbe táblázatos formában közöljük az m- és p-lúgosság értékeit, valamint a vonatkozó karbonátion és hidrogén-karbonátion koncentrációt.

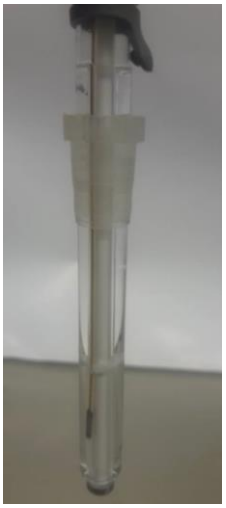
Fontos megjegyezni, hogy amennyiben a vizsgált vízminta szabad ásványi savat, vagy szerves bázist tartalmaz, a lúgosságból a hidrogén-karbonát és karbonát mennyisége a fenti összefüggés szerint nem számítható. A szilikát-, borát-, aluminát-, foszfát- és szulfidion az összes lúgosság meghatározását nem zavarja, de jelenlétükben az m-lúgosság és a hidrogén-karbonát-, karbonát- és hidroxidionok közötti összefüggés nem érvényes.

6.1.3 Direkt konduktometria: víz és talajkivonat sótartalmának mérése

Az oldatok elektromos vezetését az elektromos tér hatására az oldatban kialakuló ionvándorlás okozza. Elektrolitoldatok vezetőképességének meghatározására a **konduktometriás** módszert alkalmazzuk, amely segítségével kétféleképpen nyerhetünk analitikai információt:

- a vezetőképesség direkt értékéből,
- vagy a kémiai reakciók során kialakuló hatásokból.

A vezetőképesség mérése vezetőképességi cellával lehetséges: általában erre a célra **harangelektródot** alkalmazunk, ami két, egymással szemben elhelyezett platinalemezből áll. Amennyiben a platinalemezek felülete 1 cm^2 és a köztük lévő távolság 1 cm, a kialakult 1 cm^3 térben mérhető vezetőképesség értéket **fajlagos vezetőkésségnek** (κ[S cm^{-1}]) nevezzük.



6.1.12 ábra Platinaelektród (saját)

Direkt konduktometriás módszerről akkor beszélünk, amikor közvetlenül koncentrációmeghatározásra alkalmazzuk a technikát. A koncentrációra az oldat vezetőképességéből következtetünk. Elsősorban homogén, tiszta oldatok esetében alkalmazható és az ekvivalens vezetőképesség koncentrációfüggése, valamint viszonylag nagy hőmérsékleti koefficiense miatt speciális esetekben használják. Környezetanalitikai szempontból azonban az oldatok vezetőképessége fontos információt szolgáltat, például a felszíni vizek esetében: könnyen, terepen meghatározható jellemző és az összes sótartalomra vonatkozó adatokat szolgáltat. De alkalmazható a desztillált, ioncserélt vizek tisztaságának ellenőrzésére, minőségének nyomonkövetésére is. A talajok sótartalmától a növények növekedési sajátosságai függnek nagymértékben. A talajminták vezetőképességét általában vizes extraktumukból határozzuk meg.

Az alábbi ábrán egy vezetőképesség mérésre alkalmas, hordozható készülék látható:

6.1.13 ábra Vezetőképesség mérő (Greisinger GMH 3431)[106]

A konduktometriás mérőműszer az **Ohm törvény** alapján számítja a vizsgálandó oldat vezetési értékét. A vezetőképesség az alábbi képlet alapján értelmezhető:[107]

$$\mathrm{G} = \frac{1}{\mathrm{R}} = k\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{l}}, \text{ ahol}$$

G: a vezetés (siemens)

R: az oldat ellenállása (ohm)

k: a fajlagos vezetőképesség siemens/cm

A: az elektródok felülete (cm^2)

l: az elektródok távolsága (cm)

Ebből kifejezhető a **fajlagos vezetőképesség értéke**, amely két, egységnyi felületű, egymástól 1 cm távolságra lévő elektród közti elektrolit oldat vezetőképességét adja meg.

$$k = \frac{1}{R}\frac{l}{A}$$

[106] https://www.conrad.hu/
[107] http://www.agr.unideb.hu/~kremper/meres/6ea.pdf

Az egyenletben lévő *l* és *A* értékének megállapítása a gyakorlatban nehézkes, ezért a kalibrálás során az *l/A* hányados értékét szoktuk meghatározni ismert oldatok segítségével, amit cellaállandónak nevezünk. A kalibráláshoz a legtöbbször kálium-klorid oldatot használunk, amely ismert vezetőképességgel rendelkezik adott hőmérsékleten és töménységben.
Különböző mérőeszközök állnak rendelkezésre, melyek többsége kisméretű, könnyen kezelhető és hordozható kialakításban kerül kereskedelmi forgalomba. Vannak olyan kialakításúak, amelyek beépített hőérzékelőt használnak, illetve külön mérőcellák léteznek agresszívabb oldatok, valamint paszták és emulziók vezetőképességének megállapítására.

A vezetőképesség tehát információval szolgál a mintaoldott elektrolitkoncentrációjáról, ami gyakorlatilag a sótartalmát jelenti. Kollektív sajátosság, tehát minden ionra egyformán vonatkozik.

Az alábbi táblázatban néhány víztípus átlagos vezetőképességi értékét adtuk meg:[108]

Mintatípus	**Vezetőképesség (25 °C)**
nagynyomású kazántápvíz	< 0,1 µS/cm – 0,2 µS/cm
ioncserélt víz	1 µS/cm – 80 µS/cm
ivóvíz	100 µS/cm – 1 mS/cm
szennyvíz	85 µS/cm – 9mS/cm
felszíni víz	100 µS/cm – 130 mS/cm
ipari víz	8 mS/cm – 130 mS/cm

Az oldat vezetőképessége **hőmérsékletfüggő**: adott hőmérsékleten értékét az oldatban lévő anionok és kationok minősége, valamint koncentrációja határozza meg. A hidroxid- és hidrogénionok kivételével az ionmozgékonyság átlagértéke közelítőleg minden ionra vonatkozóan azonos.

[108] F.G. Banica: Conductometric titration. NTNU, 2011

A konduktometriás meghatározásokhoz legtöbbször kisfrekvenciás váltóáramot alkalmazunk, mert egyenáram mellett nemkívánatos elektródfolyamatok (pl. elektrolízist) játszódhatnak le a vizsgálandó rendszerben.

A konduktométer vagy elektromos hálózathoz csatlakoztatva, vagy elemről/akkumulátorról üzemeltethető. Bekapcsolást követően várjunk 5 percet, amíg a készülék üzemkész állapotba kerül, majd az elektródokat a mérendő oldatokba meríthetjük úgy, hogy teljesen ellepje a kormozott platina érzékelőt. A csap-, desztillált-, ásványvíz és talajkivonat vezetőképességét a kézi műszerrel úgy határozzuk meg, hogy a mintaoldatokba merítjük és két oldat között öblítjük, a nedvességet az érzékelő felületéről pedig száraz szűrőpapírral felitatjuk. A vezetőképesség meghatározása mellett a hőmérsékletet is mérjük: a vezetőképességi értékek csak adott hőmérsékleten lesznek összehasonlíthatóak. Ezért hőmérsékletkorrekciós táblázatot használunk és 20 ^{o}C-ra korrigálva adjuk meg az eredményeket. A vezetőképességi mérés eredménye tehát csak abban az esetben elfogadható, ha a vonatkoztatási hőfok is megadásra kerül. A hőmérséklet és a vezetőképesség közötti összefüggés nem minden oldat esetében lineáris – igazán pontos meghatározást mikroprocesszor által vezérelt készülékekkel tudunk végezni, ahol az oldat összetételének ismeretében lehetőség van bármilyen vezetőség/hőmérséklet kapcsolat figyelembevételére.

Az alkalmazott műszerhez készülékállandó is tartozik, aminek értékével szintén fel kell szorozni a mért adatokat. A cellaállandót standard oldatok segítségével lehet beállítani, a kívánt méréstartománynak megfelelően. Adott cellaállandót csak a megfelelő méréstartományban alkalmazva tudunk stabilan és reprodukálhatóan mérni.

Az alábbi táblázatban az adott méréstartományokhoz javasolt cellaállandókat szemléltetjük:[109]

Méréstartomány	**Cellaállandó, *k* (1/cm)**
<20 l'S/cm	0,01/cm
20 – 200 l'S/cm	0,1/cm
10 l'S/cm – 20 mS/cm	10/cm
1 mS/cm – 200 mS/cm	50/cm

[109] EN 27888 EU szabvány alapján

A cellaállandó értékének megállapításához használhatunk ismert koncentrációjú kálium-klorid oldatot. Az alábbi táblázatban a különböző koncentrációjú és hőmérsékletű kálium-klorid oldatok fajlagos vezetőképességét szemléltetjük:[110]

Koncentráció (mol/dm^3)	**Fajlagos elektromos vezetés (κ)/S cm^{-1}**				
	19 °C	**20 °C**	**22 °C**	**24 °C**	**25 °C**
1,000	0,1001	0,1021	0,1059	0,1098	0,1118
0,1000	0,01143	0,01167	0,01215	0,01264	0,01288
0,01000	0,001251	0,001278	0,001332	0,001386	0,001413

l000 cm^3 vízben 1 mval (atomtömeg mg-ban/vegyérték) ion jelenlétében a következő fajlagos vezetőképesség érték határozható meg, 20°C-os hőmérsékleten végezve a mérést:[111]

- 1 mval átlagos mozgékonyságú anion vagy kation: 70 μScm^{-1}
- 1 mval H^+ ion: 350 μScm^{-1}
- 1 mval OH-ion: 200 μScm^{-1}

A vizek jellemzésére szolgáló **összessótartalmat**, ami az oldott szervetlenanyag koncentrációt jelenti, az egyes összetevők egyedi és időigényes mérésén kívül is megadhatjuk a gyors és rutinszerű fajlagos elektromos vezetőképesség meghatározásával. Az összes sótartalom megállapításához a vezetőképességen kívül ismernünk kell az ismeretlen oldatok pH-ját. Abból megállapítható, mekkora az oldatban található hidrogén – valamint hidroxidionok által okozott vezetőképesség, amivel korrigálnunk kell a mintaoldatokra meghatározott vezetőképességi eredményeket. Így megállapítható, mekkora az egyéb iontartalom a mintákban, a rájuk vonatkozó vezetőképességi adatok alapján. Az összes oldott ion koncentrációjának *mval* értékét nátrium-kloridra átszámolva megbecsülhető az oldatok közelítő sótartalma ‰-ben kifejezve, amennyiben tudjuk, hogy 58,5 mg/l koncentrációjú nátrium-klorid oldat fajlagos elektromos vezetőképessége 140 μS/cm.

[110] Dr. Bényei Attila alapján
[111] http://technologia.chem.elte.hu/hu/techn_lab_tanar/Viz1_gyakorlat.pdf

Nagyszámú minta statisztikai értékelésével **Richards** az alábbi képlet segítségével adta meg a mért vezetőképesség és a sótartalom összefüggését:

$$\text{só (mg/l)} = \text{mS} \cdot 640 = \mu\text{S} \cdot 0{,}64$$

Ez a képlet csak közelítő, körülbelüli sótartalmat ad meg, hiszen a kationokra és anionokra egyaránt egy átlagos egyenértéktömeggel számol, ami 51 g/eé. Összehasonlító elemzésekhez, tendenciák leírásához, általános jellemzések és állapotfelmérések készítéséhez azonban így is kiválóan alkalmas.

Adjuk meg táblázatos formában a megfelelő hőmérsékletre vonatkoztatott és a készülék cellaállandójának értékével korrigált vezetőképességi adatokat az ismeretlen mintákra, valamint számoljuk ki a közelítő sótartalmukat.

Az alábbi táblázatban néhány víztípus vezetőképesség alapján megállapított összes sótartalmára vonatkozó példákat szemléltetünk:[112]

Felszíni vizek	Összes oldott szervetlen szilárd anyag, mg/l
„Édesvizek”	50-500
Kontinentális sós tavak	- 20 000
Tengervíz	35 000
Alpesi tavak	200-400
Skandináv tavak	50
Balaton	500
Velencei-tó	800 – 1800
Szegedi Fehér tó	2 000 - 4 000
Tihanyi-Belső tó	1 000
Szelidi-tó	1 460 - 4 100
Hámori-tó	350
Duna	250 – 400
Tisza	350

[112]http://enfo.agt.bme.hu/drupal/sites/default/files/A%20felsz%C3%ADni%20vizek%20k%C3%A9miai%20%C3%A9s%20%C3%B6kol%C3%B3giai%20%C3%A1llapot%C3%A1nak%20%C3%A9rt%C3%A9kel%C3%A9se.pdf

Nézzük meg, hogy a gyakorlaton mért értékek mely víztípushoz hasonlíthatóak az összes sótartalom alapján.

A vezetőképesség értékei és a belőle meghatározott sótartalom alapján a vizeket halobitáskategóriákba sorolhatjuk:[113]

Érték	Kategória	Összes ion (mg/l)	Vezetőképesség (µS/cm)
0	ahalóbikus	0	$< 10^{-6}$
1	béta-oligohalóbikus	< 150	< 250
2	béta-alfa-oligohalóbikus	150-350	250 – 550
3	alfa-oligohalóbikus	350-600	550 – 1000
4	oligo-mezohalóbikus	600-900	1000 – 1500
5	béta-mezohalóbikus	900-1200	1500 – 2000
6	béta-alfa-mezohalóbikus	1200-1700	2000 – 2700
7	alfa-mezohalóbikus	1700-2500	2700 – 4000
8	mezo-polihalóbikus	2500-4000	4000 – 6000
9	polihalóbikus	>4000	> 6000

Soroljuk be a vizsgált vízmintát a mért értékek alapján a fenti táblázat segítségével a vonatkozó halobitáskategóriába.

6.1.4 Konduktometriás titrálás: sav, lúg, klorid-ion meghatározása

A konduktometriás módszert igen elterjedten használjuk titrálások végpontjelzésére. Konduktometriás titrálást akkor tudunk végezni, ha:

- a titrálás során az ionkoncentráció változik,
- vagy állandó marad, de közben különböző mozgékonyságú ionok cseréje játszódik le.

[113] https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0019_Hidrobiologia/ch13.html

Általában a sav-bázis, komplex- és csapadékképződési reakciók követhetőek ezzel a módszerrel, a redoxireakciók esetében azonban csekély az ionok koncentrációváltazása miatt fellépő vezetőképesség változás.

A konduktometriás titrálás alapegyenlete a következő:

$$\underset{\text{mérendő anyag}}{A^+ + B^-} + \underset{\text{mérő}}{C^+ + D^-} \longrightarrow AD + B^- + C^+$$

, ahol

A^+: a hidrogénion vagy tetszőleges kation,

D^-: a hidroxidion vagy bármely más anion,

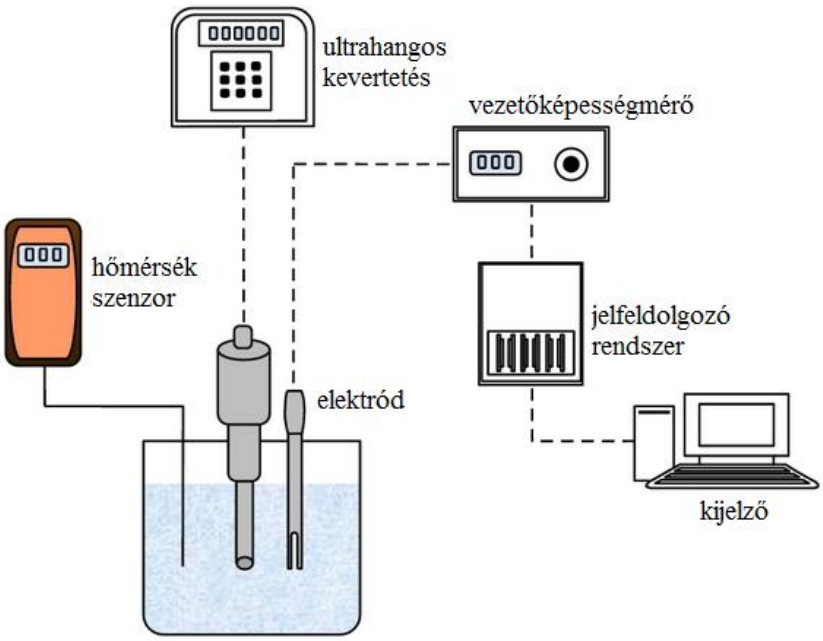
B^- és C^+: tetszőleges ionok,

AD: víz, csapadék vagy nagy stabilitású komplex.

Amennyiben az *AD* termék a vezetésben nem vesz részt, ahhoz nem járul hozzá, a vezetésváltozás az *A*+ és *C*+ kationok illetve D^- és B^- anionok elektromos vezetésének különbségétől fog függni.

Magát a konduktometriás titrálást úgy hajtjuk végre, hogy a mérőoldat egyes részleteit a mintához adjuk és mérjük az oldat vezetőképességét.
Az alábbi ábrán a mérőrrendszer felépítésének sematikus rajza látható:[114]

[114] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-experimental-set-up-1-conductivity-probe-2-sonicator-probe-3_fig16_283259358 alapján



6.1.14 ábra A konduktometriás titrálás berendezése

A **konduktometriás titrálási görbét** a titrálás folyamán úgy nyerjük, hogy a kísérletileg mért vezetést a mérőoldat térfogatának függvényében ábrázoljuk. Mivel a vezetőképesség és a mérendő anyag koncentrációja között közel lineáris összefüggés van, két, egymás metsző egyenest kapunk, ahol a metszéspont mutatja a titrálás végpontját. Nincs tehát szükség arra, hogy a titrálási görbét sok pontból szerkesszük meg és az ekvivalenciapont közelében vegyünk fel minél több mérési pontot.

A titrálás során figyelni kell az optimális térfogat- és koncentrációviszonyok beállítására, hogy ne következzen be nagymértékű hígulás, mert az elhajlást okoz a görbén.

Segítség a konduktometriás titrálási görbék kiértékeléséhez:[115]

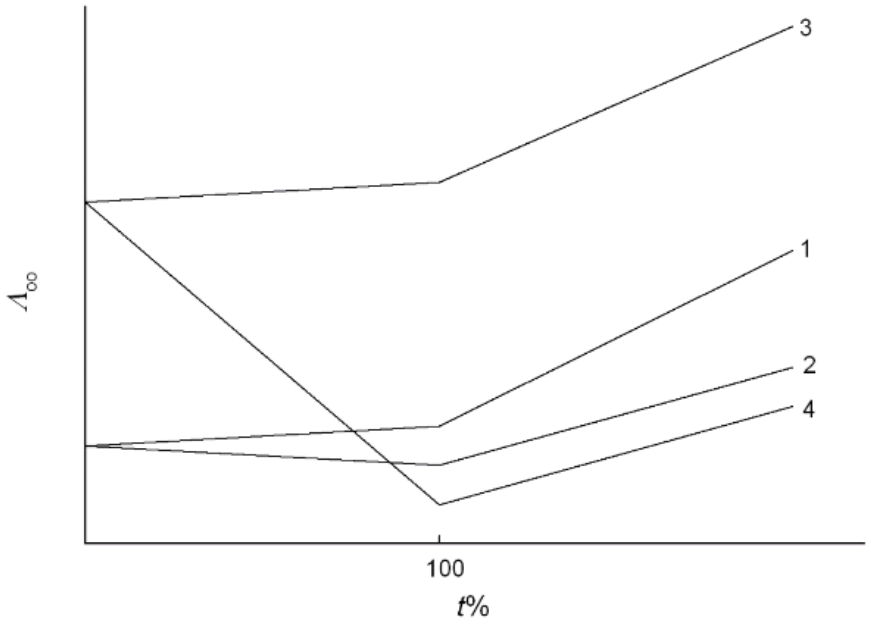
Az alábbi reakcióegyenleteknek megfelelő konduktometriás titrálásokat végeztük el és ábrázoltuk a fogyott mérőoldat térfogatának függvényében a regisztrált értékeket.

1. $NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$
2. $NaCl + AgOAc = AgCl + NaOAc$

[115]http://rothcsaba.web.elte.hu/jegyzetek/Kemia%20BSc/M%FBszeres%20analitika%20labor/08.%20KOND%20(Konduktometria).pdf

3. $HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$
4. $HCl + AgOAc = AgCl + HOAc$

Az alábbi ábrán bemutatott konduktometriás titrálási görbéket kaptuk:



6.1.15 ábra A konduktometriás titrálás eredményeiből szerkesztett titrálási görbe

Az alábbi táblázat pedig az ekvivalenciapontban kapott értékeket mutatja be, iononként:

Ion	**Λ_{∞}/Scm^2(g(ekv.))$^{-1}$**
H^+	350
Na^+	50,1
Ag^+	61,9
Cl^-	76,4
NO_3^-	71,5
OAc-	40,9

A titrálási görbéket tüzetesebben megvizsgálva az alábbi konklúziók vonhatóak le:

1. **görbe:** mivel a kloridionok fogyását kompenzálja a titrálás során ekvivalens mennyiségben hozzáadódó, hasonló vezetőképességű nitrátion, a vezetés alig változik a végpontig. Az ekvivalenciapont után a növekvő ezüst- és nitrátionkoncentráció miatt a vezetés folyamatos növekedést mutat.

2. **görbe:**, mivel a kisebb vezetőképességű acetátionok nem tudják eléggé ellensúlyozni a kloridionok fogyását, a vezetés az ekvivalenciapont felé haladva kissé csökken A végpontot követően az egyre nagyobb ezüst- és acetátion-koncentráció miatt a vezetés nő, bár az 1. görbéhez képest a mértéke kisebb.

3. **görbe:** a görbe értékelése teljesen analóg az 1. görbéhez, csak magasabbról indul a hidrogénion nagy vezetőképessége miatt.

4. **görbe:** a vezetés a végpontig folyamatosan csökken, mivel a kloridion mellett a hidrogénion- koncentráció is csökken (az ecetsav gyenge sav, az 1. reakcióban szereplő salétromsavtól eltérően, így nem disszociál teljesen). A végpont után a növekvő ezüst- és acetátion-koncentráció miatt a vezetés is nő.

5. **Sav és lúg meghatározás konduktometriás titrálással**

Sav-bázis reakciók konduktometriás követését könnyíti, hogy az ionok közül a hidrogénionok rendelkeznek a legnagyobb mozgékonysággal, amit a hidroxidionok mozgékonysága követ.

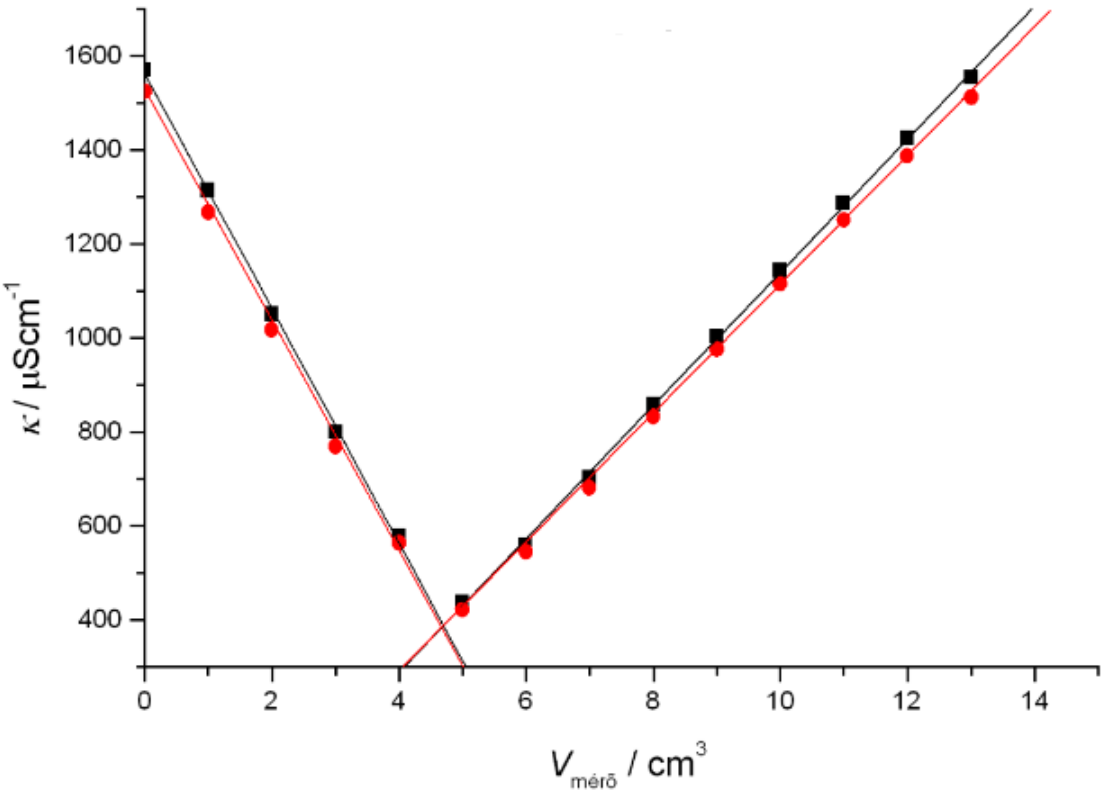
Ismeretlen koncentrációjú **sósavoldatot** (~0,1 M) titráljunk ismert koncentrációjú nátrium-hidroxid (~0,1 M) oldattal. A törzsoldatokból 5 ml térfogatot bemérünk a titrálólombikba és desztillált vízzel hígítjuk úgy, hogy az oldat szintje ellepje a harangelektródot. A titrálást és a vezetőképesség meghatározását folyamatos mágneses kevertetés mellett végezzük. Bürettából adagolva a mérőoldatot 0,5 milliliterenként regisztráljuk a vezetőképesség értékét és ábrázoljuk a fogyott térfogat függvényében. Három párhuzamos mérést végzünk. Az ekvivalenciapont körül a pontosabb meghatározás érdekében érdemes több mérési pontot regisztrálni.

Megfigyelhető, hogy amennyiben a hígulást figyelmen kívül hagyjuk, a titrálásnak az ekvivalenciapont előtti részén a sósav semlegesítése nem jár koncentrációváltozással. Ez azzal magyarázható, hogy minden semlegesített hidrogénion helyébe nátriumion kerül oldatba, mégis a hidrogénionoknak a nátriumionokénál nagyobb mozgékonysága miatt a vezetőképesség csökken. A végpont után pedig két oka is van annak, hogy a vezetőképesség növekszik:

- a lúgfelesleg az oldat összion-koncentrációját növeli,
- a hatás még jobban jelentkezik annak köszönhetően, hogy a hidroxidionok mozgékonysága nagyobb, mint a rendszerben lévő többi ioné.

Az ábrázolás során kapott görbén megfigyelhető, hogy eltér az ekvivalenciapont előtti szakasz és az az utáni szakasz meredeksége, amelynek oka a már tárgyalt, a hidrogénionok és hidroxidionok mozgékonyságában jelentkező különbség.

Az alábbi ábra egy sósav/nátrium-hidroxid konduktometriás titrálási görbét szemléltet, amelyet két párhuzamos mérés eredményeként kaptak a szerzők:[116]



6.1.16 ábra Sósav titrálása nátrium-hidroxid oldattal

Számítsuk ki az elméleti fogyás értékét a bemérési térfogat és koncentráció felhasználásával. Állapítsuk meg a tényleges fogyások értékét az ábrázolt egyenes egyenletének felhasználásával és adjuk meg az értékeket a két párhuzamos mérés átlagában.

Határozzuk meg az ismeretlen koncentrációjú **oxálsavoldatot** konduktometriás titrálással.[117] Az ismeretlenként kapott mintát 100 ml térfogatú mérőlombikba maradékmentesen átmossuk desztillált vízzel és jelre töltjük. Az így kapott oldatból 10 millilitert 250 ml térfogatú

[116] http://rothcsaba.web.elte.hu/jegyzetek/Kemia%20BSc/M%FBszeres%20analitika%20labor/08.%20KOND%20
(Konduktometria).pdf
[117] http://www2.sci.u-szeged.hu/inorg/kon.pdf

főzőpohárba pipettázunk, és desztillált vízzel hígítjuk úgy, hogy amikor az elektródot belemerítjük, annak érzékelőrésze a vízszint alatt legyen. Folyamatos mágneses kevertetés mellett adagoljunk hozzá bürettából ~0,1 M, pontosan ismert koncentrációjú N-metil-glükamin oldatot. A titráló oldatot 0,5 milliliteres részletekben adjuk a rendszerhez, és feljegyezzük a vezetőképességet. A titrálást addig folytatjuk, míg legalább 6 olyan vezetőképességi adatot kapunk, amely már nem változik, állandó értéket mutat. A titrálást három ismétlésben végezzük.

A vezetőképességi adatokat a fogyott mérőoldat térfogatának függvényében ábrázolva megkapjuk a konduktometriás titrálás görbéjét. Határozzuk meg grafikusan a töréspontot és adjuk meg belőle az oxálsavoldat koncentrációját úgy, hogy a számolásnál figyelembe vesszük, hogy az oxálsav kétértékű sav ($C_2H_2O_4$).

Nagyobb pontossággal tudjuk a koncentrációt meghatározni, amennyiben csak a töréspont körüli térfogat-vezetőképesség értékpárokat ábrázoljuk fel, mintegy kinagyítva a görbének az analitikai információt szolgáló részét.

Határozzuk meg az ismeretlen **nátrium-hidroxid** oldat koncentrációját pontosan ismert hatóértékű, ~0,1 M sósavoldattal való titrálás során.[118] Pipettázzunk 10 millilitert a meghatározandó nátrium-hidroxid oldatból 250 ml térfogatú főzőpohárba és egészítsük ki annyi desztillált vízzel, hogy a műszer elektródjait ellepje a vízszint. A pontosan ismert koncentrációjú sósavoldatot a bürettába töltjük és 0,5 milliliterenként, a vezetőképességet folyamatos mágneses kevertetés mellett regisztrálva a mérendő mintaoldathoz adagoljuk. A vezetőképességi értékek állandósulását követően ábrázoljuk fel a titrálási görbét és illesszünk egyeneseket a megfelelő pontokra. Az egyenesek metszéspontja alapján határozzuk meg az ismeretlen nátrium-hidroxid oldat koncentrációját.

6.1.5 Voltammetria: nehézfémtartalom mérése szennyezett talajból és oxigénmeghatározás vízből

A **voltammetriás**, más néven amperometriás meghatározás során a vizsgálandó oldatba munaelektródot merítünk, amire feszültséget kapcsolunk. A rendszerben folyó áram méréséből nyerjük az analitikai információt. Gyakorlatilag egy oldatfázisban lejátszódó elektrolízis az alapja, ahol a mérőcellán átfolyó áram-feszültség kapcsolatot elemezzük. Áram abban az esetben folyik át a rendszeren, ha mindkét elektródon elektron átadás vagy átvétel történik. Ez

[118] http://ttk.nyme.hu/fldi/Documents/F%C3%BCzesi%20Istv%C3%A1n/Labor/Konduktometria.pdf

a mikroanalízisen alapuló mennyiségi meghatározási módszer redukálható, illetve oxidálható komponensek mérésére alkalmas.

Fontos eltérés a korábban tárgyalt potenciometriás módszerhez képest, hogy votammetriánál a külső feszültség hatására **a rendszert kibillentjük egyensúlyi állapotából**, míg a potenciometriás meghatározásnál magát az egyensúlyi potenciált vizsgáljuk.

A mérés során a vizsgálandó elektrolitoldatba egy voltammetriás munkaelektródot merítünk, ami az anyagát tekintve lehet platina, arany, ezüst stb. Mellé helyezzük a vonatkoztatási elektródot és a munkaelektródot polarizáljuk, vagyis változtatjuk a potenciálját. A polarizálással egy időben az elektrolitból, a két elektródból és a voltammetriás műszerből álló mérőrendszerben az elektródok között folyó áram erősségét mérjük és regisztráljuk. Ezt elektrolizáló cellának nevezzük. Az egyik elektródnál az oldat valamely komponense által elektronleadás, míg a másiknál elektronfelvétel történik. Azt a komponenst, ami elektron leadásra illetve felvételre képes, depolarizátornak nevezzük. Az elektród közelében folyamatosnak kell lennie a komponensek utánpótlásának, annak érdekében, hogy az áram fennmaradjon. A folyamat a legkönnyebben akkor értelmezhető, amikor a részecskék kizárólag diffúzióval juthatnak az elektródhoz: ebben az esetben koncentrációkiegyenlítődésről beszélünk. A részecskék transzportja ezen kívül történhet migrációval, ami az elektromos hatására kialakuló töltéselmozdulást jelent, valamint konvekcióval amit más néven kavarodásként említ a szakirodalom. A kialakuló áram erősségét a leglassabban végbemenő részfolyamat határozza meg azok közül, melyek az elektronátmenetet megelőzően végbemennek.

A voltammetriának azt a fajtáját, amikor csepegő higanyelektródot alkalmazunk a meghatározáshoz, **polarigráfiának** nevezzük. Az ezüst/ezüst-klorid elektróddal szemben a higanyelektródnak nagy előnye a polarizálhatósága, a H_2 nagy negatív potenciállal válik le róla a H túlfeszültségének köszönhetően, a fémek redukciós potenciálját az amalgámképzés lehetősége csökkenti és állandóan megújuló elektródfelületet biztosít. A polarográfiás mérés eredményeit ábrázolva az úgynevezett **polarográfiás görbéhez** jutunk.

A módszer mennyiségi analitikai alkalmazását az teszi lehetővé, hogy az elektródreakció egyik reaktánsa a mérendő komponens, így az áramerősség annak koncentrációjával lesz arányos. A határáram ugyanis egyenesen arányos az elektródreakcióban szerepet játszó komponens koncentrációjával, amely jelenség számszerűsítésére az **Ilkovic egyenletet** használjuk:

$$I_d = k \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c, \text{ ahol}$$

Id a diffúziós határáram

k értéke konstans

n az elektronszám változás

D a diffúziós állandó

m a higany kifolyási sebessége

t a higany csepegési ideje

Féllépcsőpotenciálnak nevezzük a határáram felénél mért potenciálértéket, amely jellemző az elektródreakcióban résztvevő komponens minőségére.

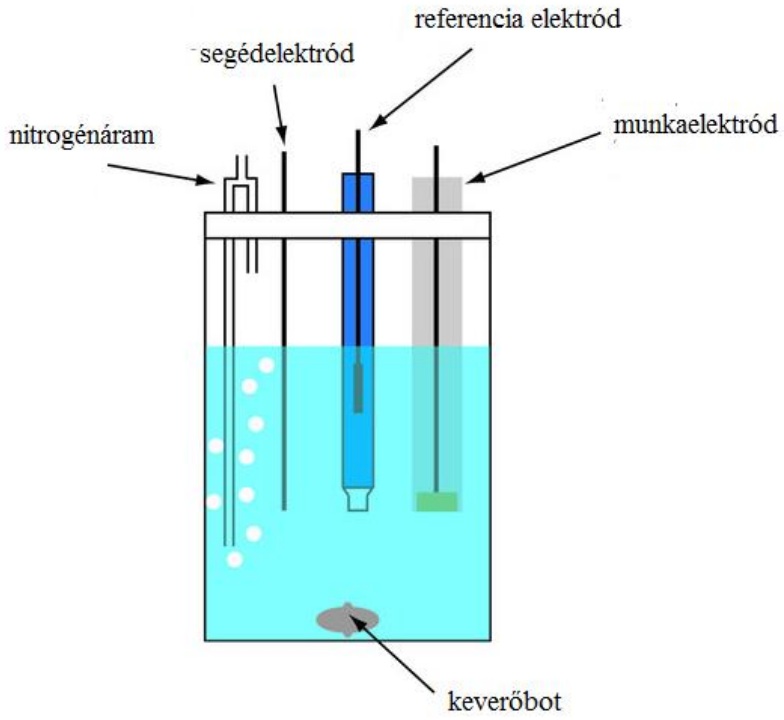
A következő képen egy modern voltammetriás, asztali berendezés látható:[119]

6.1.17 ábra Voltammetriás mérőműszer (Methrom)

Az alábbi ábra a mérendő elektrolitoldatot és a bemerülő elektródokat szemlélteti:[120]

[119] www.metrohm.com

[120] https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/11_Electrochemical_Methods/11.4%3A_Voltammetric_Methods alapján



6.1.18 ábra Egy voltammetriás mérőrendszer elektrolitoldatba merülő elektródái

A voltammetriának és általa a polarográfiának is fontos szerep jut a környezeti analízisben. Módszert dolgoztak ki többek között fémek minőségi és mennyiségi analízisére, szerves vegyületek kvantitatív meghatározására (katódos redukció: alkének, aldehidek, karbonsavak; anódos oxidáció: hidrokinonok, endiolok), valamint oxigénmérésre.

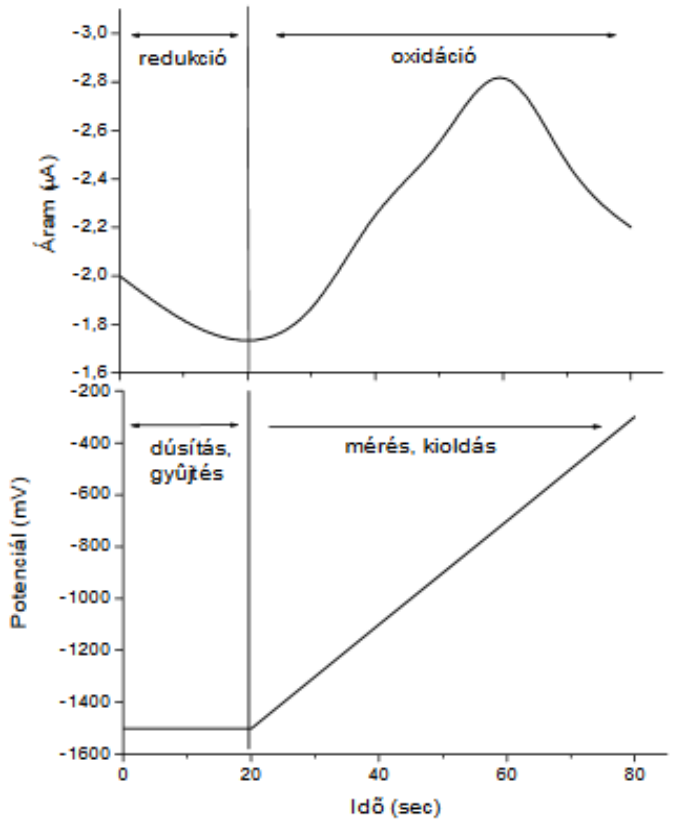
1. **Nehézfémtartalom meghatározás**

A szennyezett talajextraktumokból inverz voltammetriás módszerrel határozzuk meg a kadmium- ás ólomionok koncentrációját. A voltammetria előnye a spektroszkópiai módszerekkel szemben, hogy képes az elemspeciációra: meg tudja különböztetni egymástól a fémionok különböző oxidációs állapotú változatait, valamint elkülöníthetjük segítségével a szabad és kötött fémionokat is. Ez jelentős többlet információt jelenthet környezetanalitikai szempontból a nehézfémek biológiai hozzáférhetőségéről, toxicitásáról és transzportfolyamatairól.

Az eljárás első lépése, hogy a vizsgálandó fémet a higanycseppen dúsítjuk. Ennek érdekében a munkaelektródon nagy negatív potenciálértéket állítunk be, aminek hatására az oldatban lévő és katódosan redukálódó ionok oldódnak a higanycseppben és sokszor amalgámot is képeznek.

A dúsítást követően leoldás következik: az elektród potenciálját az idővel lineárisan, lassan növeljük és ennek hatására az elektród felületéről „leválnak” az előzőekben megkötődött fémionok. Közben folyamatosan mérjük a mérőcellán átfolyó áramot, ami az analitikai információt szolgáltatja.

A következő ábra egy nem valós mérési eredményből szerkesztett potenciál-idő, valamint áram-idő grafikonon szemlélteti az inverz voltammetriás módszerrel kapott eredmények bemutatását:[121]



6.1.19 ábra Inverz voltammetriás potenciál-idő és áram-idő grafikonok

Az üzemkész polarográf cellájába 10 ml, pH 4-es értékre állított Britton-Robinson puffert töltünk, valamint kevés fém higanyt, ami a vonatkoztatási elektród szerepét fogja betölteni.

Figyelem: a higany hulladékot mindig az erre a célra kijelölt gyűjtőedénybe helyezzük és körültekintően dolgozzunk vele.

[121]http://kemia.ttk.pte.hu/pages/fizkem/oktatas/kornymin/2gyak_f%C3%A9mion%20m%C3%A9r%C3%A9s%20invverz%20volt.pdf

A cella elhelyezését követően a pufferben lévő oldott oxigén koncentráióját úgy csökkentsük, hogy 2-3 percig nitrogén- vagy argongázt buborékoltassunk át az oldaton. Ezt követően óvatosan emeljük fel a gázkivezetésre használt csövet és helyezzük el úgy, hogy a gáz csak a cella feletti térrészbe áramoljon és mindezt anélkül, hogy az oldat felkeveredését okozná. Vegyük fel a puffer voltamogrammját. Az alábbi felsorolásban a javasolt készülékparaméterek láthatóak:

- pásztázási sebesség: 100 mV/sec
- lépésköz: 2 mV
- katódos dúsítás potenciálja: -1500 mV
- anódos mérés potenciáltartomány:-1500 – -400 mV
- árammérés tartománya: 20 μA

A következő lépésben állapítsuk meg a szükséges dúsítási időt. Ennek érdekében készítsünk egy 0,01 M $Pb(NO_3)_2$ törzsoldatot és ebből ólomra nézve mérjünk 10^{-4} M-t a pufferoldathoz. A dúsítási lépést 30 másodpercig végezzük, majd a fent leírtakkal analóg módon regisztráljuk a voltamogrammot. Határozzuk meg a maximum pontját az ólom oxidációs csúcsának és jegyezzük le a hozzá tartozó legnagyobb áramértéket.

A dúsítást ismételjük meg 60, 90, 120, 150 és 180 másodpercig végezve és regisztráljuk a voltamogrammokat. Állapítsuk meg a legnagyobb áramértékeket, amit ábrázoljunk az idő függvényében milliméterpapíron vagy számítógép segítségével. A kapott ábrát tanulmányozva határozzuk meg azt az optimális dúsítási időt ólomra nézve, amelynél hosszabb ideig várva már nem kapunk jelentősen nagyobb áramértékeket.

Végezzük el a kalibrálást ólom és kadmium oldatokkal, amihez a már rendelkezésre álló ólom-nitrát oldat mellé készítsünk egy 0,01 M koncentrációjú $CdCl_2$ törzsoldatot. Készítsünk olyan pufferoldatokat, amelyek ólomra és kadmiumra nézve egyaránt:

- 10^{-4} M
- 3×10^{-4} M
- 8×10^{-4} M és
- 10^{-3} M koncentrációjúak.

Az előző kísérletsorozatban megállapított optimális dúsítási idővel vegyük fel az oldatok voltamogrammjait és gyűjtsük ki táblázatosan az elemekre kapott legnagyobb áramértékeket. Ezeket ábrázolvak az ólom- és kadmiumkoncentráció függvényében megkapjuk a kalibrációs diagramokat. Ábrázoljuk a különböző fémion koncentrációknál regisztrált voltamogrammokat. Állapítsuk meg az ismeretlen mértékben szennyezett talajkivonat ólom- és kadmiumtartalmát a fentebb ismertetett mérési eljárással az ábrázolt kalibrációs függvényeket alkalmazva. Hasonlítsuk össze a kapott koncentrációértékeket a jelenleg érvényben lévő, vonatkozó jogszabályi határértékekkel.

2. Oxigéntartalom meghatározás

Igen jelentős környezetanalitikai alkalmazása a voltammetriának a természetes vizek oxigéntartalmának megállapítása, ami jelentős minősítési tényező. Az oxigéntartalom a vízminták laboratóriumba történő szállítása során változhat, hiszen értéke függ többek között a hőmérséklettől és a nyomástól. Ezért a klasszikus analitikai meghatározáshoz is a helyszínen vegyszeresen tartósítani kell a mintákat, majd a laboratóriumba történő, sokszor körülményes szállítást követően is minél hamarabb fel kell dolgozni azokat. A voltammetria ezzel szemben gyors lehetőséget biztosít a vízminták oxigénkoncentrációjának helyszíni meghatározására, aminek értékét megadhatjuk mg/dm^3-ben, illetve telítettségi százalékban is.

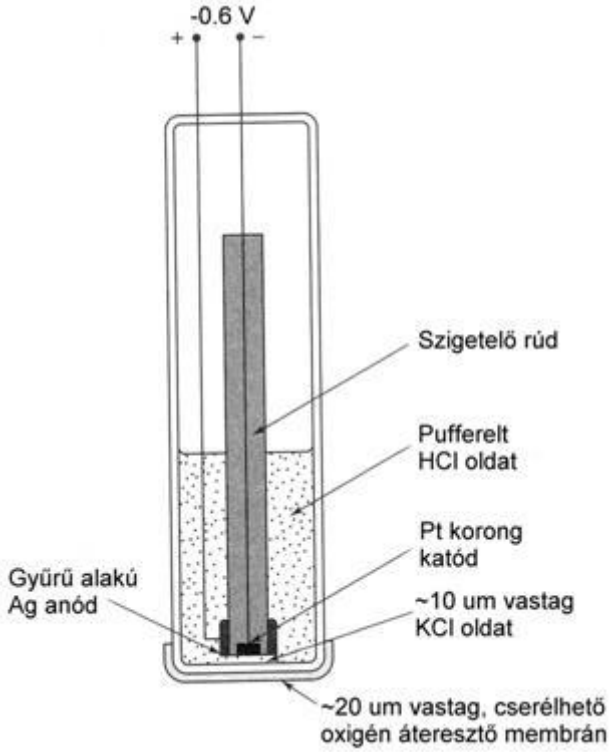
A hagyományos, oldott-oxigén mérésére alkalmas, két elektródot tartalmazó mérőcellában fellépő áram a membránon keresztül arányos az oxigén diffúziójának mértékével, ez pedig arányos a minta oxigénkoncentrációjával.

Az oxigéntartalmat a mérőműszeren az alábbi, 0-100 % telítési tartományban tudjuk leolvasni:

- a 100 %-ot alaposan átlevegőztetett vízben mérjük
- 0 %-ot oxigénmentes vízben mérjük (Az oxigénmentesítést nátrium-szulfit adagolással végezzük).

A hagyományos készülékek kalibrációját minden mérés előtt el kell végezni. Léteznek olyan oxigénmérő szenzorok, amelyeket egyszer gyárilag kalibrálnak és a gyártó által szavatolt lejárati időn belül azokat nem kell újból kalibrálni.

Oldott oxigén meghatározására az úgynevezett Clark-féle elektródot is alkalmazhatjuk. A mérőcella sematikus ábrája látható, amelynek miniatürizált változatát már az orvostudományban is alkalmazzák (például csecsemők légzésfunkciójának vizsgálatára)[122]



6.1.20 ábra Clark-féle elektród

Az elektrolízis cella kisméretű platinakorong munkaelektródot és nagyméretű ezüst anódot tartalmaz és általában kálium-klorid elektrolitoldattal van feltöltve. Ebben a speciális szenzorban -0.6 V potenciálon tartják a platina elektródot a referenciaként szolgáló ezüst/ezüst-klorid elektródhoz képest. Egy féligáteresztő fluoropolimer membránon keresztül az oxigén hamar bediffundál és elreagál a platinakatódon az alábbiakban szemléltetett egyenlet szerint:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$$

A keletkező és mérhető áramerősség tehát az oxigénmolekula függvénye lesz.

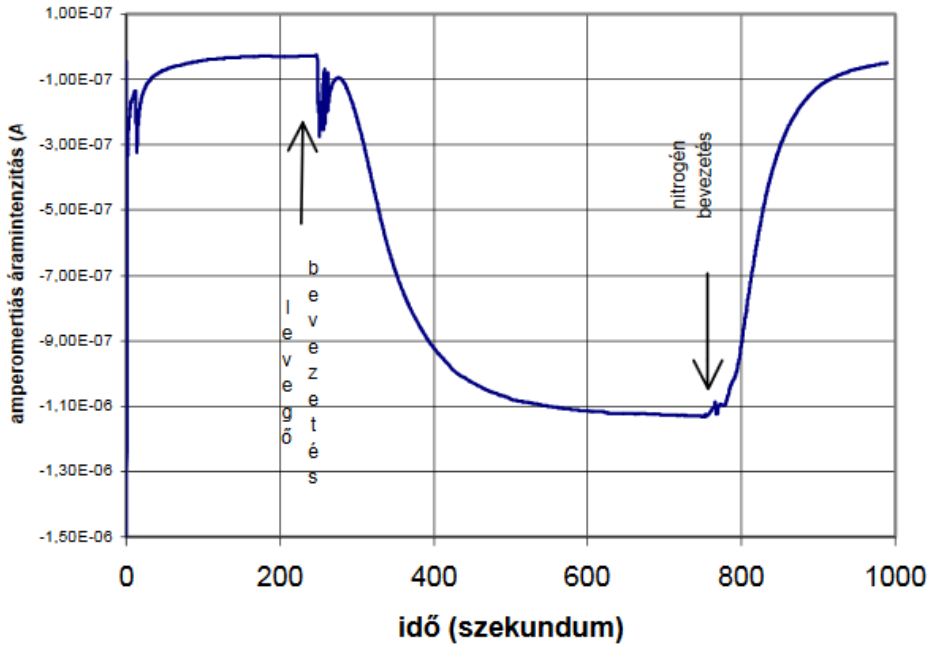
Az oldott oxigéntartalom meghatározása nem csak a felszíni vizek esetében jelentős, de a szennyvizek minősítésében is fontos szerepet játszik. A vízben oldott oxigén esszenciális az élő szervezetek számára és befolyásolja az öntisztulási folyamatokat.

[122] https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0019_Merestechnika/ch15.html

Oxigénmérés Clark elven működő mérőeszközzel:

- Az elektródot megfelelő polaritással csatlakoztatjuk a műszerhez, majd -0.6 V potenciált kapcsolunk a cellára és regisztráljuk az áramerősség pillanatnyi értékét.
- ellenőrízzük a rednszer helyes működését úgy, hogy először egy levegővel telített oldatban mérjük meg az áramerősséget, majd nitrogénáramot átbuborékoltatva az oldaton regisztráljuk ismét az áramerősséget. Ezáltal tanulmányozni tudjuk a levegőmentesítési folyamatot.
- Oxigénmentes oldatban merjük a 0% oldott oxigénhez tartozó áramerősséget.
- Szerkesszünk kalibrációs görbét úgy, hogy az x-tengelyen a százalékos oxigénértéket, illetve az adott körülmények között érvényes mg/dm^3 értéket tüntetjük fel.
- Mérjük meg az ismeretlen minták oldott oxigén tartalmát.

Az alábbi ábrán a Clark elektród oxigénválaszának ábrázolása látható:[123]



6.1.21 ábra Clark elektróddal kapott oxigénválasz-függvény

A Clark elektród és a klasszikus analitikai, jodometriás titrálás mellett az oldott oxigén mennyiségének meghatározása **galváncellás oxigénmérővel** is lehetséges. Ezek az érzékelők külön áramforrást általában nem igényelnek, nagy teherbírású eszközök, amelyek jó környezetállandósággal rendelkeznek. A mérőmembrán sokszor egy hosszú vezetékkel

[123] https://www.muszeroldal.hu/measurenotes/oldottoxigen_meres.pdf

kapcsolódik az érzékelő berendezéshez, így azt a terepi mérések során a víztest nagyobb mélységeibe is le lehet engedni (amennyiben szükséges, külön súly alkalmazásával).

Az alábbi ábrán egy többparaméteres, hordozható oldott oxigénmérő eszköz fényképe látható:[124]

6.1.22 ábra Többparaméteres oldott oxigénmérő (HI 9829)

Általában nemesfém szénelektródot alkalmaznak, ami a mintával egy olyan, teflon vagy polipropilén műanyag, henger alakú testben elhelyezett membránon keresztül érintkezik, amelyen csak a gázok tudnak átdiffundálni. Az átjutó oxigén az elektród felületén redukálódik. A galváncella általában ólomanódot tartalmaz, valamint egy zselészerű elektrolitoldatot. Az anód és a katód közötti galváncella-áramot az anódon redukálódó oxigén anyagárama határozza meg: az oxigénkoncentráció kapcsolata az árammal lineáris, ami a pontos mennyiségi analízis alapja.

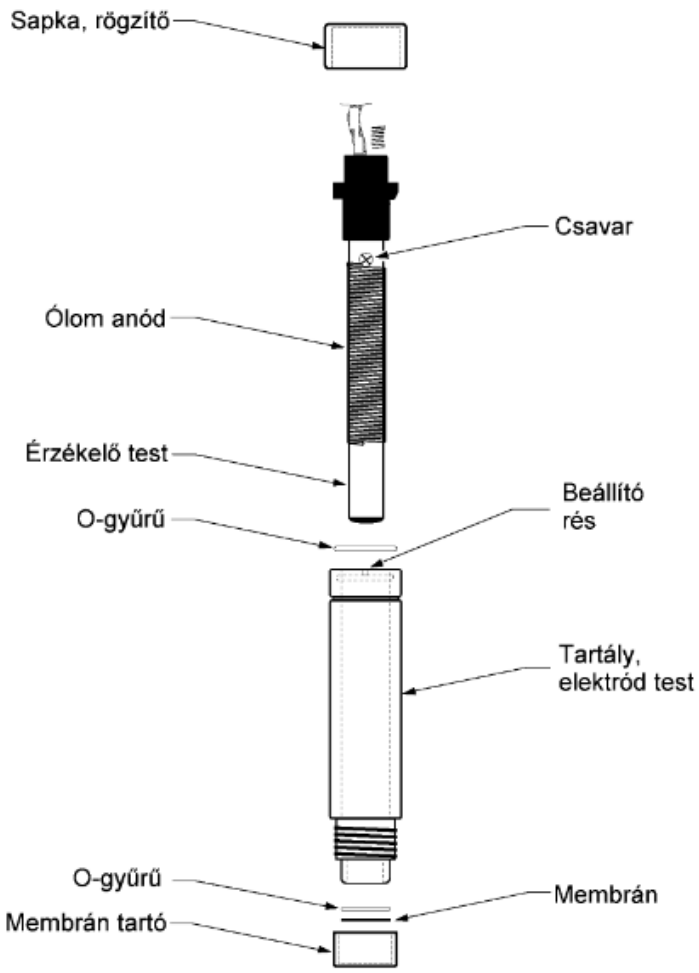
Az alábbi elektródfolyamatok játszódnak le a cellában:

Katód $O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-$

Anód $2\ Pb \rightarrow 2\ Pb^{2+} + 4\ e^-$

[124] http://www.oldottoxigen.hu/hordozhato/hi9829

Az alábbi képen az oxigénelektród sematikus felépítése látható:[125]



6.1.23 ábra Galváncellás oxigénmérő elektród

Üzemeljük be az oldott oxigénmérő elektródot:

- Merítsük oxigéndús oldatba, majd nátrium-tioszulfáttal oxigénmentesített mintába.
- Mérjük meg a minták oldott oxigéntartalmát mg/l-ben.
- Amennyiben a mérőműszerünk beépített hőmérsékleti szenzort is tartalmaz, párhuzamosan regisztráljuk a hőmérsékleti értékeket legalább 0,1 pontossággal. Amennyiben nem, akkor külön mérjük a minták hőmérsékletét.

Az alábbi képlet segítségével számítsuk ki az oxigén telítettséget, ami adott hőmérsékleten és nyomáson megadja, hogy a levegővel egyensúlyban lévő oxigén hány százaléka található a vízben oldott állapotban.

[125] https://www.muszeroldal.hu/measurenotes/oldottoxigen_meres.pdf

Példa az oxigén-telítettség kiszámítására a hőmérsékleti adatok interpolációjával:

Tegyük fel, hogy a vizsgált vízmintánk hőmérséklete 18,3°C volt. Az alábbi táblázatból kikeressük a 18°C és a 19°C-hoz tartozó oldott-oxigén értékeket. A táblázatban közölt oldott oxigén értékek normál légköri (pn = 101,325 kPa) nyomást feltételeznek. Ettől eltérő légnyomáson ki kell számolni az oldott oxigén mennyiségét az adott hőmérsékleti értékre vonatkoztatva az alábbiak szerint:

$$DO_{tel} = \frac{p \cdot DO_{tabl}}{p_n}$$, ahol

a légnyomás értékeit kPa mértékegységben adjuk meg.

°C	O_2 (mg/dm^3)	°C	O_2 (mg/ dm^3)	°C	O_2 (mg/ dm^3)
0	14,16	10	10,92	20	8,84
1	13,77	11	10,67	21	8,68
2	13,40	12	10,43	22	8,53
3	13,05	13	10,20	23	8,38
4	12,70	14	9,98	24	8,25
5	12,37	15	9,76	25	8,11
6	12,06	16	9,56	26	7,99
7	11,76	17	9,37	27	7,86
8	11,47	18	9,18	28	7,75
9	11,19	19	9,01	29	7,64
10	10,92	20	8,84	30	7,53

Amennyiben tehát a hőmérséklet 18°C-ról 19°C-ra emelkedik, akkor az oldott oxigén koncentrációja 9,18 mg/l-ről 9,01 mg/l-re csökken. 1°C hőmérséklet növekedésre az O_2 koncentrációjának változása: 9,01-9,18 = -0,17 (mg/l)

A példánkban a keresett hőmérséklet 18,3-18,0 = 0,3°C-kal tér el a táblázatban található értéktől. 0,3°C hőmérséklet növekedésre a változás a következő: 0,3.(-0,17) = -0,051

18,3°C-on az oldott oxigén koncentrációja tehát: 9,18-0,051 = 9,129 mg/dm^3

Az értéket két tizedes pontosságra kerekítve adjuk meg: 9,13 mg/dm^3

A 18,3 °C hőmérsékletű vízből vett mintából meghatároztuk az oldott oxigén koncentrációját, ez 8,43 mg/dm^3-nek adódott. A fenti táblázat adataiból interpolációval meghatároztuk, hogy ezen a hőmérsékleten, légköri nyomáson maximálisan 9,13 mg oxigén oldódhat vízben. Ezt az értéket tekintjük 100%-os telítettségnek.

Az oxigén telítettsége a példánkban mért adatokra a következőképpen alakul:

$$Oxigén\ telítettség(\%) = \frac{8,43}{9,13} \cdot 100\%$$

Az oldott oxigén koncentrációját a víz sótartalma is befolyásolja, amit vezetőképesség méréssel tudunk meghatározni. Sok oldott oxigénmérő vezetőképességet és hőmérsékletet is képes mérni, hiszen mindegyik paraméter mérése elektrokémiai elven történik és a vízben megállapított értékeik hatást gyakorolnak egymásra.

1000 mg/ dm^3 oldott só az oxigén egyensúlyi koncentrációját az alábbiak szerint csökkenti:

- 0 °C-on 0,06405mg/dm^3
- 10 °C-on 0,06217mg/dm^3
- 20 °C-on 0,04777mg/dm^3
- 30 °C-on 0,04085mg/dm^3

Hasonlítsuk össze a két módszerrel mért oldott oxigén értékeket.

Felhasznált irodalom

- Dr. Galbács Gábor, Dr. Galbács Zoltán, Dr. Sipos Pál: Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok, JATEPress, Szeged, 2003
- Dr. Rácz Istvánné: Vízkémia II. Szent István Egyetem, 2011
- Dr. Braun Mihály, Dr. Baranyai Edina, Hubay Katalin, Tóth Csilla Noémi, Harangi Sándor: A környezetanalitika szervetlen kémiai módszerei. Debreceni Egyetem, 2017
- Dr. Széles Gábor: A vezetőképesség-mérés gyakorlata (https://www.muszeroldal.hu/)
- Dr. Füzesi István: Konduktometria. Nyugat-Magyarországi Egyetem, gyakorlati jegyzet, 2010
- Dr. Roth Csaba: Konduktometria. Eötvös Lóránd Tudományegyetem, gyakorlati jegyzet, 2014
- Dr. Inzelt György: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei. Nemzeti Tankönyvkiadó, 1999
- Pokol György, Gyurcsányi E. Róbert, Simon András, Bez László, Horvai György, Horváth Viola, Dudás Katalin Mária: Analitikai Kémia. Typotex Kiadó, 2017
- Dr. Bényei Attila: Műszeres analitika gyakorlat - Konduktometriás mérés. Debreceni Egyetem, 2012
- Burger: Kálmán: Az analitikai kémia alapjai. Semmelweis Kiadó, 2012
- Dr. Galbács Gábor: Műszaki analitikai kémia - Bevezetés az elektroanalitikába. Szegedi Egyetem, előadásanyag, 2010
- Csegény József, Felszíni és felszín alatti vizeink állapota, Felső-Tisza-vidéki Környezetvédelmi és Vízügyi Igazgatóság
- Csizmarik Gábor: Hidrobiológia. Szent István Egyetem, 2011
- K. Zinoubi, H. Majdoub, H. Barhoumi, S. Boufi, N. Jaffrezic-Renault: Determination of trace heavy metal ions by anodic stripping voltammetry using nanofibrillated cellulose modified electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry Volume 799, 15 August 2017, Pages 70-77
- Samuel P. Kounaves: Voltammetric Techniques. Tufts University, Chapter 37 - Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, 1998

6.2. Optikai mérések

6.2.1. UV-VIS spektrofotometria: fenol- és cianidtartalom mennyiségi mérése talajkivonatból, nitrogén-oxidok meghatározása levegőből

UV-látható spektrofotometria

Az UV-látható spektrofotometria igen elterjedten alkalmazható a környezetanalitikában, számos szennyezőanyag minőségi azonosítására és mennyiségi meghatározására dolgoztak ki fotometriás módszereket. A készülékek viszonylag könnyű kezelhetősége, a mérés gyorsasága és kis mintaigénye ideálissá teszi a technikát a környezeti analízisben sokszor megkövetelt sorozatelemzésre is.

A gerjesztésben résztvevő foton energiája az UV ($200\ nm \leq \lambda \leq 400\ nm$) és a látható ($400\ nm \leq \lambda \leq 800\ nm$) tartományban a külső elektronok kötési energiájának megváltoztatására fordítódik: megváltozik a molekulák elektroneloszlása, a kötő, lazító vagy nemkötő elektronjaik kisebb energiájú pályákról nagyobb energiájú pályákra kerülnek. A besugárzásra használt fény hullámhosszának függvényében ábrázolva a regisztrált fényelnyelést kapjuk meg a minőségi és mennyiségi információt egyaránt hordozó **abszorpciós spektrumot**.

Általában híg oldatokból tanulmányozható a legjobban az abszorpciós színkép, hiszen ezekben kisebb mértékben kell különböző kölcsönhatásokra, interferenciákra számítani. A létrejövő folytonos spektrumra jellemző, hogy a vonalak igen sűrűn helyezkednek el, így gyakran összemosódnak. A keletkező sávok és sávrendszerek elhelyezkedése a vegyületek, valamint kötéstípusok azonosításában segít, míg az abszorpciós sávok intenzitása a koncentrációról nyújt mennyiségi információt. A spektrofotometriás mérés kvantitatív alapja a **Lambert-Beer törvény:**

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

, ahol

A az abszorbancia értéke,

ε az anyagi minőségre jellemző és a koncentrációtól független állandó, az úgynevezett moláris abszorbancia vagy extinkciós koefficiens,

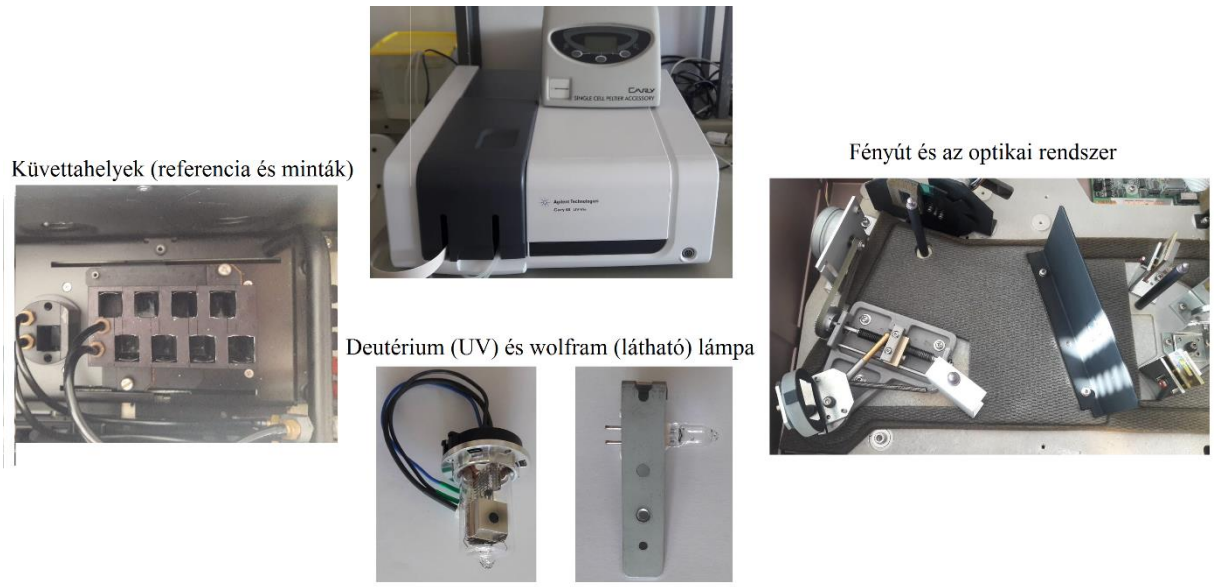
c a koncentráció,

l pedig az elnyelő közeg rétegvastagsága.

Az *l* értékét általában cm-ben, a koncentrációt pedig mol/dm^3 mértékegységben szoktuk megadni.

Amennyiben a módszert nem csupán egy anyag beazonosítására, hanem mennyiségi meghatározásra kívánjuk alkalmazni, fontos, hogy a módszerfejlesztés során gondosan ügyeljünk a megfelelő **abszorpciós maximum** hullámhosszának kiválasztására. Ez általában egy sávként jelenik meg a spektrumban, és sem a leszálló, sem a felszálló ágán kiválasztott pont nem fog megfelelő kvantitatív információt nyújtani. Pontos eredményt csak akkor kapunk, ha valóban a maximum értéken végezzük az analízist, ugyanis ezen a hullámhosszon csökken leginkább a rendszeres hiba értéke. Amennyiben a környezeti mintában több komponens meghatározását tervezzük, érdemes a mérendő komponensek standard oldatainak abszorpciós spektrumát felvenni, azok ismeretében ugyanis a zavaróhatások könnyebben felismerhetőek. A környezeti analízis során sokszor nagy koncentrációban jelenlévő főkomponens mellett kell kis mennyiségben várható szennyezőanyagokra vonatkozó méréseket végezni. Ilyen esetben nagy abszorbanciát mutató sávhely kiválasztásával tudjuk növelni a spektrofotometriás módszer érzékenységét.

Az alábbi ábrán egy UV-látható tartományban mérő spektrofotométer és főbb részeinek fényképei láthatóak.



6.2.1 ábra UV-látható spektrofotométer (saját)

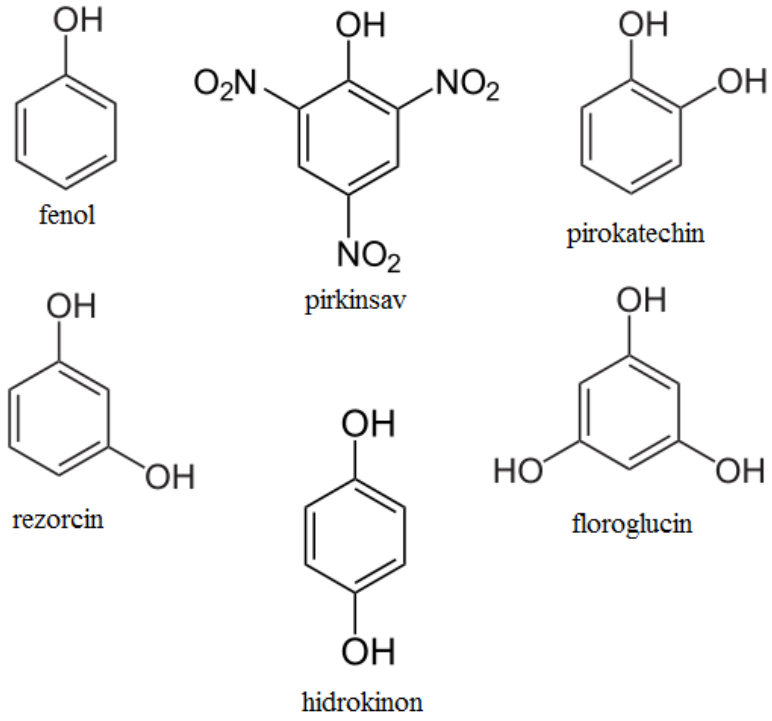
A készülékek felépítésüket tekintve sugárforrásból (általában wolfram- és deutériumlámpa), mintatérből, monokromátorból és detektorból állnak. Egy, illetve kétfényutas konstrukcióban kerülnek kereskedelmi forgalomba attól függően, hogy fix hellyel rendelkező referenciapozíciót tartalmaznak-e a mintatérben. Az itt elhelyezett vak oldatra (desztillált víz,

oldószer) kapott jel folyamatosan regisztrálásra és levonásra kerül a mérés során. A detektálást tekintve alkalmaznak fotocellát, valamint diódasoros készülékeket.

1. **Fenoltartalom mennyiségi meghatározása talajoldatból**

A **fenolok** hidroxilcsoportokat tartalmazó, aromás szerves vegyületek, amelyek jellegzetessége, hogy a hidroxilcsoportok magához az aromás gyűrűhöz kacsolódnak. Halmazállapotukat tekintve előfordulnak szilárd és folyékony formába, jellegzetes szag és magas forráspont jellemzi őket.

Az alábbiakban néhány fontosabb fenolvegyület képletét tüntettük fel:



6.2.2 ábra

Fertőtlenítő hatásuk miatt megjelenhetnek a tisztítószerekben, vegyipari és laboratóriumi folyamatokban, valamint a festékgyártásban és a faiparban is széleskörűen alkalmazzák a fenolvegyületeket, amelyek az antropogén források mellett természetes folyamatokból is származhatnak (megtalálhatóak többek között a kőszénkátrányban és az ásványi olajokban.) A hidroxilcsoportok számával nő a fenolvegyületek vízoldhatósága, ami megkönnyíti a környezetbe való kijutásukat és terjedésüket. Az ivóvizekben íz- és szagrontó hatásúak, adott koncentrációérték felett pedig az élő szervezetre nézve mérgezőek, így határértékek vonatkoznak rájuk.

A fenolok közül a karcinogén hatással is bíró klórfenolokat növényvédőszerekben is alkalmazzák, így a vizeken kívül a talajból történő mennyiségi meghatározásuk is fontos.

Az UV-látható spektrofotometriás elemzés során vagy az egyik leggyakrabban előforduló vegyületet, magát a **fenolt** mérik, vagy az úgynevezett **fenol-indexet** határozzák meg.

- Fenoltartalom meghatározása

Maga a fenol az egyik legegyszerűbb aromás vegyület, amelyben egy benzolgyűrűhöz egy hidroxilcsoport kapcsolódik.

Képlete: **C_6H_5OH**

A fenolt egy igen egyszerű és olcsó ipari folyamatban állítják elő, amely melléktermé egy szintén jól hasznosítható kémiai anyag: az aceton. A reakcióban katalitikusan oxidálják az **izopropil-benzolt** (ismertebb nevén a kumolt), kumol hidroperoxidot eredményezve:

$$C_6H_6 – C_3H_7 + O_2 \rightarrow C_6H_5 – C_3H_6 – O – O – H$$

Ezt követően savas katalízist alkalmazva állítják elő a fenolt, illetve az oldószerként funkcionáló acetont:

$$C_6H_5 – C_3H_6 – O – O – H \rightarrow C_6H_5 – OH + C_3H_6O$$

A környezetvédelmi analízis során a fenoltartalmat legegyszerűbben UV spektrofotometriás méréssel lehet meghatározni.

Vegyük fel a fenoltartalmú standrad oldat abszorpciós spektrumát 200 és 400 nm hullámhossztartományban 5 nm-es mérési pontokkal. Ebben a hullámhossztartományban kvarc küvettákat kell alkalmazni, amelyek az UV fényt áteresztik, szemben az üveggel. Két küvettát használunk:

- az egyikbe nagy tisztaságú ioncserélt vizet töltünk és két oldalát, amelyet a fényútba helyezünk, alaposan megtöröljük a maradék vízcseppektől és ujjlenyomatoktól,
- a másik küvettába a standrad oldatot töltjük, és szintén megtöröljük.

Kétfényutas készülék esetében a vizet tartalmazó küvettát a spektrofotométer referenciapozíciójába helyezzük, és a mérés végéig ott tartjuk. Egyfényutas műszer alkalmazása során minden mérés előtt a vizet tartalmazó vakoldatra nullázunk.

A mérés során regisztráljuk a kapott abszorbancia értékeket majd ábrázoljuk azokat a hullámhossz függvényében. Keressük meg a kapott spektrumon az abszorpciós maximumot

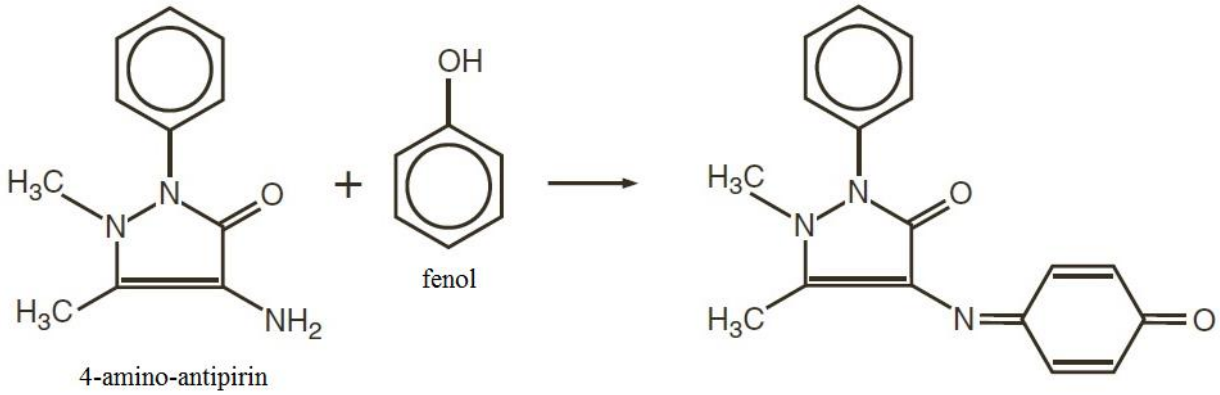
(λ_{max}). Maga a benzol szimmetrikus elektronrendszerrel rendelkezik, amit a rajta található szubsztituensek megbontanak, eltolódást eredményezve az ultraibolya spektrumában. Míg a benzolnak az elnyelési maximuma 255 nm-es hullámhossznál jelentkezik, az egy hidroxilcsoporttal rendelkező fenol 272 nm-en mutat maximumot. Ez a jelenség teszi alkalmassá az UV spektrofotometriás technikát a minőségi és összehasonlító oldatok alkalmazása mellett a mennyiségi meghatározásra.

A fenol mennyiségi meghatározását az abszorpciós maximumon végezzük: állítsuk be erre a hullámhosszra a spektrofotométert. Az ismert koncentrációjú fenol törzsoldatból hígítási sort készítünk és egymás után regisztráljuk az abszorbanciájukat. Ábrázoljuk a mért értékeket a hígítási sor függvényében milliméterpapíron vagy szoftveresen, és megkapjuk a kalibrációs egyenest. Az egyenes meredekségének segítségével határozzuk meg az egyenletét. Ezután mérjük meg a készített talajoldatok abszorbanciáját a fenol abszorpciós maximumán, majd a kapott értékeket helyettesítsük be a kalibrációs egyenes egyenletébe, ami így megadja az ismeretlen minta fenolkoncentrációját. Amennyiben a kalibrációs sorozat koncentrációtartományánál nagyobb a talajoldat mért fenoltartalma, vagy hígítsuk azt, vagy további kalibrációs tagokkal bővítsük a standard sorozatunkat.

Mintánként három párhuzamos meghatározást végezzünk és számoljuk ki a minták szórását (SD) és relatív szórását (RSD%).

- <u>„Fenolindex” meghatározása</u>

A fenoltartalom mérése mellett a benzol és homológjainak oxiszármazékai együttesen meghatározva a környezeti mintákból információval szolgálnak a fenolvegyületek minőségi és mennyiségi viszonyait illetően. A „fenolindex” szabvány szerint mg/l koncentrációegységben adja meg azon fenolvegyületek összkoncentrációját, amelyek **4-amino-antripirinnel** (1-fenol-2,3-dimetil-4-amino-5-pirazolon) színreakciót adnak. A reakció kálium-[hexaciano-ferrát(III)] (vörös vérlúgsó, $K_3[Fe(CN)_6]$) jelenlétében történik és a para-helyzetű halogén-, karbonil-, szulfo-, vagy hidroxil-csoportokat tartalmazó fenolvegyületek vizsgálatára alkalmas a módszer, amelyeket a reagens leszorít és színes komplex képződik.



6.2.3 ábra A fenol reakciója 4-amino-antipirinnel

Az így keletkező színes oldatok látható tartományban, 510 nm-en spektrofotometriás módszerrel mérhető elnyelést produkálnak. A kalibrációhoz nem áll rendelkezésre pontosan olyan összetételű, fenolvegyületeket ismert koncentrációban tartalmazó standard oldat, amilyen a mérendő környezeti minta, ezért fenol törzsoldatból készítünk hígítási sort. Ezáltal minden, a reakcióban résztvevő fenolvegyület fenol kalibráció mellett kerül elemzésre, így a végeredményként kapott mennyiségi értéket **„fenolindex”**-nek nevezzük[126].

A fenolok teljes koncentrációjának meghatározását elsősorban felszíni, felszín alatti, szenny- és ivóvizekből végzik, de hulladékok és talajminták esetében is szükséges lehet.

Az alábbiakban két típusú analízist mutatunk be: a **direkt spektrofotometriás** és a **kloroformos extrakciót** követő analízist. Az előbbivel 50 µg/l koncentrációhatárig lehet a fenolvegyületeket mennyiségileg meghatározni, míg utóbbival az érzékenység növelhető, így a kimutatási határ 5 µg/l érték alá csökkenthető.

Folyadék halmazállapotú minták fenolindex meghatározása az alábbiak szerint történik:[127]

A környezeti mintákat a begyűjtést követően 4 ^{o}C -os hőmérsékleten hűtve tároljuk és 24 órán belül feldolgozzuk. A biológiai degradáció megakadályozására 1 g/L koncentrációjú réz-szulfát oldat adagolható, valamint a minták kémhatását savanyítással 4-es pH érték alá kell állítani, amihez többek között foszforsav alkalmazható. Ezzel a művelettel a kéntartalmú vegyületek

[126] A „fenolindex” megállapítására bemutatott módszer nem ad lehetőséget a különböző fenolvegyületek szelektív elválasztására és meghatározására. Amennyiben a vizsgálat célja a szeparált kvantitatív elemzés, úgy kromatográfiás technikák alkalmazása szükséges.

[127] A leírásban található receptek csak iránymutatóak, a vizsgálandó minta mennyiségének függvényében az oldatok térfogatán változtatni szükséges.

zavaróhatása is kiküszöbölhető. A klórtartalom beindíthatja a fenoltípusú vegyületek oxidációját, aminek elkerülésére vas(II)-ammónium-szulfátot adhatunk a mintákhoz.

Az analízishez az alábbi vegyszerek, oldatok és reagensek szükségesek:

- **foszforsav oldat**: hígítsunk 10 ml 85 % (m/m) foszforsavat 100 ml végtérfogatra desztillált vízzel
- **réz-szulfát oldat**: oldjunk fel 100 g szilárd réz-szulfátot ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) és készítsük belőle 1 liter oldatot desztillált vízzel
- **pufferoldat**: oldjunk fel 16,9 g szilárd ammónium-kloridot (NH_4Cl) 143 ml tömény ammóniában és egészítsük ki 20 ml végtérfogatra desztillált vízzel. Az így kapott oldatból a desztillált minta minden 100 milliliteréhez 2 ml-t adva a pH-t a kívánt 10-re állíthatjuk.
- **amino-antripirin oldat**: oldjunk fel 2 g szilárd 4-amino-antripirint desztillált vízben és készítsünk 100 ml oldatot
- **kálium-hexaciano-ferrát oldat**: készítsünk 100 ml oldatot úgy, hogy 8 g szilárd anyagot ($K_3[Fe(CN)_6]$) desztillált vízben feloldunk
- **fenol törzsoldat**: 1,0 g fenolt frissen kiforralt és lehűtött desztillált vízben oldunk és 1 liter oldatot készítünk. Az oldat milliliterenként 1 mg fenolt tartalmaz.
- **„A" oldat**: oldjunk fel 10 ml-t a fenol törzsoldatból és hígítsuk 1000 ml végtérfogatra desztillált vízzel. Az így kapott „A" oldat minden millilitere 10 µg fenolt tartalmaz.
- **„B" oldat**: vegyünk ki 100 ml-t az „A" oldatból és hígítsuk 1000 ml végtérfogatra desztillált vízzel. A „B" oldat minden millilitere 1 µg fenolt tartalmaz.
- **kloroform**
- **vas(II)-ammónium-szulfát**: oldjunk fel 1,1 g szilárd vas(II)-ammónium-szulfátot 500 ml desztillált vízben, ami 1 ml tömény kénsavat tartalmaz és frissen felforralt majd lehűtött desztillált vízzel egészítsük ki 1 liter végtérfogatra.

A meghatározást több olyan komponens is zavarhatja, amelyektől a folyadék mintából mérendő fenolvegyületek desztillációval elválaszthatók. Fontos szem előtt tartani, hogy a fenolvegyületek illékonysága eltérő, ezért azonos térfogatú desztillátumokat kell szednünk.

A desztilláláshoz 500 ml mintát megfelelő méretű főzőpohárba mérünk. Amennyiben a mintaoldatot előzőleg nem tartósítottuk, úgy most adjunk hozzá annyi foszforsavat, ami a pH-t

4 körülire állítja, valamint 5 ml réz-szulfát oldatot. Desztilláljunk le 450 ml-t a mintából, majd állítsuk le a desztillációt és amikor a minta már nincs forrásban, adjunk hozzá 50 ml meleg desztillált vizet. A folyamatot folytassuk addig, amíg 500 ml desztillátumot gyűjtünk. Amennyiben a kapott oldat nem tiszta, engedjük át egy membránszűrőn.

Direkt fotometriás meghatározás:

Az „A" oldat segítségével készítsük el az alábbi táblázatban szereplő kalibrációs tagokat 100 ml térfogatú mérőlombikokba:

„A" oldat (ml)	Koncentráció (µg/l)
0	0,0
0,5	50,0
1,0	100,0
2,0	200,0
5,0	500,0
8,0	800,0
10,0	1000,0

A desztillált minták 100 milliliteréhez, illetve amennyiben nem volt szükség desztillációra, akkor a mintaoldat vagy abból készült hígított oldat 100 milliliteréhez, valamint az elkészített kalibráló tagokhoz adjunk 2 ml puffer oldatot és rázzuk össze alaposan. Az így kapott minta- és standard oldatok pH értéke 10 ± 0,2 kell, hogy legyen.

Következő lépésben minden oldathoz adjunk hozzá 2,0 ml-t az előre elkészített amino-antripirin és további 2,0 ml-t a kálium-hexaciano-ferrát reagensből, majd újból homogenizáljuk őket. Hagyjuk állni a mintákat 15 percig a reakció végbemeneteléhez, majd állítsuk a spektrofotométert 510 nm-es hullámhosszra és nullázzuk a készüléket vak oldatra. Koncentráció szerinti növekvő sorrendben mérjük végig előbb a standard kalibrációs tagokat, majd az előkészített talajoldatokat. Regisztráljuk a jegyzőkönyvünkbe a kapott abszorbancia értékeket. Két mérés között a küvettát öblítsük desztillált vízzel, valamint a mérendő oldat kis mennyiségével.

Kloroformos extrakciós módszer

A „B" oldat segítségével készítsük el az alábbi kalibrációs tagokat. Ezt úgy is megtehetjük, hogy a szükséges térfogatokat egyből a választótölcsérbe pipettázzuk, amelyben az extrakciót végrehajtjuk, és 500 ml-re kiegészítjük desztillált vízzel.

„B” oldat (ml)	Koncentráció (µg/l)
0	0,0
3,0	,0
5,0	10,0
10,0	20,0
20,0	40,0
25,0	50,0

A választótölcsérbe az 500 ml össztérfogatú mintán/kalibrációs standardon kívül 10 ml pufferoldatot pipettázunk a 10 körüli pH beállítása érdekében, majd összerázzuk. Hozzáadunk 3,0 ml amino-antripirin, illetve további 3,0 ml kálium-hexaciano-ferrát reagenst és újból homogenizáljuk. Három percet várunk, hogy a reakció lejátszódjon, majd 25 ml kloroformmal legalább tízszer kirázzuk az oldatot, hagyjuk a kloroformos fázist kiülepedni, majd újból tíz rázó mozdulat következik. A kloroformos extraktumot szűrjük le szűrőpapíron és ne adjunk hozzá további mennyiséget az oldószerből.

Figyelem: a kloroformmal megfelelő elszívású fülke alatt dolgozzunk és ügyeljünk a használt oldószer környezetbarát gyűjtésére!

Spektrofotométer segítségével 460 nm hullámhosszon mérjük meg vak mintával szemben a standard oldatokból illetve mintákból készült extraktumok abszorbanciáját és jegyezzük fel a jegyzőkönyvünkben.

Figyelem: A fotometráláshoz zárható küvettát használjunk, mert a párolgó oldószer miatt egyrészt töményednek az oldatok, másrészt korrózió léphet fel a készülék belsejében.

6.2.4 ábra Különböző térfogatú, lezárható küvették (saját)

Az extrakciós módszer esetében a rázótölcsérbe kerülő 500 ml végtérfogatú minta nem tartalmazhat 25 µg-nál nagyobb mennyiségben fenolvegyületet. Amennyiben ez a kitétel nem teljesül, a mintát hígítani kell, vagy a direkt fotometriás eljárást választani a kvantitatív elemzéshez.

Mind a direkt fotometriás, mind az extrakciós módszer esetében ábrázolnunk kell az elkészített kalibráló oldatok koncentrációjának függvényében a rájuk mért abszorbancia értékeket. A kapott koncentráció-jel függvény egyenlete alapján meg tudjuk határozni a minták összes fenoltartalmát, amiből a fenolindex kiszámítható:

$$fenolindex = \frac{m}{V_0} \times 1000, \text{ ahol}$$

m a kalibrációs görbe alapján kapott fenolmennyiség [mg],

V_0 pedig a minta térfogata [ml].

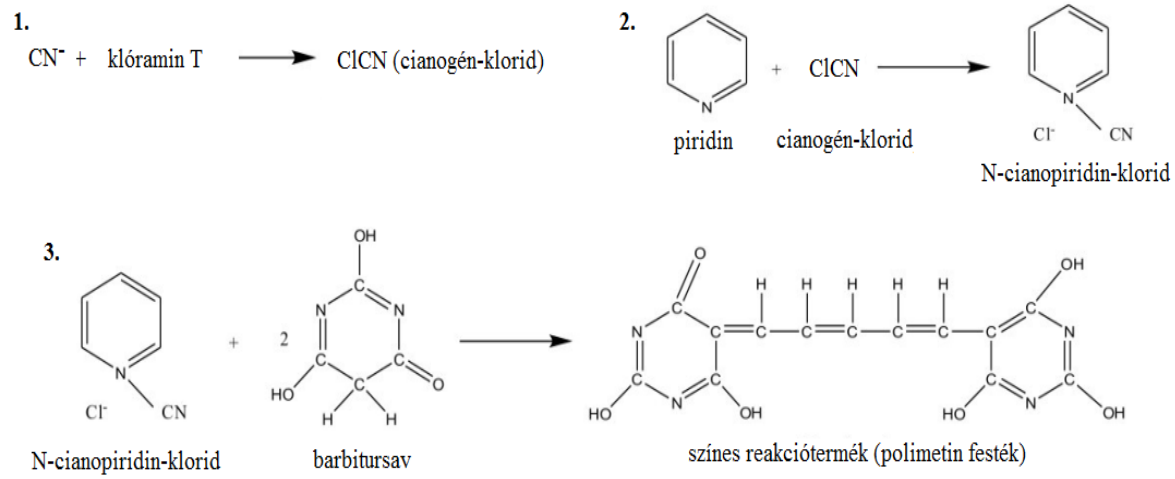
2. Cianidtartalom mennyiségi meghatározása talajoldatból

A **cianocsoportot** (-C≡N) tartalmazó szervetlen vegyületeket cianidoknak nevezzük, melyek többsége az élő szervezetre nézve kifejezetten toxikus hatású, gátolja ugyanis a szövetek közötti oxigéncserét.

A természetben szervetlen és szerves formában is jelen vannak, mennyiségükre szigorú határértékek vonatkoznak. Az antropogén eredetű ciánszennyezés fő forrásai többek között a fém- és galvánipar, a bányászat, a gyógyszer- és vegyipar. A természeti elemekben akár gyengén disszociált, ionos vagy komplex formában is jelen lehet, elsősorban a környező médium kémhatásának függvényében. A természetes cianidtartalma a hazai vizeknek µg/l alatti tartományban van, amennyiben nem történik szennyezés.

A környezeti mintákból **összes** és **könnyen felszabaduló cianidtartalmat** szoktak meghatározni.

A módszer elvi alapja a cianidok **klóramin T**-vel történő reakcióján alapul, amelyben cianogén-klorid képződik. A terméket piridinszármazékkal és barbitursavval kezelve polimetin festék keletkezik, amely színes oldatot eredményez.



6.2.5 ábra A cianidtartalom meghatározásának alapjául szolgáló König-reakció

A minták azonnal feldolgozandóak, hűtve tárolva (2-5 ^{o}C) pedig 24 óráig állnak el.

Ezzel a módszerrel a szabad cianid, illetve a komplexeinek koncentrációja határozható meg spektrofotometriásan.

A mennyiségi meghatározáshoz szükséges reagensek:

- **nátrium-hidroxid oldat:** oldjunk fel 10 g szilárd nátrium-hidroxidot 1 liter desztillált vízben
- **nátrium-foszfát ($NaHPO_4 \bullet H_2O$):** oldjunk fel 138 g szilárd nátrium-foszfátot 1 liter desztillált vízben (1 M) és felhasználásig tartsuk hűtőben a készített oldatot
- **klóramin T oldat ($C_7H_7ClNNaO_2S$):** oldjunk fel 1,0 g szilárd anyagot 100 ml desztillált vízben (0,44%) és tároljuk hűtve a felhasználásig az oldatot
- **piridin-barbitursav reagens ($C_5H_5N \bullet C_4H_4N_2O_3$):** mérjünk 15 g barbitursavat egy 250 ml térfogatú mérőlombikba és adjunk hozzá annyi desztillált vizet, ami megnedvesíti a szilárd anyagot. Mérjünk hozzá 75 ml piridinoldatot és rázzuk össze. Lassan, csepegtetve adjunk hozzá 15 ml tömény sósavoldatot, folyamatosan keverjük és hűtsük le szobahőmérsékletűre. A keveréket töltsük fel 250 ml végtérfogatra desztillált vízzel. Sötét, hűvös helyen tárolva a kapott reagens 6 hónapig használható.
- **kálium-cianid törzsoldat:** oldjunk fel 2,51 g kálium-cianidot és 2 g kálium-hidroxidot 900 ml desztillált vízben. Standardizáljuk az oldatot 0,0192 N ezüstnitrát oldattal és hígítsuk a kívánt koncentrációra: 1 ml = 1000 µg CN^-
- **kálium-cianid közti standard oldat:** vegyünk ki 100 ml térfogatot a kálium-cianid törzsoldatból és hígítsuk 1000 ml végtérfogatra desztillált vízzel (1 ml = 1000 µg CN^-)

- **kálium-cianid oldat:** naponta frissen készítjük a kálium-cianid közti standard oldatból, amely 100 milliliterét 10 ml nátrium-hidroxiddal együtt 1 liter végtérfogatra hígítjuk desztillált vízzel

Figyelem: a kálium-cianid erősen mérgező! Kerüljük az oldat savanyítását, ami toxikus hidrogén-cianid gázképződést eredményezhet. Fülke alatt, megfelelő védőöltözetben szabad dolgozni vele. A tömény sósavoldattal vegyifülke alatt, megfelelő védőöltözetben (védőszemüveg, gumikesztyű) végezhető munka!

Mérjünk ki 50 ml mintát egy 100 ml térfogatú mérőlombikba. A minta 500 ml-ét szükség esetén desztilláljuk. Ügyeljünk rá, hogy hűtőben tárolt minták esetében várjuk meg, amíg elérik a szobahőmérsékletet. Adjunk hozzá 15 ml 1M koncentrációjú nátrium-foszfát oldatot és rázzuk össze. Pipettázzunk a lombikba 2 ml-t a klóramin T oldatból, majd homogenizáljuk újból. Egyes minták reagálhatnak a klórral, ezért egy perc elteltével ellenőrizzük a feleslegben lévő klór jelenlétét kálium-jodiddal és keményítővel átitatott indikátorpapírral. Amennyiben a teszt negatív, adjunk további 0,5 ml klóramin T oldatot a mintához, várjunk egy percet és végezzük el a kálium-jodidos keményítő tesztet. Addig folytassuk a 0,5 ml klóramin T adagolását és a klórfelesleg ellenőrzését, amíg pozitív próbát kapunk. Újabb egy-két perc leteltével pedig pipettázzunk 5 ml piridin-barbitursav reagenst a mérőlombikba és rázással elegyítsük. Töltsük jelre a lombikot 100 ml végtérfogatra desztillált vízzel. Várjunk 8 percet a szín megjelenéséig, majd állítsuk a fotométert 578 nm-re és regisztráljuk az oldat abszorbanciáját vak mintával szemben.

A kalibrációhoz a kálium-cianid oldatból a táblázatban megadott térfogatokat pipettázzuk 250 ml térfogatú mérőlombikba. Mindegyikhez adjunk 50 ml nátrium-hidroxid oldatot és töltsük jelig desztillált vízzel.

Kálium-cianid oldat (1 ml = 10 µg CN^-)	**Koncentráció (µg CN^-/liter)**
0	0 (vak)
1.0	40
2.0	80
5.0	200
10.0	400
15.0	600
20.0	800

A standard oldatokból vegyünk ki 50 ml-t és mérjük 100 ml térfogatú mérőlombikokba. Kezeljük őket a fent leírtak alapján ugyanúgy, mint a mintát, hogy a kívánt színreakció után fotometriálhatók legyenek. Így a kalibráló oldatok cianidkoncentrációja a reakciót követően pont fele lesz a fenti táblázatban foglalt értékeknek.

Mérjük meg 578 nm hullámhosszon a standard kalibráló oldatok fényelnyelését és jegyezzük fel az abszorbancia értékeket. Ábrázoljuk azokat a koncentráció függvényében és illesszünk a kapott pontokra egyenes. Az egyenes egyenlete alapján határozzuk meg a minta cianidtartalmát µg/l koncentrációegységben az alábbi képlet alapján:

$$CN^- \text{ (µg/l)} = \frac{A \times B \times C}{D \times E}, \text{ ahol}$$

A: a koncentráció-jel függvényről leolvasott µg/l CN^-

B: a minta térfogata ml-ben a kolorimetriás előkészítést követően (ajánlott térfogat 100 ml)

[128]C: a minta térfogata desztillációt követően (ajánlott térfogat 250 ml)

[129]D: az eredeti minta térfogata desztilláció előtt (ajánlott térfogat 500 ml)

E: a kolorimetriás vizsgálathoz használt minta térfogata

3. Nitrogén-oxidok meghatározása levegőből

A nitrogén-oxidok (NO_x) gyűjtőnév alatt elsősorban a **nitrogén-monoxidot** és a **nitrogén-dioxidot** szoktuk érteni, melyek kiemelt légszennyezőanyagként vannak számon tartva. Szerepet játszanak a savas ülepedésben és a fotokémiai szmog kialakulásában, így az élő szervezetet és az épített környezetet közvetve és közvetlenül is károsítják. Az emberre nézve légzőszervi problémákat okoznak a felső és az alsóbb légutakban egyaránt, károsítják a nyálkahártyát és nagyobb koncentrációban a tüdő szöveteit is.

Spektrofotometriás mennyiségi meghatározásukhoz az alábbi reagensekre van szükség:

- **abszorbens oldat:** óvatosan adjunk 2,8 ml tömény kénsavat egy desztillált vízzel félig megtöltött egyliteres flaskába. Homogenizáljuk, majd pipettázzunk hozzá 6 ml 3 tömegszázalékos hidrogén-peroxidot, amelyet frissen hígítunk 30 tömegszázalékos, tömény peroxid oldatból. A flaskát töltsük fel 1 liter végtérfogatra desztillált vízzel,

[128] Amennyiben a mintát desztillálással is előkészítettük
[129] Amennyiben a mintát desztillációval is előkészítettük

rázzuk össze és fénytől védett, hűvös helyen történő tárolás esetén is maximum egy héten belül használjuk fel.

- **füstölgő kénsav**
- **fenol, szilárd**
- **legalább 95 % (m/m) tömény kénsav**
- **szilárd kálium-nitrát**, amit az oldatkészítés előtt legalább 2 órán keresztül 105 ^{o}C-on szárítunk
- **kálium-nitrát törzsoldat**: mérjünk ki analitikai mérleg segítségével pontosan 2,198 g előzőleg szárított, szilárd kálium-nitrátot és 1000 ml térfogatú mérőlombikban készítsünk belőle oldatot desztillált vízzel
- **kálium-nitrát oldat**: hígítsunk 10 ml-t a kálium-nitrát törzsoldatból 100 ml végtérfogatra desztillált vízzel (a kálium-nitrát oldat minden millilitere 100 µg nitrogén-dioxiddal eqvivalens)
- **fenolszulfonsav:** oldjunk fel 25 g szilárd fenolt 150 ml tömény kénsavban vízfürdőn, majd hagyjuk kihűlni. Adjunk hozzá 75 ml füstölgő kénsavat, majd melegítsük fel és tartsuk az oldatot 100 ^{o}C hőmérsékleten 2 órán keresztül. Sötét, hűvös helyen tároljuk az elemzés megkezdéséig.
- **tömény ammónium-hidroxid**

Figyelem: a tömény és füstölgő kénsavval fokozott elővigyázatossággal dolgozzunk, vegyifülke alatt, megfelelő védőfelszerelésben (védőszemüveg, gumikesztyű). Tömény ammóniaoldattal szintén elszívással rendelkező fülke alatt, védőöltözetben történhet kísérletes munka.

Mérjünk be 25 ml kénsavtartalmú abszorbens oldatot a levegőmintavevő impingerbe/impingerekbe. Áramoltassunk át egyenletes sebességgel levegőt, amelyet rotaméterrel mérjünk, egységnyi ideid. A kénsav a nitrogén-monoxidot és nitrogén-dioxidot elnyeli, miközben nitrozil-kénsav képződik:

$$2\ NO + H_2SO + ½\ O_2 \rightarrow 2\ HSO_3ONO + H_2O$$

$$2\ NO_2 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + HSO_3ONO$$

A mintavevő edényekből vigyük át maradékmentesen az abszorbens oldatokat 50 ml térfogatú mérőlombikba, kétszer 5 ml térfogatú desztillált vízzel történő átöblítés mellett. Töltsük jelre desztillált vízzel a lombikor és rázzuk alaposan össze. Az oldat 25 ml-ét

pipettázzuk porcelán kristályosító edénybe és vízfürdőn pároljuk szárazra, majd hagyjuk kihűlni. Adjunk 2 ml fenolszulfonsavat a száraz, visszamaradt mintához úgy, hogy mindenhol érje azt („vegyük fel" a száraz anyagokat a fenolszulfonsavba). Adjunk hozzá 1 ml desztillált vizet és 4 csepp tömény kénsavat. Gyakori kevergetés mellett melegítsük vízfürdőn 3 percig. Hagyjuk teljesen kihűlni az oldatot, majd adjunk hozzá 20 ml desztillált vizet és annyi ammónium-hidroxid oldatot cseppenként, ami a pH-ját 10-re állítja (ezt indikátorpapírral tudjuk folyamatosan ellenőrizni). Amennyiben szilárd részek maradnak a mintában, azokat szűréssel el kell távolítani (Whatman 41-es). A szűrletet, vagy amennyiben nem volt szilárd szemcse benne, az oldatot maradékmentesen 100 ml térfogatú mérőlombikba visszük és desztillált vízzel jelre töltjük.

Készítsünk standard kalibrációs oldatokat a pontos mennyiségi elemzéshez. Mérjünk be rendre 2,0 ml, 4,0 ml, 6,0 ml és 8,0 ml kálium-nitrát oldatot 50 ml térfogatú mérőlombikokba, illetve készítsünk egy vakot, ami nem tartalmaz kálium-nitrát oldatot. Adjunk mindegyikhez 25 ml abszorbens oldatot és 10 ml desztillált vizet, valamint cseppenként annyi nátrium-hidroxid oldatot, ami a pH-t 10-re állítja (hozzávetőleg 25-35 csepp). Töltsük jelig a lombikokat desztillált vízzel és rázzuk össze. Mindegyikből vegyünk ki 25 ml térfogatot és pipettázzuk porcelán kristályosító tálakba és kezeljük pontosan ugyanúgy, mint a mintákat. A folyamat végén a standard oldatok is 100 ml térfogatú mérőlombikokban lesznek.

Mérjük meg vakkal szemben a minták és a standard kalibrációs oldatok fényelnyelését 410 nm hullámhosszon. Ábrázoljuk a kalibrációs-jel függvényt milliméterpapíron vagy számítógép segítségével és határozzuk meg az egyenes egyenletéből a minták teljes nitrogén-oxid tartalmát. Amennyiben a minták abszorbanciája meghaladja a legtöményebb kalibrációs tagra mért értéket, hígítsuk a mintákat desztillált vízzel.

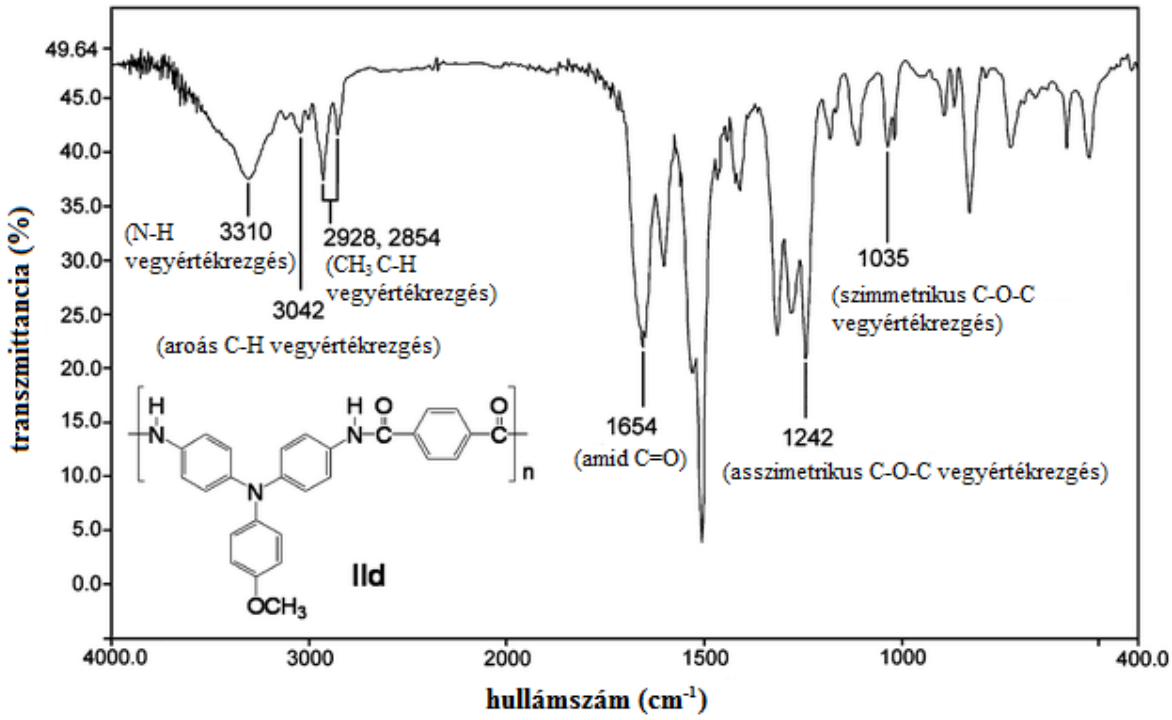
6.2.2 IR spektroszkópia: műanyagok azonosítása hulladékmintákban

Az infravörös (IR) tartományban vizsgálva a molekulák fényelnyelését azok forgás- és rezgésállapotairól nyerhetünk információt a kiválasztási szabálynak megfelelően, amit elsősorban kvalitatív célokra tudunk felhasználni. Az említett állapotok különböző hullámhosszúságú infravörös fénnyel gerjeszthetők:

- **forgási színképek**: 50-300 μm
- **rezgési színképek**: 2,5-50 μm
- **rezgési-forgási színképek**: 0,8-2,5 μm

A mintán áthaladó infravörös sugárzás hatására tehát a spektrumban rezgéstípusok jelennek meg, amelyek közül a **vegyértékrezgések** esetében az atomok a vegyértéktengely mentén közeledő és távolodó mozgást végeznek a kötésszög megváltozása nélkül. A **deformációs rezgéseknél** viszont állandó kötéstávolság mellett változik a kötésszög. Amennyiben a dipólmomentummal rendelkező atom vagy csoport rezgési frekvenciájával azonos a gerjesztésre használt sugárzás frekvenciája, akkor a kötés elnyeli azt. Az így létrejövő elnyelési (abszorbancia) vagy áteresztési (transzmittancia) spektrumokból az anyag szerkezetileg azonosítható.

Az alábbi ábrán egy műanyag áteresztési spektruma látható:



6.2.6 ábra Egy poliamid áteresztési IR spektruma[130]

Infravörös technikával gyakorlatilag bármilyen halmazállapotú minta vizsgálható, a legegyszerűbb azonban, a viszonylag homogén, szilárd, egy darabból álló anyagok elemzése, amelyek minta-előkészítés nélkül, közvetlenül tanulmányozhatók. A lemez vagy tömb alakú,

[130] Cha-Wen Chang, Guey-Sheng Liou és Sheng-Huei Hsiao: Highly stable anodic green electrochromic aromatic polyamides: synthesis and electrochromic properties. Journal of Materials Chemistry 17 pp. 1007-1015. (2007)

esetleg granulált műanyagok minőségének azonosítására ezért az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer, amely gyors és költséghatékony elemzést biztosít.

Az infravörös spektrométerek felépítésüket tekintve nagy hasonlóságot mutatnak az ultraibolya tartományban alkalmazott készülékekhez. Fontosabb egységeik a sugárforrás, a mintatér, a fényfelbontásért felelős monokromátor, valamint a detektor és a jelet regisztráló, valamint feldolgozó rendszer. Két készülékcsoportot különítünk el:

- **diszperzív** infravörös spektrométerek és
- **Fourier-transzformációs** infravörös spektrométerek (FT-IR).

A hagyományosnak tekinthető diszperziós készülékek a sugárforrás által kibocsátott egyedi frekvenciáit külön mérik, míg a Fourier-transzformációs eszközök polikromatikus fényforrással működnek, meglehetősen lecsökkentve a mérési időt.

Léteznek kisméretű, hordozható műszerek, amelyek a környezetanalitikai vizsgálatokban nagy jelentőségűek lehetnek azáltal, hogy helyszíni elemzést is lehetővé tesznek, például egy szeméttelepen. Egy ilyen, kézi FT-IR készülék látható az alábbi ábrán.

6.2.7 ábra Hordozható FT-IR készülék (saját)

A műanyagok azonosítása a hulladékmintákban fontos analitikai folyamat az újrahasznosítás szempontjából. A kapott, ismeretlen összetételű műanyagdarabok elemzését infravörös spektrometriával végezzük. A por állagú mintákat szilárd kálium-bromiddal keverve, nagy nyomású tablettázógép segítségével pasztillává formázzuk, a nagyobb darabok egy részletét óvatosan, megfelelő elszívással rendelkező vegyifülke alatt melegítéssel olvasztjuk, és vékony fóliát húzunk belőle. Utóbbit kihűlés után vizsgáljuk.

A műanyagminták azonosításában az alábbi táblázatok segítenek, melyek műanyagokra jellemző molekularészleteket sorolnak fel, valamint az atomcsoportokhoz tartozó karakterisztikus hullámszámokat tartalmazzák.

Az alábbi táblázat műanyagokra jellemző molekularészleteket tartalmaz[131]:

Név	Ismétlődő csoport	Rövidítés, kereskedelmi név
Polietilén	$-CH_2-CH_2-$	PE
Polipropilén	$-CH_2-CH(CH_3)-$	PP
Polibutén-l	$-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$	PB, Duraflex
Poliizobutilén	$-CH_2-(CH_3)C(CH_3)-$	PIB, Vistanex
Polisztirol	$-CH_2-CH(Ar)-$	PS, Styron, Edistar
Poli(vinil-klorid)	$-CH_2-CH(Cl)-$	PVC, Duran, Vestolit
Poli(vinilidén-klorid)	$-CH_2-CCl_2-$	PVDC, Ixan, Saran
Poli(tetrafluor-etilén	$-CF_2-CF_2-$	PTFE, Teflon, Halon, Fluon
Poli(trifluoro-kloro-etilén)	$-CF_2-CF(Cl)-$	PCTFE, Teflon, Neoflon
Poli(vinil-fluorid)	$CH_2-CH(F)$	PVF, Tedlar, Kynar
Poli(akril-nitril)	$-CH_2-CH(CN)-$	PAN, Barex
Poliakrilát	$-CH_2-CH(COOR)-$	Poliakrilát
Poli(metil-metakrilát)	$-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-$	PMMA, Plexiglas, Acrylite
Poli(oxi-metilén)	$-CH_2-O-$	POM, Delrin, Celcon, Ultraform
Poli(fenilén-oxid)	$-Ar(CH_3)(CH_3)-O-$	PPO/PPE, Prevex, Luranyl
Policarbonát	$-Ar-C(CH_3)(CH_3)-OCO-O-$	PC, Lexan, Makrolon
Polietilén-tereftalát	$-CH_2-CH_2-O-CO-Ar-CO-O-$	PET, Petra, Dacron, Valox
Polibutilén-tereftalát	$-(CH_2-CH_2)_2-O-CO-Ar-CO-O-$	PBT, Tenite, Celanex
Nylon 6	$-NH(CH_2)_5CO-$	PA 6
Nylon 6,6	$-NH(CH_2)_6NH-CO(CH_2)_4CO-$	PA 66, Zytel, Ultramid

[131] Galbács G.–Galbács Z.–Sipos P.: Műszeres analitikai kémiai laboratóriumi gyakorlatok

Nylon 6,10	$-NH(CH_2)_6NH-CO(CH_2)_8CO-$	PA 610, Amilan, Ultramid
Nylon 11	$-NH(CH_2)_{10}CO-$	Rilsan B
Nylon 12	$-NH(CH_2)_{11}CO-$	PA 12, Vestamid, Rilsan A
Poliszulfon	-Ar-(O=)S(=O)-Ar-O-	PSU, PES, Ultrason, Vietrex
Poli(vinil-acetát)	$-CH_2-CH(O-CO-CH_3)-$	PVAC, Vinylite
Poli(vinil-alkohol)	$-CH_2-CH(OH)-$	PVAL, Vinex
Poli(vinil-éter)	$-CH_2-CH(OR)-$	Lutonal
Szilikon	-(R-)Si(-R)-O-	SI, Silastic, Baysilone
Kazein	-NH-CO-	Kazein

Az alábbi táblázatban néhány atomcsoporthoz tartozó karakterisztikus hullámszám van feltüntetve[132]:

Kötéstípus	**Hullámszám (cm^{-1})**	**Megjegyzés**
O-H	3700-2500	ollózó-, torziós rezgés
N-H, H-N-H	3500-3200	ollózó-, torziós rezgés
C-H	3300	(acetilének) ollózó-, torziós rezgés
C-H	3030	(aromások) ollózó-, torziós rezgés
C-H	3100-3010	(olefinek) ollózó-, torziós rezgés
C-H	2970-2840	(alifások) ollózó-, torziós rezgés
S-H	2600-2550	ollózó-, torziós rezgés
Si-H	2300-2100	ollózó-, torziós rezgés
N=C=O	2270	ollózó-, torziós rezgés
C=N	2270-2240	ollózó-, torziós rezgés
C=C	2270-2100	ollózó-, torziós rezgés
N=N=N	2170-2130	aszimmetrikus vegyértékrezgés
C=C=C	1960	aszimmetrikus vegyértékrezgés
C=O	1870-1540	ollózó-, torziós rezgés
C=C	1690-1590	(olefinek) ollózó-, torziós rezgés
C=C	1610-1500	(aromások) ollózó-, torziós rezgés
N=N	1640-1570	ollózó-, torziós rezgés
C=N	1690-1470	ollózó-, torziós rezgés
N-H	1640-1510	deformációs rezgés
O=C-O	1620-1540	aszimmetrikus vegyértékrezgés
O-N=O	1670-1610	ollózó-, torziós rezgés
O÷N÷O	1650-1500	aszimmetrikus vegyértékrezgés
C-H	1490-1340	deformációs rezgés
CH_3	1430-1280	(olefinek) kaszáló rezgés
CH_3	1390-1360	deformációs rezgés
O-H	1450-1210	deformációs rezgés
O=C-O	1420-1300	szimmetrikus vegyértékrezgés
C-N	1420-1020	ollózó-, torziós rezgés
C-O	1430-1050	ollózó-, torziós rezgés
C-N=O	1410-1310	ollózó-, torziós rezgés
N-N=O	1410-1310	ollózó-, torziós rezgés
C-F	1410-1000	ollózó-, torziós rezgés

[132] Galbács G.–Galbács Z.–Sipos P.: Műszeres analitikai kémiai laboratóriumi gyakorlatok

O=S=O	1350-1300	aszimmetrikus vegyértékrezgés
N=N=N	1340-1180	szimmetrikus vegyértékrezgés
P=O	1300-1200	ollózó-, torziós rezgés
C-O-C	1270-1230	ollózó-, torziós rezgés
C-O-C	1200-1050	ollózó-, torziós rezgés
C=C=C	1060	szimmetrikus vegyértékrezgés
C-O-C	1150-1050	(ciklikus) ollózó-, torziós rezgés
P-O-C	1230-1000	ollózó-, torziós rezgés
Si-O	1100-1000	ollózó-, torziós rezgés
O=S=O	1160-1140	szimmetrikus vegyértékrezgés
C-O-O-C	890-820	ollózó-, torziós rezgés
O-H	900-850	bólogatórezgés
C-H	900-690	bólogatórezgés
C-H	1000-690	bólogatórezgés
P-F	900-800	bólogatórezgés
P-O-P	970-930	bólogatórezgés

Kapcsoljuk be a spektrofotométert és a vezérlő szoftverben az instrukciók alapján válasszuk ki a megfelelő menüt, majd állítsuk be a kívánt mérési paramétereket. Amennyiben szükséges, kalibráljuk a műszert a rendelkezésre álló referenciaminták segítségével.

Vegyük fel a kapott műanyagminták infravörös spektrumát és a fenti táblázatok segítségével azonosítsuk be azokat. Amennyiben a fotométer beépített spektrumkönyvtárat tartalmaz, azt is segítségül hívhatjuk a minőségi analízishez.

A mérés menetét, a spektrumokat és kód szerint a kapott minták azonosításának menetét jegyezzük fel a jegyzőkönyvben.

6.2.3 Lángfotometria: alkálifémek és alkáliföldfémek meghatározása talajkivonatból

A lángemissziós módszer a lángok viszonylag alacsony hőmérséklete miatt elsősorban a kis gerjesztési energiájú **alkáli- és alkáliföldfémek** elemzésére alkalmas technika. Az acetilén-levegő láng hőmérsékletén is elegendő kimutatási határ érhető el a legtöbb környezeti minta esetében. A lángban gerjesztett állapotba kerülő atomok a rekombinációt követően adott hullámhosszakon fényt bocsátanak ki, ami a minőségi beazonosításukat teszi lehetővé. Az emittált fotonok optikai rendszerben történő felbontását (monokromátor) követően a detektor segítségével (fotoelektronsokszorozó) érzékelt jelet pedig intenzitás formában használjuk a kvantitatív elemzéshez. A lángfotometria **összehasonlító módszer**: ismert koncentrációjú standard kalibrációs oldatok segítségével felvett koncentráció/jel függvény alapján történik a mennyiségi mérés.

6.2.8 ábra A lítium lángfestése dinitrogén-oxid/levegő lángban (saját)

A minta elemkoncentrációja és a kapott jel közötti összefüggést a **Scheibe-Lomakin egyenlet** írja le:

$$I_{rel} = k \cdot c^n, \text{ ahol}$$

I_{rel}*:* a relatív intenzitás,

k: állandó

c: a koncentráció

n: anyagszerkezeti tényező (0,5-1,5).

Amennyiben az elemzésre kerülő minta híg oldat, a kisugárzott fény relatív intenzitása a koncentrációval egyenes arányosságban van. A lángfotométerek tehát oldatok kvalitatív és legfőképpen kvantitatív elemzésére szolgálnak, azonban a környezetanalitikában számos esetben szilárd halmazállapotú minták elemzése szükséges (talaj, iszap, üledék, kőzetek). Ezeket a mérés előtt megfelelő minta-előkészítési műveletek segítségével oldatba kell vinni, a mérendő elemeket pedig mobilizálni.

A legtöbb atomabszorpciós készülék atomemissziós módban is üzemeltethető. Mivel a kapott jel nem függ a közeg rétegvastagságától, általában hengeres kialakítású, a tetején furatokkal ellátott, úgynevezett Meker égőkre cseréljük a réses égőket, vagy egyszerűen 180 ^{o}-ban elfordítva alkalmazzuk őket.

A lángfotometriás módszer környezeti analízisben való alkalmazása igen elterjed, amit olyan előnyös tulajdonságainak köszönhető, mint a gyorsaság (sorozatelemzésre alkalmas), költséghatékonyság, egyszerű kezelhetőség és a készülék viszonylag kis bekerülési költsége. Hátránya azonban, hogy multielemes meghatározásra nem alkalmas.

Attól függően, hogy pontosan milyen céllal kívánjuk a talajok elemtartalmát meghatározni, eltérő módszerek segítségével készthetjük elő azokat a mennyiségi elemzésre. A leggyakrabban alkalmazott technikákat a talajkivonatok készítésére az alábbiakban foglaltuk össze:[133]

1. Amennyiben az úgynevezett **„összes elemtartalmat"** szeretnénk meghatározni, salétromsav és hidrogén-peroxid elegyével történő roncsolást alkalmazunk a leggyakrabban. A talajt kiszárítjuk, őröljük és 2 mm-es lyukátmérőjű szitán átszitáljuk, majd 1 grammját 5 ml tömény salétromsav és 2 ml tömény hidrogén-peroxid elegyével oldatba visszük. A roncsolást végezhetjük lezárt edényben a mintát a roncsolószerekkel együtt 105 ^{o}C-os szárítószekrényben tartva 16 órán keresztül, főzőpoharakban vagy Erlenmeyer lombikokban elektromos főzőlapon 80 ^{o}C-os melegítést alkalmazva vagy mikrohullámú roncsoló berendezésben, zárható teflon edényekben egy előre megírt felfűtési program szerinti hő- és nyomásközléssel. A kapott oldatokat maradékmentesen 50 ml-es mérőlombikba szűrjük és desztillált vízzel jelig töltjük.

2. Az úgynevezett **„felvehető elemtartalom"** a talajból mobilizálható és a növények számára hozzáférhető elemek minőségi és mennyiségi viszonyairól ad tájékoztatást. Ennek meghatározására ammónium-acetátos és EDTA (etilén-diamin-tetraecetsavas) kioldást alkalmazunk. A kivonóoldat 0,5 M Na-acetát, 0,5 M ecetsav és 0,02 M Na_2EDTA keveréke, amely kémhatását pH 4,65 értékre állítjuk. Az extrahálószer 50 ml-ét 5 g megfelelően előkészített, homogenizált, légszáraz talajhoz adjuk és 30 percig körforgó rázógépben folyamatosan rázatjuk. Egy szuszpenziót kapunk, amit redős szűrőpapíron átengedünk és első 10 ml-ét elöntjük. Ezt az előkészítő módszert a tápelemek és nehézfémek meghatározására egyaránt használják.

3. Az úgynevezett **„kioldható elemtartalom"** megállapítására vizes kivonatokat kell készítenünk. A környezetvédelmi vizsgálatokba főleg az **1:10 arányú extraktumokat**

[133] http://www.kvvm.hu/szakmai/karmentes/kiadvanyok/karmkezikk2/2-06.htm

használják. A megfelelő módszerrel homogenizált és szárított talajból 5 g-ot 50 ml desztilláltvízzel 1 percig rázópalackban rázunk, majd egy napig állni hagyjuk. Állás után körforgó rázógépben további 2 órás rázatási időt követően a szuszpenziót szűrjük és az elemanalízist a szűrletből végezzük. Az eljárás szabványban még nem jelenik meg, de ajánlott. Szintén a környezetvédelmi célú elemzéseknél alkalmazzák az úgynevezett egyensúlyi talajkivonatokat, amely reálisabb képet adhat a valós szilárd-folyadék fázis kémiai összetételéről. Ebben az esetben a talajféleség függvényében (Arany féle kötöttségi szám alapján) homokos mintából 50 g-ot, vályogból 10 g-ot, míg agyagos talajmintából 3 g-ot használunk fel egy milliliternyi egyensúlyi talajkivonat készítéséhez. Az előkészített talajmintából 50-500 g-hoz 5 ml desztillált vizet adunk úgy, hogy lassan csurgatjuk hozzá az edény falán, folyamatosan addig, amíg telítődnek a kapillárisok. Ezután még lassabban, cseppenként, folyamatos kevergetés mellett adagoljuk tovább a vizet, amíg a minta felülete fényleni kezd, de vízkilépés még nem tapasztalható. Az így kapott szuszpenziót letakarva hagyjuk állni egy teljes napon keresztül. Közben figyeljük, és a fénylő felületet további víz lassú adagolásával fenntartjuk. A kivonatot vákuumszivattyú segítségével átszűrjük, és ebből végezzük az elemanalízist. A mezőgazdasági célú talajvizsgálatok az **1:5 arányú extraktumokat** használják. A kivonatkészítéshez ebben az esetben is desztillált vizet használunk és Pasteur-Chamberlain szűrőberendezéssel szűrjük le a keletkező szuszpenziót. A szűrletből nem csak az elemtartalmat, de kémhatást és anionmennyiséget is meghatározhatunk.

A készített talajoldat Na-, Ca-, K- és Mg-tartalmát határozzuk meg lángfotometriás technikával. A kalibrációhoz ismert koncentrációjú, kereskedelmi forgalomban kapható, minőségtanúsított standard oldatokból monoelemes hígítási sort készítünk 100 ml térfogatú mérőlombikba, az alábbi táblázat szerint:

Oldatok sorszáma	**Na (mg/l)**	**Ca (mg/l)**	**K (mg/l)**	**Mg (mg/l)**
0	0	0	0	0
1	5	20	5	5
2	10	40	10	10
3	15	60	15	15
4	20	80	20	20
5	25	100	25	25

A kívánt térfogatokat a lombikokba pipettázzuk és desztillált vízben készített 0,1 M koncentrációjú salétromsavval jelre töltjük, ezzel biztosítva az oldatok kémhatását. (Amennyiben a talajoldatok más kivonószer segítségével lettek extrahálva, úgy a készített kalibrációs oldatokat az alkalmazott extrahálószer minőségének és koncentrációjának figyelembevételével mátrix illesztjük.)

A méréshez az alábbi elemző vonalakat használjuk:

- Na: 589,592 nm
- Ca: 445,478 nm
- K: 766,491 nm
- Mg: 383,829 nm

Az atomabszorpciós készüléket emissziós üzemmódba állítjuk, optimalizáljuk a legtöményebb kalibrációs oldatra az égőfej magasságát és desztillált vízre nullázzuk a készüléket. Egyesével végigmérjük a kalibrációs oldatokat, valamint a mintaoldatokat és regisztráljuk a kapott intenzitásokat. A talajoldat készítésénél alkalmazott vegyszerek tisztaságát is ellenőrizzük vak minta segítségével, amit a valós mintákkal analóg módon kezelünk, de talajt nem, csak roncsoló- vagy kivonószert tartalmaz. A kapott intenzitás érékeket lejegyezzük és elkészítjük elemenként a koncentráció-jel függvényt úgy, hogy a kalibrációs oldatok koncentrációjának függvényében ábrázoljuk az intenzitás értékeket. Amennyiben a nulla tagra, amely nem tartalmazott standard törzsoldatot, is kaptunk jelet, azt kivonjuk minden további tag intenzitásából: így az egyenesünk nullából fog indulni. Hasonlóan, a minta vakra mért jel értékét is kivonjuk a többi, talajt is tartalmazó minta jeléből és behelyettesítjük azt a kalibrációs egyenes egyenletébe. Így megkapjuk a talajminta elemkoncentrációját.
A párhuzamos mérésekből származó eredményekből szórást (SD) és relatív szórást (RSD%) számolunk.
A meghatározás során megállapítjuk a módszer kimutatási- és mérési határát 9 vakminta intenzitásának regisztrálásával.

6.2.4. Atomabszorpciós spektrofotometria: szennyvízminta nehézfémtartalmának meghatározása

Az atomabszorpciós spektrometria alapelve szerint egy magas hőmérsékletű térben a vizsgálandó mintából atomgőzt hozunk létre, amelyen a vizsgálandó **elemre jellemző**

hullámhosszúságú fénnyalábot bocsátunk keresztül. A keletkező alapállapotú szabad atomok a rájuk jellemző hullámhosszúságú fényt elnyelik. Az így mérhető fényintenzitás csökkenés arányos a mintában lévő mérendő komponens koncentrációjával. A ténylegesen mért és analitikai információt hordozó paraméter a belső transzmissziós sűrűség, amit **abszorbanciának** nevezünk:

$$A = \lg I_o / I, \text{ ahol}$$

A az abszorbancia,
I_o a fényelnyelő közegen történő áthaladás előtti, kezdeti fényintenzitás,
I a fényelnyelő közegen történő áthaladás utáni, csökkent fényintenzitás.

Az elem koncentrációja és a mért abszorbancia közötti összefüggés a **Lambert-Beer törvény** segítségével adható meg:

$$A = a \cdot c \cdot l, \text{ ahol}$$

A az abszorbancia,
a az abszorpciós együttható (az atom szerkezetétől függő anyagi állandó),
c az atomizáló közeg egységnyi térfogatában lévő alapállapotú atomok száma,
l az elnyelő közeg rétegvastagsága.

Minél nagyobb atomkoncentrációt hozunk létre a fényútban, annál jobb kimutatás érhető el a vizsgálandó elem koncentrációját tekintve. Az atomabszorpciós mérést lehetővé tevő berendezések leegyszerűsítve a következő alapvető felépítést követik: fényforrás, atomizáló egység, monokromátor, detektor és kijelző.

Az atomabszorpciós készülékek többsége atomemissziós üzemmódban is használható, így a környezeti elemzés szempontjából ugyanazon előnyök jellemzik, mint a lángfotometriát: gyorsaság, költséghatékonyság, egyszerű kezelhetőség és a készülék viszonylag kis bekerülési költsége. A módszer szűk keresztmetszetét ebben az esetben is az jelenti, hogy monoelemes technika: egy mintából egyszerre egy elem meghatározására alkalmas. Sugárforrásként üregkatódlámpákat alkalmazunk.

6.2.9 ábra Az atomabszorpciós készülékben elhelyezett üregkatódlámpák (saját)

Az olyan toxikus elemek jelenléte a vizekben, mint az arzén, a kadmium, a higany és az ólom, már kis mennyiségben is problémát okoznak az ivóvízként való hasznosításban. Ezek jelenlétének és mennyiségének monitorozására jól alkalmazható az atomabszorpciós technika. Az ólom és a kadmium viszonylag egyszerűbben, összehasonlító kalibráció mellett meghatározható. Az arzén és a higany azonban speciális mérési körülményeket igényel.

A szennyvízmintát[134] elő kell készíteni az elemanalízishez. Bár folyékony halmazállapotú, nagy mennyiségben tartalmazhat szerves komponenseket, amelyek zavarhatják az atomabszorpciós elemzést. Több előkészítési módszer is használatos az elemzés pontos céljának függvényében.

1. **„Oldott vagy szűrhető elemtartalom”** megállapításához a szennyvízmintát 0,45 µm pórusátmérőjű szűrőn engedjük át és az elemanalízist a szűrletből végezzük.

2. **„Szuszpendált vagy nem szűrhető elemtartalom”** méréséhez a szennyvízmintát szintén 0,45 µm pórusátmérőjű szűrőn engedjük át, viszont nem a szűrletet analizáljuk, hanem a szűrőn fennmaradó frakciót oldatba visszük.

3. **„Teljes elemtartalom”** meghatározása a minták roncsolása után történik, amely folyamathoz általában tömény salétromsav és hidrogén-peroxid elegyét alkalmazzuk, vagy királyvizes feltárást.

[134] A laboratóriumi gyakorlaton mű szennyvíz használata javasolt

4. **„Savoldható elemtartalom”** mennyiségi méréséhez a szennyvízmintát forró ásványi savban extraháljuk.

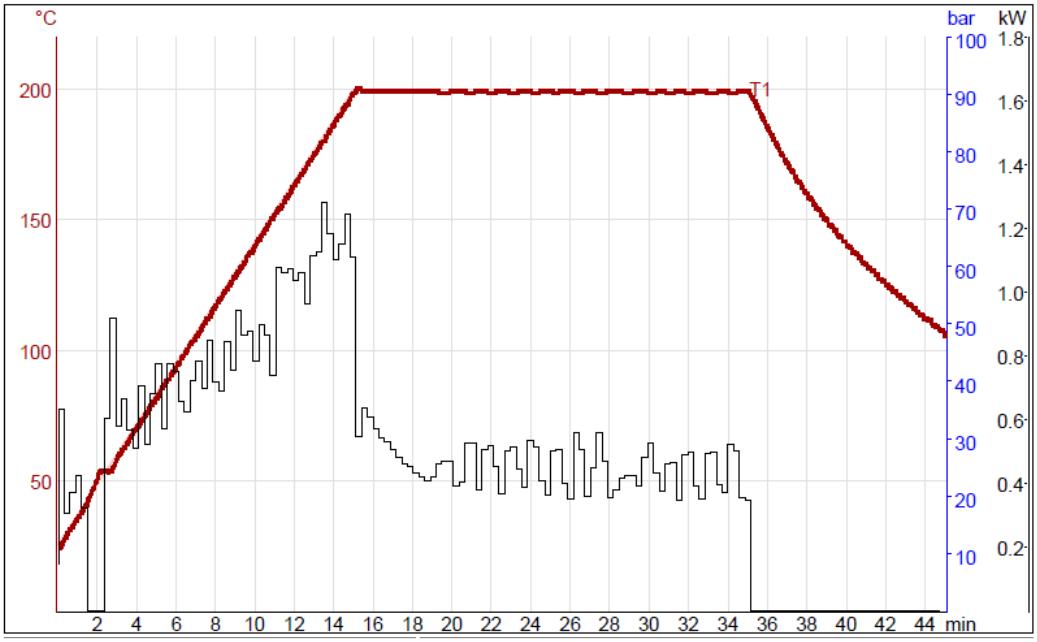
A szennyvízmintát a nehézfémek meghatározása előtt roncsolni szükséges. Az alábbiakban két különböző minta-előkészítési eljárás lépéseit részletezzük.

1. **Atmoszférikus nyomáson, salétromsav és hidrogén-peroxid elegyével történő roncsolás**

   A roncsolást visszafolyó hűtővel ellátott roncsolórendszerben végezzük, amely edényébe 50,0 ml mintát, 5,0 ml tömény salétromsavat és 2,0 ml 30% (m/m) hidrogén-peroxidot mérünk és 5 ml végtérfogatra pároljuk. Amennyiben azt tapasztaljuk, hogy a minta nem tisztult fel, úgy további 2,0 ml salétromsav és 2,0 ml hidrogén-peroxid adagolása mellett ismételjük a műveletet addig, amíg a mintaoldat feltisztul és színtelen lesz. Az elroncsolt mintát lehűtjük és 1:1 arányban desztillált vízzel hígított salétromsavból 1 ml-t adunk hozzá, majd 10 ml desztillált vízzel belemossuk a roncsoló falán lévő esetleges maradékot. Az így kapott mintaoldatot leszűrjük egy 50 ml térfogatú mérőlombikba és desztillált vízzel jelre töltjük. A mintával teljesen analóg módon kezeljünk egy szennyvízmintát nem tartalmazó vakpróbát, amibe csak a roncsolószereket mérjük be. Ezzel a vegyszerek és az edények tisztaságát tudjuk ellenőrizni.

2. **Nyomás alatt, mikrohullámú energiaközléssel történő roncsolás**

   A feltáró berendezés zárható teflon edényeibe 40,0 ml szennyvízmintát mérünk, 3,0 ml tömény salétromsavval és 2,0 ml 30% (m/m) hidrogén-peroxiddal együtt. Készítsünk mintát nem, csak a feltárószereket tartalmazó vakmintát is a roncsolószerek tisztaságának ellenőrzésére. Zárjuk le az edényeket és helyezzük őket a roncsolószekrény rotorjába. A készülék használati utasítása és szennyvizekre ajánlott felfűtési programja alapján indítsuk el a roncsolást, majd hagyjuk kihűlni azokat. A feltisztult oldatokat szűrjük és mossuk maradékmentesen desztillált víz segítségével 50 ml térfogatú mérőlombikba, majd töltsük jelre és rázással homogenizáljuk.



6.2.10 ábra Mikrohullámú berendezés szennyvízmintákra is alkalmazható roncsolóprogramja: nyomás-energia diagramm (saját)

6.2.11 ábra Elroncsolt minta szűrés közben, jelretöltés előtt (saját)

A hagyományos, főzőpoharakban és melegítőlapon történő nedves roncsolás az illékony elemek távozásából származó mintaveszteség miatt nem javasolt, akárcsak a száraz hamvasztás.

A minta-előkészítés során szennyvízmintát nem tartalmazó vakoldatokat is roncsolunk a vegyszerek tisztaságának ellenőrzése céljából.

Az **ólom** és a **kadmium** elemzéséhez készítsünk kalibrációs oldatsorozatot kereskedelmi forgalomban kapható, minőségtanúsított, 1000 mg/l koncentrációjú törzsoldatokból 100 ml-es mérőlombikokba. Kadmiumra nézve a kalibrációs tagok koncentrációja rendre 0-50-100-250-

500-750 µg/l legyen, míg ólom tekintetében 0-250-500-750-1000-1500 µg/l koncentrációjú kalibrációs oldatokat állítunk össze, amelyekhez közti hígításokat alkalmazunk.

Elhelyezzük az atomabszorpciós készülékben az ólom és kadmium **üregkatód lámpákat**, és a mérés előtt 30 percig hagyjuk melegedni. Az ólom mérésére a 217,0 nm vagy 283,3 nm, míg a kadmium analízisére a 228,8 nm hullámhosszúságú elemző vonalat használjuk, deutérium lámpás háttérkorrekció mellett. Optimalizáljuk az üregkatódlámpát és az égőfejet, majd begyújtjuk a levegő-acetilén lángot. A vak mintára történő nullázást követően egymás után meghatározzuk elemenként a kalibrációs tagok, majd a minták fényelnyelését ólom és kadmium elemekre nézve. Oldatonként három párhuzamos mérés átlagát vegyük mért jelnek. A vakkal történő korrekciót követően ábrázoljuk a kalibrációs tagokra mért abszorbancia értékeket a koncentrációjuk függvényében és a kalibrációs-jel függvény egyenletének segítségével megállapítjuk a szennyvízminta ólom- és kadmiumkoncentrációját. Amennyiben a legtöményebb kalibrációs standard oldatra mért abszorbanciaértéknél nagyobbat kapunk a minták esetében, úgy azokat desztillált vízzel hígítjuk és a hígítás mértékét a számolásnál figyelembe vesszük. A vak mintákra mért abszorbancia értékeket vonjuk le a szennyvízmintákra kapott abszorbanciákból.
Számoljuk ki a párhuzamos mintákra kapott értékek szórását (SD) és relatív szórását (RSD%). Állapítsuk meg a módszer kimutatási és mérési határát kadmiumra és ólomra nézve 9 vakminta mérésnek eredményeiből.

A **higanykoncentráció** megállapítását **hideggőz-technikás atomabszorpciós** módszerrel végezzük. A mennyiségi meghatározásra az alábbiakban két különböző meghatározási módszert mutatunk be.

1. **Bróm-monokloridos** reakció[135]

   A bróm-monoklorid reagens a szerves kötésben lévő higanyvegyületeket szervetlen higany(II) ionokká alakítja és így a minta összes higanytartalma ugyanabba a formába kerül. A szervetlen higany szobahőmérsékleten elemi higanygőzzé redukálható, amelyet az atomspektrométer fényútjába helyezett, két végén nyitott kvarccsőbe vezetünk és mérjük a fényelnyelést. A reakció lejátszódása savas közeget igényel. A módszerrel a Magyar Szabvány szerint elérhető kimutatási határ 0,02 µg/l, ±15%-os mérési bizonytalanság mellett.

[135] MSZ 1484-3:2006 alapján

Állítsunk össze kalibrációs oldatsorozatot ismert koncentrációjú (1000 mg/l) higany(II) törzsoldatból: közti hígításként készítsünk a tömény standardból egy 0,1 mg/l koncentrációjú oldatot, amelyhez 100 milliliterenként 1 ml 1:1 arányban hígított salétromsavat adagolunk. Majd ebből az alábbi koncentrációjú oldatokat készítsük el 100 ml térfogatú mérőlombikokba: 0-5-15-30-50 µg/l. Minden kalibrációs taghoz adjunk 1 ml 1:1 arányban hígított salétromsavat.

Az elkészített kalibrációs oldatokból és szennyvízmintákból 40-40 ml-t mérjünk 50 ml térfogatú mérőlombikba és adjunk hozzá 450 µl bróm-reagensoldatot (2,23 g kálium-bromát és 80,0 g kálium-bromid 100 ml desztillált vízben feloldva), valamint 4 ml sósavat. Az oldatokat 15 percig hagyjuk állni, majd pipettázzunk hozzájuk 100 µl hidroxil-ammónium-klorid oldatot. Desztillált vízzel töltsük jelig a mérőlombikokat és homogenizáljuk őket.

A hideggőz technikánál nincs szükség az acetilén-levegő láng begyújtására, az üregkatód lámpa beüzemelésével és optimalizálásával kezdhetjük a manuális mérést. A higanyt a 193,7 nm hullámhosszúságú elemző vonalon mérjük a műszer szoftvere által ajánlott résszélesség mellett. Az atomspektrométer égőfejére rögzítjük a mindkét végén nyitott kvarccsövet, az üregkatódlámpát behelyezzük és 20 percig melegedni hagyjuk. Ezt követően beállítjuk a sugárforrás fényét úgy, hogy az akadálytalanul átjusson a kvarccsövön keresztül a detektorba. A mérés indítását követően nullázzuk a készüléket desztillált vízre, majd mérjük végig a kalibrációs tagokat és a mintákat, regisztráljuk a kapott abszorbancia értékeket. Ábrázoljuk a kalibrációs tagok koncentrációjának függvényében a kapott abszorbanciákat, és számoljuk ki a minta higanykoncentrációját µg/l koncentrációegységben. A vak mintákra kapott esetleges jel értékével korrigáljuk a mintákra mért adatokat.

Amennyiben növelni kívánjuk a módszer érzékenységét, dúsíthatjuk úgy a fényútba jutó higany mennyiségét, hogy előtte egy aranygyapottal töltött kolonnán amalgám formájában megkötjük, majd egy köré tekert fűtőszál felmelegítésével hirtelen, egyszerre a kvarccsőbe juttatjuk. Ezáltal a minta teljes higanytartalma gőz formájában ugyanazon időpillanatban kerül a fényútba, ami kisebb higanykoncentrációk mennyiségi meghatározását is lehetővé teszi.

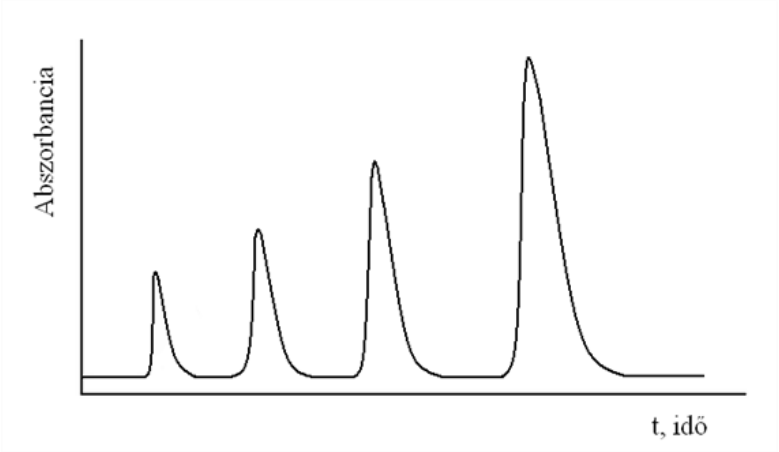
2. A másik meghatározás a klasszikus analitikából ismert **Bettendorf próbán** alapul: savas közegben ón(II)-klorid jelenlétében elemi higany képződik a higanyvegyületekből.

$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg^o + SnCl_4$$

A nagy tenziója miatt a keletkező elemi higany már szobahőmérsékleten gőzfázisba kerül, így nagy érzékenységgel, gerjesztőforrás nélkül is mennyiségileg mérhető.

A szükséges reagenseket egy reakcióedényben keverjük össze, amiből a minta indirekt módon is az atomspektrométerbe juttatható a hagyományos porlasztással, illetve használhatunk folyamatos, direkt elemzést lehetővé tevő reakciórendszert is. Az edénybe 20 ml előkészített szennyvízmintához 1-2 ml, sósavban készített 20 % (m/m) ón-klorid oldatot adunk, majd lezárt állapotban kevertetjük. Indirekt meghatározásnál ez történhet mágneses kevertetéssel és várni kell 1-2 percet a reakció végbemenetelére. Folyamatos elemzést biztosító módszernél, ahol a reakcióedény össze van kötve az atomspektrométer mintabeviteli rendszerével, argon is átbuborékoltathatunk az elegyen. Ez a homogenizálás mellett a keletkező higanygőz bejutását is segíti a spektrométer fényútjába. A higanygőz nedvességtartalmát érdemes $Mg(ClO_4)_2$-al töltött üvegcsövön keresztülvezetve leválasztani, amit a reakcióedény és a mindkét végén nyitott kvarccső közé helyezhetünk.
A kalibrációs oldatokat ebben az esetben úgy is elkészíthetjük, hogy a higany(II) oldatot növekvő térfogatban pipettázzuk a reakcióedénybe és mérjük az abszorbanciát, így a koncentráció növekedésével arányosan emelkedő jeleket kapunk. Így csökken az előkészítésre szánt idő, hiszen egyetlen kalibrál oldat elegendő a koncentráció-jel függvény felvételéhez. A kívánt koncentrációtartomány beállításához vegyük figyelembe a reakcióedényben lévő reagensoldatok térfogatát.

A higanyoldatot a reakcióedénybe növekvő térfogatokban adagolva kapott tranziens jeleket az alábbi ábra szemlélteti:



6.2.12 ábra A reakcióedényből a fényútba kerülő, növekvő higanykoncentráció mérésével kapott abszorbanciák az idő függvényében[136]

Állítsuk össze a mérőrendszert, üzemeljük be és hagyjuk melegedni a higany üregkatódlámpát. A kalibrációs oldatokra kapott jeleket ábrázoljuk a koncentráció függvényében és határozzuk meg az ismeretlen minta higanytartalmát.

A módszerrel 10^{-4} – 10^{-5} M koncentrációjú higanyoldat is mennyiségileg meghatározható. Amennyiben a rendszer érzékenységét a kvarchenger elé kötött, aranygyapotot tartalmazó kolonnán történő dúsítással növeljük, akár femtogrammig (10^{-15}) csökkenthető az a higanymennyiség, ami megfelelő beállítások mellett kvantitatívan mérhető.

Az **arzénkoncentráció** meghatározásához **hidridképzést** alkalmazunk. A módszer alapja a klasszikus analitikából ismert Marsh-próba: erősen redukáló közegben, naszcensz hidrogén (‚H') jelenlétében az arzénvegyületek AsH_3 összetételű, gáz-halmazállapotú arzén-hidriddé alakulnak, ami hő hatására elemi arzénre és hidrogéngázra bomlik.

$$H_3AsO_3 + 6\ ,H' = AsH_3 + 3\ H_2O$$

$$2\ AsH_3 = 2\ As + 3\ H_2$$

Az alábbi ábrán egy atomabszorpciós készülék és a hozzá kapcsolható hidridfejlesztő egység látható:

[136] Dr. Posta József: Atomabszorpciós spektrometria. Digitális Tankönyvtár, Hallgatói Információs Központ, 2006

6.2.13 ábra Lángatomabszorpciós készülék és hidridgenerációs feltét (saját)

A roncsolással előkészített mintában az As(III)-tartalmat előredukciós lépést követően tudjuk mennyiségileg meghatározni. Az 50 ml térfogatú mintából 12,5 ml-t 25 ml térfogatú mérőlombikba mérünk és 2,5 ml 4 m/v %-os kálim-jodid oldatot, 2,0 ml 0,8 m/v % -os aszkorbinsav oldatot, valamint 2,5 ml 1,2 M koncentrációjú sósavoldatot adunk hozzájuk. Az így kapott elegyet szobahőmérsékleten egy órán át állni hagyjuk, majd desztillált vízzel jelre állítjuk. A folyamatban a minta As(V)-tartalmát a mérni kívánt As(III)-má redukáljuk. Az előredukciós lépést a minta-előkészítésen átesett, de csak roncsolószereket tartalmazó vak mintára vonatkozóan is elvégezzük.

Kalibráló oldatsorozatot készítünk kereskedelmi forgalomban kapható, ismert koncentrációjú (1000 mg/l) As törzsoldatból, közti hígításon keresztül az alábbi táblázat szerint, 50 ml térfogatú mérőlombikokba. A kalibráló oldatokat mátrixillesztjük úgy, hogy a roncsolással előkészített mintákkal analóg módon kezeljük őket: 12,5 ml térfogatokat kiveszünk belőlük és elvégezzük a kálium-jodidos, aszkorbinsavas redukciót a fenti recept alapján.

Kalibráló oldat sorszáma	0	1	2	3	4	5
c_{As} (µg/l)	0,000	2,00	4,00	6,00	8,00	10,0

A hidridfejlesztéshez szükséges oldatokat a mérés előtt frissen készítjük. Redukálószerként NaOH-os $NaBH_4$-oldatot használunk, 1,5 g $NaBH_4$ és 1,25 g NaOH analitikai pontosságú bemérését követően 250 ml térfogatú oldatot készítve. A hidridfejlesztéshez alkalmazandó

7 mol/dm^3 koncentrációjú HCl-oldatot 75 ml háromszorosan desztillált vízből és 175 ml tömény sósavoldatból készítjük 250 ml térfogatú mérőlombikba.

A lángatomabszorpciós készülékhez tartozó hidridfejlesztő feltét alkalmazása során a szükséges oldatokat külön ágensen juttatjuk be egy perisztaltikus pumpa segítségével a reakcióedénybe, ahol a hidridfejlesztés történik. Itt az oldatok keveredése során végbemegy a hidridképzés és a keletkező arzén-hidrid a vivőgáz segítségével jut tovább az atomizáló egységbe.

6.2.14 ábra A lángatomabszorpciós készülékhez tartozó hidridképző feltét reakcióedénye (saját)

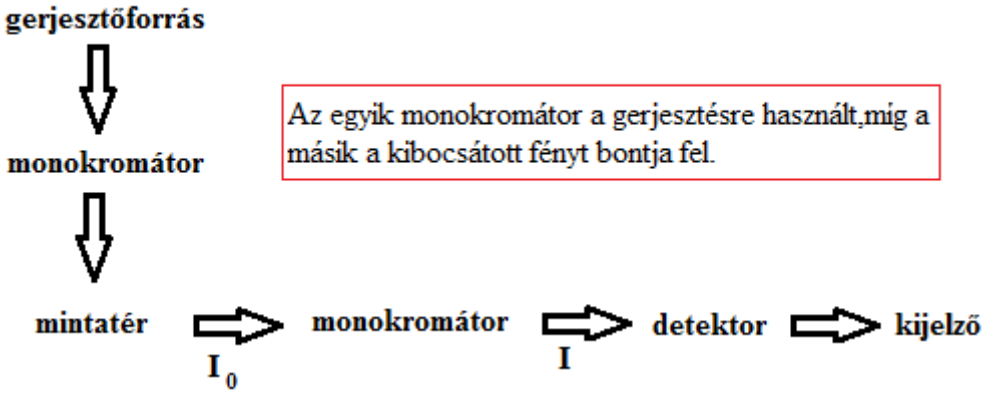
Állítsuk össze a hidridképző egységet, helyezzük a mindkét végén nyitott kvarchengert a lángatomabszorpciós (készülék égőfejére. Helyezzük be az As üregkatód lámpát és a dobozán feltüntetett fűtőáram értéken üzemeljük be, és hagyjuk melegedni 20 percig. Pozícionáljuk az égőfej magasságát és a lámpát úgy, hogy a kvarchengeren keresztül az üregkatódlámpa fénye akadálytalanul áthaladjon és a detektorban jelmaximumot eredményezzen.

A feltét megfelelő kapillárisait merítsük az oldatokba: külön ágon adagoljuk a mintát, a redukálószerként alkalmazott nátrium-borohidridet és 7 M-os sósavat. A mérés során vivőgázként nitrogént/levegőt használunk. Vegyük fel a kalibrációs oldatok, valamint a szennyvíz- és a roncsolt vakminta abszorbanciáját az As 193,7 nm hullámhosszúságú elemző vonalán.

Ábrázoljuk a kalibrációs oldatok koncentrációjának függvényében a kapott abszorbancia értékeket és adjuk meg a szennyvízminta As-koncentrációját. Ahol szükséges, a vakmintával korrigáljuk az adatokat.

6.2.5 Fluoreszcencia spektrofotometria: kinin meghatározása

Az úgynevezett **fluoroflór molekulákat**, ha megfelelő hullámhosszúságú fénnyel sugározzuk be, akkor az elnyelődés során egyes elektronjaik gerjesztett állapotba kerülnek. Az alapállapotba való visszatérés során a többlet energiát fluoreszcens foton formájában bocsájtják ki, amit fluoreszcens emissziónak nevezünk. Az analitikai alkalmazás szempontjából fontos jellemzője az említett folyamatnak a *Stokes féle eltolódás*: az elnyelt foton hullámhossza mindig kisebb, mint a kibocsátott fotoné, tehát az emittált fény nagyobb energiájú. Ez a jelenség teszi lehetővé, hogy a fluoreszcens spektrofotométerekben a gerjesztő fény detektorba jutását megakadályozzuk, jelentősen csökkentve ezzel a mérés hátterét és növelve a meghatározás érzékenységét.
A következő ábrán a **fluoriméter** felépítésének vázlata látható:



6.2.15 ábra A fluoreszcencia elvén alapuló spektrofotométer részei (I_0 a besugárzásra használt monokromatikus fény intenzitása, míg I a kibocsátott fluoreszcens fény intenzitása) (saját)

A kibocsátott fluoreszcens fény intenzitása arányos a besugárzó fény intenzitásával, az így keletkező fényelnyeléssel és a koncentrációval. Mindez lehetővé teszi a technika analitikai célú felhasználását a fluoreszcens fény kibocsátására alkalmas anyagok mennyiségi meghatározásában. A környezetanalitikában számos alkalmazási területe van, elsősorban aromás szerves vegyületek azonosítására és kvantitatív elemzésére használják.

Adott hullámhosszon a fluoreszcens fény intenzitása, ami kibocsátásra kerül, az alábbiakban jellemezhető:

$$I = k \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot c,$$

ahol c a minta koncentrációja,

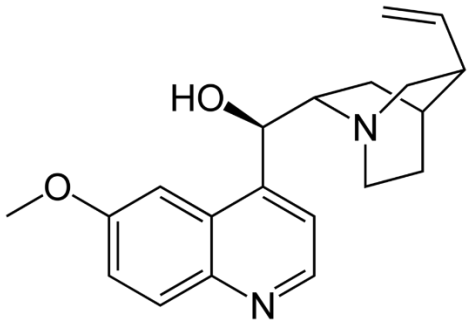
ε a besugárzás hullámhosszán érvényes moláris abszorpciós koefficiens,

I_0 a besugárzó monokromatikus fény intenzitása,

k pedig arányossági tényező, ami összegzi a küvettára és a műszerre jellemző állandókat és a vizsgálandó vegyület ún. kvantumhasznosítását

A kinin ($C_{20}H_{24}N_2O_2$) egy kristályos alkaloid, amely növényi eredetű és elsősorban a gyógyszer-, valamint üdítőiparban talált felhasználásra: a malária jól ismert ellenszere, valamint a tonikok egyik összetevője.

Szerkezeti képlete az alábbi ábrán látható:



6.2.16 ábra A kinin molekula szerkezeti képlete[137]

Ahogy a fenti ábrán is látszik, a kinin kondenzált gyűrűs molekulaszerkezettel rendelkezik, **aromás gyűrűt** tartalmaz, amelyet, ha ultraibolya fénnyel megvilágítunk, akkor intenzív fluoreszcens fényt bocsát ki. Kellő hígításban vizsgálva a kinin molekula által kibocsátott fény erőssége arányos annak koncentrációjával, ami a fluoreszcens spektroszkópiával történő mennyiségi kininanalízis alapját adja.

A kvantitatív elemzéshez összehasonlító kalibrációs oldatsorozatra van szükség, amelyet az alábbiak szerint, szilárd beméréssel készített kininoldatból, többlépéses hígítással állítunk össze:

[137] B. Pniewska és A. Suszko-Purzycka (1989). "Structure of quinine monohydrate toluene solvate". *Acta Crystallographica Section C 45* pp 638-642.

- **1 g/l koncentrációjú kinin törzsoldat:** analitikai mérlegen bemért 100 mg kinin 100 ml térfogatú mérőlombikban készített oldata, amely jelre állításához 0,05 mol/dm^3 koncentrációjú kénsavoldatot használunk.
- **1 mg/l koncentrációjú kininoldat:** az 1 mg/l koncentrációjú kinin törzsoldatból 100 µl térfogatot 100 ml térfogatú mérőlombikba pipettázunk és 0,05 mol/dm^3 koncentrációjú kénsavoldattal jelre állítjuk.
- **kinin kalibrációs oldatsorozat:** 50 ml térfogatú mérőlombikokba az 1 mg/l koncentrációjú kininoldatból 1-2-3-4-5 ml térfogatokat pipettázunk és 0,05 mol/dm^3 koncentrációjú kénsavoldattal jelre állítjuk őket. Így megkapjuk a kalibrációs oldatsorozatot, amely koncentrációja kininre nézve 20-40-60-80-100 µg/l.

A spektrofotométer xenonlámpáját legalább 15 percig hagyjuk melegedni. A meghatározást vakoldattal szemben végezzük, kvarcküvettákban. Első lépésben vakoldatra nullázzuk a készüléket, majd „scan" üzemmódban a legtöményebb kalibráló oldat segítségével megkeressük azt a hullámhosszt, ahol a legnagyobb jelet kapjuk (450 nm környékén). A méréseket a továbbiakban ezen az elemzővonalon végezzük. Mérjük végig koncentráció szerinti növekvő sorrendben a kalibrációs oldatok, majd az ismeretlen minta fluoreszcens fénykibocsátását és jegyezzük fel a kapott értékeket. Ábrázoljuk fel a koncentráció-jel függvényt, és az origóból induló egyenes egyenlete alapján határozzuk meg a minta kinintartalmát.

Amennyiben a vizsgálni kívánt minta a kinin mellett több mátrixanyagot tartalmaz, a fluoreszcencián alapuló meghatározás a zavaróhatások miatt nehézkessé válhat (pl. növényi kivonatok). Ilyen esetben gázkromatográfiás elemzés javasolt, amely során szelektíven elválasztjuk, és mennyiségileg meghatározzuk a minta kinintartalmát.

Felhasznált irodalom

- Dr. Posta József: Atomabszorpciós spektrometria. Digitális Tankönyvtár, Hallgatói Információs Központ, 2006
- Dr. Galbács Gábor, Dr. Galbács Zoltán, Dr. Sipos Pál: Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok, JATEPress, Szeged, 2003

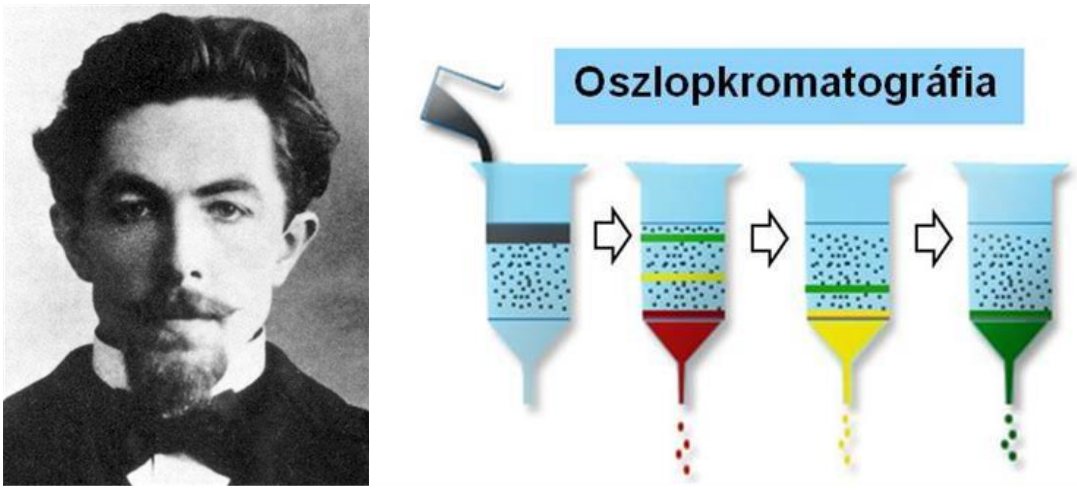
- Dr. Galbács Gábor: Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához. Szegedi Tudományegyetem; Pécsi Tudományegyetem, 2013
- Dr. Hegyi György, Dr. Kardos József, Dr. Kovács Mihály, Dr. Málnási-Czizmadia András, Micsonai András, Dr. Nyitray László, Dr. Pál Gábor, Dr. Radnai László, Dr. Reményi Attila, Dr. Venekei István: Bevezetés a biokémiába gyakorlati jegyzet. Eötvös Loránd Tudományegyetem, 2013
- Jeszenszky Éva és Ujhelyi Ferenc: UV-látható és NIR spektrofotometria. https://fizipedia.bme.hu/images/b/bb/Spektrofotometer2017.pdf Utolsó megtekintés: 2018. 11. 16.
- Sőre Ferenc és Tihanyi Péter: Moduláris korszerű szakmai gyakorlatok vegyipari területre - műszeres analitika. Tanulói jegyzet (támop -2.2.3-07/1-2f-2008-0011), 2009
- Dr. Német Béla: Környezet diagnosztika fizikai módszerei-6; Infravörös spektroszkópia. Segédanyag, Pécsi Tudományegyetem, 2010
- Szakács Hajnalka, Dr. Varga Csilla, Nagy Roland: Polimerek méréstechnikája. Pannon Egyetem, 2012
- Osobamiro, M. T.: Determination of the Concentration of Total Cyanide in Waste Water of a Tobacco Company in Southwestern Nigeria. J. Appl. Sci. Environ. Manage. 16 (1) pp. 61 – 63., 2012
- M. W. Scoggins: Ultraviolet spectrophotometric determination of cyanide ion. Anal. Chem., 44 (7) pp 1294–1296., 1972
- EPA METHOD 9014 „Cyanide in waters and extracts using titrimetric and manual spectrophotometric procedures”, 2014
- EPA METHOD 7B „Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources (ultraviolet spectrophotometric method)”, 2017
- Dr. Domokos Endre, Kovács József, Tóthné File Edina: Környezetvédelmi monitoring. Pannon Egyetem – Környezetmérnöki Intézet, 2014
- Csapó János és Csapóné Kiss Zsuzsanna: Élelmiszerkémia. Mezőgazda Kiadó, 2003
- Hovánszki György: Fenolszennyezés és az azt követő kármentesítés vizsgálata analitikai és környezetvédelmi szempontból. Debreceni Egyetem, 2003
- Klatsmányi János és Zala Péter: Tonik üdítőitalok kinintartalma gázkromatográfiás meghatározásának tapasztalatai. Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, 1981
- Magyar Szabvány 1484-3:2006

6.3. Elválasztáson alapuló vizsgálatok

Az elválasztás célja az analitikában többféle lehet. Igen elterjedten alkalmazzák a különböző elválasztási módszereket a minta-előkészítésben. A minta-előkészítés jelentősége különösen nagy a környezeti analitikában. Ebben az esetben ugyanis általában a mérendő alkotó mellett – ahhoz viszonyítva gyakran igen nagy mennyiségben – bonyolult összetételű kísérő anyagok (mátrix) vannak jelen, melyek sok esetben zavarhatják a vizsgálandó tulajdonság mérését. Ezért a minta-előkészítés során azokat valamilyen alkalmas módszerrel el kell választani egymástól.

Szintén elválasztási módszereket használunk különböző komponensek egymás melletti meghatározásakor, amikor megfelelő módszerekkel a komponenseket egymástól elválasztjuk, majd azokat közvetlenül ezt követően azonosítjuk, illetve mennyiségüket megállapítjuk. Ezek az ún. kromatográfiás módszerek.

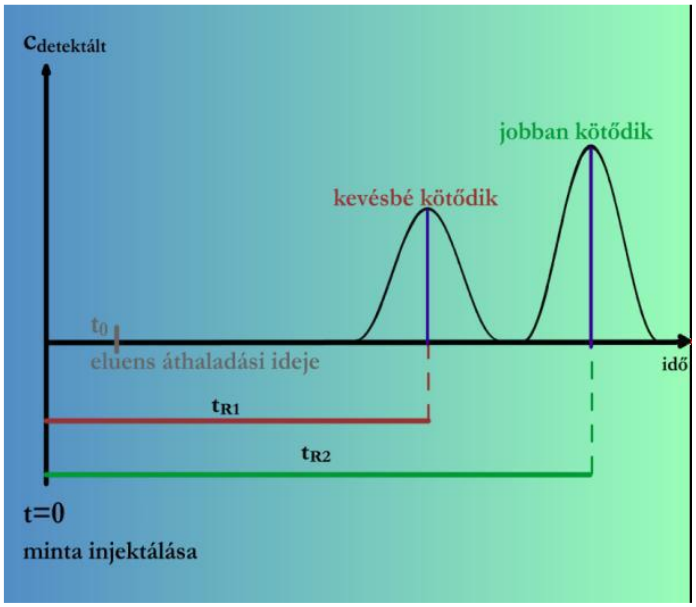
A kromatográfia elnevezést a módszer felfedezője, Mihail Szemjonovics Cvet, orosz botanikus (1906) találta ki a chromos (szín) és a graphos (írás) görög szavakból. Eredetileg csak színes, szabad szemmel is megfigyelhető vegyületek elkülönítésére volt alkalmas.



6.3.1. ábra: Mihail Szemjonovics Cvet; színes alkotók elválasztása hagyományos oszlopkromatográfiás módszerrel

Később az elkülönített alkotók azonosítására a vizuális megfigyelés mellett más, főleg különböző fizikai tulajdonságok mérésén alapuló megoldásokat is kifejlesztettek, így lehetségessé vált színtelen anyagok elválasztása és vizsgálata is.

A kromatográfia olyan elválasztási módszer, melyben a vizsgálandó minta alkotóinak elválasztása egy helyhez kötött állófázis és az ezzel érintkező mozgó fázis közötti anyagátmeneten, valamint az egyes alkotóknak az állófázissal való eltérő kölcsönhatásán alapul. A vizsgálandó minta különböző molekulái, atomjai és ionjai az álló fázissal különböző típusú és mértékű kölcsönhatásokat alakítanak ki, így eltérő ideig tartózkodnak az állófázisban. Ezért a mozgó fázissal való előrehaladásuk átlagos sebessége különböző lesz, így az állófázist eltérő időben hagyják el. Az elkülönített alkotókat valamilyen kémiai vagy fizikai tulajdonságuk mérése alapján lehet jelezni (detektálni).



6.3.2. ábra: Detektorjel az idő függvényében

Az állófázis lehet szilárd vagy folyékony halmazállapotú, mindenképpen fő jellemzője a helyhez kötöttség és a kölcsönhatások létrejöttének lehetősége. A mozgó fázis lehet gáz, szuperkritikus fluidum vagy folyadék. Ez utóbbi alapján a kromatográfia lehet:

- Gázkromatográfia
- Szuperkritikus fluid kromatográfia
- Folyadék-kromatográfia.

A fázisok közötti anyagátmenetet dinamizmus jellemzi. Az állófázis adott pontjára érkező minta alkotóinak egy része az állófázisba kerül, míg a mozgófázisban maradt mintarészlet a mozgófázissal tovább halad. Az előző helyre „friss” mozgófázis érkezik, ekkor az anyagátmenet az állófázisból a mozgófázisba irányul. Dinamikus egyensúly alakul ki, melyre

az jellemző, hogy időegység alatt annyi molekula (atom, ion) kerül az állófázisba, mint ahány a rendszer egy másik helyén az állóból a mozgófázisba kerül.

A mozgó fázisból az állóba történő átmenetet szorpciónak nevezzük. Adszorpció következik be, ha az állófázis adszorbens, abszorpció (megoszlás, oldódás), ha az álló fázis folyadék és a minta alkotói ebben oldódnak.

Az állófázisba kerülő mintamolekulák és az állófázis között különböző típusú kölcsönhatások alakulhatnak ki, melyeket három fő csoportba lehet sorolni:

1. **Fizikai kölcsönhatások**
   - van der Waals-féle gyenge kölcsönhatások
   - hidrogénhidas kölcsönhatások
   - méret szerinti kölcsönhatás

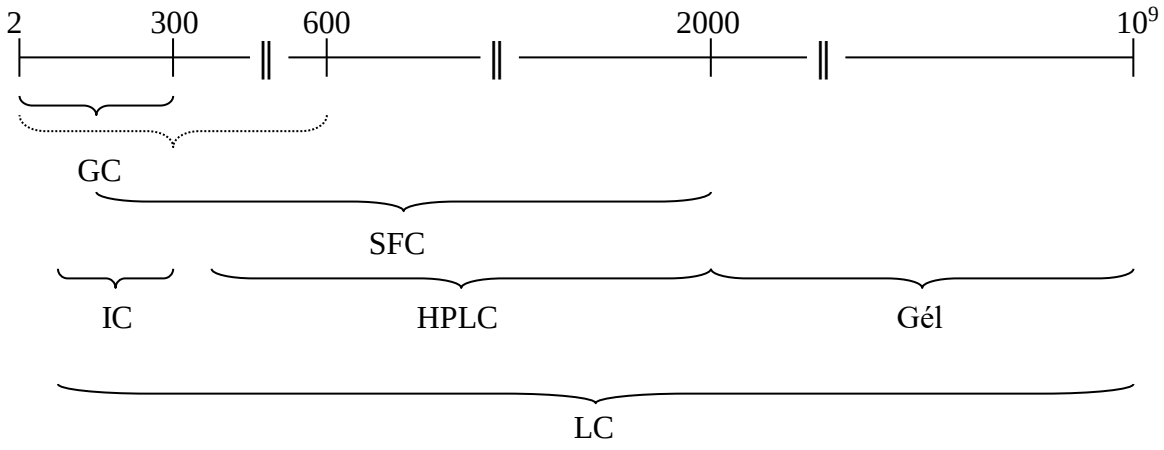
2. **Kémiai kölcsönhatások**
   - ionos kölcsönhatás
   - sav-bázis kölcsönhatások
   - átmeneti komplexképzés

3. **Biokémiai kölcsönhatások**

A kromatográfia módszereit leggyakrabban az elválasztási folyamatban résztvevő fázisok szerint szokták csoportosítani. Ezt mutatja be a következő táblázat:

<table>
<tr><th rowspan="2">Elnevezés</th><th rowspan="2">Mozgófázis</th><th colspan="2">Állófázis</th></tr>
<tr><th>Szilárd</th><th>Folyadék</th></tr>
<tr><td>Gázkromatográfia (GC)</td><td>Gáz</td><td>Gáz-szilárd-kromatográfia</td><td>Gáz-folyadék-kromatográfia</td></tr>
<tr><td>Szuperkritikus fluid kromatográfia (SFC)</td><td>Szuperkritikus fluidum</td><td colspan="2">Szuperkritikus fluid kromatográfia</td></tr>
<tr><td>Folyadékkromatográfia (LC)</td><td>Folyadék</td><td>Folyadék-szilárd-kromatográfia:
Vékonyréteg kromatográfia (VRK, TLC)
Ionkromatográfia (IC)
Gélkromatográfia (GPC)</td><td>Folyadék-folyadék-kromatográfia:
Papírkromatográfia (PK, PC)</td></tr>
</table>

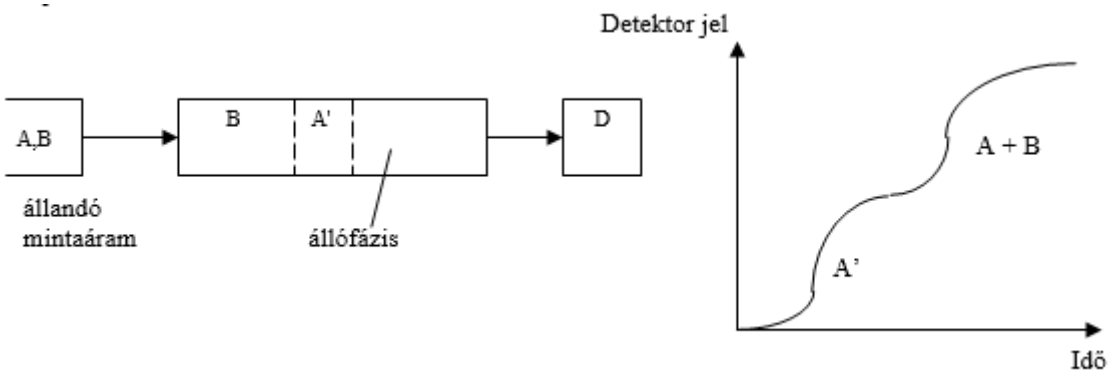
A következő ábrán látható a legfontosabb kromatográfiás módszerek alkalmazási területeinek kapcsolódása aszerint, hogy milyen molekula (atom, ion) tömegű vegyületek vizsgálatára alkalmasak. A számegyenes elején a 2-es tömegű hidrogén-molekula, míg a végén a 10^9-es tömegű influenzavírus található.



6.3.3. ábra: A kromatográfiás módszerek alkalmazási területei

A kromatográfiás elválasztás alapvetően három különböző módon valósítható meg: frontális, kiszorításos és elúciós módszerrel. Ezeket a megoldásokat kromatográfiás technikáknak is szokták nevezni.

Frontális elválasztás:

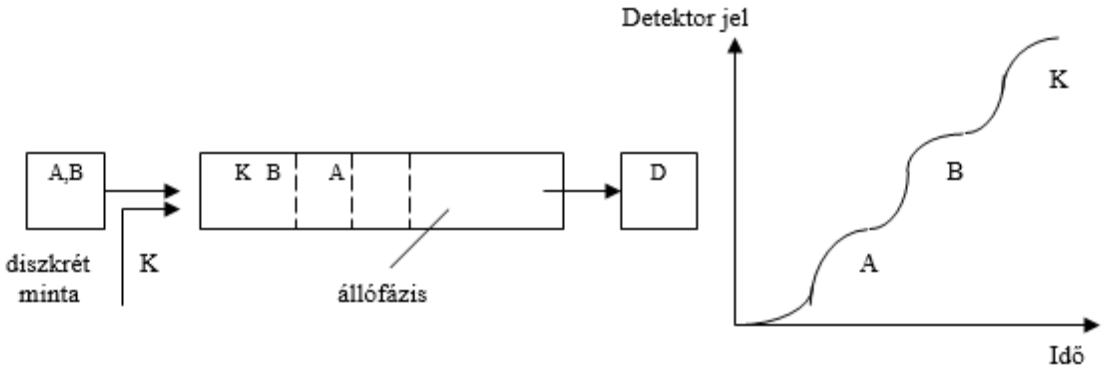


6.3.4. ábra: Frontális elválasztás

Az állófázisra állandó áramban magát a mintát áramoltatjuk. Az erősebben kötődő (**B**) alkotó elfoglalja az állófázis aktív helyeit, így a gyengében kötődő (**A**) alkotó számára csak az oszlop

távolabbi részein marad hely. Az állandó áramban érkező elegyből a **B** komponens az **A**-t továbbszorítja, míg az teljesen kiszorul az oszlopról és a **B** alkotó telíti a teljes oszlopot. Így tulajdonképpen csak a kisebb fajlagos szorpciójú (gyengébbel kötődő) komponens egy kis részlete különíthető el, a többi alkotóra nem érhető el elválasztás. Hátránya még ennek a technikának, hogy az oszlopot az elválasztási folyamat után regenerálni kell. Ma ennek a megoldásnak már csak elméleti jelentősége van.

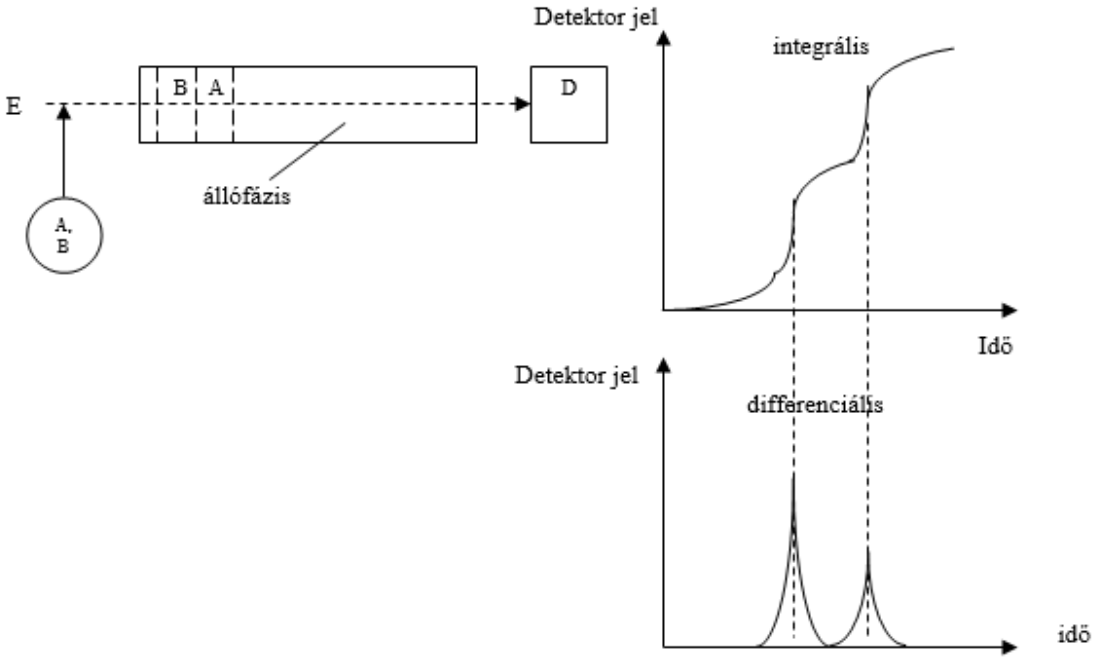
Kiszorításos módszer



6.3.5. ábra: Kiszorításos elválasztás

Ebben az esetben csak a minta diszkrét részletét juttatjuk az oszlopra. Ez a részlet mindig sokkal kevesebb, mint az oszlop tényleges kapacitása. Megvárjuk az egyensúlyi állapot beállását, amikor is a komponensek a fajlagos szorpciójuk sorrendjében megkötődnek. Ezt követően egy mindegyik komponensnél nagyobb fajlagos szorpciójú, ún. kiszorító anyaggal (**K**) a komponenseket az oszlopról fajlagos szorpciójuk növekvő sorrendjében szorítjuk le. A módszer fő hátránya, hogy a kiszorító anyag telíti az elválasztó rendszert, így azt újabb elválasztás előtt regenerálni kell. A technikát jól lehet alkalmazni az ionkromatográfiában, a minta-előkészítésben, és terjed az alkalmazása a preparatív folyadékkromatográfiában, analitikai vizsgálati célra azonban nem igazán alkalmas, ezért nem is használják.

Elúciós technika



6.3.6. ábra: Elúciós elválasztás

Az elúciós technika az, melyet ma az analitikai kromatográfiás gyakorlatban szinte kizárólagosan alkalmaznak. Az állófázison az elválasztás szempontjából lehetőleg közömbös, nem szorbeálódó mozgófázist (eluenst) áramoltatunk át folyamatosan, lehetőleg állandó áramlási sebességgel. Ebbe az eluensáramba juttatjuk be a minta kis részletét pillanatszerűen. A lamináris eluensáram a mintát dugószerűen magával viszi az állófázisra, ahol a dinamikus szorpciósdeszorpciós folyamat és az eltérő fajlagos szorpciók következtében a minta alkotói egymástól elválnak, s időben külön-külön távoznak. Ha az oszlopról távozó komponenseket összegző detektálási módszerrel jelezzük, akkor az integrális kromatogramot kapjuk. A ma alkalmazott detektálási megoldások azonban általában a detektorba kerülő pillanatnyi anyagmennyiséggel arányos jelet szolgáltatnak, így differenciális kromatogramot kapunk. Az ilyen kromatogramokon az egyes anyagokat reprezentáló elúciós csúcsok az elválasztás során kialakult eloszlásfüggvénynek megfelelően mutatják a koncentrációk (anyagmennyiségek) időbeli változását és az állófázissal való kölcsönhatás okozta eltérő tartózkodási időket, így mind a mennyiségi, mind a minőségi információt tartalmazzák.

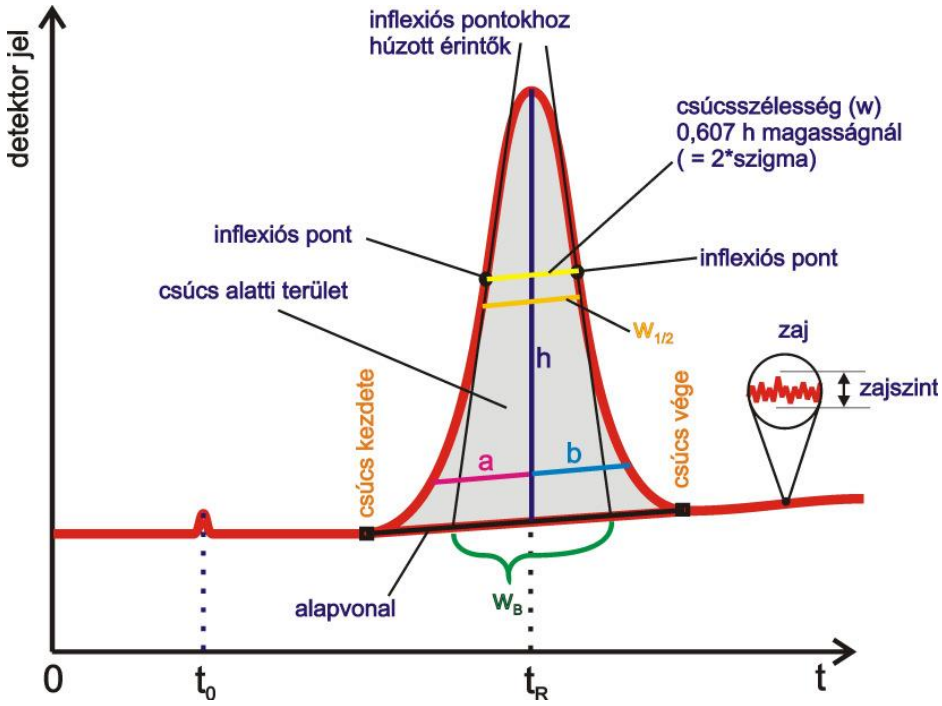
A három módszert összehasonlítva látható, hogy az egyik fő különbség a vizsgálható mintamennyiségben van. Míg a frontális technika esetében a teljes, a kiszorításos során diszkrét

mintamennyiség kerül az oszlopra, az elúciós megoldásban a vizsgálható minta mennyisége ehhez képest szinte elhanyagolható. Az is látható, hogy az elúciós technika esetében az oszlop regenerálására sincs szükség, megoldható a folyamatos vizsgálat.

Az elúciós módszer eredményeképpen kapott differenciális kromatogram esetében a kromatográfiás csúcsok időbeli megjelenése hordozza – adott esetben – a minőségi információt, míg a csúcs alatti terület az anyagmennyiséggel, illetve a koncentrációval arányos. Megfelelő kalibrációs módszerek alkalmazásával a vizsgált minta összetétele, illetőleg a keresett komponens mennyisége (koncentrációja) meghatározható.

Kromatográfiás paraméterek

A gyakorlatban alkalmazott kromatográfiás rendszerek esetében mindig fontos feladat az adott rendszer alkalmasságának eldöntése. Ennek érdekében különböző kromatográfiás paramétereket kell megvizsgálni.



6.3.7. ábra: A kromatográfiás csúcsok jellemzésére szolgáló legfontosabb paraméterek

1. Retenciós idő

A minta beadagolásától a kromatográfiás csúcs maximumának megjelenéséig eltelt idő, percben kifejezve; t_R

2. Redukált retenciós idő

A rendszer által nem visszatartott komponens retenciós idejétől (t_M) számított retenciós idő:

$$t'_R = t_R - t_M$$

A redukált retenciós idő előnye a retenciós idővel szemben, hogy nem függ a készülék geometriai kialakításától.

3. Retenciós térfogat

A mozgó fázisnak az a térfogatmennyisége cm^3-ben, mely a mintaadagolástól a csúcsmaximumig a rendszeren áthalad:

$$V_R = t_R F$$

Ahol F az eluens térfogati áramlási sebessége cm^3/percben.

A retenciós térfogat alkalmazása az áramlási sebességtől való függetlenséget biztosítja.

4. Redukált retenciós térfogat:

$$V'_R = t'_R F = (t_R - t_M)F = V_R - V_M$$

A redukált retenciós térfogat alkalmazása mind a készülék geometriájától, mind az áramlási sebességtől való függést kiküszöböli.

5. Visszatartási (retenciós) tényező:

A visszatartási tényező az adott komponensnek az oszlopon való áthaladás közben az álló és mozgófázisban eltöltött idejének, illetve az álló és mozgófázisban tartózkodó molekulák számának arányát fejezi ki:

$$k = \frac{n_s}{n_m} = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

6. Relatív retenció vagy szelektivitás:

Ez az elválasztó rendszer működésére jellemző adat, két egymást követő csúcs visszatartási tényezőinek hányadosával fejezhető ki.

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t'_{R,2}}{t'_{R,1}}$$

A képletből is látható, hogy α = 1 esetben nincs elválasztás, fontos, hogy α értéke a lehetőségekhez képest elég nagy legyen.

7. Kromatográfiás csúcsfelbontás

A csúcsfelbontás (felbontóképesség) a kromatográfiás elválasztás egyik legfontosabb mérőszáma. Azt fejezi ki, hogy két egymást követő csúcs milyen mértékben válik el egymástól.

$$R = 2\frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_1 + w_2}$$

Ahol w_1 és w_2 a két csúcs alapvonalon mért csúcsszélessége.

Ha R=1, a két csúcs viszonylag jól elválik egymástól, átfedésük csak 2 %-os. A kromatográfiás elválasztáskor az elvárás általában az, hogy értéke lehetőleg ≥ 1.5 legyen.

8. Elméleti tányérszám

A kromatográfiás elméletek egyike az ún. tányérelmélet, mely az extrakció és a desztilláció analógiájára bevezette a kromatográfiás oszlopok esetében az elméleti tányérszám fogalmát. Az elmélet szerint az oszlop azonos térfogatelemekre osztható, melyekben a két fázis között egyensúly alakul ki. E térfogategységek száma összefügg az oszlop hatékonyságával. Minél több ilyen egyforma elemre, cellára – elméleti tányérra – lehet egy oszlopot felosztani, annál hatékonyabb.

Az elméleti tányérszám jellemző a kapott kromatográfiás csúcsok szélesedésére. Az elméleti tányérszám többféleképpen is kiszámítható:

$$N = 16\left(\frac{t_R}{w}\right)^2 = 5{,}54\left(\frac{t_R}{w_{1/2}}\right)^2$$

Ahol $w_{1/2}$ a kromatográfiás csúcs szélessége a magasság felénél (félérték szélesség).

9. Elméleti tányérmagasság

Az elméleti tányérmagasság egy elméleti tányér hosszát jelenti:

$$H = \frac{L}{N}$$

Ahol L az oszlop hossza.

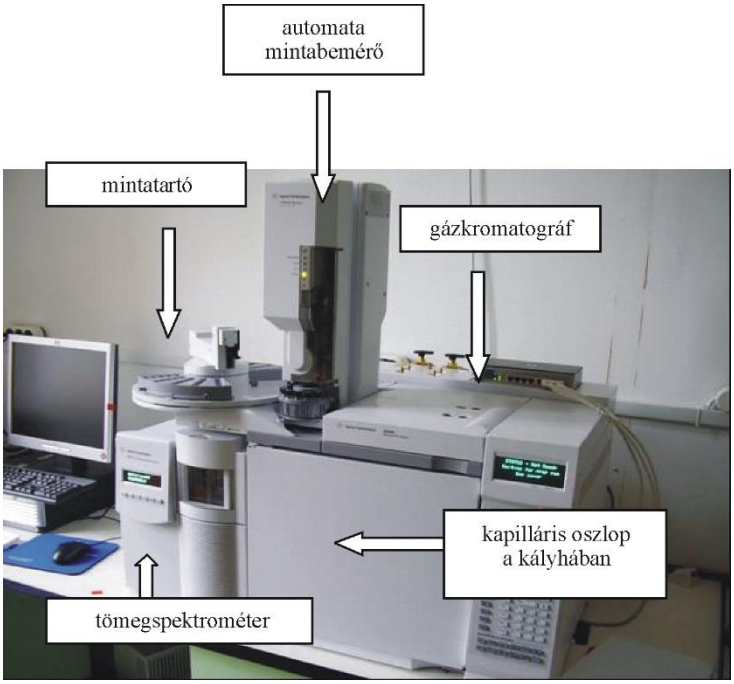
10. Aszimmetria faktor

A kromatográfiás csúcsok elméletileg szimmetrikusak, azonban különböző fizikai és kémiai hatások eredményeképpen ez a valóságban általában nem így van, ezért szükséges az egyes csúcsok aszimmetria faktorának kiszámítása.

$$A = \frac{b}{a}$$

Ahol **b** a kromatográfiás csúcs maximumából az alapvonalra bocsátott merőleges és a kromatográfiás csúcs leszálló ágának 10 %-os magassága közötti távolság, **a** pedig a kromatográfiás csúcs felszálló ágának 10 %-os magassága és a csúcsmaximum közötti távolság.

6.3.1. Gázkromatográfia



6.3.8. ábra: Gázkromatográf

A gázkromatográfia olyan differenciális dinamikus szorpciós-deszorpciós folyamatokon alapuló elválasztási módszer, melyben a mozgófázis gáz halmazállapotú. Az állófázis lehet szilárd és helyhez kötött folyékony halmazállapotú. Ha az állófázis valamilyen adszorbens, akkor gáz-szilárd vagy adszorpciós gázkromatográfiáról, ha a szilárd felületen eloszlatott valamilyen nem illékony folyadék, akkor gáz-folyadék, vagy megoszlásos kromatográfiáról beszélünk. A helyhez kötött folyadékfilm az ún. megosztó-folyadék. Ez kémiai természetét tekintve lehet apoláros vagy poláros. Alapvető szempont, hogy apoláros alkotókat tartalmazó minta esetében apoláros, míg poláros alkotókat tartalmazó minta esetében poláros természetű legyen a megosztó-folyadék.

A gázkromatográfia bomlás nélkül elpárologtatható szervetlen és szerves vegyületek elválasztására alkalmas. Amint azt a 6.X. ábrán is láthattuk, közvetlenül általában 200-300-as molekulatömegű vegyületekig használható. Mivel a mintát gázhalmazállapotú mozgófázis szállítja át a rendszeren, azt el kell párologtatni, ezért a hőérzékeny alkotók többségükben nem vizsgálhatók. Természetesen vannak kisebb molekulatömegű, de hőérzékeny vegyületek, illetve nagyobb

molekulatömegű, jól elpárologtatható vegyületek is. Származékképzéssel a hőérzékeny anyagok is elpárologtathatóvá tehetők. Az ún. pirolízises gázkromatográfia segítségével elvileg bármilyen hőérzékeny anyag elemezhető. Ekkor ugyanis a vizsgálandó anyag illékony termikus bomlástermékeit vizsgáljuk.

Több alkotó gázkromatográfiás elválasztása a helyhez kötött állófázis és az áramló alkotó molekulái közötti specifikus kölcsönhatások következménye. Az elválasztást eredményező kölcsönhatások csak reverzibilisek lehetnek, vagyis olyan „gyenge" kölcsönhatások, amelyek csak késleltetik az egyik fajta molekula előrehaladását a másikhoz képest. Ebből a szempontból az ún. van der Waals és a hidrogén-hidas kölcsönhatások játszanak fontos szerepet. Ezek felelősek a fizikai szorpciós kölcsönhatások, az **adszorpció** és az **abszorpció** (oldódás, megoszlás) létrejöttéért.

Adszorpció: Gázok vagy folyadékok szilárd felületen való megkötődése
Abszorpció: Gázok vagy folyadékok folyadékban (a gázkromatográfia esetében vékony folyadékfilmben) való oldódása – megoszlás két fázis között.

A gázkromatográfiás elméletek

A gázkromatográfiás elválasztás sokparaméteres folyamat, melyet az áramlás és a hőmérséklet is befolyásol. A gázkromatográfiás elválasztás elméleti leírásának célja az lenne, hogy adott komponens koncentráció-eloszlását és az ezt befolyásoló kísérleti paramétereket egyértelműen meg lehessen adni, és ezek ismeretében legalább két alkotó elválasztását mennyiségileg jellemezni lehessen. Ehhez le kellene tudni írni a koncentráció (anyagmennyiség) változást az idő (vagy hely) és a molekula-kölcsönhatások függvényében, figyelembe véve a diffúziós hatásokat is. Pillanatnyilag a tényleges elválasztási folyamat minden fontos tényezőjét egyidejűleg figyelembe venni tudó elmélet nem áll rendelkezésre, a használatos elméleti megközelítések a folyamatok más-más jellemzőit ragadják ki, és teszik hangsúlyossá.

Egyensúlyi elmélet:

Az egyensúlyi elmélet azt feltételezi, hogy a szorpciós-deszorpciós folyamatok egyensúlyiak. Ebből az elméletből következik, hogy két alkotó elválasztásának feltétele, hogy adott rendszerben eltérő legyen a megoszlási hányadosuk. A korábbak alapján a szelektivitás:

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t'_{R,2}}{t'_{R,1}} \quad (6.21.)$$

Hatékony elválasztás esetén $\alpha > 1$.

Az egyensúlyi elmélet megadja a kromatográfia általános egyenletét ($V_r = KV_s + V_m$, ahol V_r a retenciós térfogat, V_s a térfogat az álló fázisban, V_m a térfogat a mozgó fázisban és K – a megoszlási hányados), mellyel a retenció jellemezhető, segítségével értelmezhetők a csúcstorzulások és megadja a két komponens elválasztásához szükséges feltételt.

Tányérelmélet:

A tányérelmélet szerint az oszlop olyan térfogatelemekre osztható, melyekben a két fázis között egyensúly jön létre. Az ilyen térfogatelemek száma az oszlop hatékonyságával függ össze. Minél több ilyen elemet (elméleti tányért) tartalmaz az oszlop, annál hatékonyabb. Amint azt korábban láttuk, az elméleti tányérszám kifejezéseiben valamilyen formában szerepel a csúcsszélesség. A tányérelmélet fő előnye, hogy közelítő összefüggést ad a kromatogram matematikai alakjára nézve, melyből következtetni lehet a csúcs alakjának változására és a csúcsmaximum értékére.

Sebességi elmélet:

A tányérelmélet nem tud minden, a csúcsalakot befolyásoló hatást figyelembe venni, és nem írja le megfelelően a mozgófázis áramlási sebességének hatását sem. Ezekre a problémákra a sebességi elmélet igyekszik megoldást találni. Ennek keretében féltapasztalati egyenletekkel lehet leírni a különböző típusú diffúziós hatásoknak a csúcsszélesedésre gyakorolt hatását.

A kromatográfiás gyakorlatban az eluens áramlási sebességét általában a térfogati áramlási sebességgel (F) szokták megadni, de az elméleti számításokhoz, illetve a kromatográfiás módszereknek eltérő átmérőjű kolonnára történő átviteléhez, az egyes kolonnák összehasonlításához a **lineáris áramlási sebesség**et (u) használjuk.

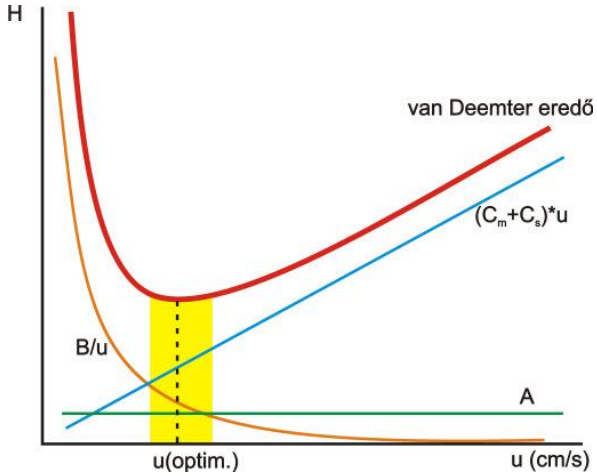
A lineáris áramlási sebesség és az elméleti tányérmagasság között a **van Deemter egyenlet** teremt matematikai összefüggést. Az egyenlet egyszerűsített formában a következő alakú:

$$H = A + \frac{B}{u} + C_m \cdot u + C_s \cdot u$$

ahol C_m a tömegátadással szembeni ellenállás a mozgófázisban, Cs pedig. az állófázisban. Az egyenletben az „A” tényező a töltet részecskéinek átmérőjével és a töltés szerkezetével, a „B” a mozgófázisban mérhető diffúziósebességgel, a „C_m” az állófázis vastagságával, az

állófázisban mérhető diffúziósebességgel és a kapacitástényezővel, a „C_s” pedig a részecskék átmérőjével, a töltésgeometriai szerkezetével, a kapacitástényezővel és a mozgófázisban mért diffúziósebességgel kapcsolatosak.

Ha a H értékét az u függvényében ábrázoljuk, akkor általában egy **minimumgörbét** kapunk. Az adott komponensre vonatkozó legjobb lineáris áramlási sebességet (u_{opt}) a görbe minimuma adja meg. Amennyiben a kromatográfiás elválasztást csak erre az egy vegyületre optimalizáljuk, akkor a legjobb eredményt az u_{opt} áramlási sebesség alkalmazásával kapjuk.



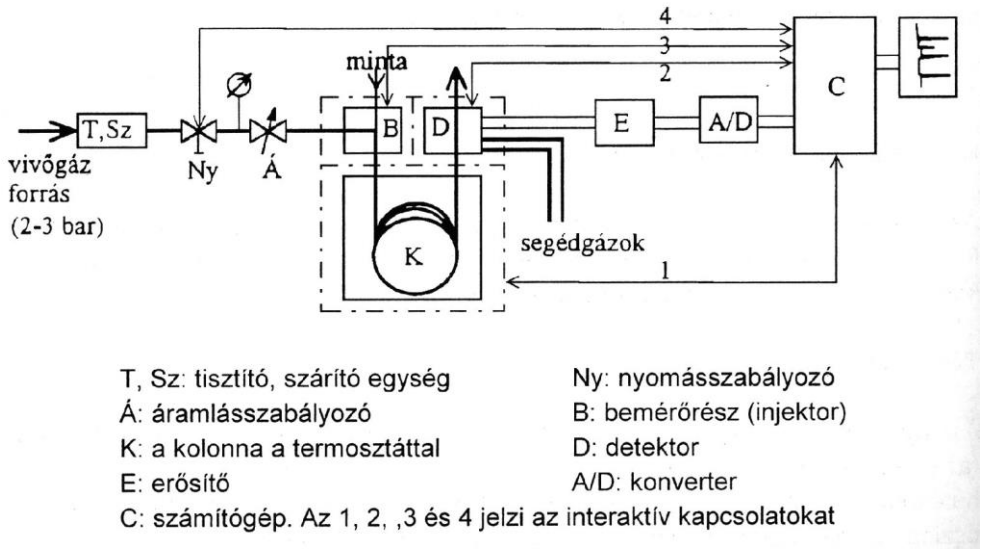
6.3.9. ábra: A van Deemter egyenlet és az azt alkotó függvények ábrázolása.

A gázkromatográfiás készülék felépítése

Az elúciós elválasztási technikának megfelelően a kromatográfiás oszlopon állandó vivőgázáramot kell fenntartani. Ebbe juttatjuk be impulzusszerűen a vizsgálandó mintát, mely az állandó hőmérsékleten tartott, vagy programozott hőmérsékletű térben komponenseire válik szét. Az elvált alkotók a detektorba jutva elektromos jelváltozást hoznak létre, melyet mérhetünk, regisztrálhatunk. Ennek megfelelően a gázkromatográfiás készülék a következő fő részekből épül fel:

- vivőgázforrás a gázáramlást biztosító és szabályozó rendszerrel,
- mintabeviteli rendszer,
- oszlop termosztáttal,
- detektor,
- a detektorjel erősítésére, mérésére, stb. szolgáló egység,

- jelátviteli rendszer, számítógéppel (jelrögzítés, tárolás, feldolgozás)



6.3.10. ábra: A gázkromatográf felépítése

A **vivőgáz** általában valamilyen indifferens gáz (nitrogén, argon, hélium, hidrogén, széndioxid.) Azt, hogy ezek közül melyiket használjuk, az elválasztás, a detektálás és az üzembiztonság szempontjai döntik el. A gázokat általában nyomás alatti fémpalackokban forgalmazzák, a gázkromatográfhoz kétfokozatú reduktorral csatlakoztathatók. Igen fontos szempont a gázok tisztasága. Szükség esetén a készülékbe vezetés előtt különböző tisztító egységeken vezetik át a vivőgázt, hogy a vizsgálatot zavaró, illetőleg a berendezést esetlegesen károsító alkotórészeket eltávolítsák. A palackos gázok mellett szoktak különböző gázgenerátorokat is használni, melyekkel a laboratórium maga állíthatja elő a szükséges gázokat. A vivőgáz nyomásának és áramlási sebességének szabályozása fontos feladat, ezeket a kromatográfba beépített műszerekkel oldják meg.

A **mintabevitel** a gázkromatográfia egyik kritikus művelete. A fő nehézséget okozza, hogy az esetek többségében folyadék halmazállapotú mintát kell olyan fűtött térbe juttatni, ahol annak pillanatszerűen és teljes egészében el kell párolognia, és teljes egészében be kell jutnia a mintabevivő egység után következő oszlopra. Ez gyakran nagy nyomásnövekedéssel jár, így a legkisebb tömítetlenség is az illékonyabb alkotók egy részének „megszökését”, azaz az eredeti (mérendő) összetétel megváltozását okozhatja.

A mintabeviteli (injektálási) megoldások a bevitt minta halmazállapota szerint osztályozhatók:

Gázminták bemérése:

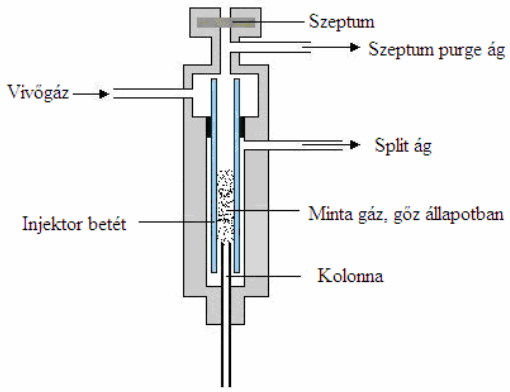
- Gázbemérő csappal
- Mikrofecskendővel

Gáz halmazállapotú mintákat a térfogati mintavételt követően a mintavevő edényből kell ismert mennyiségben a kromatográfba juttatni. Ez különböző mintabemérő csapokkal oldható meg.

Folyadékminták bemérése:

- Pillanatszerű (flash) elpárologtatás
- Mintaáramosztás (split)
- Splitless technika
- On-column injektálás
- Programozott hőmérsékletű injektor

A szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú mintákat mikrofecskendő segítségével, szilikonszeptum átszúrásával juttatjuk a vivőgáz áramba úgy, hogy közben a minta elpárolgását is biztosítjuk. A következő ábrán egy ún. split-splitless injektor látható:



6.3.11. ábra: Split-splitless injektor

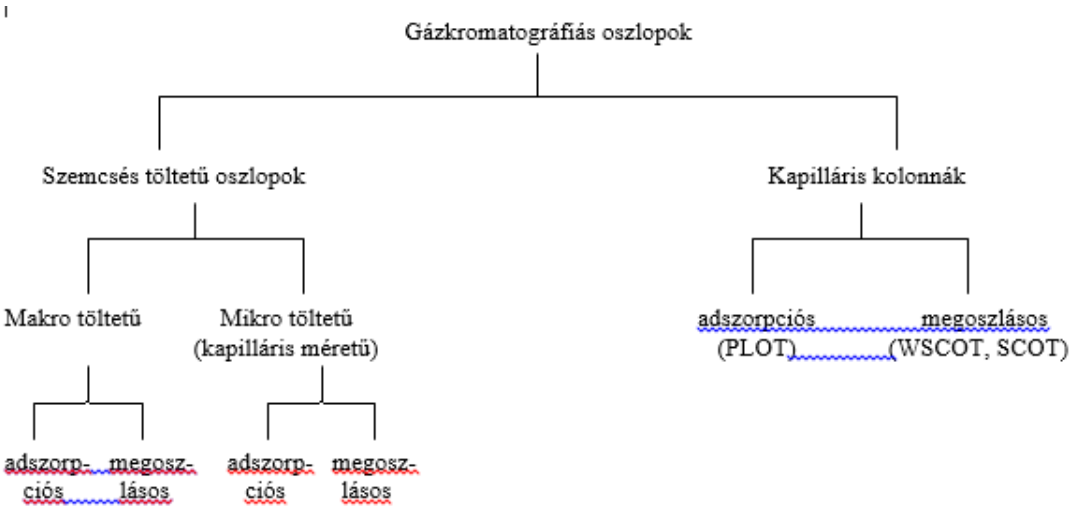
A gázkromatográfiás elemzésben döntő szerepet játszanak a kromatográfiás oszlopok, más néven kolonnák. Ezek viszonylag kis átmérőjű csövek, amelyek az elválasztásért felelős állófázist tartalmazzák.

Az elválasztásban szerepet játszó szorpciós folyamatok szempontjából az oszlopok kétfélék lehetnek:

- Adszorpciós
- Megoszlásos

Kivitelezés szempontjából az oszlopok szintén két csoportba sorolhatók:

- Szemcsés töltetű oszlopok
- Kapilláris kolonnák



6.3.12. ábra: A gázkromatográfiás oszlopok alaptípusai

A kolonna belső átmérője (d_c) szerint lehetnek:

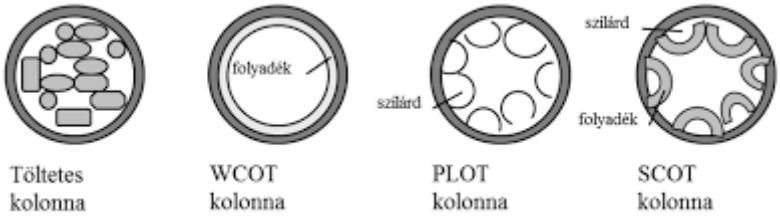
- Mikrokapillárisok (d_c<150 µm; ún. „micro bore” kolonnák)
- Standard kapillárisok (150 µm < d_c < 500 µm)
- Makrokapillárisok (d_c > 0,5 mm; ún. „wide-bore” kolonnák)

Az adszorpciós oszlopokat angol nevük rövidítésével PLOT kolonnáknak nevezzük. Ezekben ugyanis a kapilláris belső falán található a porózus adszorbens réteg.

A megoszlásos oszlopok kétfélék lehetnek:

– Nedvesített falú (WCOT)
– Hordozóréteggel bevont (SCOT)

A legelterjedtebbek a WCOT típusú kolonnák.



6.3.13. ábra: Különböző típusú kolonnák keresztmetszete

A gázkromatográfiában a mozgófázis csak korlátozott mértékben változtatható, a vivőgázzal szembeni legfontosabb elvárás, hogy inert legyen, azaz se az oszlop, se a minta anyagával ne lépjen reakcióba. Ezért az elválasztást az állófázisok és az oszlophőmérséklet változtatásával lehet befolyásolni. Épp ezért a kereskedelemben igen sokféle megosztófolyadék, illetve ezeknek megfelelően nagyszámú kapilláris-fajta kapható.

A gázkromatográfiás **detektorok** az oszlopon elkülönült komponenseket úgy jelzik, hogy az adott alkotó a vivőgázzal együtt a detektorba áramlik, ahol a koncentrációjával vagy az időegység alatt a detektorba jutó mennyiségével arányos elektromos jel keletkezik. A detektorok működési elvük szerint a következő csoportokba sorolhatók:

- Hővezetési detektorok
- Ionizációs detektorok
- Fotometriás detektorok
- Molekulaszelektív vagy tömegspektrometriás detektorok.

A **hővezetési detektorok** működése azon alapul, hogy egy elektromosan fűtött vezető és jól vezető környezete között stacioner hőátmenet alakul ki, ha a fűtött elem környezetében állandó áramlási sebességgel állandó összetételű gázelegy áramlik. Ez az állandósult állapot megbomlik, ha a gázelegy összetétele megváltozik. A fűtött elem a hővezetés megváltozási irányának függvényében felmelegszik vagy lehűl, azaz megváltozik a hőmérséklete és ezzel együtt az elektromos ellenállása is Ez az ellenállásváltozás arányos a koncentrációval.

Az ionizációs detektorok csoportjába tartozik a legtöbb detektorfajta. Megoldásukban az a közös, hogy az oszlopról érkező gázáramot két olyan elektród közé vezetjük, amelyek

egyenfeszültségű áramkörbe vannak kapcsolva. Az áramkörben csak akkor folyik áram, ha valamilyen energia segítségével ionokat hozunk létre. A mérhető ionáramnak lehetőség szerint arányosnak kell lennie az elektródok közé jutó anyag mennyiségével.

Az ionizációs detektorok a következőképpen csoportosíthatók:

1. **Termikus energiát hasznosít**
- Lángionizációs detektor (FID)
- Alkáli lángionizációs (AFID) vagy termoionos (TID) detektor

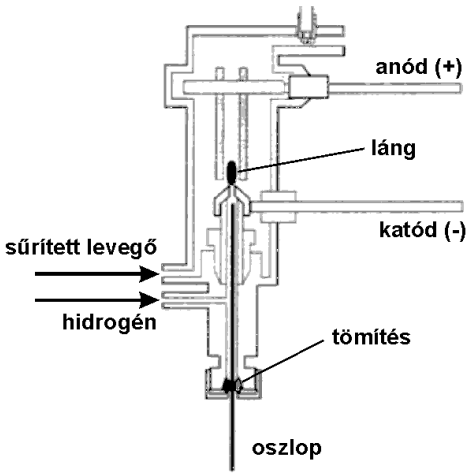
2. **Kinetikus energiaközlésen alapul**
- β-sugár ionizációs Ar és He detektorok
- elektronbefogásos detektor (ECD)
- molekulaszelektív detektor (MSD)

3. **Fényenergiát hasznosít**
- Fotoionizációs detektor (PID)

4. **Elektromos energiával ionizál**
    - Kisülési ionizációs detektor (DID)

5. **Elektromos és termikus energia együttesen hozza létre az ionizációt**
    - Atomemissziós (AED) vagy plazmaemissziós (PED) detektor

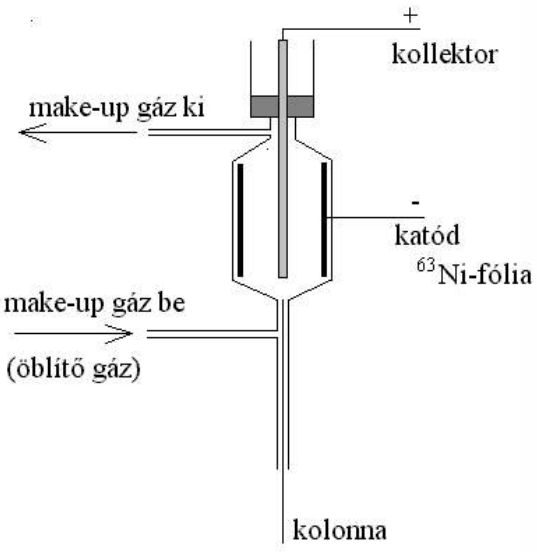
Az ionizációs detektorok között legelterjedtebben a lángionizációs detektort alkalmazzák. Ennek oka, hogy viszonylag egyszerű, a detektálás alsó határa alacsony és igen széles a linearitási tartománya. Egy hidrogén-lángionizációs detektor látható a következő ábrán.



6.3.14. ábra: Lángionizációs detektor

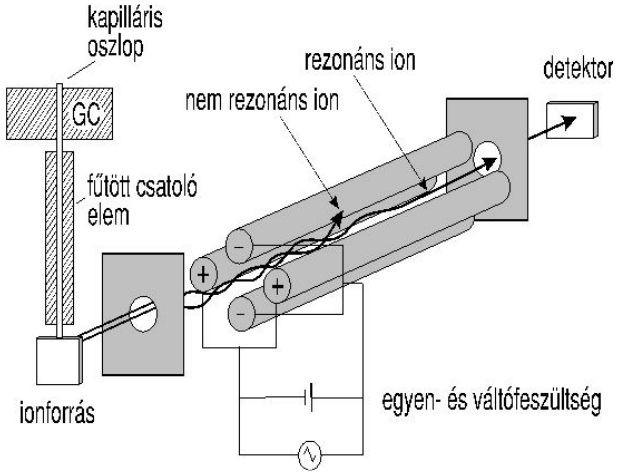
A lángionizációs detektorral a hangyasav és a formaldehid kivételével minden elpárologtatható szerves vegyület kimutatható. A permanens gázok gőzök (N_2, O_2, nemesgázok, CO, CO_2, SO_2, SO_3, H_2S, CS_2, NO, NO_2, N_2O, NH_3, HX, H_2O) nem adnak mérhető jelet.

A környezetvédelmi analitikai feladatok megoldásában fontos szerepe van az elektronbefogásos detektoroknak (EC). Gyors elterjedésük annak köszönhető, hogy mint specifikus detektorok, a halogéntartalmú növényvédő és rovarirtó-szer maradványok meghatározásában nélkülözhetetlenné váltak. Egy ilyen detektor rajza látható az alábbi ábrán.



6.3.15. ábra: Elektronbefogásos detektor

Az utóbbi évtizedekben széles körben elterjedt a **tömegspektrometriás detektorok** alkalmazása. A tömegspektrométer univerzális és azonosító detektor, azaz minden olyan anyagra, ami a detektortérbe kerül, jelet ad, majd a válaszjel (tömegspektrum) alapján az egyes komponensek azonosíthatók is. Felépítése a következő ábrán látható:



6.3.16. ábra: Tömegspektrometriás detektor

Gázkromatográfiás minőségi azonosítás:

A gázkromatográfiás eljárás általában véve alkalmasabb mennyiségi meghatározásra, de bizonyos körülmények között lehetővé teszi a keresett komponensek minőségi azonosítását is. Ehhez a retenciós adatok közvetlen mérése, illetve ezen adatok felhasználása szolgál. Ilyen módszerek a következők:

1. Egykolonnás rendszerek esetében:
   - Retenciós adatok mérése és összehasonlítása – Ez a megoldás akkor alkalmazható, ha a vizsgálandó minta nem tartalmaz túl sok, egymáshoz közel eluálódó komponenst. Ekkor összehasonlítva a feltételezett alkotó retenciós idejével eldönthető, hogy az adott csúcs ahhoz a komponenshez tartozik-e.
   - Addíciós módszer – Ennek segítségével akkor is megállapíthatjuk, hogy egy csúcs egy adott anyaghoz tartozik, ha az sok egymáshoz közel eső csúcs egyike. A mintához hozzáadjuk a feltételezett komponenst és a csúcsnövekedés egyértelműen igazolja annak jelenlétét.
   - Összetett minták azonosítása, az azonosság vagy különbözőség eldöntése a kromatogramok ujjlenyomat-összehasonlítása révén lehetséges. Ha pl. két kromatogram esetében egyes csúcsok retenciója azonos, területeik azonban eltérőek, ez azt jelenti, hogy a két vizsgált termék összetevői azonosak, de a mennyiségi arányok különbözőek, tehát a két termék is különböző.
   - Adott csoportba tartozó vegyületek azonosíthatók a relatív retenciókon alapuló ún. Kováts-féle retenciós index rendszer segítségével

2. Kétkolonnás azonosítás:
   Ez a módszer azon alapul, hogy egymás után két különböző polaritású kolonnával végzik el a meghatározást. A módszert nevezik kétdimenziós gázkromatográfiának is.

3. A gázkromatográfiás minőségi azonosítás legkorszerűbb, a korábbi megoldásokat egyre inkább kiszorító módszere a gázkromatográfia összekapcsolása a tömegspektrometriával, azaz ebben az esetben a műszer detektora egy tömegspektrométer.

6.3.1.1. Aromás szennyezések azonosítása és mennyiségi meghatározása olajjal szennyezett felszíni vízmintában, manuális „purge and trap" módszerrel.

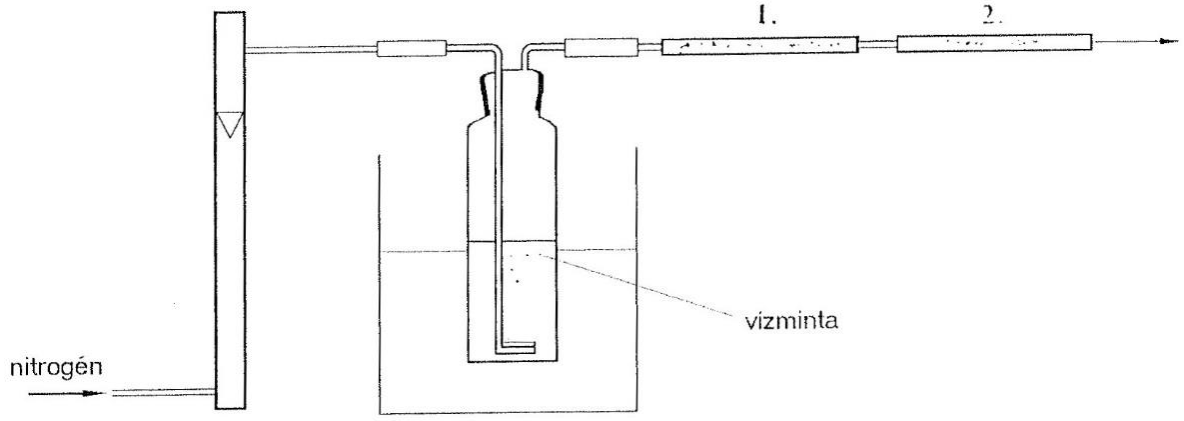
A „purge and trap" módszer segítségével illékony apoláros szerves komponenseket nyerhetünk ki vízmintákból további vizsgálat céljára. A vízmintán nagy tisztaságú inert gázt (N_2, He) buborékoltatunk át. Az illékony szerves alkotók a gázzal távoznak, és alkalmas módon, pl. adszorbenst tartalmazó mintavevő csövekben összegyűjthetők.

A vizsgálat menete:

a) Mintavétel

Partmenti folyórészből 1 l-es üvegdugós folyadéküvegbe merítéssel pillanatnyi mintát veszünk, az üveget légmentesen lezárjuk. A laboratóriumban a szűretlen mintát dolgozzuk fel.

b) Az illó alkotók kinyerése



6.3.17. ábra: Manuális „purge and trap" rendszer vízminták illó alkotóinak kinyeréséhez

A vízmintából 150 cm^3-t teszünk az üvegszűrővel ellátott gázelnyelető edénybe, majd azt az ábra szerinti összeállított rendszerbe illesztjük. Állandó áramban nitrogént áramoltatunk át a mintán, miközben a folyadék hőmérsékletét 40 – 50 °C-ra állítjuk be. A nitrogén árammal kihajtott alkotókat két aktív szénnel töltött, sorbakötött, adszorpciós csőbe juttatja. A kihajtás időszükségletét és hatásfokát előkísérletekkel kell meghatározni.

b) Mintaoldat elkészítése

A kinyerés befejeztével az adszorbens csövekben összegyűjtött alkotókat oldószeres deszorpcióval visszük oldatba. Erre a célra belső standardot tartalmazó szén-diszulfidot használunk, mivel az nem ad jelet a lángionizációs detektorban.

c) A szükséges oldatok elkészítése

- Standard törzsoldat: a meghatározni kívánt alkotók 50 – 100 mg/dm^3 koncentrációjú oldata (pl. benzol, toluol)
- Standard munkaoldat: a törzsoldatokból készül hígítással (0,1 – 10 mg/dm^3)
- Belső standard oldat: 0,1 – 10 mg/dm^3 koncentrációjú belső standard, pl. n-butil-benzol

d) Visszanyerési hatásfok meghatározása

A vízmintához hasonló kihajtást végzünk a standard munkaoldat és a belső standard oldat 1 : 1 arányú elegyével.

e) Gázkromatográfiás vizsgálat

A vizsgálatot lángionizációs detektorral végezzük, 25 – 30 m hosszú, standard kapilláris kolonnával. A használati utasításnak megfelelően kell bekapcsolni és beállítani a készüléket. Egy lehetséges beállítás:

- Izoterm vizsgálat
- Injektor hőmérséklet: 120 °C
- Detektor hőmérséklet: 120 °C
- Oszlop hőmérséklet: 70 °C
- Mérési idő: 10 perc

Az eredmény kiszámítása:

a) A relatív érzékenység meghatározása

A standard munkaoldat és a belső standard oldat 1 : 1 arányú elegyének közvetlen mérésével határozzuk meg. Ez pl. az i-edik alkotóra a következőképpen számítható ki:

$$f_i = \frac{A_i \cdot m_s}{A_s \cdot m_i}$$

ahol f_i – az i-edik alkotó relatív érzékenysége

A_i – az i-edik alkotóhoz tartozó csúcsterület

A_s – a belső standardhoz tartozó csúcsterület

m_i – az i-edik alkotó tömege a standard munkaoldatban

m_s – a belső standard tömege a standard munkaoldatban

b) A visszanyerési hatásfok meghatározása

$$\eta = \frac{m_i^{\circ}}{m_i}$$

ahol η – a visszanyerési hatásfok

m_i° – az i-edik komponens visszanyerési kísérlet során gázkromatográfiásan mért tömege

m_i – az i-edik alkotó tömege a standard munkaoldatban

c) A minta ismeretlen tömegű i-edik alkotója koncentrációjának kiszámítása

$$c_{i,x} = \frac{A_i^* \cdot c_s}{A_s^* \cdot f_i \cdot V \cdot \eta} \left(\frac{mg}{dm^3}\right)$$

Ahol A_i^* - az i-edik alkotónak a főkísérletben mért csúcsterülete

A_s^* - a belső standard főkísérletben mért csúcsterülete

c_s – a belső standard koncentrációja az oldatban

f_i – az i-edik alkotó relatív érzékenysége

V – a bemért vízminta térfogata dm^3-ben

η – a visszanyerési hatásfok

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

6.3.2. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC)

A folyadék-kromatográfia esetében a mozgó fázis folyadék halmazállapotú. A kivitelezés módja szerint a folyadékkromatográfiás technikák két fő csoportba sorolhatók:

- Oszlopkromatográfia
- Sík elrendezésű technika (rétegkromatográfia)

Oszlopkromatográfia

A hagyományos oszlop-folyadék-kromatográfia lassú és kevésbé hatékony laboratóriumi elválasztási módszer. Így csak akkor tudott a gázkromatográfia versenytársává válni a korszerű analitikai módszerek terén, amikor sikerült megoldani a folyadék kényszeráramoltatását és az oszlopot elhagyó komponensek folyamatos detektálását. Ezt valósítja meg az ún. nagy hatékonyságú folyadék-kromatográfia, vagy ahogy a szakirodalomban az angol elnevezés rövidítéseként ismeretes a HPLC (= High Performance Liquide Chromatography).

6.3.18. ábra: HPLC berendezés

A hagyományos és a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás módszert hasonlítja össze az alábbi táblázat:

Jellemzők	Klasszikus LC	HPLC
Oszlop hossz, cm	50 – 100	5 – 25
Oszlop átmérő (mm)	13 – 30	2 – 5
Töltet szemcseméret (μm)	100 – 300	1 – 10
Eluens áramlás	Gravitációs	Kényszer (pumpa)
Lineáris áramlási sebesség (cm/s)	0,001 – 0,01	0,1 – 1
Belépő nyomás (bar)	1 – 2	20 – 400
Mintamennyiség	ml	μl

Időszükséglet	Órák (napok)	5 – 30 perc
Oszlop hatásosság (elméleti tányérszám, N)	100 – 500	5000 – 50.000
Felbontóképesség	kicsi	nagy
Csúcskapacitás	igen kicsi	nagy
Detektálás	frakciószedés, off line	átáramlásos, online
Eredmény	frakciókra, lépcsőzetes	kromatogram
Számítás	off line, lassú	online, gyors
Azonosítás	kiegészítő műszeres vizsgálatok (UV, IR, stb.)	retenciós adatok, szelektív detektorok
Automatizálás	nincs	teljesen automatikus, mikroprocesszoros szabályozás
Teljesítőképesség	Lassú, laboratóriumi elválasztási technika	Korszerű, műszeres analitikai módszer

A folyadék-kromatográfia esetében az egyes komponensek elkülönülése azért jön létre, mert minden egyes komponens eltérő időt tölt az álló fázison, a komponensek megoszlása az álló és a mozgó fázis között eltérő, és nagyobb, mint nulla. Az elválasztást mind az álló, mind a mozgó fázis minősége befolyásolja. Bármelyik kismértékű megváltoztatása már megváltoztatja a kölcsönhatásokat, és ezzel az egyes alkotórészek visszatartását.

A nagyhatékonyságú folyadék-kromatográfiás módszerek osztályba sorolásának egyik lehetséges módja az álló és mozgó fázis minőségén alapul. Ezt mutatja be a következő táblázat.

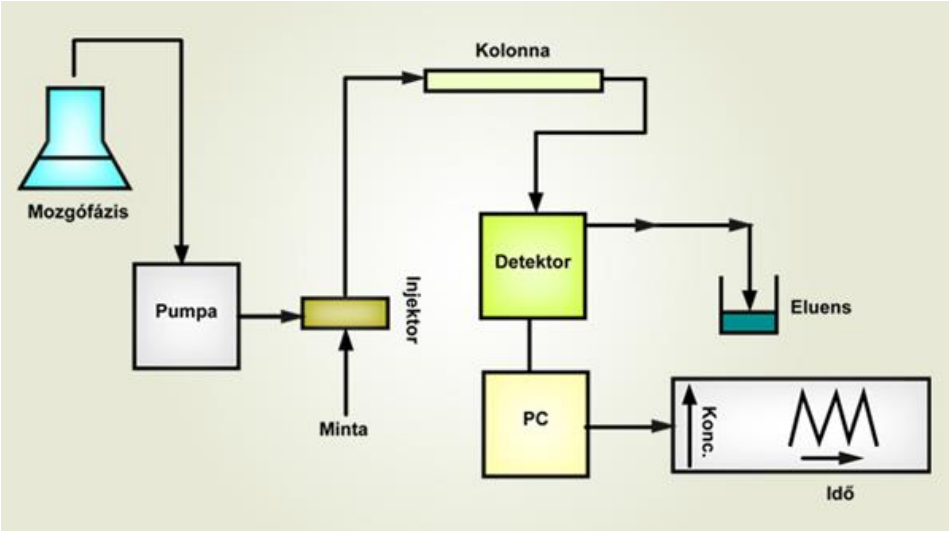
Álló fázis minősége	**Mozgó fázis minősége**	**Kromatográfiás módszer**
poláris	apoláris	normál fázisú HPLC NP-HPLC
apoláris	poláris	fordított fázisú HPLC RP-HPLC
apoláris	poláris oldószerhez hidrofób iont adunk	fordított fázisú ionpár kromatográfia
felületen töltés	puffer	Ioncserés HPLC

felületen erős kationcserélő	ásványi sav tartalmú víz vagy víztartalmú elegy	ionkizárásos kromatográfia
kis ioncserélő kapacitású töltet	közepes vezetésű puffer	ionkromatográfia
nagy pórusátmérőjű töltet	víz vagy szerves oldószer	méretkizárásos kromatográfia
kissé hidrofób felületű töltet	nagy sótartalmú oldat, amelynek sótartalmát csökkentjük	hidrofób kölcsönhatási kromatográfia

Az egyes folyadék-kromatográfiás módszerek csak akkor használhatók, ha a meghatározandó anyag az eluensben átalakulás nélkül, a detektálási mód megszabta koncentrációban oldódik.

A folyadékkromatográfiában használt töltetes oszlopok esetében az ún. kinetikai hatékonyság alapfeltétele, hogy a töltetek szemcseátmérője minél kisebb legyen. Ennek az szab határt, hogy a szemcseméret csökkenésével nő az oszlopon bekövetkező nyomásesés és az ebből eredő sugárirányú hőmérséklet-változás, ami a már elválasztott zónákat visszakeveri. További hátránya az igen kis méretű szemcséknek, hogy a méret csökkenésével nő a szemcsék külső felülete, ami azt eredményezi, hogy a kohéziós erők következtében a szemcsék összetapadnak. Az összetapadt szemcsék azonban már úgy viselkednek, mint a nagy átmérőjű szemcsék. Mindezek alapján a szemcseátmérő alsó határa pórusos töltetek esetében 2 – 3 μm, nem pórusos töltetek esetében pedig 1 – 2 μm.

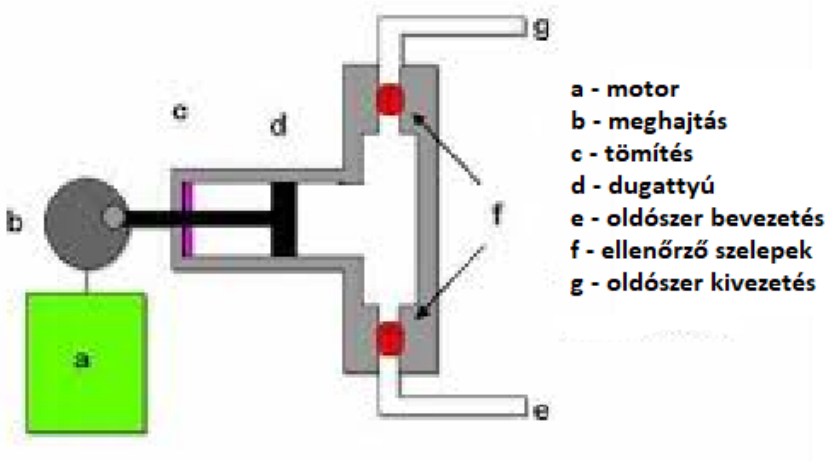
A HPLC készülék felépítése:



6.3.19. ábra: A HPLC készülék felépítése

Nagynyomású szivattyú (pumpa)

Az eluens áramlást olyan nagynyomású szivattyúval kell biztosítani, amely 0,1 – 10 cm^3/perc áramlási sebességet tud biztosítani 500 bar nyomásig, legfeljebb 1 % térfogat áramlási fluktuáció mellett. A szivattyúnak alkalmasnak kell lennie korrozív vagy agresszív folyadékok hosszabb ideig történő áramoltatására korróziós problémák nélkül.



6.3.20. ábra: HPLC-s pumpa

Izokratikus elválasztásról beszélünk akkor, ha a szivattyú az elválasztás ideje alatt állandó összetételű mozgó fázist szállít.

Gradiens elúciós elválasztást valósítunk meg abban az esetben, ha a mozgó fázis összetétele az elválasztás során változik.

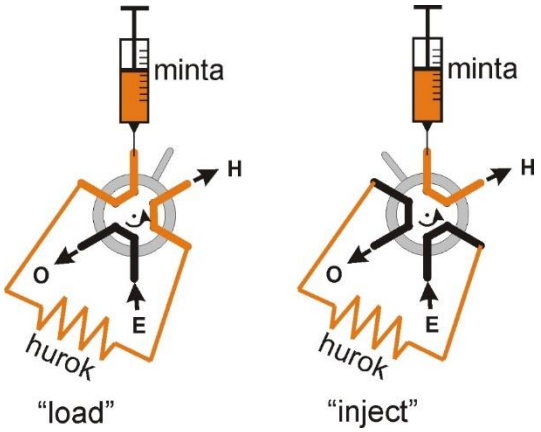
A nagynyomású szivattyú megfelelő működésének biztosításához elengedhetetlen a mozgó fázis megfelelő kiválasztása és előkészítése. Ebből a szempontból a következőket kell elsősorban figyelembe venni:

- Az eluens nem tartalmazhat szilárd részeket,
- működés közben nem keletkezhetnek szilárd részecskék,
- az eluens nem tartalmazhat oldott gázokat,
- az eluensnek kompatibilisnek kell lennie a szivattyú szerkezeti anyagaival.

Mintaadagoló

A minta adagolása manuálisan vagy automata mintaadagolóval történhet. A mintát mindkét esetben általában mintabemérő mikroszelep segítségével juttatjuk a rendszerbe. Ebben az esetben a minta először egy mintaadagoló hurokba kerül, majd egy tárcsa elfordításával a hurok

tartalma bekerül az eluens áramba. A megoldás előnye, hogy nagy nyomásokon is probléma mentesen használhatók, az adagoló hurok pedig biztosítja a bevitt minta mennyiségének állandóságát. Egy ilyen mintabemérő látható a következő ábrán.



6.3.21. ábra: HPLC-s mintaadagoló

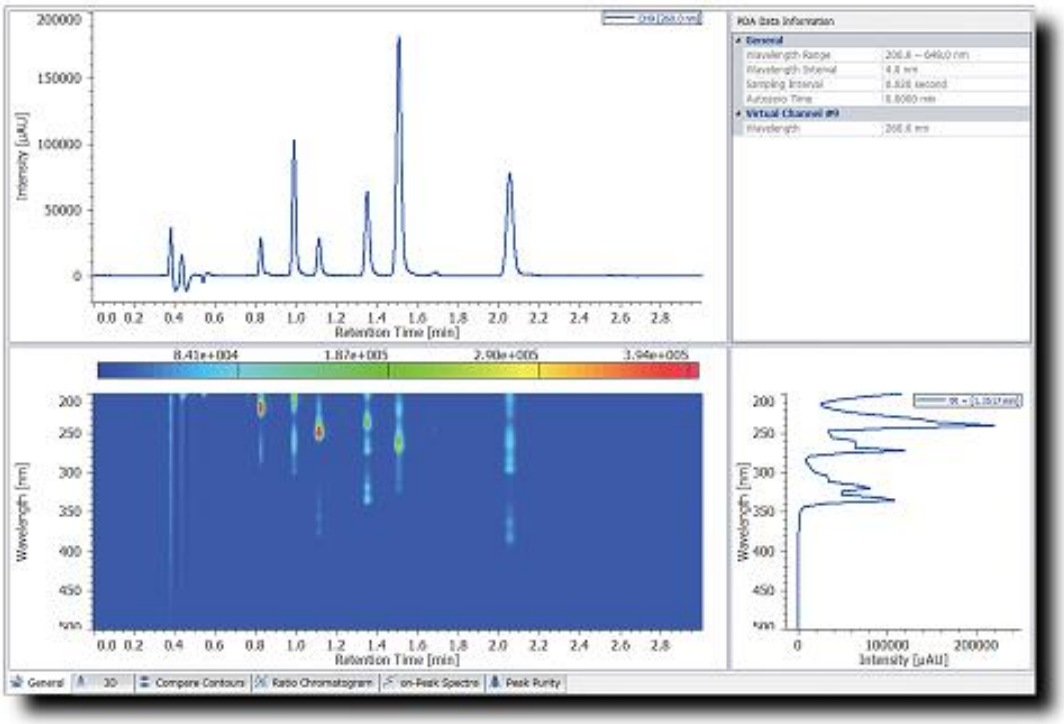
Detektorok

A folyadékkromatográfiában a legelterjedtebbek az UV-látható (UV-VIS) detektorok. Ezek tulajdonképpen olyan, átfolyó küvettás spektrofotométerek, amelyekkel az UV és a látható tartományban lehet méréseket végezni. Működési tartományuk 190 és 800 nm közé esik.

Az UV-VIS detektorok teljesítőképességét jelentősen befolyásolja az alkalmazott mozgó fázis fényáteresztő képessége. Ezt az ún. UV cut-off értékkel szokták jellemezni. Az UV cut-off az a legkisebb hullámhossz, amelynél az oldószer fényáteresztő képessége (transzmittanciája) 10 %-ra csökken. Ez abszorbanciában kifejezve 1 abszorpciós egység, azaz a műszereken általános, az angol megnevezés (Absorptions Unit) rövidítésével 1 AU. Néhány, a szakirodalomban közölt cut-off értéket mutat be a következő táblázat.

Oldószer	UV cut-off (nm)
acetonitril	190
metanol	205
izopropanol	205
dioxán	215
tetrahidrofurán	230
víz	< 190

Az UV-VIS detektorok között a viszonylag egyszerű felépítésű, egy hullámhosszon mérő berendezések mellett igen elterjedtek a drágább, de az eredmény kiértékelése szempontjából lényegesen több lehetőséget nyújtó megoldások, mint amilyenek a többcsatornás és a diódasoros detektorok. A többcsatornás detektorok olyan érzékelők, melyek különböző hullámhosszakon egy időben több kromatogramot képesek felvenni, lehetőséget adnak spektrum felvételre és bizonyos mértékű spektrum feldolgozásra is. A diódasoros detektorok olyan többcsatornás detektorok, amelyek adott beállítási paraméterek mellett idő, intenzitás, hullámhossz adat-együttest gyűjtenek, az összegyűjtött adatokat számítógépben tárolják, és mérés után korlátozás nélküli adatfeldolgozást tesznek lehetővé. A következő ábrán a diódasoros detektálás által biztosított adatszolgáltatási lehetőségeket mutatjuk be.



6.3.22. ábra: A diódasoros detektálás adatszolgáltatásai

Az UV-VIS detektorok mellett – speciális célokra – használnak még egyéb detektorokat is, így pl. IR spektrofotometriás, törésmutató mérő és elektrokémiai és detektorokat is. A gázkromatográfiához hasonlóan az utóbbi időben egyre elterjedtebben alkalmazzák a tömegspektrometriás detektorokat a HPLC-hez illesztve is. Tényleges minőségi azonosításra elsősorban az IR és a tömegspektrometriás detektorok esetében van lehetőség. A mintáról szerzett előzetes ismeretek alapján a gázkromatográfiás fejezetben bemutatott minőségi azonosítási

módszerek (retenciós adatok összehasonlítása, addíciós módszer, „ujjlenyomat” vizsgálat), valamint a diódasoros detektorok nyújtotta lehetőségek segítségével oldható meg az egyes komponensek, illetve a minta minőségi azonosítása.

A HPLC-s módszerek

1. Normál fázisú HPLC

A normál fázisú HPLC-s módszerek esetében az álló fázis mindig polárosabb, minta a mozgó fázis. Álló fázisnak tehát poláris felületű, mechanikailag stabil adszorbensek alkalmazhatók. A mechanikai stabilitás azért fontos, mivel az adszorbensnek nagy nyomást kell kibírnia, ha ekkor töredezik, porlódik, csökkenti az oszlop kinetikai hatékonyságát és jelentősen növeli a nyomásesést.

A normál fázisú töltetek között a legismertebb és legelterjedtebb a szilikagél. Porózus anyag, fajlagos felületét a pórusátmérő szabja meg. A pórusátmérő nem csökkenthető korlátlanul, mivel adott átmérőjűnél kisebb pórusokba a molekulák már nem tudnak behatolni és így megkötődni sem tudnak az oszlopon. A folyadékkromatográfiában használatos szilikagélek pórusátmérője 6 – 20 nm közé esik, így fajlagos felületük 50 – 500 m^2/g között változik.

Vannak olyan vegyületek, melyek sav katalízis hatására a szilikagélen átalakulnak. Ezeket nem lehet szilikagélen meghatározni. Ekkor semleges vagy enyhén bázikus alumíniumoxidot használnak. Ennek a pórusszerkezete azonban a szilikagélhez viszonyítva nem olyan kedvező.

A szilikagél tulajdonságai befolyásolhatók kémiai módosítással.
Az NP-HPLC-ben használatos három eltérő fázis alkalmazásának gyakorisága:

- Szilikagél – 80-90 %
- Alumíniumoxid – 5-10 %
- Módosított szilikagél – 5-10 %

Az NP-HPLC-ben a poláris állófázishoz képest apoláris mozgó fázist kell alkalmazni azért, hogy a vizsgált komponensnek a tölteten véges visszatartása legyen. A polaritás mellett a következő szempontokat kell figyelembe venni:

- Viszkozitás: Mivel az eluens viszkozitásával a nyomásesés egyenes arányban nő, ezért a kis nyomásesés biztosítása érdekében kis viszkozitású oldószert, illetve oldószer keveréket kell

használni. A kis viszkozitás fontos az álló és a mozgó fázis közötti gyors anyagátmenet miatt is.

- UV áteresztés, mivel az esetek 80-90 %-ában UV vagy UV-VIS detektorokat használnak.
- Forráspont. A kis forráspontú oldószerekben már szobahőmérsékleten buborékok keletkeznek, amely gondot okoz mind az eluens szállító rendszerben, mind a detektáláskor.
- Toxicitás
- Ár

A mozgó fázis jellemzésére szolgáló fogalom az eluens-erősség, amely megadja az adott komponens visszatartásának mértékét. Ha az eluens-erősség kicsi, a visszatartás (retenciós idő) nagy, ha az eluens-erősség nagy, akkor viszont a visszatartás kicsi. A mozgó fázis általában több komponensből álló oldószer elegy, a legkisebb erősségű komponensek a szénhidrogének. A polaritás növekedtével nő az eluens erőssége.

Az NP-HPLC-ben leggyakrabban a következő eluenseket használják:

- Szénhidrogének: hexán, heptán, izooktán
- Klórozott szénhidrogének: diklór-metán, triklór-metán, diklór-etán
- Éterek: diizopropil-, diizobutil-, metil-tercierbutil-éter, (dietil-éter), dioxán, tetrahidrofurán
- Észterek: metil-acetát, etil-acetát
- Alkoholok: etilalkohol, 2-propanol
- Savak: ecetsav
- Aminok: trietil-amin, butil-amin

A mozgó fázis döntő részét a szénhidrogének alkotják, ehhez az alapoldószerhez adnak 0,1 – 20,0 térfogatrész poláris oldószert.

Az NP-HPLC-vel nem választhatók el azok a vegyületek, melyek nem oldhatók az eluensben. A nagy polaritású vegyületek igen erősen kötődnek az álló fázis felületén. Az apoláris jellegű vegyületek a poláris adszorbensen csak gyengén kötődnek, visszatartásuk kis mértékű.

Fordított fázisú folyadékkromatográfia (RP-HPLC)

Ha a normál fázisú HPLC-ben alkalmazott polaritási viszonyokat megcseréljük, akkor a mozgó fázis polárisabb lesz, mint az álló fázis. Ezt a kromatográfiás módszert nevezik fordított fázisú folyadékkromatográfiának.

Az álló fázis apoláris jellege mellett a töltetnek mechanikailag stabilnak kell lennie. A normál fázisban használt szilikagél mechanikai stabilitása megfelelő, felülete azonban poláris. Ahhoz, hogy felülete apoláris legyen, alkil-csoportokat tartalmazó klórszilánnal kell reagáltatnunk. Az álló fázis tulajdonságait alapvetően meghatározza, hogy milyen volt a kiindlási szilikagél, valamint hogy a klórszilános módosítás után alkalmaztak-e még valamilyen utóreakciót. Mindebből következik, hogy az azonos szénlánchosszúságú klórszilánokkal módosított szilikagélek tulajdonságai között is jelentős eltérések lehetnek.

A szilikagél alapú álló fázisok esetében további fontos szempont a vizes közeg pH-ja. A szilikagél ugyanis lúgos közegben oldódik. Az álló fázis használhatóságának felső pH-határa ott van, ahol ez az oldhatóság már jelentőssé válik. Ez 8-9 pH körüli érték. Az alkalmazás alsó pH-határát a hidrolízis szabja meg, ami pH = 1-2 körül következik be. Ha ezen pH-tartományon kívül kell dolgozni, akkor nyomástűrő, szerves polimer alapú állófázisokat kell használni. Ezek egyik jellegzetes típusa a sztirol-divinilbenzol alapú töltet.

Használatosak egyéb típusú töltetek is, pl. nyomástűrő szén fázisok, polimer bevonatú szilikagélek, alumínium-oxid és cirkónium-oxid alapú töltetek.

A mozgó fázis az RP-HPLC-ben poláris, kis viszkozitású, kis hullámhosszon elnyelő oldószerelegy. A legpolárisabb összetevő a víz, ezt alkalmazva kapjuk a legnagyobb visszatartást, azaz ennek a legkisebb az eluenserőssége. A retenció csökkentése érdekében a vízhez azzal jól elegyedő szerves oldószert kell adni. Ilyenek a következők:

- metanol
- acetonitril
- etanol
- 2-propanol
- tetrahidrofurán
- dioxán

Ezek az apoláris jellegű anyagokat a fenti sorrendben növekvő mértékben oldják, ezért ennek megfelelően növekszik az eluens-erősségük is. Ezek az oldószerek akkor alkalmasak megfelelő elválasztásra, ha a vizsgálandó komponens nem tartalmaz savas vagy bázikus jellegű csoportot. Ebben az esetben a disszociáció és a protonálódás visszaszorítása érdekében az eluens pH-ját állandó értéken kell tartani. Ez különböző pufferek alkalmazásával valósítható meg.

Az egyes konkrét meghatározások esetében az eluens összetételét részben a szakirodalomból, részben az erre a célra kidolgozott Eulex program segítségével határozhatjuk meg.

6.3.2.1. Pentaklórfenol azonosítása és mennyiségi meghatározása felszíni vízben

A meghatározás alapja:

A pentaklórfenolt (pcp) korábban elterjedten használták penészgátlóként faanyagvédelemre. Bár egészségkárosító hatása miatt használatát az 1990-es években betiltották, de mind a mai napig előfordul, hogy megmaradt, vagy illegálisan gyártott készleteket felhasználnak. A pentaklórfenol hidrofób, így akkumulációja a természeti közegekben nagymértékű.

A vizsgálat menete:

a) Dúsítás

A felszíni vizek pcp tartalma kicsi, ezért a mintát a vizsgálat előtt dúsítani szükséges. Az ún. on-line mintadúsításkor a nagy mennyiségű mintát egy rövidebb, de az analitikai kolonnáéval azonos töltetű (C 18-as) oszlopon hajtjuk át. Ebben a kolonnában a minta tisztítása is elvégezhető a mérendő komponenseket nem eluáló oldószerrel.

Dúsítás előtt a kolonnát tisztítani kell, ez 1 térfogatrész foszforsav tartalmú acetonitrillel történik. Minden dúsítás előtt 20 cm^3 30/70 acetonitril víz összetételű, foszforsav tartalmú mosófolyadékot kell átáramoltatni a dúsító oszlopon.

100 cm^3 vizsgálandó mintához 1 cm^3 tömény kénsavat és az Eulex szoftver segítségével kiszámított mennyiségű acetonitrilt adunk. A mintát 0,45 μm pórusméretű membránszűrőn szűrjük, majd a szűrletet nagynyomású szivattyúval 3 – 5 cm^3/perc áramlási sebességgel átáramoltatjuk a dúsító oszlopon. Az átáramoltatott minta térfogatát mérőhengerrel mérjük.

b) Elválasztás

Az Eulex szoftverre meghatározott összetételű, az elválasztáskor alkalmazott mozgó fázissal fordított irányban átmossuk a dúsító kolonnát, így az ott összegyűlt komponensek az elválasztó oszlopra kerülnek.

c) Kalibráció és az eredmény kiszámítása

A kalibrációt külső standard módszerrel végezzük, ismert koncentrációjú oldatsorozatot készítünk, az egyes oldatokat a mintához hasonlóan kezeljük, és készülékhez tartozó értékelő szoftver segítségével elkészítjük a kalibrációs görbét, majd ennek segítségével meghatározzuk a minta pentaklórfenol tartalmát.

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

6.3.2.2. Aniontartalom meghatározása ivóvízben

6.3.23. ábra: Ionkromatográfok

A meghatározás alapja:

Az ionkromatográfia olyan nagyhatékonyságú analitikai módszer, melynél az ionok elválasztása az álló- és a mozgófázis közötti ioncsere-egyensúlyon alapul. A mai modern kromatográfiás rendszerekhez hasonlóan az ionkromatográfia technikai megvalósítása oszlop alkalmazásával főként elúciós, illetve ritkábban kiszorításos analízis segítségével történik. Az ionkromatográfia mind elvét, mind technikai megvalósítását tekintve a folyadékkromatográfiás módszerek családjába sorolható, attól inkább csak történeti okokból szokás megkülönböztetni. Ma a szakirodalomban az ionkromatográfiát különbözőképpen definiálják, tágabb értelemben minden olyan módszer ide sorolható, ami ionok kromatográfiás elveken nyugvó meghatározását jelenti. Az ionpár kromatográfia és a peptidek meghatározásának különböző lehetőségei is elvben ide sorolhatók lennének. A gyakorlatban viszont inkább a vízoldható ionok, illetve ionizálható vegyületek ioncsere-egyensúlyon alapuló meghatározását értik ionkromatográfia alatt, ahol tipikusan elektromos vezetés mérésen alapuló detektálást alkalmaznak.

Az ivóvízben a következő ionokat szokták vizsgálni: fluorid, klorid, bromid, nitrit, nitrát, szulfát, foszfát, és néha jodid.

A vizsgálat menete:

a) Mintaelőkészítés

A vízcsapból vett vízmintából 10 cm^3-t 0,22 μm pórusátmérőjű membránszűrőn leszűrünk, ezt követően C-18-as töltetű SPE oszlopon nyomjuk át. Az első 1 cm^3-t elöntjük, a maradékot mintatartó edénybe tesszük.

b) Kalibráló oldatok elkészítése:

A kalibrációhoz a következő standard oldatokat kell elkészíteni:

Anyagok: fluorid, klorid, bromid, nitrit, nitrát, ortofoszfát, szulfát

Koncentrációk: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 20; 40 $\mu g/cm^3$.

c) Kromatográfiás körülmények

Eluens: 2,5 mM ftálsav, 2,5mM TRISZ ultratiszta vízben

Oszlop: pl. HAMILTON PRP-X100-as anioncserélő oszlop védőkolonnával

Detektorok: UV detektor 215 nm-en (nitrit, nitrát és bromid detektálható), és vezetőképességi detektor

Injektált mennyiség: 20 μl.

d) Kalibrálás

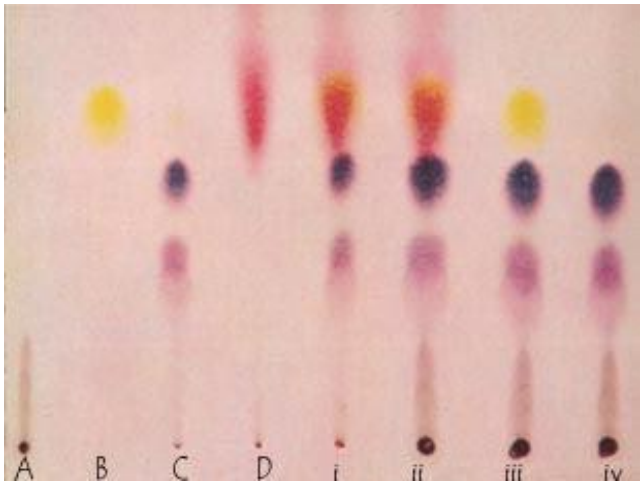
Felvesszük a két detektorral detektált anionok kalibrációs görbéit a kromatográfiás csúcsok alapján (adott esetben a műszer szoftverének alkalmazásával).

e) A vízminta anion tartalmának meghatározása

Felvesszük a vízminta kromatogramját (legalább 3 párhuzamos mérést végzünk!), és a kromatográfiás csúcsok azonosítása után azok területéből a kalibrációs görbék adatai alapján kiszámítjuk az egyes ionok koncentrációit (Excel program vagy a műszer saját szoftverének segítségével.)

A mérés befejeztével készítsen jegyzőkönyvet!

6.3.3. Vékonyréteg kromatográfia



6.3.24. ábra: Vékonyréteg kromatográfiás vizsgálat eredménye

A sík-kromatográfia esetében az álló fázis sík lapon helyezkedik el. A sík lap lehet:

- papír, mely önmagában vagy impregnált formában képes álló fázist – **papír-kromatográfia**
- hordozóra felhordott szilárd részecskékből álló réteg – **vékonyréteg-kromatográfia**

A mozgó fázis mindig folyadék.

A vékonyréteg kromatográfia napjainkban széles körben használt analitikai eljárás. Kivitelezése egyszerű és olcsó, eszközigénye és oldószer-felhasználása kicsi. Elsősorban minőségi azonosításra, és a mennyiségek közelítő felmérése alkalmas. A preparatív kémiai laboratóriumokban, gyártási folyamatokban a reakciók nyomon követésére, a termékek tisztaságvizsgálatára, azonosítására használják. Megfelelő pontosságú eszközökkel kiegészítve azonban a műszeres vékonyréteg kromatográfia széles körben használható, kvantitatív analitikai eljárás is, amivel gyorsan és költséghatékonyan 15-20 minta egyidejű mérését meg lehet oldani. A műszeres TLC óriási előnye az összes többi analitikai eljárással szemben az, hogy a vékonyréteg lap egy egyszer használatos eszköz, arra bármilyen szennyezett minta felcseppenthető.

Kromatográfiás rétegek

A hordozó lap anyaga lehet üveg, alumínium, illetve műanyag. Az állófázis lehet szilikagél, alumínium-oxid, cellulóz, szénhidrogén láncokkal kémiailag módosított szilikagél (C8, C18, stb.), poliamid, erős vagy gyenge típusú (funkcionalizált polisztirol ill. cellulóz alapú) ioncserélő gyanta.

Polaritásuk alapján két nagy csoportra oszthatjuk az állófázisokat: normál fázisra (ilyen pl. a szilikagél, az alumínium-oxid), illetve fordított fázisra (ilyenek pl. a C8, C18 rétegek). A normál fázisra az a jellemző, hogy erősen poláris és hidrofil az állófázis felülete, ezért leginkább a poláris anyagok elválasztására használjuk. A leggyakrabban használt kromatográfiás normál állófázis a szilikagél, emellett elterjedten használják az alumínium-oxidot. A fordított fázis felülete apoláris, ezért az apoláris anyagokat tartja vissza a legerősebben. A visszatartás mechanizmusa fordított fázis esetén megfelel a komponensek két, egymással nem elegyedő folyadék közötti megoszlásának, ugyanis a felületen lévő C18 láncok úgy viselkednek, mintha egy kémiailag kötött, vékony paraffin olaj film vonná be a szemcsék felületét. A használt eluens ezt a kémiailag kötött, álló folyadékfilmet nem tudja leoldani, így a minta komponensei a folyamatos folyadék-folyadék extrakcióknál ismert módon valamilyen koncentrációarányban, dinamikus egyensúlyban oszlanak meg az álló és a mozgó fázis között.
Kevert fázisként viselkednek azok a kémiailag kötött szorbensek, amelyek apoláris láncot és poláris csoportokat is tartalmaznak, ilyenek lehetnek pl. a ciano-propil vagy aminopropil-csoportokat tartalmazó szilikagélek. A kevert fázisok normál és fordított fázisként is használhatók. Mind a normál, mind a fordított fázis esetén a leggyakrabban nem egy, hanem több komponensű elegyet használunk eluensként, mert így a rétegen a komponensek szétválasztását finomabban szabályozni tudjuk.

Az UV-elnyelésre képes komponensek kimutatására előnyösen használhatók a fluoreszcens rétegek. Ilyen réteget használva a fényelnyelésre képes anyagok világos alapon sötét foltként jelennek meg az UV-lámpa alatt.

Kifejlesztő kádak, kifejlesztési technikák

Vékonyréteg kromatográfiás célokra általában öntött üvegből vagy ragasztott üveglapokból készült, sima vagy osztott aljú, csiszolt tetejű kádakat használunk, amelyek mérete a kapható TLC lapokéhoz igazodik. A jól záródó tető nagyon fontos része a kromatográfiás kádnak, mert ez akadályozza meg az oldószerek elillanását a kádból. Vizes oldatok használata esetén a gőztér telítettségének viszonylag kicsi a jelentősége, de szerves oldószereket használva a kádak gőzterének az adott oldószerelegyre nézve telítettnek kell lenniük. Ezt oly módon érhetjük el, hogy a kamra belső falát szűrőpapírral béleljük ki úgy, hogy a papír beleér az eluensbe és legalább a réteg tetejéig felnyúlik. A kromatográfiás kádban lévő TLC lap elhelyezkedése álló (vertikális), illetve fekvő (horizontális) lehet.

Az eluens kiválasztása

A megfelelő eluens kiválasztása a folyadékkromatográfia egyik legnehezebb feladata. Az eluens komponenseinek egymással elegyíthetőnek kell lenni. Az eluensnek oldania kell a minta összes komponensét. Annak eldöntésére, hogy milyen oldószerekből álljon az eluens, próbafuttatásokat végzünk.

Mintafelvitel

Az egyes mintákat a vékonyréteg lap megadott helyére, az ún. startvonalra, azon belül a startpontokra kell minél pontosabban, minél egyenletesebben felvinnünk. A felcseppentéshez kapillárist használunk. Amennyiben nem csak minőségi azonosítást akarunk elvégezni, biztosítani kell, hogy a felvitt mintacseppek ismert anyagmennyiséget tartalmazzanak.

Lemezek szárítása, hőkezelése

A lemezek szárításához csak egy hajszárítóra van szükség. Színreagensek alkalmazása esetén gyakran előfordul, hogy a bepermetezés után 10 - 20 percig megadott hőfokon kell tartani a lemezt.

Láthatóvá tétel

Ha az elválasztandó komponensek színesek, a futtatás és szárítás befejeztével a mérés azonnal kiértékelhető. Fluoreszcens rétegen az UV elnyelésre képes foltokat UV-fénnyel besugározva láthatóvá tehetjük. Világos alapon sötét színű foltokat láthatunk, a sötétedés mértéke arányos a koncentrációval. Fluoreszcens indikátor nélküli réteget használunk abban az esetben, ha valamilyen kémiai reakcióval egyes komponensek fluoreszkáló származékká alakíthatók. Ilyen esetben UV-fény hatására sötét háttéren világos foltokat látunk, a fénykibocsátás mértéke arányos a koncentrációval.

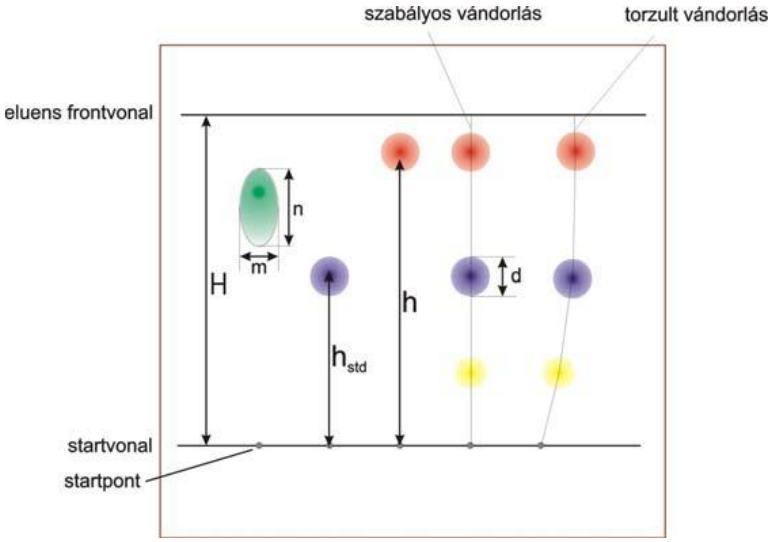
Előhívás

Amennyiben egy vagy több komponens se nem színes, se nem tehető láthatóvá UV-fénnyel, valamilyen reagens alkalmazásával színes vegyületekké alakítjuk azokat. A színreagensek között vannak olyan általánosan használható reagensek, amelyek erősen oxidálnak vagy roncsolnak, különösen hevítés hatására. Ilyen roncsoló reagensek a foszformolibdénsav, a tömény kénsav, tömény kénsav és ecetsav-anhidrid elegye, kénsavban oldott kálium-dikromát vagy kálium-permanganát, tömény kénsav és salétromsav elegye, tömény kálium-hidroxid.

Vannak olyan szerves reagensek, amelyek valamilyen funkciós csoporttal színes vegyületet adnak, míg másokkal nem. Ezeket a reagenseket specifikusan, bizonyos vegyületcsoportok kimutatására tudjuk felhasználni.

A vékonyréteg kromatogramok elemzése

A vékonyréteg kromatogramokat kifejlesztésük után minőségileg illetve mennyiségileg ki kell értékelnünk. A kiértékeléshez szükséges alapvető paramétereket a következő ábrán láthatjuk.



6.3.25. ábra: Vékonyréteg kromatogram a legfontosabb alapfogalmak és a közvetlenül mérhető paraméterek feltüntetésével

Két folt azonosságának vagy különbségének az eldöntését a retenciós faktorok (R_f) alapján végezzük. Az R_f értéket a következő képlettel definiáljuk:

$$R_f = \frac{h}{H}$$

ahol h – a kiválasztott folt középpontjának távolsága a felcseppentés helyétől,
H – az oldószerfront távolsága a startvonaltól számítva.

Az ideális folt tökéletesen kör alakú, míg a reális foltok jelentős hányada inkább ellipszis alakú. Ellipszis alakú folt esetében a mennyiség függvényében változik az R_f érték is, tehát ilyen anyagoknál a minőségi azonosítás önmagában az R_f alapján meglehetősen bizonytalan, vagy nem is lehetséges. Az R_f értékek szigorúan véve csak az azonos lapon, azonos körülmények

között futtatott minták esetében összehasonlíthatók. Az R_f érték bizonytalanságát úgy lehet csökkenteni, ha a foltok futását egy, a vizsgált mintához hasonló kromatográfiás tulajdonságú belső standard futásával hasonlítjuk össze. A belső standard retenciós faktorára ($R_{f(std)}$) vonatkoztatjuk a vizsgált folt R_f értékét, így kapjuk az R_x relatív futási index értékét, ami stabilabb és reprodukálhatóbb, mint az R_f önmagában.

$$R_{f(std)} = \frac{h_{std}}{H}$$

$$R_x = \frac{R_f}{R_{f(std)}}$$

A hagyományos vékonyréteg kromatográfiában a mennyiségi meghatározás sokszor másodlagos, és legtöbbször nem közelíti meg az egyéb analitikai módszerekkel elérhető eredményt.

Mennyiségi meghatározás a foltterület alapján

Mennyiségi meghatározást legegyszerűbben a foltterület kézi mérésével (kör vagy ellipszis területének számításával), több ponthoz tartozó kalibráló görbe felvételével, majd abból visszakereséssel végezhetünk.

Mennyiségi meghatározás műszeres denzitometriás módszerrel

A foltterület helyett koncentráció meghatározásra sokkal nagyobb pontossággal lehet alkalmazni a denzitometriás eljárást. Professzionális célokra mennyiségi méréseket csak denzitométeres kiértékeléssel végeznek. Ugyanakkor figyelembe kell venni, hogy rossz felcseppentési technika, pontatlan oldatok, torzult áramlási viszonyok, nem kellően kontrollált kromatográfiás körülmények esetén a denzitométerrel kapott eredmények az elkövetett kísérleti hibák miatt nem lesznek lényegesen jobbak, mint az egyszerű, kézi kiértékelés eredményei.

Minőségi és mennyiségi kiértékelés digitális fényképek alapján

A vékonyréteg kromatogramok dokumentálása általában fényképezéssel történik. A korszerű, digitális fényképezés nem csak ezt könnyíti meg, hanem egy számítógépes program segítségével a kromatogramok minőségi és mennyiségi kiértékelését is lehetővé teszi.

6.3.3.1. Élelmiszerszínezékek azonosítása élelmiszeripari szennyvízben

Az élelmiszer-iparban a nyersanyagok feldolgozása, illetve a termékek tárolása alatt fellépő színveszteségek és színváltozások kiegyenlítésére gyakran használnak színezékeket. Erre különösen szükség van a tartósítóiparban, mert a konzerválási műveletek gyakran az eredeti színezőanyag elbomlását okozzák. Az élelmiszereket ugyan nem szabad olyan célból festeni, hogy ezzel a nyersanyag rossz tulajdonságait elfedjék, vagy a vásárlót megtévesszék az élelmiszer minőségével kapcsolatban, azonban sokszor a tetszetősebb megjelenés érdekében is alkalmazzák a természetes és mesterséges színezékeket. Ma már az élelmiszerek színezésére csak a teljesen közömbös anyagok használatát engedélyezik, bár folyamatosan vizsgálják a fogyasztóra gyakorolt hatásukat, pl. a lehetséges allergiás reakciókat, így egyes, korábban engedélyezett anyagokat fokozatosan betiltanak. Ezek a színezékek bekerülnek a szennyvízbe is, és bár – elvileg – a környezetre nem lehetnek ártalmasak, növelik a szennyvíz szervesanyag terhelését, és nagy mennyiségben akár a befogadó elszíneződését is okozhatják

A vizsgálat menete:

a) Mintaelőkészítés

A vékonyréteg kromatográfiás eljárás egyik előnye, hogy nem érzékeny a minta szennyeződéseire, mindazonáltal a sok lebegő szennyeződést tartalmazó vízmintákat vizsgálat előtt érdemes nem adszorbens tulajdonságú szűrőközegen leszűrni.

b) Vékonyrétegkromatogáfiás vizsgálat

A vékonyréteg-kromatográfiás meghatározás során a mesterséges színezékeket 105 °C-on, 10 perces hőkezeléssel aktivált cellulóz alapú rétegen választjuk szét. A szétválasztás során általában az alábbi három futtatószer elegyet használják:

- 2,5%-os nátrium-citrát-oldat – 25%-os ammónium-hidroxid oldat, 4 : 1 arányú elegye,
- propanol–etil-acetát–víz, 6 : 1 : 3 arányú elegye,
- tercier butanol–propionsav–4%-os kálium-klorid-oldat, 50 : 12 : 38 arányú elegye.

Az alkalmazott futtatószerekkel az amarant (E 123), a neukokcin (E 124), az eritrozin (E127), a tartrazin (E 102), a savsárga (E107), a narancs (E 111), az indigókarmin (E 132), valamint a brillantfekete (E 152) színezék egymástól szétválaszthatók és az R_f-érték alapján beazonosíthatók. Amennyiben az egyes futtatószer elegyben a foltok nem válnak tökéletesen el egymástól, akkor a probléma a másik két futtatószer elegy használatával orvosolható, hisz a különböző festékanyagok R_f-értékei más futtatószer elegy alkalmazása esetén egészen eltérőek lehetnek.

Az előkészített futtatólemezre fel kell cseppenteni a vizsgálni kívánt színezékeket, valamit az ismeretlen összetételű mintát. A futtatószert a futtatókádba öntjük (annyi legyen a mennyiség, hogy a VRK lemez alja teljesen beleérjen, da a folyadékszint ne érje el a startvonalat). A futtatókádat szűrőpapírral kibéleljük, behelyezzük a lemezt, lefedjük a kádat, és a futtatást addig folytatjuk, míg az oldószerfront a lemez felső szélétől kb. 2 cm-ig ér el.

A futtatás befejeztével a lemezt kivesszük, megszárítjuk, és a kromatogramot kiértékeljük. A jegyzőkönyvhöz csatoljuk a kromatogramról készült fényképet.