

SZERVES MIKROSZENNYEZŐK MEGHATÁROZÁSA BELTÉRI LEVEGŐBEN TERMÁLDESZORBER- GÁZKROMATOGRÁF-TÖMEGSPEKTROMÉTER KAPCSOLT RENDSZERREL

Készítette: Vind Krisztina V. éves vegyész

Témavezető: Filep Zoltán WESSLING Hungary Kft.

Belső Konzulens: dr. Torkos Kornél egyetemi docens



ELTE Kémiai Intézet
Budapest 2007

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetet szeretnék mondani:

FILEP ZOLTÁNNak, témavezetőmnek az érdekes témaválasztásért és a szakdolgozat elkészítéséhez nyújtott rengeteg segítségért

Dr. TORKOS KORNÉLnak a dolgozat elkészítéséért nyújtott értékes segítségért

WESSLING HUNGARY KFT GÁZKROMATOGRÁFIÁS RÉSZLEG VALAMENNYI DOLGOZÓJÁnak, akik a munkám során nagyon sok hasznos szakmai tanáccsal láttak el

EKOL munkatársainak

VIRÁG ISTVÁN tanársegédnek, a termoanalitikai vizsgálatok elvégzéséért

TARTALOMJEGYZÉK

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	2
TARTALOMJEGYZÉK.....	3
CÉLKITŰZÉSEK	5
IRODALMI RÉSZ	7
I. LEVEGŐSZENNYEZŐK	7
1. <i>A levegőszennyezőkről általában</i>	7
a. A levegő, mint környezeti elem	7
b. A levegőszennyezés fogalma.....	8
c. A szennyező források csoportosítása	8
d. A légszennyezés folyamata	9
e. A levegőtisztaság-védelem fogalma.....	9
2. <i>Beltéri levegőszennyezők</i>	10
a. A beltéri levegőszennyezés fogalma	10
b. Beltéri levegőszennyezők forrásai.....	10
c. A beltéri levegőszennyezők koncentrációját befolyásoló tényezők.....	12
d. A leggyakoribb beltéri levegőszennyezők és élettani hatásai.....	13
3. <i>Célkomponensek jellemzése</i>	15
II. LEVEGŐSZENNYEZŐK MÉRÉSE	20
1. <i>Levegő-mintavételi lehetőségek</i>	20
a. A levegő-mintavétel illékony komponensek vizsgálata esetén	20
b. Levegő-mintavétel Tedlar-zsákba.....	20
c. Mintavétel szorbens csövekre	22
d. Egyéb mintavételi lehetőségek	24
2. <i>Levegőszennyezők mérésére vonatkozó szabványok</i>	26
III. TERMODESZORPCIÓ	27
1. <i>A termodeszorpció elmélete</i>	27
2. <i>Áttörési térfogat és meghatározása</i>	29
3. <i>Szorbensek és szorbensválasztás</i>	31

KÍSÉRLETI RÉSZ.....	33
I. A HASZNÁLT KÉSZÜLÉKEK BEMUTATÁSA	33
II. TERMODESZORPCIÓS PARAMÉTEREK OPTIMÁLÁSA	35
1. <i>A termodeszorpciós paraméterek optimálásához összeállított oldat.....</i>	35
2. <i>Deszorpció hőmérsékletének optimálása</i>	36
3. <i>Deszorpció idejének optimálása.....</i>	37
4. <i>Másodlagos csapda hőmérsékletének optimálása.....</i>	37
III. KALIBRÁCIÓ.....	39
1. <i>Kalibráló oldatok és referenciacsövek készítése</i>	39
2. <i>Mérési körülmények.....</i>	41
a. <i>Termodeszorpciós körülmények.....</i>	41
b. <i>Gázkromatográfiás körülmények.....</i>	41
3. <i>A kalibráció eredménye.....</i>	42
4. <i>Referenciacsövek készítésének vizsgálata.....</i>	51
5. <i>A kalibráció ellenőrzése.....</i>	53
IV. MINTAELTARTHATÓSÁG VIZSGÁLATA.....	55
V. DESZORPCIÓ HATÁSFOKÁNAK VIZSGÁLATA	57
VI. HÁTTÉRKONCENTRÁCIÓ CSÖKKENTÉSE	60
VII. SZERVES MIKROSZENNYEZŐK BELTÉRI LEVEGŐBEN	64
1. <i>Illatgyertya vizsgálata.....</i>	64
2. <i>Környezeti levegőminta vizsgálata.....</i>	67
ÖSSZEFOGLALÁS	69
IRODALOMJEGYZÉK.....	70

CÉLKITŰZÉSEK

A XXI. században az emberi élet szinte elképzelhetetlen mezőgazdasági, ipari termelés valamint egyéb közüzemi és lakossági szolgáltatások igénybevétele nélkül. Ezek a tevékenységek amellett, hogy kényelmesebbé teszik életünket, együtt járnak valamilyen mértékű levegőszennyezéssel.

A légszennyezés fogalmát még ma is sokan az iparhoz, füstölő gyárkéményekhez kapcsolják. Az 1960-s évek végéig valóban az ipar volt a légszennyezés legjelentősebb forrása a városokban. Azóta az ipari és fűtési technológiák korszerűsödtek, a leginkább szennyező gyárakat kitelepítették a városokból, és a fokozatosan növekvő gépjárműforgalom lett a légszennyezés első számú felelőse.

Az iparban dolgozók mellett a mezőgazdasági tevékenységet végzők is óriási felelősséggel tartoznak bolygónk és légkörünk elszennyeződéséért. Az üvegházhatásért felelős szén-dioxid, a települési hulladékból, az állattartásból származó metán, a mezőgazdasági tevékenységekből adódó nitrogén-oxidok és a szakértelem nélküli permetezés közvetlen hatással vannak a légkörre.

Amikor levegőszennyezésről beszélünk, szinte kivétel nélkül csak a kültéri levegő szennyezőire gondolunk. Ugyanakkor egészségünket és környezetünket sokszor a lakások, munkahelyek és iskolák levegője legalább olyan mértékben veszélyeztethetik, mint a nagy forgalmú utak vagy más szennyező források környezete.

Egyes tanulmányok [1], [2] szerint a beltéri levegő sokkal szennyezettebb is lehet, mint egy iparosodott nagyváros levegője. Mivel a fejlett országok lakosai életük közel 90 %-t zárt térben töltik, az effajta szennyezés sokkal nagyobb veszélyt jelent, mint azt gondolnánk.

A beltéri levegőnek számos szennyező forrása lehet, s kétségkívül ezek közül az egyik maguk a környezetben előforduló szennyező anyagok. Ezek a szennyezők igen könnyen bejutnak a beltérbe, s veszélyeztetik az ott élők és dolgozók egészségét.

A beltéri levegő másik fő szennyező forrásait az építési anyagok, lakásokban előforduló különböző használati tárgyak és a háztartási vegyszerek jelentik. Mivel ezekkel nap mint nap érintkezünk, mindennapi tevékenységeink során használjuk őket, kiemelkedően fontos tudnunk azt, hogy mennyire is szennyezik közvetlen környezetünket, s károsítják egészségünket.

Szakdolgozati munkám célja az volt, hogy beltéri levegő szerves mikroszennyezőit vizsgáljam termáldesorber-gázkromatográf-tömegspektrométer (TD-GC-MS) kapcsolt rendszerben. A vizsgálatok során építési anyagok és különböző használati tárgyak általi szerves szennyezők emissziójának mérésére módszert adaptáltam. Ennek alapját a Health Related Evaluation Procedure for Volatile Organic Compounds Emissions (VOC and SVOC) from Building Products című eljárás [3] és a Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID: ISO 16000-6 szabvány [4] képezte.

A módszer 150, beltéri levegőben leggyakrabban előforduló komponens kvantitatív meghatározását írja elő hődeszorpciós csövekre vett levegőmintákból. Így munkám első lépése volt a kalibráció elvégzése ezekre a komponensre. A módszeradaptálás során a termodeszorpciós paraméterek optimalása mellett több olyan problémára is megoldást kerestem, melyek igen gyakran jelennek meg a levegőanalitikában.

A módszert végül konkrét minták mérésénél is alkalmaztam.

IRODALMI RÉSZ

I. Levegőszennyezők

1. A levegőszennyezőkről általában

a. A levegő, mint környezeti elem

Földünket a levegőréteg több száz kilométer vastagságban veszi körül. A légkör alapvető sajátossága, hogy összetétele kb. 80 km-es magasságig nem változik. A levegő úgynevezett aerodiszperz rendszer, hiszen a légköri gázok elegyén kívül szilárd és cseppfolyós részeket is tartalmaz [5]. A gázfázis egyes komponenseit alapgázoknak nevezzük. Ezek arányát mutatja az 1. táblázat [6].

Komponens	Térfogat (%)
Nitrogén	78,10
Oxigén	20,94
Argon	0,93
Szén-dioxid	0,03
Hidrogén és nemesgázok	0,01

1. táblázat: Levegő-összetevők [6]

A bioszféra elemei között állandó dinamikus anyagcsere van, így az alapgázokon kívül a levegőben úgynevezett vendég anyagok (gázok, illetve cseppfolyós és szilárd halmazállapotú aeroszol részecskék) is előfordulnak.

Az egyik legfontosabb ilyen vendég anyag a vízgőz, mely a vizek öntisztulásában játszik fontos szerepet. A légkör az emberi tevékenységtől függetlenül is számos gázhalmazállapotú vegyületet (pl.: CH_4 , H_2S , SO_2 , NH_3 , NO_x) tartalmaz, biológiai, légköri és vulkanikus folyamatok eredményeként.

A szilárd alkotók különböző jellegűek lehetnek: por, pollen, sók. A por természetes folyamatok révén keletkezik, de a naponta leülepedő por 25 %-a mégis antropogén eredetű. A levegő sótartalma főleg az óceánok vizének párolgásából származik. Pollen az allergiás tünetek kiváltása szempontjából fontos [7].

b. A levegőszennyezés fogalma

A levegőszennyezés (légszennyezés) a légszennyező anyagoknak a – jogszabályban meghatározott – kibocsátási határértéket meghaladó mértékű levegőbe bocsátása. A gyakorlatban a légszennyezés anyagok vagy energiák levegőbe juttatása oly módon és mértékben, ami veszélyezteti az emberi egészséget. Ártalmas az élőlényekre, illetve az ökológiai rendszerekre, az anyagi javakra, valamint csökkenti, vagy akadályozza a környezet által nyújtott kikapcsolódási és más, jogszerűen igénybe vehető lehetőségek kihasználását.

A légszennyező anyagok egyaránt lehetnek természetes (biológiai folyamatok, vulkáni tevékenységek, szerves anyagok bomlása) és antropogén (ipar, mezőgazdaság, közlekedés) eredetűek [8].

A légszennyező anyagokat általánosságban két csoportra osztjuk, az elsődleges és a másodlagos szennyezőkre.

Elsődleges légszennyező anyagok azok, amelyek légkörbe való kibocsátásuk után kémiai változáson nem mennek keresztül és így változatlan formában ülepednek ki (például kén-dioxid).

A másodlagos légszennyező anyagok a légkörben a napsugárzás hatására átalakulnak (fotokémiai reakció), vagy más anyagokkal kémiai reakcióba lépnek. Ezen jelenségek hatására, az eredeténél károsabb hatású vegyületek vagy anyagok keletkezhetnek (például savas eső).

Egy harmadik csoportot is szoktak említeni, ez a harmadlagos szennyezők csoportja. Ezeket az elsődleges vagy a másodlagos szennyezők mobilizálják más környezeti elemekből (például a talajban található nehézfémionok oldatba kerülése savas esők hatására) [9].

c. A szennyező források csoportosítása

A szennyező forrásokat három csoportra osztjuk. A pontszerű forrásoknál a légszennyező anyagok koncentrációja és a hordozó gázok térfogat árama ismert, s ezáltal a környezetbe lépő káros anyagok mennyisége egyértelműen meghatározható. Pl.: kémény, kürtő, szellőző.

Felületi (diffúzív) forrásoknál a szennyező anyagokat kibocsátó felület nagysága ugyan meghatározható, de a hordozó gáz térfogata és sebessége nem, így a környezetbe kerülő anyagok mennyiségére csak közvetett mérések és számítások útján lehet következtetni.

A diffúz források lényeges alcsoportját képezik az ún. vonalas légszennyező források. Ide tartoznak a közutak, vasútvonalak, vízi utak, légifolyosók.

A harmadik csoportot az épületek jelentik. Ezekből természetes huzatú fali szellőzőkön, nyitott vagy nyitható nyílásokon keresztül kerül a környezetbe a szennyezőanyag [10].

A szennyező forrás jellege szerint lehet helyhez kötött vagy mozgó, illetve pontszerű vagy kiterjedt. Időbeli lefolyás szerint pedig folyamatos vagy időszakos, illetve egyenletes vagy időben változó.

d. A légszennyezés folyamata

A légszennyezés folyamata három elkülöníthető szakaszból áll. Emissziónak nevezzük a különböző típusú forrásokból időegység alatt a környezeti levegőbe bocsátott szennyezőanyag mennyiségét. Értékét általában kg / h egységben adjuk meg. Transzmisszióról akkor beszélhetünk, ha a levegőbe került anyagok hígulnak, ülepednek, fizikai és kémiai változásokon mennek át.

A kialakult szennyezettséget nevezzük imisszióknak. Ez a kibocsátott szennyezőanyagoknak a talaj közeli levegőben kialakuló koncentrációja [11].

e. A levegőtisztaság-védelem fogalma

A levegőtisztaság-védelem alapvető célja az ember és az emberiség megóvása a levegőszennyezés következményeitől. Ugyanakkor nem tűzhetjük magunk elé a levegőszennyezés teljes megszüntetését. A reálisan megvalósítható cél tehát, csupán a légszennyezések korlátozása lehet. Továbbá cél az is, hogy a kibocsátó források emissziójának mérséklésével és a helyi légszennyezési problémák megoldásával, biztosítsuk az egészségügyileg megfelelő levegőminőséget [12].

A levegő védelme kiterjed a légkör egészére, annak folyamataira és összetételére, valamint a klímára.

A levegőt védeni kell minden olyan mesterséges hatástól, amely azt, vagy annak közvetítésével más környezeti elemet sugárzó, folyékony, légnemű, szilárd anyaggal minőséget veszélyeztető, vagy egészséget károsító módon terheli.

A tevékenységek, létesítmények tervezésénél, megvalósításánál, folytatásánál, valamint a termékek előállításánál és használatánál törekedni kell arra, hogy a légszennyező anyagok kibocsátása a lehető legkisebb mértékű legyen [13].

2. Beltéri levegőszennyezők

a. A beltéri levegőszennyezés fogalma

A szennyezett városi levegő káros hatásai régóta közismertek, de az egészségünket a munkahelyek, lakások szennyezett levegője legalább olyan mértékben veszélyeztetheti, mint más szennyező források jelenléte.

Az elmúlt években több olyan tanulmány látott napvilágot, melyek szerint a beltéri levegő sokkal szennyezettebb, mint a nagymértékben iparosodott területek levegője [1], [2].

A fejlett országok lakosai életük jelentős részét (közel 90 %-t) zárt térben töltik, ezért, a beltéri levegő minősége jelentősen befolyásolja egészségünket. Azok az emberek, akik sok időt töltenek zárt helyen, általában sokkal érzékenyebbek a beltéri levegőszennyezők hatásaira.

Beltéri levegőszennyezésről abban az esetben beszélhetünk, ha a szennyezőanyagok nemkívánatos hatásai egy környezettől elszigetelt (zárt) teret érintenek. Ilyen zárt tér például a lakás, az iskola, vagy a munkahely. A szennyezőanyagok sok esetben a beltérben lévő használati – és berendezési tárgyakból, valamint az építőanyagokból származnak. Emellett sokszor a környezeti szennyezők zárt térbe jutása okozza a beltéri levegőszennyezést.

b. Beltéri levegőszennyezők forrásai

A beltéri levegőszennyezőknek általánosságban négy forrását különböztethetjük meg: tüzelés (égetés) és az égés során felszabaduló anyagok; az épület alatt lévő talajvízbe és talajrétegbe került szennyezők; az építőanyagok, berendezési tárgyak, a háztartási vegyszerek; valamint a kültéri levegő szennyezői.

Megközelítőleg a világ lakosságának fele – különösen a világ szegényebb országaiban élők – fát, trágyát, illetve különböző terménymaradványokat használ fűtőanyagként. Becslések szerint ezek közel ötvénszer ártalmasabbak, mint a földgáz használata. A biomassa tökéletlen égése következtében szén-monoxid, poliaromás szénhidrogének (PAH), formaldehid és különböző szemcseméretű szilárd anyagok kerülnek a levegőbe. Emellett a biomassa sokszor még kéntartalmú anyagokat és fémszennyezőket is tartalmaz [14].

Sokszor a beltéri levegő minőségét a különböző építőanyagok és berendezési tárgyak szabják meg. Régebben természetes anyagokat (fa, vályog) használtak házépítésre, manapság

már szinte kizárólag beton- és téглаépületek, panelházak fordulnak elő, de egyre elterjedtebb a szárazépítészet is. Míg a természetes anyagok kiváló légáteresztő képességgel rendelkeznek, s képesek a belső terek nedvességét is szabályozni, addig a betonépületekben minimális a légcsera, s a falak a párárt sem engedik át. Így, vagy a túl száraz levegő, vagy a lecsapódó pára okoz penészesedést [4].

Bár a beltéri levegő a különböző szerkezeti elemek által elzárt a külvilágtól, a szellőztetés, illetve a szerkezeti elemek hibái (repedések, rossz szigetelés) miatt a környezeti szennyezők gyakran megjelennek a beltérben is. Ezek a szennyezők főleg ipari tevékenységből és közlekedésből származnak.

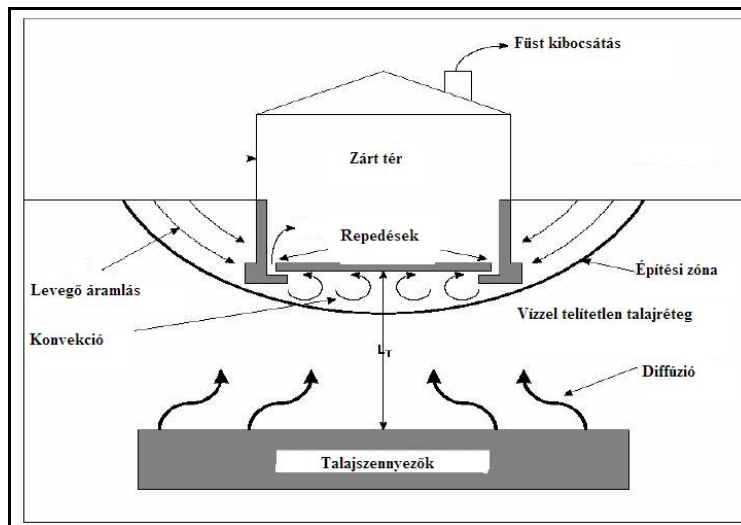
A környezeti levegő szennyezőinek beltérbe kerülése szempontjából meghatározóak a meteorológiai paraméterek, a terület topográfiája, a szennyező forrás jellege, illetve az épület jellege.

A beltéri levegőszennyezők sokszor az épületek alatt húzódó talajrétegből, talajvízből vagy talajlevegőből származnak. A talajvíz koncentrációja, a talajréteg jellege valamint a közműhálózat befolyásolja a szennyezőanyagok beltérbe való jutását [15].

A talaj különböző rétegeibe került szennyezőanyagok biológiai, kémiai vagy fizikai-kémiai átalakuláson mennek keresztül. Ezen átalakulásokat a szennyezőanyag típusa, forrása, mennyisége és a geológiai paraméterek is befolyásolják.

Fizikai átalakulás alatt az illékony komponensek felszín felé történő transzportját értjük. Nagy gőznyomás és a kis vízdékonyság miatt a komponensek a gőzfázist részesítik előnyben a talajvíz helyett. Ezt kvantitatív a Henry-törvény fejezi ki; azok a komponensek, melyek Henry állandója nagy inkább a gőzfázist választják a vizes fázis helyett.

Az illékony komponensek transzportja lehet effúzió, diffúzió és konvekció. Az effúzió során a talajréteg felszínéről a szennyezőanyagok az atmoszférába lépnek ki. Ezt a folyamatot főleg a komponensek gőznyomása befolyásolja. Abban az esetben, ha két adott hely között koncentráció különbség van, diffúzió jelensége tapasztalható, vagyis a komponensek a kisebb koncentrációjú hely felé vándorolnak. Ha a két hely között nyomás – és hőmérsékletkülönbség is fennáll konvekció megy végbe. A gáznemű komponensek a magasabb nyomású helyről a kisebb nyomású helyre áramlanak.



1. ábra: Szennyezőanyagok transzportja beltérbe [16]

A komponensek felszín felé történő transzportját olyan geológiai faktorok is befolyásolják, mint például a talaj permeabilitása, a talajrétegben lévő különböző szerkezeti részletek, illetve a vízréteg vastagsága. A talaj permeabilitása azt jelenti, hogy a gáz illetve folyadék komponensek milyen mértékben képesek átjutni az adott talajrétegen. Ezt a tulajdonságot a szemcseméret és a talaj víztartalma befolyásolja. A nagyobb szemcseméret jobb átjárhatóságot biztosít, ugyanakkor a talajban előforduló agyagréteg csökkenti azt. Az agyagréteg mellett a transzportfolyamatokat a fagyott talajréteg, a megkötött víz és a talajban lévő egyéb heterogenitások is gátolják.

c. A beltéri levegőszennyezők koncentrációját befolyásoló tényezők

Számos tényező van hatással a beltéri levegőszennyezők koncentrációjára. Ezeket a tényezőket általában egyesével tárgyalják, de ennek ellenére ezek között szoros kölcsönhatás van. Ide tartoznak az olyan – már korábban is említett – tényezők, mint a szennyezőanyag forrása, vagy a szennyezőanyag minősége.

További fontos befolyásoló tényező a levegőcsere mértéke. A levegő kicserélődés háromféleképpen történhet: beszivárgással, természetes és mesterséges szellőztetéssel. Beszivárgás főleg az épület repedéseinek, rossz illesztéseknek és szigeteléseknek a következménye. Mesterséges szellőztetésnek nevezünk minden olyan eljárást, mely nem természetes módon képes a beltéri levegőt mozgatni. A kicserélődés átlagos mértéke óránként

$1 - 1,5 \text{ m}^3 / \text{h} * \text{m}^2$, melyet egy átlagos 2,7 m magas és $3 * 4 \text{ m}$ alapterületű szobára vonatkoztatnak [3].

Minden épület rendelkezik olyan jellegzetességekkel, melyek hatással vannak a szennyezők megoszlására. Az épület mérete, szerkezeti típusa, valamint a környező terület borítottsága (fű, járda...) mind befolyásoló tényezők.

Meteorológiai körülmények a szennyezők bejutására és megoszlására vannak hatással. Figyelembe kell vennünk a hőmérsékletet, a szelet, a nyomást és a nedvességet. A hőmérsékletkülönbség a szennyezők bejutását, a nyomáskülönbség, pedig a levegő kicserélődését és megoszlását befolyásolja.

A ház alatt húzódó talajrétegek átjárhatósága és a környezet nedvessége között is összefüggés van. Nedves időben a talajpórusok telítődnek esővízzel, s a talajgáz kevésbé tud bejutni az épületekbe. Szélsőségesen nedves idő esetében az esővíz akár a szennyezők diffúzióját is megakadályozhatja. Télen a talajban lévő megfagyott nedvesség csapdázza a szennyezőket, míg tavasszal az olvadás során már képesek az épületbe jutni [15].

d. A leggyakoribb beltéri levegőszennyezők és élettani hatásaik

A beltéri levegő legfontosabb szennyezői az illékony szerves vegyületek (volatile organic compounds – VOC), a szén-monoxid, a formaldehid, a nitrogén-oxidok és a dohányfüstben található több mint, 2000 vegyi anyag. A felsoroltak közül is kiemelkedő jelentőségűek a VOC-k, melyek főleg az irodákban, otthonokban, iskolákban előforduló berendezési tárgyak emissziójából származnak. Legfontosabb források a bútorok, műanyag tárgyak, rovarirtók, légfrissítők, illatosítók és a háztartásban előforduló különböző tisztítószer [17], [2].

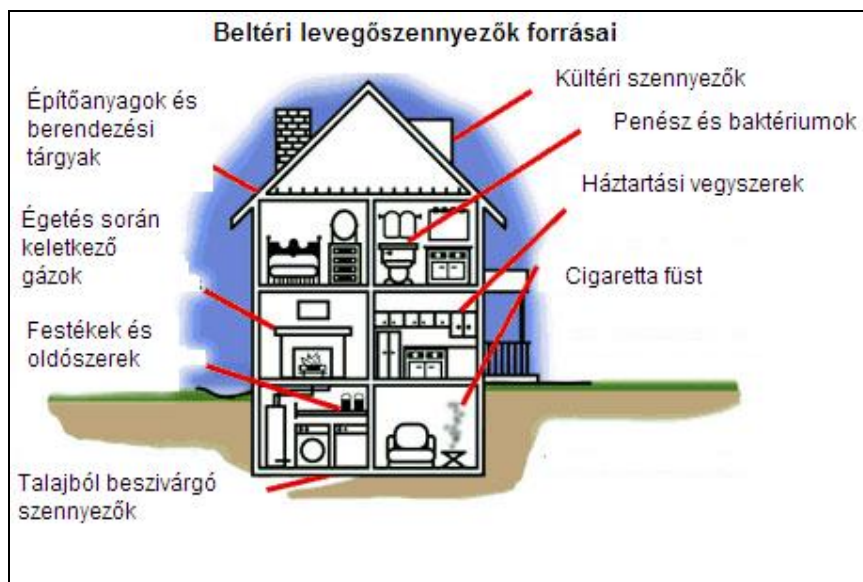
A fűrészporból vagy faforgácsból készült bútorok jelentős mennyiségű formaldehidet bocsátanak ki, mivel ezeket műgyantákkal préselik össze. A tapétaragasztóban, a padlólakkokban és a mosatlan textíliákban is található formaldehid.

A műanyagtárgyakból, légfrissítőkből, aromagyertyákból szerves oldószerek (benzol, fenol...) és egyéb allergén komponensek lépnek ki a lakások levegőjébe. Gyakran előfordulnak még a beltéri levegőben ftalátok is, melyek a PVC lágyítói.

A legtöbb tisztítószer terpéneket (pl. limonén, pinén), a kozmetikai termékek, pedig alkoholokat tartalmaznak adalékként [18], [2].

A kémiai jellegű szennyezők mellett még említést kell tenni a biológiai jellegű szennyezőkről is, vagyis a baktériumokról, penészgombákról, vírusokról, pollenekről és atkákról. Az atkák és a penészgombák a magas páratartalmat kedvelik. Penészesedés főleg a

betonfalaknál, nem szigetelt vagy rosszul szellőző sarkokban fordulhat elő. Mivel az atkák lehámló bőrsejtekkel táplálkoznak, ezért az ágyak, fotelek, szőnyegek kedvező életfeltételeket biztosítanak számukra [2].



2. ábra: Leggyakoribb beltéri levegőszennyező-források

A VOC-k egészségkárosító hatásúak. Irritálják a szemet és a nyálkahártyát, s kedvezőtlen hatással vannak az idegrendszerre. Hosszú távon allergiás tüneteket okoznak, vagy elősegítik annak kialakulását. Legtöbbjük karcinogén, teratogén és mutagén hatású [19], [20].

Az általános tünetek mellett egyes szennyezőknek specifikus hatásai is vannak.

Azoknak a nőknek, akik terhességük során magas szerves oldószer tartalmú levegőben dolgoztak, az egészségesebb környezetben élőknél gyengébb szellemi képességű, hiperaktivitásra hajlamos gyermekei születtek.

Hazai vizsgálatok szerint a műanyag padlós szobában élő gyerekek több mint kétszeres valószínűséggel betegszenek meg hörghurutban.

Azokban a lakásokban, ahol mindennap használják a léfrissítőket, a csecsemőknél egyharmaddal nagyobb valószínűséggel alakul ki hasmenés, és a fülfájás is gyakoribb.

A biológiai szennyezők hasonlóan veszélyesek lehetnek, mint a vegyi szennyezők. A penészgombák és a házi poratka maradványai nagy mennyiségben a levegőbe jutva allergiát okozhatnak. A krónikus légzőszervi panaszokkal küszködő gyerekek körülbelül 25-30 százaléka allergiás a házi poratkákra [2].

3. Célszennyezők jellemzése

Az illékony szerves vegyületek (volatile organic compounds – VOC) nagy gőznyomással rendelkeznek, s már szobahőmérsékleten és légköri nyomáson könnyen gőzfázisba kerülnek. A nagy gőznyomás mellett kis vízdékonyság jellemzi őket.

A VOC-k közé az 50 °C (100 °C) – 240 °C (260 °C) forráspontú komponenseket sorolhatjuk. Ez a forráspont tartomány a normál alkánok esetében a C₆-C₁₆-os tartományt fedi le.

Ezt a csoportot sokszor nem az egyedi komponensekkel és azok koncentrációjával jellemzik, hanem az ide sorolható összes komponens koncentrációjának összességével. Ezt nevezzük az illékony szerves vegyületek összességének (total volatile organic compounds – TVOC).

A VOC tartomány alatt és felett is beszélhetünk még két csoportról. Ezek a kifejezetten illékony szerves komponensek (very volatile organic compounds – VVOC), valamint a kevésbé illékony szerves komponensek (semi-volatile organic compounds – SVOC).

Míg a VVOC-k forráspontja a 0 °C – 50 °C (100 °C) közé tehető, addig az SVOC a 240 °C (260 °C) – 380 °C (400 °C) tartományt fedi le. Ez körülbelül a C₁₆-C₂₂ szénatomszám-tartományt jelenti [4].

Nagyon sok iparilag előállított vegyszer és oldószer tartozik ebbe a csoportba. Ezek az illékony komponensek tisztítószerek, festékpátronok, festékek és építőanyagok fő alkotói [21].

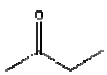
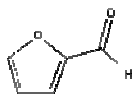
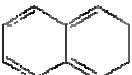
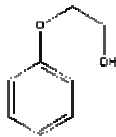
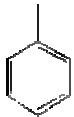
Név	CAS szám	Forráspont (°C)
n-hexán	110-54-3	69
ciklohexán	110-82-7	81
metil-ciklohexán	108-87-2	101
1,4-dimetil-ciklohexán	589-90-2	120
heptán	142-82-5	98
nonán	111-84-2	151
dekán	124-18-5	174
dodekán	112-40-3	216
tridekán	629-50-5	235
tetradekán	629-59-4	254
pentadekán	629-62-9	271
hexadekán	544-76-3	287
oktadekán	593-45-3	316
eikozán	112-95-8	343
benzol	71-43-2	80

Név	CAS szám	Forráspont (°C)
toluol	108-88-3	111
etilbenzol	100-41-4	136
p-xilol	106-42-3	138
m-xilol	108-38-3	139
o-xilol	95-47-6	144
n-propil benzol	103-65-1	159
1,3,5-trimetilbenzol	108-67-8	165
1,2,4- trimetilbenzol	95-63-6	169
1,2,3- trimetilbenzol	526-73-8	175
2-etiltoluol	611-14-3	164
1-feniloktán	2189-60-8	264
1-fenildekán	104-72-3	298
1-fenilundekán	6742-54-7	313
sztírol	100-42-5	145
1,2,4,5-tetrametilbenzol	95-93-2	197
n-butilbenzol	104-51-8	183
1,3-diizopropilbenzol	99-62-7	203
1,4- diizopropilbenzol	100-18-5	203
fenilacetilén	536-74-3	144
2-fenilpropén	98-83-9	165
m-viniltoluol	100-80-1	170
p-viniltoluol	622-97-9	170
indén	95-13-6	182
naftalin	91-20-3	218
1-izopropil-4-metilbenzol	99-87-6	176
izopropil benzol	98-82-8	151
3,7,7-trimetilbicyclo[4.1.0]hept-3-én (3-karén)	498-15-7	170
α -pinén	80-56-8	155
β -pinén	127-91-3	167
limonén	138-86-3	176
(+) - longifolin	475-20-7	150 (36 Hgmm)
fenol	108-95-2	182
benzil-alkohol	100-51-6	205
BHT (2,6-di-terc-butyl-4-metilfenol)	128-37-0	265
1,4-dioxán	123-91-1	101
kaprolaktám	105-60-2	267
N-metil-2-pirrolidon	872-50-4	202
oktamilciklotetrasiloxán (D4)	556-67-2	175
tributil-foszfát	126-73-8	289
trietyl-foszfát	78-40-2	215
1,2-dimetoxietán	110-71-4	85
propilén-glikol (1,2-dihidroxipropán)	57-55-6	188
dietilén-glikol-monobutil-éter	112-34-5	230
2-etoxietanol	110-80-5	136
butil-diglikol-acetát, ([2-(2-butoxi-	124-17-4	246

Név	CAS szám	Forráspont (°C)
etoxi)]etil-acetát, BDGA)		
2-metoxietanol	109-86-4	125
glikolsav-butil-észter (hidroxiecetsav-butil-észter)	7397-62-8	187
etilén-karbonát	96-49-1	120
2-fenoxietanol	122-99-6	245
2-hexoxietanol	112-25-4	208
dipropilénlikol-monometil-éter	34590-94-8	190
etilénlikol (etándiol)	107-21-1	195
propilénlikol-diacetát	623-84-7	190
2,2,4-trimetil-1,3-pentándiol-monoizobutirát (Texanol®)	25265-77-4	244
1-metoxi-2-propanol	107-98-2	120
2-propoxietanol	2807-30-9	149
2-izopropoxietanol	109-59-1	142 (99 kPa)
2-metoxietil-acetát	110-49-6	145
2-etoxietil-acetát	111-15-9	156
2-butoxietil-acetát	112-07-02	192
2-(2-hexoxietoxi)-etanol	112-59-4	259
1-metoxi-2-(2-metoxietoxi)-etán	111-96-6	162
dipropilénlikol-monometil-éter-acetát	88917-22-0	200
dipropilénlikol-mono-n-propil-éter	29911-27-1	Nincs adat
dipropilénlikol-mono-n-butil-éter	29911-28-2	230
dipropilénlikol-mono-t-butil-éter	132739-31-2	Nincs adat
1,4-butándiol	110-63-4	230
tripropilénlikol-monometil-éter	25498-49-1	243
trietilénlikol-dimetil-éter	112-49-2	216
1,2-propilénlikol-dimetil-éter	7778-85-0	Nincs adat
etilénlikol-monobutil-éter	111-76-2	171
dietilénlikol	111-46-6	246
propil-acetát	109-60-4	102
1,2-dietoxietán	629-14-1	121
izopropil-acetát	108-21-4	90
2-metoxi-1-metiletil-acetát	108-65-6	146
n-butil-formiát	592-84-7	107
metil-metakrilát	80-62-6	100
izobutil-acetát	110-19-0	118
1-butil-acetát	123-86-4	126
2-etilhexil-acetát	103-09-3	198
metil-akrilát	96-33-3	81
etil-akrilát	140-88-5	100
n-butil-akrilát	141-32-2	145
2-etilhexil-akrilát	103-11-7	214
adipinsav-dimetil-észter	627-93-0	115 (13 Hgmm)
borostyánkősav-dimetil-észter	106-65-0	200
glutársav-dimetil-észter	1119-40-0	95 (13 Hgmm)

Név	CAS szám	Forráspont (°C)
maleinsav-dibutil-észter	105-76-0	129 (4 Hgmm)
butirolakton	96-48-0	204
2-metil-1-propanol	78-83-1	108
1-butanol	71-36-3	118
1-pentanol	71-41-0	138
1-hexanol	111-27-3	156
ciklohexanol	108-93-0	161
2-etil-1-hexanol	104-76-7	183
1-oktanol	111-87-5	195
4-hidroxi-4-metilpentán-2-on (diaceton-alkohol)	123-42-2	166
etil-metil-kezon	78-93-3	80
3-metil-2-butanon	563-80-4	94
metil-izobutil-kezon	108-10-1	117
ciklopentanon	120-92-3	131
ciklohexanon	108-94-1	156
2-metilciklohexanon	583-60-8	163
2-metil-ciklopentanon	1120-72-5	139
acetofenon	98-86-2	202
pentanal	110-62-3	102
hexanal	66-25-1	131
2-etil-hexanal	123-05-7	153
oktanal	124-13-0	171
nonanal	124-19-6	93 (23 Hgmm)
dekanal	112-31-2	208
2-butenal	123-73-9	102
trans 2-pentenal	1576-87-0	120
trans 2-hexenal	6728-26-3	47 (17 Hgmm)
trans 2-heptenal	18829-55-5	91 (50 Hgmm)
trans 2-oktenal	2548-87-0	86 (19 Hgmm)
furfurol	98-01-1	167
benzaldehyd	100-52-7	179
ecetsav	64-19-7	118
propánsav	79-09-4	141
izobutánsav	79-31-2	155
butánsav	107-92-6	164
2,2-dimetilpropánsav	75-98-9	164
pentánsav (valeriánsav)	109-52-4	189
hexánsav (kapronsav)	142-62-1	202
heptánsav	111-14-8	223
oktánsav	124-07-2	240
2-etilhexánsav	149-57-5	228
tetraklóretilén	127-18-4	121
1,1,2,2-tetraklóretilén	79-34-5	146

2. táblázat: Vizsgált VOC vegyületek [3]

			
2-metoxietil-acetát	butirolakton	etil-metil keton	furfurol
			
etilénglikol-monobutiléter	naftalin	pentadekán	1-pentanol
			
2-fenoxi-etanol	α-pinén	toluol	valeriánsav

3. ábra: Néhány vizsgált VOC komponens [22]

II. Levegőszennyezők mérése

1. Levegő-mintavételi lehetőségek

a. A levegő-mintavétel illékony komponensek vizsgálata esetén

A levegő-mintavételnél körültekintőbben kell eljárni, mint víz vagy talajminták mintavételezésénél. A kiértékelhető analitikai eredmények szempontjából a mintavétel helyének, idejének és időpontjának eldöntése, a minták tárolása és szállítása meghatározó [18].

A levegő-mátrixok sokfélesége és komplexitása miatt nem beszélhetünk egyetlen megfelelő mintavételi eljárásról. A szakirodalom is mindig többféle lehetőséget említ. Abban az esetben, ha nem szerepel mintavételi eljárás, akkor a szorbens csövekre történő mintavétel ajánlott [23].

Illékony komponensek vizsgálatánál a levegő-mintavételi eljárásokat több szempont szerint is csoportosíthatjuk. A legáltalánosabb csoportosítás szerint beszélhetünk aktív és passzív (diffúzív) mintavételről.

Aktív mintavételi technikáknál kalibrált pumpát használunk (kényszeráramoltatás), míg a passzív mintavételnél a komponensek adott szorbensen kötődnek meg.

Egy másik csoportosítás szerint négy lehetséges módja van a gázfázisú minták vételének. A mintát valamilyen tárolóba gyűjtik, vagy a gázmintát valamilyen szorbensen, folyadékon vagy szűrőn vezetik át [24].

A levegő-mintavétel akkor tekinthető megfelelőnek, ha a célkomponensek az elemzésig kémiaiilag stabilak, s a gőznyomásuk nagyobb, mint 0,1 torr 25 °C-on és 760 Hgmm nyomáson. A komponensek visszanyerése nagymértékben függ a minta nedvességtartalmától, a komponensek kémiai aktivitásától és a mintatároló inertségi fokától [24].

b. Levegő-mintavétel Tedlar-zsákba

A levegő-mintavétel egy lehetséges módja a különböző tárolók használata. A mintavétel minden esetben aktív módon történik. Mintavétel után a tárolót egyszerűen lezárják, s egészen az elemzésig a minta gázfázisú marad.

A Tedlar-zsák főleg talajlevegő, kültéri levegő és szemétkerakók levegőjének mintavételezésére alkalmas. A zsák 1, 3 és 5 literes változatban kapható. Két réteg Tedlar-

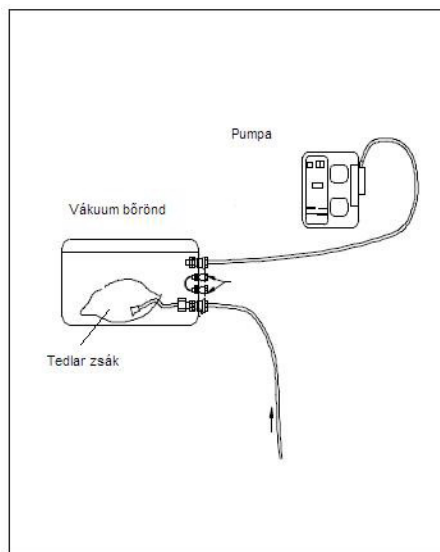
film van légmentesen összezárva. A mintavétel egy szelepen keresztül történik, alacsony áramlási sebességű pumpa segítségével. A mintavétel során a zsák kitágul, s mikor elértük a kívánt mintatérfogatot, a szelepet egyszerűen elzárjuk.

A Tedlar-film valójában polivinil-fluorid, melyet a DuPont Társaság az 1960-as években fejlesztett ki. Gázminták tárolására kitűnően alkalmas, hiszen a filmréteg flexibilis, ellenáll a különböző mechanikai hatásoknak és széles hőmérséklettartományban használható. Talán még ennél is fontosabb, hogy kémiaiilag inert, s ellenáll a szélsőséges időjárási körülményeknek is.

A Tedlar-zsák alkalmas szénhidrogének, klórozott szénhidrogének és kéntartalmú komponensek összegyűjtésére és tárolására. Különböző komponensek és komponenscsoportok esetében más-és más a levegőminta zsákban való eltarthatósági ideje. Kéntartalmú és kifejezetten aktív komponensek (pl. 1,3-butadién) esetében ez az idő mindössze 24 óra, míg klórozottak és aromás komponensek esetében ez 72 óra is lehet.

A Tedlar-zsákba történő mintavételhez vákuumot használnak.

Ennek a mintavételnek az, az előnye, hogy a pumpa által okozott szennyeződések elkerülhetők. A Tedlar-zsákot és a hozzá csatlakoztatott csövet egy légmentes kamrába (vákuumbörönd) helyezik, úgy, hogy a cső vége kilógjon a kamrából. Ezután a lezárt kamrát evakuálják, a pumpa segítségével, s a minta a kilógó csövön keresztül a zsákba kerül.



4. ábra: Mintavétel Tedlar-zsákba [25]

A Tedlar-zsákba történő mintavételnél néhány általános szabályt be kell tartani. Ilyen például, hogy a zsákot csak két harmadáig töltik meg, hogy kiküszöböljék a hőmérséklet

növekedés vagy a nyomás csökkenés hatását. Tárolásnál kerülni kell az erős napfényt és a fagyasztást. Korrozív és veszélyes anyagokat, pedig tilos benne tárolni [24].

c. Mintavétel szorbens csövekre

Szorbens csövekre történő mintavétel lehetséges aktív és passzív módon. A mintavételi csövek anyagukat tekintve rozsdamentes acélból vagy üvegből készülhetnek, az alkalmazott szorbenst pedig a vizsgálandó anyagok minősége határozza meg.

A standard rozsdamentes acél szorbens csövek 10,6 cm hosszúak és 5 mm átmérőjűek. Általában egy, vagy maximum három szorbenssel tölthetők meg. A mintavétel aktív módon történik; ismert mennyiségű levegőmintát szívatnak át a csövön adott áramlási sebességgel [23].



5. ábra: Szorbens csövek [26]

Passzív (diffúzív) mintavételt főleg beltéri levegővizsgálatok esetében használnak. Mivel a mintavételhez nem szükséges pumpa, ez egy nagyon egyszerű és költséghatékony eljárás különösen nagy mintaszám esetén.

A komponensek a szorbens felületére vándorolnak adott sebességgel. Ezt kvantitatíve Fick I. törvénye fejezi ki.

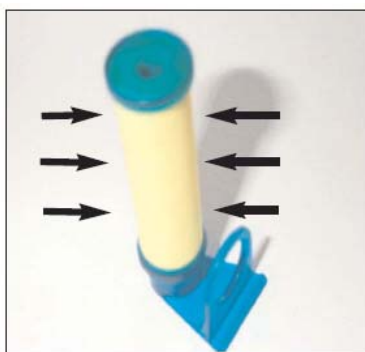
A szorbens ún. felvételi sebessége, a diffúziós koefficiensből, a cső keresztmetszetéből, az expozíciós időből és a komponensek környezeti koncentrációjától függ [27].

A diffúzív mintavételre kétféle struktúrát fejlesztettek ki: az axiális és a radiális mintavevőket.

1981-től használják az axiális mintavevőket. Ebben az elrendezésben a cső keresztmetszete $0,191 \text{ cm}^2$, a szorbenst visszatartó gézréteg $14,3 \text{ mm}$ -re van a cső mintavételi végétől, a levegőminta útja az adszorbensig pedig kb. 15 cm .

Az axiális mintavevőkkel nagy koncentrációjú területeken általában $1 - 8$ órás mintavétel, míg alacsony koncentráció esetében általában hosszú ($3 \text{ nap} - 4 \text{ hét}$) mintavétel ajánlott.

Sok esetben viszont szükség van rövid mintavételi időkre és gyors mintavételi sebességre. Ezt viszont az axiális elrendezés gátolja. Ezért fejlesztették ki a radiális mintavevőket (Radiello-cső). Ennél az elrendezésnél a diffúzió iránya párhuzamos a cső sugarával.



6. ábra: Radiello-cső [23]

A nagy diffúziós felület, valamint a kis távolság a diffúziós felület és a hengeres test között sokkal nagyobb felvételi sebességet eredményez, mint az axiális elrendezésénél.

A radiális mintavevők hengeres szorbens csőve egy szintén hengeres testben található. Ez a diffúziót nem akadályozó test polikarbonátból és mikropórusos polietilénből áll. A fala 5 mm vastag, porozitása pedig $10 \mu\text{m}$. Maga az adszorpciós patron $4,8 \text{ mm}$ átmérőjű rozsdamentes acélcső. Ez tartalmazza a megfelelő minőségű és mennyiségű szorbenst [28].

A töltet felülete kb. $23,6 \text{ cm}^2$, tehát kb. százszor nagyobb, mint az axiális mintavevő esetében [27].

Általában $0,5 - 6$ órás mintavételt alkalmaznak. Mintavétel után a szorbens csövet egyszerűen kiveszik a polimer testből, és egy üres hordozó csőbe téve termodeszorpciós elemzésnek vetik alá. Másik lehetőség a komponensek széndiszulfiddal történő leoldása a töltetről [23].

Megjegyzendő, hogy a Radiello-csövet sok esetben személyi mintavételre használják. Ebben az esetben a mintavevőt az adott személy légzési zónájának közelébe helyezik [27].

d. Egyéb mintavételi lehetőségek

Az elmúlt években számos új technikát fejlesztettek ki levegő-mintavételre.

Az egyik ilyen lehetőség az emissziós kamra (Field and Laboratory Emission Chamber – FLEC) alkalmazása. Építőanyagokból és szerkezeti elemekből emittált illékony anyagok esetében használják. A cella olyan, mint egy trombita szája, melybe csak bele kell helyezni a vizsgálandó anyagot. Levegő átvezetésének hatására a kibocsátott gázokat a cella tetejéhez erősített szorbens csövekre gyűjtik.



7. ábra: FLEC – cella [26]

Ehhez hasonló módszer a környezeti teszt kamrák alkalmazása. Beltéri körülmények (hőmérséklet, páratartalom, levegő kicserélődés mértéke...) szimulálása mellett történik az építési anyagok elemzése. Általában a cellák nem emittáló anyagokból (például üveg, vagy rozsdamentes acél) készülnek. Statikus (nem bocsátanak át levegőt) és dinamikus (levegő át bocsátás van) eljárást is alkalmaznak. A kibocsátott komponenseket itt is szorbens csövekre gyűjtik [29].



8. ábra: Környezeti teszt kamra

Az előbbi két mintavételi lehetőséget főleg építőanyagok és használati tárgyak esetében alkalmazzák. Mintavétel szempontjából meghatározó a minta jellege. Szilárd anyagok (pl. tapéta, csempe stb.) esetében nem jelent különösebb gondot a mintavétel és a tárolás. Folyadék, illetve ún. kombinált mintáknál már több probléma is felmerül. A folyadékok (pl. festékek, ragasztók, kötőanyagok) különböző fizikai-kémiai átalakulásokon mehetnek keresztül, melyek során legtöbbször az oldószer távozik. Ezáltal a még folyadék halmazállapotú festékeknek és ragasztóknak más-és más mértékű az emissziója, mint a már megszáradt, vagy megkötött anyagoknak. Festékek és ragasztók elemzésénél adott mennyiséget (általában g / m²-ben adják meg) visznek fel egy hordozóra, s ezután történik vizsgálatuk az emissziós kamrában vagy cellában. Kombinált termékek (pl. lakkozott fa, ragasztóval ellátott tapéta) esetében az emisszió vizsgálata referenciákhoz történő hasonlítás alapján történik [30].

A Bio-VOC TM mintavevő kilélegzett levegő mintázására alkalmas. Főleg az iparban dolgozókat éri sok illékony komponens hatása, melyek abszorbeálódnak a bőrön keresztül. Ezzel a technikával 100 ml kilélegzett levegőminta gyűjthető össze, melyet utána szorbenst tartalmazó csőre juttatva elemeznek [26].

Ipari területeken és igen mérgező komponensek esetében fontos szerepe lehet a levegőminta on-line vizsgálatának. Ebben az esetben egy üveg elosztócsövön keresztül a mintát a termáldesorber hidegcsapdájába vezetik. A bejuttatott térfogat szabályozása pumpákkal, a mintavételi idő szabályozása pedig szoftveresen történik. A mintavétel végén a hidegcsapdát felfűtve a komponensek az analitikai oszlopra jutnak. Amint a csapda visszahűlt, újabb minta gyűjtése indul meg [23].

2. Levegőszennyezők mérésére vonatkozó szabványok

Levegőszennyezők meghatározására számos nemzetközi és hazai szabvány létezik. Ezek egy része a levegő szerves szennyezőit a mintavételi csőről oldószeres leoldással (folyadékdeszorpció) határozza meg, míg a többinél termodeszorpciós elemzés történik.

A nemzetközi szabványok kiemelkedően fontos az ISO16000-s sorozat, mely a beltéri levegő minőségével foglalkozik. Külön fejezetben tárgyalja a mintavételt és az illékony komponensek meghatározását. A 6. rész tér ki részletesen a beltéri levegőszennyezők mérésére. A mintavétel közvetlenül Tenax töltetet tartalmazó csőre történik, vagy az építési anyagokat emissziós teszt kamrába helyezik, s a kibocsátott komponenseket gyűjtik szorbens csövekre. A termodeszorpciós elemzés után a komponensek elválasztásához kapilláris GC oszlopot használnak. A detektálás MS vagy FID és MS együttes alkalmazásával történik.

A kalibrált komponensek meghatározása mellett lehetőség van SVOC, TVOC, VVOC tartományok, valamint a nem kalibrált komponensek megadására toluol ekvivalensben [4].

Kültéri levegőszennyezők meghatározásával foglalkoznak az EPA-TO sorozat eljárásai. A TO-15-s eljárásban a mintavétel Canisterbe történik, majd a Canisterben lévő mintát fejtik át multiszorbens csövekre. Tulajdonképpen a TO-14-s eljárás is Canisterbe történő mintavételt javasol, de TO-15-s eljárás már több az elődjénél. Itt a komponensek azonosítása MS-sel történik scan módban, míg a korábbi eljárás specifikus detektorok (FID, PID, ECD, NPD) alkalmazását is engedte [31].

A szennyezők meghatározásának másik lehetséges módját az EPA-TO-17-s eljárás adja.

A mintavétel (1 – 4 l) multiszorbens csövekre történik. Az ajánlott multiszorbens összetétel Tenax GR és Carbopack B, vagy Carbopack B, Carbosieve III., Carboxen 1000. Lehetséges négy töltet alkalmazása is, ekkor a fent említettek a Carbopack C-vel egészülnek ki.

A fogalom meghatározások mellett kitér a mintavételre, annak pontos körülményeire és a minták tárolására. A szorbens választás mellett az áttörési térfogat meghatározása is részét képezi az eljárásnak [32].

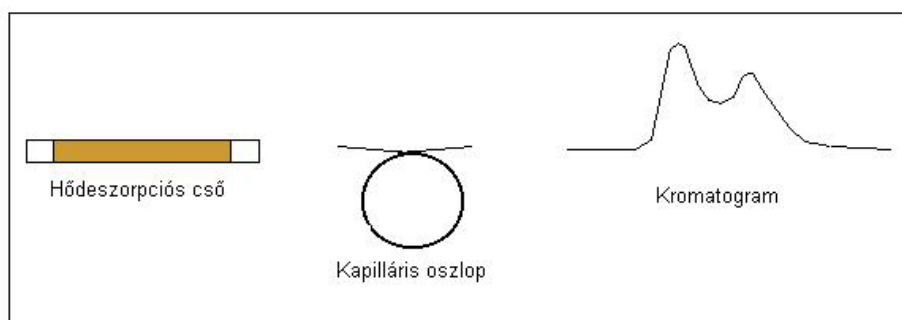
A magyar szabványokban a levegő szerves szennyezőinek meghatározása CS₂-s leoldással történik. Az aktív szén csövek esetében a mintavételhez kalibrált pumpát használnak. A cső fő – és kontroll zónájának külön – külön leoldása történik. Ha a kontrollzóna koncentrációja meghaladja a főzóna koncentrációjának 5 %-t, akkor a minta áttört. Ebben az esetben új mintavétel javasolt [33], [34].

III. Termodeszorpció

1. A termodeszorpció elmélete

A termodeszorpció (hődeszorpció) egy költséghatékony és nagy érzékenységű módszer illékony szerves komponensek meghatározására. A termodeszorpciós csőre vett mintából a vizsgálandó komponensek gáxtrakcióval nyerhetők ki, hő és inert gáz átvezetésének hatására. A gázfázisba került komponenseket az analizátorba vezetve történik a minta elemzése. Általában ezt az eljárást GC vagy GC-MS technikával kapcsolatosan használják.

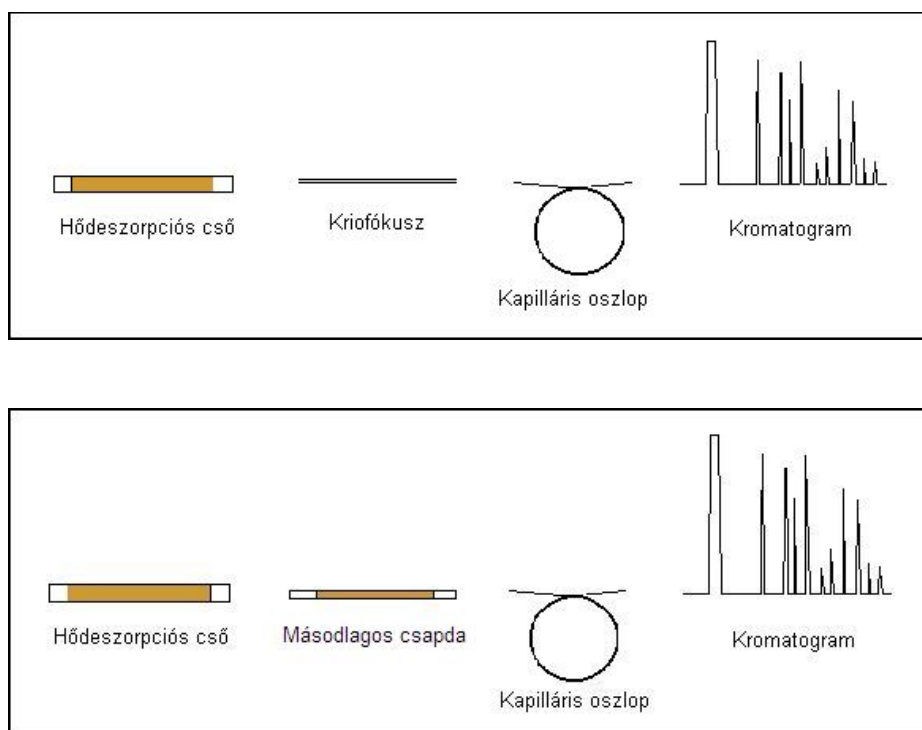
A hődeszorpciónak kétféle változata ismert, az egy – és a kétlépéses hődeszorpció. Az egylépéses folyamatnál a vizsgált komponensek a csőről hő és inert gáz hatására azonnal a GC-s oszlopra kerülnek. Mivel ezzel a módszerrel nehéz megfelelő érzékenységet elérni a legtöbb készülék kétlépéses termodeszorpcióval dolgozik.



9. ábra: Egylépéses termodeszorpció [35]

A kétlépéses termodeszorpciónál először a komponens deszorpciója történik meg a hődeszorpciós csőről, majd még a komponensek GC-s oszlopra való kerülése előtt azok fókuszálása következik be. Ez lehetséges kriofókuszálással és hideg csapda (másodlagos csapda) alkalmazásával. A kriofókuszálásnál a vékony kapilláris köré általában folyékony nitrogént, vagy szén-dioxidot vezetnek. Bár kitűnő megoldás, meglehetősen költséges.

A másik lehetőség egy elektromosan hűtött csapda alkalmazása. Az inert gáz használata és a csapda gyors felfűtése a biztosítja a 99 %-os hatékonyságú deszorpciót néhány perc alatt.



10. ábra: Kétlépéses hődeszorpció változatai [36]

A termodeszorpció alkalmazása számos előnnyel jár. A 99 %-nál nagyobb deszorpciós hatások, akár ezerszeres érzékenység növekedést is jelenthet. Nincs szükség mintaelőkészítésre, a módszer szinte teljesen automatizált. Ehhez a technikához nem szükséges oldószer. Ez nemcsak csökkenti a költségeket, de az oldószerből sem kerülnek szennyezők a mintába. A hődeszorpciós csövek – természetesen megfelelő mértékű kondicionálás mellett – többször is használhatók.

Sok előnyös tulajdonsága mellett természetesen hátrányokkal is rendelkezik. Nem alkalmazható inorganikus gázoknál, C_{40} -nél kevésbé illékony komponenseknél, és olyan vegyületeknél melyek stabilitásuk miatt nem vethetők alá GC-s elemzésnek [35].

Manapság már számos területen alkalmazzák a termodeszorpciós méréseket.

Az egyik ilyen terület szerkezeti - és építőanyagok vizsgálata. Ezeket az anyagokat tesztkamrákban vizsgálják, s az általuk kibocsátott illékony komponenseket hődeszorpciós csőre szívják át. A vizsgálat során a 0., 3., és 28. napon történik mintavétel a kamrából. Az egyedi komponensek és az illékony tartományok meghatározása mellett külön figyelmet fordítanak a karcinogén mutagén és teratogén komponensek mérésére is [12].

Másik elterjedt alkalmazása ennek a mérési módszernek a talajlevegő vizsgálata. A mintavétel itt Tedlar zsákba, vagy szorbenscsövekre történik aktív mintavétellel. A talaj, a talajvíz és a felszín állapotától függően a legkülönbözőbb szennyezők fordulhatnak elő [36].

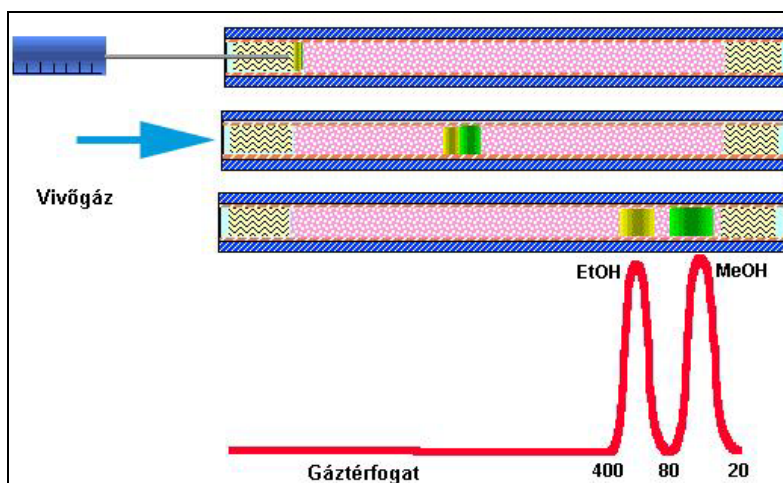
Számos cikkben olvashatunk arról, hogy termodeszorpcióval milyen vizsgálatokat hajtottak már végre. Mérték már C_1 - C_9 illékony komponenseket városi levegőből [37], Spanyolországban honos virág által kibocsátott terpéneket [38], félvezető anyagokat előállító gyárban illékony vegyületeket [39], peszticideket levegőből [40], halogénezett aromás vegyületeket mézből [41].

2. Áttörési térfogat és meghatározása

Levegőminták termodeszorpció elemzésénél a szorbens megválasztása mellett a másik fontos szempont az adott szorbenssel töltött cső áttörési térfogatának ismerete.

Az áttörési térfogatot (breakthrough volume – Bv) általában a retenciós térfogat alapján adják meg liter/gramm egységben. Maga a fogalom azt a vivőgáz áramlási sebesség szorbens tömeg hányadost jelenti, mely a komponens migrációját okozza a cső elejétől a végéig.

Ismert mennyiségű szorbens és adott áramlási sebesség mellett a beinjektált komponensek a termodeszorpció cső elejéből a végébe jutnak. A folyamat ugyanúgy detektálható, mintha egy GC-s elemzés történne. A komponens retenciós idejét megszorozva az állandó áramlási sebességgel megkapjuk a retenciós térfogatot, vagyis azt a gáztérfogatot mely a komponensek vándorlását okozza.



11. ábra: A retenciós térfogat fogalma [42]

Ebben a megközelítésben a komponensek vékony dugó formájában haladnak a szorbensben. Ez főleg akkor igaz, ha pillanatszerű folyadékinjektálás történik. Levegőminták esetében a mintavétel hosszadalmas, s a komponensek folyamatos pótlása történik. Mialatt még a

mintavétel folyamatban van, lehetséges, hogy a töltetre került komponensek kilépnek a cső másik végén. Ezért olyan fontos adott szorbensen a komponensek viselkedésének ismerete.

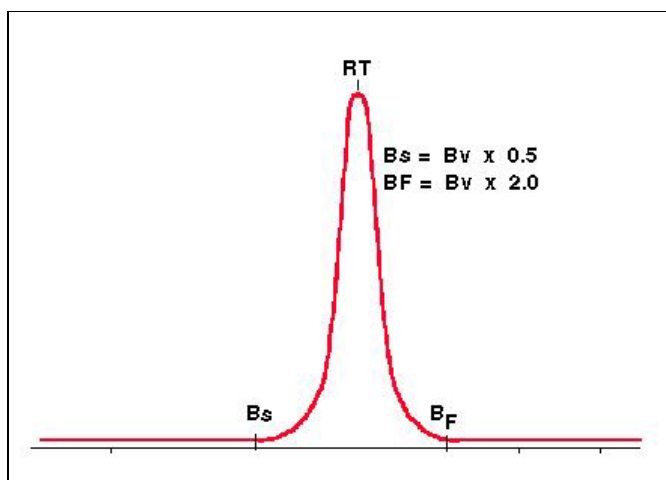
Így az áttörési térfogat mellett további fontos fogalmak a biztonságos mintatérfogat (safe sampling volume – B_s) és a teljes elúciós térfogat (complete sample elution volume – B_f).

A biztonságos mintatérfogat azt a vivőgáz térfogatot jelenti, ahol a komponens elúciója megindul. Mintavételnél ezt az értéket nem célszerű meghaladni.

Ezzel szemben a teljes elúciós mintatérfogat már azt a gáztérfogatot jelenti, amelynél az adott komponens teljes elúciója végbemegy.

Mindkettő kapcsolatban van az áttörési térfogattal.

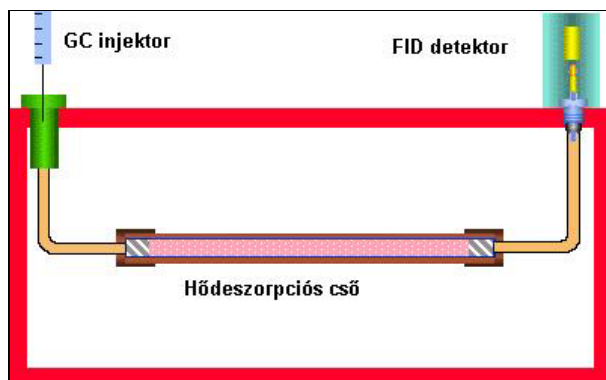
$$B_s = B_v \cdot 0,5 \qquad B_f = B_v \cdot 2 \qquad [42]$$



12. ábra: Az áttörési térfogattal kapcsolatos mennyiségek értelmezése [42]

Adott töltettel rendelkező cső retenciós térfogatának meghatározásához lángionizációs (FID) detektorral felszerelt GC-re van szükség. A hődeszorpciós csövet a GC injektorához és a detektorhoz rozsdamentes acélcsővel kapcsoljuk. Adott áramlási sebesség (lehetőleg 5 – 500 ml / perc) mellett több különböző hőmérsékleten meghatározva a komponens retenciós idejét a retenciós térfogat számítható lesz minden egyes hőmérsékleti pontra. Ezt extrapolálva megkapjuk a 20 °C-ra vonatkoztatott retenciós térfogatot. Az biztonságos mintatérfogat a retenciós térfogat fele, míg B_v és B_f a fenti képletek alapján számítható.

Az eredményeket általában 1 g szorbensre vonatkoztatva adják meg [43].



13. ábra: Retenció térfigat meghatározása [42]

Hődeszorpció csőre történő mintavételnél nemcsak arra kell figyelni, hogy a mintatérfigat ne haladja meg a B_s értéket, hanem arra is, hogy milyen sebességgel történik a mintavétel. Ez a maximális áramlási sebesség a cső sugarától (r) és a lineáris áramlási sebességtől (B) függ.

$$Q_{\max} = Br^2\pi$$

Ha a lineáris áramlási sebesség meghaladja az 500 ml / perc-t a komponensek csak átrohannak a csővön ahelyett, hogy csapdázódnának [42].

3. Szorbensek és szorbensválasztás

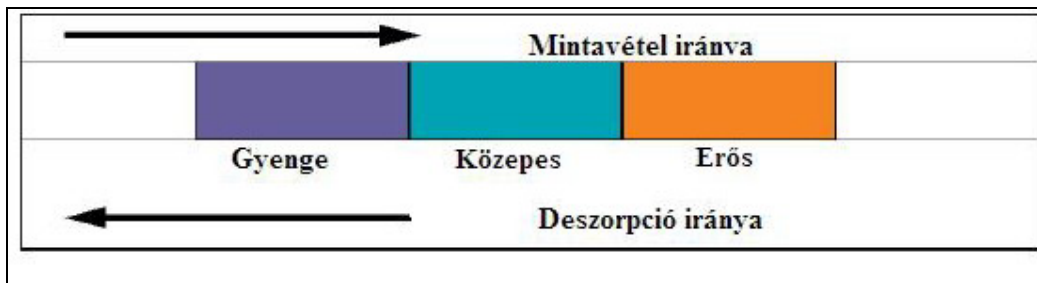
Kereskedelmi forgalomban sokféle szorbens kapható. Általános csoportosítás alapján porózus polimerekről (pl. Tenax, Chromosorb 106), grafitizált szén szorbensekről (pl. Carbotrap, Carbopack) és szén alapú molekulaszitákról (pl. Carboxen, Carbosieve) beszélhetünk [44].

Az elemzés során a szorbens kiválasztása az egyik legfontosabb kérdés. A megmintázandó komponensek forráspontja dönti el azt, hogy milyen jellegű töltetet használunk. Szén alapú adszorbensek nagy felülettel rendelkeznek, s főleg alacsony forráspontú komponensek esetében használjuk. Ezzel szemben a kis felületű polimer-alapú szorbensek a magas forráspontú komponensek csapdázására alkalmasak [23].

Ez más megfogalmazás szerint azt jelenti, hogy illékony komponensek esetében erősebb töltet, míg kevésbé illékonyak esetében gyengébb töltet a megfelelő [45].

Természetesen univerzális szorbens nem létezik. Ha különböző illékonyosságú komponensek megmintázása a feladat, akkor multiszorbens csöveket alkalmaznak. Ezekben általában három, különböző erősségű töltet található. Mintavételnél a kevésbé illékony komponensek

mindjárt megkötődnek a gyengébb tölteten, s el sem jutnak az erősebb szorbensig. A deszorpció ezzel ellentétes folyamat, hiszen elsőként az illékonyak fognak a csőről deszorbeálódni.



14. ábra: Multiszorbens csövek [23]

A szorbenseket erősségük mellett egyéb tulajdonságokkal is tudjuk jellemezni. Ilyen például a hidrofób jelleg, a hőmérséklet stabilitás, az inertség és a töltetet jellemző háttér.

A hőmérséklet stabilitásban igen nagy különbségek fordulnak elő. A Tenax még 350 °C felett is stabil, míg a Chromosorb és a Porapak maximum 225 °C-on használható.

A minták elemzését befolyásolja a háttér. Bizonyos komponensek egyes tölteteken még kondicionálás után is jelentős csúcsot adnak. Ilyen szempontból a legjobb töltetek a szén-alapúak és a molekulasziták, mivel ezeknél csak 0,01 – 0,1 ng a komponensek mennyisége egy kondicionált csövön. A háttér mellett néhány szorbens nyomnyi mennyiségben fémeket is tartalmaz, mely főleg a gyártási folyamatból marad vissza. Különösen igaz ez a szén-alapú töltetekre. Kéntartalmú komponensek, aminok és terpének esetében nem ajánlott ezek használata.

Ezek alapján tehát mindig az adott feladat szabja meg, hogy milyen szorbenst használjunk. Abban az esetben, ha a komponensek forráspontja széles tartományt ölel át, illetve nincsenek ismereteink a vizsgálandó komponensekről a legtöbb eljárás a Tenax alkalmazását javasolja [29].

KÍSÉRLETI RÉSZ

I. A használt készülékek bemutatása

A méréseket a Perkin Elmer Turbomatrix típusú termáldeszorberén és a hozzá kapcsolt Agilent 6890N-s gázkromatográfon végeztem. A komponensek detektálása tömegspektrométerrel történt (MS 5973N Inert).

A termáldeszorber mintatartó-tálcájának kapacitása max. 50 cső, melyek lehetnek a megfelelő szorbenssel töltött üvegcsövek és rozsdamentes acélcsövek is. A hődeszorber többféle működési módra képes, lehetőség van csak csövek, illetve csak a másodlagos csapda kondicionálására is.

A készülék kétlépcsős hődeszorpcióval dolgozik. A komponens csőről történő deszorpciója után a fókuszálás egy elektromosan hűtött (Peltier hűtés) másodlagos csapdán valósul meg. Ez a csapda tulajdonképpen egy szorbenst tartalmazó, specifikusan kiképzett üvegcső. A csapda alsó hőmérséklete -30 és +150 °C között változtatható, míg a felső hőmérséklet 50 és 400 °C között. A felfűtés akár 99 °C / perccel is lehetséges.

A nyomásbeállítás manuálisan történik, 0 és 60 psi nyomástartományban.

A készülék automatikus tömítettségi tesztet hajt végre, mellyel ellenőrzi, hogy a mintacső megfelelően illeszkedik, illetve, hogy az egész rendszer szivárgásmentes. Ezt követően a készülék szobahőmérsékleten vivőgázzal öblíti át a mintacsövet, a csőben lévő nedvesség és oxigén eltávolítása érdekében. Csak ezután indul meg a gázfázisú belső standard adagolása, majd a csövek lefűtése.



15. ábra: A használt készülékek



16. ábra: Hődeszorpciós csövek

Az illékony komponensek meghatározásához Tenax mintavételi csöveket használtam. Ezek a 6,25 mm külső átmérőjű és 90 mm hosszú rozsdamentes acélcsövek ~ 200 mg töltetet tartalmaznak.

A Tenax (2,6-difenil-p-fenilénoxid) polimer alapú töltet, melyet főleg C_7 - C_{30} tartományú komponensek (forráspontot tekintve ~ 100 – 450 °C) meghatározására ajánlanak. Gyenge / közepes erősségű szorbensek közé sorolható, felülete 35 m² / g, a deszorpció maximum hőmérséklete 325 °C.

Előnyös tulajdonságai közé tartozik inertsége, hőmérsékletstabilitása, s magát a szorbenst jellemző alacsony háttér [45].

II. Termodeszorpció paraméterek optimalálása

1. A termodeszorpció paraméterek optimalálásához összeállított oldat

A Health Related Evaluation Procedure for Volatile Organic Compounds Emissions (VOC and SVOC) from Building Products [3] című eljárás 150, beltéri levegőben leggyakrabban előforduló komponens kvantitatív meghatározását írja elő hődeszorpció csövekre vett levegőmintákból.

Ez a 150 komponens - funkció csoportok szerint - különböző szerves kémiai csoportokba sorolható. Vannak közöttük alifás és aromás vegyületek, alkoholok, ketonok, aldehidek, glikolok, terpének, karbonsavak, valamint észterek, laktonok és egyéb komponensek.

A termodeszorpció paraméterek optimalálásához olyan oldatot kellett összeállítanom, mely jól jellemzi a vizsgált komponenseimet. Ezért első lépésként forráspont alapján sorrendet állítottam fel, majd úgy választottam ki az optimaláláshoz a komponenseket, hogy a forrásponttartományt (69 °C – 343 °C) lehetőleg egyenletesen lefedjék, s az összeállított oldatom minden csoportból legalább egy komponenst tartalmazzon.

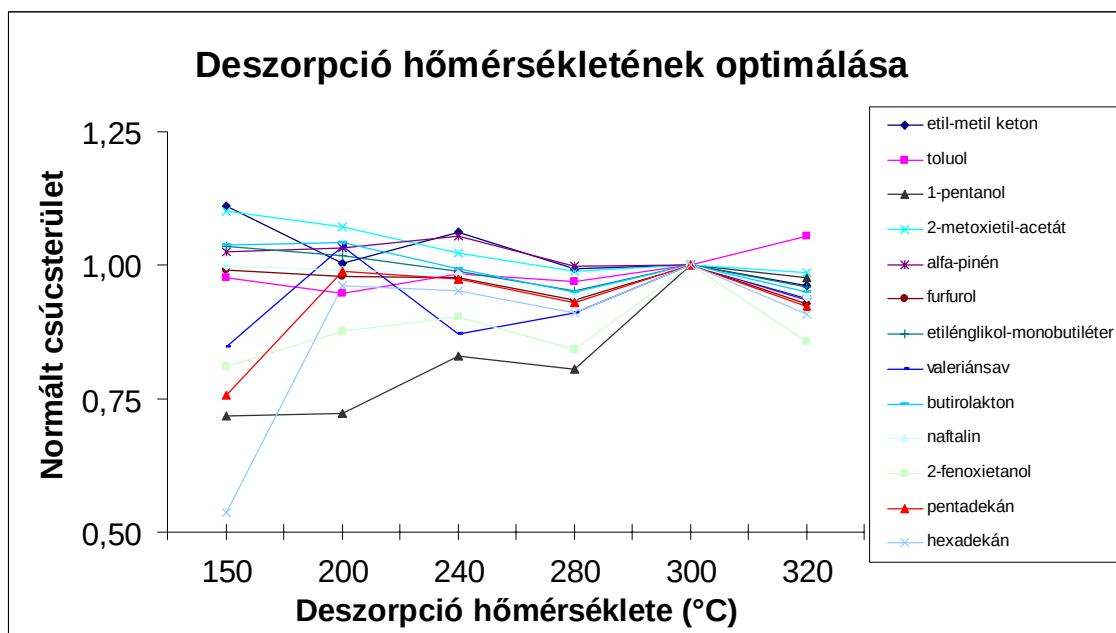
Név	CAS szám	Forráspont (°C)	Csoport
etil-metil keton	78-93-3	80	Keton
toluol	108-88-3	111	Aromás szénhidrogén
1-pentanol	71-41-0	138	Alifás alkohol
2-metoxietil-acetát	110-49-6	145	Glikol
alfa-pinén	80-56-8	155	Terpén
furfurol	98-01-1	167	Aldehid
etilenglikol-monobutiléter	111-76-2	171	Glikol
valeriánsav	109-52-4	189	Karbonsav
butirolakton	96-48-0	204	Lakton
naftalin	91-20-3	218	Aromás szénhidrogén
2-fenoxietanol	122-99-6	245	Glikol
pentadekán	629-62-9	271	Alifás szénhidrogén
hexadekán	544-76-3	287	Alifás szénhidrogén

3. táblázat: Termodeszorpció paraméterek optimalálásához kiválasztott komponensek

Az oldatkészítéshez ~ 10 – 10 mg-t mértem be a megfelelő komponensből 10 ml-s „A” jelű mérőlombikba analitikai pontossággal. Metanolban feloldottam, jelre töltöttem és homogenizáltam. Az így elkészített ~ 1000 µg / ml-s törzsoldatból egy 5 µg / ml (STD3) koncentrációjú pontot hígítottam.

2. Deszorpció hőmérsékletének optimalálása

A deszorpció hőmérsékletének optimalálásához 6 hőmérsékleti pontot választottam, 150 °C és 320 °C tartományban. A hőmérsékleti tartomány kiválasztásánál figyelembe kellett vennem azt, hogy a magas forráspontú komponensek teljes deszorpciójához az alacsony hőmérséklet nem elég, illetve, hogy a Tenax töltet esetén a deszorpció maximális hőmérséklete nem haladhatja meg a 325 °C-t. Minden hőmérsékleti pont esetében két párhuzamos mérést végeztem.



17. ábra: Deszorpció hőmérsékletének optimalálása

A kiértékelés során a komponensek csúcs alatti területét a 300 °C-os deszorpció hőmérsékletéhez tartozó csúcsterületekkel normáltam.

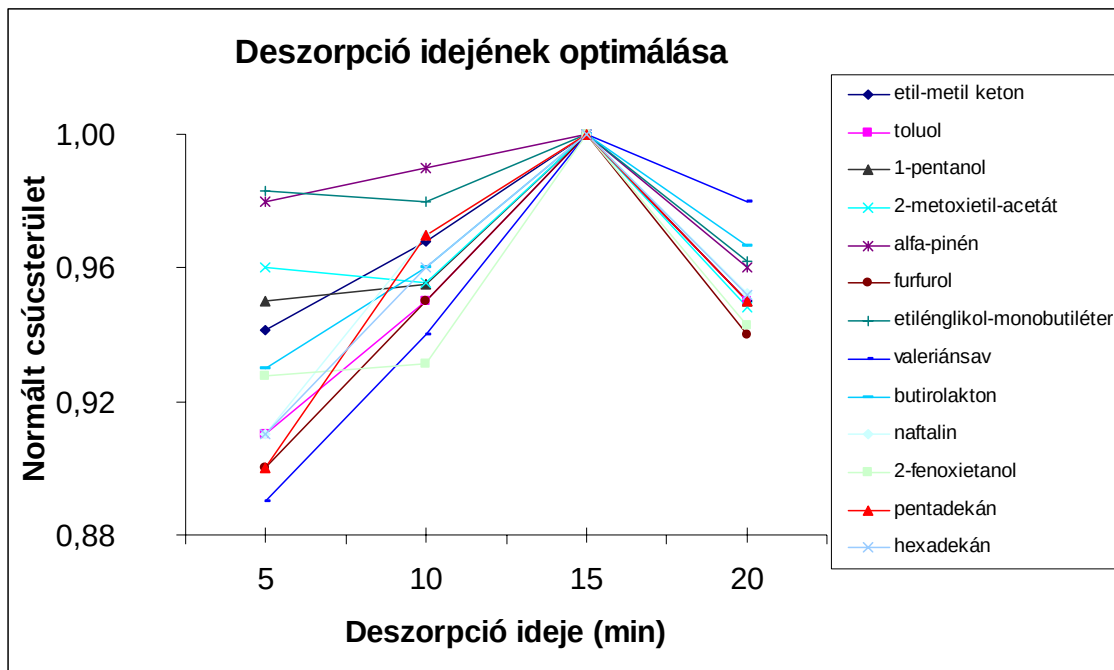
A cél olyan hőmérséklet kiválasztása volt, ahol az összes komponens teljes deszorpciója bekövetkezik.

A grafikon alapján jól látható, hogy a magasabb forráspontú komponensek (hexadekán, pentadekán, 2-fenoxietanol, valeriánsav) esetében alacsony deszorpciós hőmérséklet mellett nincs teljes mértékű deszorpció. Ugyanakkor az alacsony forráspontú etil-metil keton esetében a 150 °C-n és a 300 °C-n tapasztalt visszanyerés között sincs nagy különbség.

Ezek alapján a 300 °C-t választottam deszorpciós hőmérsékletnek.

3. Deszorpció idejének optimalálása

A deszorpció idejének optimalálásához 4 pontot választottam 5 és 20 perc tartományban. Minden hőmérsékleti pont esetében két párhuzamos mérést végeztem.



18. ábra: Deszorpció idejének optimalálása

A kiértékelés során a komponensek csúcs alatti területét a 15 perces deszorpció időhöz tartozó csúcsterületekkel normáltam.

A célkomponensek kémiai tulajdonsága alapján feltételezhető, hogy az alacsony forráspontú komponensek rövidebb idő is elég, míg a magasabb forráspontúaknak hosszabb idő szükséges a deszorpcióhoz.

Kísérleteim alapján a deszorpció idő változtatása során szignifikáns különbséget nem tapasztaltam. A továbbiakban a 15 perces deszorpció időt alkalmaztam.

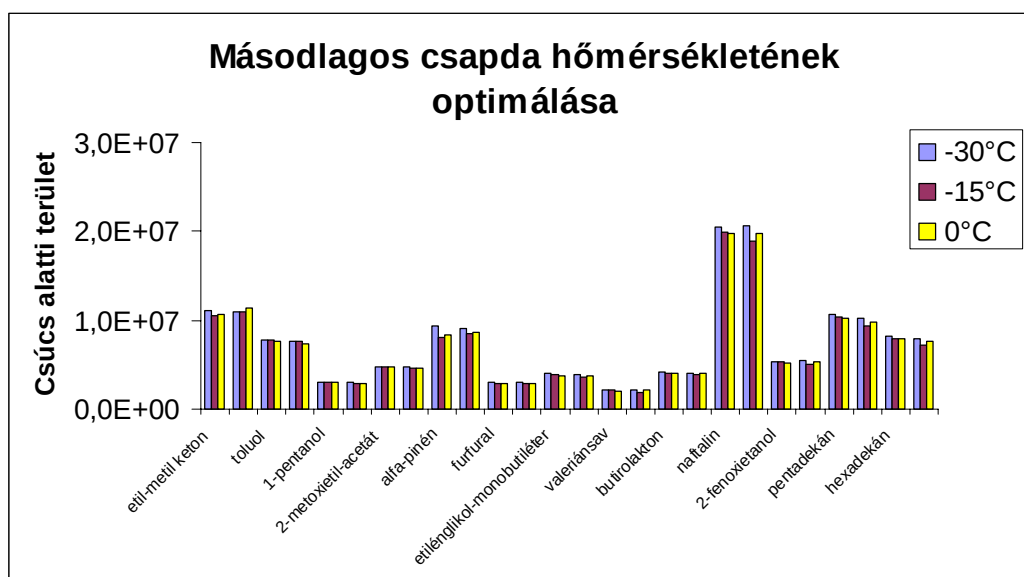
4. Másodlagos csapda hőmérsékletének optimalálása

A másodlagos csapda alsó hőmérsékletének optimalálásánál a csapda alsó hőmérséklete, a deszorpció idő és az átbocsátott hélium térfogata közötti összefüggést vizsgáltam. A csapda alsó hőmérsékletét 3 ponton változtattam, s két egymástól távol eső (5 és 20 perc) deszorpció időt választottam.

A 80 ml / perc hélium áramlás mellett az 5 perces deszorpció idő 400 ml gáztérfogatot jelent, míg ez 20 perc esetében már 1600 ml. Mivel a másodlagos csapda áttörési térfogata nem ismert, feltételezhető, hogy az 1600 ml átbocsátott hélium térfogat esetén a komponensek már idő előtt kilépnek a csapda túlsó végén.

Deszorpció ideje (perc)	5			20		
Átbocsátott hélium térfogat (ml)	400			1600		
Csapda alsó hőmérséklete (°C)	-30	-15	0	-30	-15	0

4. táblázat: Másodlagos csapda hőmérséklet optimalizálásának körülményei



19. ábra: Másodlagos csapda hőmérsékletének optimalizálása

A grafikonon az első adathármas mindig az 5 perces, a második adathármas pedig a 20 perces deszorpció időhöz tartozó adatokat jelöli.

Itt is látható, hogy az 5 és 20 perces deszorpció idő között igazán szignifikáns különbség nincs.

Azonos deszorpció idő mellett a csapda alsó hőmérsékletének változtatása sem okoz jelentős különbséget a visszanyerésben. Méréseim alapján a Tenax töltet már 0 °C-n is képes lenne megfogni a komponenseket.

III. Kalibráció

A 150, különböző szerves kémiai csoportokba sorolható komponensek együttes kezelése meglehetősen nehézkes, ezért a kalibrációt csoportonként végeztem el.

Kémiai csoport	Komponensek száma
Alifás szénhidrogének	14
Aromás szénhidrogének	26
Terpének	4
Alifás alkoholok	8
Aromás alkoholok	3
Ketonok	8
Aldehydekek	13
Glikolok	33
Észterek és laktonok	17
Karbonsavak	10
Klórozott szénhidrogének	2
Egyéb komponensek	6

5. táblázat: A kalibrált komponensek csoportba sorolása

Az előírt komponensek közül nem mindnek tudtam elvégezni a kalibrációját. Néhány a kereskedelmi forgalomban nem kapható, de volt olyan is melynek mérése problémás.

A tert-butanol [75-65-0] a hexán retenciós ideje előtt jön, az etándiol [107-21-1] ionjai pedig ugyanazok, mint a metanolé, ezért nem lehet mérni metanolos oldatból.

A komponens lista említ olyan szerves vegyületeket is, melyek ún. VVOC komponensek, tehát Tenax-on nem megmintázhatóak. Ilyen például a 3-metil-pentán [96-14-0], etanol [64-17-5], 1-propanol [71-23-8], 2-propanol [67-63-0], butanal [123-72-8], metil-acetát [79-20-9], etil-acetát [141-78-6] és a vinil-acetát [108-05-4].

1. Kalibráló oldatok és referenciacsövek készítése

A kalibráló törzsoldatokhoz ~ 10 – 10 mg-t mértem be a megfelelő komponensből 10 ml-s „A” jelű mérőlombikba analitikai pontossággal. Metanolban feloldottam, jelre töltöttem és homogenizáltam. Az így elkészített ~ 1000 µg / ml-s törzsoldatból 5 kalibráló pontot hígítottam.

Kalibráló oldat megnevezése	Névleges koncentráció ($\mu\text{g} / \text{ml}$)	Bemért oldat	Bemért térfogat	Végtérfogat
STD1	0,5	STD3 kalibráló oldat	1,0 ml	10,0 ml
STD2	1,0	STD4 kalibráló oldat	1,0 ml	10,0 ml
STD3	5,0	törzsoldat	50,0 μl	10,0 ml
STD4	10	törzsoldat	100,0 μl	10,0 ml
STD5	20	törzsoldat	200,0 μl	10,0 ml

6. táblázat: Kalibráló oldatok készítése

A referencia csövek elkészítéséhez egy előzetesen kondicionált mintavételi csövet csatlakoztattam egy HP 5890-s gázkromatográf töltetes injektorához, úgy hogy a cső horonnyal jelzett része az injektor fűtött zónájába kerüljön. A vivőgáz áramot (N_2) kb. 50 - 100 ml / percre, az injektor hőmérsékletét pedig 280 °C-ra állítottam. Minden referencia cső készítésénél a megfelelő kalibráló oldatból 10 μl -t injektáltam mikrofecskendő segítségével, s legalább 5 percig hagytam, hogy a vivőgáz átöblítse a csövet. Ezután a csövet eltávolítottam az injektorból, s lezártam a megfelelő záróelemekkel.

Minden kalibráló ponthoz két referencia csövet készítettem.



20. ábra: Referenciacsövek készítése

2. Mérési körülmények

a. Termodeszorpció körülmények

- deszorpció hőmérséklete: 300 °C
- átvezető kapilláris (transfer line) hőmérséklete: 280 °C
- deszorpció idő: 15 perc
- másodlagos csapda hőmérséklete: -30 °C / 320 °C (Tenax töltet)
- másodlagos csapda felfűtése: 40 °C / perc
- dry purge time: 3 perc
- másodlagos csapda deszorpció idő: 3 perc
- deszorpció gázáram: 80 ml / perc hélium
- vivőgáz: hélium 1,79 bar (26 psi)
- outlet split: 25 ml
- belső standard hurok töltési nyomás (IS loop load pressure): 0,4 bar
- belső standard hurok töltési áramlás (IS loop load flow): 25 ml
- belső standard hurok töltési ideje (IS loop load time): 2 perc
- belső standard csőtöltési áramlása (IS tube load flow): 50 ml
- belső standard csőtöltési ideje (IS tube load time): 1 perc
- injektált belső standard (25 ppm toluol-d8 nitrogénben) térfogata: 1 ml

b. Gázkromatográfiás körülmények

- oszlop: Rtx-5MS 60m x 0,25 mm x 0,5µm
- hőmérsékletprogram: 50 °C (5 perc); 6 °C / perc↑; 310 °C (10 perc)
- transferline: 300 °C
- analízismód: scan; 35-350 AMU tartomány
- solvent delay: 5 perc (csak MeOH-s referenciaoldatok mérésénél)

3. A kalibráció eredménye

A kalibrált komponenseket jellemző fragmenseik (ionjaik) és retenciós idejük alapján azonosítottam. A minősítő ionok célionokhoz viszonyított arányát a referencia anyagok tömegspektrumából a kalibráció során határoztam meg.

Retenciós idő (perc)	Név	Célion	Minősítő ion 1	Minősítő ion 2	Minősítő ion 3
5,532	etil-metil-ke-ton	43	72	57	-
5,550	n-hexán	57	43	41	56
5,894	metil-akrilát	55	85	-	-
6,115	2-metoxietanol	45	-	-	-
6,116	2-metil-1-propanol	43	41	42	39
6,648	1,2-dimetoxietán	45	60	90	-
6,720	2-butenal	70	41	39	69
6,870	benzol	78	77	51	-
6,958	3-metil-2-butanon	43	86	41	-
6,973	izopropil-acetát	43	56	41	61
6,973	1-butanol	43	61	-	-
7,172	ciklohexán	84	56	41	69
7,205	1-metoxi-2-propanol	45	47	43	-
7,453	propánsav	74	73	45	57
7,926	heptán	43	71	57	41
8,003	1,2-propilén-glikol-dimetil-éter	59	45	-	-
8,007	pentanal	44	58	41	57
8,019	etil-akrilát	55	56	-	-
8,341	2-etoxietanol	59	45	72	43
8,380	1,4-dioxán	88	58	57	43
8,477	metil-metakrilát	41	69	39	100
8,508	propil-acetát	43	61	73	-
8,887	n-butyl-formiát	56	41	43	55
9,021	metil-ciklohexán	83	55	98	41
9,139	propilén-glikol (1,2-dihidroxipropán)	45	43	-	-
9,421	metil-izobutyl-ke-ton	43	58	57	41
9,571	izobutánsav	43	73	41	39
9,968	trans 2-pentenal	55	83	84	39
10,154	2-izopropoxietanol	43	45	73	89
10,299	1-pentanol	42	55	41	70
10,558	toluol	91	92	-	-
10,570	izobutyl-acetát	43	56	73	41
10,591	butánsav	60	73	42	41
11,303	2,2-dimetilpropánsav	57	41	39	-

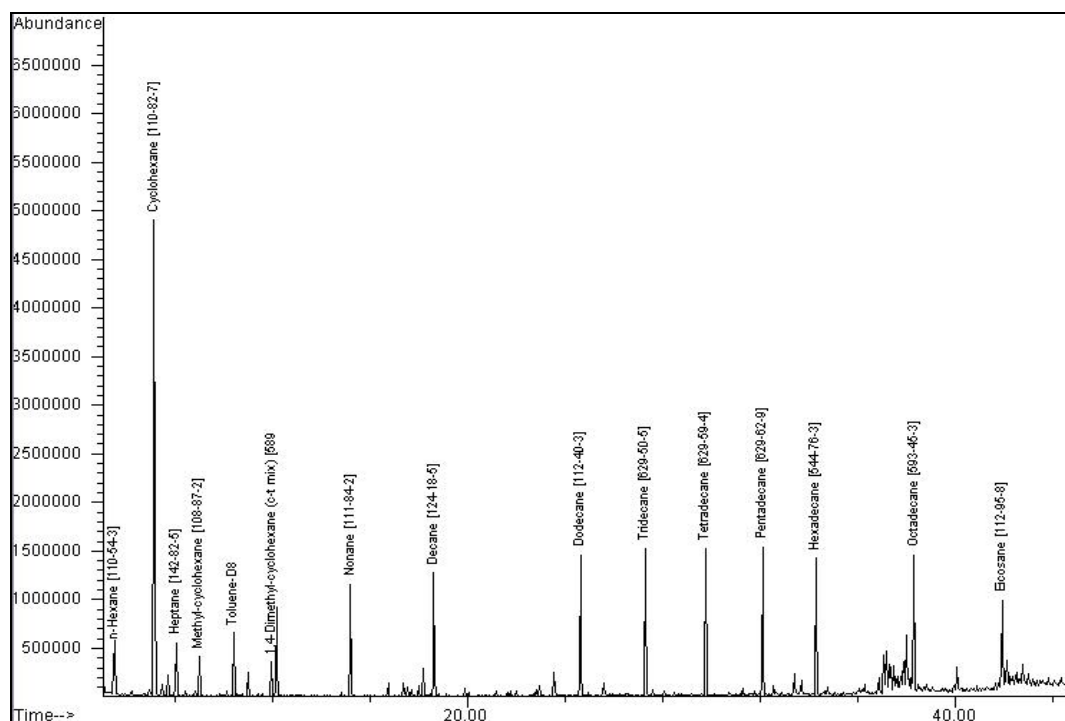
Retenciós idő (perc)	Név	Célion	Minősítő ion 1	Minősítő ion 2	Minősítő ion 3
11,341	ciklopentanon	55	84	41	56
11,462	1,2-dietoxietán	59	45	74	43
11,547	hexanal	44	56	41	57
11,677	2-propoxietanol	43	45	73	41
11,963	1,4-dimetil-ciklohexán	97	55	112	41
12,026	1-butil-acetát	43	56	61	73
12,113	tetraklóretilén	166	164	129	-
12,818	2-metoxietil-acetát	43	58	45	-
12,861	furfurol	96	95	39	38
13,108	4-hidroxi-4-metilpentán-2-on (diaceton-alkohol)	43	59	101	58
13,207	2-metil-ciklopentanon	42	55	98	41
13,544	trans 2-hexenal	41	55	69	39
13,993	2-metoxi-1-metiletil-acetát	43	56	45	55
13,997	1-hexanol	56	55	-	-
14,068	etilbenzol	91	106	-	-
14,158	pentánsav (valeriánsav)	60	73	41	-
14,350	p+m-xilol	91	106	105	77
14,607	fenilacetilén	102	76	-	-
14,763	ciklohexanol	57	82	67	44
14,996	n-butyl-akrilát	55	56	73	41
15,160	sztirol	104	103	78	77
15,207	nonán	57	43	85	41
15,233	ciklohexanon	55	42	98	69
15,255	o-xilol	91	106	105	77
15,320	2-etoxietil-acetát	43	59	72	44
15,408	etilénglikol-monobutil-éter	57	45	41	87
15,812	butirolakton	42	41	85	-
15,817	1,1,2,2-tetraklóretilén	83	85	42	95
16,345	izopropil benzol	105	120	77	79
16,546	1,4-butándiol	42	44	41	71
16,711	α -pinén	93	91	92	193
16,833	1-metoxi-2-(2-metoxietoxi)- etán	59	58	45	89
17,137	2-etil-hexanal	57	72	43	41
17,148	2-metilciklohexanon	68	55	112	41
17,219	trans 2-heptenal	41	83	55	57
17,305	diételnglikol	45	75	76	-
17,377	n-propil benzol	91	120	92	-
17,501	etilén-karbonát	88	43	44	42
17,531	hexánsav (kapronsav)	60	73	41	87
17,598	benzaldehyd	106	105	77	51
17,858	1,3,5-trimetilbenzol	105	120	119	77
17,888	glikolsav-butyl-észter (hidroxiecetsav-butyl-észter)	57	56	41	-
17,978	fenol	94	66	65	39

Retenciós idő (perc)	Név	Célion	Minősítő ion 1	Minősítő ion 2	Minősítő ion 3
18,167	oktametilkiklotetrasziloxán (D4)	281	282	283	-
18,308	2-fenilpropén	105	118	117	120
18,308	2-etiltoluol	105	118	117	120
18,360	β-pinén	93	91	92	193
18,553	dipropilénlikol-monometil-éter	59	103	45	73
18,626	dekán	57	43	71	85
18,640	oktanal	43	41	57	44
18,757	1,2,4- trimetilbenzol	105	120	117	118
18,894	m-viniltoluol	117	118	115	91
18,900	p-viniltoluol]	117	118	115	91
19,277	propilénlikol-diacetát	43	87	-	-
19,307	3,7,7-trimetilbiciklo[4.1.0]hept-3-én (3-karén)	93	91	77	79
19,505	2-etil-1-hexanol	57	41	43	55
19,583	borostyánkősav-dimetil-észter	115	55	59	114
19,729	1-izopropil-4-metilbenzol	119	134	91	117
19,783	1,2,3- trimetilbenzol	105	120	-	-
19,876	limonén	68	93	67	79
19,994	benzil-alkohol	79	108	77	107
20,261	N-metil-2-pirrolidon	99	98	44	42
20,543	trans 2-octenal	41	55	70	83
20,612	indén	115	116	89	-
20,639	heptánsav	60	73	87	43
20,758	n-butilbenzol	91	92	134	-
20,785	1-oktanol	56	55	41	70
21,094	acetofenon	105	77	120	51
21,318	2-butoxietyl-acetát	57	43	87	56
21,904	nonanal	57	41	43	56
21,957	2-hexoxietanol	43	85	45	41
22,013	2-etilhexánsav	88	73	57	41
22,501	trietil-foszfát	99	155	127	81
22,672	1,2,4,5-tetrametilbenzol	119	134	91	-
22,755	glutársav-dimetil-észter	59	100	129	101
23,141	2-etilhexil-acetát	43	70	57	55
23,256	dipropilénlikol-mono-n-propil-éter	59	103	43	41
23,496	dipropilénlikol-mono-t-butyl-éter	59	57	103	41
23,547	oktánsav	60	73	43	41
23,552	dipropilénlikol-monometil-éter-acetát	59	57	101	41
23,594	1,3-diizopropilbenzol	147	119	162	105
24,228	1,4- diizopropilbenzol	147	119	162	91

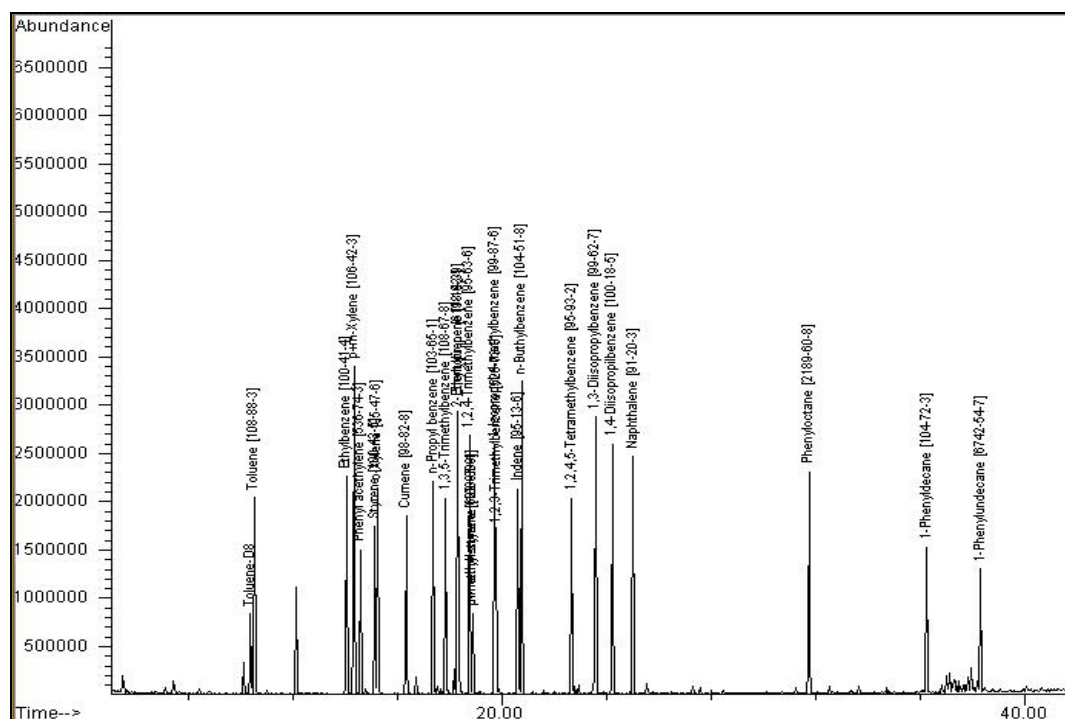
Retenció idő (perc)	Név	Célion	Minősítő ion 1	Minősítő ion 2	Minősítő ion 3
24,350	dietilénlglikol-monobutil-éter	57	45	41	75
24,626	dodekán	57	43	71	85
24,819	dekanal	57	41	43	55
25,012	naftalin	128	127	129	-
25,369	trietylénlglikol-dimetil-éter	59	58	45	103
25,402	2-etilhexil-akrilát	55	70	57	-
25,474	2-fenoxietanol	94	138	77	95
25,739	adipinsav-dimetil-észter	59	114	55	101
25,871	dipropilénlglikol-mono-n-butyl-éter	59	103	41	45
26,609	kaprolaktám	55	113	56	85
27,286	tridekán	57	43	71	85
27,630	tripropilénlglikol-monometil-éter	59	73	103	45
28,786	butyl-diglikol-acetát, ([2-(2-butoxi-etoxi)]etyl-acetát, BDGA)	87	57	43	41
29,474	2,2,4-trimetil-1,3-pentándiol-monoizobutirát (Texanol®)	173	71	89	56
29,624	2-(2-hexoxietoxi)-etanol	43	45	85	41
29,767	tetradekán	57	71	43	85
30,958	(+) - longifolin	161	91	105	94
31,738	1-feniloktán	92	91	190	105
32,091	pentadekán	57	71	43	85
32,782	BHT (2,6-di-terc-butyl-4-metilfenol)	205	220	206	57
32,967	maleinsav-dibutyl-észter	99	57	117	41
34,276	hexadekán	57	71	43	85
35,414	tributyl-foszfát	99	155	41	211
36,240	1-fenildekán	92	91	218	43
38,289	oktadekán	57	71	43	85
38,304	1-fenilundekán	92	91	232	43
41,897	eikozán	57	43	71	85

7. táblázat: Kalibrált komponensek

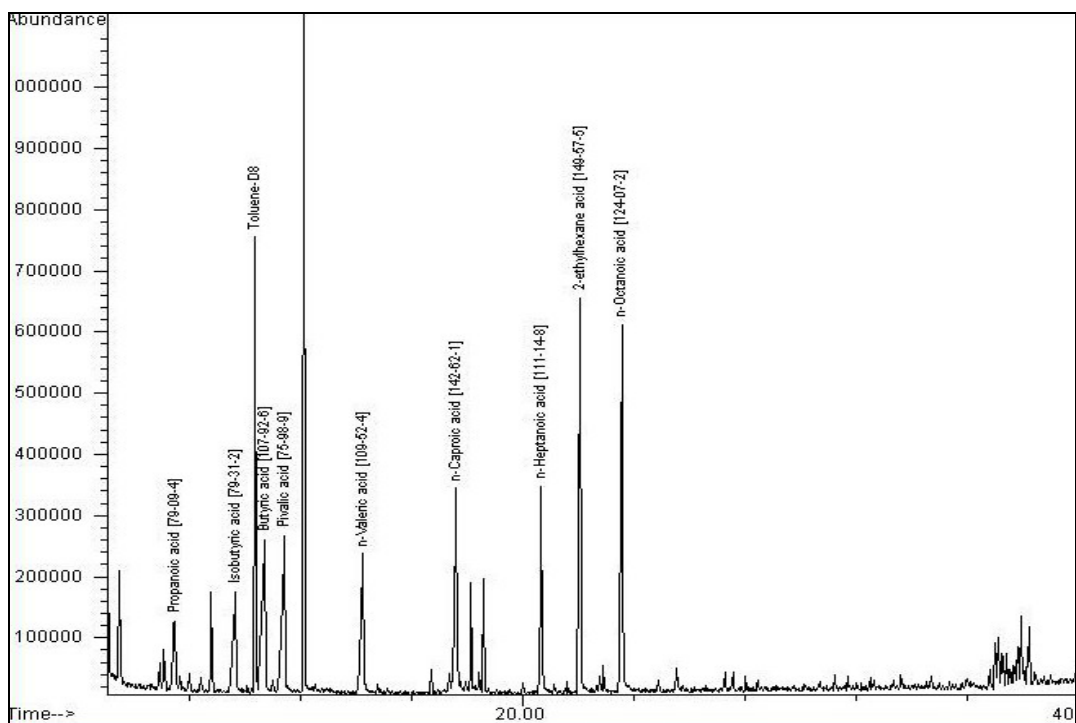
A kalibráció során felvett kromatogramok:



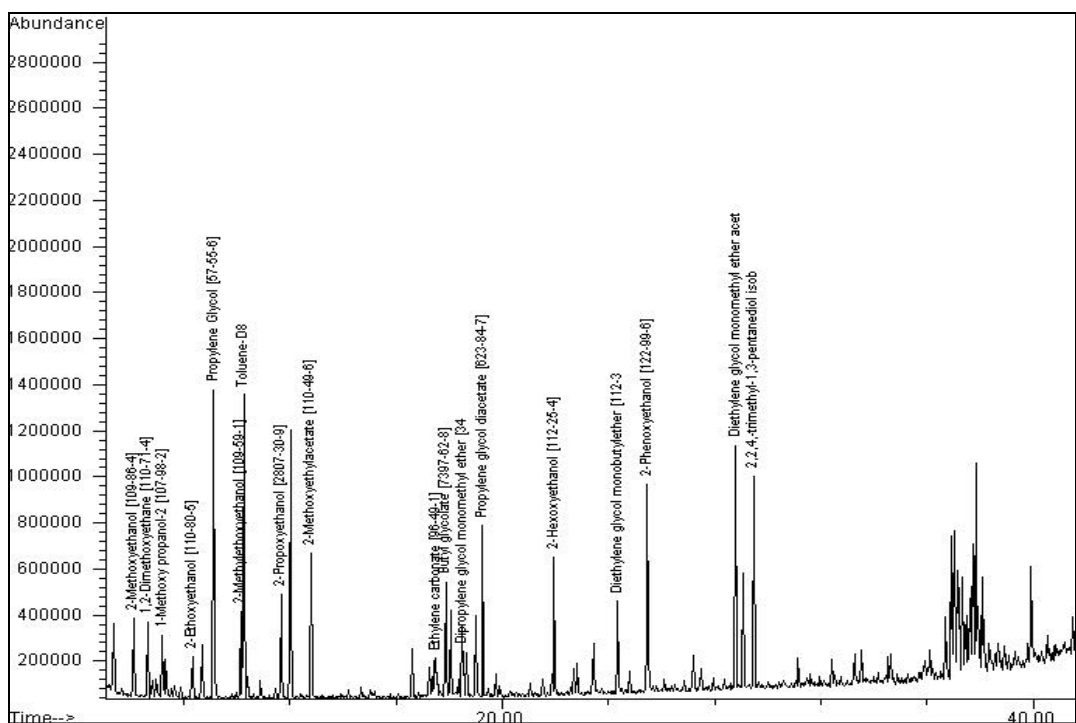
21. ábra: Alifás szénhidrogének 10 µg / ml koncentrációjú kalibráló kromatogramja



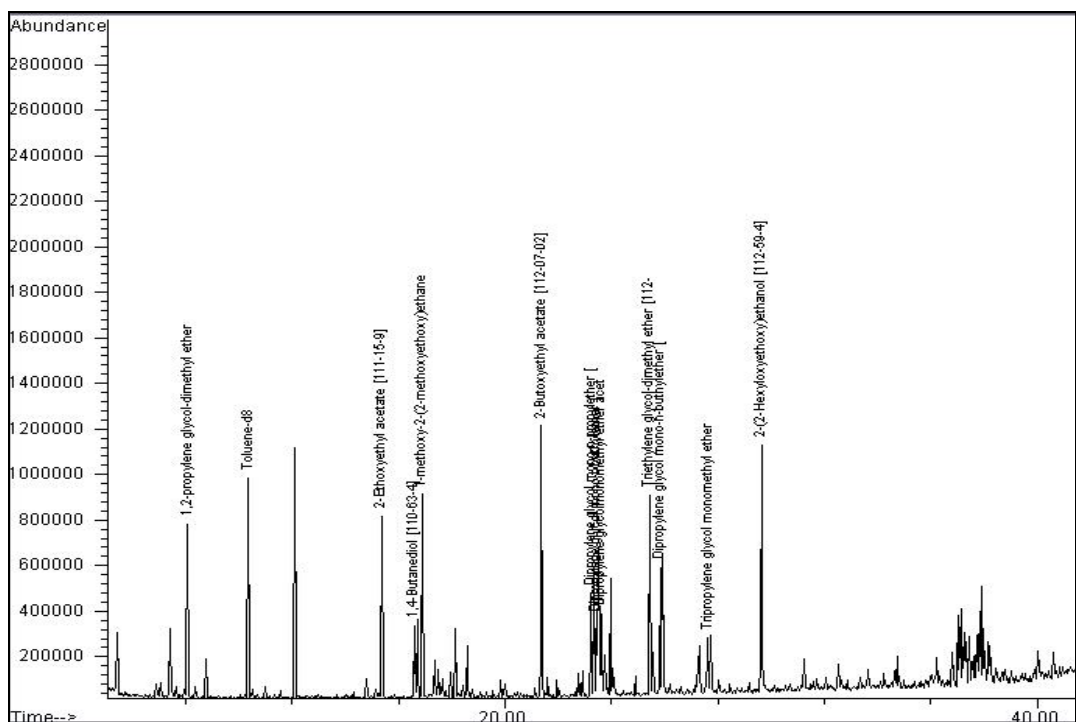
22. ábra: Aromás szénhidrogének 10 µg / ml koncentrációjú kalibráló kromatogramja



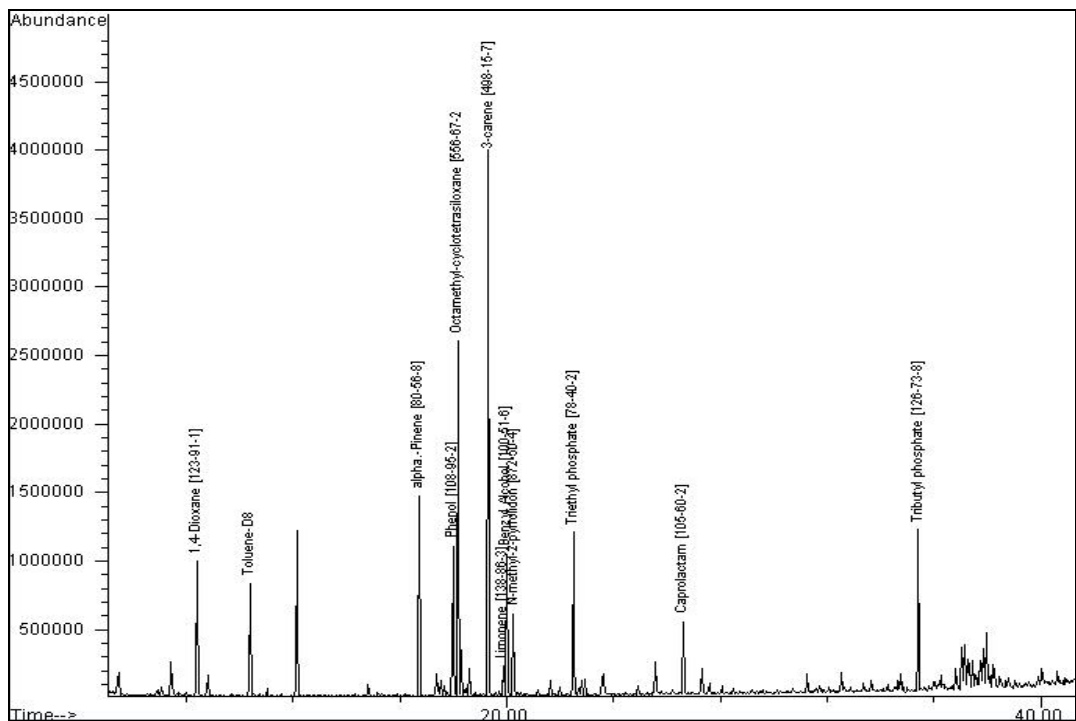
23. ábra: Karbonsavak 10 µg / ml koncentrációjú kalibráló kromatogramja



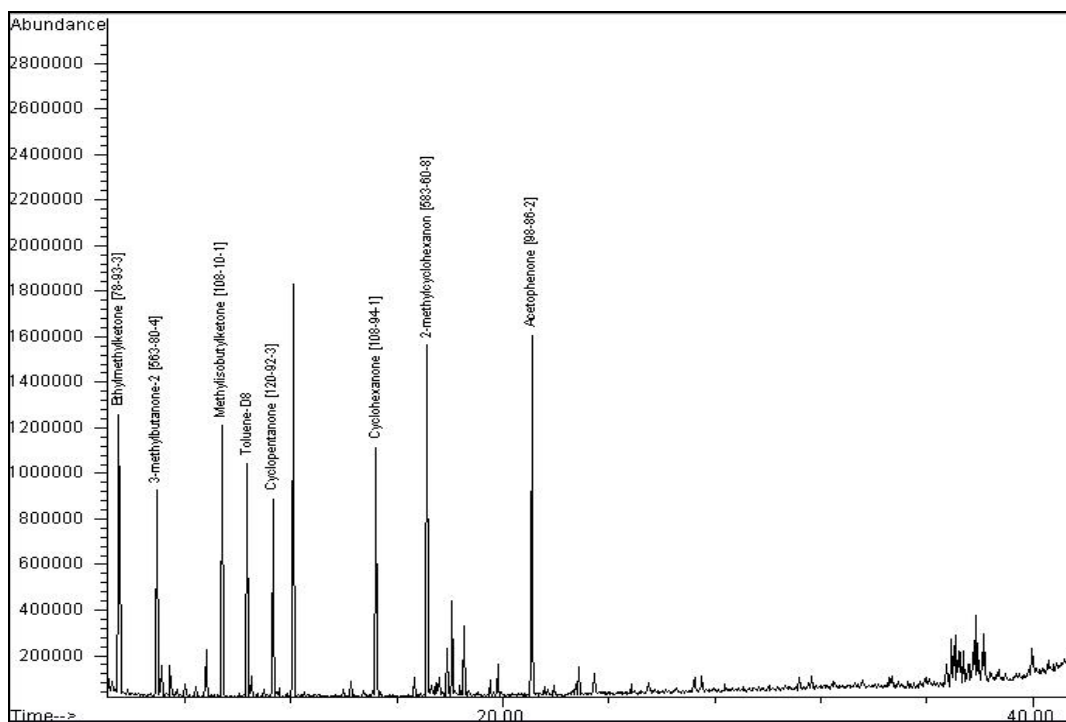
24. ábra: Glikolok első csoportjának 10 µg / ml koncentrációjú kalibráló kromatogramja



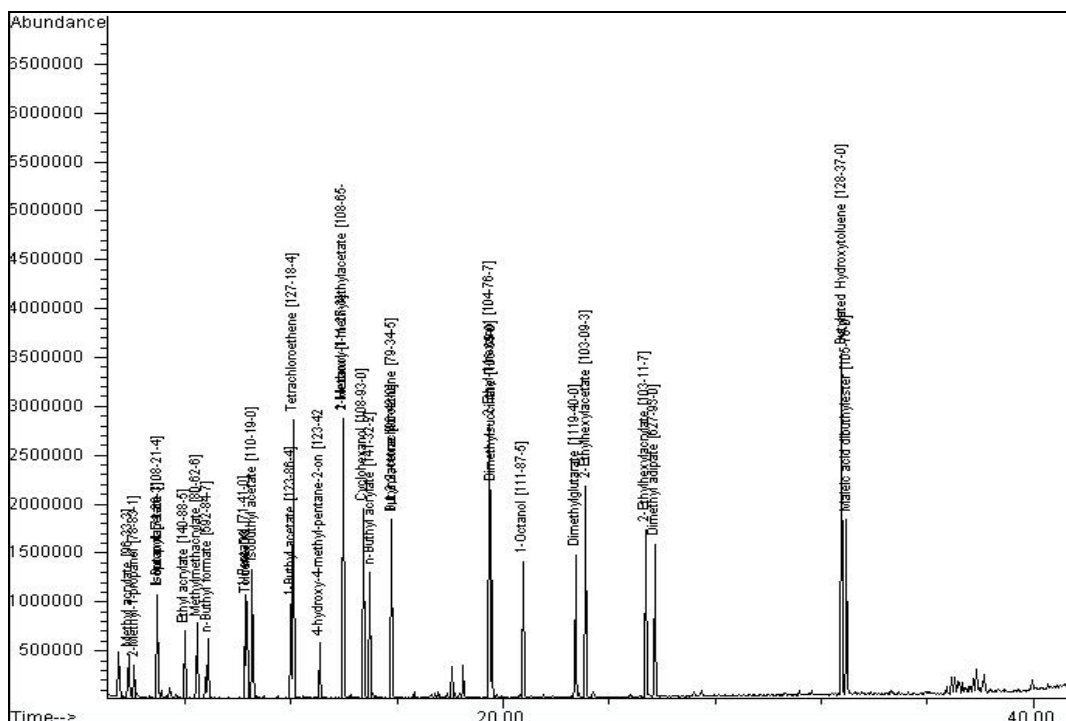
25. ábra: Glikolok második csoportjának 10 µg / ml koncentrációjú kalibráló kromatogramja



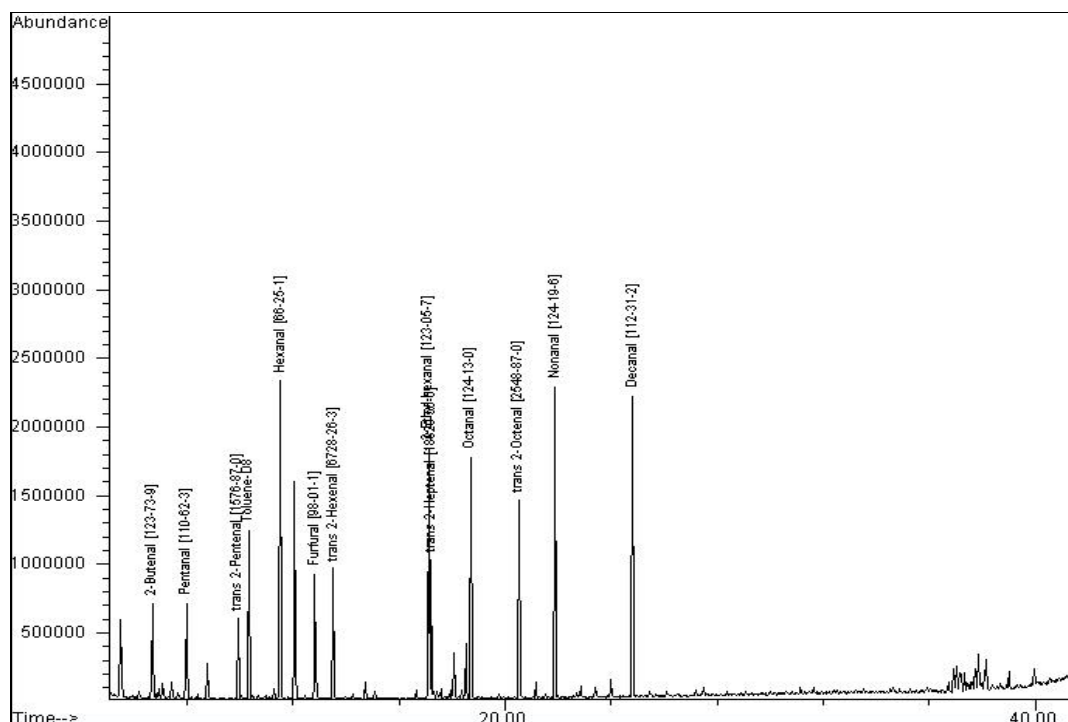
26. ábra: Terpének, aromás alkoholok és egyéb komponensek 10 µg / ml koncentrációjú kalibráló kromatogramja



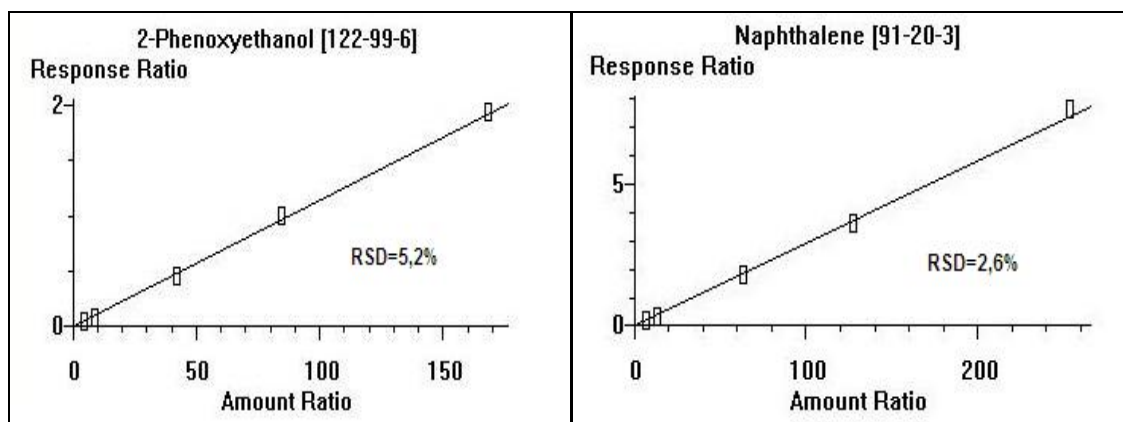
27. ábra: Ketonok 10 µg / ml koncentrációjú kalibráló kromatogramja



28. ábra: Alifás alkoholok, észterek és laktonok 10 µg / ml koncentrációjú kalibráló kromatogramja



29. ábra: Aldehydekek 10 µg / ml koncentrációjú kalibráló kromatogramja



30. ábra: Néhány kalibráló egyenes

4. Referenciacsövek készítésének vizsgálata

Referenciacsövek készítésének vizsgálata során egy hat komponensből álló oldatot használtam. ~ 10 – 10 mg-t mértem be a megfelelő komponensből 10 ml-s „A” jelű mérőlombikba analitikai pontossággal. Metanolban feloldottam, jelre töltöttem és homogenizáltam. Az így elkészített ~ 1000 µg / ml-s törzsoldatból egy 5 µg / ml (STD3) koncentrációjú pontot hígítottam.

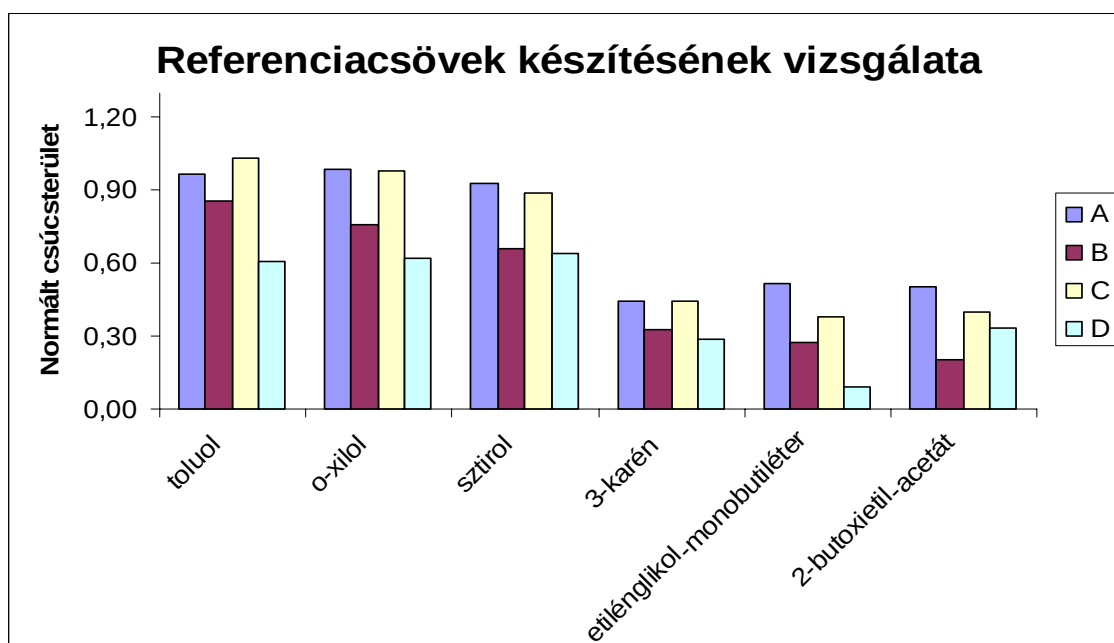
Név	CAS szám	Forráspont (°C)	Retenciós idő (perc)
toluol	108-88-3	111	10,56
o-xilol	95-47-6	144	15,26
sztírol	100-42-5	145	15,16
3,7,7-trimetilbicyclo[4.1.0]hept-3-én (3-karén)	498-15-7	170	19,31
etilenglikol-monobutiléter	111-76-2	171	15,41
2-butoxietyl-acetát	112-07-02	192	21,32

8. táblázat: Referenciacsövek készítéséhez használt oldat

A referencia csövek elkészítéséhez egy előzetesen kondicionált mintavételi csövet csatlakoztattam egy HP 5890-s gázkromatográf töltetes injektorához, úgy hogy a cső horonnyal jelzett része az injektor fűtött zónájába kerüljön. A vivőgáz áramot és az injektor hőmérsékletét változtattam, az injektált térfogat mindig 10 µl, a csőtöltés ideje pedig 5 perc volt. A D esetben a gázkromatográf töltetes injektorához egy üres csövön (insert) keresztül csatlakoztattam a mintavételi csövet. Minden esetben 2 párhuzamos mérést végeztem.

Körülmények	Hőmérséklet (°C)	Vivőgáz áramlás (ml / perc)	Csőtöltés ideje (perc)	Injektált térfogat (µl)	Egyéb körülmény
A	280	50	5	10	-
B	25 (hideg injektor)	50	5	10	-
C	280	50	5	10	insert
D	280	100	5	10	-

9. táblázat: Csőtöltési kísérletek



31. ábra: Referenciacsövek készítésének vizsgálata

A grafikon alapján a hideg injektor (B eset) és 100 ml / perc vivőgáz áramlás (D eset) esetén kisebb a visszanyerés.

Hideg injektor esetén valószínűleg a komponensek nem párolognak el, illetve a magasabb forráspontúak egyszerűen beletapadnak az injektor falába.

Az 5 perces csőtöltés és 100 ml / perc vivőgáz áramlás mellett tapasztaltam a legkisebb visszanyeréseket. Ebben az esetben 500 ml N₂ öblíti át az injektorba erősített referencia csövet. Ez jóval kisebb, mint a vizsgált komponenseim áttörési térfogata Tenaxon, tehát a komponensek nem léphettek ki a cső végén.

Név	Áttörési térfogat (l / 200 mg Tenax)
toluol	38
o-xilol	305
sztirol	300
3-karén	nincs adat
etilénlikol-monobutiléter	400
2-butoxietyl-acetát	150

10. táblázat: Vizsgált komponensek áttörési térfogata

Az A és C eset között jelentős különbség nincs. Mivel a legnagyobb visszanyerést az A esetben (280 °C injektor, 50 ml / perc N₂ áramlás) tapasztaltam, a továbbiakban ilyen módon készítettem a referenciacsöveket.

5. A kalibráció ellenőrzése

A kalibráció ellenőrzésére referencia csöveket készítettem. A referenciacsövek mérése az optimált termodeszorpciós paraméterekkel történt. A visszanyerést, a szórást és az RSD-t s 3 párhuzamosból mérés átlagából számoltam.

Név	CAS szám	Bemérés (mg)	Koncentráció (mg / ml)	STD 3 (ng /10 µl)
etil-metil keton	78-93-3	11,91	1,19	59,55
toluol	108-88-3	8,20	0,82	41,00
1-pentanol	71-41-0	9,93	0,99	49,65
2-metoxietil-acetát	110-49-6	7,49	0,75	37,45
alfa-pinén	80-56-8	16,22	1,62	81,10
furfurol	98-01-1	11,24	1,12	56,20
etilénglikol-monobutiléter	111-76-2	9,65	0,97	48,25
valeriánsav	109-52-4	9,34	0,93	46,70
butirolakton	96-48-0	14,39	1,44	71,95
naftalin	91-20-3	12,82	1,28	64,10
2-fenoxietanol	122-99-6	9,44	0,94	47,20
pentadekán	629-62-9	8,98	0,90	44,90
hexadekán	544-76-3	9,79	0,98	48,95

11. táblázat: Az összeállított kalibráló-ellenőrző oldat

Név	Számolt mennyiségek átlaga (ng)	Visszanyerések átlaga	Szórás	RSD (%)
etil-metil keton	51,01	85%	0,24	0,47
toluol	34,79	86%	0,49	1,40
1-pentanol	69,01	142%	1,69	2,45
2-metoxietil-acetát	40,38	112%	0,45	1,10
alfa-pinén	96,61	122%	2,29	2,37
furfurol	53,56	98%	0,70	1,31
etilénglikol-monobutiléter	30,74	71%	0,01	0,05
valeriánsav	52,42	116%	1,36	2,59
butirolakton	106,89	148%	2,15	2,01
naftalin	75,66	122%	2,81	3,72
2-fenoxietanol	52,97	116%	1,32	2,50
pentadekán	63,35	140%	0,88	1,38
hexadekán	65,90	135%	3,84	5,83

12. táblázat: Visszanyerések és szórások vizsgálata

IV. Mintaeltarthatóság vizsgálata

Az ISO16000-s szabvány [4] szerint a termodeszorpció csőre vett minták akár hetekig is eltarthatók. Ennek ellenőrzése céljából vizsgáltam mintaeltarthatóságot.

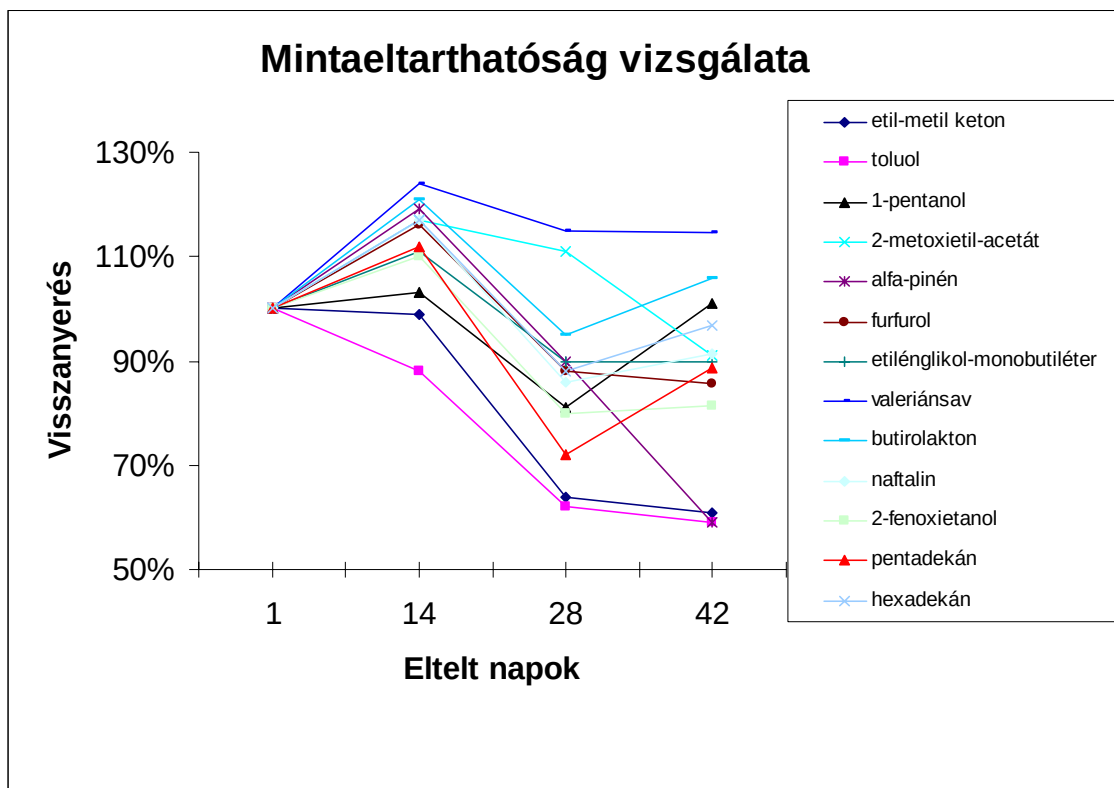
A referenciacsövek elkészítéséhez ugyanazt az oldatot használtam, mint a termodeszorpció paraméterek optimalálásához.

Az 1. napon összesen 8 referencia csövet készítettem el a kalibrációnál leírtak szerint. Ebből kettőt azonnal lemértem, a maradék hatot pedig félretettem. Az eltett csöveket gondosan becsomagoltam. A csövek végére rézdugó került, majd alufóliába tekertem őket, s aktív szénen tartalmazó, jól zárható polietilén edénybe helyeztem őket. A vizsgálat végéig az edényt hűvös (~ 12 – 15 °C) helyen tároltam.

Mindig 2 csövet mértem meg egyszerre a 14., a 28. és a 42. napon.

Név	1. nap	14. nap	28. nap	42. nap
etil-metil keton	100 %	99 %	64 %	61 %
toluol	100 %	88 %	62 %	59 %
1-pentanol	100 %	103 %	81 %	101 %
2-metoxietil-acetát	100 %	117 %	111 %	91 %
alfa-pinén	100 %	119 %	90 %	59 %
furfurol	100 %	116 %	88 %	86 %
etilénglikol-monobutiléter	100 %	111 %	90 %	90 %
valeriánsav	100 %	124 %	115 %	115 %
butirolakton	100 %	121 %	95 %	106 %
naftalin	100 %	117 %	86 %	91 %
2-fenoxietanol	100 %	110 %	80 %	81 %
pentadekán	100 %	112 %	72 %	89 %
hexadekán	100 %	117 %	88 %	97 %

13. táblázat: Mintaeltarthatóság vizsgálata



32. ábra: Mintaeltarthatóság vizsgálata

A mintaeltarthatóság vizsgálatánál az 1. napon mért értékeket 100 %-nak tekintettem, s ehhez viszonyítottam a 14., a 28. és a 42. napon kapott visszanyeréseket.

A visszanyerések minden esetben 70 és 130 % közé esnek. Az etil-metil keton és a toluol esetében már a 28. napon kisebb (70 % alatti) visszanyerés tapasztalható. Az alfa-pinén esetében csak a 42. napon csökken le a visszanyerés 59 %-ra.

E három eset ellenére, az általam elvégzett modellkísérlet alapján a Tenax csövekre vett minták akár 6 hétig is eltarthatók.

V. Deszorpció hatásfokának vizsgálata

A hődeszorpciós csövek megfelelő kondicionálás után többször is használhatók.

Minden mintavételi csövet első használat előtt két lépésben kell kondicionálni a termáldeszorberben. Először 320 °C-n 120 percig, majd 335 °C-n 30 percet. Arról azonban, hogy milyen körülmények között kell a csöveket újrakondicionálni csak tájékoztató jellegű adatokat találtam.

Ezen adatokból kiindulva azt vizsgáltam, milyen hőmérsékleten és mennyi ideig kell a csöveket kondicionálnom, hogy lehetőleg minél kisebb háttérrel tapasztaljak az újrakondicionált csöveken.

A referenciacsövek elkészítéséhez ugyanazt a törzsoldatot használtam, mint a termodeszorpciós paraméterek optimalálásához. A törzsoldatból két különböző koncentrációjú oldatot hígítottam. A kondicionálást 335 °C-on végeztem, kétféle – 15 és 30 perc – deszorpció idő mellett. Az elkészített referenciacsöveket lemértem, kikondicionáltam, majd a kondicionált csöveket ismét megmértem. Minden esetben két párhuzamos mérést végeztem.

Az 5 µg / ml koncentrációjú oldat esetében mért eredmények:

Név	Kondicionálás előtt mért mennyiség (ng)	Kondicionálás után mért mennyiség (ng)
etil-metil keton	65,79	0,00
toluol	33,04	1,35
1-pentanol	85,15	0,00
2-metoxietil-acetát	86,09	0,00
alfa-pinén	63,21	0,00
furfurol	68,56	1,92
etilénglikol-monobutiléter	23,67	0,00
valeriánsav	98,30	3,47
butirolakton	62,08	4,94
naftalin	59,45	3,05
2-fenoxietanol	90,10	4,93
pentadekán	92,96	4,90
hexadekán	85,98	5,26
limonén	245,07	238,31

14. táblázat: Kondicionálás 335 °C-n 15 percig az 5 µg / ml koncentrációjú oldat esetén

Név	Kondicionálás előtt mért mennyiség (ng)	Kondicionálás után mért mennyiség (ng)
etil-metil keton	69,79	0,00
toluol	35,79	1,91
1-pentanol	109,44	0,00
2-metoxietil-acetát	85,02	0,00
alfa-pinén	62,36	0,00
furfurol	69,76	1,05
etilénglikol-monobutiléter	24,39	0,00
valeriánsav	95,07	0,00
butirolakton	58,54	2,10
naftalin	58,55	1,67
2-fenoxietanol	86,51	0,00
pentadekán	90,37	0,00
hexadekán	80,97	0,00
limonén	289,45	206,35

15. táblázat: Kondicionálás 335 °C-n 30 percig az 5 µg / ml koncentrációjú oldat esetén

A 200 µg / ml koncentrációjú oldat esetében mért eredmények:

Név	Kondicionálás előtt mért mennyiség (ng)	Kondicionálás után mért mennyiség (ng)
etil-metil keton	2930	0,00
toluol	>1170*	1,72
1-pentanol	3230	0,00
2-metoxietil-acetát	3020	0,00
alfa-pinén	>2310*	0,00
furfurol	2960	3,71
etilénglikol-monobutiléter	1100	0,00
valeriánsav	3270	0,00
butirolakton	2320	5,77
naftalin	>1270*	6,59
2-fenoxietanol	>3520*	8,37
pentadekán	>3120*	5,76
hexadekán	2900	3,99
limonén	2410	187

16. táblázat: Kondicionálás 335 °C-n 15 percig az 200 µg / ml koncentrációjú oldat esetén

Név	Kondicionálás előtt mért mennyiség (ng)	Kondicionálás után mért mennyiség (ng)
etil-metil keton	2970	0,00
toluol	>1170*	1,78
1-pentanol	3230	0,00
2-metoxietil-acetát	3000	0,00
alfa-pinén	>2420*	0,00
furfurol	2950	3,18
etilénglikol-monobutiléter	1090	0,00
valeriánsav	4160	0,00
butirolakton	2290	0,00
naftalin	>1280*	6,33
2-fenoxietanol	>3500*	8,74
pentadekán	>3070*	4,42
hexadekán	>2910*	3,22
limonén	2320	182

17. táblázat: Kondicionálás 335 °C-n 30 percig az 200 µg / ml koncentrációjú oldat esetén

A 200 µg / ml koncentrációjú oldatnál a megcsillagozott komponenseknél a koncentráció olyan nagy, hogy telíti a detektort.

Kísérleteim alapján az 5 µg / ml-s koncentrációjú oldatnál a 15 perces kondicionálásnál 1-5 ng háttér figyelhető meg, főleg a magasabb forráspontú komponensek esetében, míg 30 perc kondicionálás után ez már 1 ng alá csökken.

Nagyobb (200 µg / ml koncentrációnál) ilyen különbség már nem tapasztalható, a háttér gyakorlatilag mindkét esetben 1-10 ng közé tehető.

Kondicionálás után jelentős mennyiség csak a limonénnél figyelhető meg. Ez egyike azoknak a komponenseknek melyek jelentős háttérrel okoznak a méréseim során.

A továbbiakban a mintavételi csöveket használat előtt 30 percig kondicionáltam 335 °C-n.

VI. Háttérkoncentráció csökkentése

A termáldeszorberen elvégzett mérések során figyelmes lettem arra, hogy a vak mintákban néhány komponensből egyre nagyobb mennyiség fordul elő. Ezek a vak minták tulajdonképpen 335 °C-n 30 percig kondicionált üres csövek. Az üres csöveken a következő komponensek jelentek meg igen nagy mennyiségben: hexán; fenol; oktametil-ciklotetrasiloxán-D4; acetofenon; limonén; 2-fenoxietanol; benzaldehid és benzoesav.

Első lépésként megpróbáltam kideríteni, honnan is származhatnak ezek a komponensek.

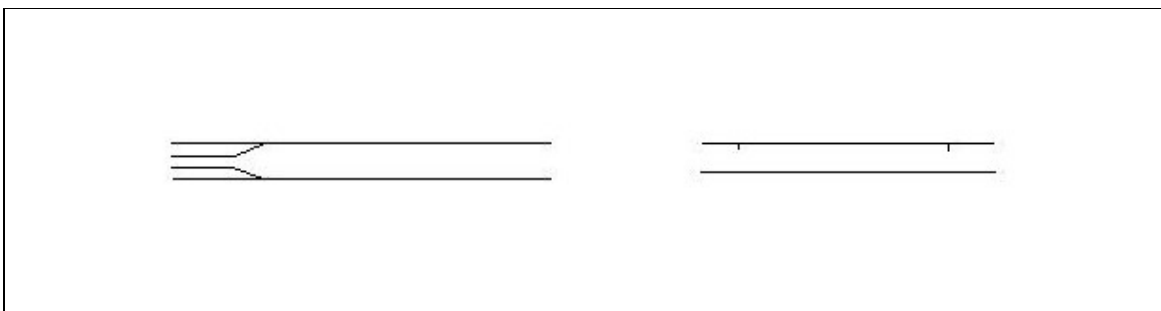
Komponens	Eredete
hexán	extrahálószer a laboratóriumban
fenol	Tenax bomlásterméke
oktametil-ciklotetrasiloxán-D4	GC-s oszlopból
acetofenon	Tenax bomlásterméke
limonén	tisztítószeres illatanyaga
2-fenoxietanol	hűtőfolyadék
benzaldehyd	Tenax bomlásterméke
benzoesav	Tenax bomlásterméke

18. táblázat: A háttérrel okozó komponensek és feltételezett eredetük

A problémára megoldást keresve első lépésként új Tenax töltetet tartalmazó csöveket vásároltunk, illetve a régi csöveket újratöltöttem, hiszen a csövek maximum 100 lefűtésig használhatók, s ezt már igencsak meghaladtuk.

Következő lépésként kicseréltem a másodlagos csapdát. Az eddig használt csapda egy speciálisan kiképzett (egyik végén szűkített) kvarccső volt. A szűkítésnél 2 réteg szűrőt, a cső hosszanti része pedig 2 cm hosszan Tenax-t és 1 cm hosszan üveggyapotot tartalmazott. Ezt az ún. low flow trap-t most egy szűkítés nélküli kvarccsőre (standard trap) cseréltük ki, melyet ugyanannyi Tenax-szal és üveggyapottal töltöttem meg, mint az előző csapdát.

A két csapda között azonban szignifikáns különbséget nem tapasztaltam, s így a további méréseket a jóval olcsóbb standard trap-pel folytattam.

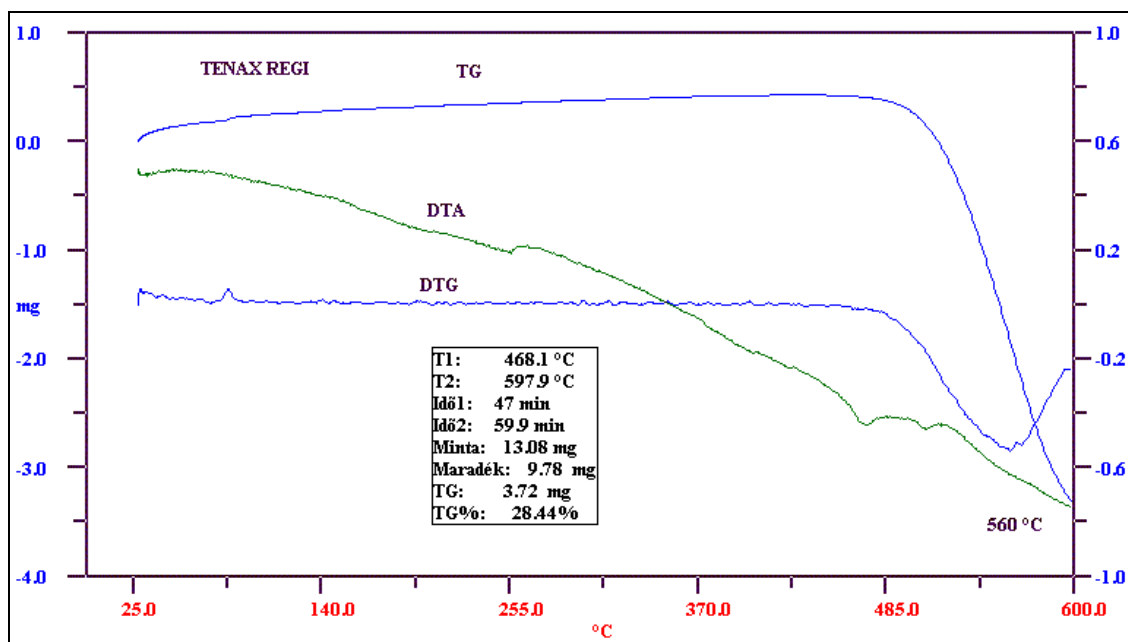


33. ábra: Low flow trap és standard trap

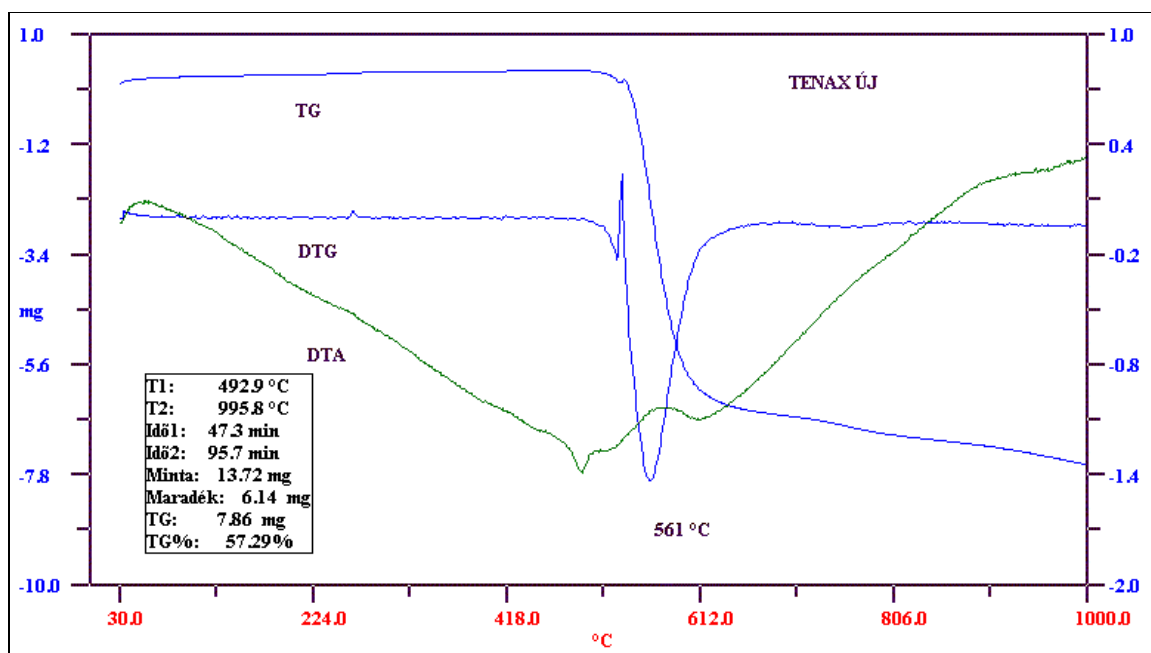
Mivel a háttérrel okozó komponensek nagy része a Tenax bomlásterméke, a következő lépés a két, rendelkezésünkre álló Tenax-sarzs összehasonlítása volt. A két különböző gyártótól származó szorbens már küllemében is különböző volt.

Ezért a két sarzs összehasonlítására termogravimetriás (TG) és differenciál scanning kalorimetriás (DSC) vizsgálatokat végeztünk.

A TG és DSC vizsgálatok eredménye:



34. ábra: Régi Tenax sarzs termoanalitikai vizsgálata



35. ábra: Az új Tenax sarzs termoanalitikai vizsgálata

A termoanalitikai vizsgálatok alapján a két Tenax sarzs egyforma minőségű. A régi esetben 468 °C-on indul meg a lassú tömegvesztés, s a főbomlás 560 °C körül következik be. Az új Tenax esetében 493 °C-on indul meg a lassú tömegvesztés, s a főbomlás szintén 560 °C körül következik be. Ilyen szempontból nincs különbség a két Tenax sarzs között. Megjegyzendő, hogy a termoanalitikai vizsgálatokat még nem használt szorbenssel végeztük. Lehetséges, hogy a már mintával is érintkezett Tenax teljesen máshogy viselkedne.

Végül a termáldesorber és a gázkromatográf között lévő átvezető kapillárist cseréltem le. Eddig az oszlop volt közvetlenül a termáldesorberbe átvezetve, s ez állandó 280 °C-s hőmérsékleten volt. Ezt a továbbiakban egy megosztófázis nélküli kapilláris helyettesíti majd.

Komponens	Átvezető kapilláris nélkül (ng)	Átvezető kapillárisal (ng)
hexán	76,68	4,28
fenol	569,11	127,89
oktametil-ciklotetrasiloxán-D4	251,73	78,89
acetofenon	299,30	75,76
limonén	153,50	0,00
2-fenoxietanol	408,60	30,28
benzaldehyd	88,27	50,09
benzoesav*	45,60	48,15
* toluol ekvivalensben		

19. táblázat: Háttérkoncentráció változása

Az átvezető kapilláris cseréjével a háttérkoncentráció szinte mindegyik komponens esetében csökkent. Természetesen továbbra is jelen maradtak ezek a komponensek, különösen azok, melyek a Tenax bomlástermékei.

VII. Szerves mikroszennyezők beltéri levegőben

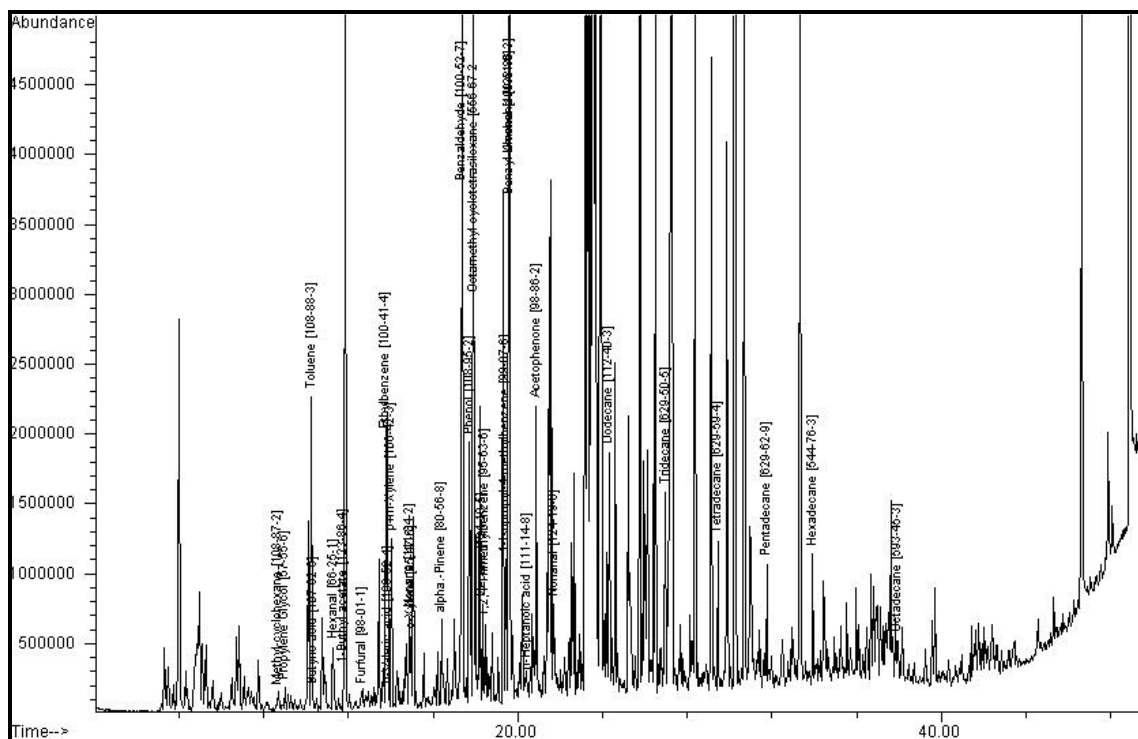
A minták vizsgálatát az ISO 16000-6-s szabvány [4] szerint végeztem.

A szabvány alapján a Tenax töltetű csövekre általában 1 – 5 l levegőt mintáznak.

Leggyakrabban kétféle mintavételt alkalmaznak. Az egyik lehetőség beltéri levegő vizsgálata esetén az aktív mintavétel. Építőanyagok és használati tárgyak esetében főleg tesztkamrákat alkalmaznak.

A minták kiértékelése háromféle szempont szerint történik, a szabvány alapján. Először a kalibrált komponensek azonosítása és mennyiségi meghatározása történik, majd a fel nem kalibrált, de a mintában előforduló egyéb komponensek azonosítása és mennyiségének megadása toluol ekvivalensben. A harmadik szempont összegparaméterek számítása. A hexán és a hexadekán között eluálódó komponensek összessége adja a VOC tartományt, a hexán előttiék összege az VVOC, míg a hexadekán utániak a SVOC összegparamétereket.

1. Illatgyertya vizsgálata



36. ábra: Illatgyertya kromatogramja

Illatgyertyában azonosított kalibrált komponensek:

Komponensek	Koncentráció ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)
toluol	15,7
etilbenzol	3,5
p+m-xilol	4,4
o-xilol	3,1
i-propil benzol	0,7
1,2,4-trimetilbenzol	2,4
fenilacetilén	0,2
naftalin	0,6
$\Sigma\text{C7-C16}$ alkánok	44,9
α -pinén	4,6
limonén	1193,0
benzil-alkohol	118,0
propilénlikol	10,7
etilénlikol-monobutiléter	0,7
furfurol	1,2
benzaldehyd	34,9
butánsav	3,1
pentánsav	3,5
heptánsav	4,2
1-butyl-acetát	4,3

20. táblázat: Kalibrált komponensek az illatgyertyában

Illatgyertyában azonosított fel nem kalibrált komponensek:

Komponensek	Koncentráció ($\mu\text{g} / \text{m}^3$) toluol ekvivalensben
1-metil-3-(1-metiletil)-ciklopentán [53771-88-3]	26,0
szabinén [3387-41-5]	3,7
metilheptenon [110-93-0]	12,2
benzonitril [100-47-0]	11,2
1-metoxi-4-metil-benzol [104-93-8]	20,2
4-metil-alfa-metilsztirol [1195-32-0]	22,0
linalol [78-70-6]	18,5
(+)-citronellal [2385-77-5]	329,8
izopulegol [89-79-2]	66,1

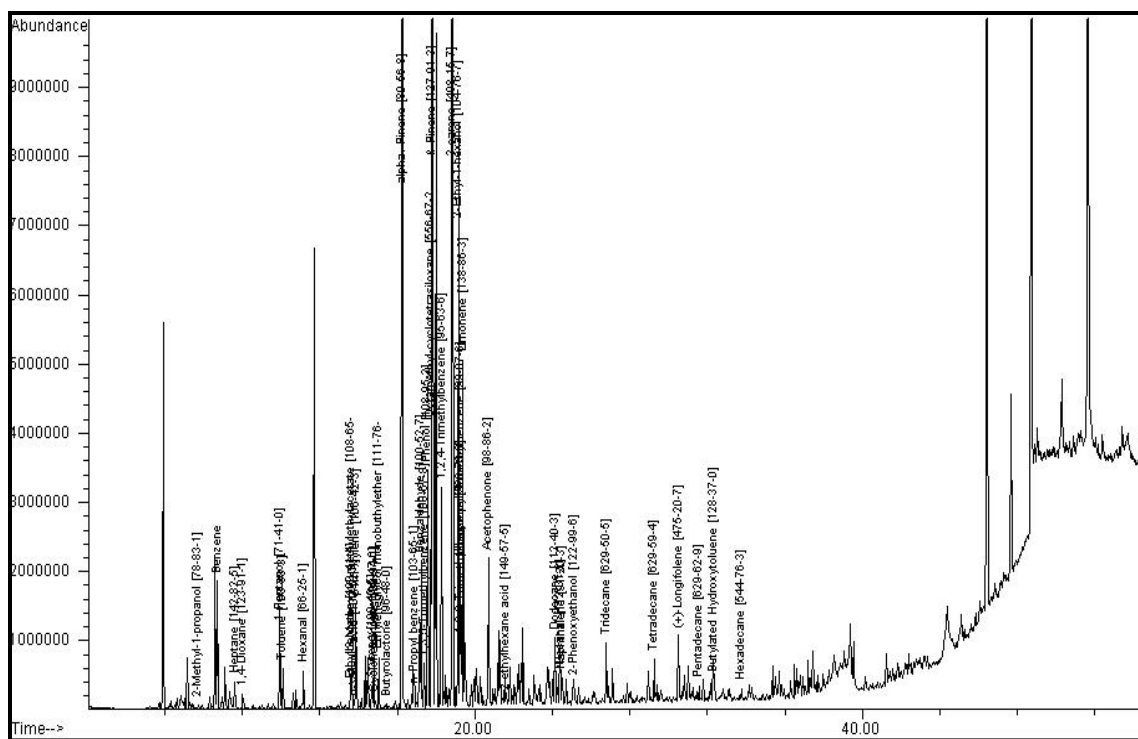
Komponensek	Koncentráció ($\mu\text{g} / \text{m}^3$) toluol ekvivalensben
5-metil-2-(1-metiletil)-ciklohexanon [29606-79-9]	12,9
citronellol [106-22-9]	12,2
nerál [106-26-3]	34,4
gerániol [106-24-1]	15,9
2-metil-1-metilén-3-(1-metiletenil)-ciklopentán [56710-83-9]	14,1
2-ciklohexén-1-one, 3-metil-6-(1-metiletil)- [89-81-6]	7,9
transz-citrál [141-27-5]	27,0
izobornil acetát [125-12-2]	232,6
2,6-dimetil-2,6-Oktadién [2792-39-4]	25,8
gerániol acetát [105-87-3]	23,2
1-etenil-1-metil-2,4-bis(1-metiletenil)-ciklohexán [515-13-9]	24,8
difenil éter [101-84-8]	157,8

21. táblázat: Az illatgyertyában jelen lévő egyéb komponensek

Tartomány	Koncentráció ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)
VVOC	< 10
TVOC	2550
SVOC	< 10

22. táblázat: Tartományok számítása

2. Környezeti levegőminta vizsgálata



37. ábra: Környezeti levegőminta kromatogramja

Környezeti levegőmintában azonosított kalibrált komponensek:

Komponensek	Koncentráció ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)
toluol	5,9
etilbenzol	3,3
p+m-xilol	19,6
o-xilol	8,8
n-propil benzol	2,5
1,3,5-trietilbenzol	6,7
1,2,4-trimetilbenzol	35,9
1,2,3-trimetilbenzol	9,7
1,2,4,5-tetrametilbenzol	0,7
sztirol	4,1
fenilacetilén	0,9
naftalin	2,0
metil-ciklohexán	1,3

Komponensek	Koncentráció ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)
$\Sigma\text{C7-C16}$ alkánok	37,2
3-karén	289,0
α -pinén	556,0
β -pinén	367,0
limonén	951,0
longifolin	4,0
2-etil-1-hexanol	168,0
BHT	2,7
etilénglikol-monobutiléter	7,8
2-fenoxietanol	4,1
hexanal	14,4
dekanal	6,4
furfurol	0,8
benzaldehyd	30,4
ciklohexanon	2,1
pentánsav	6,1
2-metoxi-1-metiletilacetát	11,0
1-butilacetát	1,3
butirolakton	2,0

23. táblázat: Kalibrált komponensek a környezeti levegőmintában

Környezeti levegőmintában azonosított fel nem kalibrált komponensek:

Komponensek	Koncentráció ($\mu\text{g} / \text{m}^3$) toluol ekvivalensben
aceton	14,0
egyéb alifás alkoholok	13,6
egyéb terpének	34,7
egyéb aromás szénhidrogének	13,0
egyéb ketonok	15,8
egyéb alifás szénhidrogének	105

24. táblázat: A környezeti mintában jelen lévő egyéb komponensek

Tartomány	Koncentráció ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)
VVOC	19,1
TVOC	2750
SVOC	< 10

25. táblázat: Tartományok számítása

ÖSSZEFOGLALÁS

Diplomamunkám során beltéri levegő szerves mikroszennyezőit vizsgáltam termáldesorber-gázkromatográf-tömegspektrométer (TD-GC-MS) kapcsolt rendszerrel.

Az utóbbi években – különösen Európa többi részén – egyre nagyobb hangsúlyt helyeznek a beltéri levegő minőségére, a beltéri levegő szennyezőinek meghatározására. Ennek fő oka az, hogy a fejlett országok lakosai életük jelentős részét (közel 90 %-t) zárt térben töltik.

Az építőanyagokkal, használati tárgyakkal, háztartási vegyszerekkel – és így az általuk emittált komponensekkel is – nap mint nap kapcsolatba kerülünk, érintkezünk velük.

A szerves komponensek meghatározásának egyik lehetséges módja a termodeszorpció, mely egy nagy érzékenységű és költséghatékony módszer. További előnyei, hogy nincs szükség mintaelőkészítésre, oldószerekre, melyek esetlegesen elszennyezhetik a mintákat. A hődeszorpciónak olyan egészségkárosító hatása sincs, mint a folyadékdeszorpciós technikáknak (lásd szén-diszulfidos leoldás), s emellett sokkal kisebb ($\mu\text{g} / \text{m}^3$) kimutatási határ érhető el vele.

Munkám során 150, beltéri levegőben leggyakrabban előforduló illékony szerves komponens meghatározására módszert adaptáltam. Elsőként a termodeszorpciós paraméterek optimalizálását végeztem el, forráspont és kémiai tulajdonság alapján kiválasztott 13 komponensre. Az optimált paraméterekkel elkészítettem a 150 komponens kalibrációját is, s megvizsgáltam, hogy milyen módon lehet referenciacsöveket (referenciaoldattal megtöltött hődeszorpciós csövek) készíteni.

A módszeradaptálás során több olyan problémára is megoldást kerestem, melyek igen gyakran jelennek meg a levegőanalitikában; így például vizsgáltam mintaeltarthatóságot, és deszorpciós hatásfokot. Modellkísérletem alapján a Tenax csövekre vett levegőminták akár 6 hétig is eltarthatók, a hődeszorpciós csövek pedig újrahasználhatók 30 perces 335 °C-n történő kondicionálás után.

A módszer egyetlen hátrányát az időnként megjelenő magas háttér adta. A háttér eredetének kiderítésére és megszüntetésére is figyelmet fordítottam.

Az általam adaptált módszert a Wessling Hungary Kft-nél beltéri levegőminták vizsgálatánál alkalmazzák.

IRODALOMJEGYZÉK

- 1.The Inside Story: A Guide to Indoor Air Quality EPA document # 402-K-93-007
- 2.Nem elég szellőzteni! - A beltéri légszennyezésről (Levegő munkacsoport)
- 3.Health Related Evaluation Procedure for Volatile Organic Compounds Emissions (VOC and SVOC) from Building Products
- 4.Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID ISO 16000-6
- 5.Pálvölgyi T.: Az új évezred kihívása: Az éghajlatváltozás (Bp. L' Harmattan Kiadó 2000)
- 6.Fodor I.: Környezetvédelem és regionalitás Magyarországon (Campus Kiadó 2001)
- 7.Kerényi A.: Általános Környezetvédelem (Szeged Mozaik Oktatási Stúdió 1995)
- 8.Légszennyezés - Levegő füzetek
- 9.Várkonyi T.: A levegőminőség vizsgálata (Bp. Műszaki Könyvkiadó 1980)
- 10.Thyll Sz.: Környezetgazdálkodás a mezőgazdaságban (Bp.Mezőgazda Kiadó 1996)
- 11.Bakács T.: Környezetvédelem (Bp. Medicina Kiadó 1977)
- 12.Sipos Z.: Ipari levegőtisztaság-védelem (Bp. Műszaki Könyvkiadó 1987)
- 13.1995. évi LIII. tv.a környezet védelmének általános szabályairól
- 14.Indoor Air Pollution in India - A Major Environmental and Public Health Concern
ICMR Bulletin Vol.31, No.5
- 15.Indoor Air Sampling and Evaluation Guide WSC Policy # 02-430
- 16.User's guide for evaluating subsurface vapor intrusion into buildings 2003
- 17.Indoor Air Pollution - An Introduction for Health Professionals
- 18.Indoor air. General aspects of sampling strategy. (ISO 16000-1:2004)

19. Stability of workroom air volatile organic compounds on solid adsorbents for thermal desorption gas chromatography
Analytica Chimica Acta, 530 (2005) 263-271
20. Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system
Journal of Chromatography A, 1140 (2007) 44-55
21. www.wikipedia.org
22. www.chemfinder.com
23. Thermal Desorption Technical Support Note 27. Sampling Methods for Monitoring VoCs in Air by TD-GC-MS
24. Air Toxics Ltd. Guide to Air Sampling and Analysis Canister and Tedlar Bags 5th Edition
25. Tedlar bag sampling U.S. EPA Environmental Response Team SOP 2102
26. Thermal Desorption and Air Monitoring Products (Markes International Limited)
27. Thermal Desorption Technical Support Note 8. Principles of Diffusive Monitoring
28. Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements
Atmospheric Environment 39 (2005) 1347-1355
29. Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds (VOC) Emitted by Materials
30. Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing. of test specimens. Sampling, storage of samples and preparation of test specimens: ISO 16000-11:2006

- 31.Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS)
EPA TO-15
- 32.Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes EPA TO-17
- 33.MSZ ISO 9486:1992 A munkahelyi levegő klórozotszénhidrogén-tartalmának meghatározása gázkromatográfiás módszerrel
- 34.MSZ ISO 9487:1992 A munkahelyi levegő aromásszénhidrogén-tartalmának meghatározása gázkromatográfiás módszerrel
- 35.About Thermal Desorption (Markes International Limited)
- 36.Soil Gas Surveys - Chapter 9
- 37.C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air
Science of the Total Environment 334-335 (2004) 167-176
- 38.Analysis of volatile components of *Lavandula luisieri* L. by direct thermal desorption-gas-chromatography-mass spectrometry
Journal of Chromatography A, 1024 (2004) 139-146
- 39.Measurement of toxic volatile organic compounds in indoor air of semiconductor foundries using multisorbent adsorption/thermal desorption coupled with gas chromatography-mass-spectrometry
Journal of Chromatography A, 996 (2003) 225-231
- 40.Adsorption/thermal desorption-GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere
Chemosphere 40 (2000) 49-56
- 41.Determination of 1,2-dibromoethane, 1,4-dichlorobenzene and naphtalene residues in honey by gas chromatography-mass spectrometry using purge and trap thermal desorption extraction

- Journal of Chromatography A, 1083 (2005) 146-152
42. Calculation and Use of Breakthrough Volume Data - John J. Manura, Scientific Services, Inc., 1027 Old York RD., Ringoes, NJ 08551
43. Thermal Desorption Technical Support Note 20. Determining and Validating Safe Sampling Volumes
44. Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multistep adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic-mass spectrometric analysis
- Journal of Chromatography A, 1099 (2005) 43-54
45. Thermal Desorption Technical Support Note 5. Advice on Sorbent Selection and Conditioning Sample Tubes