

MINTAVÉTEL, MITAELŐKÉSZÍTÉS

Kód: BMEVESAM204

F_3kr_2+0+0

kedd, 12:15-14 óra

Balla József, Bezur László, Kőmíves József, Tömösközi Sándor

Tárgyfelelős: Lautner Gergely

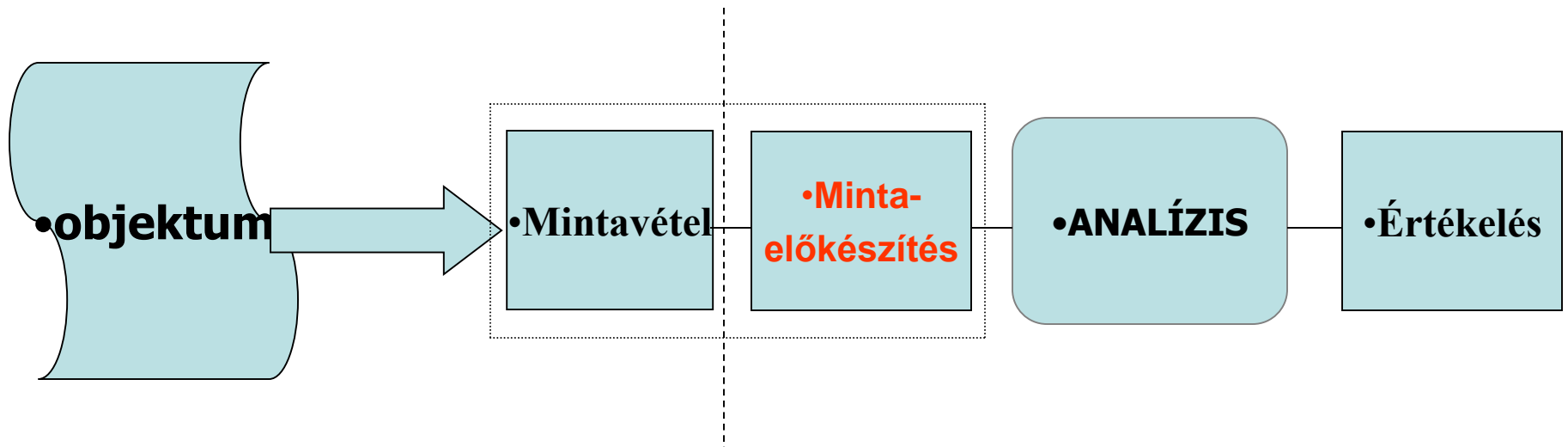
Dr. Balla József

MSc analitikai szakirány előadásai

2017.

<i>Hét</i>	<i>Dátum</i>	<i>Előadó</i>	<i>Megjegyzés</i>
5.	Márc. 07.	Balla József	
5.	márc. 08. szerda	1. zh. 17-18 óra között Bezur László előadásaiból. Terem: K 134 Felügyel: Bezur László + Terejánszky P.	
6.	Márc. 14.	Kömíves József	TS nincs idehaza!
7.	Márc. 21.	Kömíves József	
8.	Márc. 28.	Tömösközi Sándor	
9.	Ápr. 04.	Tömösközi Sándor	
10.	Ápr. 11.	Balla József	
10.	ápr. 12. szerda	2. zh. 17-18 óra között TS + KJ előadásaiból. Terem: K 134 Felügyel: Kömíves József + Terejánszky P.	
11.	Ápr. 18.	Balla József	
12.	Ápr. 25.	Balla József	
13.	Máj. 02.	Balla József	
13.	máj. 03. szerda	3. zh. 17-18 óra között Balla József előadásaiból. Terem: K 134 Felügyel: + Márta Z.	
14.	máj. 10. szerda	Pót ZH Terem: Ch 301	17-19 óra között Felügyel: Kömíves J. + Márta Z.

Mintavétel-mintaelőkészítés és az analízis



Mintavétel-mintaelőkészítés=mintázás

- **A minta** (analitikai minta) a vizsgálandó anyag (objektum) valamilyen részletének (de többnyire igen kis hányadának) speciális módszerekkel elkülönített olyan része, amelynek a minőségi és/vagy mennyiségi elemzésével igyekszünk jellemezni az anyagot magát, vagy valamilyen résztulajdonságát.
- **A mintavétel** azokat a műveleteket jelenti, amelyekkel a mintát előállítjuk.
- **Mintaelőkészítés** = a minta alkalmassá tétele az elemzésre. Gyakran nem választható el a mintavételtől, pl. gázelemzés.
- Műveletei: szállítás, tárolás, konzerválás, kondicionálás, laboratóriumi minta készítése (aprítással, arányos osztást követő méretcsökkentéssel, stb.), szűrés, centrifugálás, fázisok szétválasztása, bemérés, oldatbavitel (oldás, feltárás, mineralizálás), hígítás, extrakciós dúsítások, bepárlás, koncentráció, pH beállítás, dúsítás, származékképzés, stb.
- **Mintázás = mintavétel + mintaelőkészítés**

Az analízis és a mintázás célja

- **Az analízis és a mintavétel célja lehet:**
 - - **átlagösszetétel** (ez lehet térbeli és időbeli átlag),
 - - **lokális összetétel** (térbeli: sztatikus objektum esetében) és
 - - **pillanatnyi összetétel** (időbeli: dinamikus objektum esetében) meghatározása,
 - - **fő alkotók**
 - - **mellék alkotók,**
 - - **nyomszennyezők meghatározása,**
 - - **teljes analízis,**
 - - **részleges analízis** (néhány alkotó meghatározása),
 - - **emisszió,**
 - - **imisszió,**
 - - **transzmisszió mérése,**
 - - **szervetlen alkotók,**
 - - **szerves alkotók meghatározása, stb.**
- **Általános célok:**
 - - **jogi, törvényi követelmények ellenőrzése,**
 - - **az objektum (pl. áru) elfogadhatóságának a megítélése,**
 - - **a megbízó által megszabott tulajdonságok ellenőrzése.**

A mintázandó anyag (objektum) lehet:

- - sztatikus (időben nem, de térben változó összetételű pl. öntvény)
- - dinamikus (időben változó, pl. folyóvíz)
- - heterogén (pl. élelmiszer, kommunális hulladék, talaj, stb.)
- - homogén (pl. izzólámpa töltőgáza, szűrt víz, stb.)
- - gáz, folyadék, vagy szilárd halmazállapotú
- - **heterodiszperz** (nagyon gyakran, pl. levegő, víz, talaj, stb.)
- - kémiaailag stabil,
- - kémiaailag instabil: reaktív, fényérzékeny, hőérzékeny, könnyen oxidálódó, stb.

Mintatípusok I.

- **Fő típusok:**
- **elsődleges minták**
 - - **átlagminta, az átlagösszetétel meghatározásához,**
 - - **pontminta,**
 - - **pillanatnyi minta,**
- **párhuzamos minták (ugyanazon összetételt tükröző, elsődleges):**
egymást követő mintavételekkel,
- **részminták: térben, vagy időben változó összetételű objektumból vett**
elsődleges minták,
- **másodlagos minták: az elsődleges minták arányos osztásával,**
- **laboratóriumi minta: a részminták összekeverésével,**
homogenizálásával és tömegcsökkentésével nyert analitikai minta.
- **Kompozit minta**

Mintatípusok II.

- **Kiegészítő mintatípusok (ellenőrző, "mesterséges" minták)**
- - utazó minta, a szállítás szerepének ellenőrzésére
- - a tárolás hatásának ellenőrzésére (háttér),
- - az edényzet szerepének ellenőrzésére
- - "vak" minta a reagensek, eszközök, módszer tesztelésére,
- - **standard minták:** minőségi, mennyiségi kalibráló standardok és egyéb "munkaoldatok", visszanyerési (kísérő standardok), megbízhatósági, stb. vizsgálatok, analitikai teljesítményjellemzők mérésének munkaadatai.

Reprezentativitás

- **Az analitikai mintának reprezentatívnak kell lennie!**

A reprezentatív minta az az analitikai minta, amely tükrözi a meghatározandó objektum átlagos, lokális, vagy pillanatnyi összetételét, vagy a vizsgálandó objektum valamilyen tulajdonságát az analízis céljának megfelelően.

Általános mintavételi megoldások I.

- a) **SZELEKTÍV mintavétel**: fókuszált, az objektum adott részletének vizsgálatát célzó mintavétel (lokális mintavétel, vagy egy adott pillanatnyi állapotot tükröző mintavétel),
- b) **STATISZTIKUS mintavétel**: eredménye "pszeudo-átlagminta"
 - **egyszerű statisztikus (random, szűrőpróba)**: egyforma részletek (részminták) kivétele statisztikus véletlenszerűséggel,
 - **rétegmintavétel** (rétegenként statisztikusan részminták),
 - **szisztematikus mintavétel**: valamilyen (rögzítendő) elv szerint felosztott objektumból azonos részletek (részminták) kivétele, idő, térfogat, vagy tömeg szerint.
- A részminták egyesítése, átlagolása "pszeudo-átlagminta". A részmintasám növelésével közelít a "valódi átlaghoz". Inhomogenitás és méretcsökkentés vezet a laboratóriumi (analitikai) mintához.

Általános mintavételi megoldások II.

- **c) ÁTLAGMINTAVÉTEL:**

Csak homogenizálható objektumokból készíthető átlagminta! (Pl. olajtartály tartalma, gázelegyek, stb.)

- **Korlátot jelent: a nagy tömeg, nagy kiterjedés, időbeli gyors változás, költségigény.**
- **Nem homogenizálható objektumból valódi átlagminta nem, csak pseudo-átlagminta készíthető. Ez lehet nem arányos és arányos pseudo-átlagminta. Arányos pseudo-átlagminta az objektum ismert tömegével, térfogatáramával, időbeli változásával arányosan vett részminták átlagolásával készíthető.**

A mintavétel technikája

- - **manuális - mechanizált – automatikus**
- - **folytonos - szakaszos - időszakos – alkalmi (egyszeri)**
- - **kényszeráramlású - diffúziós**

A mintavétel tervezése:

- Az analitikai cél, a mintavétel, a mintaelőkészítés, az analitikai módszer, az értékelés összehangolása.
- - az analitikai cél(ok),
- - az analitikai módszer és kimutatási határok,
- - a szükséges mintamennyiség,
- - mintaelőkészítő műveletek,
- - mintavételi eszközök,
- - szállítás, tárolás,
- - személyzet,
- - költségtényezők, stb. összehangolása

A mintavétel dokumentálása

- **- A mintavételi körülmények (hely, időpont, időtartam, technológia, időjárási viszonyok, légnyomás, hőmérséklet, stb.) jegyzőkönyvezése.**
- **- Szabványos, vagy egyedi mintavétel,**
 - **- párhuzamos minták számozása, dokumentálása,**
 - **- helyszíni műveletek (szűrés, átlagolás, aprítás, tartósítás, stb.), tárolási körülmények rögzítése.**
- **- A mintavételt végző és esetleges tanúk adatainak a rögzítése a jegyzőkönyvben.**
- **- Hitelesítés aláírásokkal**

A mintaelőkészítés műveletei

- - mérlegelés (tömegmérés), törzsoldatkészítés
- - higítás
- - koncentráálás
- - pH-beállítás
- - extrakció
- - centrifugálás
- - bepárlás
- - szűrés
- - származék készítés
- - szilárd-folyadék (SPE: solid phase extraction) extrakció
- - reagens hozzáadás
- - szárítás
- - kicsapás
- - Soxhlet-extrakció
- - keverés
- - homogenizálás
- - tisztítás (clean-up), stb.

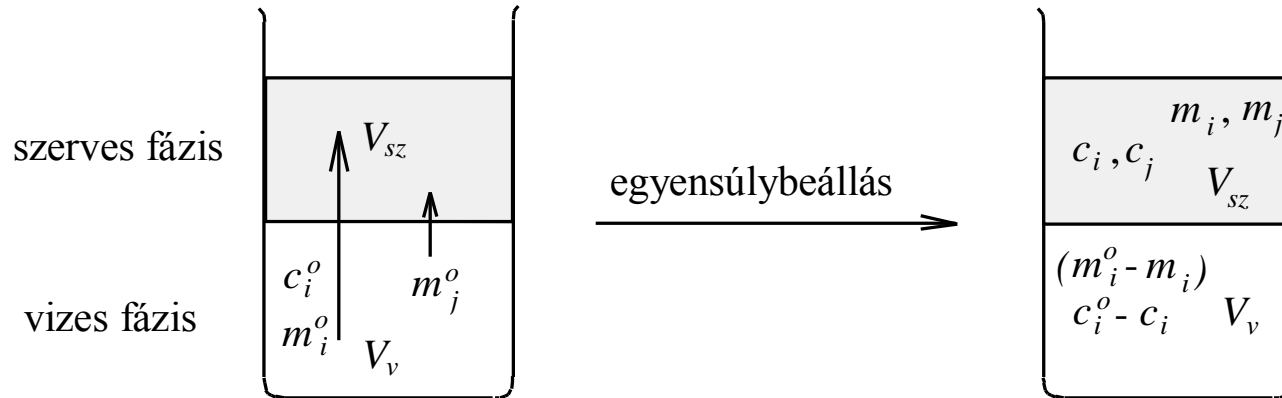
Mintaelőkészítés

- Extrakció
- Dúsítás – hígítás
- Származékképzés
- Roncsolás (mineralizálás), feltárás

Mintaelőkészítés

- **Gázextrakciós módszerek (VOC)**
 - „purge and trap”
 - **HS-GC**
 - **adszorpciós mintavétel**
 - **SPME-HS-GC**
- **Permeációs mintavétel**
- **SPE megoldásai (SVOC, NVOC)**
 - **SPE**
 - **SPME (immerziós)**
 - **twister, ITEX, MEPS**
- **Folyadék-folyadék extrakció (Soxhlet)**
 - **rázótölcséres extrakció**
 - **ultrahangos extrakció**
- **Folyadék-szilárd extrakció (Soxhlet): üledék, talaj, szilárd hulladék**

Az extrakció általános jellemzése



$$K_i = \frac{c_i}{c_i^o - c_i} = \frac{m_i V_v}{(m_i^o - m_i) V_{sz}}$$

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

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

$$R_i = 100 \left(\frac{K_i}{K_i + \frac{V_v}{V_{sz}}} \right)^n \%$$

dúsítási tényező $\delta_i = \frac{m_i}{m_i^o - m_i}$

tisztaság

$$P_i = \frac{m_i - m_j}{m_i} \geq 0,999$$

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

Gázhalmazállapotú objektumok mintázása

- - **közvetlen, vagy térfogati mintavétel és eszközei**
- - **dúsításos mintavétel:** kifagyasztás,
 - elnyeletés,
 - adszorpciós dúsítások,
- - **általános gázmintavételi lánc,**
- - **pormintavétel.**
- **Példák** (gyári kürtő, városi levegő, munkahelyi légtér, stb.)

Folyékony halmazállapotú objektumok mintázása

- - **Közvetlen mintavétel és eszközei.**
- - **Gázextrakciós módszerek (gőztéranalízis, kihajtás és csapdázás, pl. VOC kinyerése),**
- - **folyadék-folyadék extrakció (kevésbé illó alkotók, pl. SVOC extrakciója),**
- - **szilárd-folyadék extrakció (SPE, SPME, HS-SPME),**
- - **desztillációs, permeációs, liofilizálásos, stb. dúsítások,**
- - **nem illó szerves alkotók, extrakciója (UH, Soxhlet-elv, AC, stb.).**
- - **Szervetlen komponensek kinyerése (frakcionált kicsapás, szelektív kioldás, extrakció ionasszociációs és kelát komplexek segítségével)**

- **Példák** (VOC analízis, üzemanyagszennyezés megh. vízből, talajból, gyógyszeralapanyagok techn. oldószerszennyezőinek a megh., biológiai folyadékok extrakciója, stb.)

Szilárd halmazállapotú objektumok mintázása

- - **Mintavétel** ömlesztett és csomagolt árukból, iszapokból, zagyokból, pulpokból, hulladékokból, talajból, stb. **Mintavételi eszközök.** (Aprítás, rostálás, szitálás, őrlés, stb.)
- - **Oldatbavitel:** oldás, feltárás, hamvasztás, mineralizálás, roncsolás.
- - **Frakcionált lecsapás,** szelektív kioldás,
- - **Soxhlet-extrakció,**
- - **szuperkritikus fluid extrakció (SFE).**
- **Példák** (közet analízis, peszticidmaradványok megh. talajból, PAH, dioxin meghatározása pormintákból, stb.)

Származékképzés

- - **Célja: stabilitás (hő, fény, stb.), illékonyság, detektálhatóság, elválaszthatóság biztosítása, javítása.**
- - **Származékképzési módszerek**

A MINTAVÉTEL ÉS A MINTAEELŐKÉSZÍTÉS MINŐSÍTÉSE

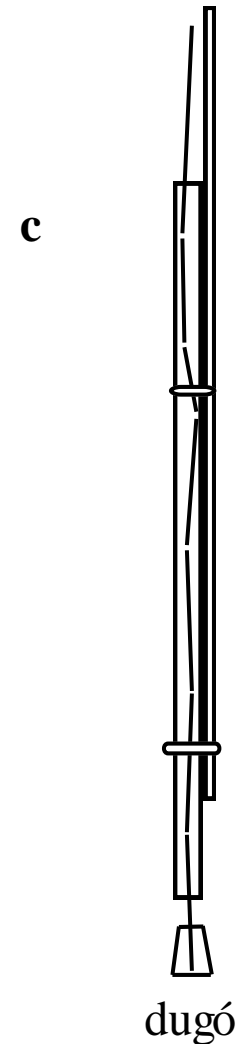
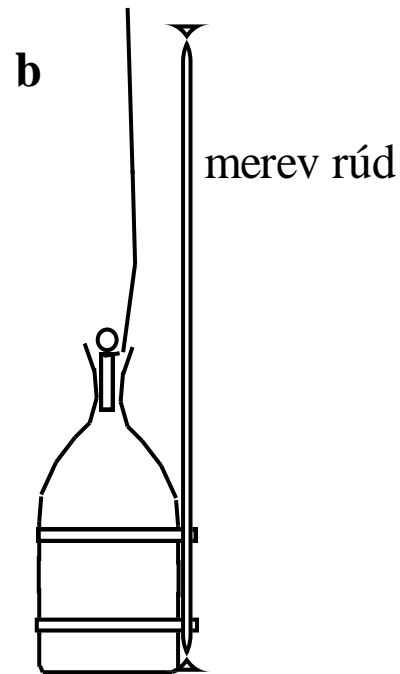
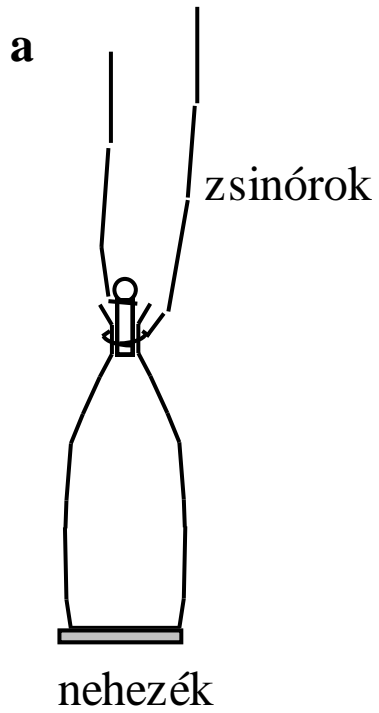
- **Párhuzamos minták,**
- **kísérő (surrogate) standardok,**
- **addicionált alkotók (spike) segítségével, valamint**
- **modell minták** (többnyire ritkán van mód rá) analízisének statisztikai jellemzésével, a szelektivitás, a visszanyerés, a dúsítás, esetleges zavaró hatások vizsgálatával, megadásával.
- **CRM (certified reference material) minták**
- A teljes analízis varianciája a mintázás, az analitikai módszer és az értékelés varianciájának az összege.

Az adszorbeált alkotók visszanyerése

- 1. Oldószeres deszorpció
- 2. Termikus deszorpció

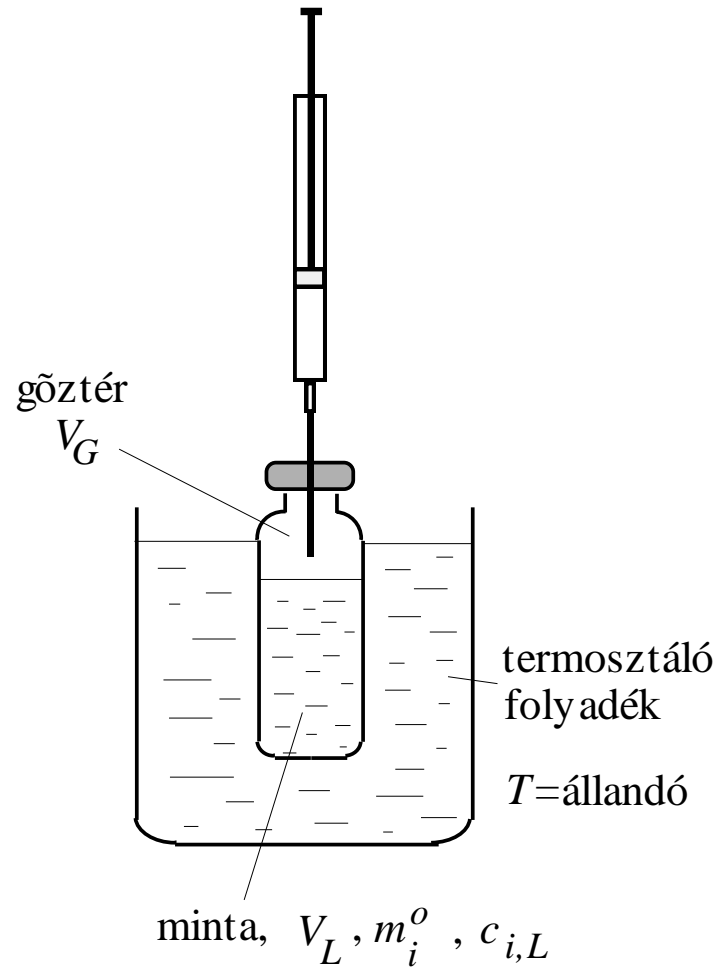
Folyékony halmazállapotú objektumok mintázása

Mintavétel folyadékokból

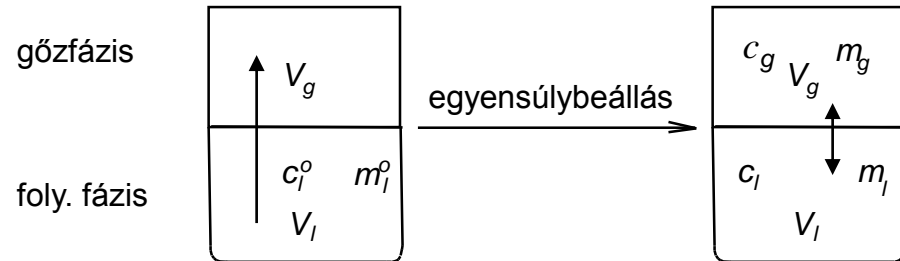




A sztatikus gőztéranalízis (HS: headspace) elve



Anyagmérleg



$$m_l^o = m_l + m_g$$

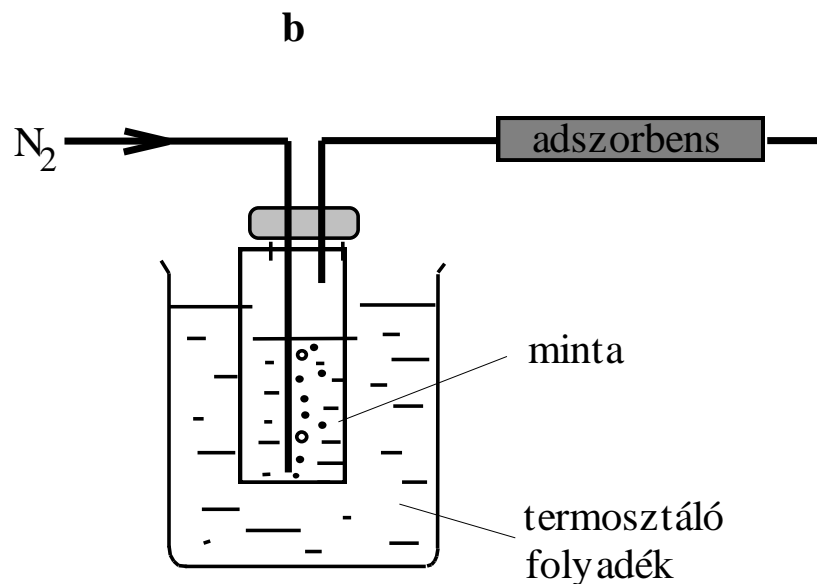
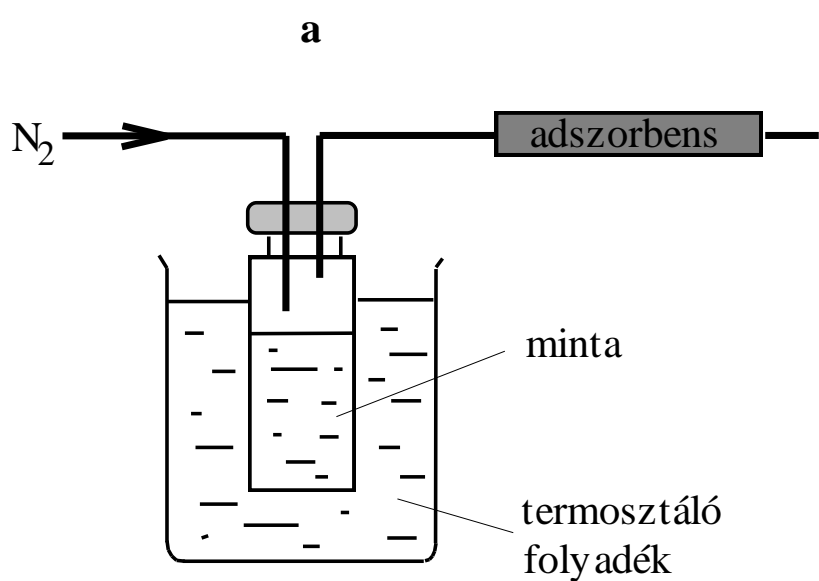
$$C_l = KC_g$$

$$C_l^o V_l = C_g K V_l + C_g V_g$$

Ha $\beta = V_g/V_l$ a fázisarány, akkor $V_l C_g$ -vel való osztást követően az eredeti folyadék belső koncentráció:

$$C_l^o = C_g (K + \beta)$$

A dinamikus gőztéranalízis(a) és a kihajtás (b) vázlata



A HS-GC gyakorlati megoldásai:

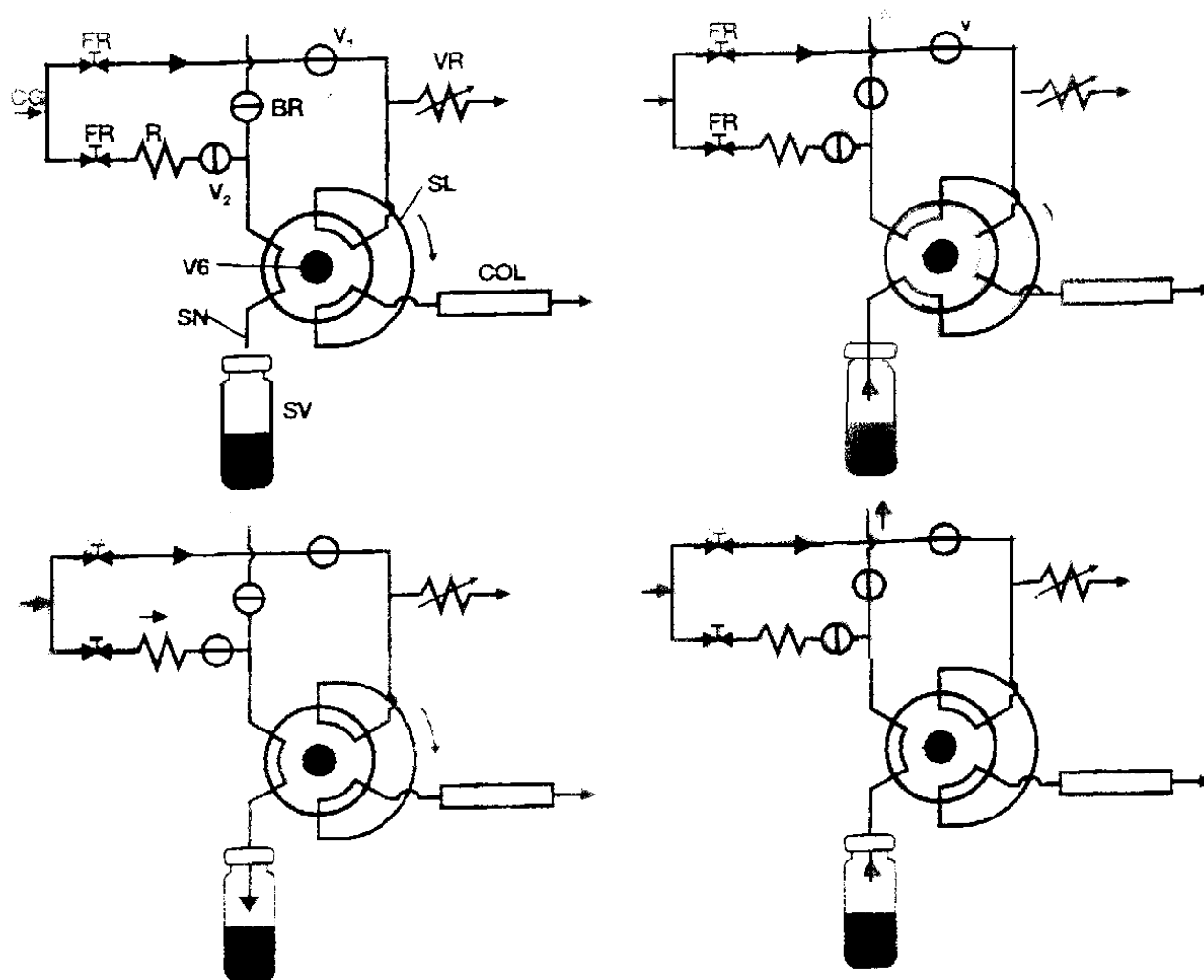
sztatikus

ismételt (multiple HS)

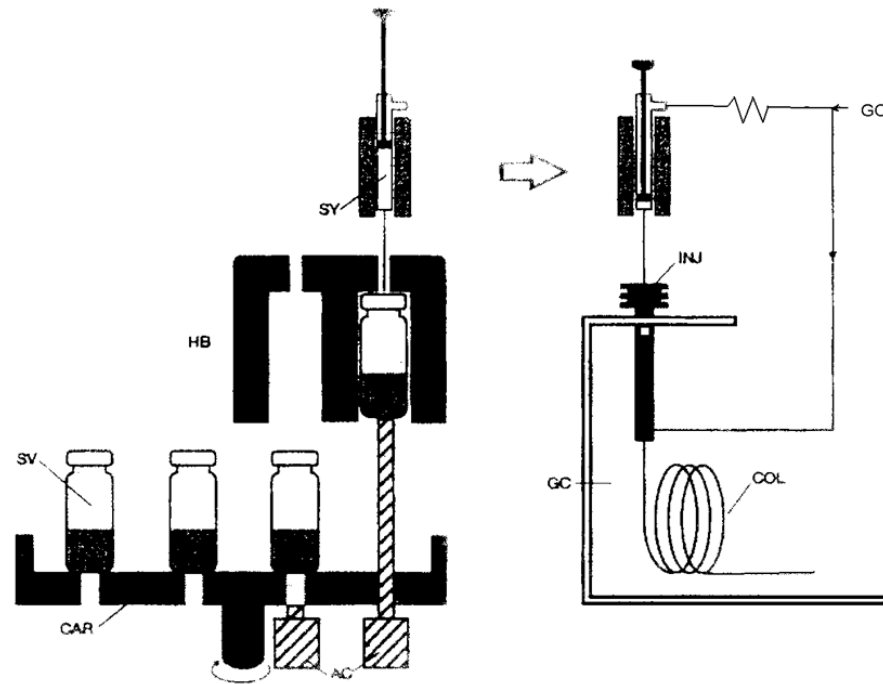
dinamikus HS

- **1. mintahurkos mintabevitel**
- **2. injektálásos mintabevitel**
- **3. nyomásvezérelt mintabevitel**

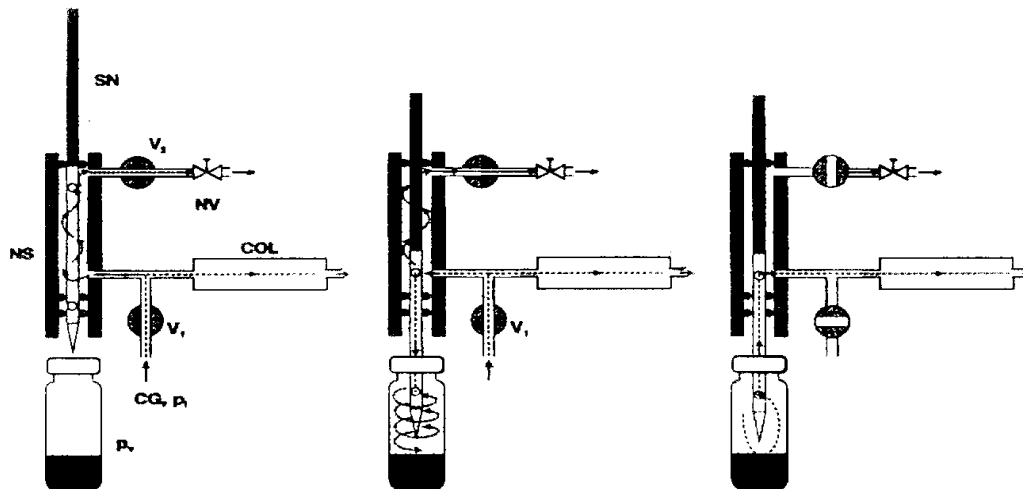
Mintahurkos mintabevitel



Injektálásos mintabevitel



Nyomásvezérelt mintabevitel („pressure balanced”)



Kihajtás és csapdázás

$$\frac{dm_{i,g}}{dt} = -m_{i,g} \frac{F}{V_g + K_i V_l}$$

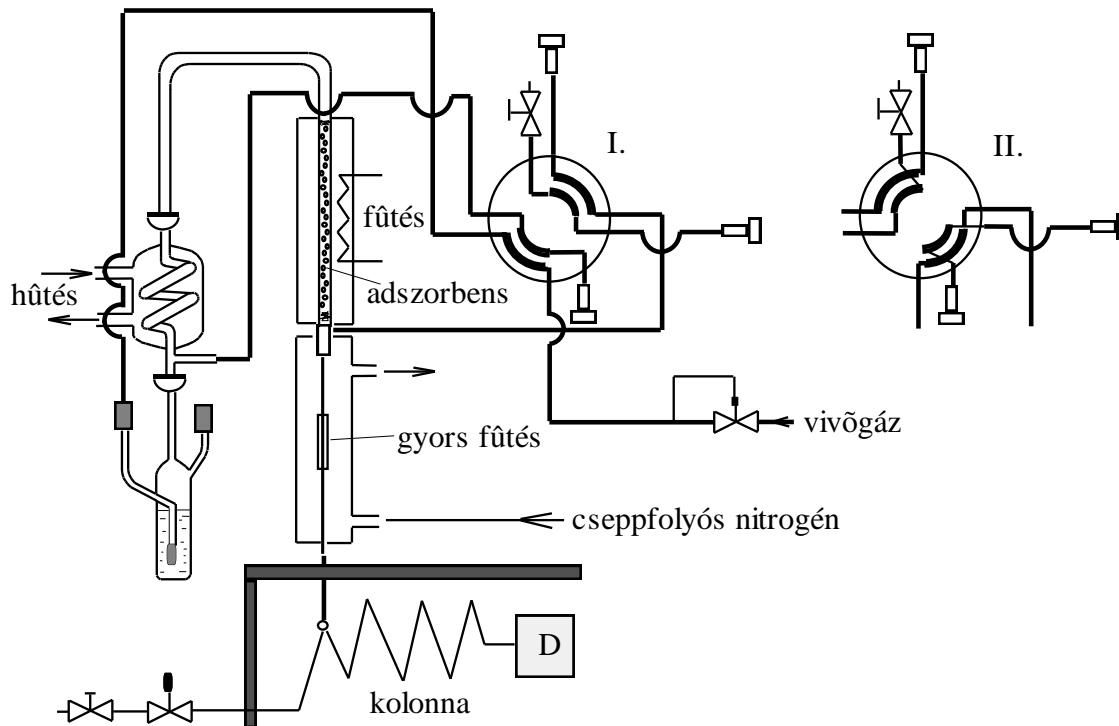
$$m_{i,o} = m_{i,g} e^{-\frac{F t}{V_g + K_i V_l}}$$

$$B = \frac{F}{V_g + K_i V_l}$$

$$m_{i,o} = m_{i,g} e^{-Bt}$$

$$t_{95\%} = \frac{3}{B}$$

Automatikus „purge and trap” rendszer

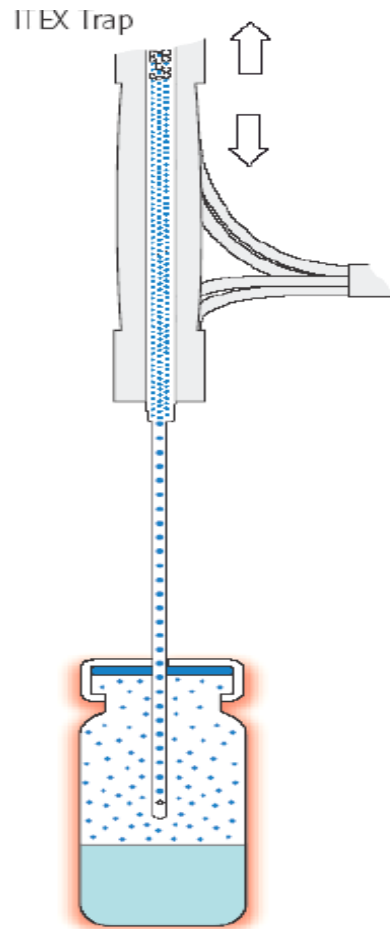
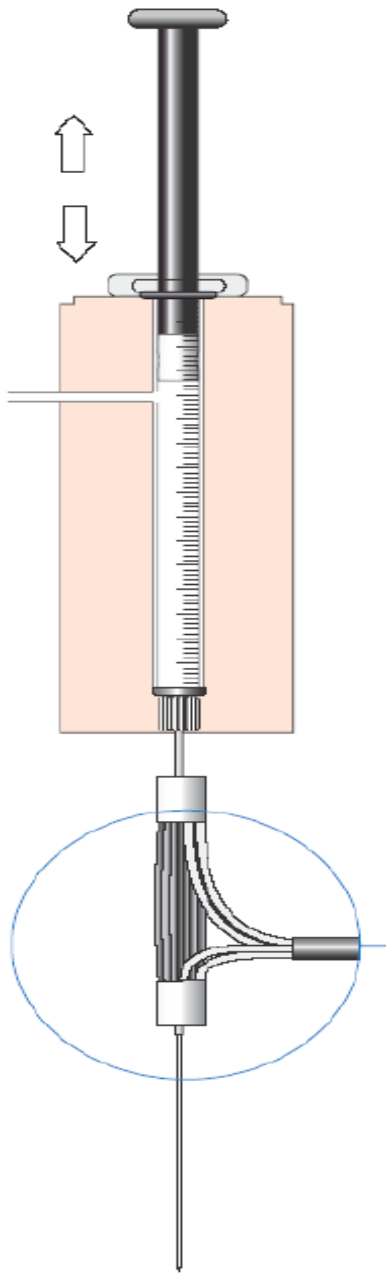


ATD

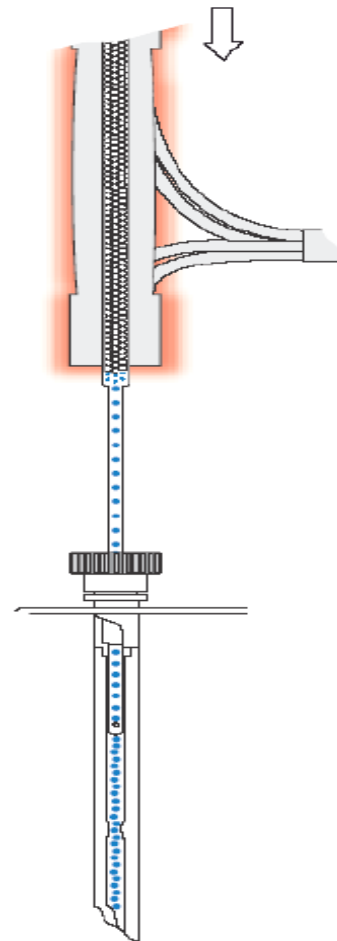




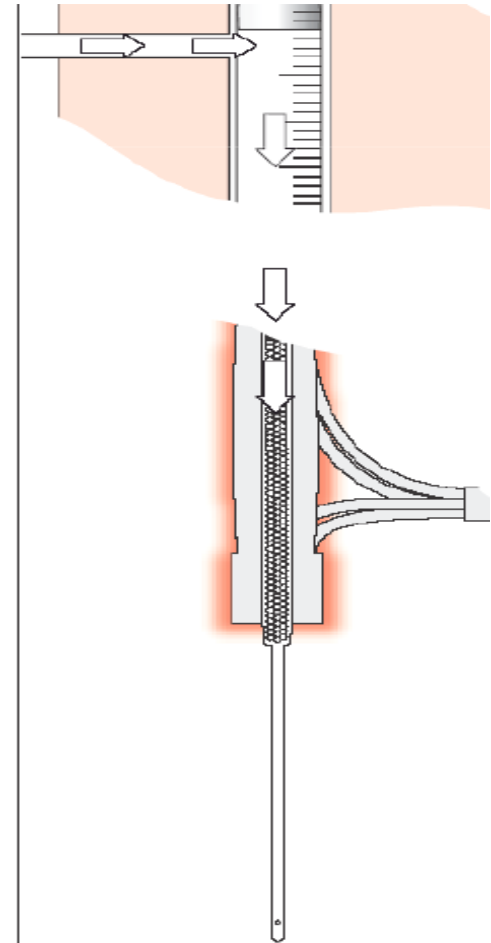
ITEX ("In Tube EXtraction")



Adsorption →



Desorption →



Trap cleaning

Sensitivity of HS, ITEX, SPME and DHS

Analyte	HS	ITEX	SPME	DHS
2-Methylbutanal	5	19	6	100
2,3-Pentandione	3	26	18	100
Methylpyrazine	1	32	46	100
1-Hydroxy-2-propanone	3	2	25	100
Dimethylpyrazine	1	26	44	100
Ethyl-dimethylpyrazine	0	21	42	100
Furfural	2	37	72	100
2-Furanmethanolacetate	1	28	46	100
5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	1	27	55	100
2-Furanmethanol	1	29	55	100
2-Methoxyphenol	0	18	40	100

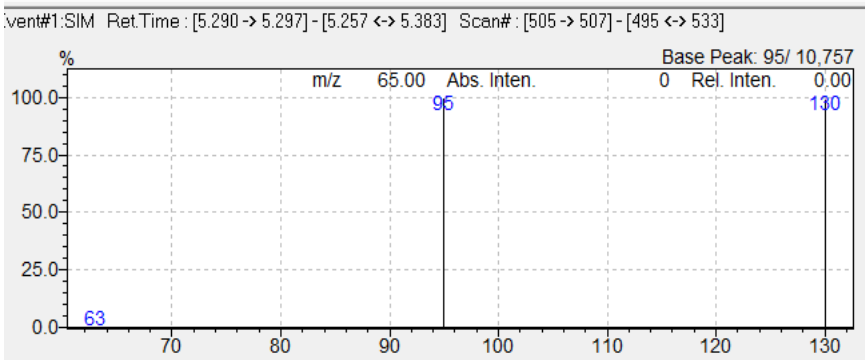
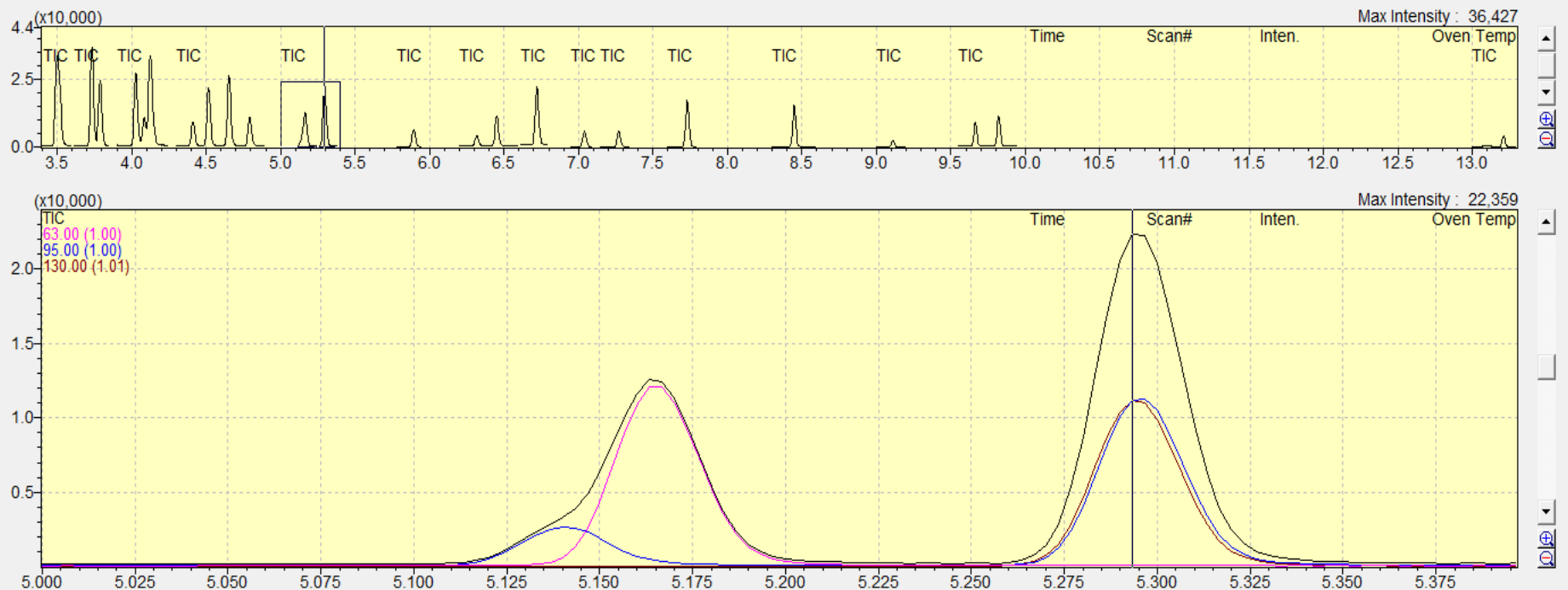
Egyéb HS módszerek

- **Folytonos HS-FID**
- **Ellenáramú vékonyréteg HS**

Példák:

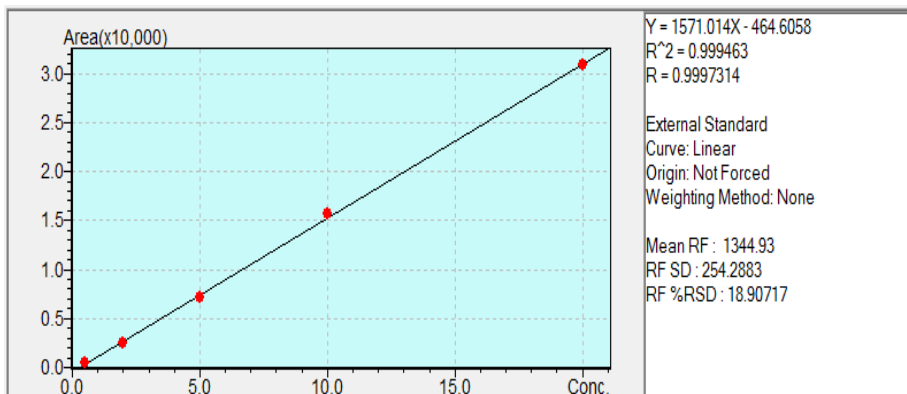
- **Illó alkotók kinyerése folyadékokból:**
 - Halokarbonok meghatározása vízből
 - BTEX meghatározása vízből
 - VPH meghatározása P&T módszerrel
- **Gyógyszeralapanyagok és késztermékek technológiai oldószermaradványainak a meghatározása**
 - Vízen oldódó anyagokból
 - Vízen nem oldódó termékekből

Halokarbonok: HS-GC-MS



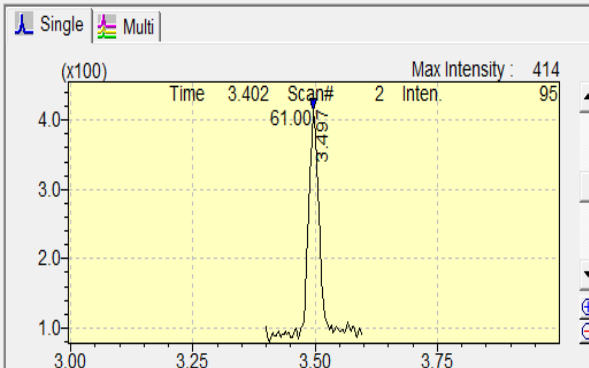
ID#	Name	Type	ISTD Gr	m/z	Ret.Time	Ret. Index	
5	transz-1,2-diklór-etilén	Target	1	61.00	4.028	0	ug/m
6	bróm-klór-etán	Target	1	49.00	4.086	0	ug/m
7	2,2-diklór-propén	Target	1	77.00	4.144	0	ug/m
8	1,2-diklór-etán	Target	1	TIC	4.411	0	ug/m
9	1,1,1-triklór-etilén	Target	1	TIC	4.516	0	ug/m
10	1,1-diklópropén	Target	1	TIC	4.653	0	ug/m
11	széntetraklorid	Target	1	TIC	4.794	0	ug/m
12	1,2-diklór-propén	Target	1	63.00	5.165	0	ug/m
13	triklór-etilén	Target	1	TIC	5.295	0	ug/m

Halokarbonok



Level	Conc.	Area1
1	0.500000	483
2	2.00000	2,420
3	5.00000	7,205
4	10.0000	15,671
5	20.0000	30,811

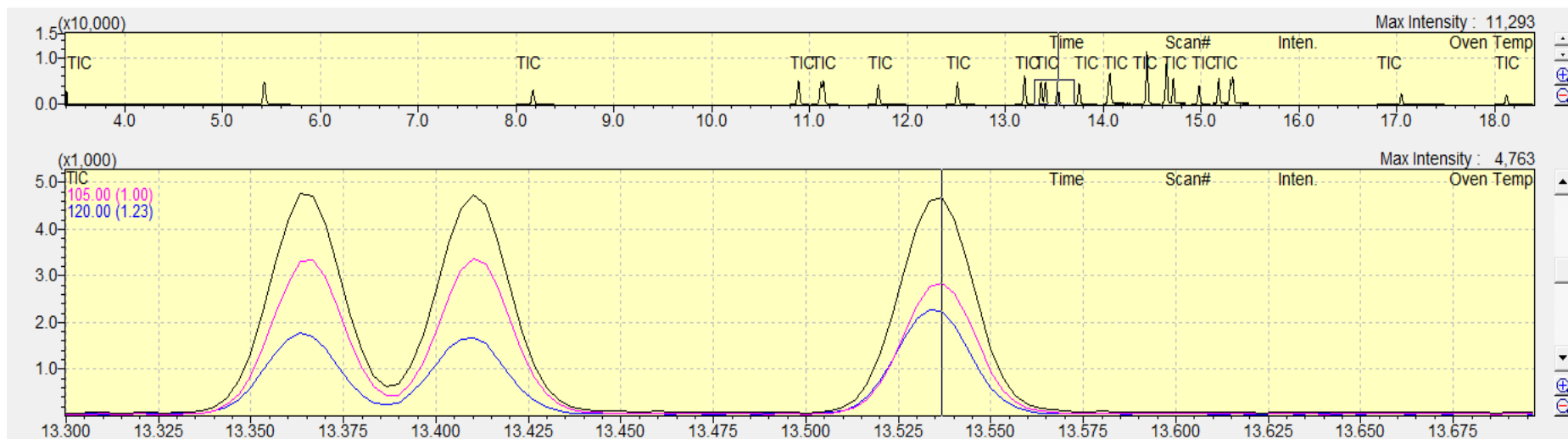
- Data Files
 - Level 1 : 0.50000
 - 20100210 ILLÉKONY KAL
 - Level 2 : 2.0000
 - 20100210 ILLÉKONY KAL
 - Level 3 : 5.0000
 - 20100210 ILLÉKONY KAL
 - Level 4 : 10.000
 - 20100210 ILLÉKONY KAL
 - Level 5 : 20.000
 - 20100210 ILLÉKONY KAL



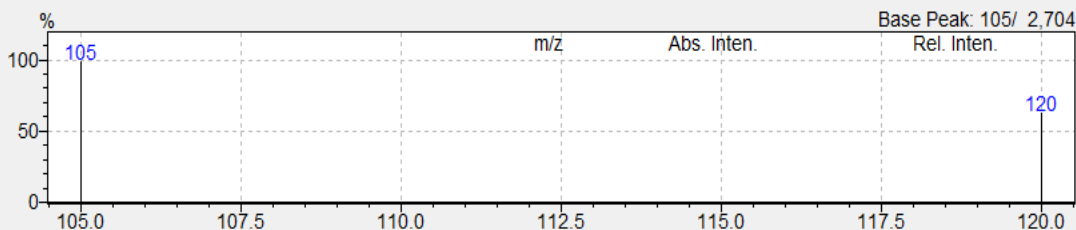
Type	m/z	Inten.	Act%	Set%	Disp.
Target	61.00	303	100.00	100.00	<input checked="" type="checkbox"/>

ID#	Name	Type	ISTD Gr	m/z	Ret.Time	Ret. Index	Unit
1	1,1-diklór-etilén	Target	1	61.00	3.498	0	ug/ml
2	DKM	Target	1	49.00	3.518	0	ug/ml
3	cisz-1,2-diklór-etilén	Target	1	TIC	3.733	0	ug/ml
4	1,1-diklór-etán	Target	1	TIC	3.788	0	ug/ml
5	transz-1,2-diklór-etilén	Target	1	61.00	4.028	0	ug/ml
6	brom-klór-etán	Target	1	49.00	4.086	0	ug/ml
7	2,2-diklór-propén	Target	1	77.00	4.144	0	ug/ml
8	1,2-diklór-etán	Target	1	TIC	4.411	0	ug/ml
9	1,1,1-triklór-etilén	Target	1	TIC	4.516	0	ug/ml
10	1,1-diklópropén	Target	1	TIC	4.653	0	ug/ml
11	széntetraklorid	Target	1	TIC	4.794	0	ug/ml
12	1,2-diklór-propén	Target	1	63.00	5.165	0	ug/ml
13	triklór-etilén	Target	1	TIC	5.295	0	ug/ml
14	cisz-1,3-diklór-propén	Target	1	TIC	5.893	0	ug/ml
15	transz-1,3-diklór-propén	Target	1	TIC	6.318	0	ug/ml
16	1,1,2-triklór-etán	Target	1	TIC	6.450	0	ug/ml
17	1,3-diklór-propán	Target	1	TIC	6.721	0	ug/ml
18	dibrom-diklór-metán	Target	1	TIC	7.041	0	ug/ml
19	1,2-dibrom-etilén	Target	1	TIC	7.271	0	ug/ml
20	tetraklór-etilén	Target	1	TIC	7.731	0	ug/ml
21	1,1,1,2-tetraklór-etén	Target	1	TIC	8.448	0	ug/ml
22	bromoform	Target	1	TIC	9.110	0	ug/ml
23	1,1,1,2-tetraklór-etán	Target	1	TIC	9.665	0	ug/ml
24	1,2,3-triklór-propán	Target	1	TIC	9.822	0	ug/ml
25	1,2-dibrom-3-klór-propán	Target	1	TIC	13.210	0	ug/ml

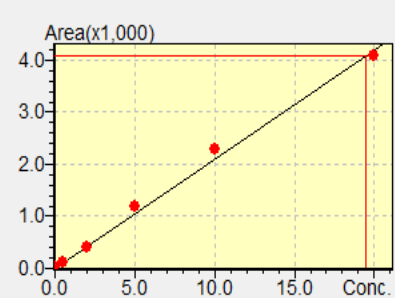
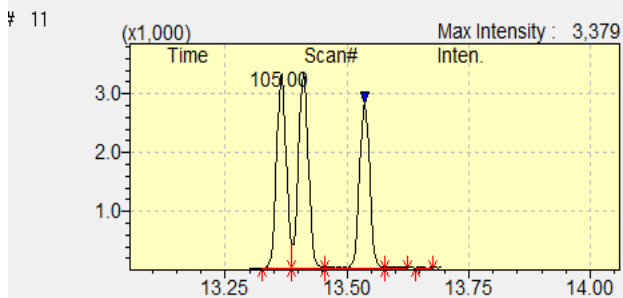
BTEX: HS-GC-MS



Event#1:SIM RetTime: [13.533 -> 13.540] - [13.453 <-> 13.577] Scan#: [1295 -> 1297] - [1271 <-> 1308]

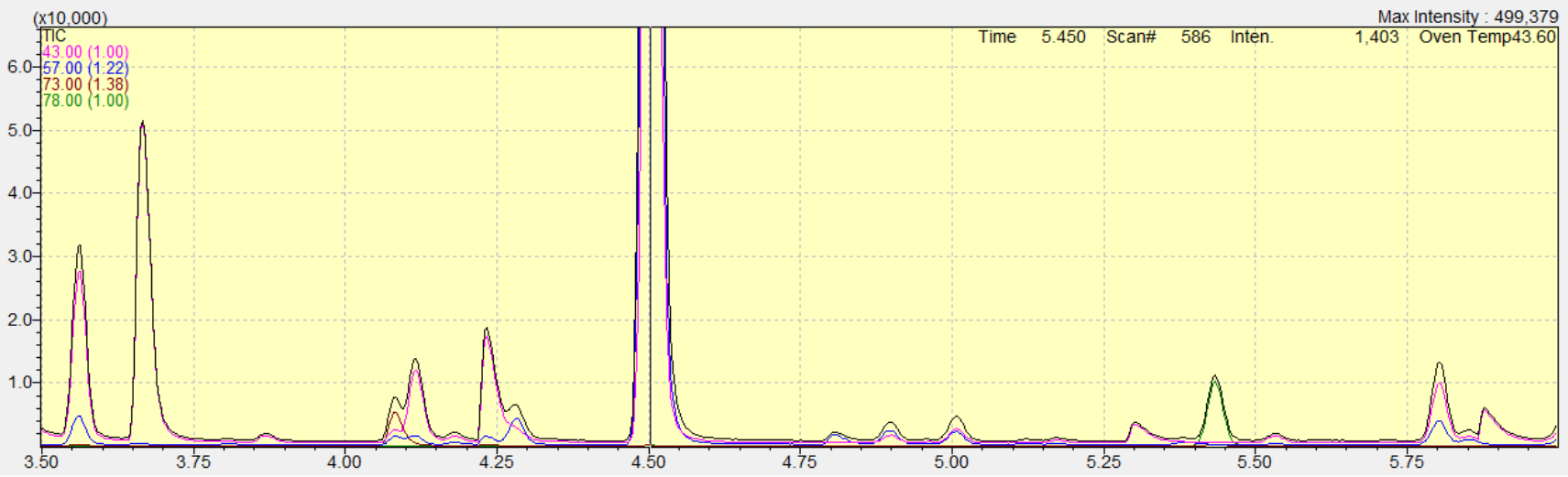
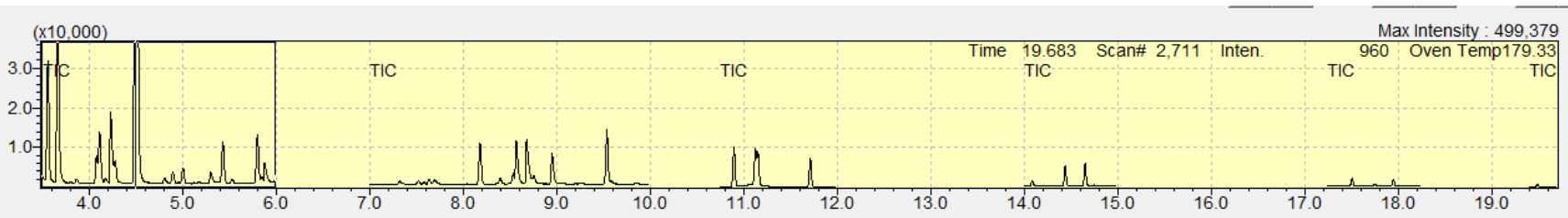


ID#	Name	Type	ISTD Gr	m/z	Ret.Time	Ret. Ind
2	toluol	Target	1	91.00	8.195	
3	etil-benzol	Target	1	91.00	10.911	
4	m-xilol	Target	1	91.00	11.114	
5	p-xilol	Target	1	91.00	11.143	
6	o-xilol	Target	1	91.00	11.728	
7	i-propil-benzol	Target	1	105.00	12.534	
8	n-propil-benzol	Target	1	91.00	13.222	
9	1,3,5-trimetil-b	Target	1	105.00	13.386	
10	3-etil-toluol	Target	1	105.00	13.430	
11	4-etil-toluol	Target	1	105.00	13.557	
12	2-etil-toluol	Target	1	105.00	13.773	
13	terc-butil-benz	Target	1	119.00	14.077	
14	1,2,3-trimetil-b	Target	1	105.00	14.091	
15	sec-butil-benz	Target	1	105.00	14.465	
16	1,3-dietil-benz	Target	1	105.00	14.659	
17	m-i-propil-ben	Target	1	119.00	14.667	
18	p-cimén	Target	1	119.00	14.736	

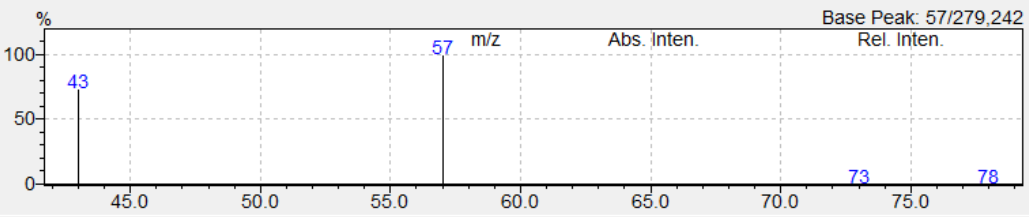


Param's Results GroupParam's

VPH talaj



Event#1:SIM Ret.Time: [4.500 -> 4.507] - [4.463 <-> 4.573] Scan#: [301 -> 303] - [290 <-> 323]



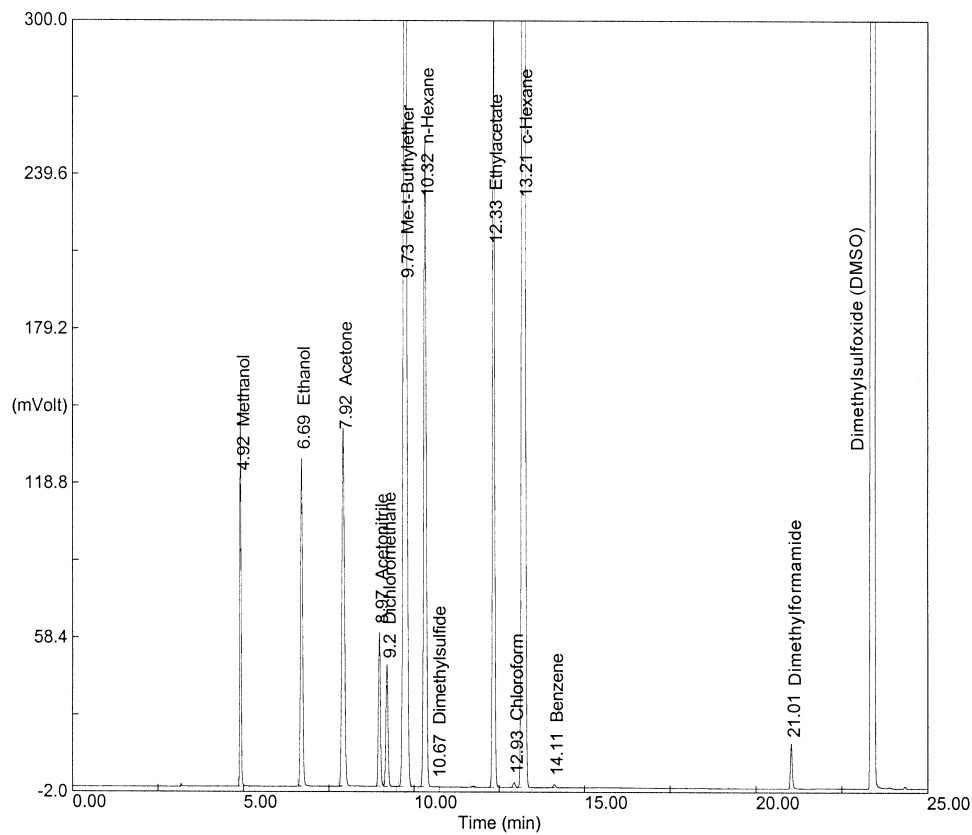
ID#	Name	Type	ISTD Gr	m/z	Ret.Time	Ret. Index	
1	n-pentán	Target	1	TIC	3.578	0	ug/n
2	met-tercbutil-é	Target	1	TIC	4.116	0	ug/n
3	n-hexán	Target	1	TIC	4.530	0	ug/n
4	benzol	Target	1	TIC	5.458	0	ug/n
5	toluol	Target	1	TIC	8.213	0	ug/n
6	n-oktán	Target	1	TIC	9.571	0	ug/n

vph_201002
m
[Analyzed by] Admin
There is an
[Sample Type] Unknown
[Sample Name] VPH_talaj_2
[Sample ID] VPH_talaj_2
[Comment] VPH_talaj_2

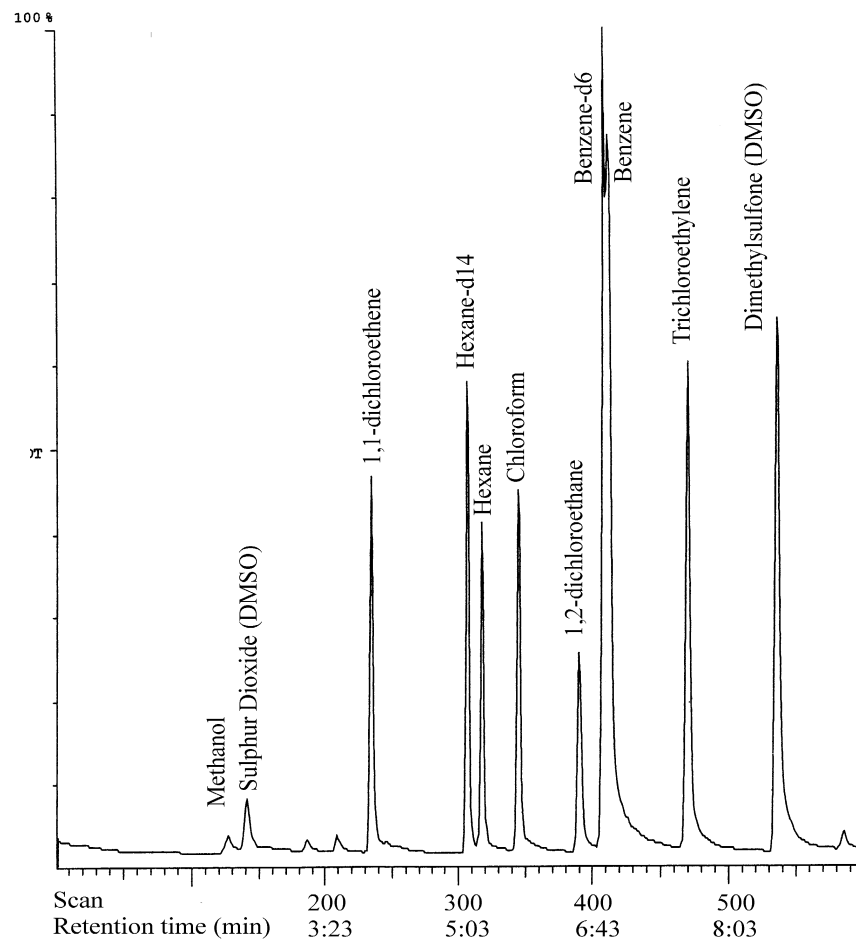
1. osztály: Toxikus/Rákkeltő	
Oldószer	Limit (ppm)
benzol	2
CCl ₄	4
1,2-diklóretán	5
1,1-diklóretilén	8

2. osztály: Mérsékelten toxikus		
Oldószer	PDE (mg/nap)	Limit (ppm)
acetonitril	4,1	410
kloroform	0,6	60
ciklohexán	38,8	3880
1,2-diklóretilén	18,7	1870
diklórmétán	6	600
N,N-dimetilformamid	8,8	880
1,4-dioxán	3,8	380
etilén-glikol	6,2	620
formamid	2,2	220
hexán	2,9	290
metanol	30	3000
2-metoxietanol	0,5	50
metilbutil- keton	0,5	50
nitrométán	0,5	50
piridin	2	200
toluol	8,9	890
1,1,2-triklóretilén	0,8	80
xilolok	21,7	2170

HS-GC-MS



SPME-HS-GC-MS

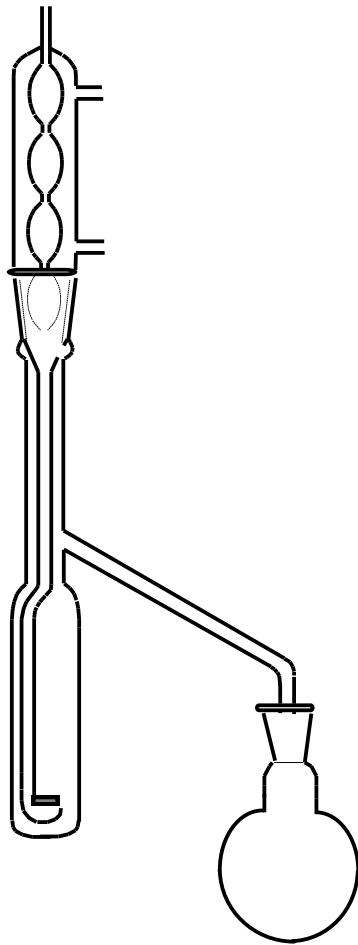


Szervetlen alkotók kinyerése

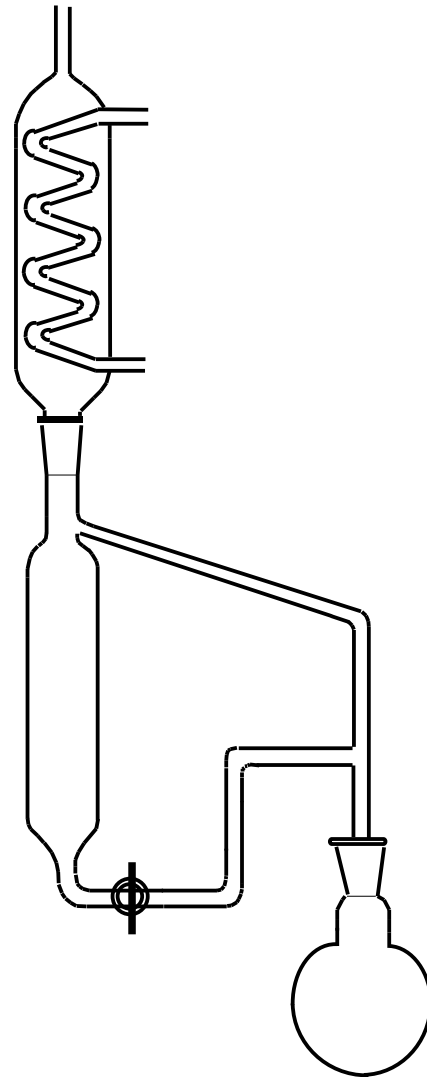
- Fémionok extrakciója: szerves oldószerben oldódó komplexek
 - 1. ionasszociációs komplexek, pl. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$, stb.
 - 2. kelát komplexek (komplex képződés, megoszlás)
Fe-szulfosalicilát, ditizonátok, 8-hidroxi-kinolinok, mandulasav-komplexek, stb.

Folyadék-folyadék extrakció

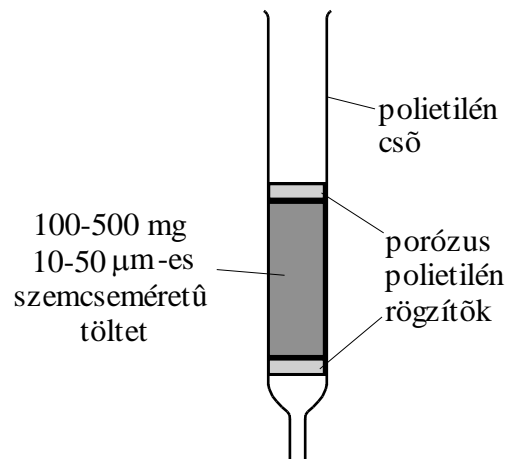
a



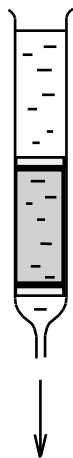
b



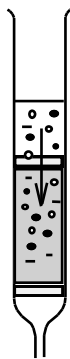
SPE



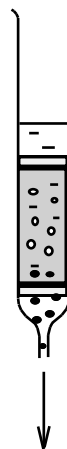
kondicionálás



mintafelvétel



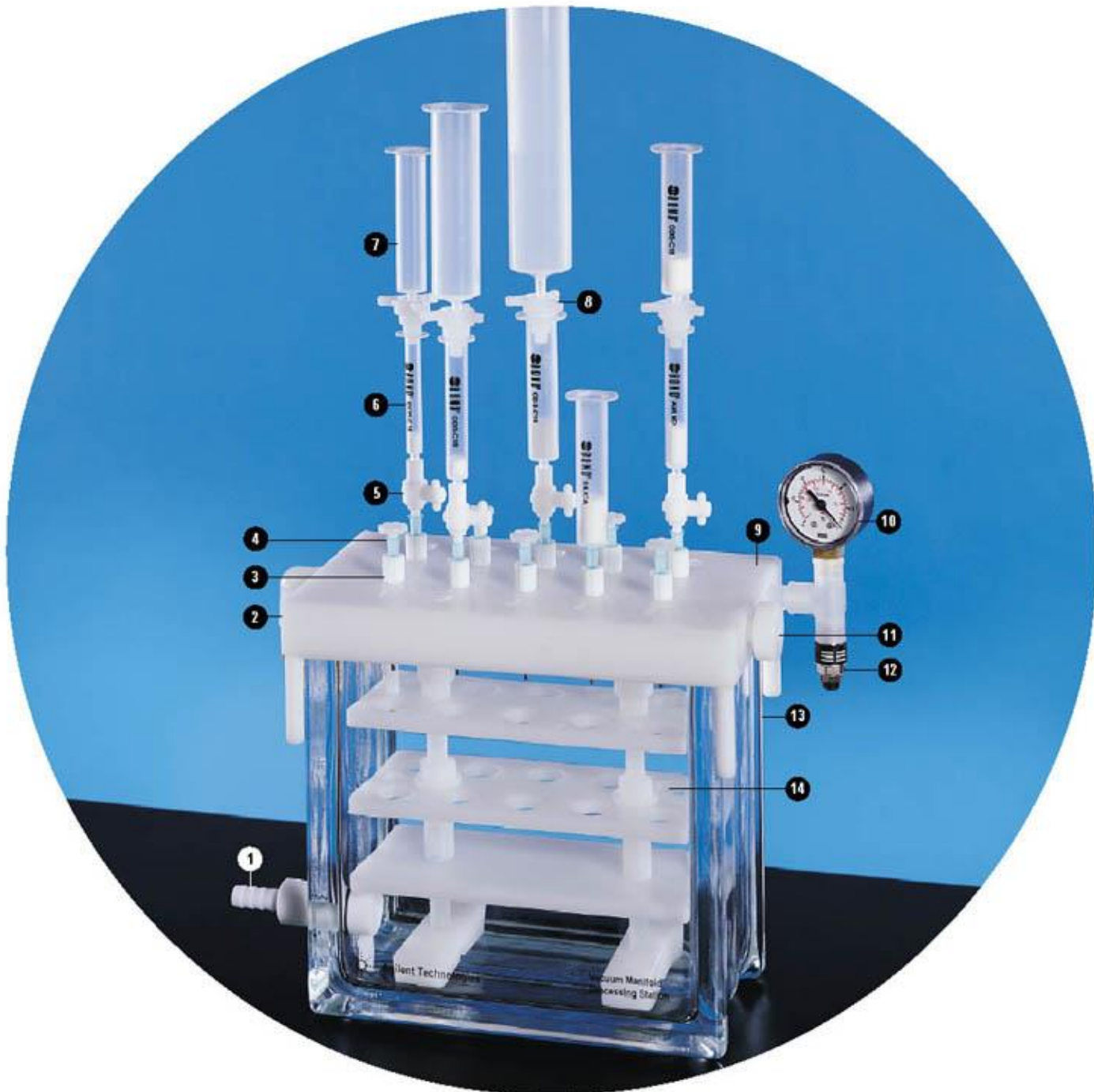
mosás

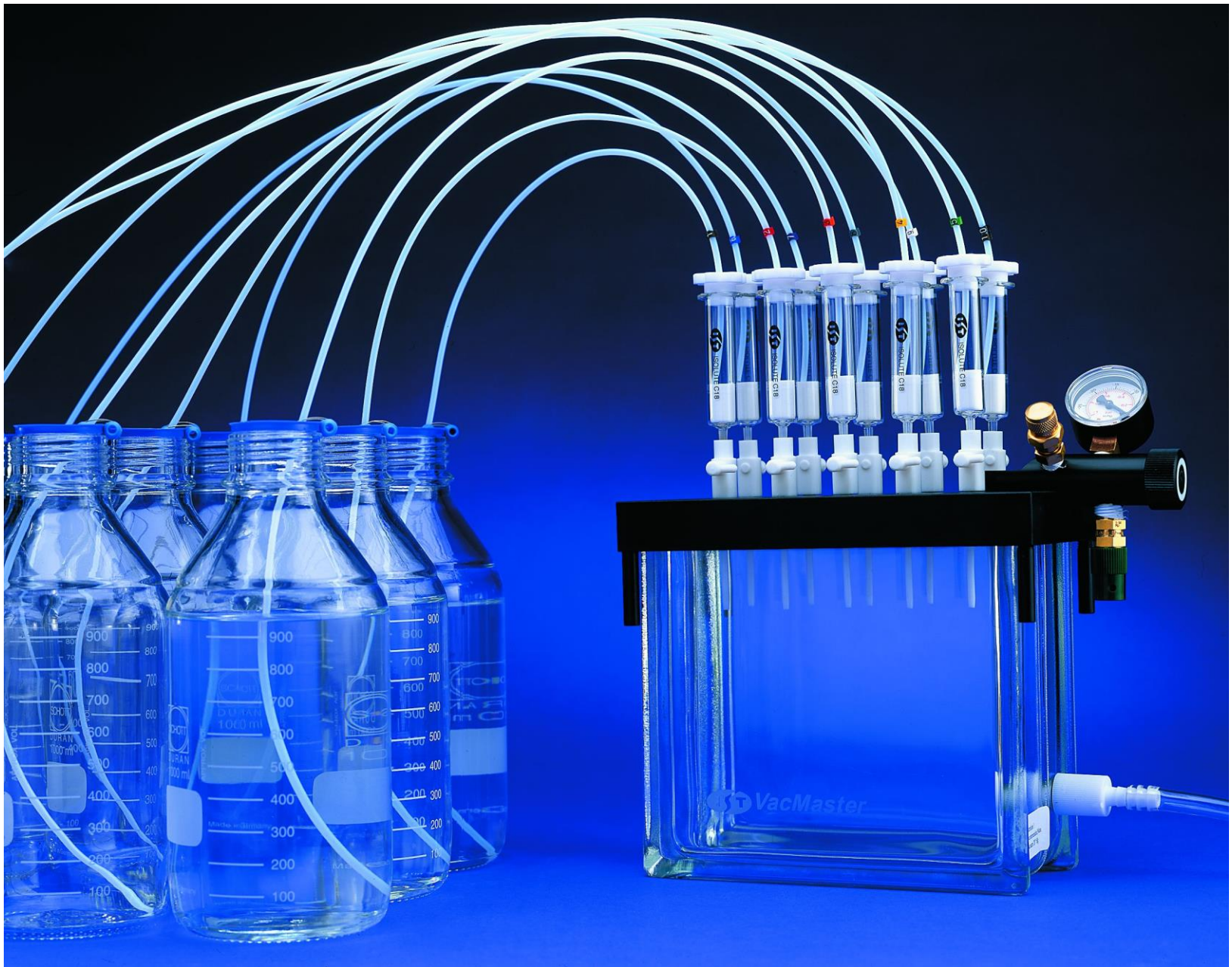


leoldás

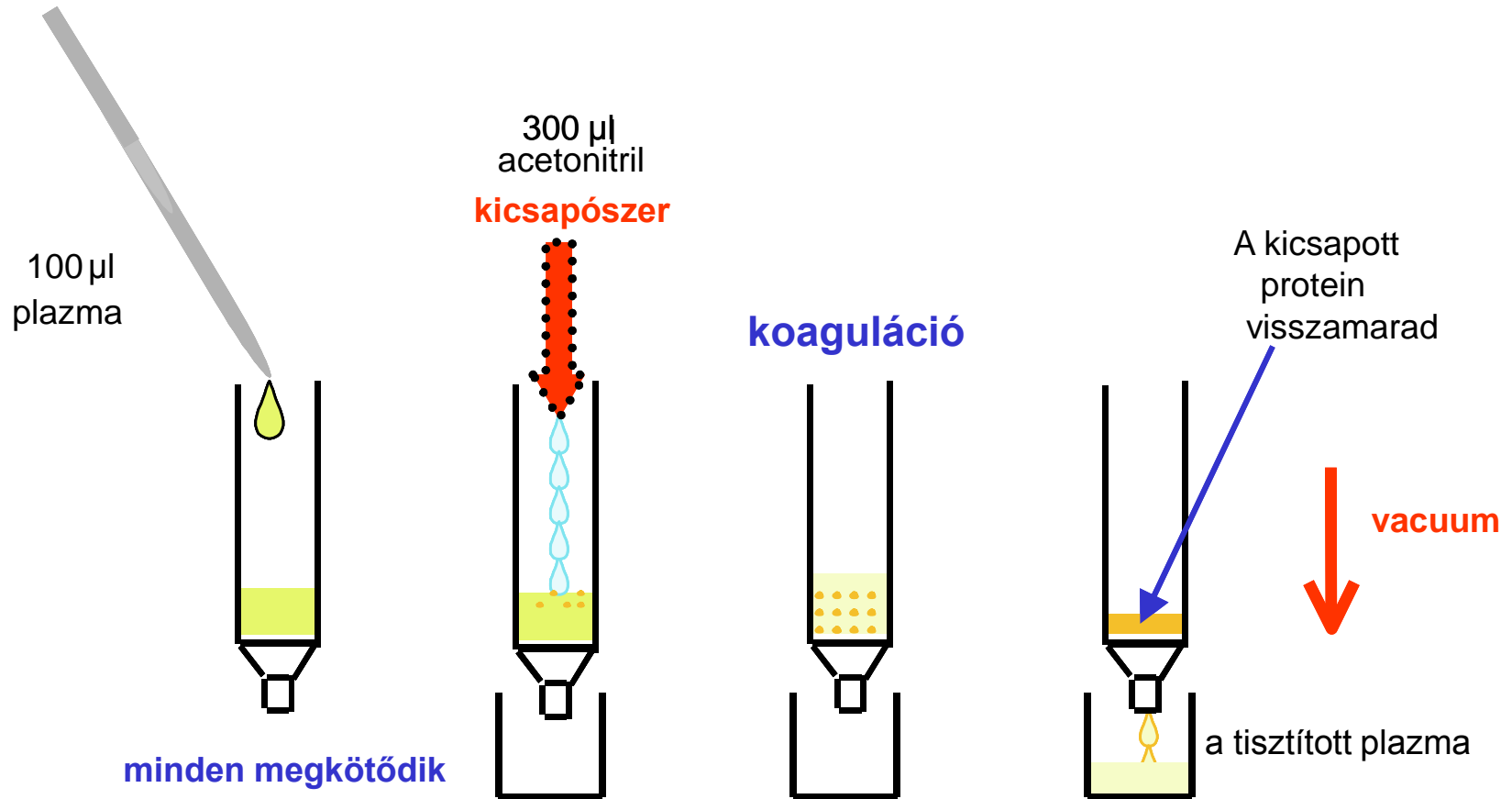








Vérplazma fehérjementesítése



SPME

- SPME-HS-GC-MS
- Immerziós SPME-HPLC

SPME szál



SPME szorbensek

Non-Polar Fibers

Polydimethylsiloxane (PDMS): 100 μ m, 30 μ m, 7 μ m

Polar Fibers

85 μ m Polyacrylate

65 μ m Carbowax[®]-divinylbenzene (CW-DVB)

50 μ m CW-Templated resin (CW-TPR) – HPLC only

Bi-Polar Fibers

65 μ m PDMS-DVB

65 μ m PDMS-DVB StableFlex[™]

75 μ m Carboxen[™]-PDMS

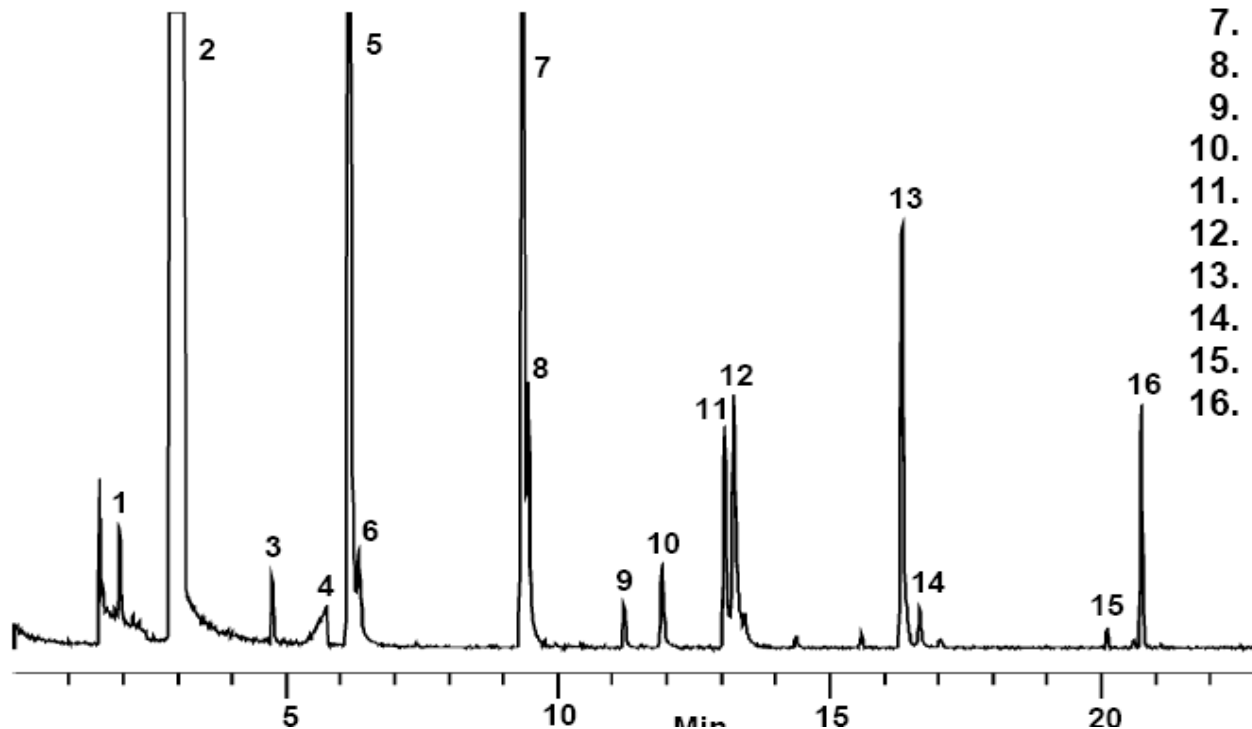
50/30 μ m DVB-Carboxen-PDMS StableFlex

Fibers for the Analysis of Flavors and Fragrance

Fiber Types	Types of Analytes	Concentration Range
75 μ m Carboxen-PDMS	most gases, volatiles	low ppt to high ppb
50/30 μ m DVB-Carboxen-PDMS	some gases, volatiles and semivolatiles	low ppt to high ppb
65 μ m PDMS-DVB	volatiles and semivolatiles	high ppt to low ppm
100 μ m PDMS	volatiles and semivolatiles	low ppb to high ppm
65 μ m Carbowax-DVB	volatile free acids, polar oxygenates	mid ppt to mid ppm

Sample: white wine + 25% NaCl
SPME Fiber: Carboxen™/PDMS
Extraction: 10 min headspace, 40°C
Desorption: 3 min at 290°C
Column: VOCOL™, 30m x 0.25mm ID, 1.5µm
Detector: GC/MS, Quadrapole, m/z = 31-240

1. Sulfur dioxide
2. Ethanol
3. Methyl formate
4. Acetic acid
5. Ethyl acetate
6. Isobutanol
7. Isopentanol
8. 2-Methyl-1-butanol
9. Ethyl butyrate
10. 2,3-Butanediol
11. Hexanol
12. Isoamyl acetate
13. Ethyl hexanoate
14. Hexyl acetate
15. Octanoic acid
16. Ethyl octanoate



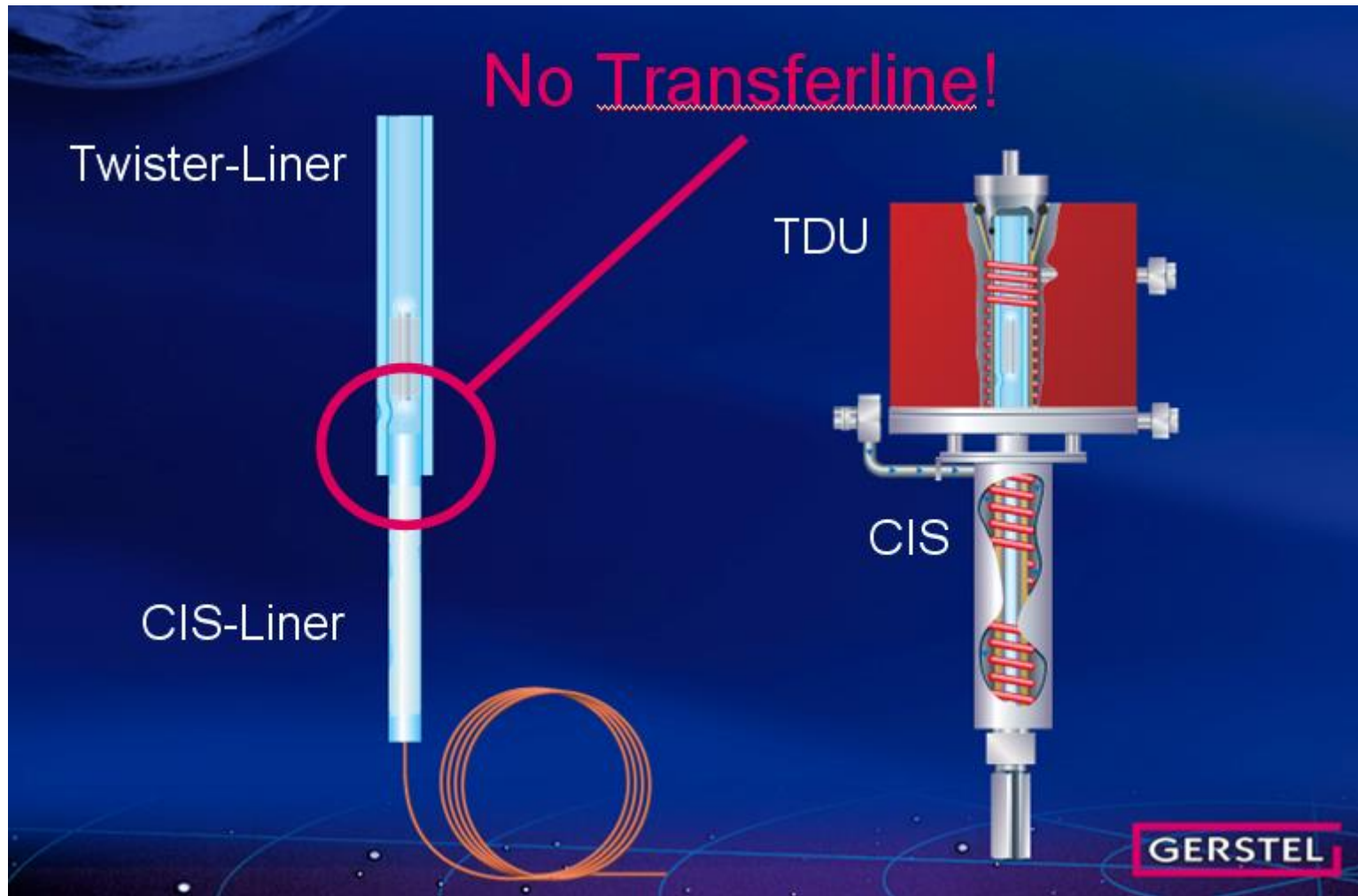
97-0191

Twister (keverőpálcás) extrakció

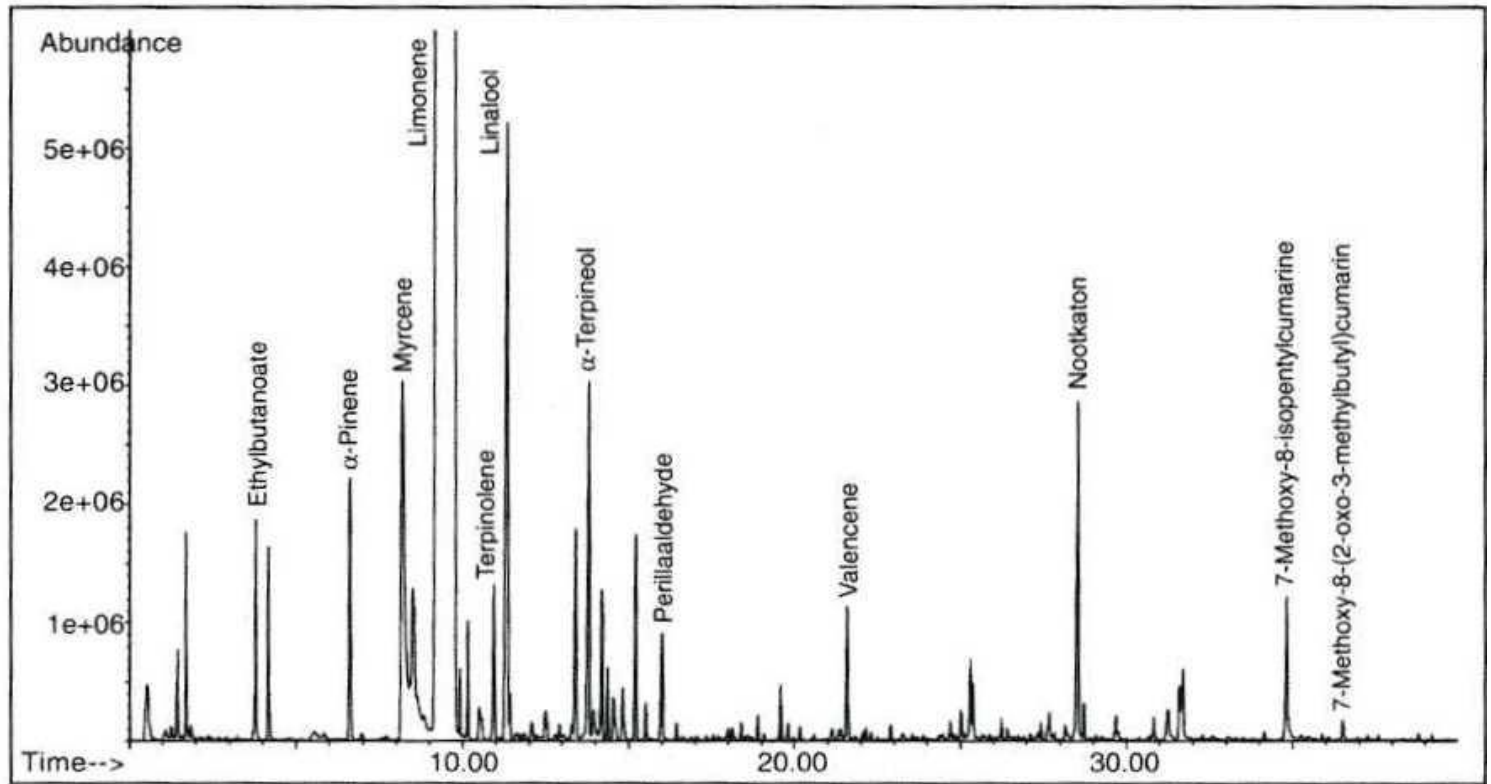


Keveőpálca (twister)
PDMS bevonattal

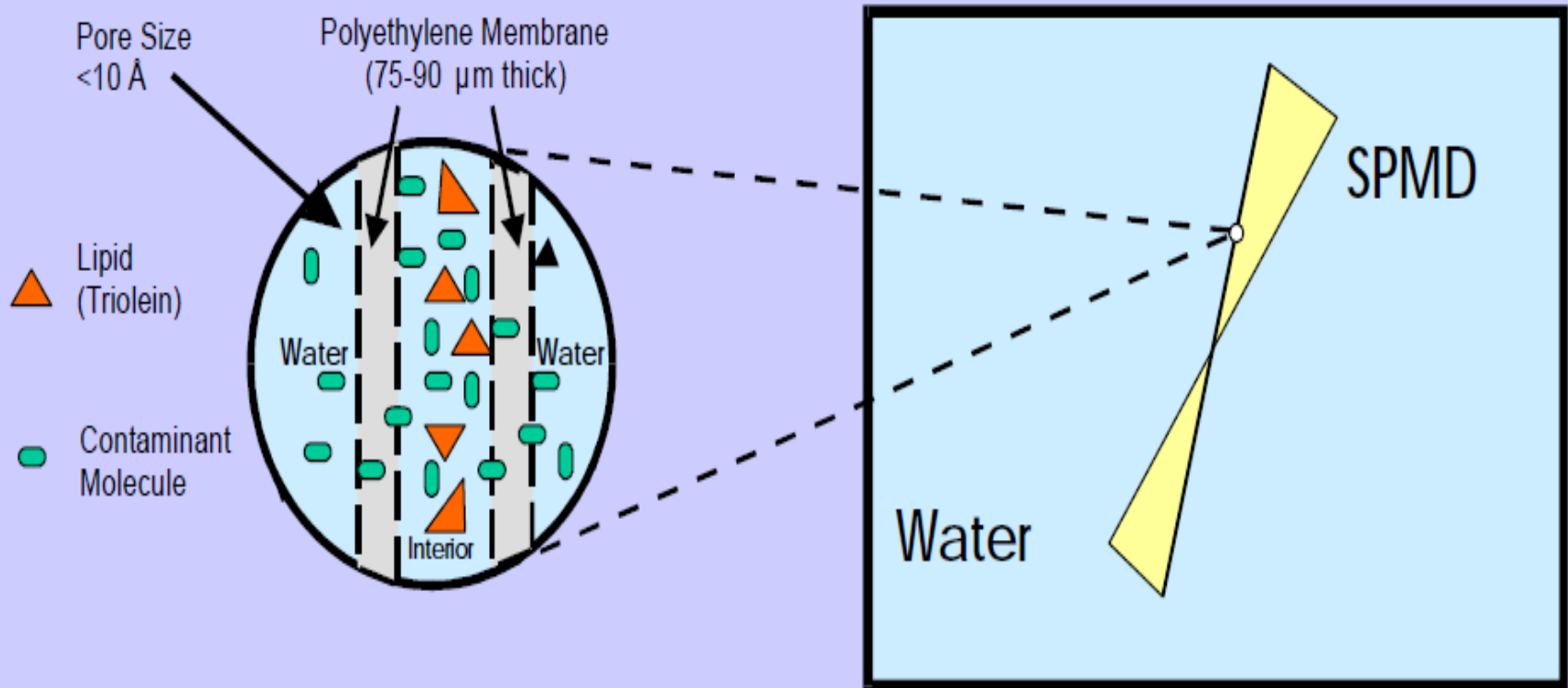
Twister termikus deszorpciója



Chromatogram 1
BSE-TDS-GC-MS analysis of
orange juice



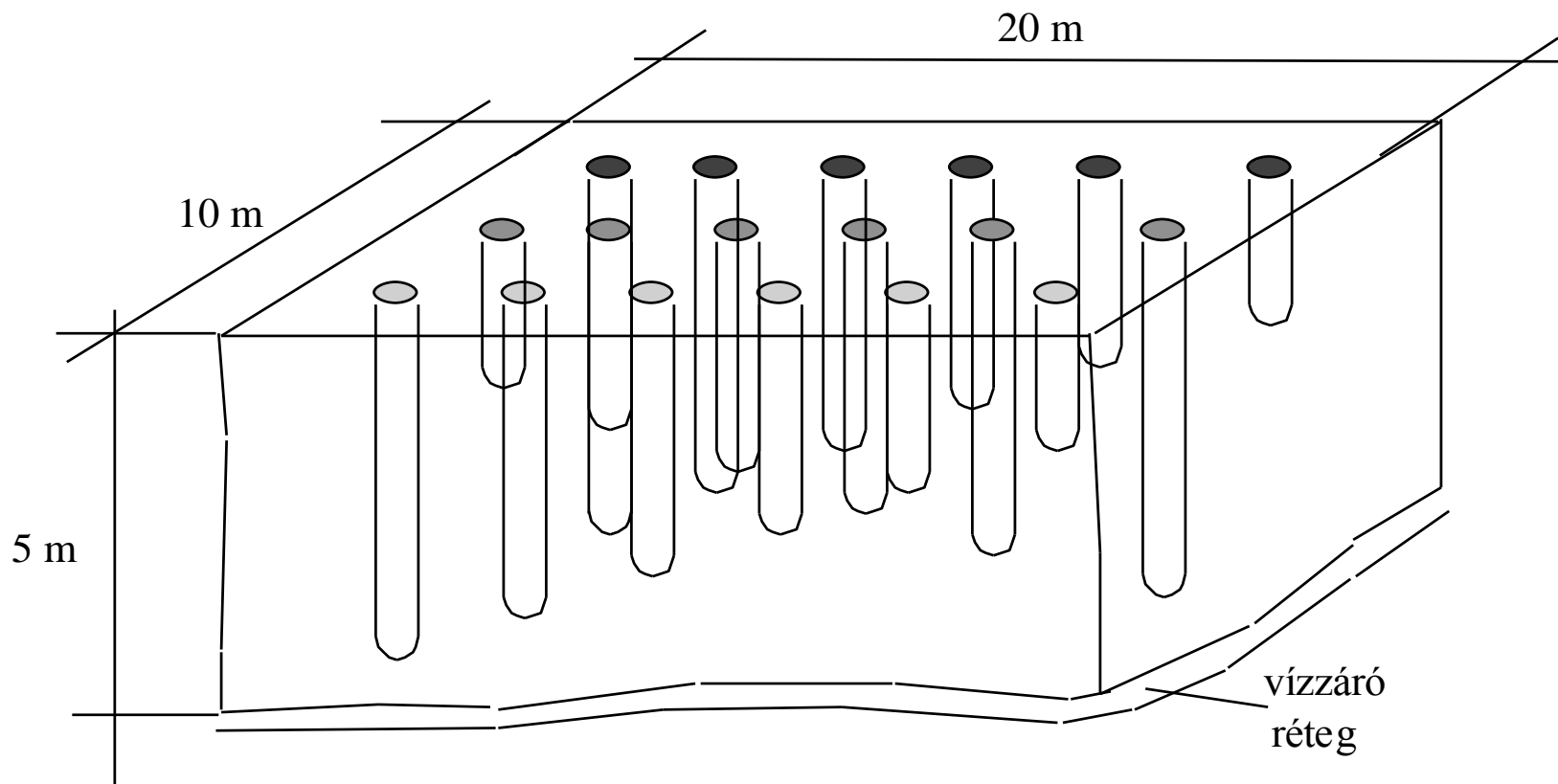
Permeációs mintavétel

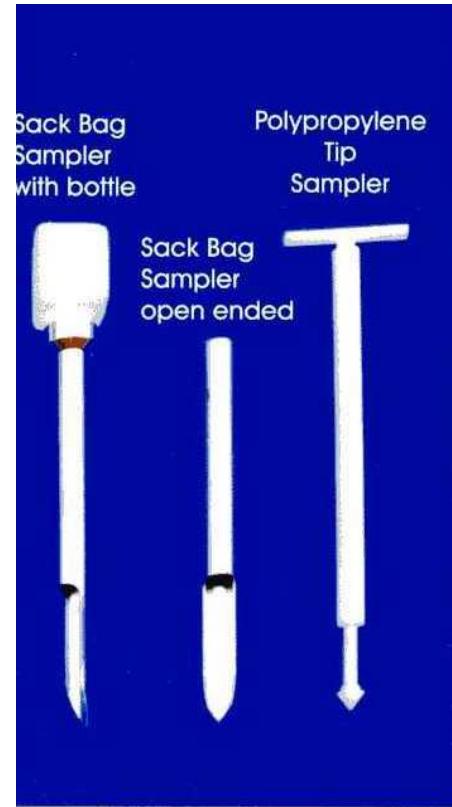


Permeációs mintavétel



Szilárd halmazállapotú anyagok mintázása





A szilárd minta előkezelése

- Méretcsökkentés: aprítás (őrlés), szitálás, homogenizálás
- Kondicionálás
- Bemérés
- Oldás, feltárás

Szervetlen alkotók oldatba vitele

- **1. Szerves mátrix szervetlen alkotóinak kioldása**
- **2. Szervetlen mátrix szerves alkotóinak a kioldása**
- **3. Mineralizálás:**
 - hamvasztás
 - roncsolás: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
- **4. Szervetlen mátrix szervetlen alkotóinak oldatba vitele**
 - mátrix oldása (híg hideg sav, híg meleg sav, tömény sav, oxidáló sav, királyvíz, stb.)
 - feltárás : oldhatatlan anyagok oldatba vitele olvadékban (lúgos ömlesztés, lúgos oxidációs ömlesztés, lúgos redukciós ömlesztés, savanyú feltárás)

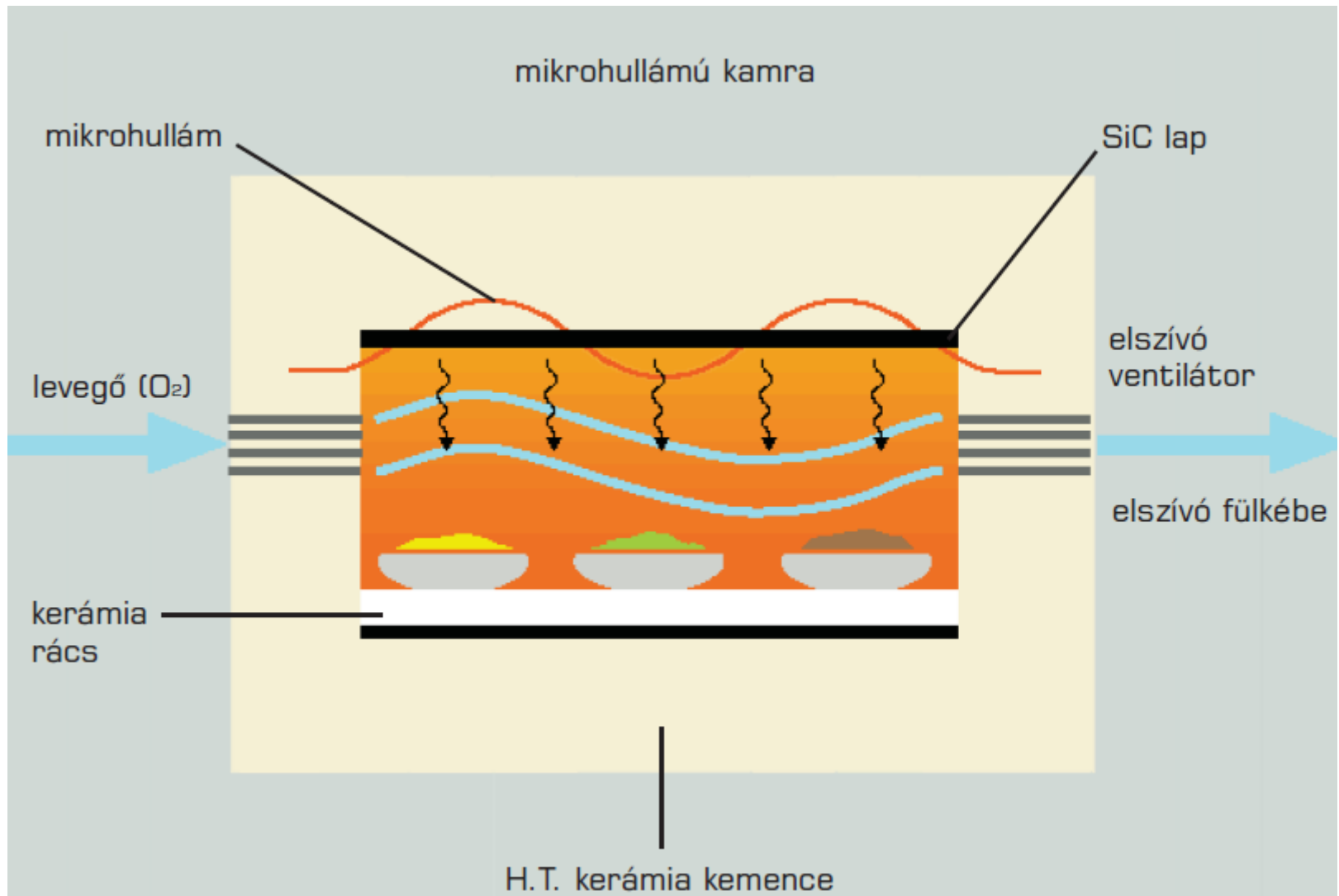
Mikrohullámú hamvasztás



Tipikus szulfáthamvasztási idők:

Minta	Hamvasztási hőmérséklet (°C)	Mikrohull. hamv. idő (perc)	Hagyományos hamv. idő (perc)
lactóz	600	60	480
NFT	800	50	480
cellulóz	800	80	500
nehézolaj	550	230	960
antibiotikumok	850	65	480
zartariksav	800	80	420
PPF	800	80	500

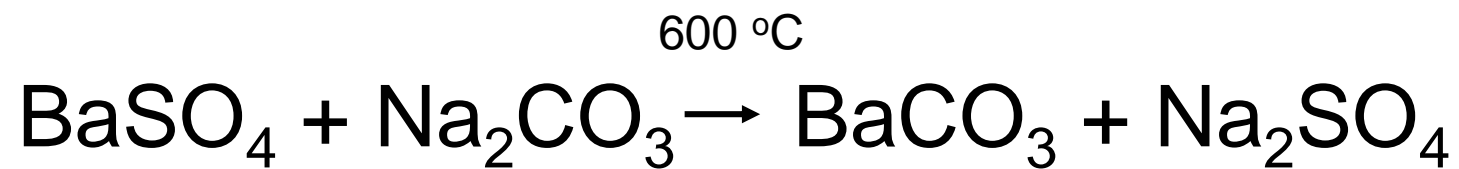
Izzítás, hamvasztás



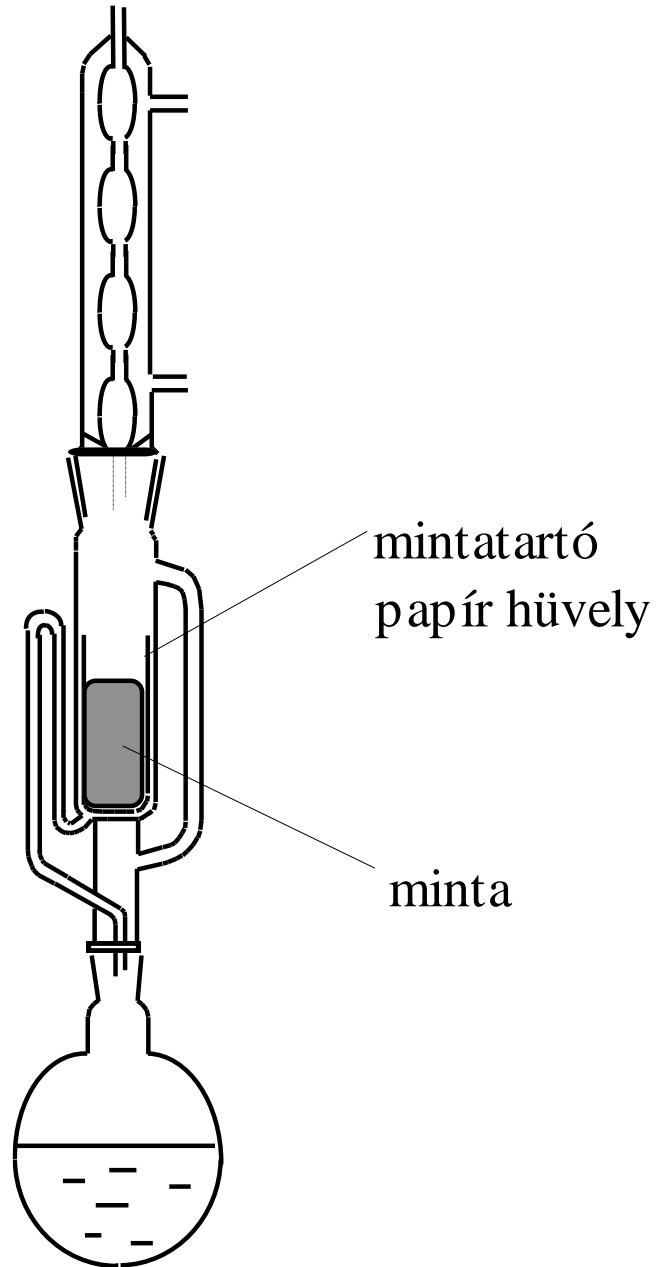
Mikrohullámú Kjeldahl roncsolás



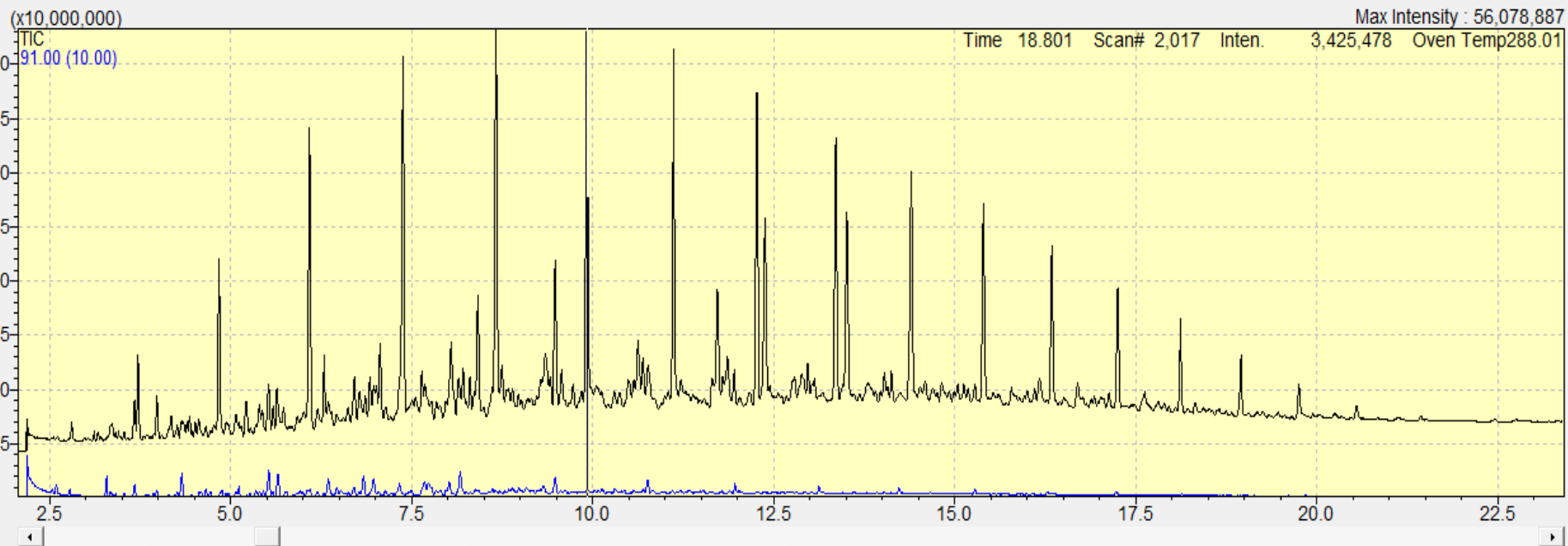
Feltárás



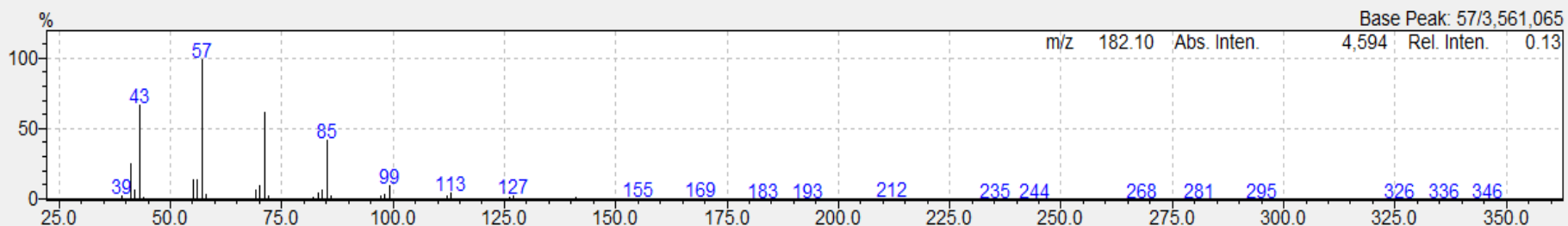
Soxhlet- extraktor



Gázolaj szennyezés talajból

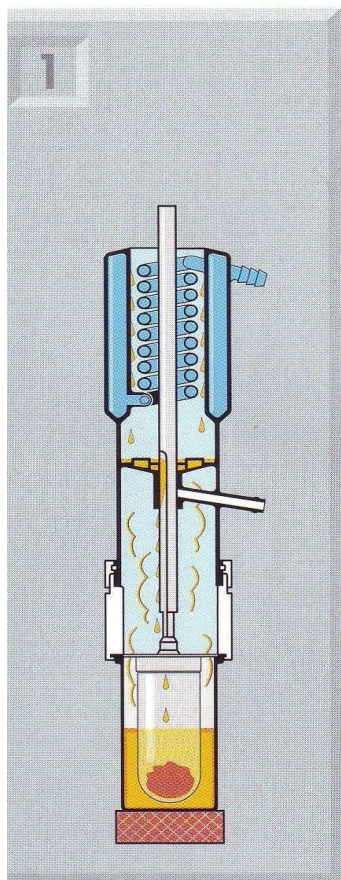


Event#1: Scan Ret.Time: [9.908 -> 9.925] - [9.767 <-> 10.008] Scan#: [950 -> 952] - [933 <-> 962]



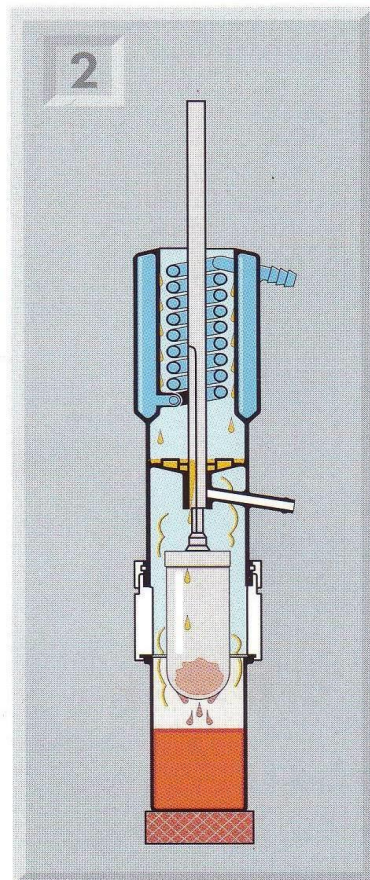
Soxteck

Four automatic steps



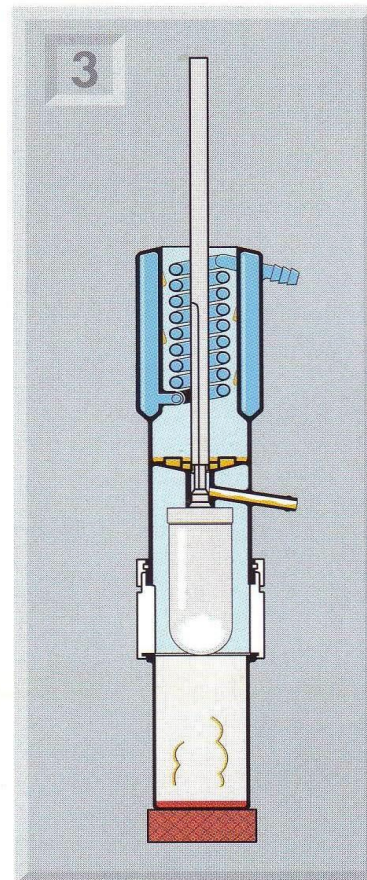
Boiling

Rapid solubilisation in boiling solvent.



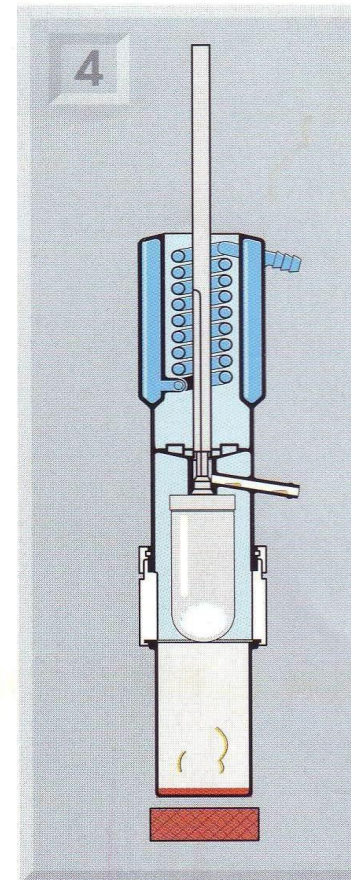
Rinsing

Efficient removal of remaining soluble matter.



Recovery

Automatic collection of distilled solvent for re-use.



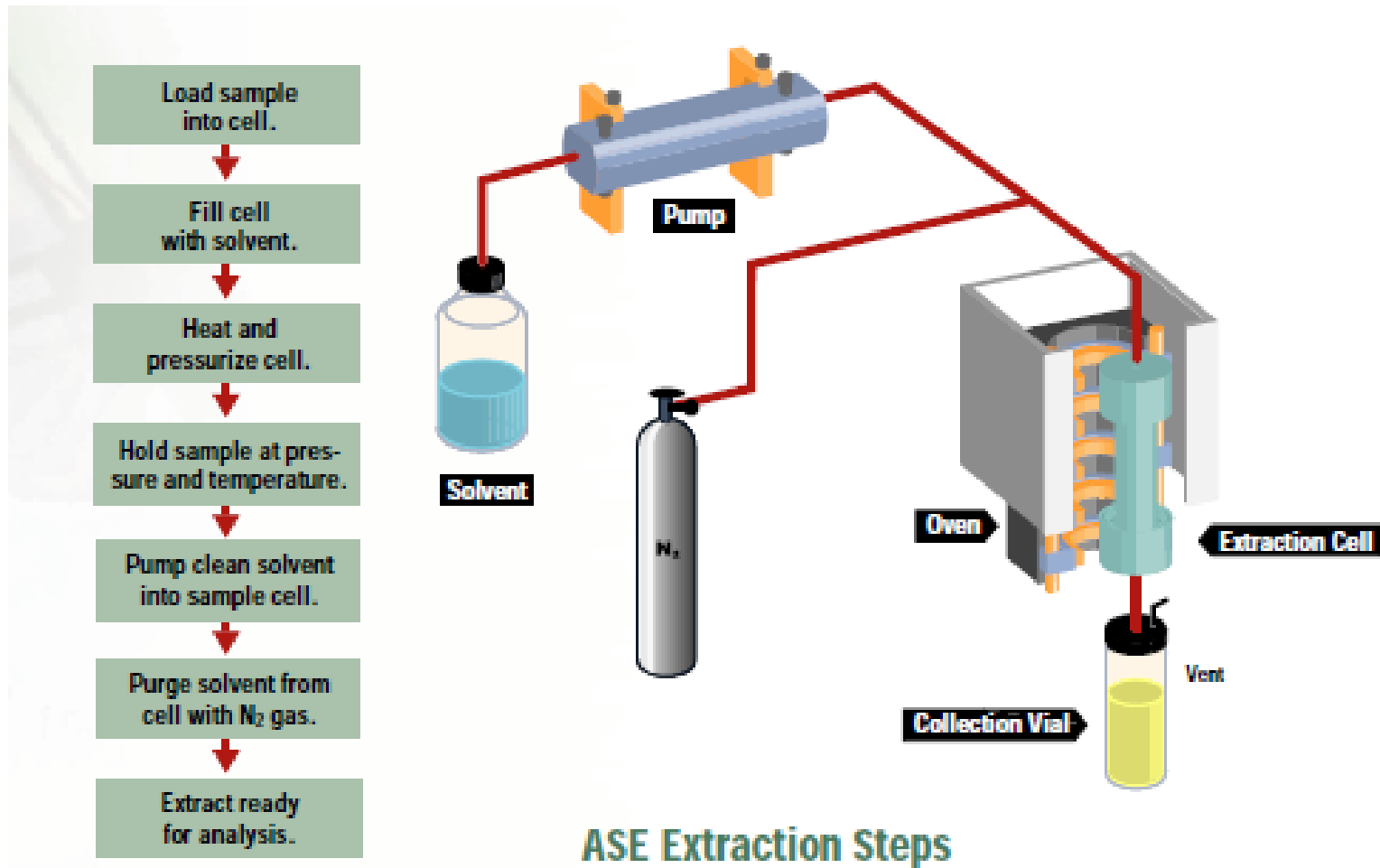
Pre-drying

Elimination of boil-dry risk.

ASE

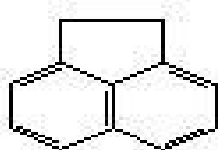


ASE: accelerated solvent extraction

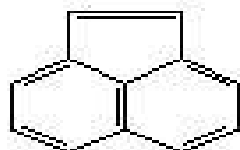




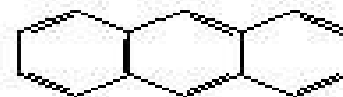
Név	Képlet	Móltömeg	Forráspont °C	Gőzteniő, kPa, 25°C-on
naftalin	C ₁₀ H ₈	128	218	-
antracén	C ₁₄ H ₁₀	178	340	-
fenantrén	C ₁₄ H ₁₀	178	340	-
fluorantén	C ₁₆ H ₁₀	202	375-393	6,5*10 ⁻⁷
pirén	C ₁₆ H ₁₀	202	351	3,1*10 ⁻⁷
benz(a)antracén	C ₁₈ H ₁₂	228	435	1,5*10 ⁻⁸
krizén	C ₁₈ H ₁₂	228	435	5,7*10 ⁻⁸
benz(b)fluorantén	C ₂₀ H ₁₂	252	481	6,7*10 ⁻⁸
benz(k)fluorantén	C ₂₀ H ₁₂	252	481	2,1*10 ⁻⁸
benz(j)fluorantén	C ₂₀ H ₁₂	252	481	7,0*10 ⁻¹⁰
benz(a)pirén	C ₂₀ H ₁₂	252	493-496	7,3*10 ⁻¹⁰
benz(e)pirén	C ₂₀ H ₁₂	252	493	7,4*10 ⁻¹⁰
indeno(1,2,3-cd)pirén	C ₂₂ H ₁₂	276	525	1,3*10 ⁻¹¹
dibenz(a,h)antracén	C ₂₂ H ₁₂	276	-	
benz(g,h,i)perilén	C ₂₂ H ₁₄	278	524	1,3*10 ⁻¹¹



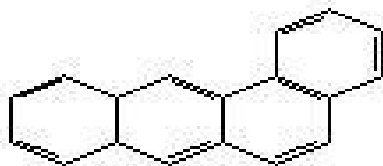
Acenaphthene



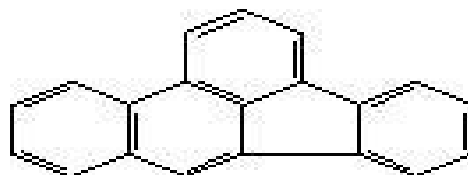
Acenaphthylene



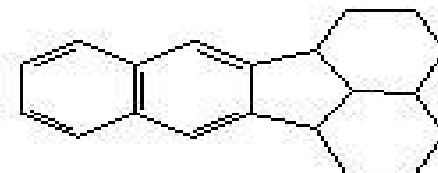
Anthracene



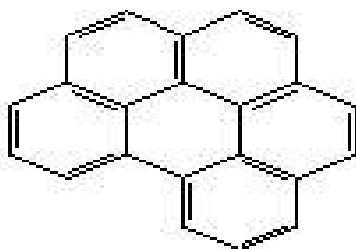
Benz[a]anthracene



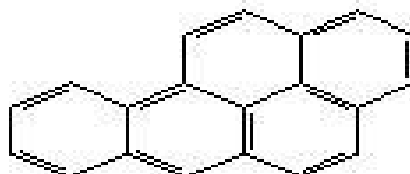
Benzo[b]fluoranthene



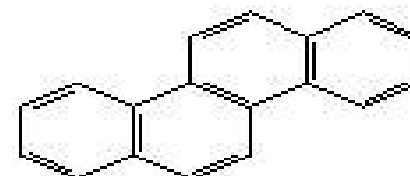
Benzo[k]fluoranthene



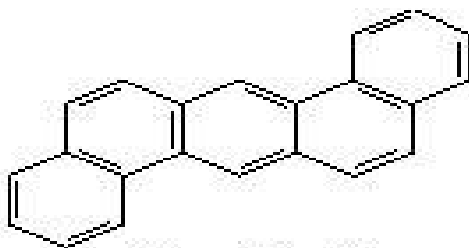
Benzo[g,h,i]perylene



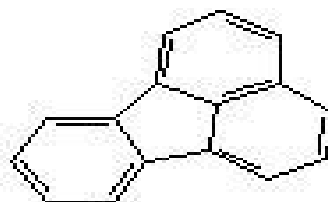
Benzo[a]pyrene



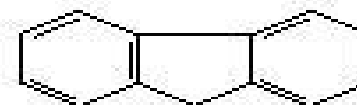
Chrysene



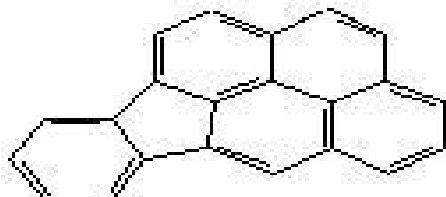
Dibenz[a]anthracene



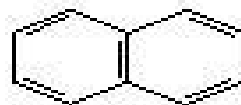
Fluoranthene



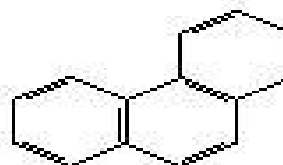
Fluorene



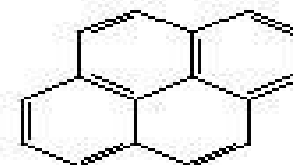
Indene[1,2,3-cd]pyrene



Naphthalene

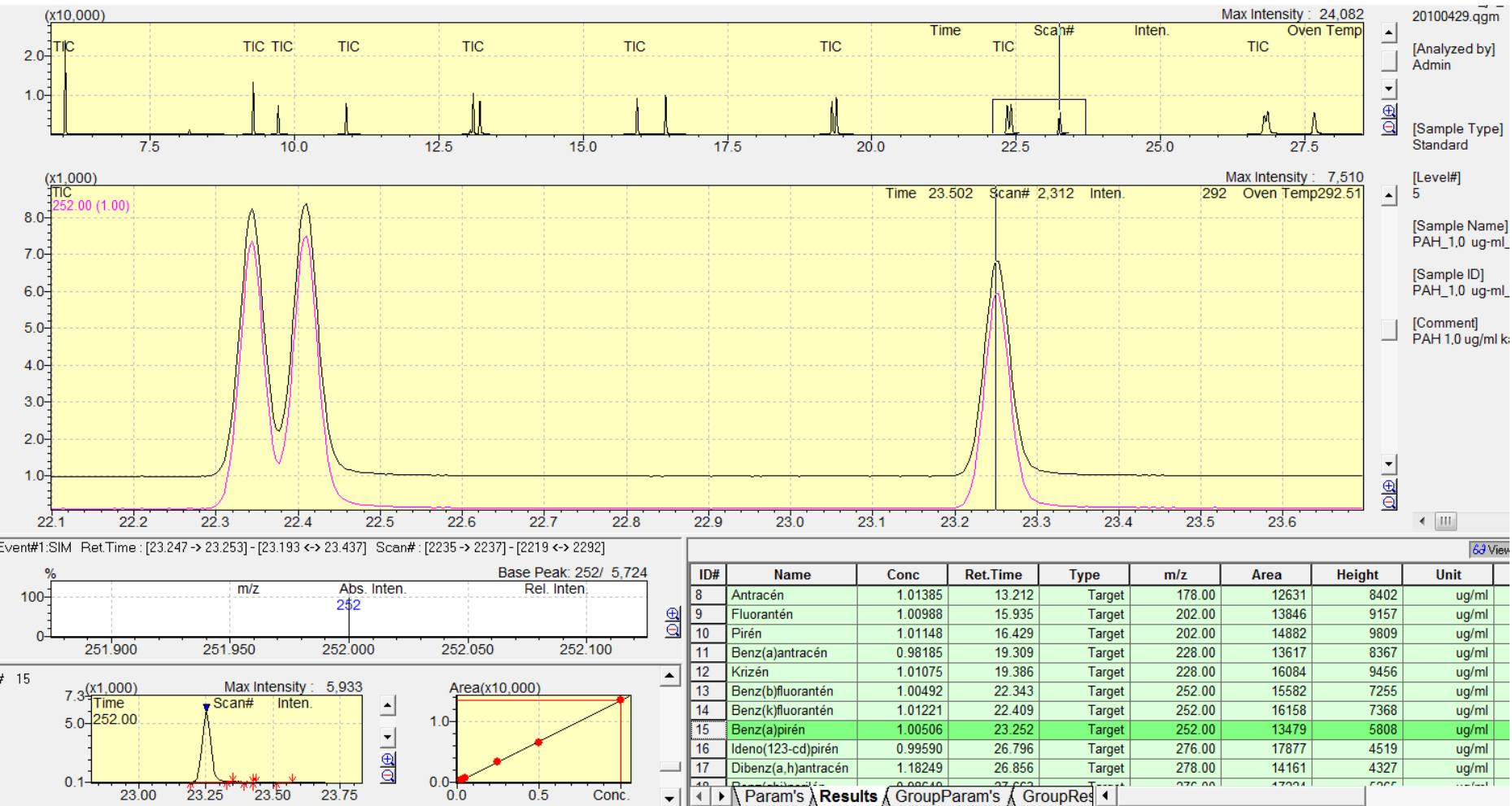


Phenanthrene

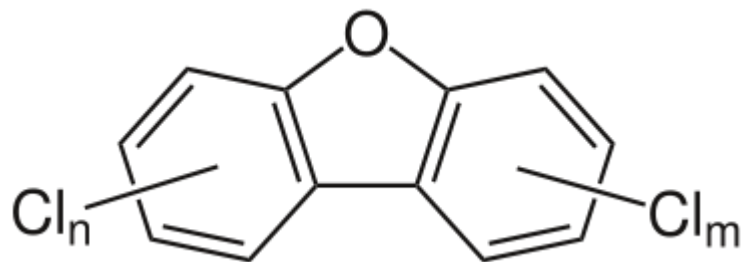
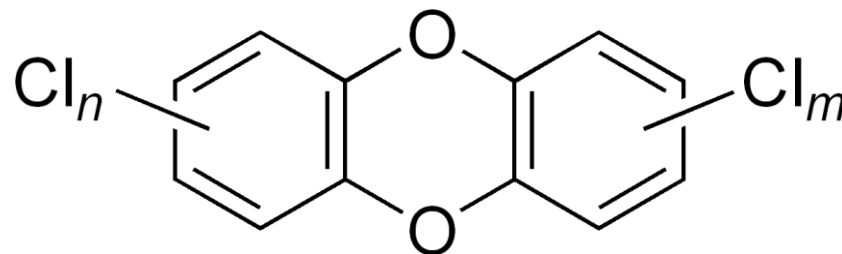
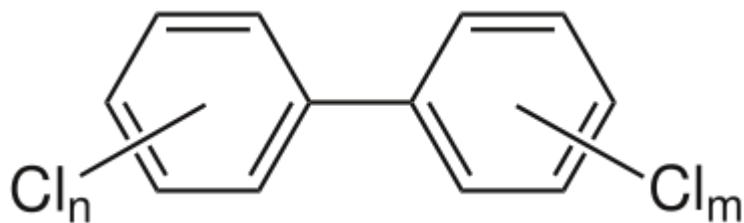


Pyrene

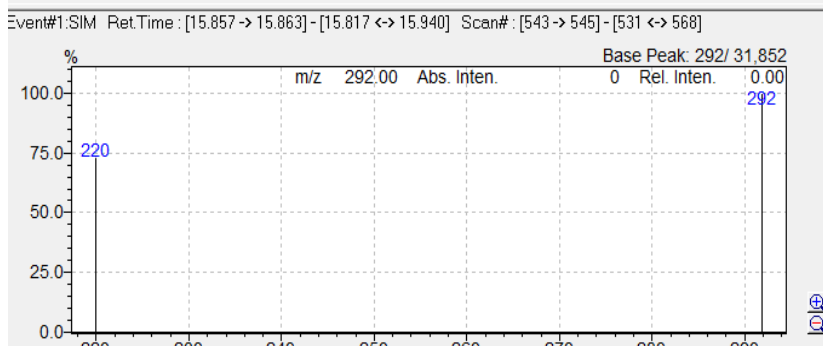
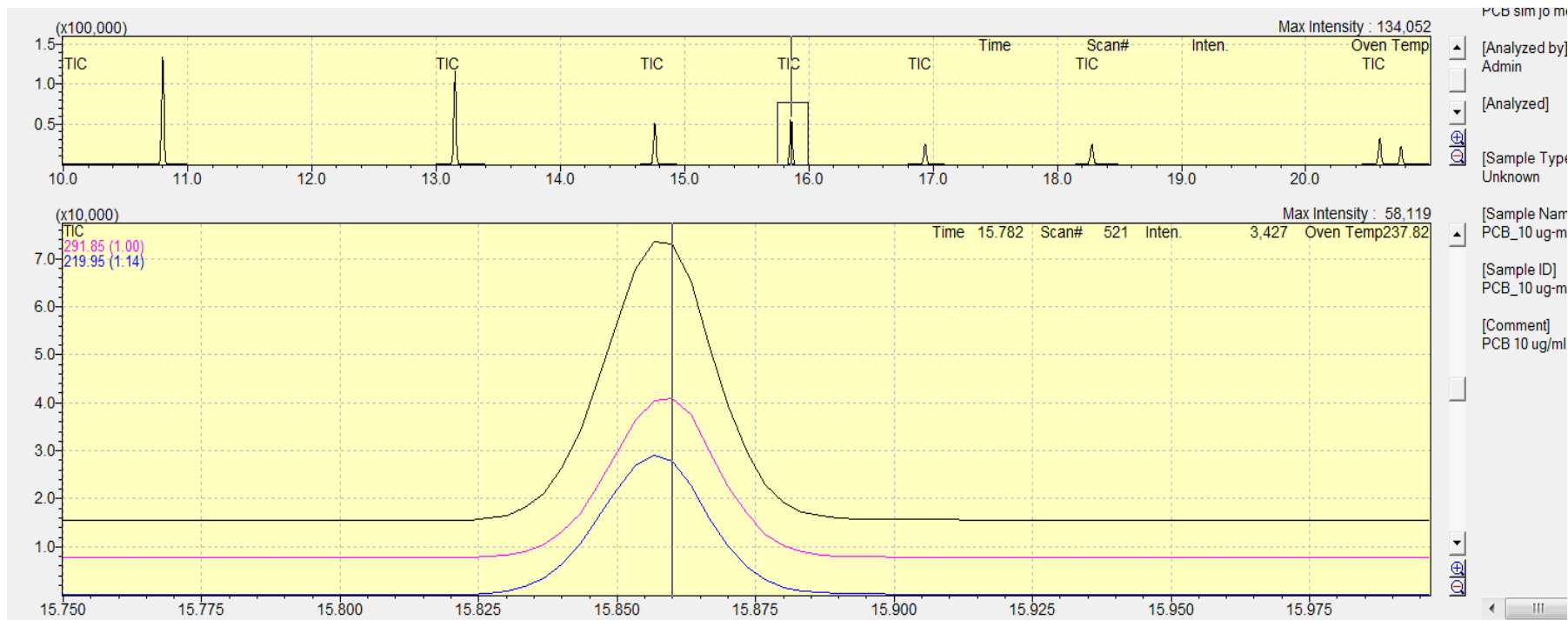
PAH GC-MS analízis, lehetne HPLC-vel is!



PCB (209), dioxinok (75), dibenzofuránok (135)



PCB



ID#	Name	Type	ISTD Gr	m/z	Ret.Time	Ret. Index	Unit
1	2-klór-bifenil	Target	1	188.00	10.800	0	ug/ml
2	2,3-diklór-bifenil	Target	1	221.90	13.152	0	ug/ml
3	2,4,5-triklór-bifenil	Target	1	255.90	14.760	0	ug/ml
4	2,2',4,4'-tetraklór-bifenil	Target	1	291.85	15.857	0	ug/ml
5	2,2',3',4,6-pentaklór-bifenil	Target	1	325.80	16.934	0	ug/ml
6	2,2',4,4',5,6'-hexaklór-bifenil	Target	1	289.90	18.278	0	ug/ml
7	2,2',3,3',4,4',6-heptaklór-bifenil	Target	1	323.80	20.598	0	ug/ml
8	2,2',3,3',4,5',6,6'-oktaklór-bifenil	Target	1	287.90	20.768	0	ug/ml

PCB sim jo m

[Analyzed by] Admin

[Analyzed]

[Sample Type] Unknown

[Sample Name] PCB_10 ug-m

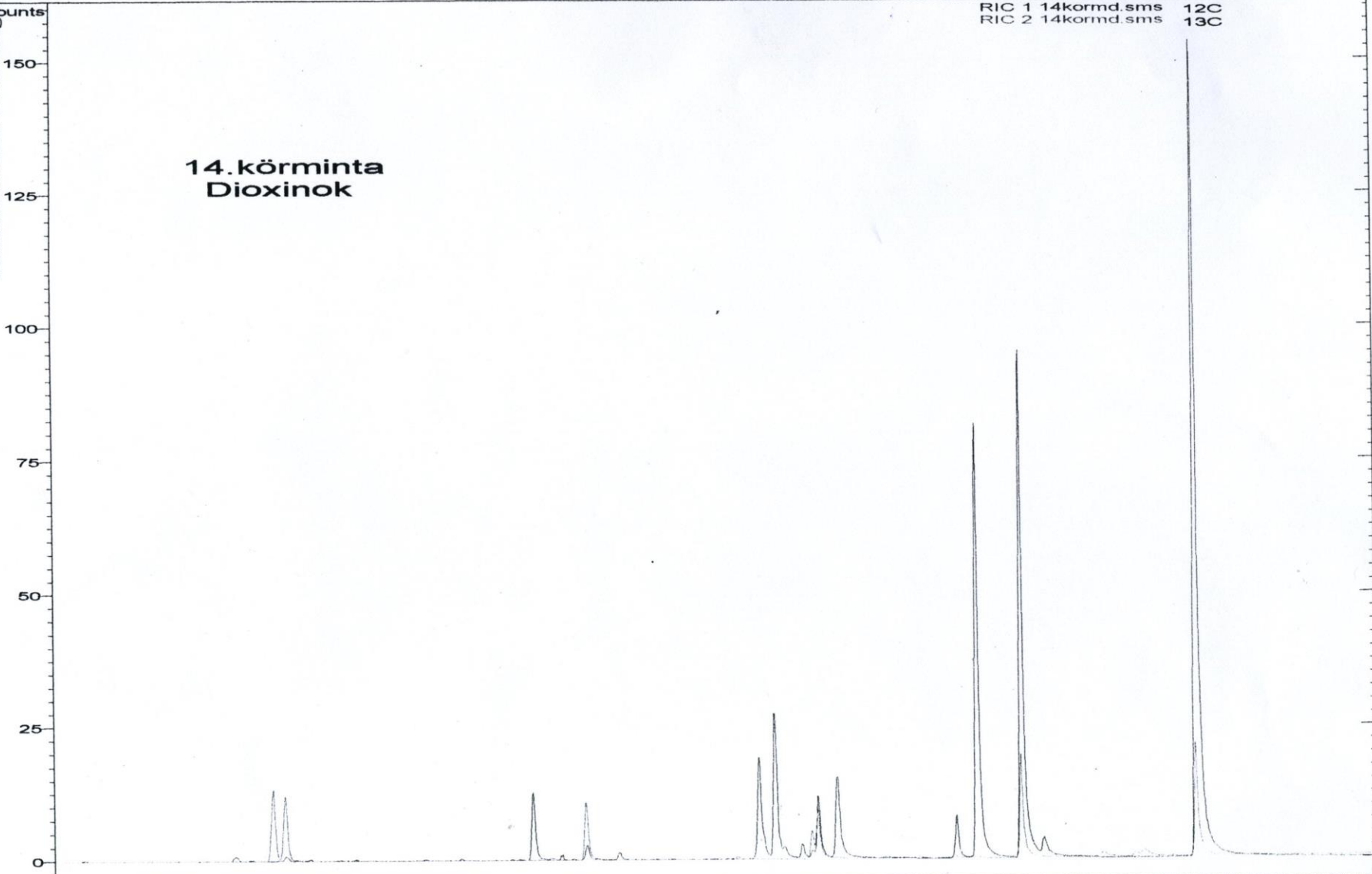
[Sample ID] PCB_10 ug-m

[Comment] PCB 10 ug/ml

3/1.-számú melléklet
14.körminta RIC kromatogramjai

RIC 1 14kornd.sms 12C
RIC 2 14kornd.sms 13C

14.körminta Dioxinok



Segment	Congener	Retention Time (min)	Scans
Segment 2	TCDD	20	1869
Segment 3	PeCDD	25	2723
Segment 4	HxCDD	30	3578
Segment 5	HpTCDD	35	4430
Segment 6	OCDD	35	4430

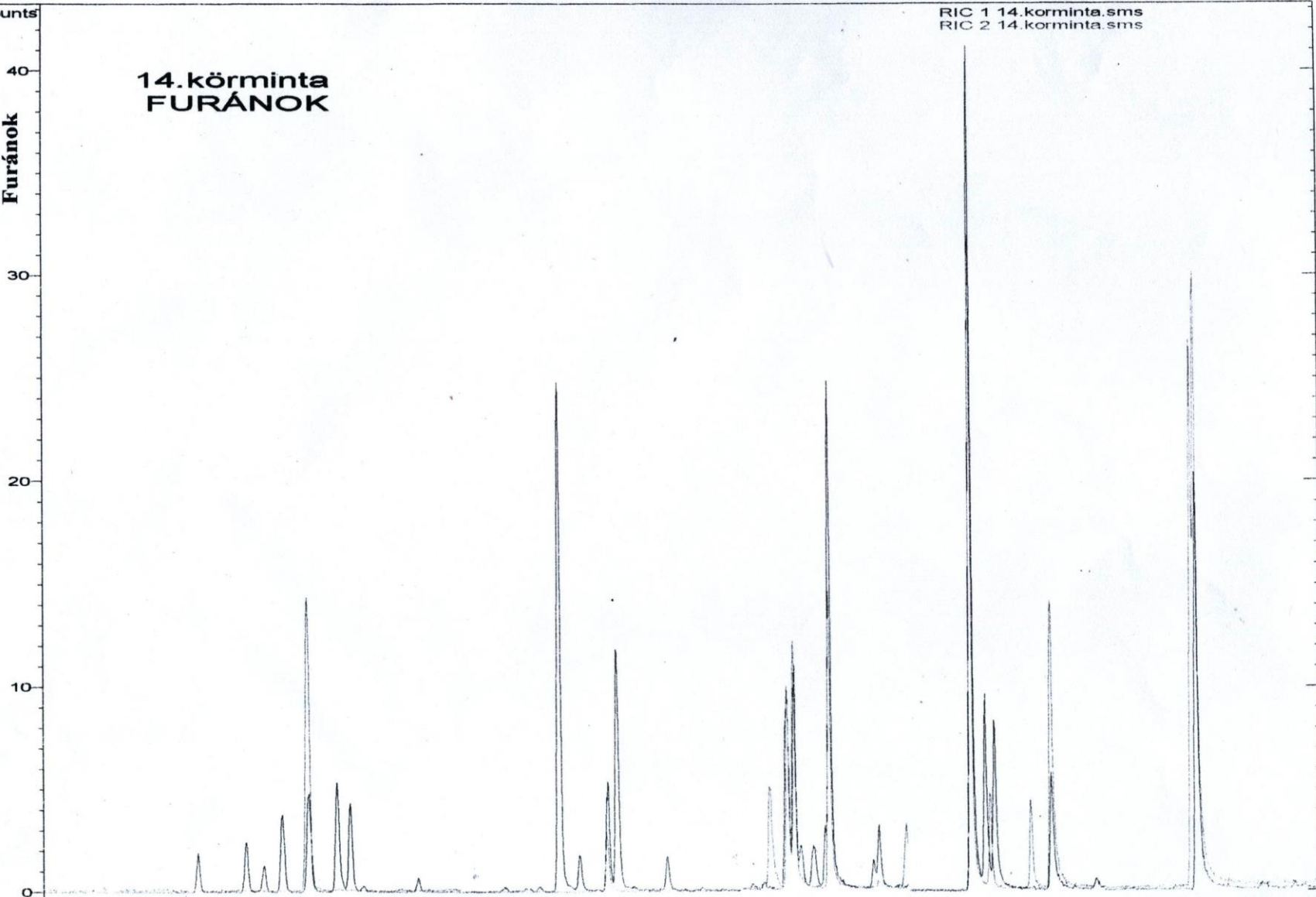
4/1.számú melléklet

14.körminta RIC kromatogramra

Furánok

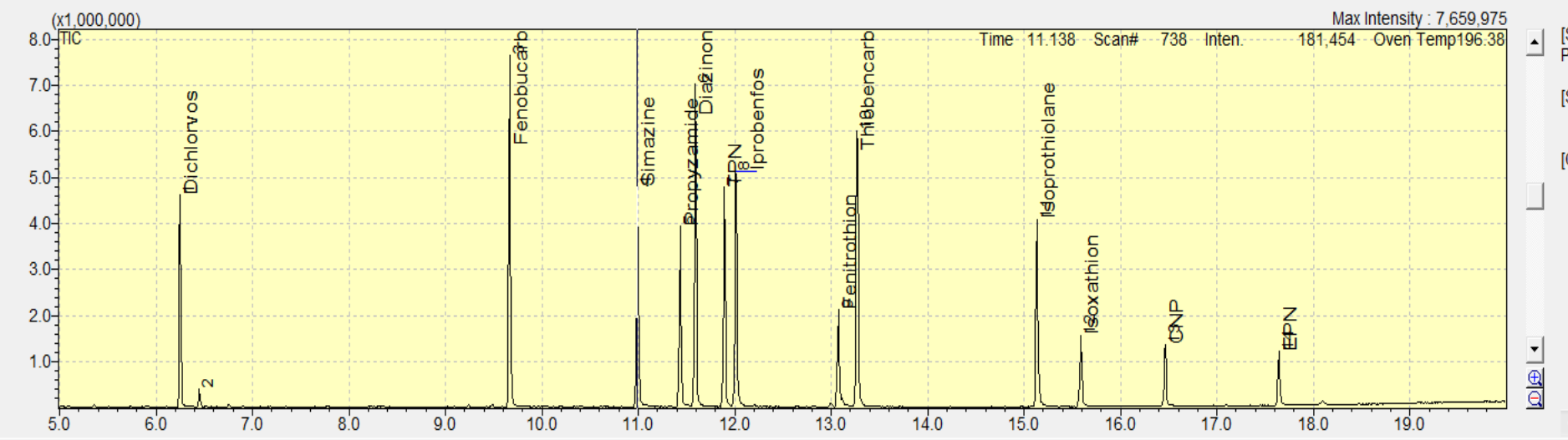
14.körminta
FURÁNOK

RIC 1 14.korminta.sms
RIC 2 14.korminta.sms

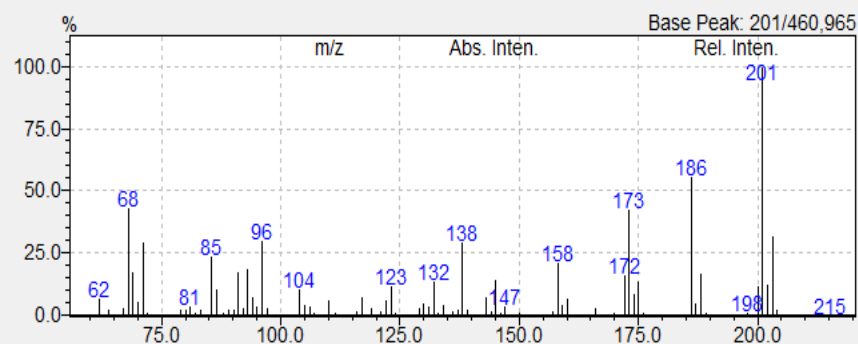


Compound	Retention Time (min)	Scan Range
TCDF	20	1860
PeCDF	25	2748
HxCDF	30	3503
HpCDF	35	4272
OCDF	35	4272

Peszticidek: talaj, hulladék



Event#1: Scan Ret.Time: [10.983->11.000]-[10.942<->11.292] Scan#: [719->721]-[714<->756]



ID#	Name	Type	ISTD Gr	m/z	Ret.Time	Ret. Index	Unit	Ref.Ions
1	Dichlorvos	Target	0	185.00	6.250	0	ug/L	109.00
2	Fenobucarb	Target	0	150.00	9.667	0	ug/L	121.00
3	Simazine	Target	0	201.00	10.992	0	ug/L	186.00
4	Propyzamide	Target	0	173.00	11.433	0	ug/L	255.00
5	Diazinon	Target	0	304.00	11.592	0	ug/L	179.00
6	TPN	Target	0	266.00	11.892	0	ug/L	264.00
7	Iprobenfos	Target	0	204.00	12.017	0	ug/L	91.00
8	Fenitrothion	Target	0	277.00	13.075	0	ug/L	260.00
9	Thiobencarb	Target	0	100.00	13.267	0	ug/L	257.00

Data Acquisition Parameters

Sampler
 GC
 MS
 Description

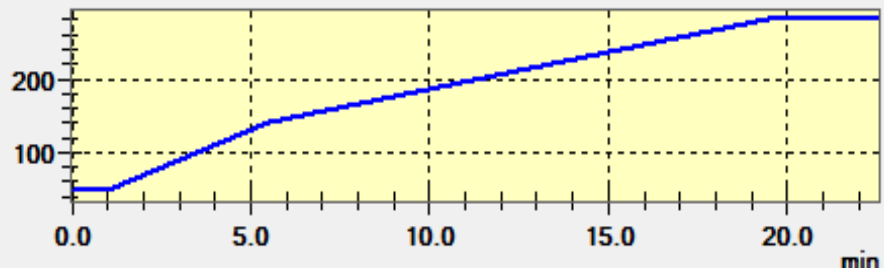
Inj. Port: SPL1 Inj. Heat Port: INJ1

Column Oven Temp.: °C

Injection Temp.: °C

Injection Mode:

Sampling Time: min



Carrier Gas: He Prim. Press.: 500-900

Flow Control Mode:

Pressure: kPa

Total Flow: mL/min

Column Flow: mL/min

Linear Velocity: cm/sec

Purge Flow: mL/min

Split Ratio:

Program:

	Rate	Final Temperature	Hold Time
0	-	50.0	1.00
1	20.00	140.0	0.00
2	10.00	280.0	3.00
3	0.00	0.0	0.00

Total Program Time: 22.50 min

Column

Name: Rtx-5MS

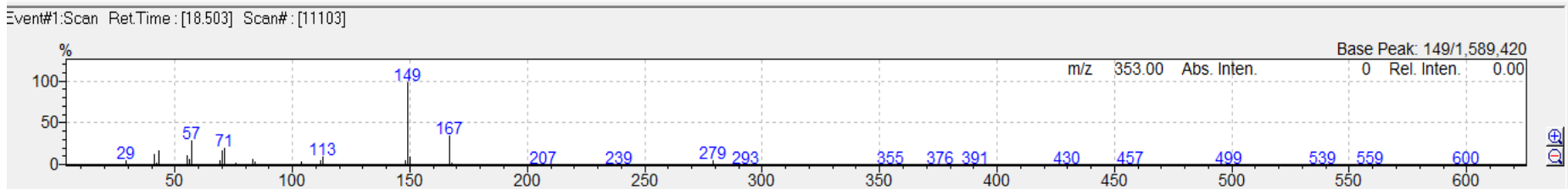
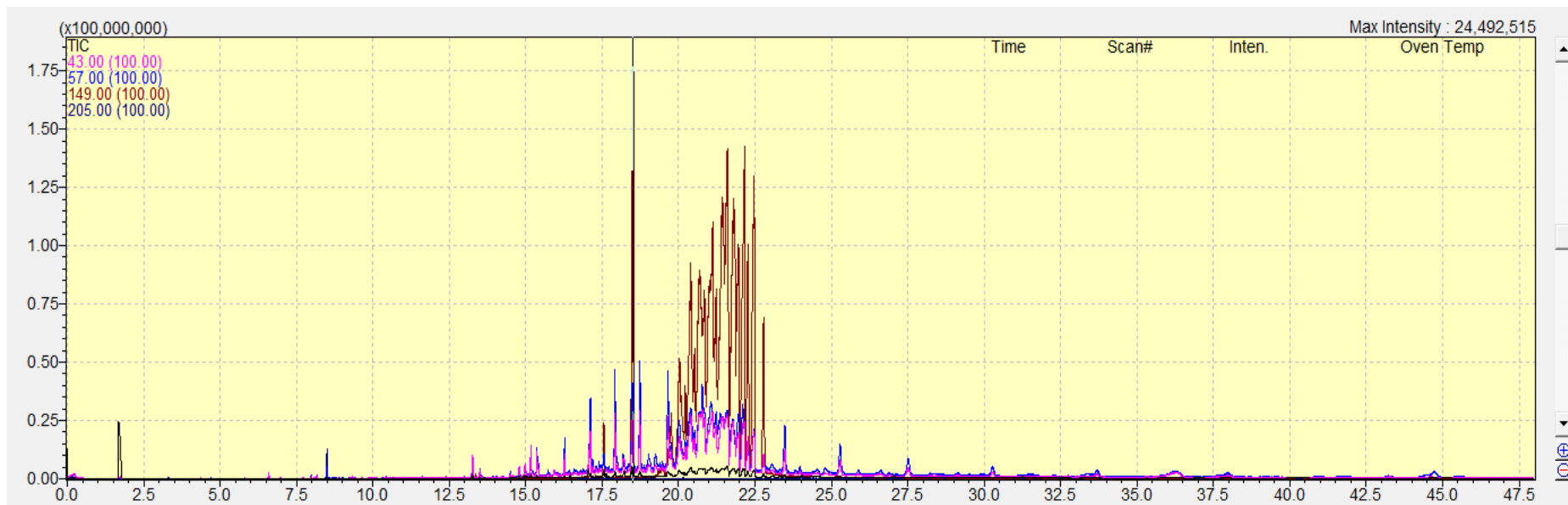
Thickness: 0.25 um

Length: 30.0 m

Diameter: 0.25 mm

Set..

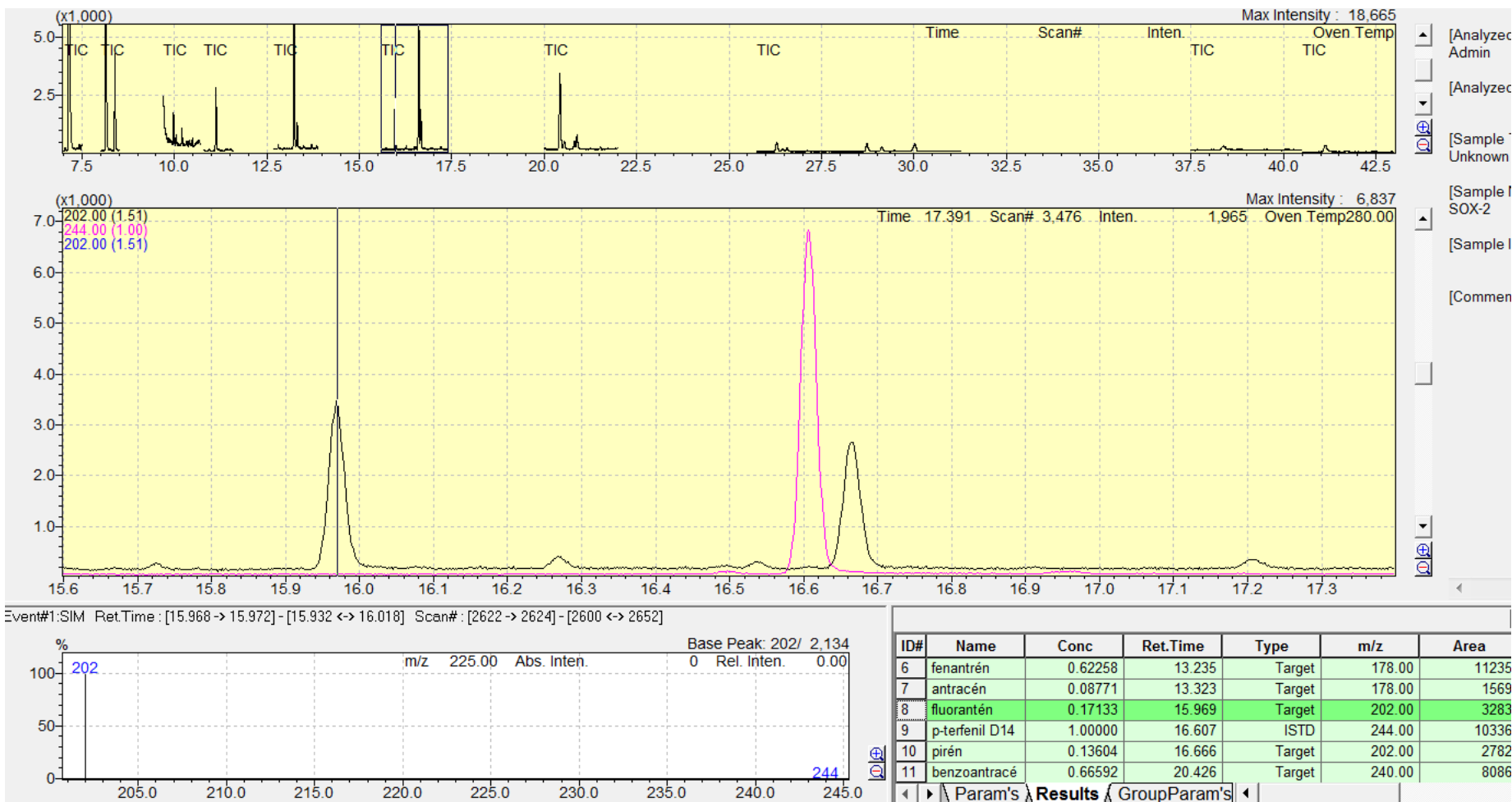
o-ftálsav-észterek: felszíni vízben, talajban, hulladékban



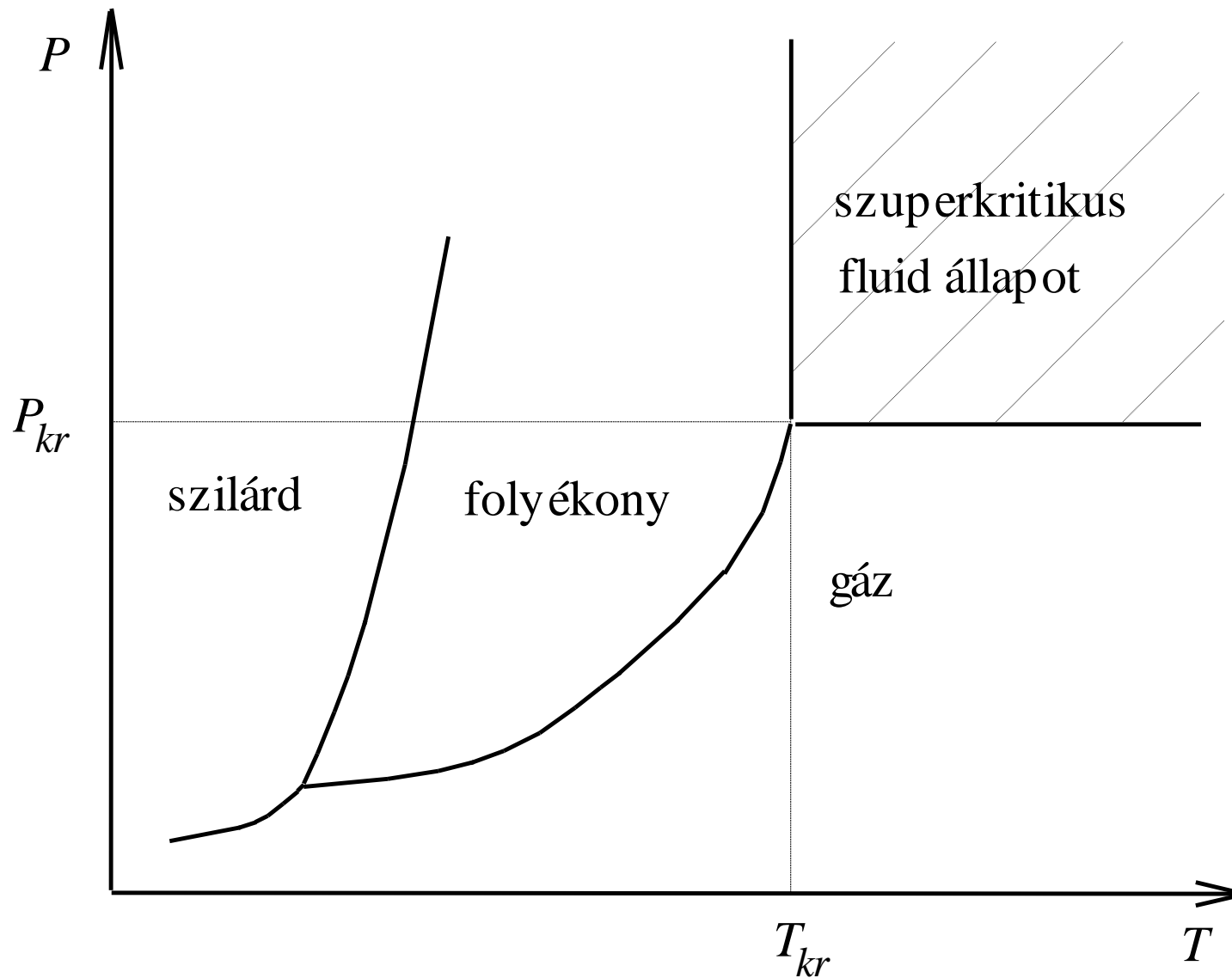
QuEChERS

- „Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe”

PAH-ok kávéból



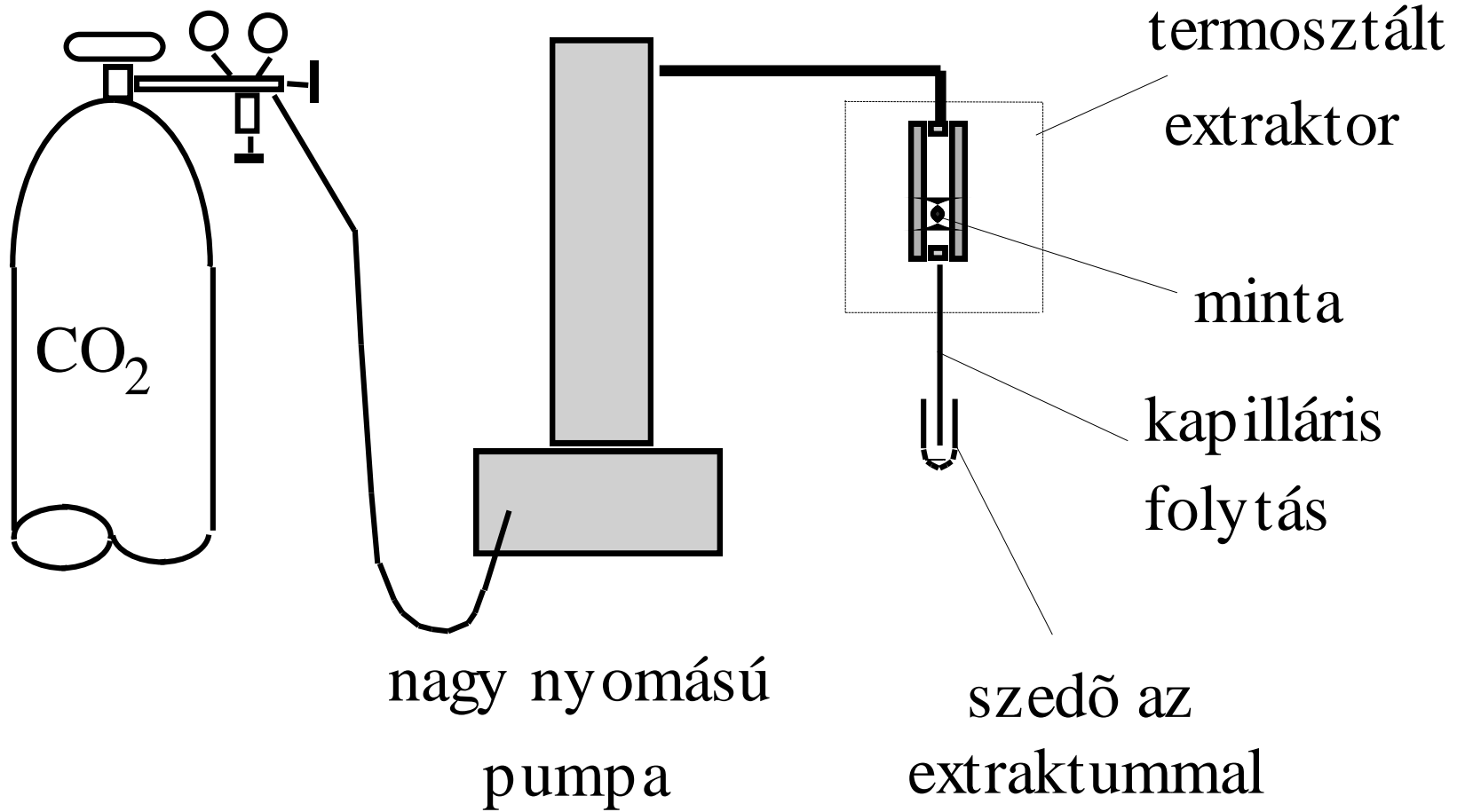
Szuperkritikus fluid állapot



Szuperkritikus fluidumok

	P_{kr} (bar)	T_{kr} (°C)	(g/cm ³)
CO₂	72,9	31	0,446
N₂O	72,3	36,5	0,457
CF₂Cl-CF₂Cl	37,1	146,7	0,582
SF₆	37,1	46	0,750
n-C₅	33,3	197	0,252
i-propanol	47	253	0,273

SF extraktor



Származékképzés:

hőstabilitás

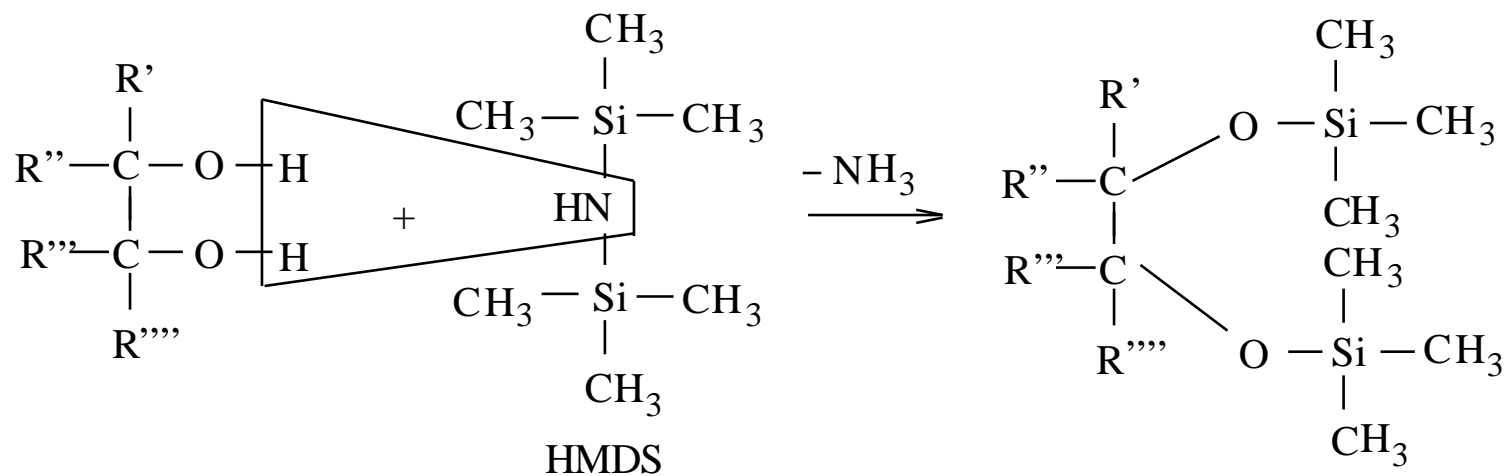
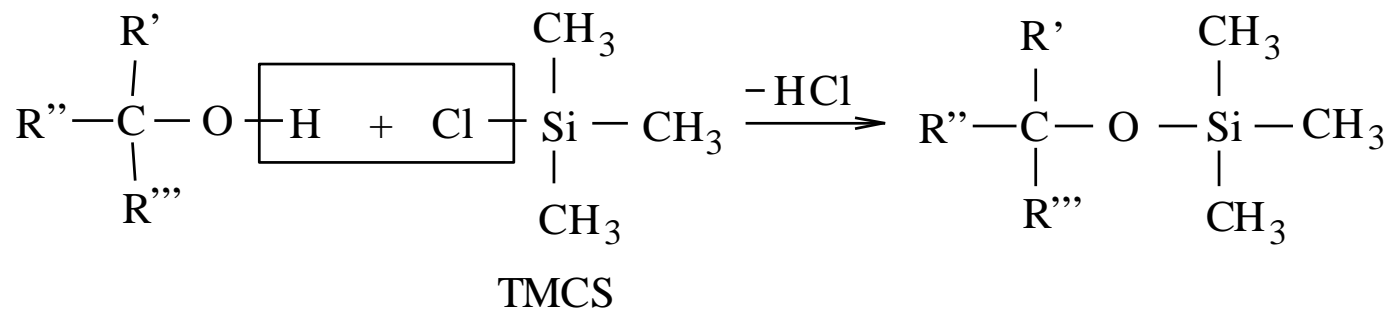
detektálhatóság

elválaszthatóság javítása

- **-szililezés**
- **-észterezés, átészterezés**
- **-alkil-éter képzés**
- **-acilezés**
- **-oximálás, hidrazonképzés**

- **Acilezés aromás és fluor tartalmú acilező szerekkel,**
- **Metanizálás, stb.**

OH, -SH, SOH, =POH, =NOH, -NH₂, -COOH, -CONH₂, =NH.



TMCS, trimetil-klór-szilán,
(CH₃)₃SiCl

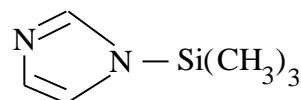
DMCS, dimetil-klór-szilán,
(CH₃)₂SiCl

HMDS, hexametil-diszilazán,
(CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃

MTSA, N-metil-N-trimetil-szilil-acetamid , $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

BSA, N,O-bis-trimetil-szilil-acetamid, $\text{CH}_3-\overset{\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3}{\text{C}}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

TSIM, trimetil-szilil-imidazol,



BSTFA,

N,O-bis-trimetil-szilil-trifluoro-acetamid , $\text{CF}_3-\overset{\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3}{\text{C}}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

MSTFA,

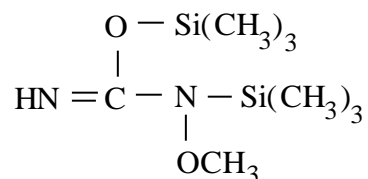
N-metil-N-trimetil-szilil-trifluoro-acetamid $\text{CF}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

MTBSTFA,

N-metil-N-(tercierbutil-dimetil)-trifluoro-acetamid, $\text{CF}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

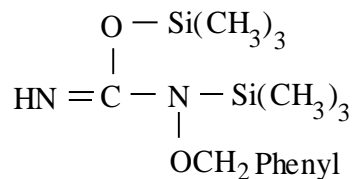
BSMOC,

N-metoxi - N,O-bis-trimetil-szilil-karbamát , (Szederkényi, 1986)



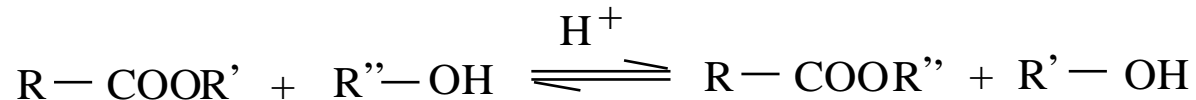
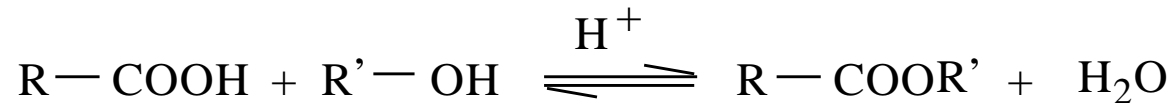
BSBOC,

N-benziloxi - N,O-bis-trimetil-szilil-karbamát ,



Észterezés, átészterezés. A gázkromatográfiában szinte a legkorábban használt származékképzési módszer volt, elsősorban zsírok és olajok zsírsavösszetételének a meghatározása terén, de a szabad zsírsavak meghatározásánál is nélkülözhetetlen volt.

Az észterezés



Reagensek:

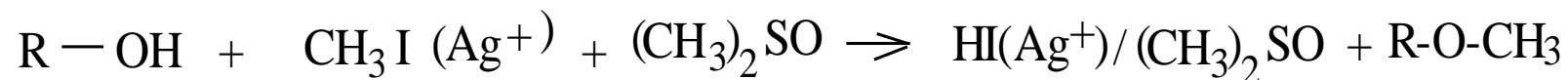
alkohol (metanol, i-propanol) + kénsav

diazometán (átészterezésre)

alkohol (metanol) + bór-trifluorid

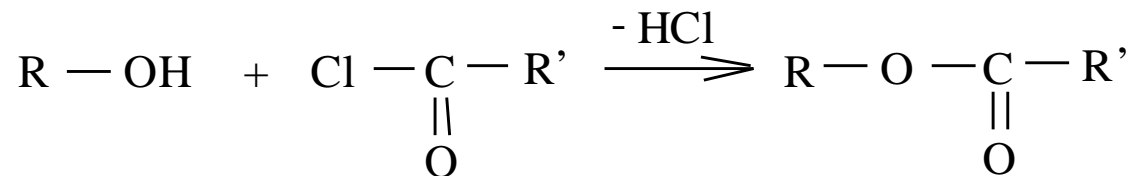
nátrium-metilát.

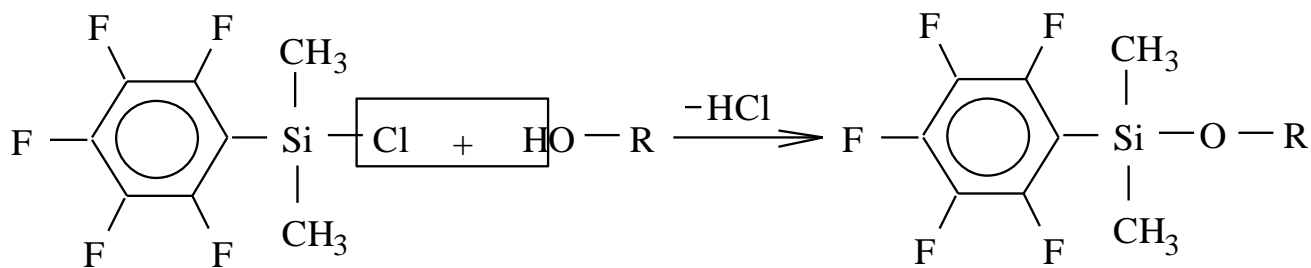
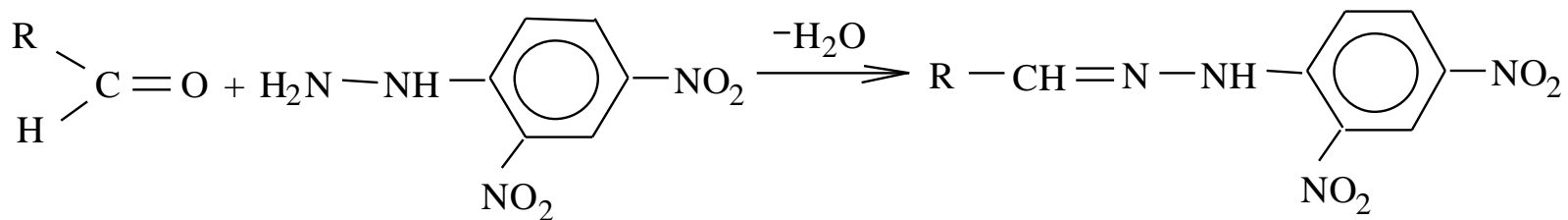
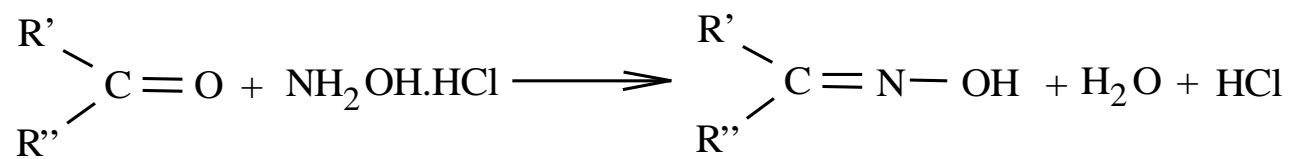
Éterkészítés (az -OH és -SH csoportok védelmére, illetve átalakítására) A **metiljodid** és a **diazo-metán** a leggyakoribb reagens. (A diazo-metán robbanékony!) A leggyakoribb az Ag⁺ katalizált metil-jodidos alkilezés dimetil-szulfoxidos közegben:

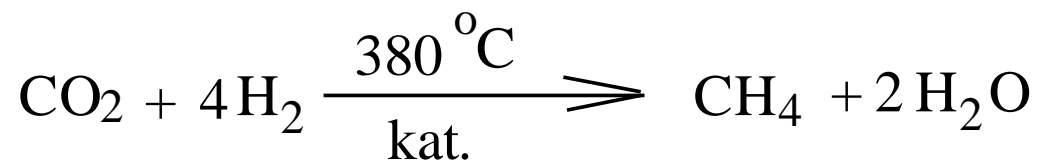
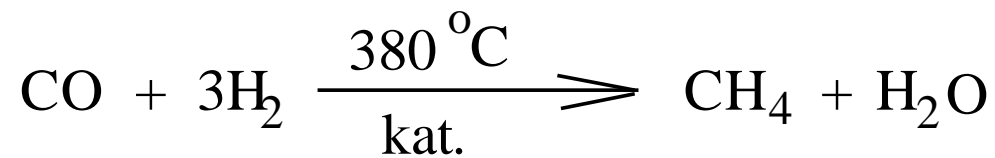


Acilezés. Az acilezés alkalmas -OH, -NH₂, =NH, =N-OH, -CONH₂, -SH, -SO₂-NH-R és -CH-CHO csoportok átalakítására.

ecetsav-anhidrid,
acetil-klorid,
triklór-ecetsav-anhidrid,
triklór-ecetsav-klorid,
trifluor-ecetsav-anhidrid,
trifluor-ecetsav-klorid,
pentafluor-benzoészav-klorid, stb.







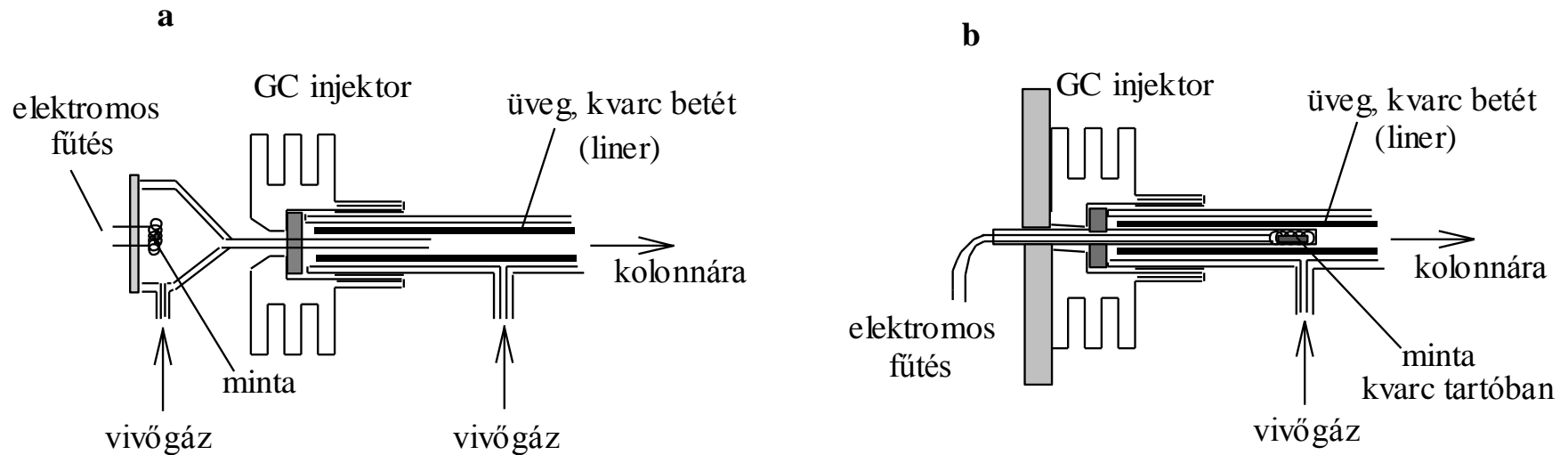
Pirolízises gázkromatográfia

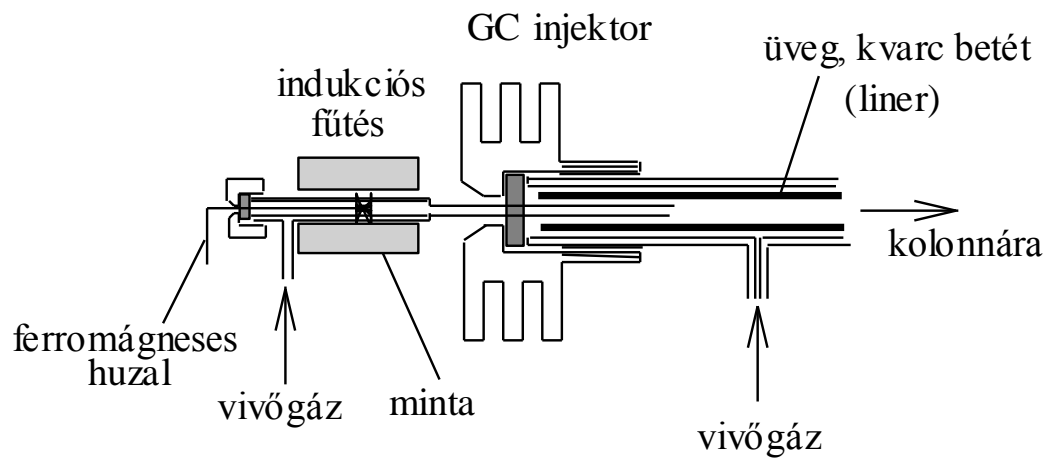
1. közvetett fűtésű (csőreaktor) pirolizátorok,

2. közvetlen fűtésű (impulzus üzemű)

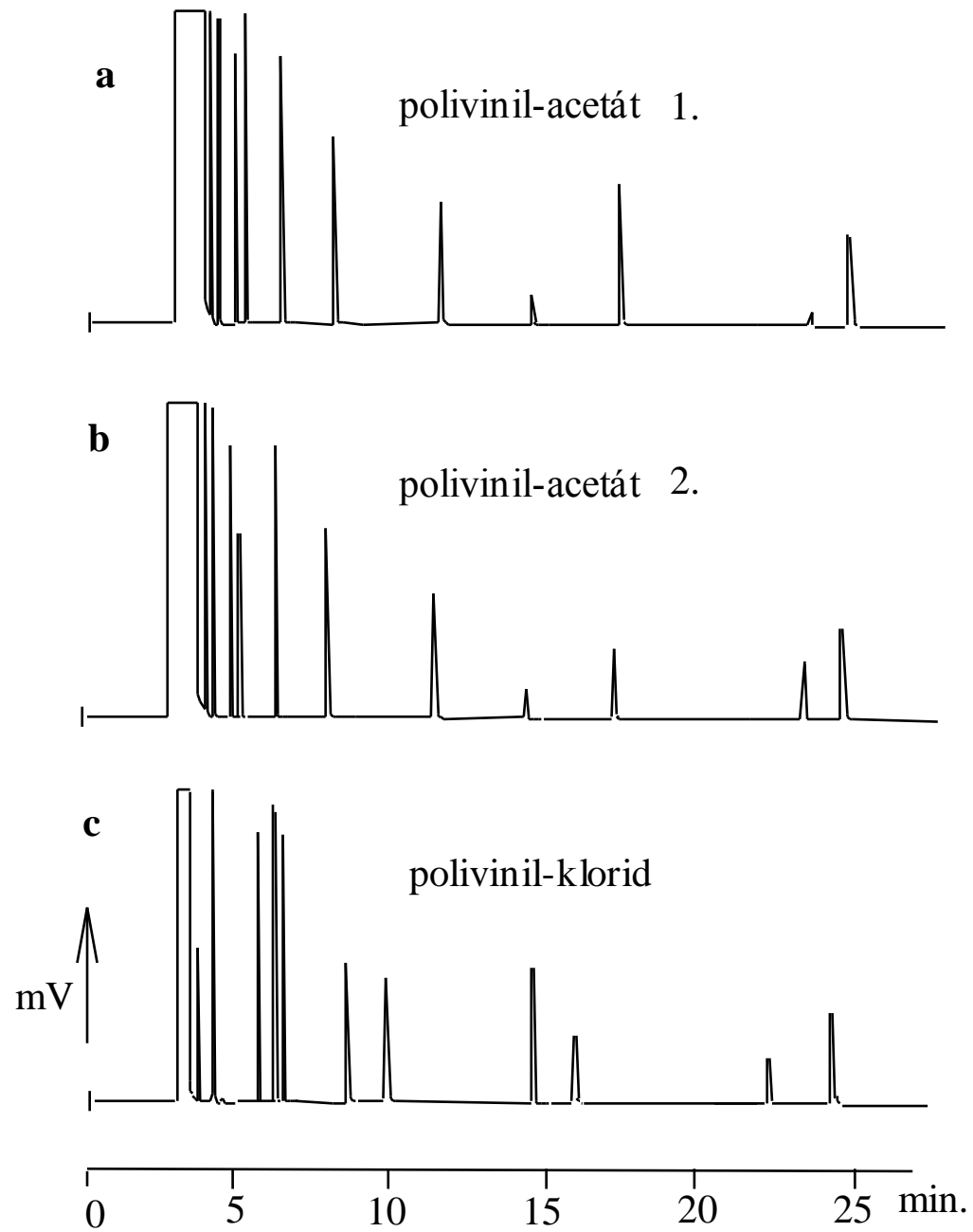
a) flash és

b) Curie-pont pirolizátorok





Összetétel		Curie-pont °C
Ni	100%	358
Ni/Cr/Fe	51/1/48%	480
Ni/Fe	60/40%	510
Co/Ni	33/67%	610
Fe	100%	770
Co/Ni	70/30%	980
Co	100%	1128



A mintaelőkészítés jóságának ellenőrzése

- **Módszeres hibák (pontatlanság)**
 - **Hibaforrások: tömegmérés hibája,**
 - **térfogatmérés hibája**
 - **adszorpció**
 - **elegyítés**
 - **részleges reakció**
 - **párolgási**
 - **veszteség, stb.**
- **A módszeres hibák meghatározása**
 - **Addícióval**
 - **Kísérő anyagokkal (surrogate standard)**
 - **CRM (certified reference material)**
 - **Független módszerrel mért eredménnyel**
 - **körméréssel**

Irodalom:

- 1. N.T. Crosby, J.A. Day, W.A. Hardcastle, D. G. Holcombe, Ric D. Treble: **Quality in the Analytical Chemistry Laboratory**, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1992
- 2. L.H. Keith: **Environmental Sampling and Analysis**, Practical guide, Lewis Publishers, 1992.
- 3. Dr. Erdey László: **A kémiai analízis súlyszerinti módszerei I.** Akadémiai kiadó, Budapest, 1960.
- 4. J.Drozd: **Chemical derivatization in gas chromatography**, Elsevier Publ. Amsterdam, 1981.
- 5. J.F.Lawrence, R.W.Frei: **Chemical derivatization in liquid chromatography**, Elsevier Publ. Amsterdam, 1976.
- 6. Dr.Balla J.: **A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai**, Edison House Kft., Budapest, 2006. (10. fejezet)