

Veszprémi Egyetem
Mérnöki Kar
Föld- és Környezettudományi Tanszék



DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**A DIFFÚZIÓS MINTAVÉTEL MEGBÍZHATÓSÁGÁNAK
VIZSGÁLATA KÖRNYEZETI MINTÁK ANALÍZISÉBEN**

Készítette:

Tolnai Balázs

Környezettudomány program, *KK2: Diszperz rendszerek tanulmányozása a
környezet megismerése és védelme céljából* alprogram

Témavezető:

Dr. Hlavay József, *egyetemi tanár*

Veszprémi Egyetem, Föld- és Környezettudományi Tanszék

Veszprém, 2000.

A DIFFÚZIÓS MINTAVÉTEL MEGBÍZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA KÖRNYEZETI MINTÁK ANALÍZISÉBEN

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:

Tolnai Balázs

Készült a Veszprémi Egyetem Környezettudomány program, Diszperz rendszerek tanulmányozása a környezet megismerése és védelme céljából (jelű: KK2) alprogramja keretében

Témavezető: Dr. Hlavay József
Elfogadásra javaslom (igen / nem)

Dr. Hlavay József sk

A jelölt a doktori szigorlaton: .100 %-ot ért el,

Veszprém, 2000. május 7.

Dr. Kőrös Endre sk
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen /nem)

Első bíráló (Dr. Blazsó Marianne) igen /nem

Második bíráló (Dr. Balla József) igen /nem

Dr. Blazsó Marianne sk
bírálók

Dr. Balla József sk

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján 100 %-ot ért el

Veszprém, 2000. május 20.

Dr. Mészáros Ernő sk
a bíráló bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése: summa cum laude

Dr. Rédey Ákos sk
Az EDT elnöke

KIVONAT

A diffúziós mintavételt a munkahelyi levegőben található káros alkotók időátlagolt koncentrációjának meghatározására több mint 20 éve fejlesztették ki. Számos előnye miatt egyre gyakrabban alkalmazzák a környezeti minták elemzésére is. A tapasztalatok ellentmondóak a módszer megbízhatóságát illetően. Kutatási munkánk során a diffúziós mintavétel legfontosabb paraméterének, a felvételi sebességnek és ezen keresztül a mintavételi eljárás megbízhatóságának vizsgálatát végeztük illékony szerves alkotók elemzésével. Kísérleti módszert dolgoztunk ki cső-típusú diffúziós mintavevő felvételi mechanizmusának tanulmányozására. Megállapítottuk, hogy a mintavétel idejét úgy kell megválasztani, hogy egy kritikus - a megbízhatóság küszöbének tekinthető - expozíciós dózist elérjünk. A diffúziós mintavétel egyszerűsített felvételi mechanizmusát ebben a tartományban alkalmazva a módszer megbízhatósága megfelel a környezeti megfigyelési rendszerekkel szemben támasztott követelményeknek.

Elméleti modellt állítottunk fel a diffúziós mintavétel egyszerűsített mechanizmusának vizsgálatára. Megállapítottuk, hogy a mintavétel kezdetén az adszorbens feletti levegőrétegben az egyensúlyi koncentráció gyorsan növekszik, melynek következtében a diffúziós folyamat hajtóereje csökken. Bizonyos idő elteltével az adszorbens ágyon belüli és a diffúziós légrétegben kialakult transzportsebesség egyenlővé válik. Mivel a felvételi sebesség meghatározása kumulatív folyamat, a mintavétel teljes időtartamára az egyszerűsített felvételi mechanizmusból számított felvételi sebesség csak meghatározott idő elteltével állandósul. Ez okozza, hogy csak bizonyos kritikus expozíciós dózis felett állandósul a felvételi sebesség. A módszer ezért csak a kritikus terhelési küszöb felett alkalmazható megbízhatóan környezeti vizsgálatokra. Laboratóriumi és környezeti vizsgálatok során megvizsgáltuk a felvételi sebesség idő és koncentráció függését is.

Oldószergőz-generátort készítettünk és megvizsgáltuk a Carbopack B 60/80 adszorbens alkalmazhatóságát diffúziós mintavételre. A vizsgált 10 illékony szerves vegyület diffúziós mintavételére a Carbopack B 60/80 adszorbenst alkalmasabbnak találtuk, mint a legelterjedtebben használt Tenax TA adszorbenst. Megállapítottuk, hogy a kevésbé illékony alkotók mintavételére a Carbopack B 60/80 adszorbens csak kisebb hatékonysággal alkalmazható.

ABSTRACT

Diffusive sampling has long been available as an alternative method to active sampling in occupational hygiene to determine the concentrations of toxic volatile organic compounds in workplace air. Diffusive sampling has many advantages including increased sampling time, simplicity and lower unit sample cost. On the other hand, its application in environmental monitoring is ambiguous because the reliability of this technique under environmental conditions is subject to a great deal of controversy in the literature. In this work the applicability of the simplified uptake model of diffusive sampling was studied.

It was found that a critical exposure dose should be exceeded to obtain consistent and reliable analytical data and to ensure that the simplified uptake theory holds. The simplified model of diffusive sampling above this exposure dose seems to satisfy the requirements of environmental monitoring.

A theoretical model was developed for evaluating the validity of the simplified uptake model of diffusive sampling. It was found that in the early stage of sampling the sampling rate is close to the theoretical value. As sampling progresses, the concentration increases and the mass transfer front gradually moves into the adsorbent layer. Above a certain threshold the mass uptake becomes a steady-state process in which the diffusion in the air gap and the mass transport in the adsorbent bed are balanced. As uptake is a cumulative process, sampling should continue long enough to render the effects of these initial changes negligible. That is why constant uptake rates can be obtained above a critical exposure dose. This critical exposure dose should be exceeded both in the determination of uptake rates and outdoor measurements to obtain consistent and reliable analytical data. Evaluation of the time and concentration dependence of uptake rate was also performed.

Evaluation of Carbopack B 60/80 adsorbent for sampling of trace volatile organic pollutants in tube-type diffusive samplers was carried out. It was concluded that Carbopack B 60/80 adsorbent made the analysis somewhat more sensitive than Tenax TA 60/80 for the 10 volatile compounds examined, though its applicability for the less volatile compounds was limited.

ZUSAMMENFASSUNG

Die passive Probenahme war lange Zeit in der Arbeitsplatzhygiene eine Alternative zur aktiven Probenahme, um die Konzentration von giftigen, flüchtigen organischen Substanzen am Arbeitsplatz zu bestimmen. Die passive Probenahme hat viele Vorteile. Dazu zählen höhere Probenahmezeiten, Einfachheit und geringere Kosten. Auf der anderen Seite ist aber seine Anwendbarkeit in der Überwachung der Umwelt zweifelhaft, weil die Wiederholbarkeit dieser Technik unter Umweltbedingungen sehr kontrovers in der Literatur diskutiert wird. In dieser Studie wurde die Anwendbarkeit der Passivsammlung an Hand eines vereinfachten Modellsystems in der Umwelt geprüft.

Es wurde herausgefunden, daß eine kritische Expositionsdosis überschritten sein muß, um konsistente und zuverlässige Daten zu erhalten und damit die vereinfachte Adsorptionstheorie zutrifft. Das vereinfachte Modell der passiven Probenahme über dieser Expositionsdosis scheint den Erfordernissen der Umweltüberwachung zu genügen.

Eine vereinfachtes Modellsystem wurde entwickelt, um die Aufnahmeprozesse bei der Passivsammlung zu bestätigen. Es wurde herausgefunden, daß zu Beginn der Probenahme die Aufnahme rate nahe den theoretischen Werten liegt. Im Fortlaufe der Probenahme steigt die Konzentration und die Massentransferfront wandert schrittweise in das Adsorptionsbett. Über einer definierten Schwelle erhält man ein Gleichgewicht zwischen der Diffusion in den Luftraum und der Adsorption im Adsorptionsbett. Da die Adsorption ein kumulativer Prozeß ist, sollte die Probenahme lange genug sein, um die anfänglichen Veränderungen vernachlässigen zu können. Dies ist der Grund, warum über einer kritischen Expositionsdosis eine konstante Aufnahme rate erhalten wird. Die kritische Expositionsdosis sollte bei der Bestimmung der Aufnahme rate und bei Umweltmessungen überschritten werden, um konsistente und wiederholbare Analysendaten zu erhalten. Die Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit der Aufnahme rate wurde ebenso überprüft.

Die Probenahme von flüchtigen organischen Verunreinigungen wurden mit Carbo-pack B 60/80 in Diffusionsproberöhrchen durchgeführt. Es wurde der Schluß gezogen, daß Carbo-pack B 60/80 die Analysen der 10 flüchtigen Testverbindungen

empfindlicher macht als Tenax TA 60/80, während die Anwendbarkeit auf leichter flüchtige Verbindungen eingeschränkt ist.

TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT	4
ABSTRACT	5
ZUSAMMENFASSUNG	6
TARTALOMJEGYZÉK	7
BEVEZETÉS	9
1. A LÉGKÖRBE TÁLLHATÓ ILLÉKONY SZERVES VEGYÜLETEK	11
1.1. A SZERVES VEGYÜLETEK SZEREPE A LÉGKÖRBE.....	11
1.2. A SZERVES VEGYÜLETEK MEGJELÉNÉSI FORMÁI.....	12
1.3. AZ ILLÉKONY SZERVES VEGYÜLETEK FORRÁSAI.....	13
1.4. AZ ILLÉKONY SZERVES VEGYÜLETEK NYELŐ FOLYAMATAI	18
2. AZ ILLÉKONY SZERVES VEGYÜLETEK MINTAVÉTELÉRE HASZNÁLT ANALITIKAI MÓDSZEREK	21
2.1. TÉRFOGATI MINTAVÉTEL.....	22
2.1.1. <i>A térfogati mintavétel előnyei</i>	22
2.1.2. <i>A térfogati mintavétel hátrányai</i>	23
2.2. DÚSÍTÁSOS MINTAVÉTEL.....	23
2.2.1. <i>Kifagyasztásos mintavétel</i>	24
2.2.2. <i>Abszorpciós mintavétel</i>	24
2.2.3. <i>Adszorpciós dúsításos mintavétel</i>	25
2.2.3.1. <i>Aktív mintavétel</i>	26
3. A DIFFÚZIÓS MINTAVÉTEL	28
3.1. A DIFFÚZIÓS MINTAVÉTEL TÖRTÉNETI ÁTTEKINTÉSE	28
3.2. A DIFFÚZIÓS MINTAVÉTEL ELMÉLETI ÖSSZEFÜGGÉSEI.....	29
3.3. A DIFFÚZIÓS MINTAVÉTEL ALKALMAZÁSI TERÜLETEI	37
3.4. A KUTATÁS CÉLJA	37
4. KÍSÉRLETI RÉSZ	39
4.1. STANDARD ANYAGOK	39
4.2. MINTAELŐKÉSZÍTÉS	39
4.3. A MINTÁK ELEMZÉSE.....	40
4.4. AZ OLDÓSZERGŐZ-GENERÁTOR FELÉPÍTÉSE	41
4.5. MINTAVÉTELI KÖRÜLMÉNYEK.....	42
5. EREDMÉNYEK ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE	44
5.1. A DIFFÚZIÓS MINTAVÉTEL MEGBÍZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA.....	44
5.1.1. <i>Az adszorbeált alkotó mennyisége és a felvételi sebesség közti összefüggés</i> .	44
5.1.2. <i>A kísérleti eredmények értékelése</i>	45
5.1.3. <i>A felvételi sebesség meghatározása</i>	55

5.2. A FELVÉTELI SEBESSÉG VÁLTOZÁSÁNAK VIZSGÁLATA KÖRNYEZETI MINTÁK DIFFÚZIÓS MINTAVÉTELE SORÁN	57
5.2.1. <i>A számítógépes szimulációban felhasznált modell leírása</i>	58
5.2.2. <i>A számítógépes szimuláció eredményei</i>	60
5.2.3. <i>A laboratóriumi mérések eredményei</i>	65
5.2.4. <i>A környezeti mérések eredményei</i>	68
5.3. A CARBOPACK B ADSZORBENS ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA DIFFÚZIÓS MINTAVÉTELRE	70
5.3.1. <i>Az optimális deszorpciós paraméterek meghatározása</i>	70
5.3.2. <i>A felvételi sebesség meghatározása Carbopack B adszorbensen</i>	71
5.3.3. <i>Az alkotók eltarthatóságának vizsgálata</i>	73
5.3.4. <i>Az ellendiffúzió vizsgálata</i>	74
5.3.5. <i>A Carbopack B adszorbens vizsgálata környezeti mintavétel során</i>	74
ÖSSZEFOGLALÁS	79
ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	83
IRODALOMJEGYZÉK	85
MELLÉKLETEK	98
1. MELLÉKLET: A BTEX VEGYÜLETEK TÖMEGE A STANDARD MINTAVEVŐ CSÖVEKBEN LÉVŐ ADSZORBENSEKEN	98
2. MELLÉKLET: AZ ILLÉKONY SZERVES VEGYÜLETEK TÖMEGE A STANDARD MINTAVEVŐ CSÖVEKBEN LÉVŐ ADSZORBENSEKEN.....	99
3. MELLÉKLET: A SZIMULÁCIÓBAN HASZNÁLT PASCAL PROGRAM ALGORITMUSA	101
A DOLGOZATBAN ALKALMAZOTT JELÖLÉSEK	105
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	107

„A kutatások eredménye nem nemesíti és gazdagítja az embert, de nemesíti a tudás utáni törekvés, a produktív és receptív munka.”

Albert Einstein

BEVEZETÉS

Az utóbbi évszázadban lejátszódó ipari és társadalmi fejlődés következtében az emberi tevékenység egyre inkább befolyásolja környezetünket. A környezetszennyezés napjaink égető problémájává vált. Az ózonlyuk kialakulásával, a tavak, folyók szennyezésével, a veszélyes hulladékok biztonságos elhelyezésének és megsemmisítésének gondjaival szinte mindennap foglalkozik a nyomtatott és az elektronikus sajtó.

Különösen nagy problémát jelent az emberi tevékenység következtében a környezetbe kikerülő, egészségre ártalmas anyagok koncentrációjának növekedése. Ezen vegyületek egy csoportját alkotják az illékony szerves vegyületek. A vegyületcsoport tagjai minden földi szférában - atmoszféra, litoszféra, hidroszféra, bioszféra - megtalálhatók. Koncentrációjuk különösen az iparvidékeken és a nagyvárosok levegőjében jelentős, ahol egyébként is nagymértékű a szennyező anyag kibocsátás. Az illékony szerves vegyületek koncentrációjának meghatározása ezért lényeges a szennyezettség ellenőrzése céljából.

Az illékony szerves vegyületek jelentős része káros az emberi egészségre. A közlekedés és az ipar által kibocsátott illékony szerves vegyületeket a városi lakosság egész életén keresztül belélegzi, aminek egészségkárosító hatása később jelentkezhet. A leukémia, a tüdőrák, az asztma és egyéb légzőszervi megbetegedések előfordulási gyakoriságának növekedése is összefüggésbe hozható a növekvő kibocsátással. Számos vegyület rákkeltő hatása bizonyított. Az illékony szerves vegyületek lehetséges egészségkárosító hatása ösztönöz bennünket arra, hogy meghatározzuk az alkotók koncentrációját környezetünkben.

Az elmúlt évtizedekben különféle analitikai módszereket dolgoztak ki illékony szerves vegyületek mintavételére. Mivel a vegyületek koncentrációja a légkörben kicsi,

a vizsgálat megköveteli a körültekintő mintavételt, az alapos mintaelőkészítést, valamint a szelektív, érzékeny és validált analitikai eljárásokat.

A diffúziós mintavétel illékony szerves vegyületek időátlagolt koncentrációjának meghatározására szolgáló analitikai eljárás. A diffúziós mintavételt a munkahelyi levegőben található káros alkotók koncentrációjának mérésére több mint 20 éve használják. Alkalmazása a környezeti minták elemzésében csak az utóbbi időben terjedt el, a hozzátartozó előnyök azonban említésre méltóak.

Kutatási munkánk során a diffúziós mintavétel legfontosabb paraméterének, a felvételi sebességnek és ezen keresztül a mintavételi eljárás megbízhatóságának vizsgálatát végeztük el környezeti minták elemzésével. Arra a kérdésre kerestünk a választ, hogy a módszer milyen kísérleti feltételek mellett alkalmazható illékony szerves alkotók megbízható mennyiségi meghatározására.

1. A LÉGKÖRBE TALÁLHATÓ ILLÉKONY SZERVES VEGYÜLETEK

1.1. A szerves vegyületek szerepe a légkörben

Az illékony szerves vegyületek megjelenése a légkörben az élet kialakulásához kapcsolható. Már az első mikroorganizmusok, majd a később kialakuló növények is képesek voltak a geokémiai folyamatok során felszabaduló szerves gázokat szerves vegyületekké alakítani. A bioszférában kialakuló igen összetett fizikai és biogeokémiai egyensúlyban az illékony szerves vegyületek fontos szerepet játszottak a szén-dioxid szerves anyaggá való átalakításában, majd a szerves anyagok szerves szenné történő visszaalakításában.

Az ember megjelenése előtt a természet képes volt a szerves vegyületek légköri koncentrációját, biogeokémiai körfolyamatait szabályozni. Az ember megjelenése a Földön azonban alapjaiban rázta meg ezt a kialakult kényes egyensúlyt. A XIX. századi ipari forradalom vitathatatlan eredményei és előnyei mellett szembe kellett nézni a fejlődés hátrányaival is. Hatalmas mennyiségben halmozódott fel veszélyes ipari, valamint háztartási hulladék, melynek sem a lebontása, sem a tárolása nem megoldott. Számos, a természetben nem lebomló szénhidrogén (például klórozott szénhidrogének, vegyifegyverek) jutott a természetbe.

A Föld légköre, annak kémiai összetétele, hőmérséklete, öntisztulási képessége sohasem volt állandó a bolygó kialakulása óta. Az elmúlt évszázadokban azonban a légkör kémiai összetétele sokkal gyorsabban változott, mint az emberiség történetében bármikor. Az iparosodással az antropogén forrásból származó (antropogén: az emberi tevékenység eredményeként a természetbe kerülő) szerves vegyületek mennyisége a légkörben jelentősen megnövekedett. A nagy mennyiségben a légkörbe juttatott szerves alkotók egyre nyilvánvalóbb hatásai közé tartozik például a fotokémiai szmog kialakulása vagy a sztratoszférában található, a Földet a káros ultraibolya sugárzástól védő ózonréteg csökkenése. Az illékony szerves vegyületek jelentős légköri szerepe megköveteli komplex fizikai, kémiai, biológiai, biogeokémiai, meteorológiai vizsgálatukat. Ehhez azonban elengedhetetlen az egyes alkotók minőségi azonosítása és megbízható mennyiségi meghatározása.

1.2. A szerves vegyületek megjelenési formái

A szerves vegyületek biológiai folyamatok illetve antropogén források eredményeként kerülnek a légkörbe. Összetett fizikai, kémiai folyamatokon mennek keresztül, és hozzájárulnak a fotokémiai szennyeződéshez, a savas ülepedéshez, a sztratoszférikus ózonkoncentráció csökkenéséhez és a globális éghajlatváltozáshoz.

A szerves vegyületek eloszlása egy közegben a kérdéses közeg transzportfolyamataitól függ. Ily módon például az antropogén eredetű vegyületeket oldott, szuszpendált vagy adszorbeált formában az édesvíz- illetve a tengeráramlások szállíthatják, ahol a mozgás hidrológiai tényezők függvénye. A vegyületek transzportja a légkörben gázok és/vagy aeroszol részecskék formájában a légáramlásoktól függ. Az egyik szférából a másik szférába történő átmenetet viszont döntő módon a szerves vegyületek fizikai, kémiai sajátosságai határozzák meg, s ezek termodinamikai és kinetikai tényezők függvényében változnak (például: oldhatóság, oldódási és kristályosítási sebesség, ionizációs állapot, adszorpció-egyensúlyok, adszorpció- és deszorpció sebesség, a hidrofób és a hidrofil közeg közötti megoszlás és az ehhez kapcsolódó diffúziósebesség, stb. [1]).

Az illékony szerves vegyületek általában gőz formájában vannak jelen a légkörben. Már évtizedekkel ezelőtt több száz különböző illékony szerves vegyületet mutattak ki a légkörben. Ezek között alkánok, alkének, alkinek, halogénezett szénhidrogének, aromás vegyületek (aromás szénhidrogének, aromás halogénezett szénhidrogének, aromás oxovegyületek), aldehidek, ketonok, alkoholok, éterek, szerves savak, nitrogéntartalmú szerves vegyületek valamint izoprénvázas vegyületek (terpének) szerepelnek [2-5].

A légkörben található szerves anyagok másik jellemző fizikai formája az aeroszol [6-8]. Az aeroszol a finom eloszlású részecskék és a levegő együttes rendszere, melyet a légmozgások diszpergálnak és szállítanak. Szerves vegyületek közvetlenül kerülhetnek aeroszol fázisba például a közlekedésből, erdőtüzekből vagy talajerózióból, illetve közvetve fotokémiai folyamatok révén.

A kutatás célja a gőz fázisban található illékony szerves vegyületek mintavételének és analízisének megbízható elvégzése, a mintavétel és mérés

bizonytalanságának becslése, ezért e vegyületcsoport forrásaival és azokat elnyelő folyamatokkal a következőkben részletesen foglalkozom.

1.3. Az illékony szerves vegyületek forrásai

Globális léptékben az illékony szerves vegyületek (a metán kivételével) tömegének jelentős része a bioszférából származik. A szárazföldek fölött azonban, különösen az iparosodott területeken jelentős az emberi tevékenységből származó emisszió is. Az 1. táblázatban az évente levegőbe kerülő illékony szerves anyagok mennyiségét foglaltuk össze [9].

1. táblázat:

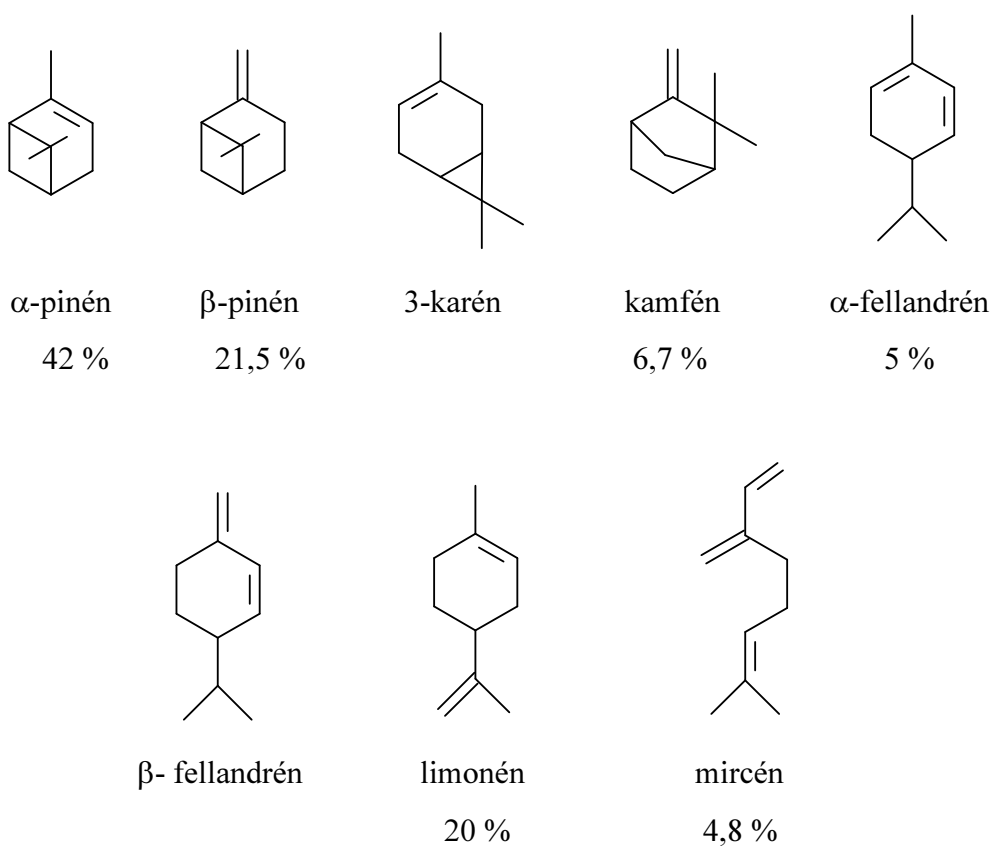
A különböző forrásokból a levegőbe kerülő illékony szerves anyagok fluxusa a Földön Tg/év ($Tg = 10^{12}g$) egységben [9]

FORRÁS	Kibocsátás fluxusa (Tg/év)	Szénhidrogén típusa
Természetes források		
Fák, bokrok levelei	830	Főleg izoprén és terpének
Füves területek	47	Illékony szénhidrogének
Talaj	<3	Főleg etén
Óceánok	6-10 <26	Illékony alkánok, alkének C ₉ -C ₂₈
Emberi tevékenységből származó		
Energiatermelés, vegyipar, közlekedés	36	Alkánok, alkének, aromások (főleg közlekedésből)
Földgázbányászat, szállítás	5	Kis molekulatömegű alkánok
Szerves oldószerek párolgása	15	Alkánok, aromások
Biomassza égetés	40	Kis molekulatömegű alkánok, alkének

A táblázat adataiból kitűnik, hogy globális léptékben a biológiai forrásokból származó szerves anyag fluxus közel egy nagyságrenddel haladja meg az emberi tevékenység által kibocsátott fluxust. A biológiai források közül a növénytakaró dominál, amely főként izoprént és monoterpéneket bocsát ki jelentős mennyiségben

[10]. Az öt szénatomos izoprén a növény- és állatvilágban előforduló alkénszármazékok alapvegyülete, két kettős kötést és nyolc hidrogént tartalmaz.

Két izoprén egységből állnak a monoterpének (C_{10}). Az izoprén elsősorban lombos- [11], a terpének csoportja túlevelű erdőkből [12] kerül a levegőbe. Az 1. ábrán kilenc, a légkörben leggyakrabban előforduló monoterpén szerkezete látható. A vegyületek szerkezeti képlete alatt a skót fenyőből kibocsátott monoterpének százalékos aránya látható [13]. A vegyületek közül legfontosabb a gyűrűs szénvázú α - és β -pinén, amelyek a biológiai eredetű aeroszolrészecskék fontos alapanyagai [14].



1. ábra:

A légkörben található kilenc leggyakoribb monoterpén szerkezete. A vegyületek szerkezeti képlete alatt a skót fenyőből kibocsátott monoterpének százalékos arányát közöltük [13].

Természetes forrásokból számos egyéb illékony szerves vegyület jut a légkörbe (C_2 - C_6 alkánok, különféle alkének és C_6 - C_{12} szerves vegyületek [15,16]). A fűszálakból

etán, propán és számos alkén szabadul fel, míg a talajok kis mennyiségű etént bocsátanak ki [14]. A füves területekről származó szénhidrogének fluxusa csak kb. 5 %-át reprezentálja a természetes forrásból származó fluxusnak, de mértéke összemérhető a teljes antropogén kibocsátással. A 2. táblázat illékony szerves vegyületek emissziós fluxusát mutatja be különféle növénytípusok esetén.

2. táblázat:

Szénhidrogének emissziós fluxusa különféle növénytípusból 30 °C-on [17]

^a: $\mu\text{g C}/(\text{g} \cdot \text{h})$; ^b: $\mu\text{g C}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

	Nyáron Nappal	Nyáron éjszaka	Télien
Tülevelűek ^a	8,9	8,9	3,5
Tölgy ^a	24,7	4,7	0
Nem tülevelűektől származó nem-izoprén ^a	4,3	4,3	0
Nem tölgytől származó nem-izoprén ^a	10,3	2,4	0
Avar + legelők ^b	162	162	0

A mérések szerint az óceánok vize a felszín közelében több etánt és propánt, illetve etént és propént tartalmaz, mint az a légköri koncentrációkból számított egyensúlyból következik [18, 19]. Ez arra utal, hogy az óceán ezeknek a szerves vegyületeknek forrása. Az óceánok bizonyos területein a keletkező szénhidrogének mennyisége az emissziós fluxus pontos értékének ismeretében megbecsülhető [20]. Az óceánok feletti levegőben talált C₉-C₂₈ n-alkánok koncentrációi alapján arra következtethetünk, hogy az óceánból nagy szénatomszámú n-alkánok is felszabadulnak [21, 22].

Globális léptékben az egyik legfontosabb antropogén szennyezőforrás a biomassza égetés, melyet a hatvanas évek óta folyamatosan vizsgálnak [23]. Brazíliai vizsgálatok szerint [24] az esőerdők égetésekor a levegőbe kerülő nem metán szénhidrogének tömegének 15 %-a etán, 4-15 %-a propán, az etán részaránya 25 %, a propéné 12 %, míg a maradékot különböző alkének, kisebb mértékben benzol és toluol alkotják. Az eredmények jó egyezést mutatnak a korábban mezőgazdasági hulladék [23], szalma [25], és bozót [26] égetésénél végzett mérések eredményeivel. A vizsgálatok szerint ezek a gázok a déli félgömbön a troposzférikus ózon szabályozásában is fontos szerepet játszanak [27]. A biomassza égetése a kevésbé

iparosodott területeken jellemző. A városban élő ember nem az 1. táblázatban bemutatott arányban részesül az illékony szerves vegyületekből. A városi levegőben található illékony szerves vegyületek nagy része közlekedésből illetve fűtésből származik. Ennek megfelelően a légkör összetétele lényegesen eltér a városon kívül mért levegő összetételétől [28, 29].

A 3. táblázat első oszlopa a közlekedésből származó szerves vegyületek összetételét mutatja budapesti mérések alapján [30]. A vizsgálatnál a kibocsátott gőzök tömegének közel 60 %-át sikerült azonosítani. Ebből több mint 5 %-ot tesz ki az alkánok közül az *i*-pentán, az alkének közül az etén, míg az aromás szénhidrogének csoportjából a toluol. Amerikai megfigyelések szerint kémiai szempontból fontos még a gyűrűs szénhidrogének közé tartozó ciklopentén és ciklohexén is az említett gázon kívül [31].

3. táblázat:

A szerves vegyületek közlekedési kibocsátásának összetétele [30] és légköri koncentrációja Budapest belvárosában [32] és az Atlanti-óceán északi része fölött [33]

Vegyület	Kibocsátás (m/m%)	Koncentráció Budapesten (ppbC)	Koncentráció Atlanti-óceán (ppbC)
etén	7,06	59,9	0,454
etán	1,34	14,3	2,442
propén	1,45	6,2	0,026
propán	0,21	8,8	0,950
<i>i</i> -bután	0,32	10,5	0,272
<i>n</i> -bután	2,05	17,1	0,476
<i>i</i> -pentán	7,30	46,5	0,193
<i>n</i> -pentán	4,57	25,0	0,169
2-metil-pentán	4,13	25,7	-
3-metil-pentán	2,80	17,1	-
<i>n</i> -hexán	3,26	31,8	0,069
benzol	2,56	24,8	0,262
toluol	6,18	52,2	0,151
etil-benzol	1,34	8,3	-
<i>m,p</i> -xilol	3,87	34,0	0,044
<i>o</i> -xilol	1,53	10,9	0,022

A 3. táblázat második illetve harmadik oszlopa a szennyezett szárazföldi és a tiszta óceáni levegőben azonosított nem metán szénhidrogének koncentrációját mutatja

ppb (parts per billion: 10^{-7} %(v/v)) szén egyenértékben. Az Atlanti-óceán fölött a várakozásnak megfelelően a koncentrációk egy-két nagyságrenddel kisebbek.

A két környezetben az összetétel is különböző. A „tisztá” Atlanti-óceáni levegőben az alkénekhez képest viszonylag nagy az alkánok részaránya, ami a vegyületcsaládok eltérő reakcióképességével magyarázható. A szénhidrogéneket jelentős részben alkánok képviselik. Ezek koncentrációja a szénatomszám növekedésével, vagyis az illékonyság csökkenésével csökken. A benzol és toluol koncentrációja mindkét helyen jelentős. A két szennyező aránya azonban eltérő, ami a toluol nagyobb reakcióképességének köszönhető.

Az antropogén forrásból származó szerves vegyületek megoszlását részletezi a 4. táblázat. A méréseket két kutatócsoport végezte Los Angelesben 1976-ban [34] és Sydney-ben 1983-ban [35]. Az eredmények azt mutatják, hogy az etán fő forrása a földgáz, amely vagy a háztartásból vagy a földgáz kitermelési helyéről származik. A propán a földgázból valamint a petrokémiai iparból jut a légkörbe. A bután és a pentán fő forrása a járművek kipufogógáza és a benzin párolgása, bár a földgázból és az ipari folyamatokból származó mennyiség sem elhanyagolható. A nagy szénatomszámú alkánokat tartalmazó oldószerek kibocsátása egyre fontosabbá válik, és a n-nonán, n-dekán majdnem teljes egészében innen származik. Az alkének, és kimondottan az etén, főként a kipufogógázok alkotói, bár a propén kb. 50 %-a az iparból származik. Az acetilén egyetlen forrása a járművek kipufogógáza. Az aromások közül a benzol 3/4-ed része a kipufogógázból, a többi az üzemanyagból kerül a légkörbe. A toluol és az etil-benzol a kipufogógázból, az üzemanyagból, valamint az oldószerekből származik.

4. táblázat:

Szerves vegyületek forrásai (I) Los Angelesben [34] és (II) Sydney-ben [35] (%)

Vegyület	Forrás	Kipufogógáz	Benzin-kiömlés	Benzin-párolgás	Földgáz	Ipar	Oldószer
etán	I	7,9	-	-	90,9	-	-
	II	18,2	-	-	82,2	-	-
propán	I	-	-	3,6	96,4	-	-
	II	1,2	-	7,8	26,6	64,4	-
<i>n</i> -bután	I	24,0	7,0	40,5	28,2	-	-
	II	14,6	9,3	59,3	4,0	12,8	-
<i>i</i> -bután	I	16,3	3,5	33,3	46,9	-	-
	II	11,4	6,1	56,2	4,3	22,0	-
<i>n</i> -pentán	I	47,5	13,3	23,3	15,9	-	-
	II	27,6	25,2	43,7	1,7	-	2,9
<i>i</i> -pentán	I	37,5	14,0	37,3	10,7	-	-
	II	22,6	22,3	53,6	0,9	-	0,9
<i>n</i> -hexán	II	32,9	28,3	15,0	1,3	-	22,6
<i>n</i> -nonán	II	7,6	6,5	-	-	-	85,1
<i>n</i> -dekán	II	18,1	8,7	-	-	-	73,1
etén	II	98,9	-	-	1,4	-	-
propén	II	49,9	-	-	0,3	49,8	-
1-butén	II	67,3	3,3	29,4	-	-	-
<i>i</i> -butén	II	77,4	2,6	17,7	-	-	-
acetilén	I	100	-	-	-	-	-
	II	100	-	-	-	-	-
benzol	II	77,0	17,8	6,0	-	-	-
toluol	II	38,7	16,3	1,7	-	-	43,0
etilbenzol	II	45,4	17,5	1,1	-	-	33,7

1.4. Az illékony szerves vegyületek nyelő folyamatai

A legtöbb illékony szerves vegyület légköri koncentrációjának csökkenése különféle fizikai folyamatok mellett főként kémiai reakcióknak köszönhető. Domináns szerepe a szénhidrogének OH-gyökkel [36], ózonnal [37] és nitrátgyökkel [38] történő reakcióinak van. A reaktívabb vegyületek rövidebb idő alatt tűnnek el a légkörből, mások kisebb reakciósebességű reakciók szereplői [39]. Leghosszabb légköri tartózkodási idővel az etán és az acetilén rendelkezik [9]. Ezek tartózkodási ideje egy hónapnál is hosszabb. A reaktivitási skála másik végén a nagy szénatomszámú alkének és a terpének állnak [40]. Ezen vegyületek élettartama alig néhány óra, így ezek nem

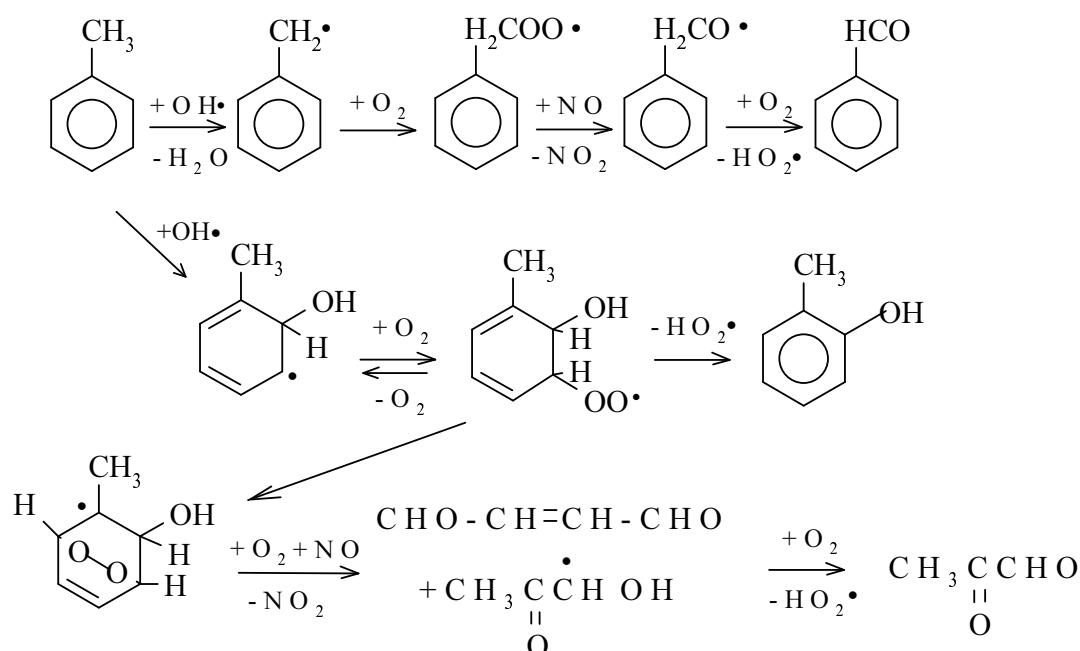
jutnak el forrásuk helyétől távolabbi pontokra. A légkörben található szerves vegyületcsaládok légköri tartózkodási idejét az 5. táblázatban foglaltuk össze.

5. táblázat:

Légköri szerves vegyületcsaládok légköri tartózkodási ideje [9]

Vegyületcsoport	Tartózkodási idő [d]
Alkánok	2,7-83
Alkének	0,23-2,2
Alkinek (acetilén)	31
Aromások	0,96-19,3
Terpének	0,01-0,19
Aldehidek, ketonok	1,5-46
Alkoholok	3-21

Az illékony szerves vegyületek légkörből történő eltávolításáért leginkább az OH- és nitrátgyökök, valamint az ózon a felelős. A reakció során számos köztitermék keletkezhet, melyek további reakciók kiinduló vegyületei. Példaként az OH-gyök és toluol reakcióját mutatjuk be (2. ábra) [41].



2. ábra:

A toluol és az OH-gyök reakciója [41]

Etil-benzol, xilol és benzol esetében is hasonló a mechanizmus. A benzolgyűrűhöz kapcsolódó szubsztituensek (metil- illetve etilcsoport) pozitív induktív effektusa miatt a toluol, etil-benzol és a xilol reakciói nagyobb sebességgel játszódnak le a benzolénál.

A toluol és az OH-gyökök reakciója két úton játszódhat le. Kezdeti lépésként az OH-gyök addícióval belép a benzolgyűrűbe, illetve egy hidrogén kilép a gyűrűhöz kapcsolódó metilcsoportból. Az első esetben az OH-gyök mindvégig rajta marad a gyűrűn. A második típusú reakció során, mely sokkal gyakoribb, az OH-gyök gyűrűbe kapcsolódását víz kilépése követi. A gyűrű mindvégig zárt marad, a reakciók másodrendű kinetikájúak.

2. AZ ILLÉKONY SZERVES VEGYÜLETEK MINTAVÉTELÉRE HASZNÁLT ANALITIKAI MÓDSZEREK

Környezeti minták vizsgálata során, állapotértékelésekben számtalan kérdésre keressük a választ. Milyen szennyezők találhatók a levegőben? Mekkora az alkotók koncentrációja? Milyen az alkotók térbeli és időbeli eloszlása? Milyen forrásból származnak az egyes alkotók? Milyen egészségkárosító hatást gyakorolnak a vegyületek a különféle élőlényekre és az emberi szervezetre? A kérdésekre a választ a légkör egy adott részletének elemzésével kapjuk meg. Mivel a levegő kis részletéből következtetünk a teljes rendszerben lejátszódó folyamatokra, a reprezentatív mintavétel a teljes analitikai folyamat legtöbb bizonytalansággal terhelt része.

Az illékony szerves vegyületek légköri mintavétele nehéz és összetett feladat. A levegő bonyolult, komplex mátrix, az egyes alkotók koncentrációja kicsi (ppm (v/v%) - ppt (v/v%)) ami térben (például a szennyezőforrástól távolodva), és időben (a szennyezőforrás közelében) gyorsan változhat. Ezért az egyes alkotók minőségi azonosítása és mennyiségi meghatározása rendkívül körültekintő mintavételt igényel.

Illékony szerves vegyületek légkörből történő mintavételére számos analitikai módszer ismeretes. A módszereket alapvetően két csoportba oszthatjuk: térfogati mintavétel és dúsításos mintavétel. Azt, hogy milyen mintavételi módszert alkalmazunk egy adott feladat esetén, a vizsgálat célja, az alkotó légköri koncentrációja határozza meg. Amennyiben a levegő összetételét egy adott időpillanatban kell meghatároznunk, térfogati mintavételt használhatunk. Ha egy átlagminta összetételét kell megbecsülni, vagy az alkotók koncentrációja kicsi, dúsításos mintavételt alkalmazhatunk.

A mintavétel és mintaelőkészítés elvégzése előtt célszerű mintavételi tervet készíteni. A tervben a legfontosabb szempontok a következők: a mintavétel célja; a mintavételi stratégia leírása; információ a mintavételről és analitikai programról; megfelelő háttér információ a mintavételi helyről, környezetről, történelemről; a meghatározandó alkotók; egyéb információ a körülményekről, pl. hőmérséklet, időjárás, hely, típus; a mintavétel gyakorisága, a minták jelölése. A mintavétel stratégiájának tervezésénél, bevezetésénél és végrehajtásánál betartandó szabályok közül említést érdemel az, hogy a mintavételt szükségessé tevő analitikai problémát folyamatában kell megérteni és a mintavételi eljárást ennek megfelelően kell megtervezni. A tapasztalat

azt mutatja, hogy a mintavétel mindenkor egy jelentős hibaforrás. Ha a mintarészlet nem reprezentatív, az eredmény nem vonatkozik az eredeti anyagra. Az eredmény függhet az analitikai módszertől, de mindig függ a mintavétel módjától, és mivel az analitikai módszerek egyre kisebb mintarészletet igényelnek, a mintavétel hibái egyre nagyobb jelentőségűek. Az analitikai módszer kidolgozása és validálása során mindig szem előtt kell tartani, hogy a környezeti mintavételnél egyensúlyban lévő rendszerből távolítunk el egy mintarészletet, és az eredmény megadásával az egész környezetet jellemezzük.

2.1. Térfogati mintavétel

A térfogati mintavétel alkalmazásakor a levegőből ismert térfogatú, nyomású és hőmérsékletű részt különítünk el az analízishez. Régebben ehhez üvegből [13] vagy műanyagból [42] készült csapos, vagy csappal és szeptummal is ellátott mintavevő edényeket, teflonozott belsejű alumíniumfólia zsákot [43] használtak. Napjainkban a mintavételhez kizárólag speciális felületű és anyagú, saválló acél mintavevő edényeket alkalmaznak [44-46]. Az alkalmazott analitikai módszert korlátozza, hogy a mintavétel során az alkotók forráspontja nem haladhatja meg a 180 °C-ot (C₂-C₁₀). További megkötést jelent, hogy a rendszerbe bevihető minta térfogatát is figyelembe véve a meghatározandó alkotó mennyiségének nagyobbnak kell lennie az alkalmazott gázkromatográfias módszer kimutatási határánál.

2.1.1. A térfogati mintavétel előnyei

A térfogati mintavétel előnyei között kell említenünk, hogy alkalmas a legillékonyabb, kis molekulatömegű szerves vegyületek mintavételére (metán, etán, etén, etin) is. A hagyományos kereskedelmi forgalomban kapható adszorbensek közül csak kevés (Carbosieve SIII) képes ezeket az alkotókat adszorbeálni. A módszer alkalmas mind poláris, mind apoláris alkotók mintavételére [47-49]. A polaritás és/vagy molekulatömeg növekedésével párhuzamosan nő az alkotók adszorpció illetve kondenzáció miatti vesztesége. Ezért a módszer nagy molekulatömegű, poláris alkotók mintavételére nem alkalmas.

A speciális belső felületű saválló acél mintatartók könnyen tisztíthatók. Megfelelő tisztítás, mintavétel, szállítás és elemzés esetén a minta elszennyeződése elkerülhető. Amennyiben a mintatartó edénybe a mintát ózonmentesítőn keresztül juttatjuk be, a minta változatlan összetétel mellett hetekig eltartható [50, 51]. Ennek hiányában az összetétel, főként a telítetlen vegyületek koncentrációja, igen rövid időn belül jelentősen változhat [49, 52].

2.1.2. A térfogati mintavétel hátrányai

A módszer hátrányai között említhetjük, hogy a mintatartó edények nehezek, ami korlátozza a szállítást. A különleges felületű mintatartó edény és szelepek drágává teszik az eljárást. Az optimális mintavételhez meghatározott nedvességtartalmat kell beállítani a mintavevő edényen belül [43, 53]. Ez körülményessé teheti a mintaelőkészítést. A túlságosan nagy vízgőztartalom csökkentheti az alkotók koncentrációját kémiai reakciók, illetve a gőz-folyadék egyensúlyi viszonyok megváltozása miatt. A nagy vízgőztartalom miatt például nem várt retenciós idő eltolódásokat tapasztalhatunk a gázkromatográfiás elemzés során, amennyiben az elemzés előtt a minta víztartalmát nem távolítottuk el [44, 53].

2.2. Dúsításos mintavétel

A dúsításos mintavételt általában két okból alkalmazzák.

- I. A gyakorlatban gyakran előfordul, hogy az alkotók koncentrációja olyan kicsi, hogy meghatározásuk térfogati mintavétellel nem megoldható, nagyobb térfogatú mintára van szükség a kimutatási határ eléréséhez. Ekkor elengedhetetlenül szükség van az alkotók dúsítására.
- II. Nem pillanatnyi levegőösszetételt, hanem időátlagolt koncentrációt határozunk meg.

A dúsításos mintavétel három típusát különböztetjük meg:

- a kifagyasztásos mintavételt,
- az abszorpciós mintavételt, és
- az adszorpciós mintavételt (aktív és diffúziós mintavétel).

2.2.1. Kifagyasztásos mintavétel

A kifagyasztásos mintavétel az illékony szerves vegyületek levegőből történő eltávolítására, valamint a meghatározandó alkotók koncentrációjának növelésére szolgáló analitikai eljárás. Kifagyasztás során a levegőt valamilyen hűtőközegen vezetjük keresztül, ahol a kívánt alkotók cseppfolyós halmazállapotban koncentrálnak. A módszer alkalmazhatóságának kritériuma az, hogy az alkalmazott hűtőközeg - mely leggyakrabban folyékony nitrogén (minimum:-195,8 °C) vagy szárazjég (minimum: -78,5 °C) - a mintaáramot a kinyerendő alkotók forráspontjánál 50-100 °C-kal alacsonyabb hőmérsékletre hűtse le [54].

A módszer laboratóriumi körülmények között egyszerűen és megbízhatóan alkalmazható, a gyakorlatban ennek ellenére mégsem terjedt el. Ennek oka, hogy környezeti méréseknél a kifagyasztásos mintavétel a hűtőközeg alkalmazása miatt nehézkes.

A gyakorlatban elterjedt a térfogati mintavétellel, az aktív mintavétellel és a diffúziós mintavétellel gyűjtött minták kifagyasztásos dúsítása, koncentrációja [45, 50, 55]. Ennek során a mintát hidegcsapdán keresztül juttatják a gázkromatográfias rendszerbe. A hidegcsapda hűtése történhet cseppfolyós nitrogénnel, szárazjéggel vagy elektromos elven működő Peltier elemmel (minimum: -30 °C).

2.2.2. Abszorpciós mintavétel

Az abszorpciós mintavétel alkalmazásakor a levegőt olyan folyadékon buborékolatjuk keresztül, melyben a kívánt alkotó vagy fizikailag oldódik, vagy kémiai reakcióban származékot képez [54, 56]. A módszer előnyeként említhetjük meg, hogy viszonylag nagy térfogatú levegőt lehet igen kis mennyiségű oldószeren átvezetni, amely további mintaelőkészítés nélkül gázkromatográfias vagy folyadékkromatográfias

módszerrel elemezhető. Az így nyert mintaoldat hűtőszekrényben hetekig eltartható változatlan összetétel mellett [57], így párhuzamos mérésekre, stabilitás vizsgálatok elvégzésre nyílik lehetőség. Egyszerűen lehet kisméretű, könnyen kezelhető, hordozható mintavevőt építeni, mely megkönnyíti a környezeti alkalmazást.

A módszer alkalmazásánál problémát jelent, hogy sem olyan oldószer nem található, melyben minden lehetséges szerves alkotó jól oldódik, sem olyan, mely szelektíven képes fizikailag oldani egyetlen alkotót. Kis térfogatú elnyelő folyadék alkalmazásakor nehéz a megfelelő fázisérintkezés biztosítása az oldószer és a levegőáram között. További problémát jelent, hogy az oldószer a mintavétel ideje alatt elpárologhat [54, 57]. Bizonyos szerves alkotók, például az aldehidek, ketonok vagy a szerves savak, adszorpciós mintavétele során vizes közeget alkalmaznak, ami hosszadalmas mintaelőkészítést igényel a gázkromatográfiás elemzés előtt [57].

2.2.3. Adszorpciós dúsításos mintavétel

A gyakorlatban illékony szerves vegyületek légköri mintavételére az adszorpciós dúsításos mintavétel a legelterjedtebb. A mintavétel során vagy levegőt vezetünk át megfelelő adszorbenssel töltött csövön (aktív mintavétel), vagy diffúziós mintavételt alkalmazunk [54]. A leggyakrabban használatos adszorbensek a porózus polimerek, az aktív szén különböző formái és a szervetlen adszorbensek (szilikagél, alumínium-oxid, stb.) [56].

Az illékony szerves vegyületek meghatározásánál leggyakrabban a polimer alapú (Tenax GC: poli(oxi-m-terfenil-2',5'ilén) [58], Tenax TA porózus polimer: 2,6-difenil-*p*-fenilén oxid [59], Tenax-GR 23% aktív szénrel kevert Tenax TA mátrix [60]), valamint aktív szén alapú [61] adszorbenseket használnak. Ez utóbbi adszorbens nem porózus, a molekulákkal való kölcsönhatása nem specifikus, a van der Waals féle iránymentes kölcsönhatások a megkötődő alkotók molekulatömegétől, polarizálhatóságától és geometriájától függenek.

2.2.3.1. Aktív mintavétel

A gyakorlati feladatok többségénél kényelmesnek tűnő mintavételt tesz lehetővé az adszorpciós dúsításos aktív mintavétel. Az aktív mintavétel esetében a mintavevőn ismert térfogatú levegő halad át szivattyú segítségével [62, 63]. A módszer alkalmazásához ismernünk kell az egyes alkotók adszorpciós áttörési térfogatát. Az átszívott levegő térfogatát úgy választjuk meg, hogy a mérendő alkotók mennyisége jól mérhető legyen, de egyetlen alkotó áttörési térfogatát se haladja meg. Az adszorpciós mintavétel frontális kromatográfiának fogható fel, amikor a levegőből adszorbeálódó alkotók egy idő után egyensúlyba jutnak az adszorbenssel és további megkötés már nem érhető el. Az aktív mintavételnél használt szivattyúk térfogatáramát és az illékony szerves vegyületek áttörési térfogatát összevetve megállapítható, hogy a módszerrel időátlagolt koncentráció csak igen rövid időtartamra határozható meg.

A mintavevő cső különböző mennyiségű, különféle típusú adszorbenst tartalmazhat attól függően, milyen vegyületek mintavételéről van szó. Ahhoz, hogy az adszorpció hatásfoka 99,9 % legyen, legalább 10,7 elméleti tényérszámmal kell rendelkeznie, tehát az adszorbens ágynak megfelelő hosszúságúnak kell lennie [56]. A megfelelő hatékonyság másik feltétele az adszorbens homogén elrendezése a csőben [56].

Az adszorbensek kiválasztását elsősorban a vizsgálandó alkotók jellege, a mintavétel és deszorpció módja határozza meg. Ehhez nyújt segítséget az egyes alkotókra vonatkozó adszorpciós izotermák, áttörési térfogatok és deszorpciós hatásfokok ismerete [64-66].

A C₅-C₁₅ szénatomszámú illékony szerves vegyületek szobahőmérsékleten történő mintavételére az egyik leggyakrabban használt adszorbensek a Tenax különféle változatai. Az adszorbens nagy áttörési kapacitással rendelkezik az illékonyabb vegyületekre nézve is, termikusan stabil és szelektív. A mintavétel alatt kis mennyiségű vizet is megköt. Reagál az ózonnal, egyes klórvegyületekkel és nitrátokkal, azonban ezekkel a folyamatokkal csak az említett zavaró vegyületek nagy koncentrációja esetén kell számolnunk.

Az aktív szén különösen nagy affinitású az apoláris vegyületekre, például alkánokra és alkénekre, de képes poláris alkotók megkötésére is. A fajlagos felület

erősen befolyásolja az adszorpciós kapacitást és az áttörési térfogatot. A megbízható elemzés megvalósítása érdekében nagyon fontos az adszorbensek gondos előkészítése [64].

3. A DIFFÚZIÓS MINTAVÉTEL

A diffúziós mintavétel illékony szerves légszennyezők időátlagolt koncentrációjának meghatározására szolgáló analitikai eljárás. A módszert gyakran nevezik az angol és a magyar irodalomban is helytelenül passzív mintavételnek. A passzív mintavétel elnevezés több szempontból helytelen. Noha a technikát több mint két évtizede alkalmazzák a munkaegészségügyben a határértékhez közeli koncentrációk meghatározására, környezeti mérésekre való alkalmazása az irodalomban ellentmondásos nézetek ütközését eredményezte. A kutatók elsősorban a módszer megbízhatóságát kérdőjelezték meg.

3.1. A diffúziós mintavétel történeti áttekintése

Az első, a diffúzió mechanizmusán alapuló mintavevőt, amely szénmonoxid fél-quantitatív kimutatására volt alkalmas, Gordon és Lowe [67] készítette 1927-ben. Annak ellenére, hogy a diffúziós mintavétel elméletét már az 1930-as években kidolgozták, majd a kolorimetriás módszeren alapuló mintavevőket az 1950-es évektől kezdve a gyakorlatban is alkalmazták [68], az 1970-es évek elejéig kellett várni a diffúziós mintavételi mechanizmus Fick törvényeken alapuló matematikai leírására [69, 70], valamint az első kvantitatív diffúziós mintavevő megalkotására [70, 71]. Azóta számos szerző foglalkozott a diffúziós mintavétel gyakorlati alkalmazhatóságának vizsgálatával. Tanulmányozták a szélesség, a hőmérséklet, a páratartalom, a nyomás és a különböző koncentrációszintek mintavételre gyakorolt hatását, a minták tárolhatóságát [72-75]. Palmes és munkatársai hasonlóságot mutattak ki a diffúziós ellenállás és az elektromos ellenállás között [76].

Számos kítűző-típusú diffúziós mintavevő jelent meg a kereskedelemben. A 3M Company higanygőzök illetve szerves vegyületek [77], a Du Pont Company szerves [78] és szerves [79] vegyületek mintavételére alkalmas mintavevőket fejlesztett ki. 1981-ben a Perkin-Elmer Company Brown és munkatársaival közösen [80] elkészítette az első cső-típusú diffúziós mintavevőt. A cső-típusú mintavevő kidolgozása után számos fejlesztés látott napvilágot. Rövidesen bebizonyosodott, hogy az eddig használt kítűző-típusú mintavevő mellett a cső-típusú mintavevő megfelelő alternatívát jelent szerves vegyületek mintavételére. A kolorimetriás és adszorbens alapú mintavevők

fejlesztéséről Rose és Perkins [81], a diffúziós mintavétel alkalmazhatóságáról Namesnik és munkatársai [82] valamint Orofino és munkatársai [83] publikáltak részletesen.

1983-ban egyszerre jelent meg az Egyesült Államokban (NIOSH, National Institute of Occupational Safety and Health) és Nagy-Britanniában (HSE, Health and Safety Executive) közlemény diffúziós mintavevők hitelesítéséről. Megállapították, hogy a mintavételi sebességet meghatározó felvételi sebesség a mintavétel folyamán változik [84-86]. A különféle adszorbensek alkalmazhatóságát diffúziós mintavételre két kutatócsoport is vizsgálta az Egyesült Államokban [87, 88]. A környezeti mintavételhez elengedhetetlen tranziens vizsgálatokat több kutató végzett [89, 90]. A mérések során az alkotók levegőbeli koncentrációjának ugrásszerű változásakor vizsgálták az adszorbensen megkötött mennyiségeket. Számos publikáció látott napvilágot a diffúziós mintavétel és az aktív mintavétel összehasonlításáról [91-94]. Az utóbbi évek fejlesztőmunkájának eredménye egy új típusú, nagy felvételi sebességű, termikusan deszorbeálható mintavevő megjelenése. Az új mintavevő alkalmazhatóságának vizsgálata a munkaegészségügyben [95] és környezeti vizsgálatokban [96] napjainkban történik.

3.2. A diffúziós mintavétel elméleti összefüggései

Definíció szerint a diffúziós mintavétel olyan eljárás, amelynek során a levegőben található illékony szerves vegyületek a mintavevőben lévő abszorbensen a diffúzió által megszabott sebességgel kötődnek meg. A diffúziós mintavételi mechanizmus alapvető összefüggése Fick I. törvényéből származtatható [70]:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D \cdot A}{L} (C_0 - C') \quad (1)$$

ahol

- m: az adszorbeált vegyület mennyisége [g],
- t: a mintavételi idő [s],
- A: a diffúziós keresztmetszet [cm²],

- D: a vizsgálandó vegyület diffúziós együtthatója levegőben, a mintavételi körülmények között [cm^2/s],
- L: a diffúziós úthossz [cm],
- C_0 : a vizsgálandó vegyület külső koncentrációja [g/cm^3],
- C' : a vizsgálandó vegyület koncentrációja az adszorbens felületével érintkező levegőrétegben [g/cm^3],

Feltéve, hogy az adszorbens a vizsgálandó vegyületre nézve tökéletes nyelőként működik ($C'=0$) és a mintavétel alatt stacionárius körülmények állnak fenn – ami a diffúziós együttható és a mintavevőcső paramétereinek állandóságát feltételezi –, az egyenlet megoldása után a vizsgálandó vegyület levegőbeli koncentrációjára az alábbi kifejezés adódik:

$$C_0 = \frac{m \cdot L}{t \cdot D \cdot A} \quad (2)$$

Bevezetve a felvételi sebesség fogalmát:

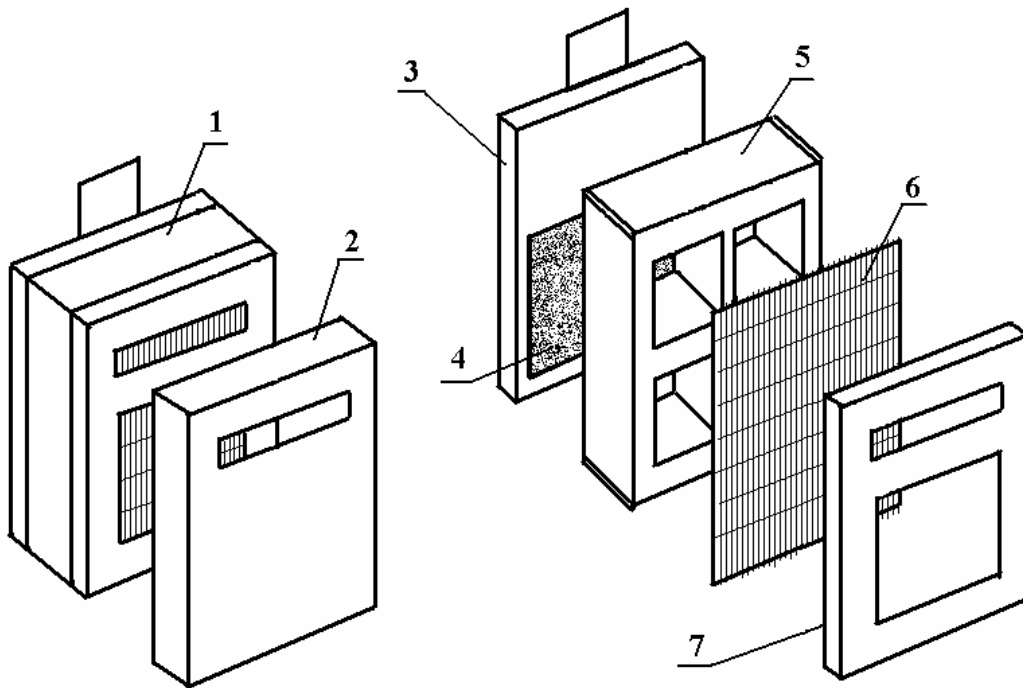
$$u = \frac{D \cdot A}{L} \quad (3)$$

ahol u a felvételi sebesség (cm^3/s), a (2) egyenlet az alábbiak szerint írható fel:

$$C_0 = \frac{m}{t \cdot u} \quad (4)$$

A felvételi sebesség dimenziója cm^3/s , ami ugyan formálisan az aktív mintavételhez használt szivattyúk szállítási sebességével egyezik meg, de semmiképpen sem értelmezhető úgy, hogy a mintavevőn keresztül a levegő az adott térfogati sebességgel áramlik. A gyakorlatban legtöbbször a [$\text{ng}/\text{ppm} \cdot \text{min}$] dimenziót használják. Ekkor az alkotók koncentrációja ppm (v/v) egységben számolható, ha az adszorbeált vegyület mennyiségét ng, a mintavételi időt perc egységben adjuk meg.

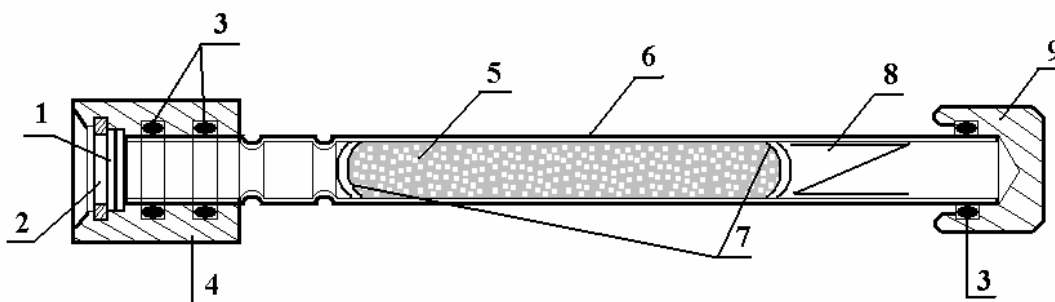
A felvételi sebesség minden komponensre a mintavevő geometriájából (az A/L arányból) és az irodalomban rendelkezésre álló diffúziós együtthatókból [97] számítható. Geometriájuk alapján a diffúziós mintavevők két csoportba sorolhatók: a lapos, téglatest alakú, ún. kitűző-típusú (badge-type) mintavevők nagy A/L értékkel, így nagy felvételi sebességgel rendelkeznek, míg az ún. cső-típusú (tube-type) mintavevőket a kis A/L érték és a kis felvételi sebesség jellemzi. A kitűző-típusú mintavevő rajza a 3. ábrán, a cső-típusú mintavevő rajza a 4. ábrán látható. Az elméletileg számított felvételi sebességek – az alkotó diffúziós együtthatójából és a mintavevő cső paramétereiből számított ((3) egyenlet) – rendszerint eltérnek a kísérletileg meghatározott értékektől – az adszorbensen megkötött alkotó tömegéből, a mintavételi időből és az alkotó levegőbeli koncentrációjából számított ((4) egyenlet) –, aminek lehetséges okai a következők:



3. ábra:

A kitűző-típusú diffúziós mintavevő vázlatos rajza

(1: mintavevő test; 2: zárófedél; 3: hátlap; 4: adszorbens;
5: rács; 6: árnyékoló háló; 7: előlap)



4. ábra:

A cső-típusú diffúziós mintavevő vázlatos rajza

(1: szilikon membrán; 2: saválló acélháló; 3: VITON 'O' gyűrű; 4: alumínium diffúziós árnyékoló fej; 5: adszorbens; 6: saválló acélcső (90 mm × 5 mm Ø); 7: saválló acélháló; 8: rugós rögzítő; 9: alumínium zárófej)

Az ideális nyelőknél, feltételezés szerint, a vizsgálandó alkotó koncentrációja az adszorbens felületével érintkező levegőrétegben nulla. E feltétel teljesülésének mértéke elsősorban az adszorbens megválasztásától függ. Kis aktivitású adszorbensek, például porózus polimerek alkalmazása esetén az adszorbeált anyag növekvő mennyiségével egyre nagyobb lesz az alkotó adszorbens feletti parciális nyomása, ami a koncentrációgradiens és így a felvételi sebesség megváltozását eredményezi.

Nagy aktivitású adszorbensek, például aktív szén esetében, az ideális nyelő feltétele jó közelítéssel teljesül, így az adszorbeált mennyiség a koncentráció lineáris függvénye lesz. A megfelelő adszorbens megválasztása azonban legtöbbször kompromisszum eredménye, különösen ha az alkotók deszorpciója termikus úton történik.

A diffúziós mintavevő nyitott vége előtt, arra merőlegesen, a levegő áramlási sebességének meg kell haladni egy kritikus értéket, amely alatt a levegő az alkotókra nézve a diffúzió miatt elszegényedik. Amennyiben a feltétel nem teljesül, úgy a látszólagos diffúziós úthossz megnövekedik, ami a felvételi sebesség csökkenéséhez vezet. A kritikus sebesség a mintavevő típusától függően 50-100 cm/s a kitűző-típusú, és 1 cm/s a cső-típusú mintavevők esetén. E követelmény korlátozza a kitűző-típusú mintavevő statikus monitorként való alkalmazását, míg a cső-típusú mintavevő bármilyen körülmények között alkalmazható [75, 80, 98].

A cső-típusú diffúziós mintavevő árnyékoló fej nélküli alkalmazása esetén a levegő áramlási sebessége befolyásolná a mintavevő által megkötött anyag mennyiségét. Az adott komponens (j) áramsűrűsége (J_j) a következőképpen írható fel:

$$J_j = D_j \frac{dc_j}{dx} + v_x \cdot c_j. \quad (5)$$

ahol

- J_j : az adott alkotó (j) áramsűrűsége [$\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$],
- D_j : az adott alkotó (j) diffúziós együtthatója levegőben, a mintavételi körülmények között [cm^2/s],
- c_j : az adott alkotó (j) koncentrációja [g/cm^3] és
- v_x : a sebesség x irányú összetevője [m/s] vagy [cm/s].

Az egyenletben szereplő $v_x \cdot c_j$ tag növeli az egyébként csak diffúzióból adódó áramsűrűséget. A változó áramlási sebességek okozta turbulencia kiküszöbölésére ezért alkalmaznak diffúziós árnyékoló fejet [80].

A tömegtranszport szempontjából két ellenállást különböztetünk meg: a mintavevő külső nyílásánál tapasztalható mechanikai ellenállást és a diffúziós kamrabeli diffúziós ellenállást. A mozgást (diffúziót) előidéző hajtóerő az, hogy az adszorbens felületén kisebb az adott vegyület koncentrációja, mint a levegőben. Tekintettel arra, hogy a mechanikai ellenállás elhanyagolható a diffúziós ellenállással szemben, az adszorbens által összegyűjtött anyagmennyiség a vegyület légköri koncentrációjának és diffúziós együtthatójának függvénye. Ha igen kis koncentrációról van szó, az ideális gázokra vonatkozó gáztörvényből és a Maxwell egyenletből a következő összefüggés vezethető le:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (6)$$

$$c = \frac{p \cdot M}{T \cdot R} \quad (7)$$

ahol

- p : a nyomás [Pa],

- V: a térfogat [m³],
 n: az anyagmennyiség [mol],
 R: az egyetemes gázállandó = 8,314510 [(Pa·m³)/(mol·K)],
 T: a hőmérséklet [K],
 c: a koncentráció [g/m³] és
 M: a moláris tömeg [g/mol].

A diffúziós együttható (D) a Maxwell egyenlet [72,75] szerint az abszolút hőmérséklet és nyomás függvénye:

$$D = \alpha \left(\frac{T^{\frac{3}{2}}}{p} \right). \quad (8)$$

A megkötött tömeg a vizsgált alkotó külső koncentrációja és a diffúziós együttható szorzatának lineáris függvénye ((2) egyenlet $m \propto D \cdot C_0$).

Mivel $D \propto \frac{T^{\frac{3}{2}}}{p}$ és $C_0 \propto \frac{p}{T}$ a (2), a (7) és a (8) egyenletből:

$$m = \alpha \left(\frac{p}{T} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{p} \right). \quad (9)$$

Tehát $m = \alpha (\sqrt{T})$.

Az egyenlet szerint az adszorbens által összegyűjtött mennyiség, és az abból számított koncentráció az abszolút hőmérséklet függvénye [72, 75, 80, 99-102]. Az összegyűjtött mennyiség 5,5 °C-onként mindössze 1 %-kal változik [99].

A hőmérséklet az alkotók felvételi sebességét részben a diffúziós együtthatón keresztül, részben pedig az adszorbens aktivitásának megváltoztatásán keresztül befolyásolja. Kísérletileg igazolták, hogy a hőmérséklet hatása a legtöbb adszorbens esetében a normál működési tartományon (0 - 40 °C) belül nem jelentős, a kísérleti hibán belül marad [72, 75, 99].

A nedvesség hatása elsősorban aktív szén adszorbens esetén számottevő, hiszen a víz H-kötéssel az adszorbens felületén oxigén-komplexeket alakít ki [72, 75, 80, 103]. Nagy relatív nedvességtartalomnál néhány alkotó esetében kísérletileg is igazolták a felvételi sebesség csökkenését [73], Tenax GR adszorbens használata során a felvételi sebességek szignifikáns változását nem észlelték 40 - 80 % relatív nedvességtartalom értékek között [104].

Az adszorbeálódott alkotók egy része (különösen az illékonyabb vegyületek) a mintavétel vagy a tárolás alatt is deszorbeálódhat az adszorbensről [75, 104, 105]. A folyamat mértékének megállapítására a mintavétel után a mintavevők egy részét azonnal elemzik, a fennmaradó csöveket pedig legalább 4-12 óra időtartamra tiszta levegőáramba helyezik, majd elemzik. Az eredmények különbségéből az ellendiffúzió (backdiffusion) mértékére következtethetünk. A diffúziós mintavevők alkalmazásánál gyakran előfordulhat, hogy a mintavétel viszonylag hosszú időtartama alatt az alkotók koncentrációja pillanatszerűen széles határok között változik. Az, hogy a diffúziós mintavevő milyen mértékben képes a koncentráció csúcsokat az időátlagolt koncentráció értékébe integrálni, a mintavevő alkalmazhatóságának egyik lényeges kritériuma [89, 90].

Az adszorbeált mennyiséget befolyásoló tényezők együttesen vannak jelen egy mintavétel során. Ha egyszerre több jellemző akár csak kis mértékben is oly módon változik, hogy az adszorbensen megkötött anyag mennyiségét azonos irányban változtatja, az eredő változás nagymértékű lehet. Továbbá nem lehet figyelmen kívül hagyni azt, hogy egyes vizsgálati eredmények szerint a felvételi sebesség a vegyületek levegőbeli koncentrációjától is függ. Mivel C' (a vizsgálandó vegyület koncentrációja az adszorbens felületével érintkező levegőrétegben) függ az alkotó illékonyaságától és az adszorbens adszorpciós képességétől, az aktuálisan felvett tömeg bizonyos terhelés fölött eltér az elméletileg felvett tömegtől. Ez az eltérés hangsúlyosabb az illékonyabb vegyületeknél és kisebb kapacitású adszorbenseknél.

Mínt hogy a környezetben a diffúziós mintavevő olyan hatásoknak van kitéve, amelyek laboratóriumi körülmények között nem modellezhetők, a diffúziós mintavétel valamilyen független módszerrel, legtöbbször az aktív mintavétellel történő összehasonlítása az eljárás validálása szempontjából nélkülözhetetlen. A két módszer eredményei között gyakran a lineáris regresszió módszerével teremtnek kapcsolatot. Tekintettel arra, hogy az aktív mintavétel eredményeit valódi koncentrációnak fogadják

el, ami annak bizonytalansága miatt nem helytálló, a lineáris regresszió alkalmazása a módszerek összehasonlítására megkérdőjelezhető.

A cső-típusú diffúziós mintavétel környezeti mérésekre való alkalmazása az irodalomban élénk vitát váltott ki. A kutatók elsősorban a mintavétel megbízhatóságát vitatják. Az irodalomban talált adatok szerint az elméletileg számított felvételi sebességek – az alkotó diffúziós együtthatójából és a mintavevő cső paramétereiből számított ((3) egyenlet) – rendszerint eltérnek a kísérletileg meghatározott értékektől – az adszorbensen megkötött alkotó tömegéből, a mintavételi időből és az alkotó levegőbeli koncentrációjából számított ((4) egyenlet) –, és a kísérleti adatok is jelentősen eltérnek egymástól. A rendelkezésre álló adatokat a 6. táblázatban foglaltuk össze. Nem ritka, hogy egy adott alkotóra, adott adszorbensen a kísérletileg meghatározott felvételi sebességek akár 100 - 450 %-kal is eltérhetnek egymástól.

6. táblázat:

Felvételi sebességek Tenax TA adszorbensen [104-111]

	Elméleti felvételi sebesség [ng/(ppm·min)]	Kísérletileg meghatározott felvételi sebesség [ng/(ppm·min)]
benzol	2,38	0,62 - 2,90
toluol	2,56	1,10 - 2,10
etilbenzol	2,62	1,80 - 2,40
m,p-xilol	2,39	1,63 - 2,30

Egyes vizsgálatok szerint a felvételi sebesség értékének változása adott körülmények között kismértékű [104, 105, 109, 111, 112]. Más vizsgálatok a különféle mintavételi körülményeknek megfelelően egy vegyületre vonatkozóan különféle értékeket adnak meg [106-108, 110]. Az egyes közleményekben meghatározott felvételi sebességek eltérése jelentős. Az egyes értékek eltérése olyan nagymértékű, hogy az már nem magyarázható a meghatározás hibájával.

3.3. A diffúziós mintavétel alkalmazási területei

Több mint 25 év telt el az első kvantitatív diffúziós mintavevő megalkotása óta. Ez alatt számos újítás történt, melyek mind pontosabbá és megbízhatóbbá tették a módszert. A diffúziós mintavételt a munkahelyi levegőben található szennyező alkotók koncentrációjának mérésére több mint 20 éve használják [70, 102, 113-118]. A módszer számos esetben kiszorította a hagyományos aktív mintavételt. A diffúziós mintavételi eljárás előnyei között említhetjük, hogy hosszú időn keresztül (akár heteken át) felügyelet nélkül működtethető, könnyen kezelhető, olcsó, egy mintavevő töltet kb. 200-szor felhasználható, valamint hogy az alkotók áttörésével nem kell számolni, mint az aktív mintavételnél. A kicsi, könnyű diffúziós mintavevőt a dolgozók a személyi mintavételnél előnyben részesítik az aktív mintavevővel szemben, amihez egy szivattyú is tartozik [119, 120]. Adott idő (pl. egy műszak) elteltével az adszorbensen összegyűlt minta akár oldószeres extrakcióval, akár termikus deszorpcióval, gázkromatográfias módszerrel elemezhető.

A diffúziós mintavétel legfontosabb jellemzője azonban az, hogy alkalmas az ún. időátlagolt (time-weighted average, TWA) koncentráció meghatározására. Az egészségre káros illékony szerves légszennyezők koncentrációját a munkahelyen és a környezetben egyre szigorodó előírások szabályozzák. Az új előírások a maximális megengedhető koncentrációt időátlagolt koncentráció alakjában adják meg hosszabb, több órától egy évig terjedő időintervallumra [121-124]. A diffúziós mintavétel alkalmazása a környezeti minták elemzése során jelentős előnyökkel bír a hagyományos módszerekkel szemben [125, 126].

3.4. A kutatás célja

Kutatási munkánkban a diffúziós mintavétel megbízhatóságának vizsgálatát tűztük ki célul környezeti minták elemzése során. Annak ellenére, hogy a diffúziós mintavételt a munkaegészségügyben, a munkahelyi levegőben lévő illékony szerves alkotók időátlagolt koncentrációjának meghatározására már több mint 20 éve használják, a módszer alkalmazása környezeti vizsgálatokra csak az utóbbi években terjedt el.

A módszer környezeti alkalmazásának megbízhatóságát az irodalomban kritikusán értékelik. Ennek oka az, hogy az analitikai gyakorlatban a koncentrációkat csak az egyszerűsített felvételi mechanizmus alapján számíthatjuk ki. Ez a közelítés azonban csak korlátozottan alkalmazható. A kereskedelmi forgalomban kapható adszorbensek az egyszerűsített felvételi mechanizmus tökéletes nyelő feltételét nem teljesítik. Így a mintavétel folyamatának leírása a valóság nem megfelelő közelítése.

Az irodalomban közölt adott adszorbensre és alkotóra vonatkozó kísérletileg meghatározott felvételi sebesség értékek a kísérleti körülményektől függően akár 100–450 %-al is eltérhetnek egymástól.

Kutatási munkánk célja az egyszerűsített felvételi mechanizmus érvényességének, a felvételi sebességnek és ezen keresztül a mintavételi eljárás megbízhatóságának vizsgálata környezeti minták elemzésekor. Az irodalomban talált felvételi sebesség eltérések okainak felderítése után meghatározzuk azokat a kísérleti feltételeket, amelyek mellett a diffúziós mintavétel megbízhatóan alkalmazható illékony szerves alkotók mennyiségi meghatározására. A módszer korlátait figyelembe véve, azok ismeretében lehetőség nyílik a cső-típusú diffúziós mintavevőkre vonatkozó megbízható felvételi sebességek és mintavételi körülmények meghatározására környezeti minták elemzése során.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. Standard anyagok

Kísérleteinkben kétféle típusú standardot alkalmaztunk. Az egyik standard benzolt, toluolt, etilbenzolt, m-xilolt tartalmazott ismert mennyiségben (ng/cső) Carbopack B adszorbenssel töltött mintavevő csöveken (a TNO Environmental Sciences Department of Analytical Chemistry-től 1. melléklet). A másik standardot Matheson Gas Products TO-14 Enviro-Mat Ozone Precursor Cat.#34420 Lot#12713, 55 vegyületet 1 ppm (v/v%) koncentrációban tartalmazó gázstandard ismert térfogatú részének aktív mintavétellel Carbopack B adszorbenssel töltött mintavevő csöveken való átvezetésével készítettük (2. melléklet). A standardokat az analitikai mérőgörbék elkészítésére és az analitikai módszer megbízhatóságának vizsgálatára használtuk fel.

4.2. Mintaelőkészítés

A mintavételhez 250 mg Tenax TA (fajlagos felület: 35 m²/g, sűrűség: 0,25 g/cm³, maximális hőmérséklet: 350 °C), Tenax GR (fajlagos felület: 50 m²/g, sűrűség: 0,3 g/cm³, maximális hőmérséklet: 350 °C) ill. Carbopack B (fajlagos felület: 100 m²/g, sűrűség: 0,36 g/cm³, maximális hőmérséklet: 400 °C) adszorbenssel töltött standard Perkin Elmer mintavevő csöveket (A=0,2 cm², L=1,5 cm) használtunk. A mintavevő csöveket a mintavétel előtt minden esetben Perkin Elmer ATD 400 típusú automatikus termikus deszorberrel (ATD) 30 percig, 300 °C-on kondicionáltuk. A csöveket kifűtés után mindkét végükön Swagelok zárócsavarral zártuk le. A lezárás hatékonyságáról vakminták mérésével győződünk meg.

A termikus deszorpció előnye, hogy manuális mintaelőkészítésre tulajdonképpen nincs szükség. Az adszorbensen megkötött alkotók a mintavételt követően az automatikus deszorberben deszorbeálthatók és gázkromatográffal elemezhetők. A módszer előnyei között említhetjük, hogy az adszorbensen lévő alkotókat 100 %-ban visszanyerhetjük, nagyobb érzékenységet és jobb kimutatási képességet érhetünk el, mint az oldószeres extrakcióval, mivel oldószer nem szennyezi a mintát és a teljes

mennyiség elemzésre kerül, az elemzés automatizálható és ideje is rövidebb, mert manuális mintaelőkészítésre nincs szükség.

4.3. A minták elemzése

Az elemzéseket Perkin Elmer ATD 400 típusú automatikus termikus deszorberrel végeztük; deszorpciós idő: 5 min, deszorpciós hőmérséklet 280 °C, a csapda hőmérséklete: -30 °C, a csapda hőmérséklete felfűtött állapotban (injektálás): 300 °C, melyen 10 percig tartottuk, split arány: 1/5. Az automatikus termikus deszorbert egy lángionizációs detektorral (FID) (280 °C) felszerelt GC 6000 VEGA SERIES 2 típusú gázkromatográfhoz (GC) kapcsoltuk (oszlop: SPB-1, L=30 m, d=0,53 mm, a filmvastagság=1,5 µm). Az általunk vizsgált apoláris vegyületek elválasztásához apoláris állófázist alkalmaztunk.

A következő hőmérsékletprogramokat alkalmaztuk:

I. V.1. fejezetben a BTEX vegyületek (benzol, toluol, etilbenzol és m,p-xilol) elválasztásánál. (Megjegyezzük, hogy SPB-1-es oszlopon a m-xilol és a p-xilol elválasztása nem oldható meg. Ezért a környezeti mérések eredményeit m,p-xilolra adtuk meg.)

40 °C - 5 percig,
4 °C/min - 100 °C-ig,
10 °C/min - 270 °C-ig,
végül 270 °C - 5 percig.

II. V.2 és V.3. fejezetben n-hexán, n-heptán, n-oktán, n-nonán, benzol, toluol, etilbenzol, m-xilol, o-xilol és sztírol elválasztására:

35 °C - 10 percig,
2 °C/min - 70 °C-ig,
4 °C/min - 130 °C-ig,
10 °C/min - 280 °C-ig,
végül 280 °C - 10 percig.

A termikus deszorber működtetéséhez nitrogént, a vegyületek eluálásához a gázkromatográfiás elemzés vivógázát, héliumot (T55 Messer Griesheim, áramlási sebesség: 3,45 cm³/min), a detektorban levegőt és hidrogént használtunk. A mérések

előtt az analitikai rendszer tisztaságáról minden esetben vakminta elemzésével győződünk meg.

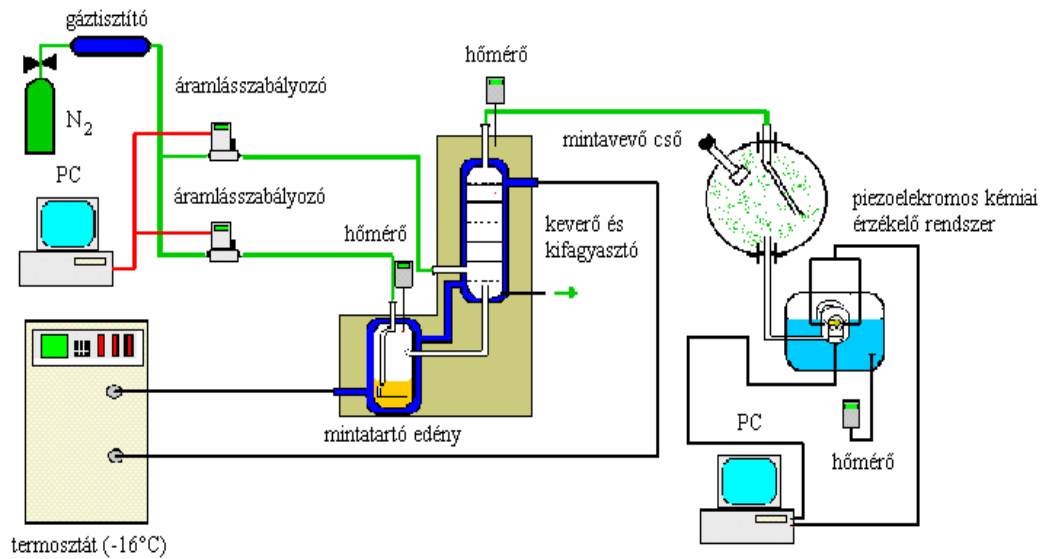
Az adatgyűjtést és a kromatogramok kiértékelését egy Bruker-Franzen Analytik ChromStar 3.10 szoftver segítségével végeztük. A mennyiségi meghatározás a csúcs alatti területek integrálásával történt. A mérést minden esetben vakminták elemzésével kezdtük, amely a mintákkal azonos módon kezelt mintavevő cső volt, amelyről a zárócsavart csak közvetlenül a mérés megkezdése előtt távolítjuk el.

A meghatározási határ értékei az egyes alkotókra a következők voltak: n-hexán: 0,5 ng, n-heptán: 0,5 ng, n-oktán: 0,4 ng, n-nonán: 0,4 ng, benzol: 0,2 ng, toluol: 0,2 ng, etilbenzol: 0,3 ng, m-xilol: 0,3 ng, o-xilol: 0,3 ng és sztirol: 0,3 ng.

4.4. Az oldószergőz-generátor felépítése

Ismert koncentrációjú gőztér előállításához analitikai tisztaságú n-hexánt, n-heptánt, benzolt, toluolt (Romil, Leicester, Anglia), n-oktánt, n-nonánt, etilbenzolt, m-xilolt, o-xilolt és sztirolt (Merck, Hohenbrunn, Németország) használtunk. A vivőgázként használt nitrogén (T45, Messer Griesheim, Budapest) víztartalmát MD-050-12F Nafion (PermaPure, Toms River, NJ, USA) gáztisztítóval távolítottuk el.

Az oldószergőz-generátor felépítése az 5. ábrán látható [127]. Egy kvarc mintatartó edényen kis áramlási sebességgel (1,0-5,5 mL/min) nitrogént buborékolattunk át. A kvarcedény hőmérsékletét termosztáttal, SCINICS CH-201 (SCINICS, Tokió, Japán) $-16 \pm 0,1$ °C-ra szabályoztuk. A nitrogén áramlási sebességét Mass Track 810C (Sierra Instruments, USA) tömegáram szabályozóval állítottuk be. A kvarcedényben állandó áramlási sebességű, telített gőzteret állítottunk elő, melyet nitrogénnel tovább hígítottunk egy másik tömegáram szabályozó segítségével, Mass Track 810C (Sierra Instruments, Monterey, CA, USA) (0-70 L/h). A beállított térfogatáramok függvényében a gőztérben különböző koncentrációkat hoztunk létre. Speciális tefloncsöveket (E-06376-03, Kurt J. Lesker Company, Clairton, PA, USA) és tefloncsatlakozókat alkalmaztunk, hogy elkerüljük az alkotók adszorpcióját a rendszerben. A létrehozott gőztér koncentrációját naponta két alkalommal aktív mintavétellel ellenőriztük, stabilitását folyamatosan piezoelektromos kémiai érzékelő rendszerrel kísértük figyelemmel [128].



5. ábra:

Az oldószergőz-generator felépítése

Az aktív mintavétel során – az alkotók áttörési térfogatának ismeretében [59] – a mintavevő csöveken ismert térfogatú mintát vezettünk át az áramlásszabályozókkal. Az aktív mintavétel hatásfokának megállapításához a mintát két egymás utáni kapcsolt mintavevő csövön keresztül vezettük át. A második csövön minden alkotó esetében a megkötött tömegek a meghatározási határ alatt voltak, ami közel 100 %-os mintavételi hatásfokot jelent minden alkotóra nézve.

4.5. Mintavételi körülmények

A mintákat Veszprém városban és K-pusztán, az Országos Meteorológiai Szolgálat háttér-légszennyezettség mérő állomásán gyűjtöttük. A mintavételi helyeket úgy választottuk, hogy azok jelentősen különböző szennyezettségi szintet reprezentáljanak (7. táblázat).

A K-pusztai mérőállomás 15 km-re található Kecskeméttől, északnyugati irányban. Veszprémben az első mérési hely a város egyik legforgalmasabb pontján, a városközpontban volt (A), 5 méterrel a talajszint fölött. A megyeszékhely helyi és

távolsági buszainak nagy része itt közlekedik, mivel a buszpályaudvar 100 m-re található a mintavételi helytől. A második mintavételi hely egy, az előbbinél kevésbé forgalmas közlekedési csomópont közelében (B), attól mintegy 100 m távolságra volt. A harmadik mintavételi hely egy járműforgalom elől elzárt területen, kertvárosban (C), a talajszint fölött szintén 5 m-rel volt.

7. táblázat:

Mintavételi helyek, mintavételi kódok és a mintavétel időtartama

Mintavétel helye	Mintavételi hely kódja	Mintavétel ideje	Megjegyzés
Veszprém belváros	A	1998. 03. 04. - 1998. 03. 11. 1999. 09. 05. - 1999. 09. 16.	5.1. fejezet 5.3. fejezet
Veszprém közlekedési csomópont	B	1998. 03. 16. - 1998. 03. 23.	5.1. fejezet
Veszprém kertváros	C	1998. 04. 15. - 1998. 04. 22. 1999. 09. 02. - 1999. 09. 13.	5.1. fejezet 5.3. fejezet
K-puszta	D	1999. 06. 29. - 1998. 07. 27.	5.2. fejezet

5. EREDMÉNYEK ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

5.1. A diffúziós mintavétel megbízhatóságának vizsgálata

Diffúziós mintavétel esetében az időátlagolt koncentráció a felvételi sebesség ismeretében meghatározható, ehhez a felvételi sebesség pontos értékére van szükség. Ideális esetben a felvételi sebesség állandó, értéke a mintavevő geometriájától és a vegyület diffúziós együtthatójától függ. A gyakorlatban azonban a felvételi sebesség értékét a III. fejezetben felsorolt tényezők befolyásolhatják. Kísérleteink során azt vizsgáltuk, hogy az egyes alkotók felvételi sebességei milyen mértékben változnak meg a különböző adszorbensekkel, különböző környezeti körülmények között végzett mintavételek során.

5.1.1. Az adszorbeált alkotó mennyisége és a felvételi sebesség közti összefüggés

Adott mérőhelyen bármely két adszorbenssel egyidejűleg végzett mintavétel esetén az adszorbensek által megkötött valamely vegyület mennyiségének (ng) aránya egyenlő a felvételi sebességek arányával. A következő összefüggéssel írhatjuk le (lásd (4) egyenlet):

$$\frac{m_1}{t \cdot u_1} = C_0 = \frac{m_2}{t \cdot u_2} \quad (10)$$

ahol

- m: az adszorbeált alkotó mennyisége [ng],
- t: a mintavétel ideje [min],
- C₀: a vizsgálandó alkotó külső koncentrációja [ppm]
- u: a felvételi sebesség [ng/(ppm·min)].

Így a különféle adszorbenssel töltött mintavevő csövekkel végzett egyidejű mintavétel esetén:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{u_1}{u_2}. \quad (11)$$

A különböző adszorbenseken megkötött alkotók tömegeinek arányából a felvételi sebességek arányaira következtethetünk. Feltételezve, hogy a diffúziós mintavétel egyszerűsített felvételi mechanizmusának peremfeltételei teljesülnek – vagyis az adszorbens tökéletes nyelőként működik és a mintavétel alatt stacionárius körülmények állnak fenn – a megkötött tömegek aránya a felvételi sebességek arányával egyenlő. Alkalmazásához nincs szükség az alkotók abszolút koncentrációinak ismeretére és külön előnye, hogy a vizsgálatok valós környezeti mérések során elvégezhetők. Többféle adszorbens alkalmazása esetén a diffúziós mintavételi módszer pontossága és a diffúziós mintavétel egyszerűsített felvételi mechanizmusának érvényessége vizsgálható a tömegarányok segítségével.

5.1.2. A kísérleti eredmények értékelése

1998. márciusában és áprilisában a 4.5. fejezetben leírt körülmények között mintákat gyűjtöttünk Veszprém különböző pontjain [129]. A városi levegőben mindenhol megtalálható [9] benzolt, toluolt, etilbenzolt és m,p-xilolt vizsgáltuk. Elsőként az adszorbenseken megkötött tömegeket és az eredmények szórásait határoztuk meg. Példaként az adszorbenseken megkötött toluol mennyiségeit mutatjuk be a három mintavételi helyen (8. táblázat).

Látható, hogy a párhuzamos mérések relatív szórása csekély, 1-6 % között volt. Az egyetlen kivételt a kertvárosi fél napos mintavétel jelenti, ahol a relatív szórás 10,9 %-nak adódott, mely a rövid idejű mintavétellel magyarázható.

A felvett tömeg jelentősen függ az adszorbens típusától. A megkötött tömegek sorrendje $m_C > m_{TA} > m_{GR}$ volt függetlenül a mintavételi helytől és időtől. A felvett tömeg az idővel növekszik. A növekedés mértéke attól is függött, hogy hogyan alakult a különböző napokon a vizsgált alkotók koncentrációja. A kisebb koncentrációjú helyen nagyobb relatív szórás adódott, mint a nagyobb koncentrációjú területen.

8. táblázat:

A különböző adszorbenseken megkötött toluol mennyiségei (ng) és zárójelben a relatív szórások (%)

Mintavételi idő [d]	Belváros			Közlekedési csomópont			Kertváros		
	m _{GR}	m _{TA}	m _C	m _{GR}	m _{TA}	m _C	m _{GR}	m _{TA}	m _C
0,5	7,85 (5,1)	11,42 (5,8)	13,35 (5,4)	<LoQ	<LoQ	2,50 (5,5)	<LoQ	<LoQ	2,73 (10,9)
1	12,88 (4,1)	13,83 (1,2)	15,15 (3,9)	6,22 (3,7)	6,48 (3,1)	7,54 (4,5)	2,44 (4,5)	2,49 (3,8)	3,77 (5,9)
2	19,17 (1,9)	29,79 (1,1)	33,35 (2,6)	6,09 (3,8)	10,20 (4,1)	11,76 (3,5)	2,37 (3,5)	3,77 (6,9)	5,52 (2,8)
4	35,00 (1,5)	51,50 (1,1)	61,15 (1,9)	11,50 (4,1)	16,25 (5,4)	19,79 (4,4)	5,45 (2,8)	7,14 (3,7)	8,28 (4,1)
7	46,01 (2,0)	73,81 (2,6)	89,98 (1,8)	15,74 (3,2)	24,04 (2,5)	32,42 (1,9)	8,99 (1,7)	13,03 (1,2)	15,34 (2,3)

GR: Tenax GR, TA: Tenax TA, C: Carbopack B adszorbens
<LoQ: meghatározási határ alatt

A relatív szórások a mintavételi idő növekedésével vagy csökkentek vagy nagyon kis mértékű változást tapasztaltunk. A mintavételi helyeknél a közlekedési forgalom egész nap egyenletes volt. A fél napos mintavétel eredményei gyakran nem illeszthetők a több, mint egy napos mintavételek eredményeihez, mert vagy túl kevés a felvett tömeg (éjszakai mintavételnél a forgalom összehasonlíthatatlanul gyérebb) vagy több (nappali mintavételnél az egész napos átlagnál nagyobb mennyiséget bocsátanak ki a járművek).

Amennyiben képezzük a különböző adszorbenseken megkötött alkotók tömegarányát, a módszer megbízhatóságáról kaphatunk információt. A különböző adszorbenseken megkötött benzol, toluol, etilbenzol és m,p-xilol tömegarányait a 9-12. táblázatokban tüntettük fel.

A táblázatokból kitűnik, hogy valamennyi vizsgált vegyület esetében a m_C/m_{GR} tömegarányok a legnagyobbak, hiszen a Carbopack B köti meg a legnagyobb

mennyiséget és a Tenax GR a legkisebbit. Mivel a vegyületekből a Tenax GR-en kötődnek meg a legkisebb mennyiségek, ezért itt a legnagyobb a mérési bizonytalanság az adszorbens által felvett tömeg meghatározásában.

9. táblázat:

A különböző adszorbenseken megkötött benzol tömegarányai

Mintavétel ideje [d]	Városközpont		Közlekedési csomópont		Kertváros	
	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$
0,5	0,43	4,24	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
1	0,86	1,43	0,23	8,44	<LoQ	<LoQ
2	0,53	2,40	0,22	7,27	<LoQ	<LoQ
4	0,72	2,07	0,63	2,73	<LoQ	<LoQ
7	0,65	2,34	0,66	3,14	0,63	2,51
Átlag	0,64	2,50	0,44	5,40	0,63	2,51
RSD%	25,9	41,9	55,4	53,4	-	-

GR: Tenax GR, TA: Tenax TA, C: Carbopack B adszorbens
<LoQ: meghatározási határ alatt

10. táblázat:

A különböző adszorbenseken megkötött toluol tömegarányai

Mintavétel ideje [d]	Városközpont		Közlekedési csomópont		Kertváros	
	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$
0,5	0,73	1,66	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
1	0,66	1,67	0,96	1,21	0,98	1,54
2	0,64	1,76	0,60	1,92	0,63	2,33
4	0,68	1,75	0,71	1,72	0,76	1,53
7	0,68	1,79	0,65	1,81	0,69	1,71
Átlag	0,68	1,73	0,73	1,67	0,77	1,78
RSD%	4,9	3,3	21,9	18,9	20,0	21,2

GR: Tenax GR, TA: Tenax TA, C: Carbopack B adszorbens
<LoQ: meghatározási határ alatt

11. táblázat:

A különböző adszorbenseken megkötött etilbenzol tömegarányai

Mintavétel ideje [d]	Városközpont		Közlekedési csomópont		Kertváros	
	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$
0,5	0,77	1,72	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
1	0,72	1,53	0,50	4,23	<LoQ	<LoQ
2	0,60	1,97	0,39	4,01	<LoQ	<LoQ
4	0,63	1,96	0,54	2,05	0,87	<LoQ
7	0,56	2,00	0,63	2,13	0,59	2,11
Átlag	0,66	1,84	0,52	3,11	0,73	2,11
RSD%	13,3	11,0	19,3	37,9	27,4	-

GR: Tenax GR, TA: Tenax TA, C: Carbopack B adszorbens
<LoQ: meghatározási határ alatt

12. táblázat:

A különböző adszorbenseken megkötött m,p-xilol tömegarányai

Mintavétel ideje [d]	Városközpont		Közlekedési csomópont		Kertváros	
	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$
0,5	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
1	0,49	2,41	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
2	0,59	2,07	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
4	0,60	1,90	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
7	0,52	2,09	0,24	5,33	<LoQ	<LoQ
Átlag	0,55	2,12	0,24	5,33	-	-
RSD%	10,2	10,2	-	-	-	-

GR: Tenax GR, TA: Tenax TA, C: Carbopack B adszorbens
<LoQ: meghatározási határ alatt

Azokon a mintavételi helyeken, ahol az alkotók koncentrációja kisebb, a m_C/m_{GR} hányadosok különbsége nagyobb, tehát kisebb dózis esetén az adszorbensek viselkedése eltérő. Ha a táblázatban szereplő tömegarányokat felvételi sebesség arányoknak tekintjük, amit megtehetünk, ha az elméleti részben vázolt feltételek teljesülnek – vagyis az adszorbens tökéletes nyelőként működik és a mintavétel alatt stacionárius körülmények állnak fenn –, akkor az arányok relatív szórásából a módszer általános megbízhatóságára következtethetünk. Ez két elemből tevődik össze: egyrészt egy adott

adszorbensre vonatkozó relatív szórásból, ami a felvett tömegek relatív szórásával egyenlő, másrészt abból a szórásból, amely a különböző típusú adszorbenseken megkötött tömegek arányánál többlet szórásként jelentkezik.

Az első tényező elsősorban a mintavevő geometriájának túrásával, a töltés módjával, a mintavevő elhelyezésével hozható összefüggésbe, és mint ilyen, az adszorbens anyagi minőségétől független. A második összetevő pedig az a szórás, amely a hányados képzésénél a számláló és a nevező relatív szórásából a hibaterjedés törvénye alapján számítható relatív szóráshoz képest többlet szórásként jelentkezik. Ez abból adódik, hogy a különböző adszorbensek változó környezeti körülmények között eltérő módon viselkednek. Az eltérő viselkedés azért feltételezhető, mert például a Carbo-pack B és a Tenax TA esetében kémiaiilag teljesen eltérő alapú adszorbenseket használunk és az irodalmi utalások szerint ezek az adszorbensek a változó környezeti hatásokra eltérő módon reagálnak [82].

A tömeg-, vagyis a felvételi sebességarányok vizsgálata az expozíciós dózis függvényében is történhet. Az expozíciós dózis az időátlagolt koncentráció és a mintavételi idő szorzata, amelyet az adszorbensen megkötött tömeg és az adott vegyület adszorbensre vonatkozó felvételi sebességének hányadosaként határozhatunk meg (4. egyenlet). Az expozíciós dózist az irodalomban legelfogadottabb és leggyakrabban használt [106, 107] felvételi sebességekből számítottuk. A felvételi sebességek arányait különböző mintavételi helyeken meghatározott expozíciós dózis függvényében a 13-16. táblázatok tartalmazzák. (Megjegyzés: a mintavételi helyek kódjában a számok a mintavételi időt jelölik napban).

Ideális esetben a megkötött tömegek arányai, vagyis a felvételi sebességek arányai állandóak, amennyiben a diffúziós mintavétel ismertített egyszerűsített felvételi mechanizmusa érvényes. A 13-16. táblázatból kitűnik, hogy a gyakorlatban a tömegarányok nem állandóak. Valamennyi vegyületet tekintve létezik egy expozíciós dózis, amely felett a hányadosok közel állandónak tekinthetők. Ez alatt a terhelési küszöbérték alatt az arányok nem állandóak, szórásuk elfogadhatatlanul nagy, ami egyértelmű bizonyítéka annak, hogy a felvételi sebességet meghatározó egyszerűsített felvételi mechanizmus ebben a tartományban nem érvényesül. A módszert e tartományban nem célszerű használni.

A kritikus expozíciós dózis felett az egyszerűsített felvételi mechanizmus érvényességét bizonyítják a vizsgált alkotók azonos tömegarányai (6-9. ábrák). Az

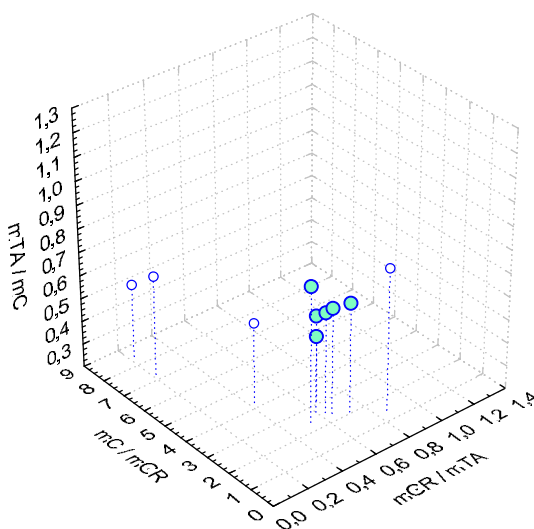
ábrákon a különböző adszorbensen megkötődött benzol, toluol, etilbenzol és m,p-xilol tömegarányait tüntettük fel egy m_{GR}/m_{TA} , m_C/m_{GR} és az m_{TA}/m_C tengelyeket tartalmazó koordináta rendszerben. Az ábrákon kék üres körrel jelöltük a kritikus expozíciós dózis alatti, zöld tele körrel pedig a kritikus expozíciós dózis feletti értékeket. A kritikus expozíciós dózis feletti pontok a mérési hibától eltekintve gyakorlatilag egy pontot határoznak meg, ami bizonyítja, hogy a diffúziós mintavétel egyszerűsített mechanizmusa ebben a tartományban érvényes.

13. táblázat:

Az adszorbenseken megkötött benzol tömegarányai az expozíciós dózis függvényében

Mintavételi hely kódja	Expozíciós dózis (ppm·min)	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$
B1	0,5	0,23	8,44
B2	1,26	0,22	7,27
A0,5	1,46	0,43	4,24
A1	2,66	0,86	1,43
B4	2,89	0,60	2,7
C7	3,45	0,63	2,50
B7	4,8	0,66	3,14
A2	7,51	0,53	2,40
A4	12,46	0,72	2,07
A7	18,15	0,65	2,34
	Átlag (összes)	0,56	3,66
	RSD% (összes)	37,2	64,2
	Átlag (B4-A7)	0,64	2,53
	RSD% (B4-A7)	10,8	14,6

A: városközpont; B: közlekedési csomópont; C: kertváros
GR: Tenax GR, TA: Tenax TA, C: Carbopack B adszorbens



6. ábra:

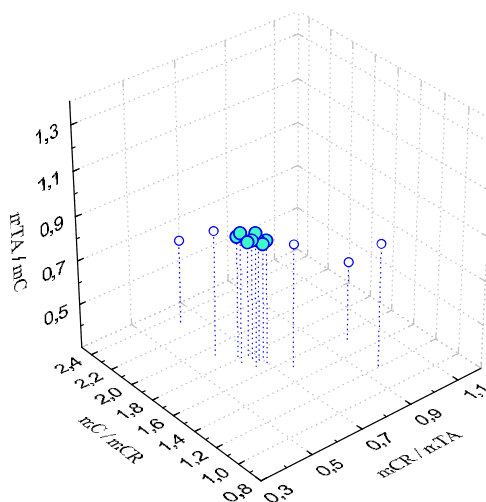
A különböző adszorbensen megkötődött benzol tömegarányai egy m_{GR}/m_{TA} , m_C/m_{GR} és m_{TA}/m_C tengelyeket tartalmazó koordináta rendszerben

14. táblázat:

Az adszorbenseken megkötött toluol tömegarányai az expozíciós dózis függvényében

Mintavételi hely kódja	Expozíciós dózis (ppm·min)	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$
C1	1,51	0,98	1,54
C2	2,28	0,63	2,33
B1	3,93	0,96	1,21
C4	4,33	0,76	1,53
B2	6,18	0,60	1,92
A0,5	6,92	0,70	1,66
C7	7,9	0,69	1,71
A1	8,38	0,66	1,67
B4	9,85	0,71	1,72
B7	14,57	0,65	1,81
A2	18,05	0,64	1,76
A4	31,21	0,68	1,75
A7	44,73	0,68	1,79
	Átlag (összes)	0,72	1,72
	RSD% (összes)	15,9	14,1
	Átlag (A0,5-A7)	0,68	1,73
	RSD% (A0,5-A7)	3,6	3,1

A: városközpont; B: közlekedési csomópont; C: kertváros
GR: Tenax GR, TA: Tenax TA, C: Carbopack B adszorbens



7. ábra:

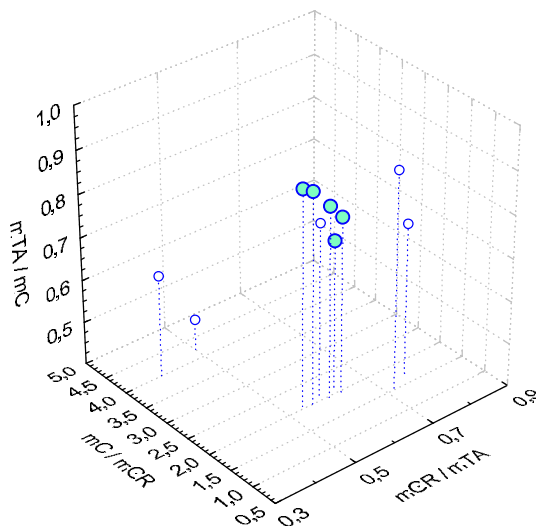
A különböző adszorbensen megkötődött toluol tömegarányai egy m_{GR}/m_{TA} , m_C/m_{GR} és m_{TA}/m_C tengelyeket tartalmazó koordináta rendszerben

15. táblázat:

Az adszorbenseken megkötött etilbenzol tömegarányai az expozíciós dózis függvényében

Mintavételi hely kódja	Expozíciós dózis (ppm·min)	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$
C4	0,25	0,87	<LoQ
B1	0,53	0,50	4,23
B2	0,87	0,39	4,01
A0,5	0,91	0,77	1,72
C7	1,11	0,59	2,11
A1	1,12	0,72	1,53
B4	1,76	0,54	2,05
B7	2,66	0,63	2,13
A2	3,1	0,60	1,97
A4	6,08	0,63	1,96
A7	9,31	0,56	2,00
	Átlag (összes)	0,62	2,37
	RSD% (összes)	21,3	39,7
	Átlag (C7-A7)	0,59	2,02
	RSD% (C7-A7)	6,9	3,5

A: városközpont; B: közlekedési csomópont; C: kertváros
 GR: Tenax GR, TA: Tenax TA, C: Carbopack B adszorbens
 <LoQ: meghatározási határ alatt



8. ábra:

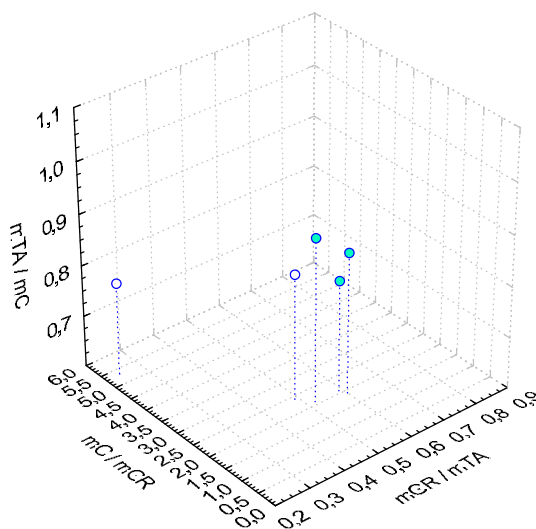
A különböző adszorbensen megkötődött etilbenzol tömegarányai egy m_{GR}/m_{TA} , m_C/m_{GR} és m_{TA}/m_C tengelyeket tartalmazó koordináta rendszerben

16. táblázat:

Az adszorbenseken megkötött m,p-xilol tömegarányai az expozíciós dózis függvényében

Mintavételi hely kódja	Expozíciós dózis (ppm·min)	$\frac{m_{GR}}{m_{TA}}$	$\frac{m_C}{m_{GR}}$
A1	1,80	0,49	2,41
B7	5,86	0,24	5,33
A2	8,85	0,59	2,07
A4	18,96	0,60	1,90
A7	30,34	0,52	2,09
	Átlag (összes)	0,49	2,76
	RSD% (összes)	30,0	52,5
	Átlag (A2-A7)	0,57	2,02
	RSD% (A2-A7)	7,7	5,2

A: városközpont; B: közlekedési csomópont; C: kertváros
GR: Tenax GR, TA: Tenax TA, C: Carbo-pack B adszorbens



9. ábra:

A különböző adszorbensen megkötődött m,p-xilol tömegarányai egy m_{GR}/m_{TA} , m_C/m_{GR} és m_{TA}/m_C tengelyeket tartalmazó koordináta rendszerben

A 13-16. táblázatokból valamint a 6-9. ábrákról az is kiderül, hogy a kritikus expozíciós dózis felett a felvételi sebességárányok nem függenek a mintavételi helytől, következésképpen a légköri koncentrációtól sem, így a diffúziós mintavétel egyszerű alapösszefüggése jó közelítéssel érvényes.

A mintavételi hely és a mintavételi idő megválasztásakor arra kell ügyelni, hogy a felvételi sebességeket is figyelembe véve az adszorbensen elegendő mennyiségű alkotó kötődjön meg ahhoz, hogy az elemzés megbízhatóan elvégezhető legyen. Vagyis a mintavétel idejét úgy kell megválasztani, hogy a megbízhatóság küszöbének tekintett expozíciós dózist elérjük.

Eredményeink alapján úgy tűnik, hogy az irodalomban jelenlevő, a módszer megbízhatóságával kapcsolatos ellentmondások fő oka abban rejlik, hogy a diffúziós mintavétel csak a terhelési küszöb felett alkalmazható megbízhatóan. Amennyiben a módszert ebben a tartományban alkalmazzuk, megbízhatósága kielégíti a környezeti megfigyelési rendszerekkel szemben támasztott követelményeket.

5.1.3. A felvételi sebesség meghatározása

Ha alkalmasan megválasztott kísérleti körülmények között sikerül egy adott adszorbensre és adott mintavevő csőre vonatkozó, megbízható felvételi sebességet meghatározni, akkor a 11. egyenlet alapján a felvételi sebesség egy újszerű meghatározására nyílik lehetőség más adszorbenseken.

Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy a 11. egyenlet kizárólag a kritikus expozíciós dózis érték feletti tartományban használható a felvételi sebesség megbízható meghatározására, ugyanis a diffúziós mintavétel egyszerűsített felvételi mechanizmusa csak ebben a tartományban érvényesül. Vonatkoztatási alapnak a legelterjedtebben használt Tenax TA adszorbensre vonatkozó felvételi sebességeket választottuk [106, 107] (17. táblázat).

Az eredmények ismeretében megállapítható, hogy a módszer megbízhatósága elsősorban a vonatkoztatási alap megválasztásától függ. A választás helyességének ellenőrzését egy független mintavétellel, például aktív mintavétellel történő összehasonlítással végezzük el.

17. táblázat

Tenax TA adszorbensen mért [106, 107] felvételi sebességekből számított felvételi sebességek Tenax GR és Carbopack B adszorbensekre

	u_{TA} [ng/ppm·min]	u_{GR} [ng/ppm·min]	u_C [ng/ppm·min]
Benzol	1,30	0,83	2,10
Toluol	1,67	1,14	1,96
Etil-benzol	2,00	1,20	2,42
m-xilol	1,82	1,04	2,10

5.2. A felvételi sebesség változásának vizsgálata környezeti minták diffúziós mintavétele során

A mintavétel ideje alatt bekövetkező felvételi sebesség változásáról számos közleményben beszámoltak [84, 88, 130, 131]. A vizsgálatok megállapították, hogy a kísérletileg meghatározott felvételi sebesség a mintavétel elején megközelíti az elméleti értéket, a mintavétel előrehaladtával azonban értéke jelentősen csökkenhet [84, 85, 88, 130, 131]. Korábbi vizsgálataink eredményei alapján megállapítottuk, hogy felvételi sebesség nagysága függ az expozíciós dózistól, amely arányos az alkotók külső koncentrációjával és a mintavétel idejével. A mintavétel idejével párhuzamosan csökkenő felvételi sebességet az adszorbens nem ideális jellegének tulajdonítottuk. Megállapítottuk, hogy mintavétel előrehaladtával az alkotók koncentrációja az adszorbens feletti levegőrétegben nem lehet nulla. A folyamat, nem ideális jellege miatt, rendkívül összetett. A pontos leíráshoz nem elegendő kizárólag az alkotók levegőbeli diffúzióját figyelembe venni, számolni kell az alkotók megoszlásával az adszorbens és a levegőréteg között, valamint az adszorbensen belüli komponenstranszporttal is [132, 133].

A pontos mechanizmus értelmezéséhez elengedhetetlen a differenciálegyenlet (1. egyenlet) eredeti, egyszerűsítés nélküli vizsgálata. A bonyolult rendszer a számítógépes modellezést igényel. Számos kutató végzett számítógépes szimulációt a diffúziós mintavétel felvételi mechanizmusának pontos értelmezésére [84, 85, 132, 133]. Coutant és munkatársai [84] a koncentráció szinuszos változtatásával a felvételi sebesség koncentrációfüggését vizsgálták kitűző-típusú diffúziós mintavevőknél. Posner és munkatársai [85] matematikai modellt dolgoztak ki a kitűző-típusú mintavevőben végbemenő anyagtranszport becslésére, valamint laboratóriumi méréseket végeztek a kidolgozott modell igazolására. A méréseket 10-50 mg/m³ koncentrációtartományban végezték el, mely jóval a munkaegészségügyi határértékek felett van. Van den Hoed és munkatársai [133] készítettek először számítógépes programot a felvételi sebesség becslésére cső-típusú diffúziós mintavevőnél. Nordstrand és munkatársai [132] matematikai modellt dolgoztak ki a cső-típusú diffúziós mintavevőben végbemenő folyamatok leírására. A modellt számítógépes programban összegezték. Sajnos az eredményeket valós mérésekkel nem hasonlították össze.

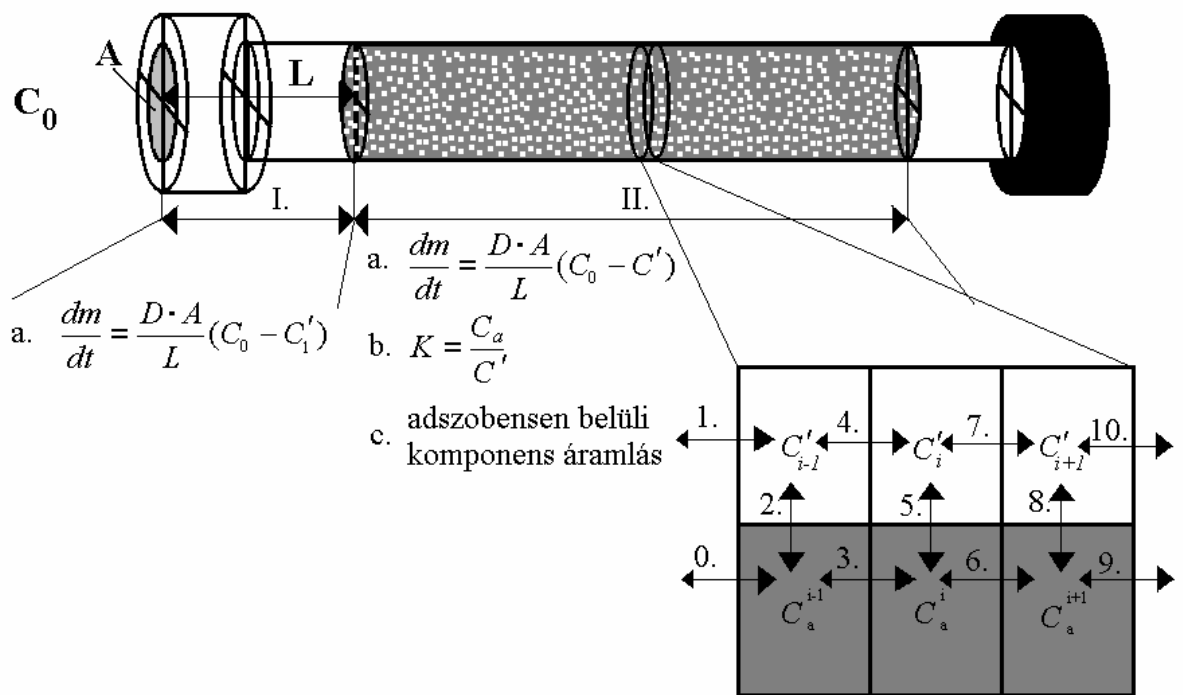
Egy elméleti modellt dolgoztunk ki, mely alkalmas a cső-típusú diffúziós mintavevőben végbemenő transzportfolyamatok vizsgálatára. A kapott eredményeket laboratóriumi és környezeti mérések eredményeivel hasonlítottuk össze. A számítógépes szimuláció eredményeire, a laboratóriumi valamint a környezeti mérések eredményeire támaszkodva megvizsgáljuk azokat a kritikus paramétereket, melyeket a mintavétel során figyelembe kell venni ahhoz, hogy a diffúziós mintavételnél használt egyszerűsített felvételi mechanizmus környezeti minták analízisére alkalmazható legyen [134].

5.2.1. A számítógépes szimulációban felhasznált modell leírása

A számítógépes szimulációhoz felhasznált modellt a 10. ábrán mutatjuk be. A tényérelméleten alapuló modellben figyelembe vettük az alkotók levegőben történő diffúzióját, megoszlásukat az adszorbens és a felette lévő levegőréteg között, valamint az adszorbens ágyon belüli anyagáramlást [132, 135]. Az adszorbenst 80 elméleti tényérra osztottuk. Nordstrand és munkatársai [132] hasonló módon jártak el, az adszorbenst az adszorpció izoterma segítségével szeletekre osztották.

A levegőben kizárólag az alkotók diffúzióját vettük figyelembe. A kutatások során számos izotermát használtak a termikusan deszorbeálható diffúziós mintavevőnél az alkotók az adszorbens és a levegőréteg közötti megoszlásának leírásához; Freundlich [87, 132], Dubinin-Radushkevich [87, 132] és Langmuir [84, 85, 87] izotermákat egyaránt alkalmaztak. Az alkotók megoszlásánál modellünkben a Langmuir izoterma lineáris szakaszát vettük figyelembe. Azért dolgoztunk ezzel a lineáris szakasszal, mert olyan adszorbenseknél, ahol az adszorbens kapacitásának csak kis részét használjuk ki, a Langmuir izoterma típus jó közelítéssel leírja az egyensúlyi folyamatokat. A mobil adszorpciót kvázidiffúziós folyamatként értelmeztük. Amennyiben az adszorbens aktivitása s ezáltal az adszorpció adszorpció hője nem túl nagy [59], az alkotók az adszorbens felületén elmozdulhatnak [132, 135]. Ismerte az adszorbens és a megkötődő alkotók mennyiségét, a modellben egyrétegű borítottságot tételeztünk fel. További egyszerűsítést jelentett, hogy a pórusdiffúziót nem vettük figyelembe. A modellben felhasznált fizikai és kémiai paramétereket irodalomból vettük (adszorpció hő [59], diffúziós együttható [97]). A szimulációhoz a legelterjedtebben használt Tenax TA

adszorbenst (250 mg), vegyületként benzolt, mintavevőként standard Perkin Elmer típusú mintavevő csövet (diffúziós keresztmetszet $A = 0,2 \text{ cm}^2$, diffúziós úthossz $L = 1,5 \text{ cm}$, adszorbens ág hossza $l = 6 \text{ cm}$) választottuk. A benzol megoszlási hányadosát Tenax TA adszorbensen (a Langmuir izoterma meredekségét, $K = 5500$) a gyártó által megadott sűrűségadatból ($\rho = 0,25 \text{ g/mL}$) valamint az aktív mintavételnél mért áttörési térfogatokból számítottuk [59]. Az adszorbenst az irodalomban talált adatok alapján 80 elméleti tényerre osztottuk [60], mintavételi időnek 1 hetet választottunk.



10. ábra:

A számítógépes szimulációhoz felhasznált modell

A rendszer numerikus stabilitásának megőrzéséhez az időléptéket a Courant-Friedrich-Levy stabilitási kritérium szerint határoztuk meg [136, 137]. A tétel kimondja, hogy differenciálegyenlet stabil numerikus megoldásának feltétele diffúzió alapuló rendszereknél:

$$\Delta t < \frac{\Delta x^2}{D} \quad (12)$$

ahol

Δt : az időlépték [s],

Δx : a hosszúságlépték (az adszorbens szelet, tányér hossza) [cm],

D : a diffúziós együttható [cm^2/s].

A kritikus érték az általunk használt modellnél 0,06 s, ezért az egy hetes mintavételi periódust 0,02 s-os lépésekben vizsgáltuk. A szimulációban felhasznált program algoritmusát a 3. mellékletben foglaltuk össze. A szimulációban megvizsgáltuk az alkotók koncentrációját az adszorbens feletti levegőrétegben, az adszorbens egyes tányérjain megkötődő tömegeket és a felvételi sebesség alakulását a mintavétel során. A szimulációt állandó, de különböző nagyságú, valamint változó koncentrációk esetén is elvégeztük. A modellszámítás eredményeit a gyakorlati alkalmazhatóságot szem előtt tartva az egyszerűsített felvételi mechanizmus szempontjából értékeltük.

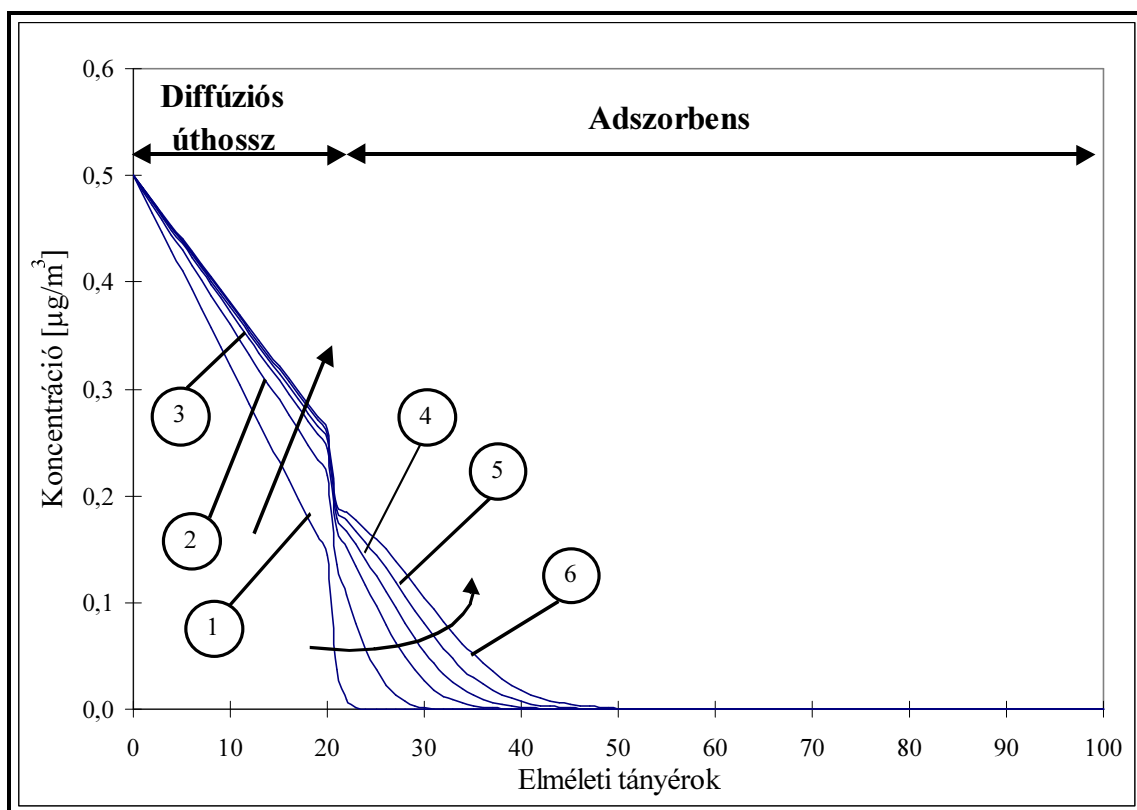
5.2.2. A számítógépes szimuláció eredményei

Először a benzol koncentrációjának változását vizsgáltuk a diffúziós légrétegben és az adszorbens feletti levegőrétegben a mintavételi idő függvényében, állandó benzol koncentráció ($C_0 = 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) esetén (11. ábra).

A mintavétel kezdetén a benzol koncentrációja az első tányér feletti levegőrétegben nulla. A tökéletes nyelő feltételezés tehát kezdetben érvényesül. A mintavétel előrehaladtával az adszorbens első tányérjai feletti levegőrétegben a benzol egyensúlyi koncentrációja gyorsan növekszik (11. ábra 1., 2., 3. állapot). A diffúziós folyamat hajtóerejét és így az anyagtranszport sebességét a környezeti koncentráció és az adszorbens első tányérja feletti koncentráció különbsége határozza meg. A mintavétel első szakaszában a benzol koncentrációja az adszorbens feletti levegőrétegben jelentősen változik, ezért a diffúziós mintavétel sebességét meghatározó koncentrációgradiens is változik.

A mintavétel előrehaladtával, egy bizonyos ponton (11. ábra 4. állapot) az adszorbens ágyon belüli és a diffúziós légrétegben kialakult anyagtranszport sebessége közel egyenlővé válik. Ennek következtében a benzol koncentrációja az első tányér feletti levegőrétegben állandósul, ami a folyamat hajtóerejének stabilizálódásához vezet.

Ekkor a kezdeti tökéletes nyelő feltételezés már nem érvényes. Az általunk vizsgált egy hetes mintavétel esetén a hajtóerő a kezdeti érték felére csökkent.

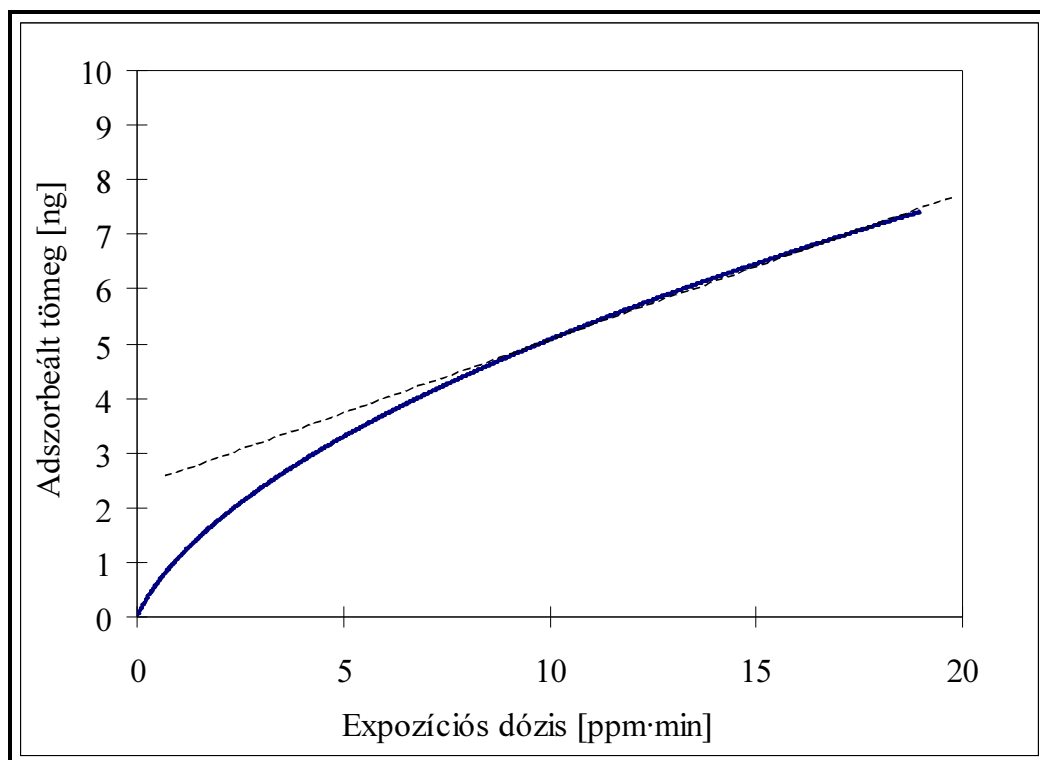


11. ábra:

A benzol koncentrációjának változása a mintavételi idő függvényében az adszorbens feletti légrétegben (1: 1,16 d, 2: 2,33 d, 3: 3,5 d, 4: 4,66 d, 5: 5,83 d; 6: 7,0 d)

A 12. ábrán az adszorbensen megkötődött benzol mennyiségének változását tüntettük fel az expozíciós dózis függvényében, a 13. ábrán a benzol felvételi sebességének változása látható a mintavételi idő függvényében. Mivel a hajtóerő a mintavétel folyamán csökken, az anyagtranszport sebessége is kisebb lesz, így az egységnyi idő alatt megkötődő benzol mennyisége (12. ábra) és ezzel párhuzamosan a benzol felvételi sebessége (13. ábra) az idővel csökken. Mind a két görbe két jól definiált szakaszra osztható. Az első szakaszban az egységnyi idő alatt az adszorbensen megkötődött benzol mennyisége és a számolt felvételi sebesség értéke is a mintavétel során kialakult egyensúlyi érték felett van, a görbék meredeksége nagyobb. A második szakasz stabil tartományában az egységnyi idő alatt megkötődő benzol mennyisége

állandósult. Mivel a felvételi sebesség meghatározása kumulatív folyamat, a stabil felvételi sebesség eléréséhez, a kezdeti gyors változás kiküszöbölése miatt, hosszabb időre van szükség. Ez azt eredményezi, hogy csak jóval a stabil anyagtranszport elérése után állandósul a teljes mintavételi időre számított felvételi sebesség. A mintavevőt ebben az időtartományban használva a felvételi sebesség már független a mintavétel körülményeitől.

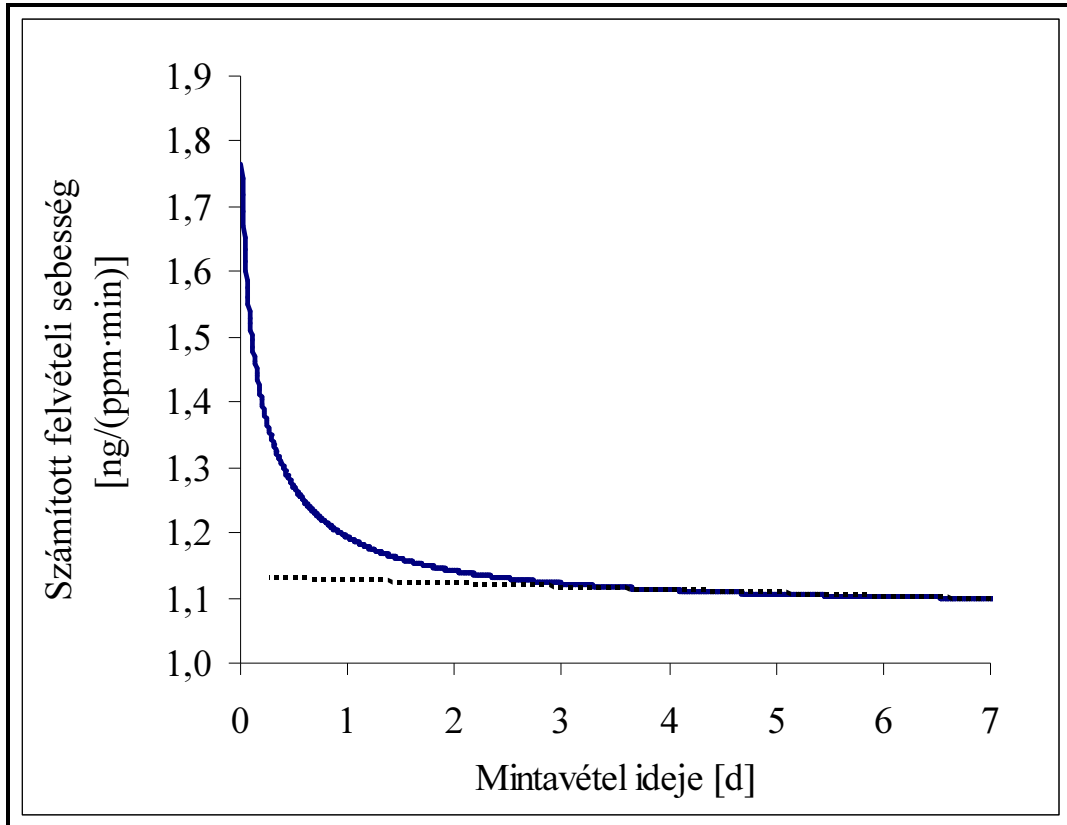


12. ábra:

A mintavétel során az adszorbensen megkötődött benzol mennyisége a szimulációban állandó külső koncentráció ($0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) esetén

Megjegyezendő, hogy a stabil tartományban a benzol egyensúlyi koncentrációja az első tányér felett exponenciális függvény szerint lassan, de monoton növekszik. Ez a lassú növekedés fokozatosan csökkenő hajtóerőt, így csökkenő felvételi sebességet eredményez (13. ábra). Felmerülhet a kérdés, hogy nem telítődik-e az első tányér. Nem történhet-e meg, hogy a hajtóerő folyamatos csökkenése miatt az adszorbens első tányérja feletti levegőrétegben a koncentráció eléri a külső koncentrációt, és ebből kifolyólag megátolja a további mintavételt? Természetesen ez megtörténhet, de a

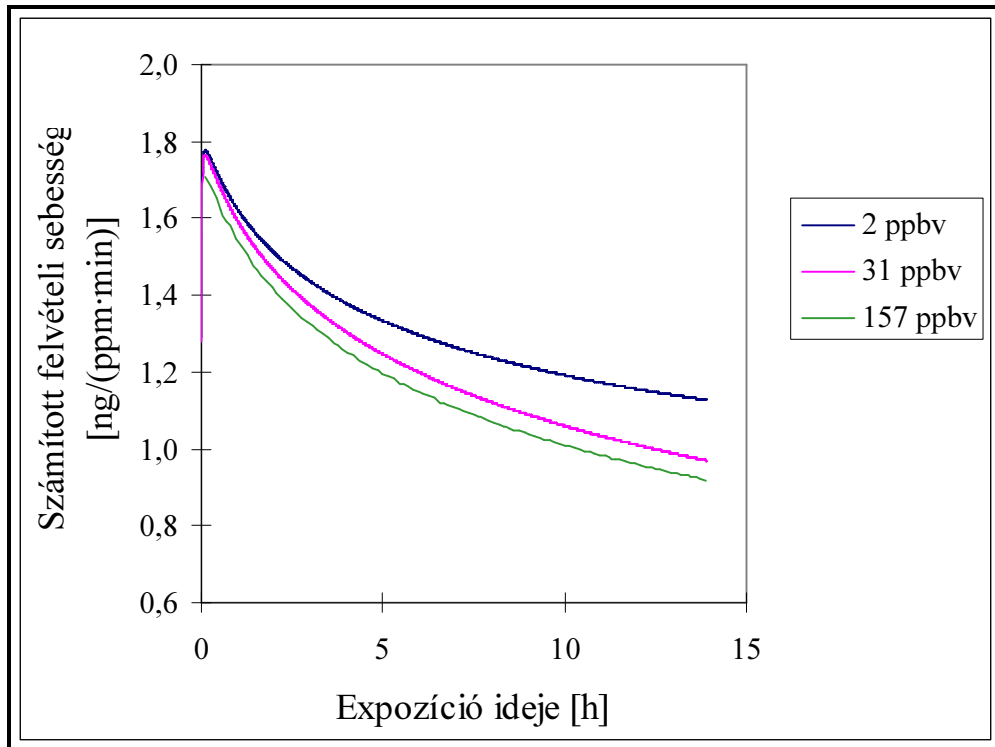
modellből számítva ehhez körülbelül 380 nap kell. Figyelembe véve, hogy egy átlagos környezeti mintavétel 7 és 14 nap között van, a fenti mintavételi bizonytalanság ebben az esetben nem jelentős.



13. ábra:

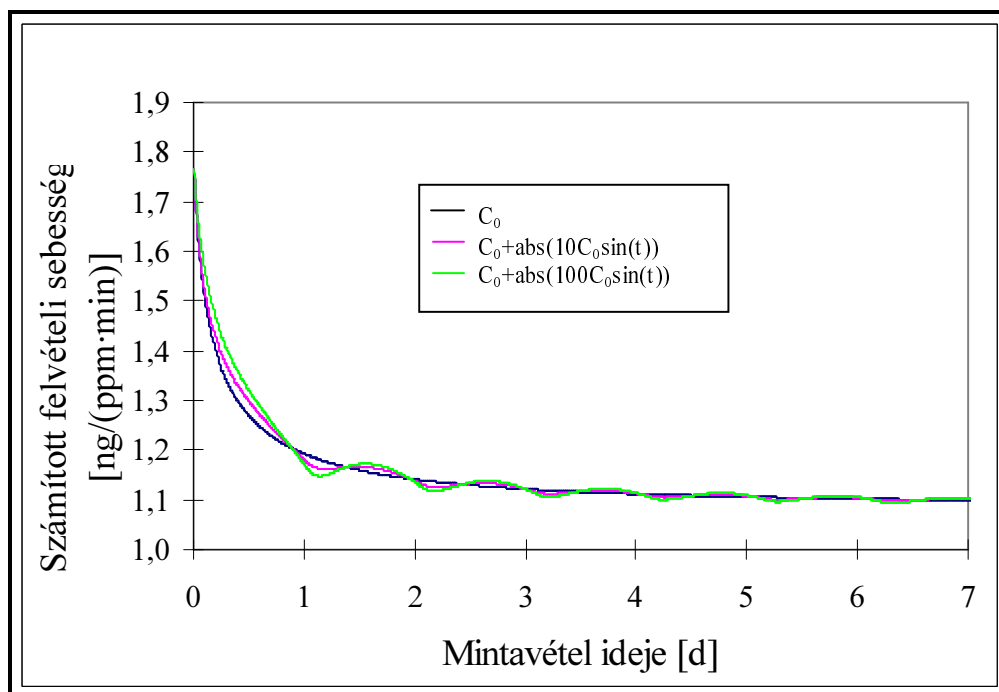
A benzol felvételi sebességének változása a mintavételi idő függvényében

Megvizsgáltuk a különböző koncentrációsintek hatását a felvételi sebesség alakulására a mintavételi idő függvényében (14. ábra). A szimulációban a benzol koncentrációja 2 ppb(v/v%), 31 ppb(v/v%) és 157 ppb(v/v%) volt. A mintavételi idő előrehaladtával a felvételi sebesség minden esetben csökkent. A koncentráció csökkenésével azonos expozíciós idő elteltével a felvételi sebesség növekedett. Nagyobb koncentrációsintek esetén az adszorbens első tányérja hamarabb telítődik, ami az alkotó adszorbens feletti koncentrációjának növekedéséhez, ezáltal a felvételi sebesség csökkenéséhez vezet.



14. ábra:

Különböző koncentrációk hatása a felvételi sebesség alakulására



15. ábra:

Tranziens koncentrációváltozások hatása a felvételi sebesség változására

Megvizsgáltuk a tranziens változások hatását a felvételi sebesség alakulására a mintavételi idő függvényében (15. ábra). A diffúziós mintavevők alkalmazásánál gyakran előfordulhat, hogy a mintavétel viszonylag hosszú időtartama alatt az alkotók koncentrációja széles határok között változik. Az, hogy a diffúziós mintavevő milyen mértékben képes a koncentráció maximumokat az időátlagolt koncentráció értékébe integrálni, a mintavevő alkalmazhatóságának egyik lényeges kritériuma.

A szimuláció során a koncentrációt egy napos periódusidővel abszolút érték szinusz függvény szerint változtattuk. A $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ koncentrációra 10- illetve 100-szoros amplitúdójú függvényeket szuperponáltunk, ami azt jelenti, hogy a benzol koncentrációja egy napos periódusidővel 1 illetve 2 nagyságrenddel változott. Azt tapasztaltuk, hogy a felvételi sebesség a mintavételi idő előrehaladtával minden esetben csökkent. Változó koncentráció esetében a mintavétel kezdetén a koncentráció a mintavétel előrehaladtával rohamosan növekedett. A napi koncentráció maximum elérése után a külső koncentráció fokozatosan csökkent.

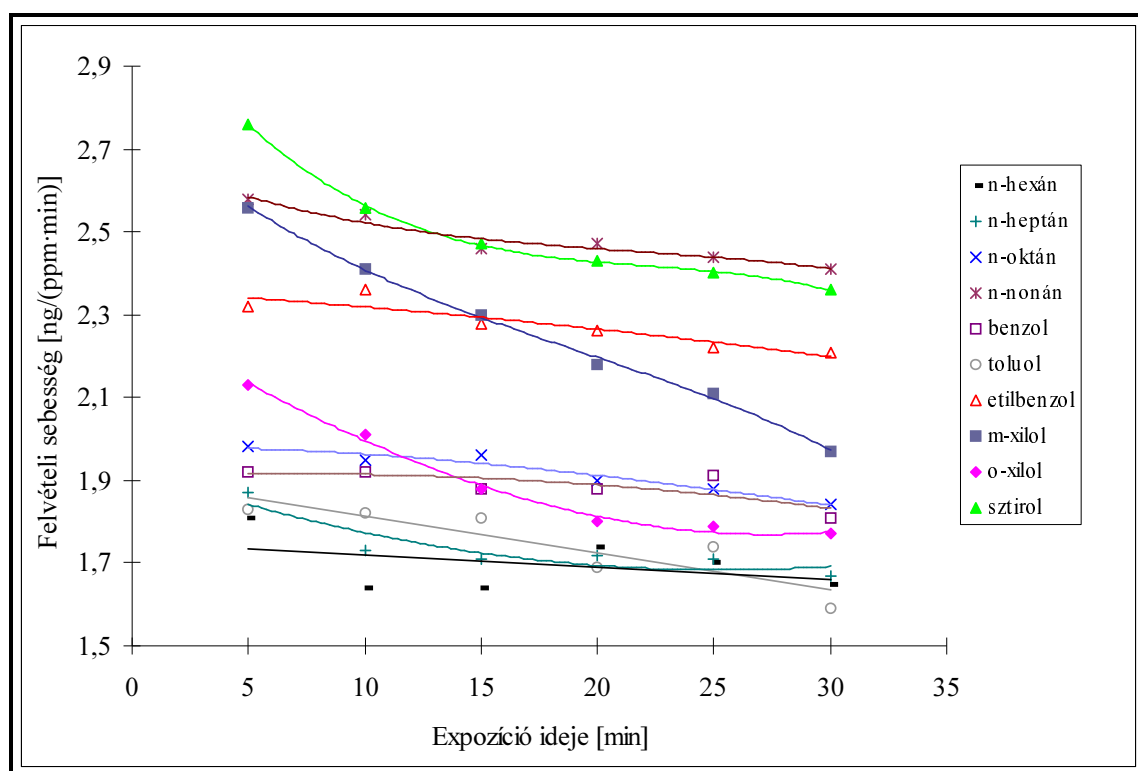
Mivel az adszorbens első tányérja feletti koncentrációt a gáz-szilárd egyensúly határozza meg, a külső koncentráció változására az adszorbens feletti levegőrétegbeli koncentráció csak bizonyos idő elteltével reagál. Ez azt eredményezi, hogy a csökkenő koncentráció kisebb felvételi sebességet hoz létre, mint a konstans koncentráció esetében. A mintavétel előrehaladtával azonban a külső koncentráció változásának a felvételi sebességre gyakorolt hatása a folyamat kumulatív jellegéből adódóan jelentősen csökken. A modell alkalmazásával bebizonyítottuk, hogy a külső térben lévő alkotók koncentrációjának nagymértékű ingadozása a csökkenő felvételi sebesség tendenciát nem befolyásolja jelentősen, valamint hatása a mintavétel előrehaladtával fokozatosan csökken.

5.2.3. A laboratóriumi mérések eredményei

A modell alkalmazásával kapott eredményeket a kritikus kezdeti tartományban laboratóriumi kísérletekkel igazoltuk. A kísérletekhez olyan gőzgenerátort fejlesztettünk ki, melyben a vizsgálandó alkotó alkalmasan megválasztott gőzfázisbeli koncentrációját állítottuk elő [127]. A berendezéssel a környezeti mérések során talált koncentrációkhoz képest jóval nagyobb koncentrációkat állítottunk elő, ezért rövidebb mintavételi időt

alkalmaztunk. A vizsgálathoz 250 mg Carbopack B adszorbenssel töltött mintavevő csöveket használtunk.

Először állandó külső koncentráció esetén, különböző mintavételi idővel határoztuk meg a felvételi sebességeket (16. ábra). A mintavételi idő 5, 10, 15, 20, 25 és 30 perc, a létrehozott gőzkoncentrációk pedig a következők voltak [ppm(v/v%)]: n-hexán: 13,06; n-heptán: 13,72; n-oktán: 3,37; n-nonán: 0,74; benzol: 14,42; toluol: 9,06; etilbenzol: 1,18; m-xilol: 3,40; o-xilol: 1,87; és sztirol: 1,09.



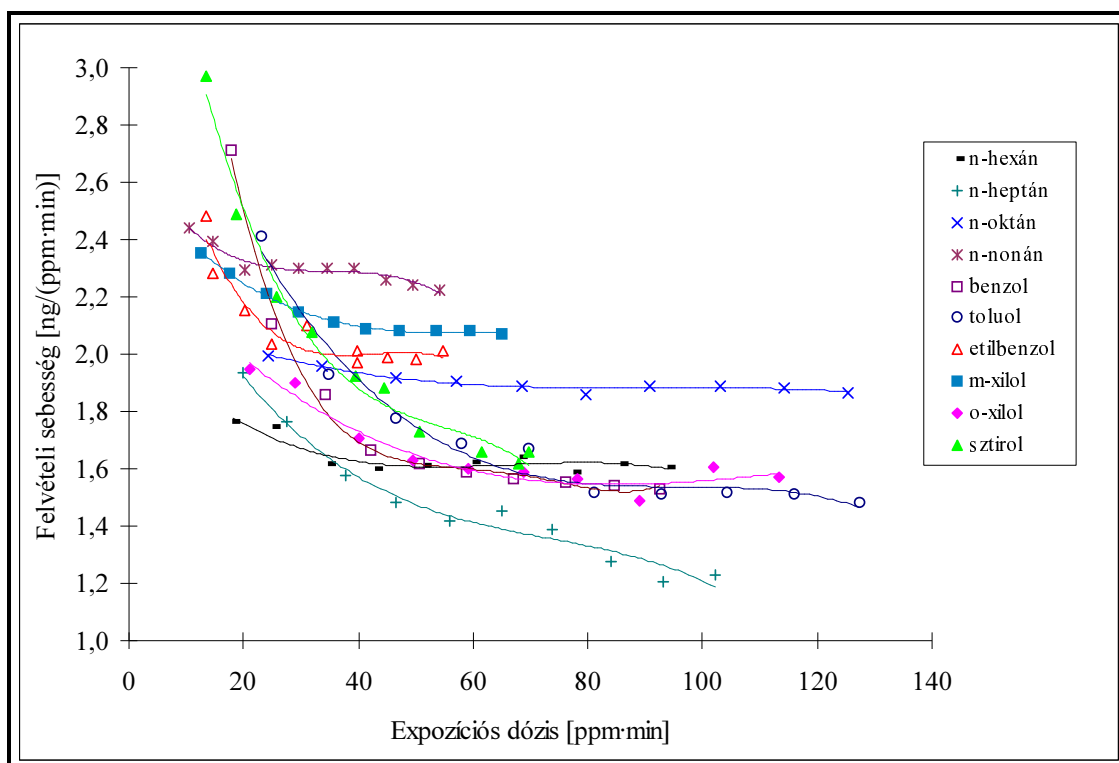
16. ábra:

A felvételi sebesség változása a mintavételi idő függvényében állandó külső koncentráció esetén

A felvételi sebesség környezeti alkalmazhatóságának laboratóriumi vizsgálatához olyan gőzgenerátorra lenne szükség, mely a kívánt alkotó állandó, kis koncentrációjú gőzterét hosszú időn keresztül képes fenntartani. Mivel egy stabil kis koncentrációjú (ppb(v/v%)) gőztér előállítása több napon keresztül nehéz feladat, vizsgálatainkat a létrehozott koncentrációk értéke korlátozza. Az általunk kifejlesztett gőzgenerátor ennek ellenére alkalmas a felvételi sebesség időbeli változásának

vizsgálatára a kritikus kezdeti tartományban. A mérési eredményekből látható, hogy a felvételi sebesség a mintavételi idő növekedésével minden vizsgált alkotóra nézve csökkent. A csökkenés m-xilol, o-xilol és sztirol esetében a legnagyobb.

A következőkben állandó mintavételi idő esetén különböző külső koncentrációknál határoztuk meg a felvételi sebességeket (17. ábra). Mivel a mérések során a koncentráció értékek akár egy nagyságrenddel is eltértek egymástól, a felvételi sebességeket az expozíciós dózis függvényében ábrázoltuk (nagyobb expozíciós dózis nagyobb külső koncentrációt jelöl).



17. ábra:

A felvételi sebesség változása az expozíciós dózis függvényében állandó mintavételi idő és változó külső koncentráció esetén

Az egyes alkotók gőzkoncentrációja 0,5 és 25 ppm(v/v%) között változott állandó mintavételi idő esetén. Állandó mintavételi idő alkalmazásakor a koncentráció növekedésével párhuzamosan a felvételi sebesség minden esetben csökkent.

A párhuzamos mérések szórása 5-15 % volt. A hiba a diffúziós együttható bizonytalanságának és/vagy az alkotók gőztér koncentráció pontosságának

tulajdonítható. Ez azt eredményezte, hogy nagyobb expozíciós dózis esetén (körülbelül 100 ppm·min), a benzol, toluol és o-xilol felvételi sebessége közel egyenlő volt, noha az irodalmi adatok ezt nem támasztják alá [106, 107].

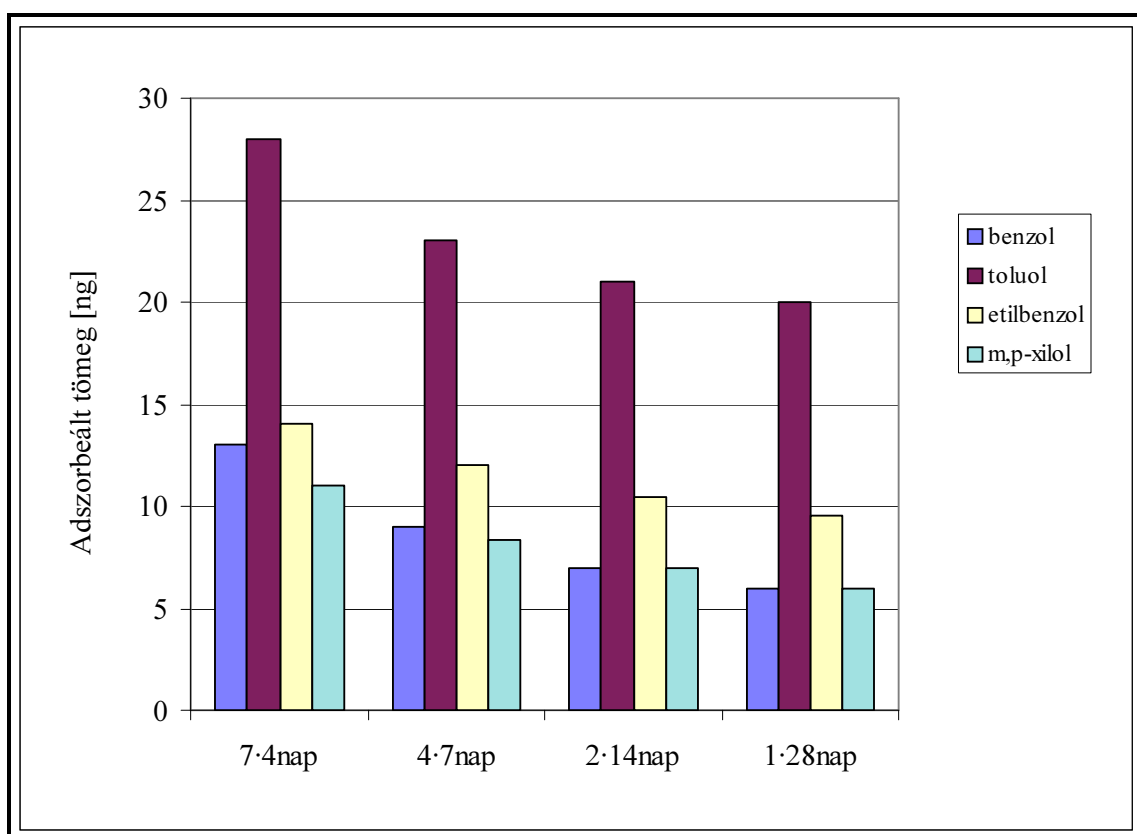
A laboratóriumi vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a vizsgált tartományban a felvételi sebesség a mintavételi idő és a koncentráció függvényében a szimulációs modellben meghatározott módon változott. A növekvő mintavételi idő és a növekvő koncentráció a felvételi sebesség csökkenését eredményezte. Mivel a gyakorlatban környezeti mérésekre használt felvételi sebességek meghatározása laboratóriumban történik, olyan koncentrációtartományban, ami lényegesen nagyobb, és olyan időtartományban, ami lényegesen kisebb, mint valós környezeti mérés esetén, az így meghatározott felvételi sebesség pozitív rendszeres hibával terhelt. Számos irodalmi adat is azt bizonyítja, hogy az aktív mintavétellel összehasonlítva a diffúziós mintavétellel kapott eredmények az alkotók környezeti koncentrációját legtöbbször alulbecslik [93, 94, 138, 139]. Azt találtuk, hogy a rendszeres hiba laboratóriumban meghatározott felvételi sebesség környezeti mérésekre való alkalmazása során +10 ... +30 % között volt. A rendszeres hiba pontosabb meghatározása további vizsgálatokat igényel.

5.2.4. A környezeti mérések eredményei

A modell alkalmazásával kapott eredményeket a felvételi sebesség stabilizálódásának tartományában is ellenőriztük. Mivel a laboratóriumi mérések kis koncentrációtartományban hosszú mintavételi idő mellett nem kivitelezhetőek, ezért a méréseket K-pusztán, az Országos Meteorológiai Szolgálat háttér-légszennyezettség mérő állomásán végeztük. Mivel a méréseket a környezeti minták vizsgálatára alkalmaztuk, a laboratóriumi mérésekből adódó hátrányokat kiküszöböltük.

A mintavétel során 28 napos periódusban gyűjtöttünk mintákat úgy, hogy a teljes periódust $7 \cdot 4$ napos, $4 \cdot 7$ napos, $2 \cdot 14$ napos és $1 \cdot 28$ napos mintavétellel fedtük le. Azt vizsgáltuk, hogy a 28 napos mintavételi periódus alatt a különböző idejű mintavételek összegéből adódó eredmények hogyan vethetők össze egymással. A Tenax TA adszorbenseken megkötött tömegek összegét határoztuk meg. A diffúziós mintavétel alapegyenletéből látható (4. egyenlet), hogy állandó mintavételi idő

alkalmazása esetén az adszorbensen megkötődött nagyobb tömegű alkotó nagyobb felvételi sebességet jelent. Így a 28 napos mintavételi periódus alatt az adszorbenseken megkötődött tömegek összegéből az egyes mintavételi periódusokra vonatkozó felvételi sebességekről kapunk információt. Az adszorbenseken a 28 napos mintavételi periódus alatt megkötődött benzol, toluol, etilbenzol és m,p-xilol tömege a 18. ábrán látható.



18. ábra:

Az adszorbensen a 28 napos mintavételi periódus alatt megkötődött alkotók tömege

A rövidebb mintavétel során kapott tömegek összege rendre nagyobb a hosszabb mintavételi idővel gyűjtött mintákból meghatározott tömegek összegénél. Ezzel igazoltuk, hogy a mintavevőben lejátszódó anyagtranszport sebessége a szimulációs modell eredményeivel jó egyezést mutat a laboratóriumban nem modellezhető koncentráció- és időtartományban.

5.3. A Carbopack B adszorbens alkalmazhatóságának vizsgálata diffúziós mintavételre

A Tenax TA adszorbentst (fajlagos felület: 35 m²/g, sűrűség: 0,25 g/cm³, maximális hőmérséklet: 350 °C) régóta alkalmazzák illékony szerves vegyületek diffúziós mintavételére [64]. Korábbi vizsgálatok [108, 129], és a Carbopack B adszorbens (fajlagos felület: 100 m²/g, sűrűség: 0,36 g/cm³, maximális hőmérséklet: 400 °C) fizikai tulajdonságai [59] azt valószínűsítették, hogy az aktív szén alapú Carbopack B adszorbens hatékonyan alkalmazható illékony szerves légszennyezők diffúziós mintavételére. Annak ellenére, hogy az aktív szén alapú adszorbensek az aktív mintavételben ma már nélkülözhetetlenek [59, 64-66], alkalmazásuk a diffúziós mintavételben újabb keletű. Vizsgálatunk célja, hogy az eddig diffúziós mintavételre még nem alkalmazott Carbopack B adszorbentst a legelterjedtebben használt Tenax TA adszorbenssel összehasonlítva jellemezzük.

5.3.1. Az optimális deszorpciós paraméterek meghatározása

Az optimális deszorpciós paraméterek meghatározásához 48 mintavevő csőven $125 \pm 4,4$ ng toluolt adszorbeáltattunk. A mintavevő csöveket különböző hőmérsékletű (240-300 °C) és idejű (1-7 min) deszorpcióval elemeztük. Az elemzéshez a vizsgált vegyületek közül a toluolt választottuk. Mivel a deszorpció kinetikailag lassú folyamat, adott idő és megfelelő hőmérséklet szükséges a teljes deszorpcióhoz. A vizsgálat eredményeit az 18. táblázatban foglaltuk össze feltüntetve a relatív szórásokat is. A 100 %-os visszanyeréshez legalább 280 °C hőmérsékletű és legalább 5 perc idejű deszorpcióra volt szükség. A nagy deszorpciós hőmérséklet és a hosszú deszorpciós idő jelentősen csökkentheti az adszorbens élettartamát, ezért a további vizsgálatokhoz 280 °C-os 5 percig tartó deszorpciót választottunk.

18. táblázat:

A toluol visszanyerésének határfoka különböző hőmérsékleten, különböző ideig tartó deszorpció esetén és a párhuzamos mérések relatív szórásai

Visszanyerés (%) (n=3)	1 min	3 min	5 min	7 min
240 °C	82,6 ± 5,2	91,7 ± 4,5	96,9 ± 4,0	98,3 ± 4,9
260 °C	88,8 ± 4,6	95,3 ± 4,7	99,0 ± 4,4	99,5 ± 3,5
280 °C	95,5 ± 3,8	97,8 ± 3,6	100 ± 4,5	100 ± 4,3
300 °C	97,6 ± 3,6	99,7 ± 4,2	100 ± 4,3	99,8 ± 5,4

n: párhuzamos mérések száma

5.3.2. A felvételi sebesség meghatározása Carbopack B adszorbensen

Az oldószer-gőz-generátor (5. ábra) alkalmazhatóságát Tenax TA adszorbenssel vizsgáltuk. A Tenax TA adszorbenssel töltött mintavevő csövet 15 percen keresztül ismert koncentrációjú gőztérbe helyeztük. A kapott eredményeket irodalomban közölt adatokkal [106, 107] hasonlítottuk össze. A Carbopack B adszorbenssel töltött mintavevő csöveken a felvételi sebességet 5, 10, 15, 20, 25 és 30 perces expozíciós idővel határoztuk meg. A gőzkoncentrációt a vegyületek adott hőmérsékleten vett gőznyomásából [140] és a hígítási arányokból számítottuk. Az elméleti felvételi sebességeket az alkotók levegőben mért diffúziós együtthatóiból [97] és a mintavevő cső paramétereiből számítottuk. A létrehozott gőztér koncentrációját aktív mintavétellel naponta két alkalommal, stabilitását folyamatosan piezoelektromos kémiai érzékelő rendszerrel [128] vizsgáltuk.

A vizsgált alkotók diffúziós együtthatóit [97], az elméletileg számított felvételi sebességeket, a Tenax TA adszorbensen mért és az irodalomban közölt felvételi sebességeket [106, 107], valamint az általunk mért felvételi sebességeket Tenax TA és Carbopack B adszorbenseken [105] a 95%-os megbízhatósági tartomány feltüntetésével a 19. táblázatban foglaltuk össze.

A Tenax TA adszorbensen meghatározott felvételi sebesség értékek a benzol kivételével jó egyezést mutattak az irodalmi adatokkal. Az általunk benzolra meghatározott felvételi sebesség 32 %-kal nagyobbak adódott, mint az irodalomban közölt érték. A Carbopack B adszorbensen meghatározott felvételi sebességek két

kivétellel az elméleti értékek alatt voltak. A n-heptánra és n-oktánra kisebb, n-hexánra, n-nonánra, benzolra, toluolra, etilbenzolra, m-xilolra, o-xilolra és sztirolra nagyobb felvételi sebességek adódtak, mint a diffúziós mintavételben legelterjedtebben alkalmazott Tenax TA adszorbensre.

19. táblázat:

A diffúziós együtthatók, az elméletileg számított felvételi sebességek, az irodalomban közölt felvételi sebességek Tenax TA adszorbensen [106, 107], valamint a Tenax TA és Carbopack B adszorbenseken kísérletileg mért felvételi sebességek

	Diffúziós együttható (cm ² /s)	Elméleti* felvételi sebesség [ng/(ppm·min)]	Felvételi sebesség Tenax TA adszorbensen [ng/(ppm·min)]	Mért felvételi sebesség Tenax TA adszorbensen [ng/(ppm·min)]	Mért felvételi sebesség Carbopack B adszorbensen [ng/(ppm·min)]
n-hexán	0,0732	2,06	Nincs adat	1,45 ± 0,08 (3)	1,70 ± 0,07 (18)
n-heptán	0,0662**	2,17	1,77	1,78 ± 0,08 (3)	1,73 ± 0,07 (18)
n-oktán	0,0616	2,30	2,00	1,96 ± 0,09 (3)	1,92 ± 0,06 (18)
n-nonán	0,0585**	2,45	2,12	2,22 ± 0,10 (3)	2,48 ± 0,07 (18)
benzol	0,0932	2,38	1,31	1,74 ± 0,07 (3)	1,89 ± 0,05 (18)
toluol	0,0849	2,56	1,65	1,56 ± 0,07 (3)	1,75 ± 0,10 (18)
etilbenzol	0,0755	2,62	1,99	1,92 ± 0,11 (3)	2,28 ± 0,06 (18)
m-xilol	0,0688	2,39	1,82	1,86 ± 0,13 (3)	2,26 ± 0,22 (18)
o-xilol	0,0727	2,53	1,82	1,76 ± 0,11 (3)	1,90 ± 0,15 (18)
sztirol	0,0701	2,39	2,00	1,99 ± 0,11 (3)	2,50 ± 0,16 (18)

* : a diffúziós együtthatóból számított

** : extrapolált diffúziós együttható

(n): párhuzamos mérések száma

Carbopack B adszorbensen a n-nonánra és sztirolra meghatározott felvételi sebességek nagyobbak adódtak, mint az elméleti értékek. Meg kell azonban jegyezni, hogy az elméleti értékek a 95%-os megbízhatósági tartományon belül vannak. Az eltérés a n-nonánra és sztirolra megadott felvételi sebesség bizonytalanságával és/vagy a létrehozott gőztér pontatlanságával magyarázható. Az irodalomban talált adatok azonban azt mutatják, hogy az elméleti értéknél nagyobb felvételi sebesség nem ismeretlen jelenség a diffúziós mintavétel alkalmazása során [104, 111, 141].

Megvizsgáltuk a felvételi sebesség változását a mintavételi idő függvényében. N-hexán, n-heptán, n-oktán, n-nonán, benzol, toluol és etilbenzol esetében a felvételi sebesség a mintavétel idejével párhuzamosan kismértékben csökkent (16. ábra), míg m-xilol, o-xilol és sztirol esetében a felvételi sebesség a mintavételi idő növekedésével jelentősen csökkent (16. ábra). A felvételi sebesség változása a mintavételi idő függvényében az irodalmi tanulmányok alapján ismert jelenség [85, 86]. Az eredmények azt bizonyítják, hogy a Carbopack B adszorbens illékony szerves légszennyezők diffúziós mintavételére nagyobb hatékonysággal alkalmazható, mint a Tenax TA adszorbens. A nagyobb felvételi sebesség nagyobb érzékenységet, és így kisebb kimutatási határt biztosít.

5.3.3. Az alkotók eltarthatóságának vizsgálata

Az alkotók eltarthatóságát Carbopack B adszorbensen 7, 14 és 28 nap elteltével vizsgáltuk. Az eredményeket a relatív szórások feltüntetésével a 20. táblázatban foglaltuk össze.

20. táblázat:

A 7, 14 és 28 napos visszanyerések és a mérések relatív szórásai (n=3)

	7 napos visszanyerés (%)	14 napos visszanyerés (%)	28 napos visszanyerés (%)
n-hexán	102 ± 4,6	99,5 ± 5,0	98,9 ± 5,6
n-heptán	101 ± 5,0	99,1 ± 4,7	98,6 ± 4,1
n-oktán	99,6 ± 3,6	101 ± 4,8	97,3 ± 5,0
n-nonán	98,2 ± 4,5	99,2 ± 5,8	100 ± 5,2
benzol	99,7 ± 4,0	100 ± 4,3	99,0 ± 5,5
toluol	100 ± 4,4	99,4 ± 3,5	102 ± 4,8
etilbenzol	99,2 ± 4,1	99,8 ± 5,0	97,1 ± 5,3
m-xilol	98,1 ± 4,8	98,5 ± 4,9	98,9 ± 4,7
o-xilol	99,3 ± 3,2	97,3 ± 7,0	98,4 ± 4,8
sztirol	99,0 ± 3,6	100 ± 5,1	103 ± 6,0

n: párhuzamos mérések száma

A 7, 14, 28 napos visszanyerések 100 % körül voltak, ami a vizsgált alkotók tökéletes eltarthatóságáról tanúskodik Carbopack B adszorbensen.

5.3.4. Az ellendiffúzió vizsgálata

Az adszorbeálódott alkotók egy része (különösen az illékonyabb vegyületek) a mintavétel vagy a tárolás alatt is eltávozhatnak az adszorbensről [75, 104]. Az ellendiffúzió (back diffusion) mértékének vizsgálatához 6-6 Carbopack B adszorbenssel töltött mintavevő csövet töltöttünk meg ismert tömegű alkotókkal. Három adszorbenssel töltött csövet azonnal elemeztünk, hármat pedig 12 órára 70 L/h térfogatsebességgel áramló nagy tisztaságú nitrogénáramba helyeztünk. A mintavevő csőbe töltött tömegeket, valamint a 12 órás expozíció után mért tömegeket a szórások feltüntetésével a 21. táblázatban foglaltuk össze. Az eredményekből látható, hogy kizárólag a legillékonyabb n-hexánál (-8 %) és a benzolnál (-8 %) volt jelentősebb tömegvesztés. A többi alkotónál a két érték eltérése a mérési hibán belül van.

21. táblázat:

A mintavevő csőbe töltött tömegek és a 12 órás nitrogénáramban történt expozíció utáni tömegek és a mérések szórásai (n=3)

	A betöltött tömegek (ng)	A 12 órás expozíció után tömegek (ng)
n-hexán	118 ± 6,9	109 ± 6,2
n-heptán	128 ± 5,1	127 ± 7,0
n-oktán	33,4 ± 1,8	33,0 ± 2,2
n-nonán	9,64 ± 0,6	9,88 ± 0,7
benzol	153 ± 7,5	141 ± 9,4
toluol	202 ± 13	199 ± 12,9
etilbenzol	13,7 ± 1,0	13,0 ± 1,3
m-xilol	43,6 ± 3,0	42,8 ± 3,7
o-xilol	19,9 ± 1,2	20,5 ± 1,3
sztírol	15,0 ± 1,0	14,8 ± 1,0

n: párhuzamos mérések száma

5.3.5. A Carbopack B adszorbens vizsgálata környezeti mintavétel során

Három Tenax TA és három Carbopack B adszorbenssel töltött diffúziós mintavevőt helyeztünk el Veszprémben két mérési helyen (4.5. fejezet). A mintavételi idő minden

esetben 12 nap volt. Az alkotók környezeti koncentrációit Tenax TA adszorbensen az irodalmi [106, 107], Carbopack B adszorbensen az általunk meghatározott felvételi sebesség adatokból számítottuk. A mérési eredményeket 95 %-os megbízhatósági tartományokkal együtt a 22. táblázatban foglaltuk össze.

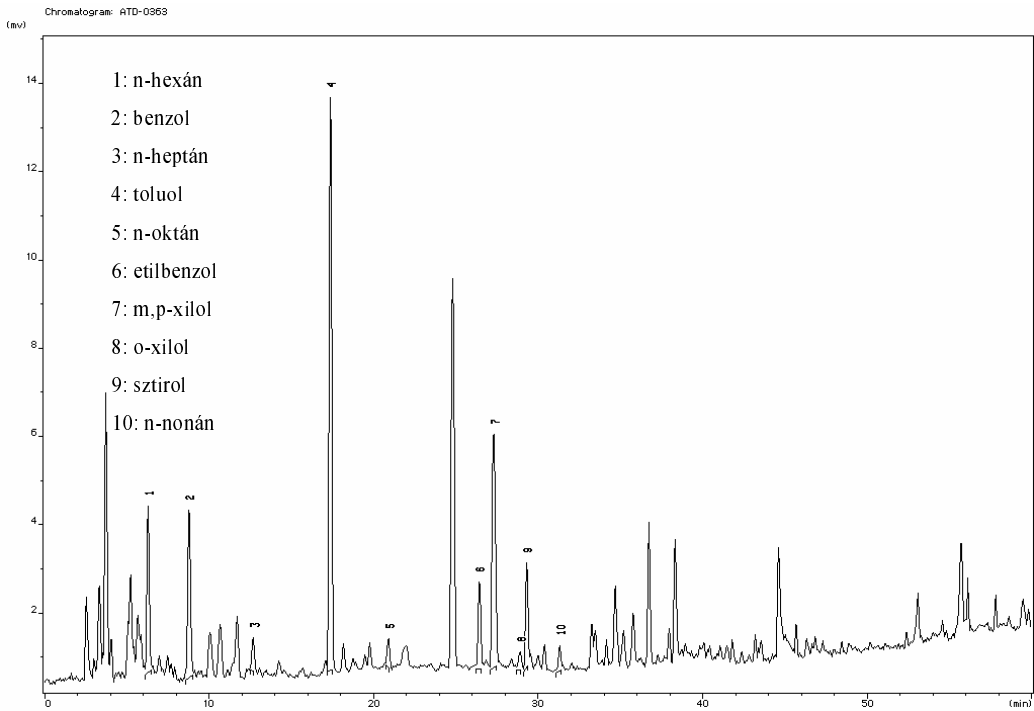
A különböző adszorbenssel meghatározott koncentrációk jó egyezést mutattak. Az eredményekből megállapítható, hogy a relatív megbízhatósági tartományok a városközpontban történt mérések esetében kisebbek, ami a nagyobb koncentráció miatt adszorbeált nagyobb mennyiségekkel magyarázható. Az egyes alkotók koncentrációja $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ és $28,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ között változott. A mért koncentrációk a mintavételi hely függvényében jelentős eltérést mutattak. Az alkotók koncentrációja a városközpontban 2-7-szerese a kertvárosban mért „városi háttér” koncentrációknak. A kapott értékek jó korrelációt mutattak ($r^2 > 0,95$), ami egyetlen jelentős szennyező forrás hatását valószínűsíti. A nagy toluol/benzol koncentráció arány mindkét helyen közlekedésből eredő légszennyezésre utalt [142]. Az eredmények azt bizonyították, hogy 12 napos mintavételi idő megbízható eredményeket szolgáltatott a vizsgált vegyületek mennyiségi meghatározásához Tenax TA és Carbopack B adszorbenseken, még egy kevésbé szennyezett mintavételi helyen is. Vizsgálataink és a kapott eredmények alapján megállapítottuk, hogy az aktív szén alapú adszorbens a Tenax TA adszorbensnél alkalmasabb illékony szerves légszennyezők diffúziós mintavételére.

22. táblázat:

A környezeti mintavétel eredményei Tenax TA és Carbopack B adszorbensekkel (n=3)

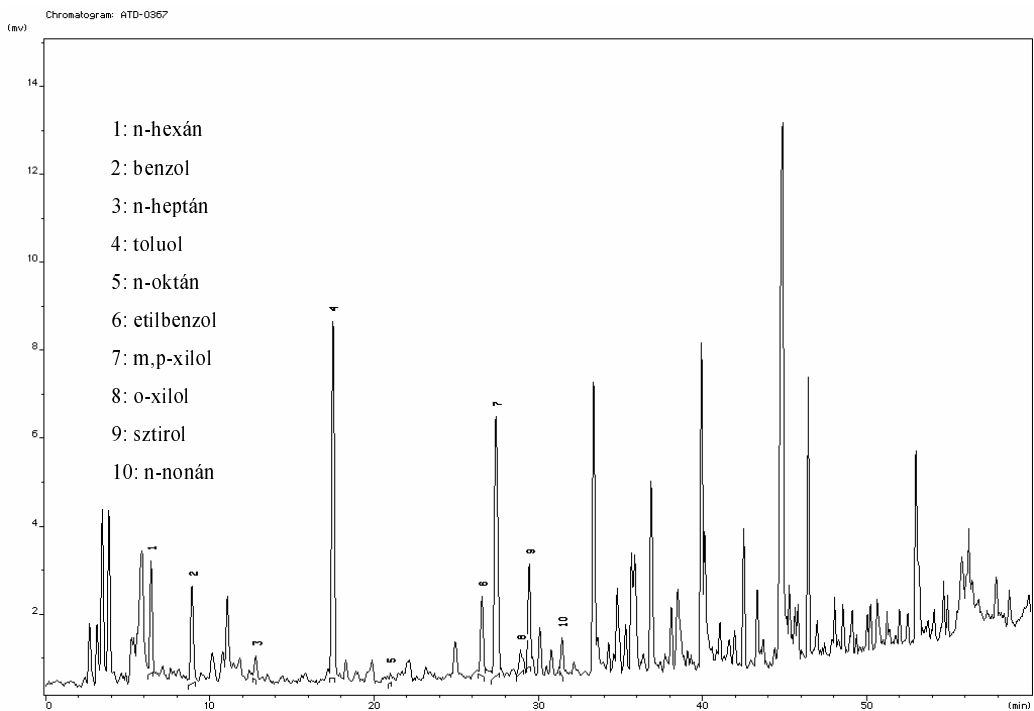
	12 napos időátlagolt koncentrációk ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Belváros Tenax TA	Belváros Carbopack B	Kertváros Tenax TA	Kertváros Carbopack B
n-hexán	$3,87 \pm 0,09$	$4,21 \pm 0,08$	$0,25 \pm 0,04$	$0,58 \pm 0,12$
n-heptán	$2,02 \pm 0,06$	$2,56 \pm 0,07$	$0,29 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,01$
n-oktán	$1,96 \pm 0,10$	$2,23 \pm 0,18$	$0,64 \pm 0,05$	$0,69 \pm 0,09$
n-nonán	$1,11 \pm 0,06$	$1,02 \pm 0,06$	$0,61 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,01$
benzol	$5,60 \pm 0,16$	$5,50 \pm 0,28$	$0,78 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,09$
toluol	$27,13 \pm 0,53$	$28,49 \pm 0,32$	$3,22 \pm 0,79$	$4,02 \pm 0,11$
etilbenzol	$6,96 \pm 0,26$	$7,05 \pm 0,07$	$0,88 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,03$
m,p-xilol	$12,82 \pm 0,19$	$10,32 \pm 0,16$	$1,30 \pm 0,09$	$1,20 \pm 0,09$
o-xilol	$2,03 \pm 0,14$	$2,12 \pm 0,17$	$0,60 \pm 0,12$	$0,63 \pm 0,02$
sztirol	$8,80 \pm 0,28$	$7,95 \pm 0,40$	$1,09 \pm 0,18$	$0,94 \pm 0,05$

A 19. és 20. ábrán a kertvárosban különböző adszorbenseken gyűjtött illékony szerves légszennyezők kromatogramjai láthatók.



19. ábra:

A kertvárosban (Veszprém) CarboPack B adszorbensen gyűjtött minta kromatogramja



20. ábra:

A kertvárosban (Veszprém) Tenax TA adszorbensen gyűjtött minta kromatogramja

A Carbopack B adszorbensen gyűjtött n-hexán, n-heptán, n-oktán, n-nonán, benzol, toluol, etilbenzol, m-xilol, o-xilol és sztirol tömegek nagyobbak, mint a Tenax TA adszorbensen gyűjtött tömegek. A kromatogramokból látható, hogy a vizsgált illékony alkotókra a Carbopack B adszorbens nagyobb hatékonysággal alkalmazható, mint a Tenax TA adszorbens. Alkalmazhatósága azonban a nagyobb molekulatömegű, kevésbé illékony alkotókra (a kromatogram második fele) kérdéses. A jelenség oka az adszorbens nagy fajlagos felülete, amely nagyobb hőmérsékletű és hosszabb idejű termikus deszorpciót igényelne a kevésbé illékony vegyületekre. A nagyobb hőmérséklet illetve hosszabb deszorpció idő azonban jelentősen csökkentené az adszorbens élettartamát. Ha képezzük az egyes mintavételi helyeken a különböző adszorbensekkel gyűjtött alkotók tömegarányát (10-12. egyenlet), akkor a Carbopack B adszorbensen laboratóriumban meghatározott felvételi sebesség környezeti alkalmazhatóságáról kapunk információt. A 23. táblázatban ezeket az arányokat tüntettük fel.

23. táblázat:

Az irodalomban közölt felvételi sebességek aránya (u_{TA} : felvételi sebesség Tenax TA [106, 107] adszorbensen, u_C : kísérletileg meghatározott felvételi sebesség Carbopack B adszorbensen) és a megkötődött tömegek aránya különböző mintavételi helyeken

	$\left(\frac{u_{TA[106,107]}}{u_C(kísérleti)}\right) = \left(\frac{m_{TA}}{m_C}\right)$	$\left(\frac{m_{TA}}{m_C}\right)_{"A"}$	$\left(\frac{m_{TA}}{m_C}\right)_{"C"}$
n-hexán	0,85	0,79	0,37
n-heptán	1,02	0,81	0,63
n-oktán	1,04	0,91	0,98
n-nonán	0,86	0,93	0,98
benzol	0,68	0,70	0,69
toluol	0,95	0,91	0,76
etilbenzol	0,87	0,87	0,86
m,p-xilol	0,81	1,00	0,88
o-xilol	0,95	0,92	0,91
sztirol	0,80	0,89	0,93

(TA = Tenax TA, C = Carbopack)

"A" belváros, "C" kertváros

A környezeti minták analízisének eredményeiből képzett tömegarányok n-hexán és n-heptán kivételével jó egyezést mutattak a laboratóriumban kísérletileg meghatározott felvételi sebességarányokkal. Az 5-15 % különbség az arányok között azt bizonyítja, hogy a laboratóriumban meghatározott felvételi sebességek n-hexán és n-heptán kivételével megfelelő pontossággal alkalmazhatóak környezeti vizsgálatokra. A laboratóriumi mérések felvételi sebességarányai és a környezeti mérések tömegarányai közötti eltérés a különböző koncentráció értékeknek, a különböző mintavételi időnek és az egyszerűsített felvételi mechanizmus alkalmazásának tulajdonítható.

ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatási munkánkban a diffúziós mintavétel megbízhatóságát vizsgáltuk környezeti minták elemzése során. A módszert a munkahelyi levegőben lévő illékony szerves alkotók időátlagolt koncentrációjának meghatározására több mint 20 éve használják, alkalmazása környezeti vizsgálatokra csak az utóbbi években terjedt el. Az irodalomban közölt tapasztalatok kritikusan értékelik a módszer környezeti alkalmazásának megbízhatóságát. Ennek oka az, hogy az analitikai gyakorlatban a koncentrációkat csak az egyszerűsített felvételi mechanizmus alapján számíthatjuk ki. Ez a közelítés azonban csak korlátozottan alkalmazható. A közölt felvételi sebesség értékek a kísérleti körülményektől függően akár 100–450 %-al is eltérhetnek egymástól, ami a módszer alkalmazása során jelentős módszeres hibát okozhat.

Kutatási munkánkban a diffúziós mintavétel alapvető paramétereinek, a felvételi sebességnek és a mintavételi eljárás megbízhatóságának vizsgálatát végeztük el környezeti minták elemzésével. Azt vizsgáltuk, hogy a módszer milyen kísérleti feltételek mellett alkalmazható illékony szerves alkotók megbízható mennyiségi meghatározására.

A kísérletek során a mintavételhez Tenax TA, Tenax GR és Carbopack B adszorbenssel töltött mintavevő csöveket, az elemzésekhez Perkin Elmer ATD 400 típusú automatikus termikus deszorbert használtunk. Az automatikus termikus deszorbert egy lángionizációs detektorral (FID) felszerelt gázkromatográfhoz kapcsoltuk.

Módszert fejlesztettünk ki cső-típusú diffúziós mintavevő felvételi mechanizmusának tanulmányozására környezeti minták elemzése során. Adott mérőhelyen bármely két adszorbenssel egyidejűleg végzett mintavétel esetén az adszorbensek által megkötött valamely vegyület tömegének (ng) aránya egyenlő a felvételi sebességek arányával. A módszer alkalmazásához nincs szükség az alkotók abszolút koncentrációinak ismeretére és alkalmazásának előnye, hogy a vizsgálatok a környezeti minták analízisére elvégezhetők. A kísérletek során a mért tömegarányok segítségével a diffúziós mintavételi módszer pontosságát és a diffúziós mintavétel egyszerűsített felvételi mechanizmusának érvényességét vizsgáltuk.

Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy minden vegyületre nézve létezik egy kritikus expozíciós dózis, amely felett a tömegarányok, vagyis a felvételi sebességek arányai állandósulnak. Megbízható méréshez a mintavétel idejét úgy kell megválasztani, hogy a megbízhatóság küszöbének tekintett expozíciós dózist elérjük. E küszöb fölött a felvételi sebességarányok nem függenek a mintavételi helytől, így az alkotó légköri koncentrációjától sem. A diffúziós mintavétel egyszerűsített felvételi mechanizmusa ebben a tartományban jó közelítéssel érvényes. A megfelelő alkalmazás esetén a módszer megbízhatósága kielégíti a környezeti megfigyelési rendszerekkel szemben támasztott követelményeket.

A kidolgozott módszer alkalmazásával a felvételi sebesség egy újszerű meghatározására nyílt lehetőség. A diffúziós mintavételben elterjedten használt Tenax TA adszorbensre vonatkozó irodalmi adatok alapján meghatároztuk benzol, toluol, etilbenzol és m,p-xilol felvételi sebességét Tenax GR és Carbopack B adszorbenseken.

Vizsgáltuk a felvételi sebesség változását környezeti minták diffúziós mintavételekor és elméleti modellt dolgoztunk ki a kísérletileg kapott eredmények értelmezésére. A tényérelméleten alapuló modellben figyelembe vettük az alkotók levegőben történő diffúzióját, megoszlásukat az adszorbens és a felette lévő levegőréteg között, valamint az adszorbens ágyon belüli anyagtranszportot. A modell alapján egy számítógépes programot készítettünk, amelyben a kezdeti adatokat az irodalomból vettük. A modell segítségével megvizsgáltuk a mintavétel során az alkotók koncentrációjának változását az adszorbens feletti levegőrétegben, az egyes tényérokon megkötődő tömegeket és a felvételi sebesség változását. A szimulációt állandó, de különböző nagyságú, valamint változó koncentrációk esetén is elvégeztük. A modellszámítás eredményeit az egyszerűsített felvételi mechanizmus szempontjából értékeltük.

Megállapítottuk, hogy az egyszerűsített felvételi mechanizmusból számolt felvételi sebesség görbe két részre bontható. A mintavétel kezdetén az adszorbens első tényérjai feletti levegőrétegben a benzol egyensúlyi koncentrációja gyorsan növekedett, ennek következtében a felvételi sebesség a kezdeti szakaszban jelentősen csökkent. A mintavétel előrehaladtával, egy bizonyos idő után, az adszorbens ágyon belüli és a diffúziós légrétegben kialakult anyagtranszport sebessége egyenlővé vált. Ennek következtében a benzol koncentrációja az első tényér feletti levegőrétegben állandósult, ami a folyamat hajtóerejének stabilizálódásához vezetett. Mivel a felvételi sebesség

meghatározása kumulatív folyamat, a stabil felvételi sebesség eléréséhez a kezdeti gyors változás kiküszöbölése miatt hosszabb időre volt szükség. Ez azt eredményezte, hogy csak jóval a stabil anyagtranszport elérése után állandósult a felvételi sebesség. Megvizsgáltuk a különböző koncentráció értékeknek és a tranziens koncentráció változásoknak a felvételi sebességre gyakorolt hatását. A modell alkalmazásával bizonyítottuk, hogy a csökkenő, majd stabilizálódó felvételi sebesség tendenciát sem a különböző koncentrációsintek, sem a külső térben lévő alkotók koncentrációinak nagymértékű ingadozása nem befolyásolta.

A modell szimulációja során kapott eredményeket a kritikus kezdeti tartományban laboratóriumi vizsgálatokkal ellenőriztük. A kísérletekhez gőzgenerátort fejlesztettünk ki, amellyel a vizsgálandó alkotók adott gőzfázisbeli koncentrációit állítottuk elő. A kísérletekben a környezeti mérések során talált koncentrációkhoz képest jóval nagyobb koncentrációkat állítottunk elő, ezért rövidebb mintavételi időt alkalmaztunk. Megállapítottuk, hogy a vizsgált tartományban a felvételi sebesség a szimulációs modellben meghatározott módon változott a mintavételi idő és a koncentráció függvényében. A nagyobb mintavételi idő és a növekvő koncentráció a felvételi sebesség csökkenését eredményezi. Környezeti minták analízisével igazoltuk, hogy a mintavevőben lejátszódó anyagtranszport sebessége a szimuláció eredményeit követte a laboratóriumban nem modellezhető koncentráció- és időtartományban is.

A kutatás során általunk készített oldószergőz-generátor segítségével megvizsgáltuk a Carbopack B 60/80 adszorbens alkalmazhatóságát diffúziós mintavételre. Az optimális deszorpciós paraméterek meghatározása után megbecsültük 10 illékony szerves vegyület (n-hexán, n-heptán, n-oktán, n-nonán, benzol, toluol, etilbenzol, m-xilol, o-xilol és sztirol) felvételi sebességét Carbopack B adszorbensen. A meghatározott felvételi sebességek n-heptán és n-oktán kivételével nagyobbak adódtak, mint a Tenax TA adszorbensre talált értékek.

Megvizsgáltuk a felvételi sebesség alakulását a mintavételi idő függvényében. N-hexán, n-heptán, n-oktán, n-nonán, benzol, toluol és etilbenzol esetében a felvételi sebesség a mintavétel idejével párhuzamosan csak kismértékben csökkent, míg m-xilol, o-xilol és sztirol esetében a felvételi sebesség a mintavételi idő növekedésével jelentősen csökkent. Az alkotók eltarthatóságát Carbopack B adszorbensen 7, 14 és 28 nap elteltével vizsgáltuk. A 7, 14, és 28 napos visszanyerések közel 100 %-nak adódtak, ez a vizsgált alkotók tökéletes eltarthatóságáról tanúskodik Carbopack B adszorbensen.

Az ellendiffúzió mértékének vizsgálatánál megállapítottuk, hogy kizárólag a legillékonyabb n-hexánnál (-8 %) és a benzolnál (-8 %) volt jelentősebb veszteség az adszorbensről.

A környezeti mérések eredményei alapján megállapítottuk, hogy az általunk vizsgált illékony alkotókra a Carbopack B adszorbens nagyobb hatékonysággal alkalmazható, mint a Tenax TA adszorbens. Használatát a nagyobb molekulatömegű, kevésbé illékony alkotókra nem javasoljuk, mivel az adszorbens nagy fajlagos felülete nagyobb hőmérsékletű és hosszabb idejű termikus deszorpciót igényelne.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. tézis: Kísérleti módszert dolgoztam ki cső-típusú diffúziós mintavevő felvételi mechanizmusának tanulmányozására környezeti minták elemzése során. A módszer lényege, hogy azonos geometriájú, de különböző adszorbenssel töltött diffúziós mintavevő csövekkel adott mérőhelyen egyidejűleg mintavételezünk. Feltételezve, hogy a diffúziós mintavétel egyszerűsített felvételi mechanizmusának peremfeltételei teljesülnek, a megkötött tömegek aránya a felvételi sebességek arányával egyenlő. Többféle adszorbens alkalmazása esetén a diffúziós mintavételi módszer pontossága és a diffúziós mintavétel egyszerűsített felvételi mechanizmusának érvényessége vizsgálható.

2. tézis: A módszer kísérleti alkalmazása során megállapítottam, hogy a felvételi sebességek hányadosa csak egy kritikus expozíciós dózis felett állandó. Ezen expozíciós dózis felett a felvételi sebesség nem függ a mintavételi körülményektől és a diffúziós mintavétel egyszerűsített mechanizmusa ebben a tartományban jó közelítéssel érvényes. A kidolgozott módszer alkalmazásával a felvételi sebesség újszerű meghatározására nyílik lehetőség.

3. tézis: Elméleti modellt dolgoztam ki a kísérletileg kapott eredmények értelmezéséhez a diffúziós cső-típusú mintavevőben végbemenő anyagtranszport becslésére. A számítások megmutatták, hogy a mintavétel teljes időtartamára az egyszerűsített felvételi mechanizmusból számított felvételi sebesség csak meghatározott idő elteltével állandósul. A szimuláció alkalmazásával bizonyítottam, hogy ezt a tendenciát a külső térben lévő alkotók koncentrációinak nagymértékű ingadozása sem befolyásolja.

4. tézis: A modell alkalmazásával kapott eredményeket a kritikus kezdeti tartományban laboratóriumi kísérletekkel igazoltam. A kísérletekhez egy gőzgenerátort fejlesztettünk ki, amellyel a vizsgálandó alkotó adott gőzfázisbeli koncentrációját állítottuk elő. Igazoltam, hogy a vizsgált tartományban a felvételi sebesség változását a mintavételi idő és a koncentráció függvényében a szimulációs modell jól közelítette.

5. tézis: A modell alkalmazásával kapott eredményeket összevettem a környezeti mérések eredményeivel is a felvételi sebesség stabilizálódásának tartományában. Igazoltam, hogy a laboratóriumban nem modellezhető koncentráció és időtartományban a mintavevőben lejátszódó anyagtranszport sebességét a szimulációs modell jól írta le.

6. tézis: Megvizsgáltam a Carbopack B adszorbens alkalmazhatóságának lehetőségét környezeti minták diffúziós mintavételére. Az optimális deszorpciós paraméterek meghatározása és stabilitási vizsgálatok elvégzése után 10 illékony szerves vegyület felvételi sebességét határoztam meg Carbopack B adszorbensre. Megállapítottam, hogy a nagyobb illékonyosságú vegyületek esetében nagyobb felvételi sebességek adódtak, mint a diffúziós mintavétel során alkalmazott Tenax TA adszorbensre. A nagyobb molekulatömegű, kevésbé illékony vegyületek mintavételére viszont a Carbopack B adszorbens kisebb hatékonysággal alkalmazható.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Papp S. és Kümmel R., (1992) *Környezeti Kémia*, Tankönyvkiadó, Budapest, Magyarország
- [2] C.W. Louw, J.F. Richards and P.K. Faure, (1977) The determination of volatile organic compounds in city air by gas chromatography combined with standard addition, selective subtraction, infrared spectrometry and mass spectrometry, *Atmospheric Environment*, **11**, 703-717
- [3] M.J. Molina and F.S. Rowland, (1974) Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, **249**, 810-812
- [4] P. Middleton, W.R. Stockwell and W.P.L. Carter, (1990) Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling, *Atmospheric Environment*, **24A**, 1107-1133
- [5] R.A. Harley and G.R. Cass, (1995) Modeling the atmospheric concentrations of individual volatile organic compounds, *Atmospheric Environment*, **29**, 905-922
- [6] Á. Mészáros and K. Vissy, (1974) Concentration, size distribution and chemical nature of atmospheric aerosol particles in remote ocean areas, *Journal of Aerosol Science*, **5**, 101-110
- [7] Aitken J., (1880) On dust, fogs and clouds, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, **30**, 337-368
- [8] E. Mészáros, (1999) *Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry*, Akadémiai Kiadó, Budapest, Magyarország
- [9] P. Warneck, (1988) Volatile hydrocarbons and halocarbons, *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, San Diego, CA, USA, 223-267
- [10] F.W. Went, (1960) Blue hazes in the atmosphere, *Nature*, **187**, 641-643
- [11] R.A. Rasmussen and F.W. Went, (1965) Volatile organic material of plant origin in the atmosphere, *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.*, **53**, 215-220
- [12] A.B. Guenther, P.R. Zimmerman, P.C. Harley, R.K. Monson and R. Fall, (1993) Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analyses, *Journal of Geophysical Research*, **98**, 12609-12617

- [13] V.A. Isidorov, I.G. Zenkevich and B.V. Ioffe, (1985) Volatile organic compounds in the atmosphere of forests, *Atmospheric Environment*, **19**, 1-8
- [14] Mészáros E., (1997) *Levegőkémia*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, Magyarország, 60-63
- [15] A.P. Altshuller, (1983) Review: Natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States, *Atmospheric Environment*, **17**, 2131-2165
- [16] A.B. Guenther, P.R. Zimmerman, L. Klinger, J.P. Greenberg, C. Ennis, K.J. Davis, W. Pollock, H.H. Westberg, G. Allwine and C. Geron, (1996) Estimates of regional natural volatile organic compound fluxes from enclosure and ambient measurements, *Journal of Geophysical Research*, **101**, 1345-1359
- [17] P.R. Zimmerman, R.B. Chatfield, J. Fishman, P.J. Crutzen and P.L. Hanst, (1978) Estimates on the production of CO and H₂ from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation, *Geophysical Research Letters*, **5**, 679-682
- [18] R.A. Lamontagne, J. Swinnerton and V.J. Linnenboom, (1974) C₁-C₄ hydrocarbons in the North and South Pacific, *Tellus*, **26**, 71-77
- [19] J.W. Swinnerton and R.A. Lamontagne, (1974) Oceanic distribution of low-molecular weight hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, **8**, 657-663
- [20] J. Rudolph and D.H. Ehhalt, (1981) Measurements of C₂-C₅ hydrocarbons over the North Atlantic, *Journal of Geophysical Research*, **86**, 11959-11964
- [21] R. Eichmann, P. Neuling, G. Ketseridis, J. Hahn, R. Jaenicke and C. Junge, (1979) N-alkane studies in the troposphere - I. Gas and particulate concentrations in North Atlantic air, *Atmospheric Environment*, **13**, 587-599
- [22] R. Eichmann, G. Ketseridis, G. Schebeske, R. Jaenicke, J. Hahn, P. Warneck and C. Junge, (1980) N-alkane studies in the troposphere - II. Gas and particulate concentrations in Indian Ocean air, *Atmospheric Environment*, **14**, 695-703
- [23] E.F. Darley, F.R. Burleson, E.H. Mateer, J.T. Middleton and V.P. Osterli, (1966) Contribution of burning of agricultural wastes to photochemical air pollution, *Journal of the Air Pollution Control Association*, **11**, 685-690

- [24] J.P. Greenberg, P.R. Zimmerman, L. Heidt and W. Pollock, (1984) Hydrocarbon and carbon monoxide emissions from biomass burning in Brazil, *Journal of Geophysical Research*, **89**, 1350-1354
- [25] R.W. Boubel, E.F. Darley and E.A. Schuck, (1969) Emissions from burning grass stubble and straw, *Journal of the Air Pollution Control Association*, **19**, 497-500
- [26] D.V. Sandberg, S.G. Pickford and E.F. Darley, (1975) Emission from slash burning and the influence of flame retardant chemicals, *Journal of the Air Pollution Control Association*, **25**, 278-281
- [27] J. Fishman, K. Fakhruzzaman, B. Cros and D. Nganga, (1991) Identification of widespread pollution in the southern hemisphere deduced from satellite analyses, *Science*, **252**, 1693-1696
- [28] J.C. Bailey, B. Schmidl and M.L. Williams, (1990) Speciated hydrocarbon emissions from vehicles operated over the normal speed range on the road, *Atmospheric Environment*, **24A**, 43-52
- [29] S. K. Hoekman, (1992) Speciated measurements and calculated reactivities of vehicle exhaust emissions from conventional and reformulated gasolines, *Environmental Science and Technology*, **26**, 1206-1216
- [30] L. Haszpra and I. Szilágyi, (1994) Non-methane hydrocarbon composition of car exhaust in Hungary, *Atmospheric Environment*, **28**, 2609-2614
- [31] J. Heicklen, (1976) *Atmospheric Chemistry*, Academic Press, New York, USA
- [32] L. Haszpra, I. Szilágyi, A. Demeter, T. Turányi and T. Bérces, (1991) Non-methane hydrocarbon and aldehyde measurements in Budapest, Hungary, *Atmospheric Environment*, **25A**, 2103-2110
- [33] S.A. Perkett, F.C. Fehsenfeld and J.M. Prospero, (1994) Atmospheric chemistry and composition of air over the North Atlantic Ocean, in *Global Atmospheric-Biospheric Chemistry*, ed. R.G. Prinn, Plenum Press, New York, USA, 19-56
- [34] H. Mayrsohn and J.H. Crabtree, (1976) Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, **10**, 137-143
- [35] P.F. Nelson, S.M. Quigley and M.Y. Smith, (1983) Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney: a quantitative determination using a source reconciliation technique, *Atmospheric Environment*, **17**, 439-449

- [36] A.P. Altshuller, (1991) Chemical reactions and transport of alkanes and their products in the troposphere, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **12**, 19-61
- [37] R.A. Cox, R.G. Derwent and M.R. Williams, (1980) Atmospheric photooxidation reactions. Rates, reactivity and mechanism for reaction of organic compounds with hydroxyl radicals, *Environmental Science and Technology*, **14**, 57-61
- [38] J.H. Seinfeld, (1989) Urban air pollution: State of science, *Science*, **243**, 745-752
- [39] S.M. Japar and H. Niki, (1975) Gas-phase reactions of the nitrate radical with olefins, *Journal of Physical Chemistry*, **79**, 1629-1632
- [40] E.P. Grimsrud, H.H. Westberg and R.A. Rasmussen, (1975) Atmospheric reactivity of monoterpene hydrocarbons, NO_x photooxidation and ozonolysis, *International Journal of Chemical Kinetics*, **7**, 183-195
- [41] R.A. Kenley, J.E. Davenport and D.G. Hendry, (1978) Hydroxyl radical reactions in the gas phase. Products and pathways for the reaction of OH with toluene, *Journal of Physical Chemistry*, **82**, 1095-1096
- [42] MDHS 70, (1994) General methods for sampling airborne gases and vapours, *Health and Safety Executive*, London, United Kingdom, 1-16
- [43] A.R. Gholson, R.K.M. Jayanty and J.F. Storm, (1990) Evaluation of aluminium canisters for the collection and storage of air toxics, *Analytical Chemistry*, **62**, 1899-1902
- [44] B. Tolnai, A. Gelencsér, H.J. Prümke, D. Möller, H. Becker, M. Dostler, J. Hlavay and E. Mészáros, (1999) Advantages and disadvantages of different sampling techniques for sampling volatile organic hydrocarbons in air, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, közlésre elfogadva
- [45] B. Tolnai, J. Hlavay, D. Möller, H.J. Prümke, H. Becker and M. Dostler, (1999) Combination of canister and solid adsorbent sampling techniques for determination of volatile organic hydrocarbons, *Microchemical Journal*, közlésre beküldve
- [46] J.C. Evans, J.L. Huckaby, A.V. Mitroshkov, J.L. Julya, J.C. Hayes, J.A. Edwards and L.M. Sasaki, (1998) 32-week holding-time study of SUMMA polished canisters and triple sorbent traps used to sample organic constituents in radioactive waste tank vapor headspace, *Environmental Science and Technology*, **32**, 3410-3417

- [47] J.P. Hsu, G. Miller and V. Moran, (1991) Analytical method for determination of trace organics in gas samples collected by canister, *Journal of Chromatographic Science*, **29**, 83-88
- [48] T.J. Kelly and M.W. Holdren, (1995) Applicability of canisters for sample storage in the determination of hazardous air pollutants, *Atmospheric Environment*, **29**, 2595-2608
- [49] T.J. Kelly, P.J. Callahan, J. Pleil and G.F. Evans, (1993) Method development and field measurements for polar volatile organic compounds in ambient air, *Environmental Science and Technology*, **27**, 1146-1153
- [50] R. Koppmann, F.J. Johnen, A. Khedim, J. Rudolph, A. Wedel and B. Wiards, (1995) The influence of ozone on light nonmethane hydrocarbons during cryogenic preconcentration, *Journal of Geophysical Research*, **100**, 11383-11391
- [51] D.A. Brymer, L.D. Ogle, C.J. Jones and D.L. Lewis, (1996) Viability of using SUMMA polished canisters for the collection and storage of parts per billion by volume level volatile organics, *Environmental Science and Technology*, **30**, 188-195
- [52] K.D. Oliver, J.D. Pleil and W.A. McClenny, (1986) Sample integrity of trace level volatile organic compounds in ambient air stored in SUMMA polished canisters, *Atmospheric Environment*, **20**, 1403-1411
- [53] R.W. Coutant, (1993) Theoretical evaluation of stability of volatile organic chemicals and polar volatile organic chemicals in canisters, Final report to U.S. EPA, Contract No. 68-D0-0007, Work Assignment No. 45, Subtask 2, Battelle, Columbus, Ohio, USA
- [54] Balla J., (1997) *A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai*, Abigél Bt., Budapest, Magyarország
- [55] E. Leibrock and J. Slemr, (1997) Method for measurement of volatile oxygenated hydrocarbons in ambient air, *Atmospheric Environment*, **31**, 3329-3339
- [56] C.F. Poole and S.K. Poole, (1991) *Chromatography today*, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, The Netherlands

- [57] C.S. Woo, S.E. Barry and S. Zaromb, (1998) Detection and estimation of part-per-billion levels of formaldehyde using a portable high-throughput liquid absorption air sampler, *Environmental Science and Technology*, **32**, 169-176
- [58] R. H. Brown and C. J. Purnell, (1979) Collection and analysis of trace organic vapour pollutants in ambient atmospheres. The performance of a Tenax-GC adsorbent tube, *Journal of Chromatography*, **178**, 79-90
- [59] A.R. Mastrogiacomo, E. Pierini and L. Sampaolo, (1995) A comparison of the critical parameters of some adsorbents employed in trapping and thermal desorption of organic pollutants, *Chromatographia*, **41**, 599-604
- [60] K. Ventura, M. Dostál and J. Churáček, (1993) Retention characteristics of some volatile compounds on Tenax GR, *Journal of Chromatography*, **642**, 379-382
- [61] P. Ciccioli, A. Cecinato, E. Brancaleoni, M. Frattoni and A. Liberti, (1992) Use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of polar and non-polar C₄-C₁₄ hydrocarbons involved in photochemical smog formation, *Journal of High Resolution Chromatography*, **15**, 75-84
- [62] MDHS 54, (1986) Protocol for assessing the performance of a pumped sampler for gases and vapours, *Health and Safety Executive*, London, United Kingdom, 1-12
- [63] A. Castellnou, N.G. Flesca, J.O. Grimalt, (1997) Refrigerated multibed adsorption in sampling and analysis of atmospheric light hydrocarbons at ppb (v/v) and sub-ppb (v/v) concentrations, *Journal of Chromatography A*, **778**, 269-277
- [64] R. H. Brown, (1996) What is the best sorbent for pumped sampling-thermal desorption of volatile organic compounds? Experience with the EC sorbents project, *Analyst*, **121**, 1171-1175
- [65] R.J.B. Peters and H.A. Bakkeren, (1994) Sorbents in sampling. Stability and Breakthrough measurements, *Analyst*, **119**, 71-77
- [66] M.P. Baya and P. A. Siskos, (1996) Evaluation of Anasorb CMS and comparison with Tenax TA for the sampling of volatile organic compounds in indoor and outdoor air by breakthrough measurements, *Analyst*, **121**, 303-307
- [67] C.S. Gordon and J.T. Lowe, (1927) Carbon monoxide detector, *U.S. Patent* 1,644,014

- [68] C.A. Plantz, P.W. McConnaughey and C.C. Jenca, (1968) Colorimetric personal dosimeter for hydrazine fuel handlers, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **29**, 162-164
- [69] E.D. Palmes and A.F. Gunnison, (1972) Personal monitoring for gaseous contaminants, Paper presented at the American Industrial Hygiene Association Annual Meeting, San Francisco, CA, USA
- [70] E.D. Palmes and A.F. Gunnison, (1973) Personal monitoring device for gaseous contaminants, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **34**, 78-81
- [71] K.D. Reiszner and P.W. West, (1973) Collection and determination of sulfur dioxide incorporating permeation and West-Gaeke procedure, *Environmental Science and Technology*, **7**, 526-532
- [72] F.C. Tompkins, Jr. and R.L. Goldsmith, (1977) A new personal dosimeter for the monitoring of industrial pollutants, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **38**, 371-377
- [73] E.D. Gregory and V.J. Elia, (1983) Sample retentivity properties of passive organic vapor samplers and charcoal tubes under various conditions of sample loading, relative humidity, zero exposure level periods and competitive solvent, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **44**, 88-96
- [74] W. Einfeld, (1983) Diffusional sampler performance under transient exposure conditions, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **44**, 29-35
- [75] L. Pozzoli and D. Cottica, (1987) An overview of the effects of temperature, pressure, humidity, storage and face velocity, in *Diffusive sampling, An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring*, ed. A. Berlin, R.H. Brown and K.J. Saunders, CEC Publication No. 10555EN, Luxembourg, Royal Society of Chemistry, London, United Kingdom, 119-130
- [76] E.D. Palmes and R.H. Lindenboom, (1979) Ohm's law, Fick's law, and diffusion samplers for gases, *Analytical Chemistry*, **51**, 2400-2401
- [77] 3M Brand mercury vapour monitoring service, technical literature
- [78] E.V. Kring and W.J. Lautenburger, (1980) *Abstr. Am. Ind. Hyg. Conf.*, Houston, Abstr. 165.
- [79] Du Pont: Laboratory and field testing of the organic vapour G-AA badge, (1979) *Technical Bulletin No. 1*, Du Pont, Wilmington, Mass.

- [80] R.H. Brown, J. Charlton and K.L. Saunders, (1981) The development of an improved diffusion sampler, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **42**, 856-869
- [81] V. Rose and J.L. Perkins, (1982) Passive dosimetry - state of the art, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **43**, 605-621
- [82] J. Namiesnik, T. Gorecki, E. Kozłowski, L. Torres and J. Mathieu, (1984) Passive dosimeters - An approach to atmospheric pollutants analysis, *The Science of the Total Environment*, **38**, 225-258
- [83] T.A. Orofino and A.M. Usmani, (1980) Passive dosimetry, *American Laboratory*, **8**, 96-104
- [84] R.W. Coutant, R.G. Lewis and J. Mulik, (1985) Passive sampling devices with reversible adsorption, *Analytical Chemistry*, **57**, 219-223
- [85] R.H. Brown and K.T. Walkin, (1981) Performance of a tube-type diffusive sampler for organic vapours in air, *Analytical Proceedings*, **18**, 205-208
- [86] N. Van den Hoed and M.T.H. Halmans, (1987) Prediction of uptake rates for tube-type samplers, in *Diffusive sampling, An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring*, ed. A. Berlin, R.H. Brown and K.J. Saunders, CEC Publication No. 10555EN, Luxembourg, Royal Society of Chemistry, London, United Kingdom, 131-142
- [87] D.W. Underhill, (1984) Efficiency of passive sampling by adsorbents, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **45**, 306-310
- [88] J.C. Posner and G. Moore, (1985) A thermodynamic treatment of passive monitors, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **46**, 277-285
- [89] F.J. Hearl and M.P. Manning, (1980) Transient response of diffusion dosimeters, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **41**, 778-783
- [90] D.L. Bartley, L.J. Domeny and D.G. Taylor, (1983) Diffusive monitoring of fluctuating concentrations, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **44**, 241-247
- [91] S.D. Stockton and D.W. Underhill, (1985) Field evaluation of passive organic vapor samplers, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **46**, 526-531
- [92] G.B. Bartolucci, L. Perbellini, G.P. Gori, F. Brugnone and E De Rosa, (1987) Field comparison of charcoal tubes and passive dosimeters for the determination of solvents in air, in *Diffusive sampling, An Alternative Approach to Workplace*

- Air Monitoring*, ed. A. Berlin, R.H. Brown and K.J. Saunders, CEC Publication No. 10555EN, Luxembourg, Royal Society of Chemistry, London, United Kingdom, 228-230
- [93] S. Hagberg, R. Nordlinder and G. Sällsten, (1987) Field comparison of charcoal tubes and passive vapor monitors for organic vapors, in *Diffusive sampling, An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring*, ed. A. Berlin, R.H. Brown and K.J. Saunders, CEC Publication No. 10555EN, Luxembourg, Royal Society of Chemistry, London, United Kingdom, 242-245
- [94] M.A. Cohen, P.B. Ryan, Y. Yanagisawa and S.K. Hammond, (1990) The validation of a passive sampler for indoor and outdoor concentrations of volatile organic compounds, *Journal of the Air and Waste Management Association*, **40**, 993-997
- [95] V. Cocheo, C. Boaretto and P. Sacco, (1996) High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **57**, 897-904
- [96] M. Bates, N.G. Flesca, V. Cocheo and R. Sokhi, (1997) Ambient volatile organic compound monitoring by diffusive sampling. Compatibility of high uptake rate samplers with thermal desorption, *Analyst*, **122**, 1481-1484
- [97] G.A. Lugg, (1968) Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air, *Analytical Chemistry*, **40**, 1072-1077
- [98] M. Harper, C.J. Purnell, (1987) Diffusive sampling - A Review, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **48**, 214-218
- [99] W.J. Lautenberger, E.V. Kring and J.A. Morello, (1980) A new personal badge monitor for organic vapors, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **41**, 737-747
- [100] W.F. Fowler, (1982) Fundamentals of passive sampling, *International Laboratory*, **Dec.**, 80-87
- [101] E.V. Kring, W.J. Lautenberger, W.B. Baker, J.J. Douglas and R.A. Hoffman, (1981) A new passive colorimetric air monitoring badge system for ammonia, sulfur dioxide and nitrogen dioxide, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **42**, 373-381

- [102] C.E. Feigley, T.D. Riley, D.W. Underhill and K.I. Vaden, (1994) Correlation of mass transfer rates for a diffusive sampler with air speed and incidence angle, *Talanta*, **41**, 2003-2010
- [103] C.J. Purnell, M.D. Wright and R.H. Brown, (1981) Performance of the Porton Down charcoal cloth diffusive sampler, *Analyst*, **106**, 590-598
- [104] A. Gelecsér, Gy. Kiss, J. Hlavay, Th.L. Hafkenscheid, R.J.B. Peters and E.W.B. de Leer, (1994) The evaluation of a Tenax GR diffusive sampler for the determination of benzene and other volatile aromatics in outdoor air, *Talanta*, **41**, 1095-1100
- [105] B. Tolnai, A. Gelencsér, Gy. Barkó and J. Hlavay, (1999) Evaluation of Carboxpack B adsorbent for the tube-type diffusive sampling of volatile organic compounds at ambient concentration, *Analyst*, **124**, 1859-1863
- [106] ATD 400 User's Manual, *Thermal Desorption Data Sheet* No. 2, Appendix A, Perkin Elmer, 1991, Beaconsfield
- [107] MDHS 80: *VOCs in Air: Laboratory Method Using Diffusive Solid Sorbent Tubes and TD-GC*, Health and Safety Executive, Sheffield, 1995, 1-12.
- [108] R.H. Brown, (1999) Environmental use of diffusive samplers: evaluation of reliable diffusive uptake rates for benzene, toluene and xylene, *Journal of Environmental Monitoring*, **1**, 115-116
- [109] S.F. Patil and S.T. Lonkar, (1994) Determination of benzene, aniline and nitrobenzene in workplace air: a comparison of active and passive sampling, *Journal of Chromatography A*, **688**, 189-199
- [110] P. Rosmanith, (1986) Determination of some uptake rates, in *Diffusive sampling, An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring*, ed. A. Berlin, R.H. Brown and K.J. Saunders, CEC Publication No. 10555EN, Luxembourg, Royal Society of Chemistry, London, United Kingdom, 161-162
- [111] Gy. Kiss, A. Gelencsér, J. Hlavay, T.L. Hafkenscheid, R.J.B. Peters, E.W.B. de Leer, (1994) Diffúziós mintavétel alkalmazása illékony szerves légszennyezők koncentrációjának mérésére, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **100**, 81-86.
- [112] B. Tolnai, A. Gelencsér, Gy. Barkó and J. Hlavay, (2000) Különböző adszorbensek alkalmazhatóságának vizsgálata illékony szerves légszennyezők diffúziós mintavételére, *Magyar Kémiai Folyóirat*, közlésre elfogadva

- [113] M. Evans, M. Molyneux, T. Sharp, A. Bailey and P.A. Hollingdale-Smith, (1977) The practical application of the porton diffusion sampler for the measurement of time-weighted average exposure to volatile organic substances in air, *The Annals of Occupational Hygiene*, **20**, 357-363
- [114] R.L. Bamberger; G.G. Esposito; B.W. Jacobs; G.E. Podolak and J.F. Mazur, (1978) A new personal sampler for organic vapors, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **39**, 701-708
- [115] P.W. West, (1980) Passive monitoring of personal exposures to gaseous toxins, *American Laboratory*, **12**, 36-39
- [116] R. Bertrand and P. Berthier, (1987) Use of a passive sampler for monitoring vapours from a composite solvent in workplace air, in *Diffusive sampling, An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring*, ed. A. Berlin, R.H. Brown and K.J. Saunders, CEC Publication No. 10555EN, Luxembourg, Royal Society of Chemistry, London, United Kingdom, 67-70
- [117] P.B. Meyer, (1987) Role of diffusive sampling in workplace monitoring cost-benefit analysis, in *Diffusive sampling, An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring*, ed. A. Berlin, R.H. Brown and K.J. Saunders, CEC Publication No. 10555EN, Luxembourg, Royal Society of Chemistry, London, United Kingdom, 294-301
- [118] B.S. Bord, (1987) Some practical aspects of the use of diffusive sampling in occupational hygiene, in *Diffusive sampling, An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring*, ed. A. Berlin, R.H. Brown and K.J. Saunders, CEC Publication No. 10555EN, Luxembourg, Royal Society of Chemistry, London, United Kingdom, 306-311
- [119] M. Lippmann, (1981) Dosimetry for chemical agents. An overview, *Ann. Am. Conf. Gov. Ind. Hyg.*, **1**, 11-21
- [120] M. Freifeld, (1982) What's in the air? How much is too much?, *Journal of Chemical Education*, **59**, A 351-A 353
- [121] ACGIH TLV: American Conference of Governmental and Industrial Hygienists' threshold limit value expressed as a time-weighted average; the concentration of a substance to which most workers can be exposed without adverse effects.
- [122] NIOSH REL: National Institute of Occupational Safety and Health's recommended exposure limit for an 8- or 10-h

- [123] OSHA PEL: Occupational Safety and Health Administration's permissible exposure limit expressed as a time-weighted average; the concentration of a substance to which most workers can be exposed without adverse effect averaged over a normal 8-h workday or a 40-h workweek.
- [124] U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS), Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. 1993.
- [125] G. Bertoni, C. Perrino and A. Liberti, (1982) A graphitized carbon balck diffusive sampler for the monitoring of organic vapours in the environment, *Analytical Letters*, **15**, 1039-1050
- [126] H.C. Shield and C.J. Weschler, (1987) Analysis of ambient concentrations of organic vapors with a passive sampler, *Journal of the Air Pollution Control Association*, **37**, 1039-1045
- [127] B. Tolnai, Gy. Barkó, R. Németh and József Hlavay, (1999) Instrument for generation of volatile organic compounds for the development of chemical sensors and evaluation of tube-type diffusive sampling, *Microchemical Journal*, közlésre beküldve
- [128] Gy. Barkó and J. Hlavay, (1998) Application of principal component analysis for the characterisation of piezoelectric sensors array, *Analytica Chimica Acta*, **367**, 135-143
- [129] B. Tolnai, A. Gelencsér, Cs. Gál and J. Hlavay, (2000) Evaluation of the reliability of diffusive sampling in environmental monitoring, *Analytica Chimica Acta*, **408**, 117-122
- [130] N.M. Bradshaw and J.A. Ballantine, (1995) *Environmental Technology*, **16**, 433-444
- [131] N. Kilic and J.A. Ballantine, (1998) Comparison of various adsorbents for long-term diffusive sampling of volatile organic compounds, *Analytst*, **123**, 1795-1797
- [132] E. Nordstrand and J. Kristensson, (1994) A computer program for simulating the performance of thick bed diffusive samplers, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **55**, 935-941

- [133] N. Van den Hoed and O.L.J. Van Asselen, (1991) A computer model for calculating effective uptake rates of tube-type diffusive air samplers, *The Annals of Occupational Hygiene*, **35**, 273-285
- [134] B. Tolnai, A. Gelencsér and J. Hlavay, (2000) Theoretical approach to non-constant uptake rates for tube-type diffusive samplers, *Analyst*, közlésre beküldve
- [135] M. Suzuki, (1990) Adsorption Engineering, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands
- [136] K.W. Morton and D.F. Mayers, (1994) Numerical solution of partial differential equations, Cambridge University Press, United Kingdom
- [137] G.D. Smith, (1985) Numerical solution of partial differential equations, Oxford University Press, United Kingdom
- [138] Y.S. Fung and Z. Wu, (1996) Determination of volatile organic compounds in air using a dehumidified and ventilated diffusive sampler, thermal desorption and gas chromatography with flame ionization detection, *Analyst*, **121**, 1955-1961
- [139] J. Mowrer, P-A. Svanberg, A. Potter and A. Lindskog, (1996) Diffusive monitoring of C6-C9 hydrocarbons in urban air in Sweden, *Analyst*, **121**, 1295-1300
- [140] TRC Databases for chemistry and engineering- vapor pressure, 1989-1998 Texas Engineering Experiment Station, Texas A&M University System, TRC Thermodynamic Tables - Hydrocarbons, TRC, TAMU, TX 77843-3111
- [141] N. Van den Hoed and M.T.H. Halmans, (1987) Sampling and thermal desorption efficiency of tube-type diffusive samplers: selection and performance of adsorbents, *American Industrial Hygiene Association Journal*, **48**, 364-373
- [142] A. Gelencsér, K. Siszler and J. Hlavay (1997) Toluene-benzene concentration ratio as a tool for characterizing the distance from vehicular emission sources, *Environmental Science and Technology*, **31**, 2869-2872

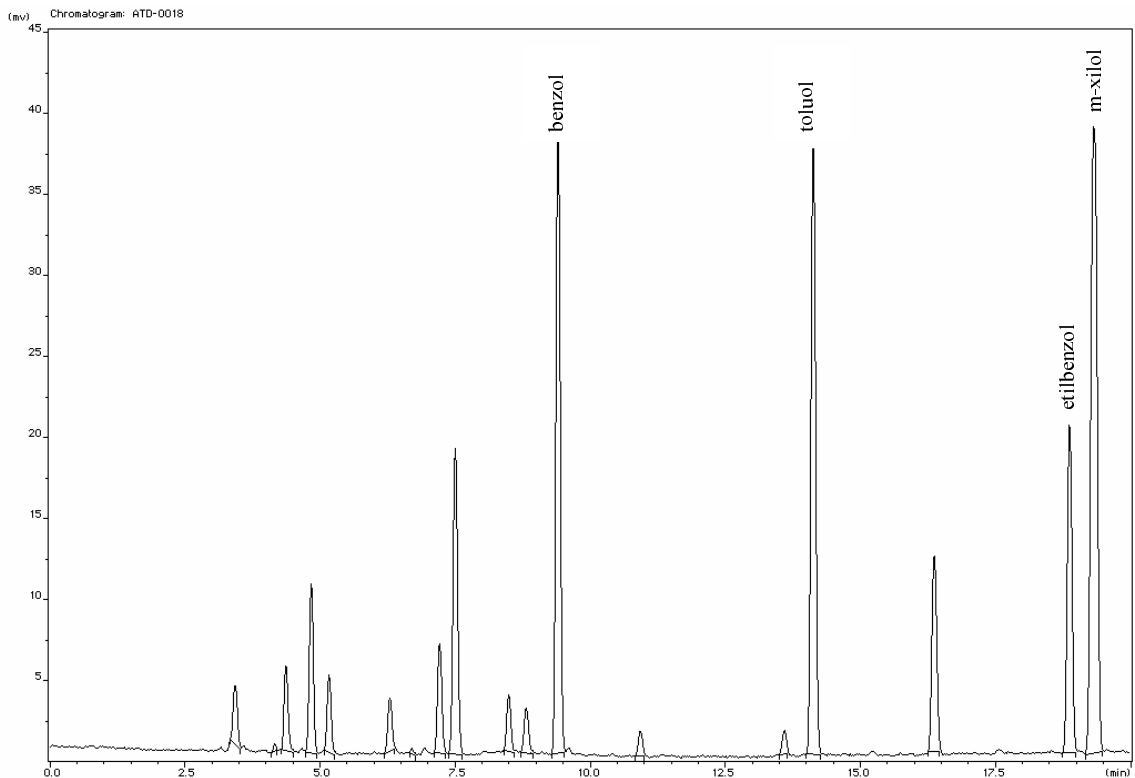
MELLÉKLETEK

1. melléklet: A BTEX vegyületek tömege a standard mintavevő csövekben lévő adszorbenseken

1.a melléklet

BTEX vegyületek tömege a standard mintavevő csövekben lévő adszorbenseken

BTEX vegyületek tömege a standard mintavevő csövekben [ng/cső]			
benzol	toluol	etilbenzol	m-xilol
3,481±0,015	4,092±0,018	2,995±0,013	3,229±0,014
11,48±0,048	13,50±0,059	9,88±0,043	10,65±0,044
41,33±0,080	48,57±0,210	35,55±0,154	38,34±0,165
134,1±0,134	157,6±0,179	115,3±0,130	124,4±0,134



1.b melléklet

A BTEX standard kromatogramja

A minták elemzése a 4.3. fejezetben leírtak szerint történt, az I. hőmérsékletprogram alkalmazásával

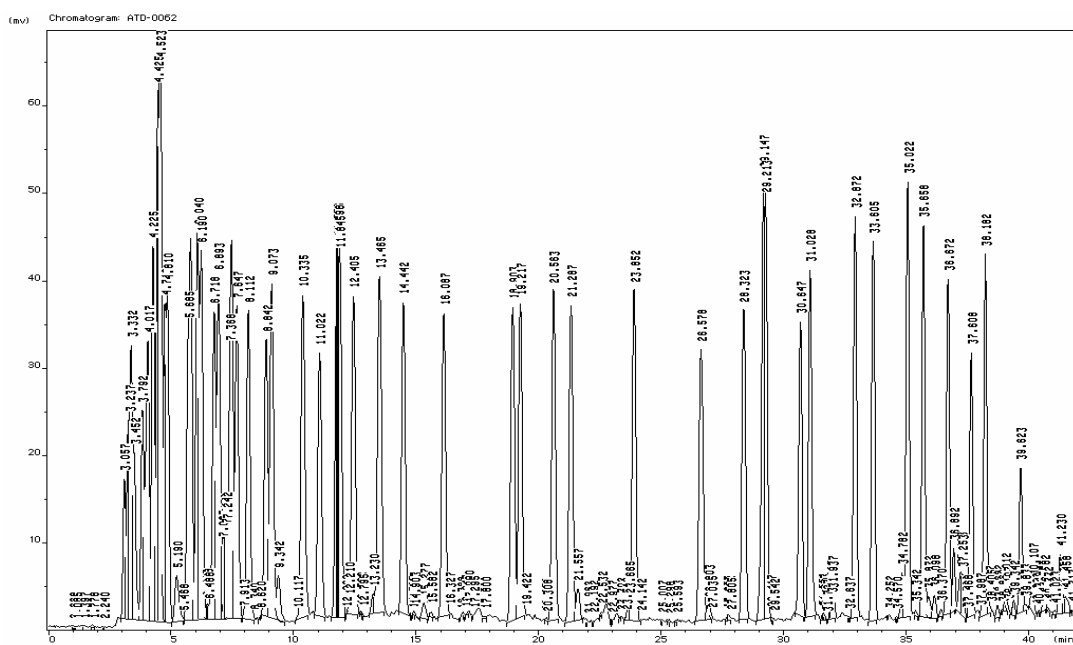
2. melléklet: Az illékony szerves vegyületek tömege a standard mintavevő csövekben lévő adszorbenseken

2.a melléklet

Az illékony szerves vegyületek tömege a standard mintavevő csövekben lévő adszorbenseken

Nr.	Vegyület	MW	A [ng/cső]	B [ng/cső]	C [ng/cső]	D [ng/cső]	E [ng/cső]	F [ng/cső]	G [ng/cső]
1	etén	28,05	0,142	1,420	7,098	14,197	21,295	14,197	42,590
2	etin	26,04	0,115	1,148	5,739	11,479	17,218	11,479	34,437
3	etán	30,07	0,133	1,326	6,628	13,255	19,883	13,255	39,766
4	propén	42,08	0,194	1,941	9,704	19,408	29,112	19,408	58,225
5	propán	44,10	0,180	1,800	9,000	18,000	27,000	18,000	54,000
6	i-bután	72,15	0,324	3,239	16,197	32,394	48,591	32,394	97,182
7	1-butén	56,12	0,234	2,336	11,682	23,364	35,046	23,364	70,093
8	bután	58,12	0,249	2,491	12,454	24,909	37,363	24,909	74,726
9	transz-2-butén	56,11	0,245	2,451	12,253	24,505	36,758	24,505	73,516
10	cisz-2-butén	56,11	0,234	2,336	11,680	23,360	35,040	23,360	70,080
11	3-metil-1-butén	70,14	0,321	3,206	16,032	32,064	48,096	32,064	96,192
12	2-metilbután	72,15	0,297	2,974	14,872	29,743	44,615	29,743	89,230
13	1-pentén	70,14	0,306	3,063	15,316	30,633	45,949	30,633	91,898
14	pentán	72,15	0,286	2,857	14,283	28,566	42,848	28,566	85,697
15	transz-2-pentén	70,14	0,306	3,063	15,316	30,633	45,949	30,633	91,898
16	izoprén	68,12	0,289	2,892	14,458	28,916	43,374	28,916	86,749
17	cisz-2-pentén	70,14	0,289	2,891	14,457	28,915	43,372	28,915	86,745
18	2-metil-2-butén	70,14	0,298	2,977	14,887	29,774	44,661	29,774	89,321
19	2,2-dimetilbután	86,18	0,362	3,623	18,115	36,231	54,346	36,231	108,692
20	4-metil-1-pentén	84,16	0,354	3,538	17,691	35,382	53,072	35,382	106,145
21	ciklopentén	68,12	0,289	2,892	14,458	28,916	43,374	28,916	86,749
22	2,3-dimetilbután	86,18	0,345	3,447	17,236	34,472	51,708	34,472	103,416
23	2-metilpentán	86,18	0,345	3,447	17,236	34,472	51,708	34,472	103,416
24	ciklopentán	70,14	0,295	2,949	14,744	29,487	44,231	29,487	88,462
25	3-metilpentán	86,18	0,313	3,131	15,653	31,306	46,959	31,306	93,919
26	2-metil-1-pentén	84,12	0,295	2,953	14,764	29,528	44,292	29,528	88,584
27	hexán	86,18	0,359	3,588	17,940	35,879	53,819	35,879	107,637
28	transz-2-hexén	84,16	0,368	3,676	18,378	36,756	55,133	36,756	110,267
29	cisz-2-hexén	84,16	0,354	3,538	17,691	35,382	53,072	35,382	106,145
30	2,4-dimetilpentán	100,12	0,421	4,209	21,046	42,091	63,137	42,091	126,274
31	metil-ciklopentán	84,18	0,361	3,608	18,039	36,077	54,116	36,077	108,231
32	2-metilhexán	100,21	0,434	4,336	21,678	43,356	65,034	43,356	130,068
33	ciklohexán	84,16	0,354	3,538	17,691	35,382	53,072	35,382	106,145
34	2,3-dimetilpentán	100,21	0,368	3,681	18,406	36,812	55,218	36,812	110,436

Nr.	Vegyület	MW	A [ng/cső]	B [ng/cső]	C [ng/cső]	D [ng/cső]	E [ng/cső]	F [ng/cső]	G [ng/cső]
35	3-metil-hexán	100,21	0,425	4,254	21,269	42,538	63,807	42,538	127,614
36	benzol	78,11	0,303	3,029	15,144	30,288	45,431	30,288	90,863
37	2,2,4-trimetilpentán	114,23	0,476	4,756	23,778	47,557	71,335	47,557	142,671
38	heptán	100,21	0,442	4,417	22,087	44,174	66,261	44,174	132,523
39	metilciklohexán	98,19	0,437	4,368	21,842	43,685	65,527	43,685	131,054
40	2,3,4-trimetilpentán	114,23	0,476	4,756	23,778	47,557	71,335	47,557	142,671
41	2-metilheptán	114,23	0,504	5,035	25,177	50,354	75,532	50,354	151,063
42	3-metilheptán	114,23	0,485	4,849	24,245	48,489	72,734	48,489	145,468
43	toluol	92,14	0,387	3,874	19,368	38,736	58,105	38,736	116,209
44	oktán	114,23	0,522	5,222	26,110	52,219	78,329	52,219	156,658
45	etilbenzol	106,17	0,481	4,810	24,051	48,102	72,152	48,102	144,305
46	m-,p-xilol	106,17	0,420	4,203	21,017	42,035	63,052	42,035	126,104
47	nonán	128,26	0,560	5,602	28,008	56,016	84,023	56,016	168,047
48	sztirol	104,12	0,476	4,760	23,799	47,598	71,397	47,598	142,793
49	o-xilol	106,17	0,485	4,853	24,267	48,535	72,802	48,535	145,605
50	izopropilbenzol	120,20	0,554	5,544	27,720	55,439	83,159	55,439	166,318
51	α-pinén	136,24	0,606	6,061	30,306	60,613	90,919	60,613	181,839
52	n-propilbenzol	120,20	0,569	5,691	28,456	56,911	85,367	56,911	170,733
53	1,3,5-trimetilbenzol	120,20	0,584	5,838	29,191	58,383	87,574	58,383	175,149
54	β-pinén	136,24	0,645	6,451	32,253	64,505	96,758	64,505	193,516
55	1,2,4-trimetilbenzol	120,20	0,584	5,838	29,191	58,383	87,574	58,383	175,149

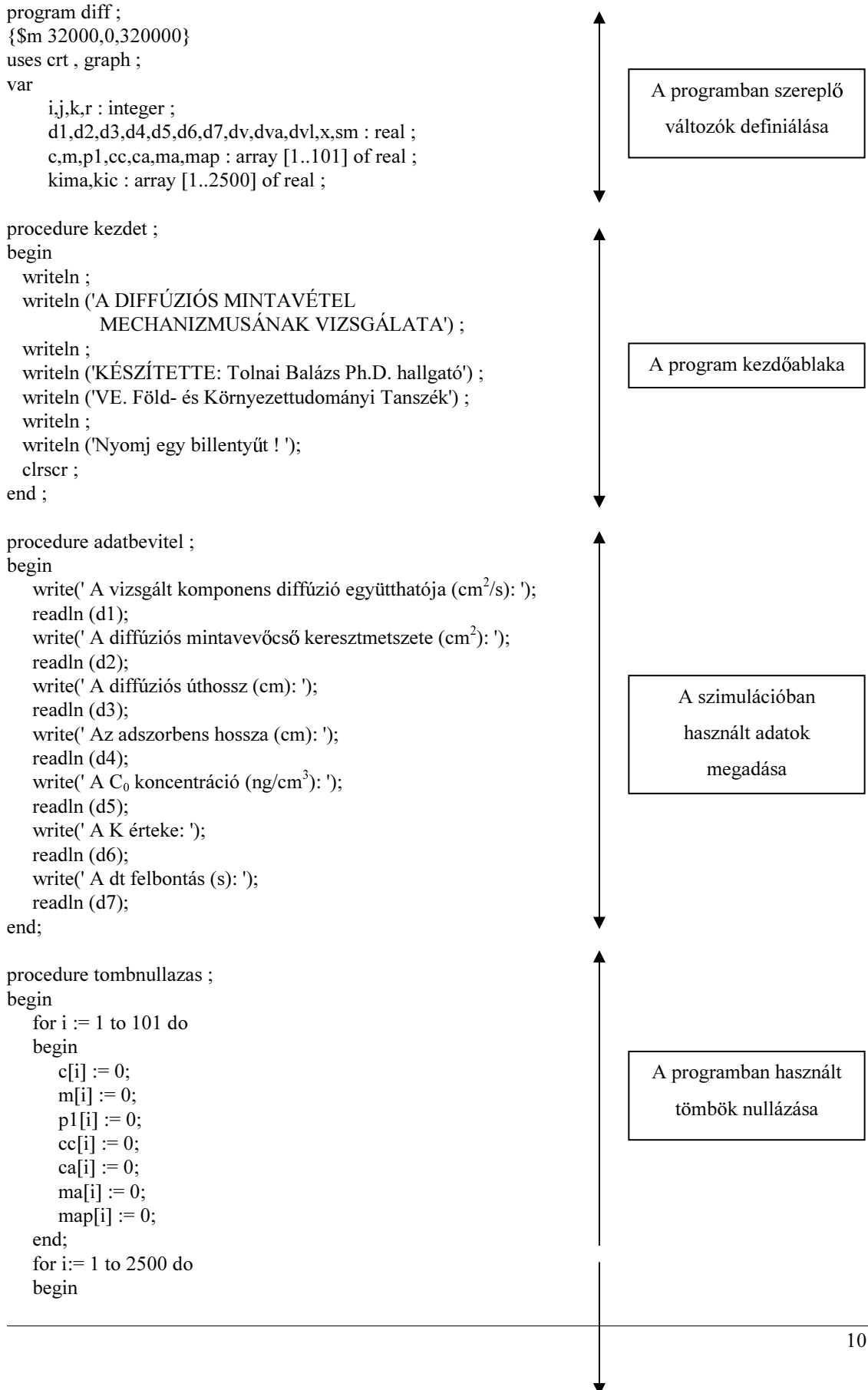


2.b melléklet

A felhasznált standard kromatogramja

A minták elemzése a 4.3. fejezetben leírtak szerint történt, az II. hőmérsékletprogram alkalmazásával

3. melléklet: A szimulációban használt PASCAL program algoritmus



```

    kima[i] := 0;
    kic[i] := 0;
end;
end;

procedure keplet ;
begin
  for r := 1 to 2500 do
  begin
    for j := 1 to 110 do
    begin
      for k := 1 to 110 do
      begin
        for i := 2 to 21 do
        begin
          cc[1] := d5/1000000000 ;
          c[1] := d5/1000000000 ;
          p1[i] := (d1*d2*d7)/(d3/20)*(cc[i-1]-c[i]) ;
          m[i-1] := m[i-1]-p1[i] ;
          c[i-1] := m[i-1]/dv ;
          m[i] := m[i]+p1[i] ;
          cc[i] := c[i] ;
          c[i] := m[i]/dv ;
          cc[1] := d5/1000000000 ;
          c[1] := d5/1000000000 ;
        end;

        for i:= 22 to 101 do
        begin
          p1[i] := (d1*0.0333*d7)/(d4/80)*(cc[i-1]-c[i]) ;
          if i=22 then
            begin
              m[21] := m[21]-p1[22];
              c[21] := m[21]/dv ;
            end
          else
            begin
              m[i-1] := m[i-1]-p1[i];
              c[i-1] := m[i-1]/dvl;
            end;
          m[i] := m[i]+p1[i] ;
          x:=((d6*dva/dvl*m[i])-ma[i])/((d6*dva/dvl)+1);
          m[i] := m[i]-x;
          ma[i] := ma[i]+x;
          if i=101 then
            begin
              ma[i]:=ma[i];
            end
          else
            begin
              m[i+1]:=m[i+1]+0.05*m[i];
              m[i]:=m[i]*0.95
            end;
          cc[i] := c[i];
          c[i] := m[i]/dvl;
          ca[i] := ma[i]/dva;
        end;
      end;
    end;
  end;
end;
end;

```

Az adszorbens csőben
végbemenő folyamatok

A komponensek
diffúziója a diffúziós
légréásban

A komponensek
diffúziója az adszorbens
feletti levegőrétegben

A komponensek
megoszlása az
adszorbens és az
adszorbens feletti
levegőréteg között

Az adszorbensen belüli
komponensáramlás

```

sm:=0;
for i := 22 to 101 do
begin
  sm := sm + ma[i];
end;
kima[r] := sm ;
kic[r] := c[22];
end;
end;

procedure tombki ;
const
  n=2500;
type
  ttomb=array [1..n]of char ;

var
  f1 : text;
  f2 : file of ttomb;
  l : real;
  t : ttomb;
  i : integer;
  tki : string;

begin
  randomize;
  writeln;
  write('  Mi legyen a file neve ? ');
  readln (tki);
  writeln ;
  assign(f1,tki);
  rewrite (f1);

  for i := 1 to n do
  begin
    l:=kima[i];
    writeln(f1,l);
  end;
  close(f1);
end;

procedure tombkic ;
const
  n=2500;
type
  ttomb=array [1..n]of char ;

var
  f1 : text;
  f2 : file of ttomb;
  l : real;
  t : ttomb;
  i : integer;
  tki : string;

begin
  randomize;
  writeln;

```

Az adszorbens egyes
elméleti tényérjain
megkötődő komponens
tömegének file-ba írása

A komponensnek az
adszorbens egyes
elméleti tényérjai feletti
levegőrétegbeli
koncentrációjának file-
ba írása

```
write(' Mi legyen a file neve ? ');
readln (tki);
writeln ;
assign(fl,tki);
rewrite (fl);

for i := 1 to n do
  begin
    l:=kic[i];
    writeln(fl,l);
  end;
close(fl);
end;
```

```
begin
  clrscr ;
  kezdet ;
  adatbevitel ;
  tomnullazas ;
  dv := d3/20*d2 ;
  dvl := d4/80*d2-(1/80) ;
  dva := d2*d4/80-dvl ;
  writeln(dvl);
  writeln(dva);
  keplet ;
  tombki;
  tombkic;
  readln ;
  clrscr ;
end.
```



A szimulációban
alkalmazott program

A DOLGOZATBAN ALKALMAZOTT JELÖLÉSEK

- ppm: parts per million = 10^{-4} % (v/v)
- ppb: parts per billion = 10^{-7} % (v/v)
- ppt: parts per trillion = 10^{-10} % (v/v)
- m: adszorbeált vegyület mennyisége [ng], [μg], [mg], [g]
- t: mintavételi idő [s], [min], [d]
- D: vizsgálandó vegyület diffúziós együtthatója levegőben, a mintavételi körülmények között [cm^2/s]
- A: diffúziós keresztmetszet [cm^2]
- L: diffúziós úthossz [cm]
- C_0 : vizsgálandó vegyület külső koncentrációja [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], [g/cm^3]
- C^* : vizsgálandó vegyület koncentrációja az adszorbens felületével érintkező levegőrétegben [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], [g/cm^3]
- u: felvételi sebesség [cm^3/s] vagy [ng/(ppm·min)]

$$\text{felvételi sebesség} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right] = \frac{\text{felvételi sebesség} \left[\frac{\text{ng}}{\text{ppm} \cdot \text{min}} \right] \cdot 24,45 \left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \right]}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot \text{moláris tömeg} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}$$

- J_j : adott alkotó (j) áramsűrűsége [$\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$]
- D_j : adott alkotó (j) diffúziós együtthatója levegőben, a mintavételi körülmények között [cm^2/s]
- v_x : a sebesség x irányú összetevője [m/s] vagy [cm/s]
- c_j : adott alkotó (j) koncentrációja [g/cm^3]
- p: nyomás [Pa]
- V: térfogat [cm^3], [dm^3], [m^3]
- n: anyagmennyiség [mol]
- R: egyetemes gázállandó = $8,314510$ [(Pa· m^3)/(mol·K)]
- T: hőmérséklet [K]
- c: koncentráció [g/m^3]
- M: moláris tömeg [g/mol]

- RSD: relatív szórás [%] (relative standard deviation)
- m_{GR} : adott alkotó Tenax GR adszorbensen megkötődött tömege [ng]
- m_{TA} : adott alkotó Tenax TA adszorbensen megkötődött tömege [ng]
- m_C : adott alkotó Carbopack B adszorbensen megkötődött tömege [ng]
- u_{GR} : adott alkotó Tenax GR adszorbensen mért felvételi sebessége [cm^3/s] vagy [$\text{ng}/(\text{ppm}\cdot\text{min})$]
- u_{TA} : adott alkotó Tenax TA adszorbensen mért felvételi sebessége [cm^3/s] vagy [$\text{ng}/(\text{ppm}\cdot\text{min})$]
- u_C : adott alkotó Carbopack B adszorbensen mért felvételi sebessége [cm^3/s] vagy [$\text{ng}/(\text{ppm}\cdot\text{min})$]
- GR: Tenax GR adszorbens
- TA: Tenax TA adszorbens
- C: Carbopack B adszorbens
- LoQ: meghatározási határ (limit of quantification)
- l: az adszorbens ágy hossza [cm]
- K: megoszlási hányados (a Langmuir izoterma lineáris szakaszának meredeksége) [mértékegység nélküli szám]
- C_a : adott alkotó koncentrációja az adszorbenságban [g/cm^3]
- ρ : sűrűség [g/cm^3]
- Δt : időlépték [s]
- Δx : hosszúságlépték (az adszorbens szelet, az elméleti tányér hossza) [cm]
- n: párhuzamos mérések száma

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Első helyen szeretnék köszönetet mondani **Szüleimnek, Nagyszüleimnek** és **Családomnak** kitartásukért és támogatásukért, ami lehetővé tette számomra, hogy doktori témámon dolgozhassak.

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, **Dr. Hlavay Józsefnek** azt a kimeríthetetlen szakmai és emberi segítséget, melyet dolgozat elkészítéséhez és eddigi tudományos tevékenységem során nyújtott.

Szeretném köszönetemet kifejezni **Dr. Gelencsér Andrásnak** értékes szakmai tanácsaiért és barátságáért, amellyel a mindennapi munkám során segített.

Alprogramvezetőmnek, **Dr. Mészáros Ernőnek** azért mondok köszönetet, mert megismertette velem a levegőkémia alapjait és megszerette velem ezt a tudományt.

Köszönöm a **Veszprémi Egyetem, Föld- és Környezettudományi tanszékén dolgozó valamennyi oktatónak, kutatónak, barátaimnak**, hogy közöttük ösztönző és alkotó légkörben dolgozhattam.

Köszönettel tartozom a **Peregrinatio I**, az **OMFB Mecenatúra** és az **Ipar a mérnökképzésért alapítványoknak** a kutatási eszközök beszerzéséhez valamint külföldi tanulmányútjaimhoz nyújtott pénzügyi támogatásukért.

Veszprém, 2000. május 29.

Tolnai Balázs