

ANALITIKA A VÍZKEZELÉSBEN

HORVÁTH KRISZTIÁN

Pannon Egyetem
Mérnöki Kar
2014

Tartalomjegyzék

1	Analitikai vizsgálatok tárgya a víz- és szennyvízkezelésben	1
1.1.	Kémiai analízis	1
1.2.	Analitika a vízkezelésben	2
2	Vízminőség	3
3	Klasszikus analitikai módszerek	5
3.1.	Titrálások kivitelezése	6
3.2.	Titrimetriás módszerek csoportosítása	8
3.3.	Sav-bázis titrálások	8
3.4.	Csapadékos titrálások	10
3.5.	Komplexometriás titrálások	11
3.6.	Redoxi titrálások	13
4	Spektrofotometria: szén és nitrogéntartalom meghatározásának módszerei	15
4.1.	Teljes szén- és nitrogéntartalom meghatározása	16
4.2.	TIC és TOC meghatározása	17
5	Elemanalitikai módszerek	18
5.1.	Atomabszorpciós módszerek	18
5.2.	Atomemissziós módszerek	20

6	Kromatográfiás módszerek	23
6.1.	Gázkromatográfia	25
6.2.	Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia	26
6.3.	Ionkromatográfia	27
7	Analitikai gyorsteszték	31
8	Mintavétel, mintaelőkészítés	33
8.1.	Mintavétel	33
8.2.	Tartósítás	34
8.3.	Mintaelőkészítés	34
9	A mennyiségi kiértékelés legfontosabb módszerei	36
9.1.	Kalibráció	36
9.2.	Standard addíció	38
9.3.	Belső standard módszer	38
10	Analitikai adatok statisztikai értékelése	40
10.1.	Mérési adatok statisztikai jellemzői	41
10.2.	Mérési adatok megbízhatósága	42
10.3.	Eredmények összehasonlítása	42
	Ajánlott irodalom	46

Analitikai vizsgálatok tárgya a víz- és szennyvízkezelésben

1.1. Kémiai analízis

Az analitikai kémia vagy kémiai analízis anyagi rendszerek összetételének vizsgálatával foglalkozó tudomány. Az analitikai kémia azon túl, hogy magába foglalja elemzési módszerek fejlesztését (megbízhatóság növelése, kimutatási határ csökkentése, stb.), az elemzések általános lépéseinek és szempontjainak vizsgálatával, az alkalmazási lehetőségek kiterjesztésével (új módszerek fejlesztése), valamint az eredmények értékelésének fejlesztésével is foglalkozik. Az analitikusnak a probléma sikeres megoldása érdekében behatóan kell ismernie a felhasználó problémáját, ugyanis csak ebben az esetben képes olyan választ adni, melyet az eredmény felhasználója helyesen képes értelmezni.

Az analitikai kémiai vizsgálatoknak a gyakorlati életben általában két kérdésre kell választ adniuk:

1. Mit tartalmaz a minta?
2. Milyen koncentrációban vannak jelen a minta alkotói?

Az első kérdésre, azaz hogy a minta milyen kémiai komponensekből áll a minőségi, más szóval kvalitatív analízis, míg a második kérdésre a mennyiségi, kvantitatív analízis ad választ. A kvalitatív analízis feladata a kimutatás és az azonosítás is. Habár a minőségi és mennyiségi analízis nem különül el élesen, az analitikai gyakorlatban előfordul, hogy a fenti két kérdés közül csak az egyikre keressük a választ.

Az analitikai vizsgálatok célja lehet

- teljes körű elemzés,
- részleges elemzés és
- elemösszetétel meghatározás.

A vízanalitikai vizsgálatokban csak a legritkább esetben fordul elő, hogy a mintát komplex analízisnek vetjük alá a teljeskörű összetétel meghatározás érdekében.

Az analitikai módszereket két nagy csoportra oszthatjuk. Beszélhetünk klasszikus analitikai és műszeres analitikai módszerekről. A klasszikus módszerek térfogat vagy tömegmérésen alapulnak. Alkalmazásuk feltétele, hogy a vizsgált komponenst olyan kémiai reakciókba tudjuk vinni, amelyek sztöchiometrikusak¹ és gyorsan lejátszódnak. A klasszikus módszerek általában olcsók, azonban munkaigényük nagy. A műszeres módszerek a klasszikus módszerekkel szemben általában nem kémiai, hanem fizikai elven működnek (optikai, elektromosság mérés, stb.). Annak ellenére, hogy ezen módszerek költségigényesek és komoly beruházást igényelnek nagy megbízhatóságuknak és könnyű automatizálhatóságuknak köszönhetően elterjedtebbek, mint a klasszikus módszerek. A megfelelő mérési módszer kiválasztásánál természetesen kell venni az eredmények elvárt pontosságát, a rendelkezésre álló időt, a minta mennyiségét és a meghatározandó komponens várható koncentrációját is.

Egy analitikai vizsgálat általában a következő lépésekből áll:

1. kérdésfelvetés,
2. mintavétel,
3. minta tartósítás,
4. mintaelőkészítés,
5. analitikai eljárás kivitelezése,
6. eredmények kiértékelése és
7. következtetések levonása.

1.2. Analitika a vízkezelésben

A vízkezelési gyakorlatban az analitikai kémia célja a vízkezelési technológiák és eljárások támogatása megbízható információval. Az analitikai vizsgálatok tárgyát egyaránt képezhetik

- a nyersanyagok (kezelendő víz),
- a felhasznált vegyszerek, adalékok,
- a termékek (kezelt víz) és
- a kibocsátott hulladékok, melléktermékek.

Ezáltal információt kaphatunk ezek összetételéről, minőségéről valamint a vízkezelési eljárás előrehaladásáról és hatékonyságáról. Az analitikai információk alapján döntést hozhatunk a szükséges technológiai beavatkozásokról, ill. megerősítést kaphatunk a termékek minőségére vonatkozóan.

¹A sztöchiometria a kémiának az a része, amely a kémiai reakciók során tapasztalható tömeg- és térfogatviszonyok törvényszerűségeivel foglalkozik. Az elnevezés a görög sztoicheiön = alapanyag és metron = mérték szavakból származik.

A vizek kitermelése, kezelése, tisztítása, rendelkezésére bocsátása és a használt vizek összegyűjtése, kezelése, károsoktól mentes visszavezetése a természetes vízkörforgásba a vízgazdálkodás feladata. A vízgazdálkodás olyan céltudatos emberi tevékenységek, ill. beavatkozások összessége, melyek társadalmi igényt elégítenek ki.

Vízminőség alatt a vizek fizikai, kémiai, biológiai és radiológiai tulajdonságainak összességét értjük. Mivel igen nagy számú paraméter határozza meg a vizek minőségét, célszerű azokat csoportosítani. A csoportosítás is több szempont szerint végezhető el. A vízminőség jellemzők szerint beszélhetünk

- oxigénháztartás jellemzőiről,
- nitrogén- és foszfor háztartás jellemzőiről,
- mikrobiológiai jellemzőkről,
- mikroszennyezőkről és toxicitásról,
- szerves mikroszennyezőkről,
- szerves mikroszennyezőkről,
- toxicitásról,
- radioaktív szennyezőkről és
- egyéb fizikai jellemzőkről.

Mindezekon túl a jellemzők besorolhatók

- fizikai,
- kémiai,
- biológiai,
- radiokémiai és
- mikrobiológiai tulajdonságcsoporthoz.

A legfontosabb kémiai paraméterek a következők:

- pH,

- szervesanyag tartalom (KOI, BOI, TOC, TIC, TC),
- oldott oxigén tartalom,
- nitrit-, nitrát-, ammónium ionok, szerves nitrogén (TN),
- foszfát, összes foszfor,
- nátrium-, kálium-, kalcium-, magnézium ionok,
- karbonát-, hidrogén-karbonát ionok,
- klorid-, szulfát-, szulfid-, hidrogénszulfid-, szulfid-, hidrogén-szulfid ionok,
- vas, mangán, bór, cink, réz,
- alumínium, ólom, nikkel, higany, kadmium,
- cianidok,
- kőolajszármazékok,
- halogénezett szénhidrogének, PCDD, TCDF,
- PAH-ok, benzol és származékai,
- peszticidek, DDT, 2,4-D, HCH, PCP, 2,4,5-T.

A vizek biológiai minősítésére az alábbi paraméterek használatosak a gyakorlatban:

- véglények,
- férgek,
- baktériumok,
- gombák,
- fonalas baktériumok,
- egyéb baktériumok,
- algák és cianobaktériumok.

A fizikai paraméterek közül pedig a felhasználástól függően az alábbiak lehetnek fontosak:

- hőmérséklet,
- elektromos vezetőképesség,
- zavarosság,
- szín,
- szag,
- íz,
- felületi feszültség,
- radioaktivitás.

Nincs olyan abszolút mérőszám, mellyel egy adott vizet jellemezhetnénk. A víz minősítését mindig a felhasználás célja határozza meg, melynek figyelembevételével határozzuk meg azokat a tulajdonságokat, amik a felhasználás szempontjából fontosak.

Klasszikus analitikai módszerek

A legelterjedtebb klasszikus analitikai módszerek a titrimetriás (térfogatos) módszerek, melyek térfogat mérésen alapulnak. A titrimetriás elemzés során a meghatározandó komponenst tartalmazó oldathoz olyan ismert koncentrációjú oldatot, ún. mérőoldatot adagolunk. A mérőoldat olyan reagenst tartalmaz, amely reagál a vizsgált komponenssel.



ahol \mathcal{A} a vizsgált komponens, \mathcal{B} a reagens és \mathcal{C} a reakciótermék.

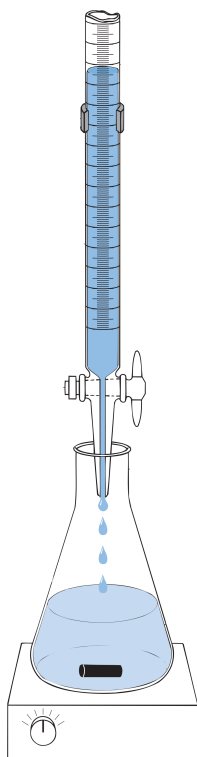
Titrimetriás analízis során annyi mérőoldatot adunk (3.1. ábra) a mintához, amely a vizsgálandó komponenst éppen pont elreagáltatja. Utóbbi mennyiségére a mérőoldat térfogatából és koncentrációjából, valamint a lejátszódó reakció sztöchiometriájából következtetünk. A fenti reakció esetén a komponens mennyisége:

$$m_{\text{komponens}} = c_{\text{reag}} V_{\text{reag}} M_{\text{komponens}} \frac{x}{y} \quad (3.2)$$

ahol $m_{\text{komponens}}$ a vizsgált komponens tömege a titrált oldatban, c_{reag} a reagens koncentrációja, V_{reag} a mérőoldat fogyása és $M_{\text{komponens}}$ a vizsgált komponens móltömege.

Titrimetriás elemzések akkor végezhetőek el sikeresen, ha

- a lejátszódó kémiai reakciók sztöchiometrikusak, azaz egy adott reakcióegyenlet alapján, jól ismert módon játszódnak le.
- A reakciók kvantitatívan mennek végbe, azaz nincsenek mellékreakciók és nincs szükség feleslegre a reagensből a reakció teljes lejátszódásához.
- A titrálási reakció gyors. Ideális esetben pillanatszerű, de legfeljebb néhány perc alatt lejátszódik.
- A titrálási reakció szelektív, azaz a reagens nem lép reakcióba a vizsgált komponensen kívül a mintaoldat más összetevőjével.



3.1. ábra. Titrálás kivitelezése.

- A titrálási reakció végpontja jól megfigyelhető, vagy indikátorral könnyen jelezhető.
- A mérőoldat stabil, pontos koncentrációban elkészíthető vagy faktorozható.

3.1. Titrálások kivitelezése

Egy titrimetriás analízis kivitelezése viszonylag vegyszer és munkaigényes folyamat. Az elemzés a következő lépésekből áll:

1. Bemérés: az ismeretlen minta adott térfogatának bemérése megfelelő térfogatmérő eszköz használatával a titráló lombikba.
2. Mérőoldat adagolása (3.1. ábra): az ismert hatóanyag tartalmú (faktorozott¹) mérőoldatot bürettából adagoljuk a vizsgált és előkészített mintaoldathoz.
3. Végpont meghatározása: megfelelő indikátorszert használatával (szín változás), vagy titrálási mérőgörbe kiértékelésével (műszeres végpontjelzés).
4. Eredmény kiszámítása: a lejátszódó reakciók sztöchiometriájának ismeretében (ld. (3.2). egyenlet)

¹Faktorozás: a mérőoldat hatóértékének (koncentrációjának) pontos meghatározása.



3.2. ábra. Különböző térfogatú pipetták.

Az elemzések kivitelezése során alkalmazott legfontosabb térfogatmérő eszközök a pipetták, büretták és lombikok. A pipetták (3.2. ábra) oldatok pontos térfogatú (0,1 – 20 ml) bemérésére szolgálnak. Megkülönböztetünk hasas, osztott és automata pipettákat. A bürettákkal oldatok (elsősorban a mérőoldat) pontos adagolása végezhető el. A legjobb bürettákkal akár $\pm 0,05$ ml-es pontossággal is mérhetünk. A laboratóriumi lombikok olyan laboratóriumi üveg-edények, melyek oldatok tárolására és feldolgozására használatosak. Változatos alakokkal és mérettel rendelkeznek, azonban közös bennük, hogy egy szélesebb testtel és keskenyebb nyitott nyakrészsel rendelkeznek. Titrimetriás elemzéseket leggyakrabban ún. Erlenmeyer-lombikban (3.3. ábra), oldatok készítését, hígítását mérőlombikban végezzük.



3.3. ábra. Erlenmeyer-lombikok.

3.2. Titrimetriás módszerek csoportosítása

A térfogatos elemzéseket többféle szempont szerint csoportosíthatjuk. Az analízis kivitelezésének módozata szerint megkülönböztetünk

- közvetlen,
- fordított,
- indirekt és
- visszatitrálást.

Közvetlen titrálás során az ismeretlen komponenst közvetlenül titráljuk a mérőoldattal. Ez a módozat felel meg a (3.1) egyenletben bemutatott reakció sémának. A legegyszerűbben kivitelezhető, így a legelterjedtebb titrálási mód. Lehetőség szerint célszerű ezt használni.

A fordított titrálás annyiban különbözik a közvetlen titrálástól, hogy nem a mérőoldatot, hanem a mintaoldatot adagoljuk a bürettából. Abban az esetben jöhet szóba ha a mintaoldat érzékeny a levegőre (pl. lúg karbonátosodása minimalizálható).

Indirekt titrálás során a mérendő, rosszul titrálható komponenst előzetesen átalakítjuk egy könnyen titrálható komponenssé.

Visszatitrálást akkor alkalmazzuk, ha túl lassú a titrálási reakció. Visszatitrálás során egy feleslegben alkalmazott segédreagenssel elreagáltatjuk a mérendő komponens teljes mennyiségét, majd a felesleget titrálással határozzuk meg.

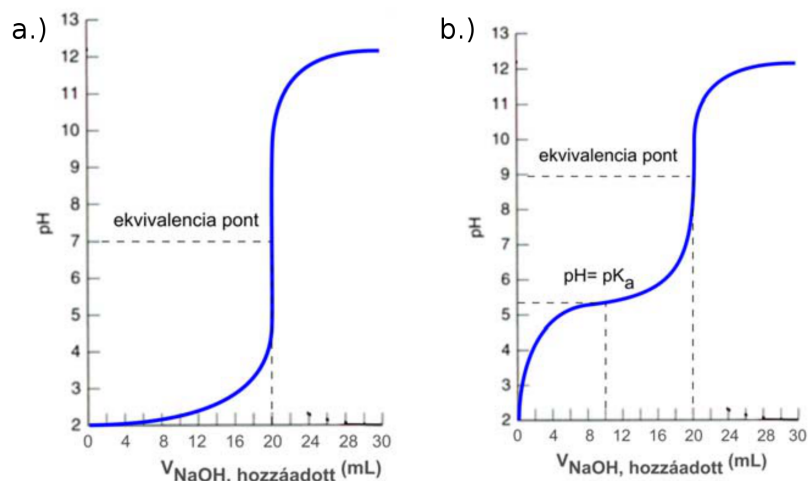
A titrimetriás reakciók alapján az alábbi térfogatos elemzési módszereket különböztetjük meg:

- ionok egyesülésén (asszociációján) alapuló reakciók
 - sav-bázis titrálások (acidi-alkalimetria),
 - komplexometria,
 - csapadékos titrálások.
- elektronátmenettel járó reakciók (redoxireakciók)
 - oxidimetria (titrálás oxidáló mér oldattal, pl. KMnO_4),
 - reduktometria (titrálás redukáló mér oldattal, pl. aszkorbinsav),
 - jodometria (a jód-jodid-rendszer egyaránt alkalmas oxidáló és redukáló anyagok mérésére).

3.3. Sav-bázis titrálások

A titrálás során sav-bázis reakciók játszódnak le.





3.4. ábra. pH változása a titrálás során: a.) erős sav titrálása erős bázissal, b.) gyenge sav titrálása erős bázissal.

ahol \mathcal{A} a sav, \mathcal{B} a bázis és \mathcal{S} a képződő só.

Az oldat pH^2 -jét az egyenértékpont előtt a titrálendő komponens, egyenérték pont után a mérőoldat anyagi minősége határozza meg. Sav titrálása esetén savas, bázis titrálása esetén lúgos a pH (3.4. ábra).

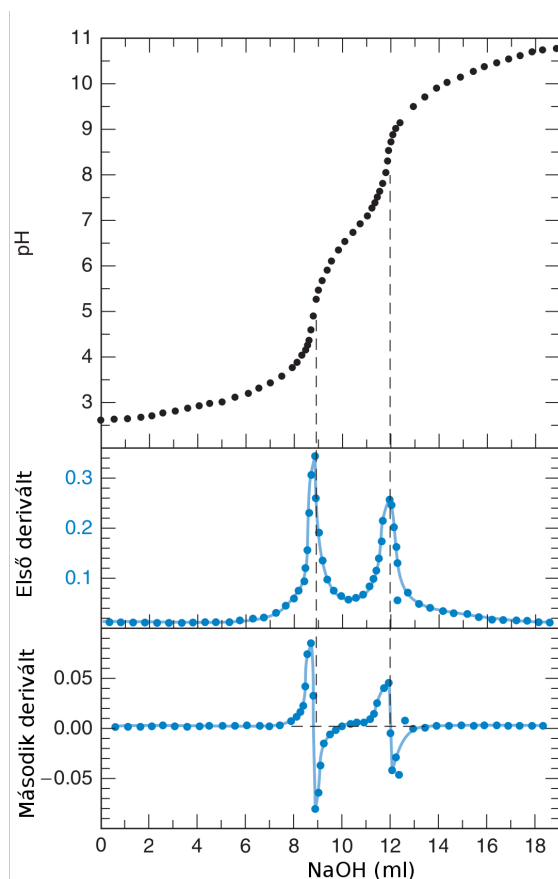
Sav-bázis titrálások végpontjelzése indikátor alkalmazásával vagy titrálási görbe kiértékelésével lehetséges. Indikátor szer alkalmazása esetén az oldat színváltozása jelzi a titrálás végpontját. Indikátor szerként olyan gyenge szerves savak vagy bázisok jöhetnek szóba, melyek protonált és disszociált formája eltérő színű, és a színváltozás a reakció egyenérték pontjának megfelelő pH-n történik (3.1. táblázat).

3.1. táblázat. Indikátorok színváltozása.

Indikátor	Átcsapási pH tartomány	„savanyú” szín	„lúgos” szín
metilbolya	0–3	sárga	ibolya
metilnarancs	3–4,5	vörös	narancssárga
metilvörös	4–6	vörös	sárga
lakmusz	5–8	vörös	kék
brómtimolkék	6–8	sárga	kék
fenolftalein	8–10	színtelen	élénkpiros
timolftalein	9,5–10,5	színtelen	kék
alizarinsárga	10–12	sárga	lila

Az egyenértékpont pH-ját a titrálási reakcióban keletkező só hidrolízise szabja meg. Erős bázis és erős sav reakciója során képződő só vizes oldata semleges kémhatású. Ha a só eltérő

²A pH (pondus Hidrogenii, hidrogénion-kitevő) egy dimenzió nélküli kémiai mennyiség, mely egy adott oldat kémhatását (savasságát vagy lúgosságát) jellemzi. Híg vizes oldatokban a pH egyenlő az oxóniumion-koncentráció negatív tízes alapú logaritmusával.



3.5. ábra. Titrálási mérőgörbe kiértékelése.

erősségű savból, illetve bázisból származik, akkor a képződő vegyület vizes oldatának kémhatása eltér a 7-es értéktől. Erős savból és gyenge bázisból képződő só vizes oldata savas, gyenge savból és erős bázisból képződő só vizes oldata lúgos kémhatású.

Műszeres végpontjelzés esetén regisztráljuk az oldat pH-ját a titrálás során. A kapott adatokból elkészítjük a titrálási mérőgörbét, melynek első deriváltjának maximuma, ill. második deriváltjának zérus pontja adja meg a titrálás végpontját (3.5. ábra).

Sav-bázis titrálások tipikus vízanalitikai alkalmazása a karbonát-, hidrogén-karbonát tartalom, valamint ezzel összefüggésben a p- és m-lúgosság meghatározása.

3.4. Csapadékos titrálások

A csapadékos titrálások során rosszul oldódó só keletkezik a reakcióban.



ahol \mathcal{M}^{z+} kation és \mathcal{A}^{n-} anion reakciójából képződik az $\mathcal{M}_n\mathcal{A}_z$ rosszul oldódó csapadék.

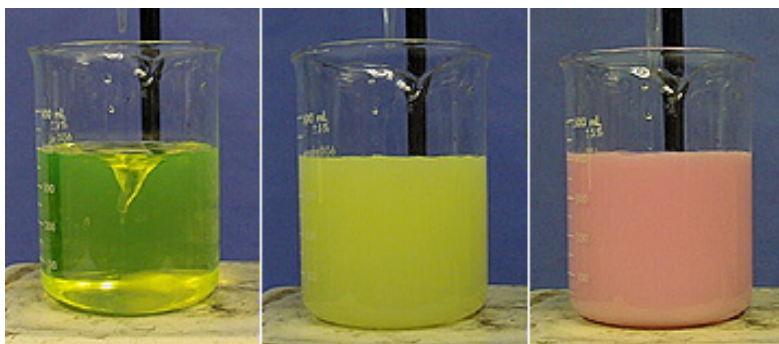
Csapadékos titrálások feltétele, hogy

- a csapadék összetétele jól meghatározott legyen,
- a csapadékképződési reakció gyorsan menjen végbe,
- a csapadék az adott oldószerben gyakorlatilag oldhatatlan legyen,
- a reakció végpontját jól lehessen jelezni.

Mivel a fenti feltételeknek csak kevés reakció felel meg, a csapadékos titrálások felhasználása erősen korlátozott, gyakorlatilag csak az argentometriás módszerek terjedtek el széles körben. Argentometriás analízis során AgNO_3 mérőoldatot használunk, ugyanis az Ag^+ ionok viszonylag sok anionnal képeznek csapadékot (pl. Cl^- , Br^- , I^- , F^- , CN^- , SCN^- stb.), és a csapadékképződés gyorsan lejátsszódik. A mérőoldatot ugyanakkor óvni kell a fénytől.

Argentometriás titrálások végpontjelzésére alkalmazott indikátorok olyan aniont tartalmaznak, mely az ezüst ionokkal színes csapadékot képez, de jobban oldódik, mint a vizsgált anion ezüst csapadékja. A vizsgálat során a meghatározni kívánt oldathoz addig adagoljuk a mérőoldatot, míg annak legkisebb feleslegét az indikátor jelzi.

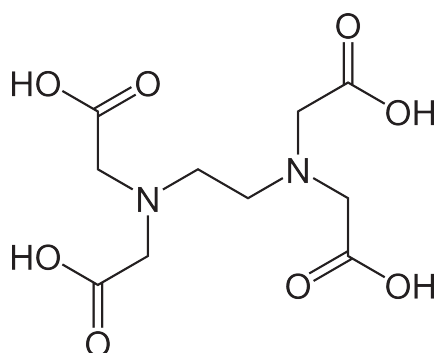
A csapadékos titrálások egyik legelterjedtebb vízanalitikai alkalmazása a kloridion tartalom meghatározása. A Mohr-féle módszer során kálium-kromát indikátorszert használunk. A sárga ezüst-kromát csapadék az egyenértékpont után azonnal megjelenik. Fajans-féle eljárás diklór-fluoreszcein indikátort alkalmaz. A végpontban a titrálás során képződő zöld szuszpenzió rózsaszín lesz (3.6. ábra).



3.6. ábra. Oldat színváltozása Fajans-féle eljárás során.

3.5. Komplexometriás titrálások

A térfogatós analitikai eljárások között fontos helyet foglalnak el a komplexometriás titrálások. Leginkább fémionok mennyiségének meghatározására alkalmazzák. A fémionok nem szabad formában találhatók meg az oldatokban, hanem különböző magános elektrópárral rendelkező semleges molekulák, negatív ionok (ligandumok) koordinálódnak hozzájuk. Vizes oldatban



3.7. ábra. EDTA szerkezete.

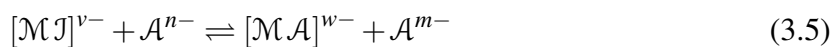
a fémionok akvakomplekként fordulnak elő. A komplexometriás titrálás során a fémionot tartalmazó oldathoz komplexképző ligandumot tartalmazó mérőoldatot adagolunk a buretta segítségével. Ehhez olyan reakció használható fel, ahol a komplexképződés sztöchiometrikusan, gyorsan, mellékreakció és csapadékképződés nélkül lezajlik.

A komplexometriás titrálás feltétele, hogy

- a keletkező komplex stabilitás nagy legyen (ehhez az oldatot lúgosítani kell),
- a komplex lehetőleg 1:1 összetételű legyen,
- a vizsgált fémionok nem képeznek csapadékot a titrálás lúgos pH-ján valamint
- előnyös, ha a komplex színtelen (egyszerűbb a végpontjelzés).

A komplexometriás gyakorlatban a többfogú, kelátképző amino-polikarbonsav ligandumok, azon belül is az etilén-diamin-tetraecetsav (EDTA, . ábra) használata a legelterjedtebb. Azon túl, hogy a fenti feltételek mindegyikének megfelel, az EDTA csaknem valamennyi kationnal, így a két-, három-, négyértékű fémionokkal is komplexet képez.

Indikátorként olyan komplexképzőt érdemes használni, mely a mérőoldatnál a vizsgált fémionokkal kevésbé stabil, de színes komplexet képez. indikátor színe. A titrálás végpontjában a mérőoldat az összes fémionot kiszorítja a fémion indikátorral képzett komplexéből.

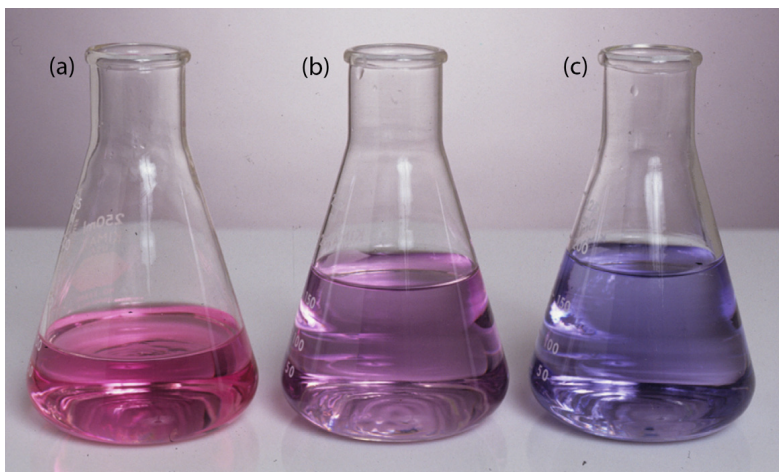


ahol \mathcal{M} a vizsgált fémion, \mathcal{J} az indikátor anion, \mathcal{A} pedig a mérőoldatban található komplexképző ligandum.

Ebben az esetben a titrálás egyenérték pontja előtt az oldat színét az indikátor-fémion komplex, egyenérték után pedig a szabad indikátor színe határozza meg. Mivel az indikátor molekula kiszorítása a komplexből lassan végbemenő folyamat, ezért az egyenértékpon közelében csepenként adagoljuk a mérőoldatot, azért hogy a ligandum-csere teljes mértékben végbe tudjon menni.

Vízanalitikában a Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok, ill. ezzel összefüggésben az összes keménység

meghatározása történik komplexometriás titrálással eriokrómfekete-T ill. murexid indikátor alkalmazásával. Előbbi esetben 9-10-es pH-n az oldatban található Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok összes mennyiségét (3.8. ábra), utóbbi esetben 12-es pH-n a Ca^{2+} tartalmat tudjuk meghatározni. A két eredmény különbségéből adódik a Mg^{2+} tartalom.



3.8. ábra. Kalcium és magnézium ionok meghatározása EDTA mérőoldattal. Indikátor: eriokrómfekete-T. (a) egyenérték pont előtt, (b) egyenértékpontban, (c) egyenérték pont után.

3.6. Redoxi titrálások

Azokat a reakciókat, melyek elektronátmenettel járnak redoxi reakcióknak nevezzük. A redoxi reakciókban az elektronátadás két komponens között zajlik. A reakciópartnerek közül az egyik elektront vesz fel, redukálódik (oxidációs száma³ csökken), a másik pedig elektront ad le, oxidálódik (oxidációs száma növekszik).

A redoxi titrálások olyan térfogatoss analitikai módszerek, amelyekben redoxi redukción alapuló kémiai reakciókat használunk fel a titrálás céljára. A redukáló anyagokat oxidáló mérőoldatokkal (oxidimetria: perganometria, jodometria, bromatometria stb.), az oxidáló hatású anyagokat redukáló mérőoldatokkal (reduktometria: titanometria, aszkorbimetria, kromometria stb.) titrálunk. A titrimetriás analízis általános feltételeinek nagyon sok redoxi reakció megfelel, így meglehetősen széle körben használt.

Az analízis során az oldat redoxi potenciálja, azaz oxidáló/redukáló képessége változik. Az egyenérték pont előtt a vizsgált komponens, az egyenérték pont után pedig a mérőoldat határozza meg a redoxi potenciált. A redoxi potenciálok ismeretében az oxidációs-redukációs folyamatok irányáról előre lehet tájékozódni. A pozitívabb standardpotenciálú rendszer oxidálja a negatívabb rendszert, illetve a negatívabb standardpotenciálú redukálja a pozitívabbat. Egy

³Az oxidációs szám az atomok fiktív vagy valós elektromos töltését jelzi.

redoxi folyamat abban az irányban tud spontán végbemenni, amikor a negatívabb standardpotenciálú részecske oxidálódik. Az oxidimetriában olyan mérőoldatokat használhatunk, amelyek redoxipotenciálja sokkal nagyobb, mint a mérendő oldaté. A redukometriában viszont arra kell törekedni, hogy minél kisebb redoxipotenciálú mérőoldatot alkalmazzunk.

Redoxi reakciók cégpontjelzése történhet

- reverzibilis indikátorok használatával. Ezek olyan színes redoxi rendszerek, melyek oxidált és redukált formájának színe eltér (pl. difenil-amin), hasonlóan a savbázis indikátorokhoz.
- Irreverzibilis indikátorok használatával, melynek során a mérőoldat kis feleslege a színes indikátort (szerves festékmolekula, pl. metilvörös) elroncsolja, így az oldat színtelen lesz.
- A mérőoldat saját színének megjelenésével (pl. permanganometria esetén),
- olyan indikátorok alkalmazásával, melyek a redoxi reakcióban nem vesznek részt, de a titrált komponenssel színes komplexet alkotnak. Az egyenérték pontban ez a szín eltűnik (pl. keményítő jodometriában).
- Titrálási mérőgörbe kiértékelésével. Ebben az esetben, a sav-bázis titrálásokhoz hasonlóan az oldat redoxi potenciálját monitorozni kell az analízis során.

A redoxititrálások legelterjedtebb rutin analitikai felhasználása a vízanalitikában a kémiai oxigén igény meghatározása.

Spektrofotometria: szén és nitrogéntartalom meghatározásának módszerei

A spektroszkópia az anyag és elektromágneses sugárzás kölcsönhatása eredményeképp az elektromágneses sugárzás elnyelésének (abszorpciójának) ill. kibocsátásának (emissziójának) vizsgálatával foglalkozó tudomány. A spektroszkópia és azon belül a spektrofotometria az egyik legelterjedtebb anyagvizsgálati módszer. Elterjedtségét elsősorban a viszonylag egyszerű és könnyen hozzáférhető műszerezettségének köszönheti, hiszen napjainkban már alig képzelhető el olyan laboratórium ahol ne lenne legalább egyszerűbb spektrofotométer.

A spektrofotometria elve, módszerei és alkalmazási területe a "Műszer, mérés technika és automatizálás a vízkezelésben" c. tantárgy keretében részletesen kifejtésre kerülnek. E helyütt csak a vízanalitika egyik fontos területével, a teljes szerves és szervesetlen szén- (TOC ill. TIC) ill. nitrogéntartalom (TN) meghatározásának módszerét ismertetjük, mely spektrofotometriás mérésen alapul.

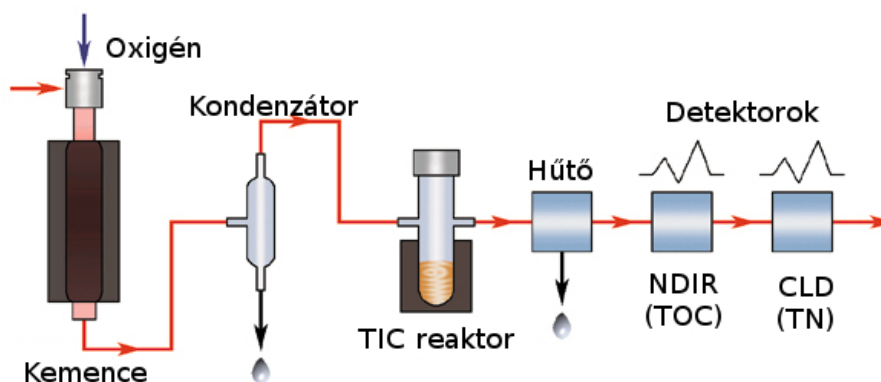
Környezeti minták minősítése során általánosan alkalmazott paraméter az összes- és szerves szén- valamint az összes nitrogéntartalom. Ezek a paraméterek, tekintve, hogy egyedi jellemzők helyett nagyszámú szennyező anyag együtteséről adnak gyors tájékoztatást, különféle minták minőségellenőrzése mellett szennyezések előrejelzésére, határértékek betartásának megállapítására egyaránt alkalmasak. A nitrogénvegyületek mérését a szigorodó környezetvédelmi előírások teszik szükségessé.

A víz mintákban lévő széntartalom két részből áll:

- szerves szén (TOC) és
- szervesetlen szén (TIC)

A kettő összege megadja a minta összes széntartalmát (TC).

$$TC = TOC + TIC \quad (4.1)$$



4.1. ábra. TOC és TN meghatározásának folyamata.

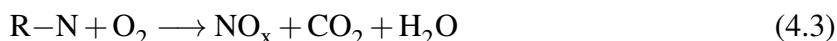
A szervesanyag-tartalom számszerűsítésére használt paraméterek, úgy mint KOI (kémi-ai oxigénigény) és BOI (biokémiai oxigénigény) TOC-vel történő helyettesítése egyre inkább elterjedt a meghatározási idő rövidege, az automatizálhatóság, az érzékenység, továbbá a kevesebb zavaró- és mátrixhatás valamint a toxikus vegyszerek elkerülése miatt.

A TOC meghatározás során a minta elégetésével a keletkezett szén-dioxid gáz mennyiségéből következtetünk a teljes szerves széntartalomra. A vizsgálat 3 lépésben történik:

- első lépésben meghatározzuk a teljes széntartalmat (TC),
- majd a szervesetlen széntartalmat (TIC),
- végül képezzük az alábbi különbséget: $TOC = TC - TIC$

4.1. Teljes szén- és nitrogéntartalom meghatározása

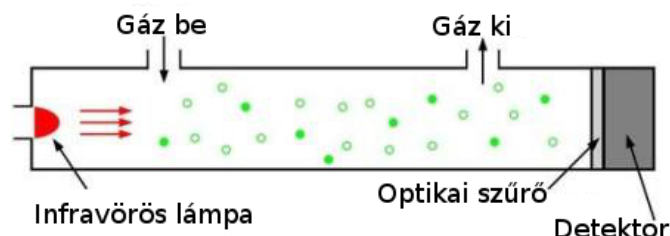
A TC és TN meghatározására használt készülék sematikus ábrája a 4.1. ábrán látható. A készülékbe vivőgáz segítségével bejuttatott minta egy katalizátorral töltött, nagy hőmérsékletre fűtött (700–900 °C) égetőcsőben, oxigén atmoszférában termokatalitikus reakció során széndioxiddá és nitrogénoxidokká oxidálódik. Ennek köszönhetően a mintában levő összes szén és nitrogén az égési térben CO_2 és NO_x formában jelenik meg.



ahol R széntartalmú vegyületet jelöl.

A vivőgáz a benne lévő szén-dioxiddal és egyéb égéstermékkel együtt a kondenzátorba kerül, ahol a minták elégetése során keletkező víz kondenzálódik. A maradék vizet a gázáramból

gyakran adszorbenssel kötik meg. Az égés során esetlegesen felszabaduló halogenidek eltávolítása rézforgáccsal töltött oszloppal lehetséges. A képződött széndioxid mennyisége nem diszperzív infravörös (NDIR) detektorral (4.2. ábra), a nitrogén-oxidoké kemilumineszcens detektorral (CLD) határozható meg.



4.2. ábra. NDIR detektor felépítése.

A CO_2 koncentráció meghatározása a spektroszkópiából jól ismert Beer-Lambert törvényen alapul. Minél nagyobb a CO_2 koncentrációja, annál nagyobb arányban veszít az infravörös fény az intenzitásából (4.2. ábra). Az intenzitás vesztes arányos a minta koncentrációjával.

$$c = \frac{1}{\varepsilon \cdot d} \lg \frac{I_0}{I} = \frac{A}{\varepsilon \cdot d} \quad (4.4)$$

ahol A az abszorbancia, I_0 és I a kezdeti és detektorba jutó infravörös fény intenzitása, d a fényút hossza, ε pedig a moláris abszorpciós koefficiens, mely egy anyagra jellemző állandó.

4.2. TIC és TOC meghatározása

A szervesetlen széntartalom mérése során a mintából a szervesetlen vegyületekben jelen levő szén széndioxid formájában savval (pl. foszforsav) felszabadítjuk (4.1. ábra), majd a felszabaduló CO_2 koncentrációját a fentiekben ismertetett módon NDIR detektorral meghatározzuk.

A TOC értéke a teljes széntartalom és a teljes szervesetlen széntartalom értékének ismeretében egy egyszerű kivonással meghatározható.

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC} \quad (4.5)$$

Egyes széntartalmú anionok (CN^- , OCN^- , SCN^-) zavarják a TOC meghatározást, ugyanis a TIC meghatározás során nem alakulnak át szén-dioxiddá, de a teljes égetés során elégnek. Ennek köszönhetően pozitív hibát okoznak a TOC meghatározásában.

Elemanalitikai módszerek

Az elemanalitika elemek minőségi és mennyiségi meghatározására szolgáló műszeres analitikai módszerek összessége. A vizsgálatok során a minta elem¹-, ill. izotóp² összetételéről kapunk információt.

Számos elemanalitikai módszer ismert, többek között az

- optikai atom spektroszkópia,
- neutron aktivációs analízis,
- tömegspektrometriás atom spektroszkópia,
- röntgen spektroszkópia és
- különböző kémiai módszerek (pl. Schöniger-oxidáció).

A vízanalitikai gyakorlatban leginkább elterjedt technikák az atomabszorpciós, atomemissziós és az induktív csatolású plazma spektroszkópia. Ezen módszerek alkalmazásával akár 70 elem is kimutatható.

5.1. Atomabszorpciós módszerek

Az atomabszorpciós spektroszkópia (AAS) a vonalas fényabszorpció jelenségét hasznosító analitikai módszer. Alapja, hogy gázlángba beporlasztott minta a lángban atomjaira bomlik, és az így nyert atomok a lángon áthaladó fényből elnyelnek az adott elemre jellemző hullámhosszon (spektrumvonal). Az intenzitás-csökkenés arányos a vizsgált elem oldatbeli koncentrációjával (Lambert-Beer törvény, (4.4) egyenlet, 17. o.). Fényforrásként általában csak a vizsgált

¹Kémiai elemnek az olyan anyagot nevezzük, amely már semmilyen kémiai művelettel nem bontható tovább más anyagokra.

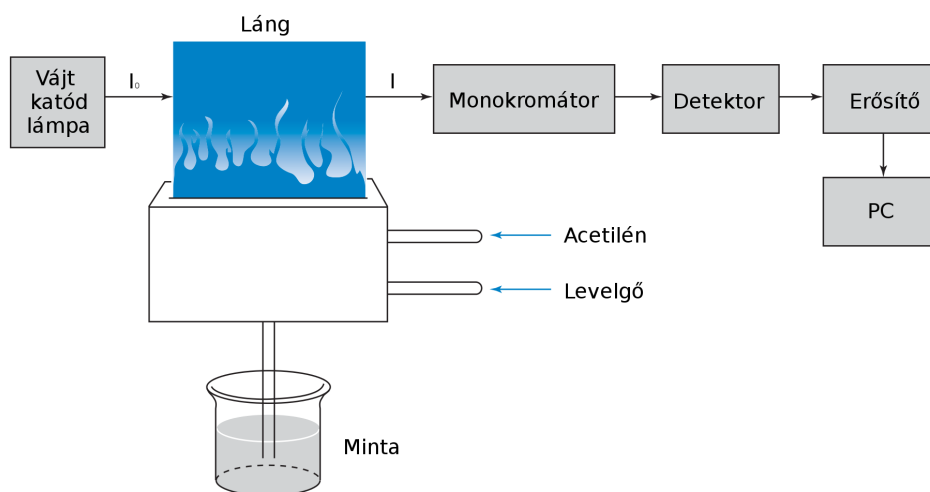
²Az izotópok azonos rendszámú, de eltérő tömegszámú és atomsúlyú elemek. Egy adott elem mindegyik izotópja ugyanannyi protont és elektront, de eltérő számú neutronot tartalmaz. Kémiaileg teljesen azonosak, de fizikai tulajdonságaik eltérőek.

elem színképvonalait kibocsátó spektrállámpát, ún. vájtkatódlámpát alkalmazunk. Ez egy kisnyomású nemesgázzal (Ar vagy Ne) megtöltött kisülési cső. Katódját vagy a mérendő elemből készítik, vagy azt ötvöző-elemként tartalmazza azt. Ennek köszönhetően atomabszorpcióval egyszerre csak egy elem mérhető. Azonban multielemes analízisek időszükségletének csökkentése érdekében a legtöbb készülékben több lámpát is el lehet egyszerre helyezni. A lámpák megfelelő váltórendszer segítségével egymás után befordíthatók a fényútba, így egymás után különböző elemek is meghatározhatók.

Az atomabszorpció fajtái:

- láng-atomabszorpció: fő és mellékalkotók analízisére.
- Grafitkemence atomabszorpció: nyomelemek kimutatására.
- Hígany atomabszorpció: higany meghatározására.
- Hidrid atomabszorpció: arzén, szelén meghatározására.

Az egyik legelterjedtebb atomabszorpciós módszer a láng-atomabszorpció (5.1. ábra). A folyadék minta bevitele a rendszerbe pneumatikus porlasztóval történik, ahonnan az oldatcseppek ködkamrába jutnak, ahol összekeverednek az égést tápláló valamint az éghető gázzal. A ködkamrából az oldatköddel elkevert gázelegy az égőfejbe jut. Az alkalmazott égőfej kialakítása függ a láng-típustól, illetve láng-összetételtől. Leggyakrabban levegő-acetilén (2200–2400 °C) és dinitrogén-oxid³-acetilén (2800–2900 °C) gázkeveréket alkalmaznak. A lángon áthaladó fény felbontására általában optikai rácst használnak. A kiválasztott spektrumvonal (hullámhossz) intenzitásának mérése leggyakrabban fotoelektron-sokszorozó segítségével történik.



5.1. ábra. Láng-atomabszorpciós készülék felépítése.

³A dinitrogén-oxid szintelen, nem gyúlékony gáz. A sebészetben és a fogászatban anesztetikus és analgetikus hatását használják. Euforizáló hatása miatt kéjgáznak, vagy nevetőgáznak is nevezik. A belsőégésű motorok üzemanyagához keverve nagyban növeli a motorok teljesítményét oxidáló hatása miatt, ami fokozza az égést.

A módszer előnyei:

- gyors, óránként akár 150 – 200 mérés is végrehajtható,
- sok elem (kb. 65) mérhető segítségével,
- ritka a spektrális zavaró hatás,
- számos elem esetében (alkáli- és néhány átmeneti fém) jó kimutatási határ érhető el.

A módszer azonban jelentős hátrányokkal is rendelkezik:

- sok elem esetében a kimutatási képesség messze elmarad a környezeti minták elemzéséhez megkívánt szinttől,
- viszonylag szűk a használható analitikai munkatartomány,
- sok esetben jelentős kémiai zavaró hatások (hőálló oxidok képződése, ionizáció a lángban, stb.) tapasztalhatók,
- nem alkalmas szimultán multielemes elemzésre.

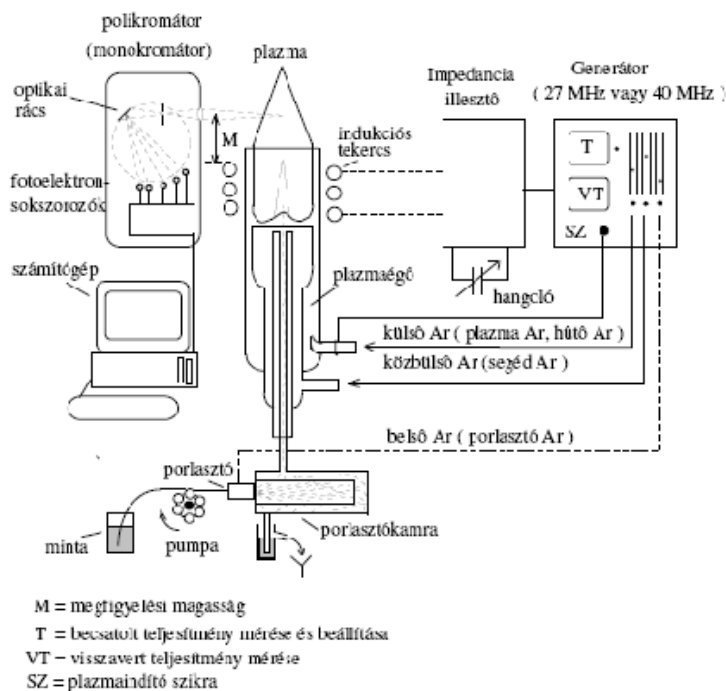
A láng-atomabszorpció hátrányait hivatott kiküszöbölni a grafitkemencés atomabszorpció, melynél a minta atomizálása nem láng segítségével, hanem elektrotermikus úton megy végbe egy kistérfogatú (50–60 mm hosszú, 5–6 mm átmérőjű) grafit csőben. Ennél a technikánál a mintabeviteli hatásfok gyakorlatilag 100%-os, és az atomizálás hatásfoka is lényegesen magasabb, mint láng-atomabszorpció esetén. Ennek következtében a módszer igen alacsony kimutatási határral (pg–ng tartományba eső) rendelkezik. A hátránya azonban, hogy időigényesebb, és a grafitcső öregedése befolyásolhatja a módszer teljesítőképességét. Láng- ill. grafitkemencés atomabszorpciós vizsgálatok ugyanazon készülékkel elvégezhetők az atomizáló viszonylag egyszerűen kivitelezhető cseréje után.

5.2. Atomemissziós módszerek

Atomemisszió akkor jön létre, amikor gerjesztett atomok vagy ionok elektromágneses sugárzást bocsátanak ki. Az atomemissziós spektrometriában (AES) a mintát olyan magas hőmérsékletnek teszik ki, amely elegendő ahhoz, hogy ne csak atomizáció (mint láng-atomabszorpció esetén), hanem a minta atomjainak jelentős számú ütközése és nagymértékű ionizációja is következzen. Miután az atomok és ionok gerjesztett állapotba kerültek, képesek termikus vagy sugárzási (emissziós) energia leadása révén visszakerülni alacsonyabb energiaszintekre, miközben elektromágneses sugárzást bocsátanak ki. Egy adott elem emissziós spektruma valamivel több vonalból áll, mint a megfelelő abszorpciós spektrum.

Fajtái:

- lángemissziós spektroszkópia.
- Szikra- és ívgerjesztésű AES: fém minták közvetlen elemzésére.
- Induktív csatolású plazma (ICP) AES.



5.2. ábra. Induktív csatolású plazma-atomemissziós spektrométer felépítése.

Jelen fejezetben széles körű elterjedése és számos előnye miatt csak az induktív csatolású plazma-atomemissziós spektrometria (ICP-AES, ICP-OES) módszerével foglalkozunk, mely a legmodernebb műszeres analitikai módszerek közé tartozik. Ennél a módszernél induktív csatolású plazma segítségével állítják elő a gerjesztett atomokat és ionokat, melyek aztán az adott kémiai elemre jellemző hullámhosszúságú elektromágneses sugárzást bocsátanak ki. Az emittált sugárzás intenzitása arányos a vizsgált elem koncentrációjával.

Rövid analízis idejük és megbízhatóságuk miatt az ICP spektrométerek ideálisak kémiai elemek vizes oldatokból történő meghatározására. Az ICP-AES rendszerek jól automatizálhatók, egy-egy oldatmintából képesek akár 20-50 elemre minőségi és mennyiségi elemzést elvégezni percenként képesek. Kimutatási határa $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (ppb) nagyságrendbe esik a legtöbb elemre (5.1. táblázat). A dinamikus koncentrációtartomány 5–6 nagyságrend.

Az ICP-AES két részből áll (5.2. ábra), a plazmagégőből és egy optikai spektrométerből. Az ICP égő 3 koncentrikus kvarcüveg csőből áll. Az égőt egy rádiófrekvenciás (RF) generátor vízűtéses tekercse veszi körül. A 6000–8000 K hőmérsékletű plazmát argongázból állítják elő nagyfrekvenciás mágneses térben.

A vizes mintaoldatot perisztaltikus pumpa segítségével vezetik a porlasztóba, ahonnan közvetlenül a plazmába jut. A minta a plazmában az elektronokkal és más töltött részecskékkel történő ütközések révén töltött ionokra esik szét. A molekulák atomizálódnak, melyek aztán elektront adnak le és vesznek fel, miközben az elemre jellemző karakterisztikus hullámhosszú-

5.1. táblázat. ICP-OES technikával meghatározható elemek kimutatási határa.

Kimutatási határ	Elem
< 1 $\mu\text{g/l}$	Ba, Be, Ca, Mg, Mn, Os, Sc, Sr, Ti, Y, Zr
1–10 $\mu\text{g/l}$	Ag, Al, Au, B, Cs, Co, Cr, Co, Eu, Fe, Ho, La, Li, Lu, Mo, Na, Nb, Ni, Pd, Ru, Si, Tm, V, Yb, Zn
10–100 $\mu\text{g/l}$	As, Bi, C, Ce, Dy, Er, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, In, Ir K, Nd, P, Pb, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, S, Sb, Se, Sm, Sn Tb, Te, Th, Tl, U, W
–1000 $\mu\text{g/l}$	Cs

ságú sugárzást bocsátják ki. Az emittált fényt diffrakciós rácson kerül felbontásra. A kibocsátott fény intenzitását az egyes elemekre specifikus hullámhossznál elhelyezett fotoelektron-sokszorozó csövekkel mérik.

Kromatográfias módszerek

A kromatográfia különböző kémiai tulajdonságú komponensek fizikai elválasztásának olyan módszere, melynek során az elválasztandó komponensek megoszlanak két fázis között. Az egyik fázist, mely egy helyben áll, állófázisnak, míg a másik fázist, mely egy jól definiált irányban mozog, mozgófázisnak nevezzük.

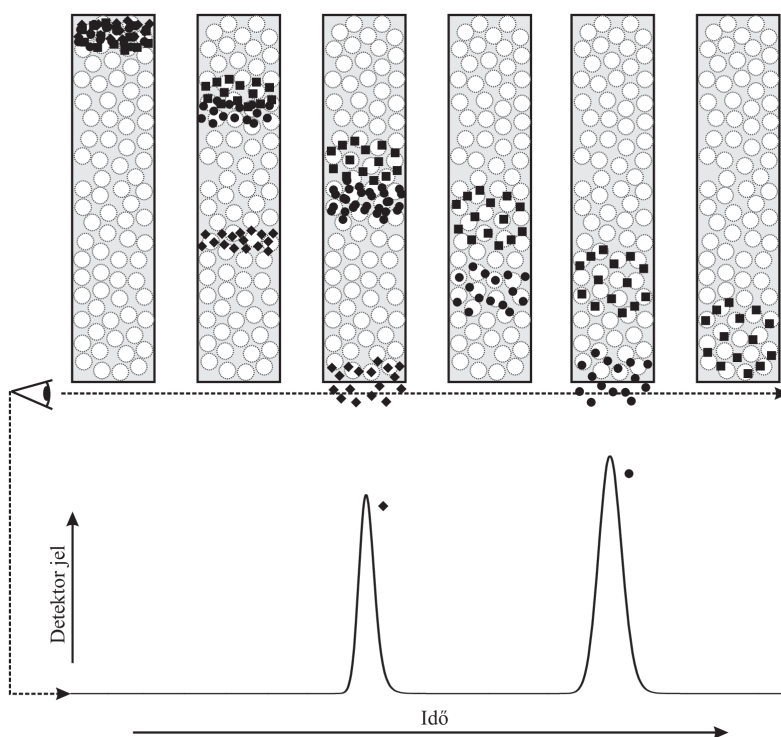
Ha két komponenst tartalmazó elegy kis mennyiségét az állófázist tartalmazó oszlopba juttatjuk, akkor az egyik komponens nagyobb sebességgel halad előre az oszlopban, mint a másik annak köszönhetően, hogy eltérő erősséggel kötődnek meg az állófázis felületén. Ha megfelelően nagy a két komponens vándorlási sebessége közti különbség, akkor a eltérő időben hagyják el az oszlopot, így módunkban áll két különböző komponensként detektálni azokat (ld. 6.1. ábra).

A kromatográfias módszerek legfőbb előnye a többi analitikai technikával szemben, hogy a fizikai szétválasztásnak köszönhetően egyszerre több komponens analízise történhet meg. További előnyös tulajdonságok:

- kis mintaszükséglet (néhányszor 10–100 μ l),
- nyomnyi mennyiségek is pontosan meghatározhatók,
- a nagy koncentrációban jelenlevő komponensek zavaró hatása kiküszöbölhető,
- széles koncentrációtartományban megbízható,
- roncsolásmentes (tömegspektrométerrel kapcsolható) és
- könnyen automatizálható.

Egy kromatográfias készülék állandó tartozéka a mozgó fázis áramoltatását biztosító rendszer, a mintabeviteli egység (injektor), az elválasztó oszlop (kolonna), a detektor és az adatgyűjtő/feldolgozó egység (PC, integrátor) (6.3. és 6.5. ábra).

Egy kromatográfias vizsgálat során a mintára vonatkozó minőségi és mennyiségi információt a kromatogram kiértékelésével kapjuk meg. A kromatogram (6.2. ábra) az oszlopból kifolyó oldat valamely tulajdonságát vizsgáló detektor által szolgáltatott jel az időfüggvényé-



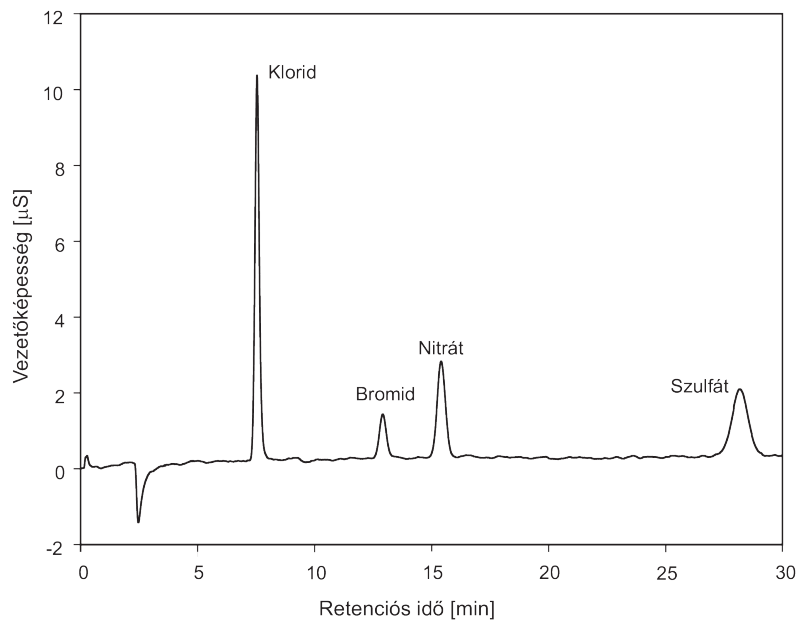
6.1. ábra. Elválasztás mechanizmusa a kromatográfiában

ben ábrázolva, melyen kisebb vagy nagyobb méretű csúcsok jelzik az egyes komponenseket. A csúcsmaximumokhoz tartozó idő, az úgynevezett retenciós idő (t_R), ill. az ebből származtatható retenciós térfogat (V_R) és retenciós tényező (k) az adott komponens minőségi azonosítását szolgálja. A mennyiségi kiértékelés a csúcs magassága vagy területe alapján lehetséges megfelelő kalibrációs módszer segítségével (ld. 9. fejezet).

A kromatográfiás rendszer hatékonyságát alapvetően két dolog határozza meg. Egyrészt az, hogy a komponensek mennyire különböző időpontban érkeznek a detektorba, másrészt pedig az, hogy mennyire keskenyek a csúcsok. Sok komponens akkor választható el egymástól, ha keskenyek a csúcsaik. Előbbi feltétel mérőszáma az ún. szelektivitás (értéke >1), utóbbié a tányérszám (értéke néhány ezer). Mindegyik mérőszám esetén a nagyobb érték nagyobb hatékonyságot jelent.

A kromatográfiás technikákat többféle szempont szerint csoportosíthatjuk.

- Mozgófázis halmazállapota szerint:
 - gázkromatográfia (GC),
 - folyadékkromatográfia (LC)
 - szuperkritikus fluid kromatográfia (SFC).
- Kromatográfiás ágy alakja szerint:
 - planáris (TLC, OPTLC),
 - oszlop (GC, LC, HPLC).



6.2. ábra. Kromatogram.

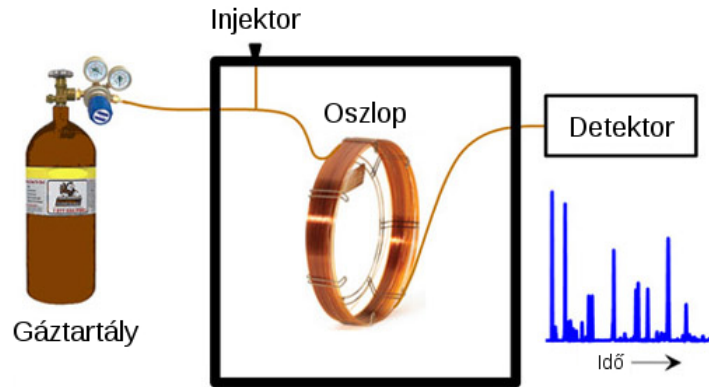
- Elválasztás mechanizmusa szerint:
 - adszorpciós,
 - megoszlásos,
 - ioncserés,
 - kizárásos stb.

6.1. Gázkromatográfia

A gázkromatográfia egy széles körben alkalmazható analitikai módszer termikusan stabil, illelkony, szerves és szervetlen vegyületek meghatározására. Kiválóan alkalmas többek növényvédőszeres és maradékaik ill. egyén szerves környezetszennyező anyagok analízisére. Gázkromatográfiában a mozgófázis inert gáz, többnyire hidrogén vagy hélium, de ritkán nitrogént is használnak. Az állófázis lehet szilárd vagy folyadék (vékony folyadékfilm szilárd hordozó felületén). Mivel a minta gáz halmazállapotban kerül elemzésre, ezért gondoskodni kell annak megfelelő hőmérsékleten (100-500 °C) történő elpárologtatásáról. Ennek köszönhetően a módszer csak olyan vegyületek esetében alkalmazható, melyek nem hőérzékenyek.

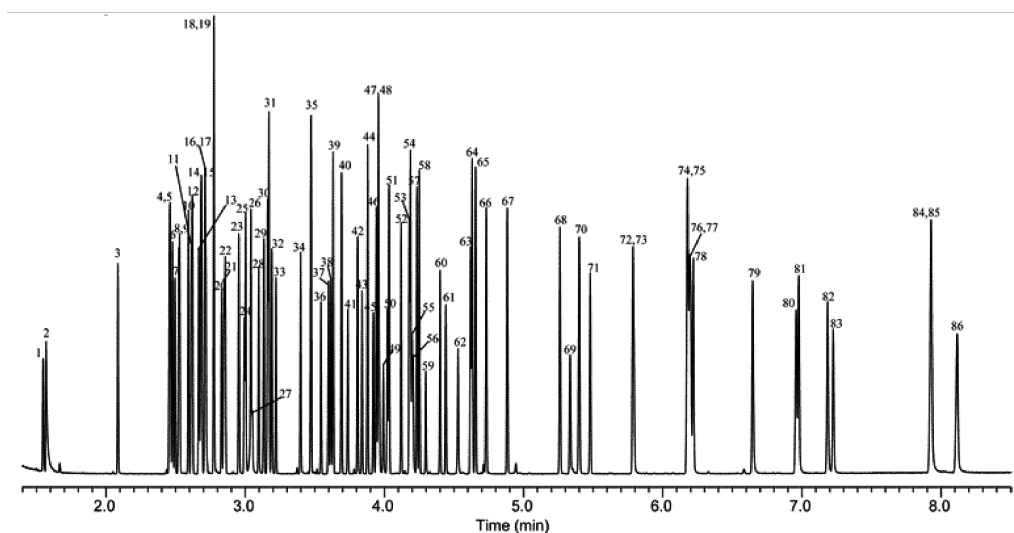
A legelterjedtebb gázkromatográfias detektorok a

- láng ionizációs (FID),
- hővezetőképességi (TCD),
- elektronbefogásos (ECD) és
- tömegspektrometriás (MS) detektorok.



6.3. ábra. Gázkromatográfias rendszer felépítése.

A gázkromatográfia legnagyobb előnye a nagy hatékonysága. A 6.4. ábrán 86 szerves vegyület – melyek felsorolásától a jegyzetben eltekintünk – analízise során kapott kromatogram látható. A vizsgált komponensek analíziséhez alig több, mint 8 percre volt szükség.

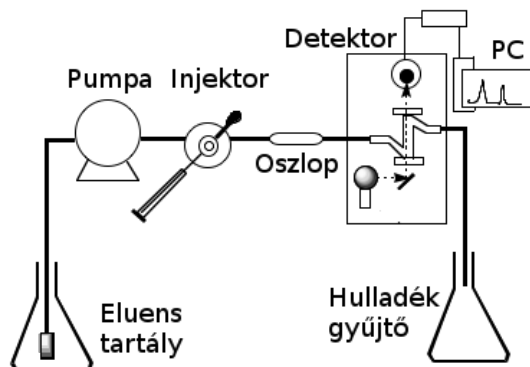


6.4. ábra. Szerves anyagok elválasztása gázkromatográfiával.

6.2. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia

Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfias analízis során nagy nyomáson kényszerítjük át a folyékony halmazállapotú mozgófázist a kis szemcseméretű állófázissal töltött oszlopon, ahol megtörténik az elválasztás. A mintakomponensek kémiai tulajdonságait tekintve a folyadékkromatográfia meglehetősen széles körben alkalmazható módszer. Az álló- és mozgófázis, valamint a detektálás megfelelő megválasztásával gyakorlatilag minden olyan vegyület anali-

zálható, mely az adott mozgófázisban képes feloldódni. A folyadékkromatográfiával szerves és szervetlen, poláris és apoláris, ionos és töltéssel nem rendelkező vegyületek vizsgálhatók. HPLC-vel tehát a gázkromatográfiával ellentétben a hőérzékeny vegyületek is meghatározhatók.



6.5. ábra. Folyadékkromatográfiás rendszer felépítése.

Az elválasztás mechanizmusa szerint számos folyadékkromatográfiás módot különböztethetünk meg:

- fordított fázisú (RP) HPLC,
- normál fázisú (NP) PLC,
- HILIC,
- kizárásos HPLC
- affinitás kromatográfia,
- királis kromatográfia,
- ionkromatográfia.

A legelterjedtebb folyadékkromatográfiás mód a fordított fázisú HPLC. Ebben az esetben az állófázis meglehetősen apoláris (oktil - C8, oktadecil - C18), míg a mozgófázis poláris, általában víz és vízben jól oldódó szerves oldószer (metanol, acetonitril stb.) elegye. Ilyen rendszerben az apolárisabb molekulák retenciós ideje nagyobb, míg a poláris molekulák hamarabb átjutnak az oszlopon. Fordított fázisú kromatográfiával meghatározhatók többek között peszticidek, aromás vegyületek, aminosavak, peptidek, szerves savak és bázisok stb.

A legfontosabb folyadékkromatográfiás detektorok felsorolása a 6.1. táblázatban láthatók.

6.3. Ionkromatográfia

A vízanalitikai gyakorlatban a HPLC egy másik módozatának, az ionkromatográfiának különösen nagy jelentősége van. Az ion- vagy ioncsere-kromatográfia ionos vagy ionizálható komponensek analízisére szolgál. Hatékonyan határozhatók meg a technikával többek között:

6.1. táblázat. Folyadékkromatográfiás detektorok

Minta specifikus	Tömb fázis	Csatolt technikák
UV-vis	törésmutató	MS
fluoreszcenciás	fényszórás	FTIR
elektrokémiai	korona kisülési	NMR
radiokémiai		
vezetőképességi		
kemilumineszcens		
királis		

- szerves anionok (6.2. ábra): halogenidek (fluorid-, klorid-, bromid-, jodid ionok), oxoanionok (foszfát-, nitrit-, nitrát-, klorát-, perklorát-, bromát ionok stb.)
- szerves anionok: vízoldható karbonsavak (mono-, di- és trikarbonsavak, formiát, acetát, oxalát, fumarát, citrát, EDTA stb.), szulfonsavak, detergensok
- szerves kationok: alkáli- és alkáliföldfémek (lítium-, nátrium-, kálium-, magnézium ionok stb.), ammónium ion
- szerves kationok: kis molekulatömegű aminok (primer-, szekunder-, tercier-aminok, polímanok)
- organo-metallo komplexek (fém-kelátok, tributil-ón, kadmium-EDTA, ólom-DTPA stb.)
- aminosavak (glicin, alanin, hisztidin, cisztein, stb.)
- szénhidrátok (glükóz, fruktóz, szacharóz stb.)

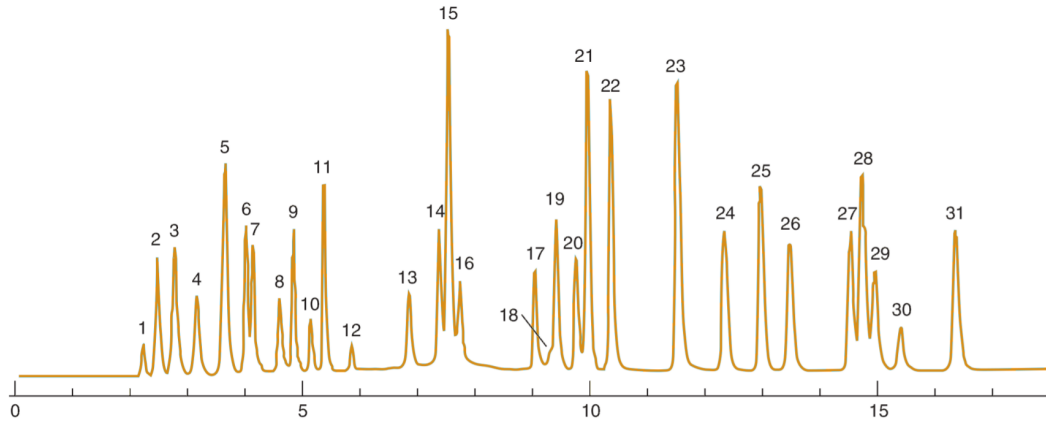
Ioncsere-kromatográfiában az elválasztás mechanizmusát a mozgófázis és az állófázison kötött ioncsereelő csoportok közti ioncsere folyamatok szabályozzák. Pl. anionok elválasztása esetén



egyensúly játszódik le, ahol \mathcal{R} az állófázis pozitív töltésű funkcionális csoportjait és OH^- a mozgófázisban található hidroxidionokat jelöli.

Ionos komponensek meghatározása vizes oldatokban klasszikus analitikai probléma, melynek megoldására sokféle módszer és technika jöhet szóba. Miközben a kation analízis területén egyaránt gyors és érzékeny módszerek állnak rendelkezésre (atomabszorpciós-, atomemissziós spektrometria, indukált csatolású plazma, polarográfia stb.), anionok meghatározására kevés megfelelő, nagy érzékenységgű módszer létezik. A hagyományos nedves analitikai eljárások, a titrálás, fotometria, gravimetria, turbidimetria és kolorimetria mind eszköz- és időigényes módszerek. Ezzel szemben az ionkromatográfia az alábbi mérési jellemzőkben kínál jelentős előnyöket:

- gyors analízis,
- nagy érzékenység,



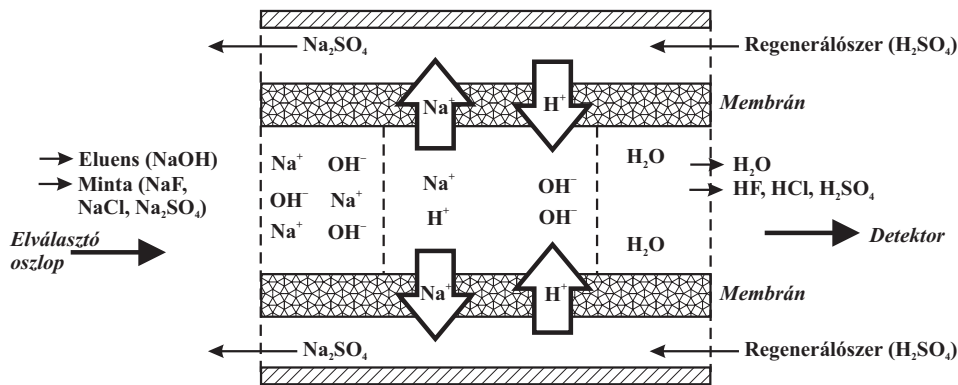
Oszlop: Dionex IonPac AS11, térfogatáram 2ml/min, eluens: KOH

1. kvinát, 2. fluorid, 3. acetát, 4. propionát, 5. formiát, 6. metil-szulfonát, 7. piruvát, 8. valerát, 9. kloro-acetát, 10. bromát, 11. klorid, 12. nitrit, 13. trifluoro-acetát, 14. bromid, 15. nitrát, 16. klorát, 17. szelenit, 18. karbonát, 19. malonát, 20. maleát, 21. szulfát, 22. oxalát, 23. wolframát, 24. ftalát, 25. foszfát, 26. kromát, 27. citrát, propán-1,2,3-trikarbonsav, 29. izocitrát, 30. cisz-akonitát, 31. transz-akonitát

6.6. ábra. Szerves és szervetlen ionok ionkromatográfias elválasztása.

- nagy szelektivitás,
- egyszerre sok komponens meghatározható (6.6. ábra).

Egy ionkromatográfias rendszer alapvetően ugyanazokat a főbb elemeket tartalmazza, mint egy hagyományos folyadékkromatográfias rendszer. Alapvető különbség – az elválasztás mechanizmusán túl – a detektálás módjában található. Az ionkromatográfiában főként szupresszált vezetőképességi detektálás használatos. A szupresszor feladata, hogy az ionok elúciójához használt elektrolit (NaOH) vezetőképességét kémiai módon csökkentse, és egyúttal a mintaionokét növelje. A szupresszorban egy ioncserélő membrán található. Kationkromatográfia esetén anion-, anionkromatográfia esetén kationcserélő membrán. Előbbi esetben a mozgófázis anionjait hidroxidionokra, utóbbi esetben a mozgófázis kationjait protonokra cseréljük vízzel így elő a mozgófázisból. Az ioncserélő membrán regenerálása folyamatos üzemmódban



6.7. ábra. A szupresszor működésének vázlatja NaOH eluens használata esetén.

anionkromatográfiában kénsavval, kationkromatográfiában tetrametil-ammónium-hidroxiddal történik, ami biztosítja a reakcióhoz szükséges protonokat, ill. hidroxidionokat. A lejátszódó reakció nátrium-hidroxid eluens esetén a 6.7. ábrán látható.

Egy tipikus ionkromatográfiás elválasztás kromatogramja a 6.6. ábrán látható.

Analitikai gyorsesztek

Mivel nincs mindig lehetőség a vízminták laboratóriumba szállítására, vagy azonnali tájékoztató eredményekre van szükség, időnként szükség van vízkémiai paraméterek helyszíni meghatározására. Erre a célra fejlesztették ki az analitikai gyorseszteket. Legfontosabb jellemzőik:

- gyorsaság. Az analízis a helyszínen, azonnal történik.
- Egyszerű kivitelezhetőség. Az analízis nem igényel komoly vízanalitikai háttértudást, szakértelmet.
- Mobilitás. Könnyen szállíthatók helyszínről-helyszínre kis méretük miatt (táska, bőrönd, 7.1. ábra).
- Korlátozott pontosság. Hatósági vizsgálati célokra nem alkalmasak.
- Korlátozott kimutatási határ. Nyomnyi mennyiségben jelenlevő komponensek kimutatására nem alkalmas.



7.1. ábra. Analitikai gyorsesztezt kit.

Az analitikai gyorsesztek általában úgy működnek, hogy a vízmintához a meghatározandó komponensnek megfelelő reagenst adunk. Az oldat színe megváltozik. A színváltozás mértékéből vagy szabad szemmel színskála segítségével, vagy hordozható fotométer alkalmazásával meghatározzuk az eredményt.

Az analitikai gyorsesztek nem önálló technikák, hanem egyéb létező laboratóriumi mérések helyszíni megvalósításai. Alkalmazásukkal közel 50-60 vízkémiai paraméter vizsgálható (pl. KOI, nitrit, nitrát, klorid, mangán, vas stb.). Vannak egy- ill. több paraméteres tesztek is.

Mintavétel, mintaelőkészítés

A tananyag 3–7. fejezetében az analitikai vizsgálatok módszereinek kerültek bemutatásra. Az 1. fejezetben (2. o.) láthattuk, hogy egy analitikai eljárás lényegesen több annál, mintsem a konkrét mérőmódszer alkalmazása. Ezt minden esetben megelőzi a mintavétel, minta tartósítás és mintaelőkészítés. Ennek a három lépésnek a kivitelezése legalább akkora hatással van a vizsgálat eredményességére, mint a mérési módszernek.

8.1. Mintavétel

A mintavétel az analitikai eljárás első gyakorlati lépése. A döntő szempont, hogy a minta, amellyel a kémiai analízist végezzük reprezentatív legyen, azaz összetétele megfeleljen a vizsgált anyagi rendszernek. Az analízis eredményével csak ebben az esetben jellemezhetjük az egész rendszert. A mintavétel technikai megvalósítása a kitűzött analitikai céltól és a vizsgálni kívánt anyag fizikai és kémiai tulajdonágaitól egyaránt függ.

Mintavételi lehetőségeket az alábbiak szerint csoportosíthatjuk:

- A mintavétel térbeli vagy időbeli eloszlása alapján:
 - egyéni mintavétel: egy ponton, egy alkalommal történő mintavétel.
 - Sorozat mintavétel: több, időben vagy térben egymást követő egyéni mintavétel.
 - Periodikus mintavétel: meghatározott időközönként vett egyéni vagy sorozatminta.
- A mintavétel módja szerint:
 - automatikus vagy
 - kézi.
- A minták típusa szerint:
 - pontminta: a mintavétel időpontjában fennálló állapot jellemzésére alkalmas..
 - Átlagminta: időbeli vagy térbeli.
 - On-line: nincs szükség a minta laborba szállítására.

A mintavétel előtt tisztázni kell, hogy mikor, hol, milyen térfogatú és hány darab mintát gyűjtünk. Fontos, hogy a gyűjtött vízminta térfogata elegendő legyen az analízis kivitelezéséhez. Ez az elvégzendő analitikai módszerek számától és típusától függően néhány ml-től néhány literig terjedhet.

A mintavételről minden esetben mintavételi jegyzőkönyvet kell vezetni. Ennek tartalmaznia kell

- a mintavétel helyszínét,
- a mintavétel időpontját,
- a mintavételezést végző személy nevét,
- a mintavételezés körülményeit,
- az esetleges beavatkozásokat (pl. tartósítás, szűrés stb.).

8.2. Tartósítás

A minta szakszerű tárolása és szállítása a következő lépés. Ennek során biztosítani kell, hogy a minta összetétele az elemzés elvégzéséig változatlan maradjon. Ennek módját elsősorban a minta típusa és az elemezni kívánt komponens természete határozza meg. A tárolóedénnyel szemben elvárt tulajdonságok:

- kémiaailag inert, folyadéktömör,
- kicsi adszorpciós képesség,
- ellenálló (mintatartósítás során alkalmazott vegyszereknek).

Szerves vegyületek ill. gázok vizsgálata esetén üveg, nyomnyi fémek meghatározásakor műanyag edényt kell használni. A tároló edény megfelelő mértékű tisztításáról, esetleg sterilizálásáról a mintavétel előtt gondoskodni kell.

A minta fémek analízise esetén nem oxidáló savakkal tartósítható. Nitrit, nitrát, KOI, BOI, PCB és egyéb szerves szennyezők vizsgálatához a hűtés a megfelelő tartósítás. Speciális esetekben gyenge redukálószer használata is szóba jöhet. Fontos figyelembe venni, hogy a tartósítás időtartama maximum néhány nap.

8.3. Mintaelőkészítés

A mintaelőkészítés során a mintát olyan formába hozzuk, hogy azt a kiválasztott analitikai módszerrel elemezni lehessen. A mintaelőkészítést úgy kell végrehajtani, hogy a vizsgálni kívánt mintakomponensekből ne legyen veszteség, a minta más (idegen) komponensekkel ne

szennyeződjön, azaz a minta minden komponensére megőrizze eredeti összetételét. A minta-előkészítés módja egyaránt függ a minta típusától, a vizsgálni kívánt komponensek tulajdonságaitól és a kiválasztott elemző módszertől.

A mintaelőkészítés lehet

- fizikai:
 - szűrés (vákuumszűrők, fecskendőszűrők: 0,2–0,45 μ l),
 - centrifugálás,
 - szárítás: exsikkátor, bepárlás, vákuum, liofilizálás,
 - hígítás, töményítés.
- Kémiai:
 - Extrakció: folyadék-folyadék ill. szilárd fázisú extrakció (LLE, SPE). Szerves fázisba átvitel, dúsítás.
 - Csapadékképzés: folyadékból szilárd fázisba.
 - Roncsolás.

A mintaelőkészítés a teljes analitikai eljárás időszükségletének akár felét is kiteheti. Precíz kivitelezése a vizsgálat sikerességét illetően kiemelt jelentőségű.

A mennyiségi kiértékelés legfontosabb módszerei

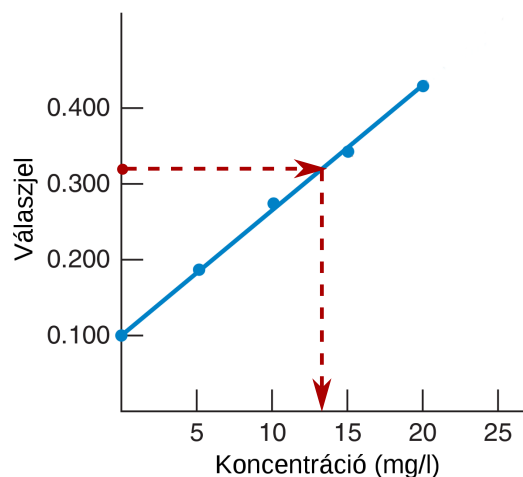
A klasszikus kémiai elemzés módszerek ismertetésénél láthattuk, hogy azok kémiai reakciókon, a vizsgált minta mennyisége a reakció sztöchiometriájának ismeretében egyszerű számítással kivitelezhető. A 4–7. fejezetekben bemutatott műszeres analitikai módszerek viszont mindig valamilyen fizikai mennyiséget mérnek, és a készülékek elektromos jelet szolgáltatnak. A mennyiségi kiértékeléshez egy alkalmas módszerrel meg kell határozni az elektromos jel és a mért mennyiség közti összefüggést. Erre szolgálhat többek között a

- kalibráció,
- standard addíció és
- belső standard módszer.

Fontos megjegyezni, hogy a fenti módszerek nem a készülék vagy az analitikai eljárás hitelesítésére szolgálnak. A hitelesítés során módszer pontosságát ellenőrizzük, míg a fenti módszerek a mennyiségi kiértékelést szolgálják.

9.1. Kalibráció

Kalibráció során keressük a készülék válaszjele és a minta koncentrációja közötti matematikai összefüggést. Ezt az összefüggést a kalibrációs görbe, (másképpen: analitikai mérőgörbe) egyenlete írja le. Az analitikai mérőgörbe felvételét ismert koncentrációjú mintasorozattal végezzük. Adott komponensből öt-hat különböző koncentrációjú oldatot készítünk, beleértve a „nulla” koncentrációjú ún. vakmintát is. Az oldatsorozat mindegyik tagja esetén megmérjük a készülék válaszjelét, amelyet a koncentráció függvényében ábrázolva megkapjuk a kalibrációs göbét (9.1. ábra). A görbe alakja az alkalmazott mérési módszertől függően más és más lehet, azonban minden esetben monoton növekvő, ideális esetben lineáris. A pontokra illesztett trendvonal egyenlete a kalibrációs egyenlet, melynek segítségével közvetlenül kiszámítható az ismeretlen koncentrációjú oldat koncentrációja a műszer válaszjeléből.



9.1. ábra. Kalibrációs görbe.

A kalibrációs görbe számos információt nyújt az analitikai módszerről. A módszer érzékenysége, mely a minta koncentrációjának egységnyi megváltozásának hatására bekövetkező jelváltozás ($\Delta \text{jel} / \Delta c$) a kalibrációs görbe deriváltja, lineáris esetben meredeksége. Minél érzékenyebb a módszer, annál nagyobb a jelváltozás, azaz annál kisebb koncentrációkülönbségeket tudunk megbízhatóan érzékelni.

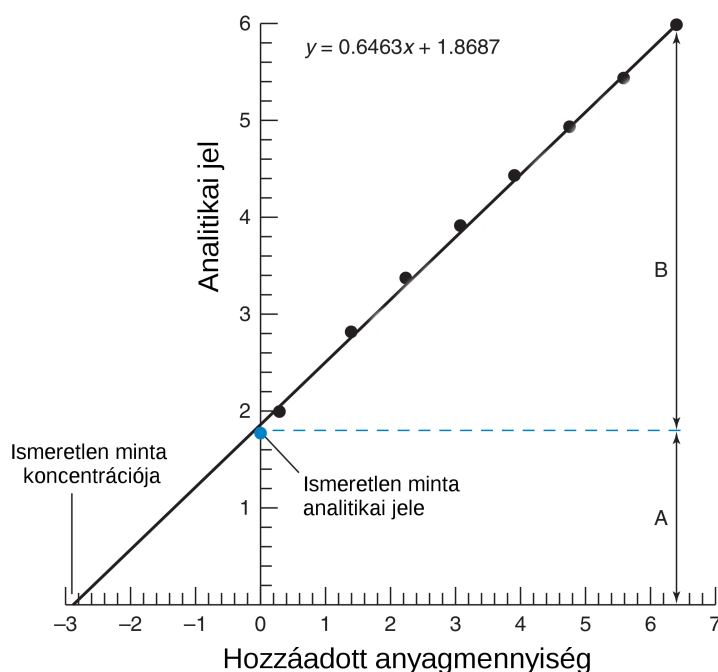
Egy analitikai módszer lineáris tartománya az a koncentrációtartomány, amelyen belül a kalibrációs görbe érzékenysége változatlan, azaz ahol az analitikai mérőgörbe egyenesnek tekinthető.

A kimutatási határ egy komponensre nézve az a koncentráció, vagy anyagmennyiség, amelyhez tartozó válaszjel értéke statisztikailag szignifikánsan elkülönül a zajtól. Értéke az analitikai módszer szórásának háromszoros értékéhez tartozó koncentrációnak felel meg. A gyakorlatban elterjedt, hogy a kalibrációs pontos és az illesztett egyenes alapján számított szórásból határozzák meg a kimutatási határt.

A meghatározási határ az a legkisebb koncentráció, amely még elfogadható pontossággal és precizitással határozható meg. A mennyiségi meghatározás alsó határa. A meghatározási határ megfelelő standard minta segítségével állapítható meg. Értéke a kimutatási határ 5-10-szerese, de semmiképpen sem kisebb az analitikai mérőgörbe legalsó értékelhető pontjánál. A meghatározási határ megadásakor fel kell tüntetni az ehhez elfogadott pontossági és precizitási követelményt is.

9.2. Standard addíció

A standard addíciós kalibráció abban az esetben alkalmazzuk, amikor a minta mátrixa¹ a mért válaszjelet befolyásolja, arra zavaró hatást fejt ki. A módszer nagyon hasonlít a közvetlen kalibrációhoz, azonban itt az oldatsorozat oldószere maga a mérendő minta. A mintaoldatot több, azonos térfogatú részre bontjuk. Az egyes oldatokhoz egyre növekvő mennyiségben adjuk a mérendő komponenst. A közvetlen kalibrációhoz hasonlóan mérjük az oldatsorozat egyes tagjaihoz a készülék válaszjelét, melyekből addíciós grafikont (9.2. ábra) szerkesztünk.



9.2. ábra. Standard addíciós grafikon.

Standard addíciós kalibráció csak abban az esetben alkalmazható, ha a készülék válaszjele lineárisan változik a mérendő komponens koncentrációjának függvényében. A módszer kivitelezése során a hígulást minimalizálni kell.

9.3. Belső standard módszer

A belső standard módszert akkor alkalmazzuk, ha a készülék válaszjele mérésről mérésre ingadozik vagy a készülék működésének, vagy a mintaelőkészítési módszernek a bizonytalanságaiból adódóan. A belső standard módszer valójában egy jelkorrekciós eljárás, melynek során

¹Analitikai kémiában mátrix alatt a minta közegét és a kísérő komponensek együttesét értjük. Tehát tulajdonképpen mindent, ami a mintában a vizsgált komponensen, komponenseken kívül megtalálható.

nem közvetlenül a mérendő komponensre kapott válaszjelet használjuk fel a koncentráció meghatározásra, hanem ennek a válaszjelnek és egy, a mintához ismert koncentrációban hozzáadott komponens (belső standard) válaszjelenek a hányadosából indulunk ki. A belső standardként használt komponens úgy kell megválasztani, hogy az a mintában semmiképp se fordulhasson elő. Fontos feltétel a módszer alkalmazásakor, hogy a vizsgált komponensek ill. a belső standard koncentrációja és a készülék válaszjele között lineáris kapcsolat legyen.

A módszer sikeres alkalmazásához előzetesen meg kell határozni a mintakomponensek belső standardra vonatkozó relatív érzékenységet. A belső standard módszer mellett a korábban említett kalibrációs eljárásokkal kombinálva is alkalmazható.

Analitikai adatok statisztikai értékelése

Az analitikai vizsgálatok célja egy anyag összetételének minél pontosabb meghatározása. Az analitikai eljárások azonban mindig hibával terheltek. Egy teljesen homogén összetételű anyagból, azonos időpontban, azonos módszerrel vett minták elemzési eredményei akkor is eltérnek egymástól kisebb-nagyobb mértékben, ha az analízist a lehető legnagyobb odafigyeléssel végeztük. Ennek köszönhetően a vizsgált minta valódi összetételét csak becsülni tudjuk. A becslés jósága és az eredmények megbízhatósága statisztikai módszerekkel ítélni lehet meg.

Az analitikai eljárás során fellépő hibákat alapvetően két csoportba sorolhatjuk:

- véletlen hiba (szórás) és
- rendszeres hiba (torzítás).

A véletlen hiba a méréseredmények véletlen, statisztikus ingadozásából adódik, míg a rendszeres hiba a készülék működéséből vagy az analitikai eljárás egyéb lépéseiből származik. Míg a véletlen hiba lehet egyaránt pozitív és negatív előjelű is, addig a rendszeres hiba iránya egyirányú, értéke azonos rendszerben, azonos körülmények között állandó.

A véletlen hiba mértéke az analitikai módszer precizitását, a rendszeres hibáé pedig a pontosságát határozza meg. Egy módszer pontossága az eredmények torzítatlanságának, valódiságának a mértéke (10.1. ábra). Egy módszer annál pontosabb, minél kisebb a mért és a valódi érték közti különbség ($\Delta = m_{\text{mért}} - m_{\text{valós}}$). A pontosság megbízható referenciaanyag elemzésével határozható meg. Ha ilyen nem áll rendelkezésre, akkor egy standard, elfogadott módszer vagy több eljárás eredményeivel történő összehasonlítás segítségével is meghatározhatjuk.

Egy módszer precizitása az ismételt vizsgálatok eredményei közötti eltérés mértéke. Értéke ideális esetben független a komponens koncentrációjától, de ezt minden esetben vizsgálni és dokumentálni kell. A precizitás különböző módon adható meg, attól függően, hogy meghatározása milyen körülmények között történt. Az ismételhetség a precizitás azon fajtája, amely ismételhetségi körülmények között elvégzett kísérletekre vonatkozik, vagyis: azonos módszer, azonos anyag, azonos módszer, azonos kezelő, azonos laboratórium. A reprodukálhatóság a



10.1. ábra. Pontosság és precizitás értelmezése.

precizitás azon fajtája, amely reprodukálható körülmények között elvégzett kísérletekre vonatkozik, vagyis: azonos módszer, különböző műszer, különböző kezelő, különböző laboratórium.

10.1. Mérési adatok statisztikai jellemzői

Annak érdekében, hogy a vizsgált minta összetételét minél pontosabban tudjuk becsülni, minden esetben több mérésre van szükség. Az analitikai kémiában fokozottan igaz az „egy mérés nem mérés” elv. A megismételt vizsgálatok eredményei többféle adattal jellemezhetők. Ezek közül a legfontosabb az átlag és a szórás. A mérési eredmények átlaga egyszerűen az n számú párhuzamos eredmény számtani közepe.

$$\bar{m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n m_i, \quad (10.1)$$

ahol m_i az i -edik méréseredmény.

Az átlag a legismertebb statisztikai mutató. Analitikai vizsgálatok eredményeként a párhuzamos mérésekből számított átlagot szokás megadni. Minél kisebb az átlag eltérése a valódi értéktől (melyet nem ismerünk), annál pontosabb a mérés.

A szórás a párhuzamos mérések eredményeinek eltérését fejezi ki az átlagtól. Minél nagyobb a szórás értéke, annál nagyobb a mérés bizonytalansága és annál kisebb a precizitása.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (m_i - \bar{m})^2}{n - 1}}. \quad (10.2)$$

ahol $n - 1$ a szabadsági fokok, n a párhuzamos mérések száma.

Mivel az analitika eljárások mindig hibával terheltek, ezért több párhuzamos vizsgálat átlá-

ga is eltér egymástól. Azaz az átlagnak is van szórása.

$$s_{\bar{m}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (10.3)$$

A fenti összefüggésből látható, hogy minél több párhuzamos mérést végzünk, annál kisebb lesz az átlag szórása, azaz annál kisebb lesz a mért eredményünk bizonytalansága. A közéletben sokszor helytelenül használt nagy számok törvénye¹ is gyakorlatilag ezt fejezi ki.

10.2. Mérési adatok megbízhatósága

Az analízis eredményének korrekt megadása során az eredmények megbízhatóságát is meg kell adni. Vagyis azokat a határokat, melyek közé a meghatározott érték adott valószínűséggel belesik. Az így megadott határok közötti intervallumot nevezzük konfidencia, más szóval megbízhatósági intervallumnak. Egy n párhuzamos ismétlésből álló vizsgálat során a megbízhatósági intervallum a számított átlagértékre

$$\bar{m} \pm t_{\alpha} \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (10.4)$$

ahol t a Student-féle t -eloszlás értéke $n - 1$ szabadsági fok és α megbízhatósági szint esetén. A Student-eloszlás értékei a 10.1. táblázatban láthatók.

10.3. Eredmények összehasonlítása

A gyakorlatban szinte mindig előforduló probléma, hogy az analitikai mérés eredményét össze kell hasonlítani valamilyen határértékkel. Sőt, magát az analízis kivitelezését is gyakran ez motiválja. Annak eldöntésére, hogy egy mérési adatsor átlaga szignifikánsan (jelentősen) különbözik-e egy adott ω értéktől az egymintás t -próba használható. A módszer használata során az alábbi ún. próbastatisztika értékét hasonlítjuk össze a Student-féle t -eloszlás $n - 1$ szabadsági fok és α megbízhatósági szint esetén meghatározott értékével (t).

$$t_c = \frac{|\bar{m} - \omega|}{s_{\bar{m}}} = |\bar{m} - \omega| \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (10.5)$$

Ha

- $t_c \geq t$, akkor azt mondhatjuk, hogy a mérési adatok átlaga szignifikánsan eltér az adott ω értéktől (α valószínűséggel),

¹A nagy számok törvénye a valószínűségszámítás egyik alapvető tétele. A törvény azt mondja ki, hogy egy kísérletet sokszor elvégezve az eredmények átlaga egyre közelebb lesz a várható értékhez.

10.1. táblázat. Student-féle t-eloszlás értékei.

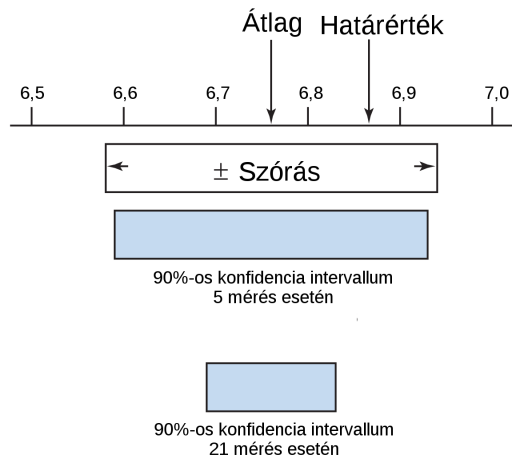
szf.	60.0%	75.0%	80.0%	90.0%	95.0%	97.5%	99.0%	99.5%	99.9%
1	0.325	1.000	1.376	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	318.31
2	0.289	0.816	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.327
3	0.277	0.765	0.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.215
4	0.271	0.741	0.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173
5	0.267	0.727	0.920	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893
6	0.265	0.718	0.906	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208
7	0.263	0.711	0.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785
8	0.262	0.706	0.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501
9	0.261	0.703	0.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297
10	0.260	0.700	0.879	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144
11	0.260	0.697	0.876	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025
12	0.259	0.695	0.873	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930
13	0.259	0.694	0.870	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852
14	0.258	0.692	0.868	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787
15	0.258	0.691	0.866	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733
16	0.258	0.690	0.865	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686
17	0.257	0.689	0.863	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646
18	0.257	0.688	0.862	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.610
19	0.257	0.688	0.861	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579
20	0.257	0.687	0.860	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552
25	0.256	0.684	0.856	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450
30	0.256	0.683	0.854	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385
35	0.255	0.682	0.852	1.306	1.690	2.030	2.438	2.724	3.340
40	0.255	0.681	0.851	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307
45	0.255	0.680	0.850	1.301	1.679	2.014	2.412	2.690	3.281
50	0.255	0.679	0.849	1.299	1.676	2.009	2.403	2.678	3.261
55	0.255	0.679	0.848	1.297	1.673	2.004	2.396	2.668	3.245
60	0.254	0.679	0.848	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.232
∞	0.253	0.674	0.842	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090

- $t_c \leq t$, akkor az egymintás t -próba nem mutat ki szignifikáns különbséget a mért átlag és ω között (α valószínűséggel).

A mérési adatok bizonytalanságából fakadóan tehát egy kicsivel határérték feletti eredmény sem jelenti feltétlenül azt, hogy valóban a határérték felett vagyunk (10.2. ábra). De ezt megfordítva, egy picivel a határérték alatti eredmény sem kell, hogy megnyugtasson minket.

Az egymintás t -próba alkalmazásának feltétele, hogy a mérési adatok normális eloszlásúak legyenek. Ez a feltétel a gyakorlatban általában teljesül.

Szintén gyakran előfordul, hogy két, a és b méréssorozat eredményét kell összehasonlítani. Ez az ún. kétmintás t -próba segítségével tehető meg, melynek esetén a próbastatisztika:



10.2. ábra. Határérték és megbízhatósági intervallum kapcsolata.

$$t_c = \left| \frac{\bar{m}_a - \bar{m}_b}{s_{ab}} \right| \sqrt{\frac{n_a n_b}{n_a + n_b}}, \quad (10.6)$$

ahol s_{ab} a két méréssorozat súlyozott átlagszórása

$$s_{ab} = \sqrt{\frac{(n_a - 1)s_a^2 + (n_b - 1)s_b^2}{n_a + n_b - 2}}. \quad (10.7)$$

A próbastatisztika értékét az egymintás t -próbaéhoz hasonlóan a Student-eloszlás $n_a + n_b - 2$ szabadsági fokhoz és α megbízhatósági szinthez tartozó értékével hasonlítjuk össze.

A kétmintás t -próba alkalmazásának feltétele, hogy a két méréssorozat szórása azonos legyen. Ennek eldöntésére az F -próba szolgál. F -próba esetén a próbastatisztika

$$F_{ab} = \frac{s_a^2}{s_b^2} \quad (s_a^2 > s_b^2). \quad (10.8)$$

A próbastatisztika értékét az F -eloszlás (10.2. táblázat) $n_a - 1$ ill. $n_b - 1$ szabadsági fokhoz tartozó értékével hasonlítjuk össze. Amennyiben $F_{ab} < F$, a két méréssorozat szórása nem különbözik szignifikánsan.

10.2. táblázat. F -eloszlás értékei 95%-os megbízhatósági szint esetén.

		Szabadsági fok a									
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	15
Szabadsági fok b	2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.43
	3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.70
	4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.86
	5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.62
	6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.94
	7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.51
	8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.22
	9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.01
	10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.85
	15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.40

Ajánlott irodalom

1. Kristóf J., Horváth E. *Kémiai analízis I.*, egyetemi jegyzet, Veszprém, 2002.
2. Kristóf J. *Kémiai analízis II.*, egyetemi jegyzet, Veszprém, 2000.
3. D.C. Harris. *Quantitative Chemical Analysis*, W.H. Freeman and Company, New York, 2007.
4. Incédy J. *Folyamatos és automatikus analízis*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.
5. Pokol Gy. (szerk.), *Analitikai kémia*, Typotex Kiadó, Budapest, 2011.
(elektronikus elérés: <http://www.tankonyvtar.hu>)
6. Posta J. *Atomabszorpciós spektrometria*, Hallgatói Információs Központ, Budapest, 2011. (elektronikus elérés: <http://www.tankonyvtar.hu>)
7. Tatár E., Záray Gy., *Környezetminősítés*, Typotex Kiadó, Budapest, 2012.
(elektronikus elérés: <http://www.tankonyvtar.hu>)
8. Lakatos J., Bánhidi O., Lengyel A., Lovrity Z., Muránszky G. *Analitikai kémia anyagmérnököknek*, Miskolci Egyetem, Miskolc, 2011.
(elektronikus elérés: <http://www.tankonyvtar.hu>)