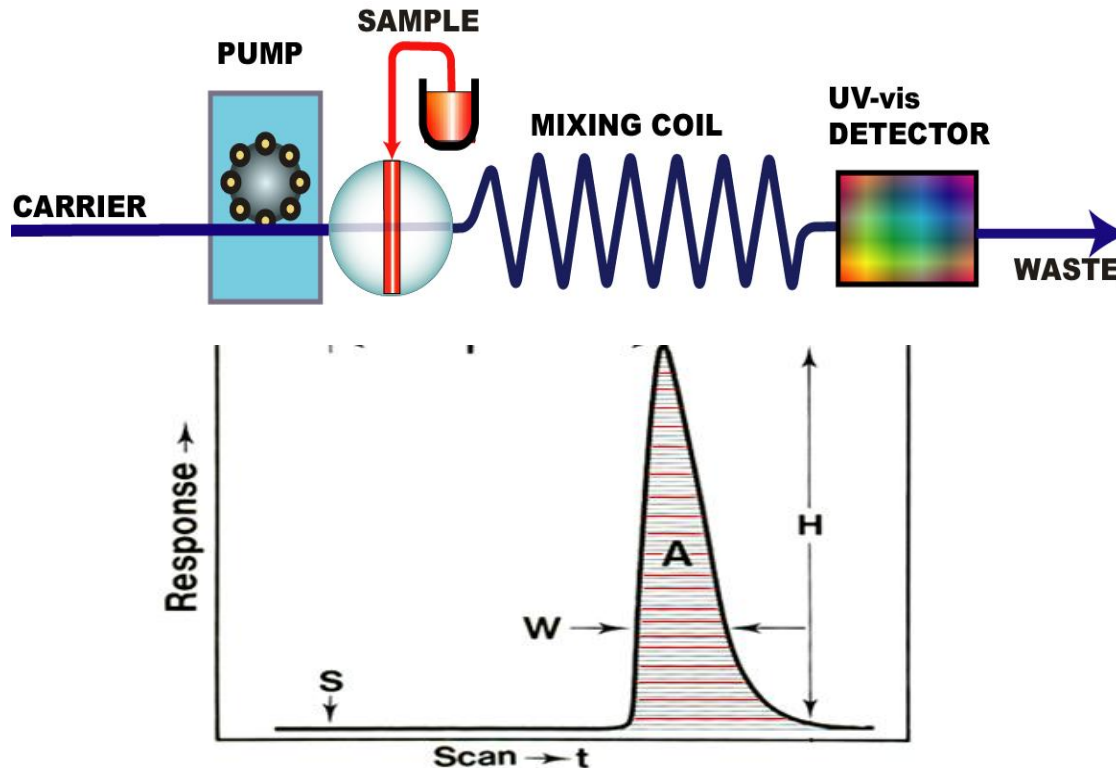
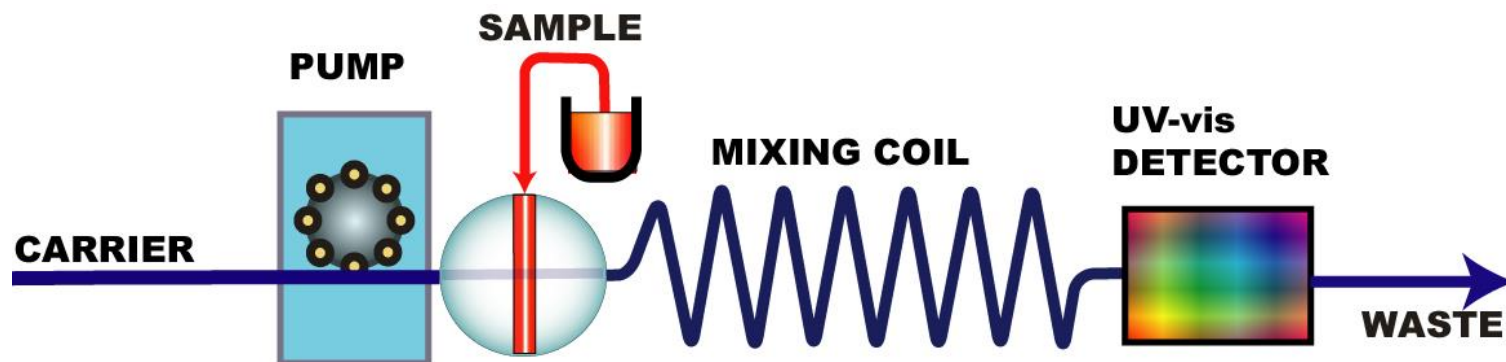


1. Flow Injection Analysis (FIA, Áramló oldatos elemzés)



Egy folyamatosan áramló, nem szegmentált fluidumba (vivőanyag, carrier) injektáljuk a mintát, amely egy zónát alkotva halad a detektor felé miközben diszpergálódik a vivőanyagban (egycsatornás rendszer) ill. kémiai reakcióba lép a többi csatornában haladó reagensekkel és a keletkező termék valamilyen fizikai-kémiai tulajdonságát mérve következtetünk a minta koncentrációjára. A minta keveredését az áramló rendszerben a diffúzió (fizikai folyamat) ill. (ha van) a kémiai reakció (kémiai folyamat) okozza. A FIA rendszer leginkább egy folyadékromatográfiás rendszerhez (LC) hasonlítható, de itt nincs töltött kolonna, s emiatt kicsi a nyomás.

2. A rendszer felépítése

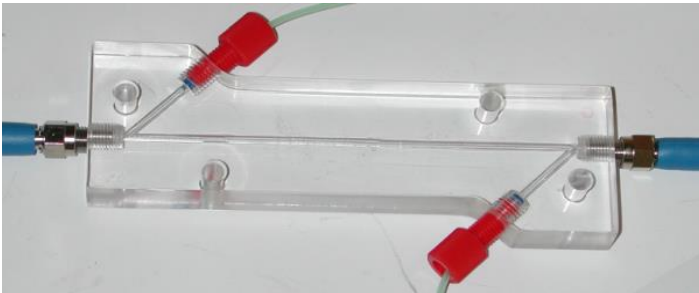
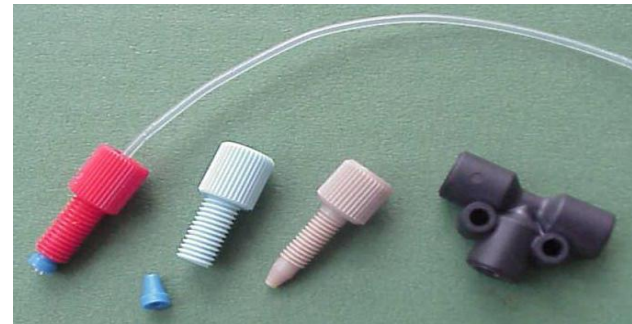
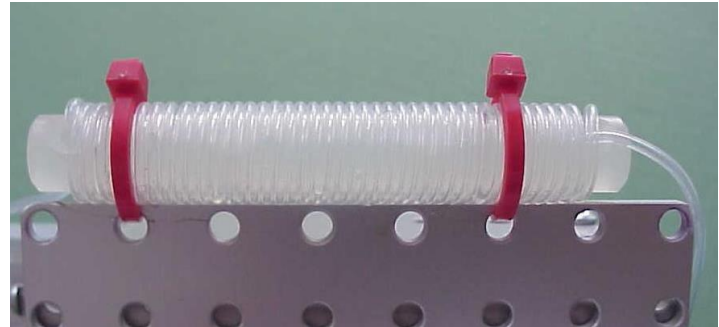
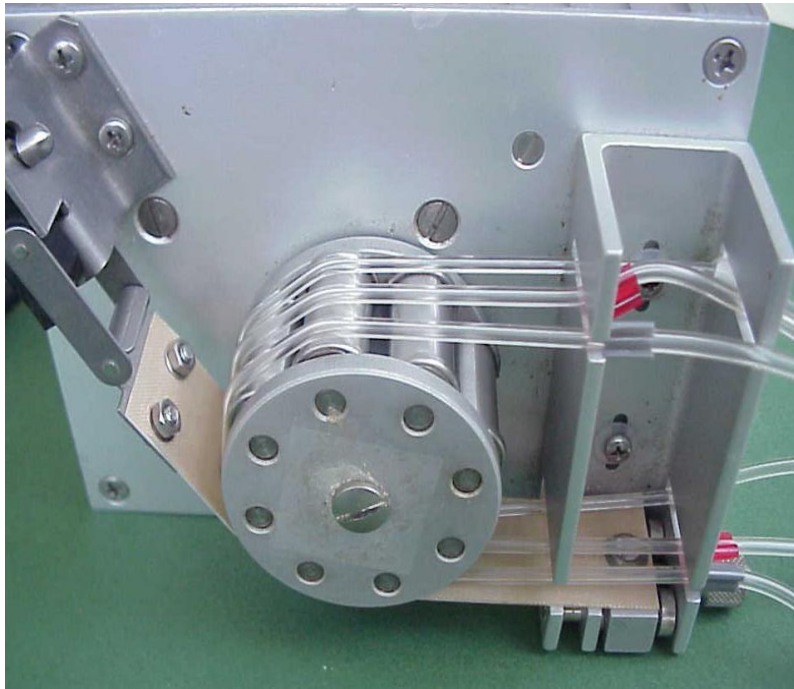


Egy egyszerű, kézi működtetésű berendezés felépítése

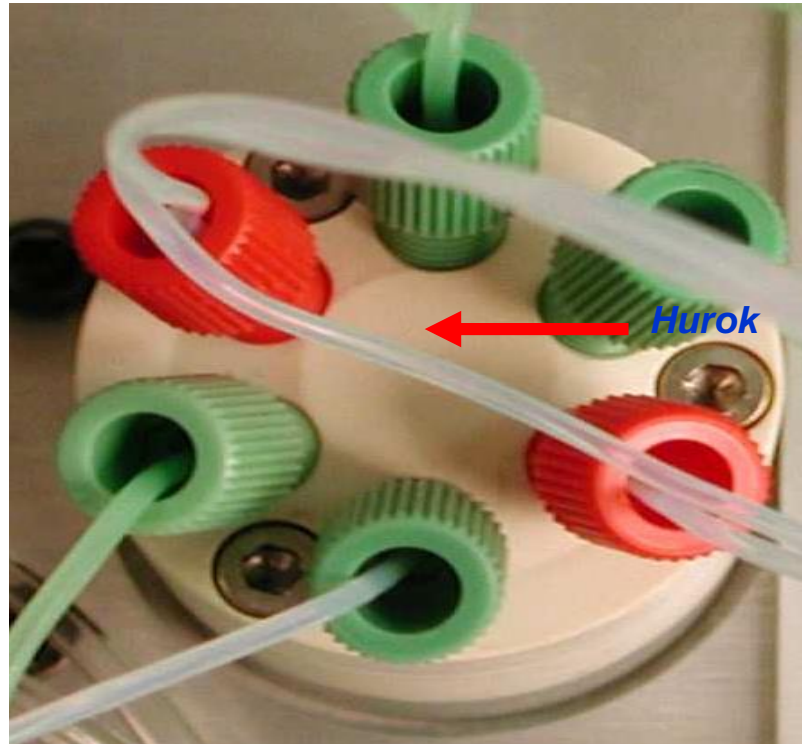
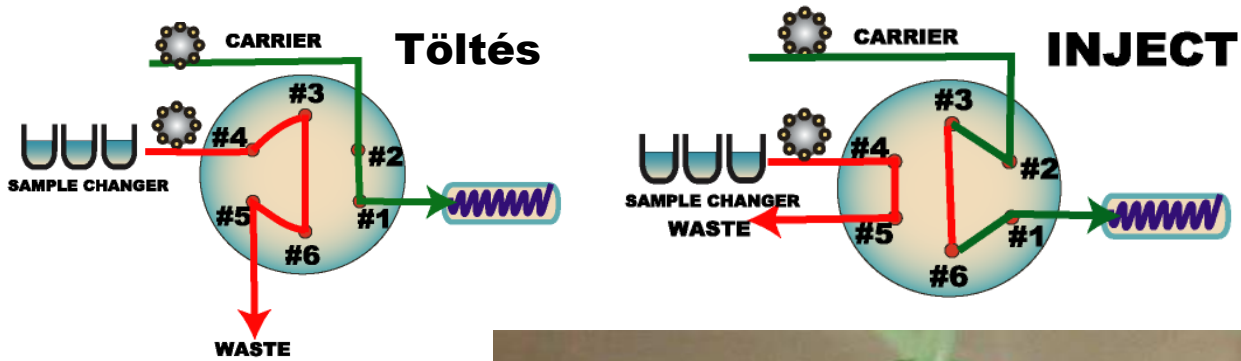
- *perisztaltikus pumpa*
- *kézi működtetésű két állású mintaadagoló szelep*
- *csővezeték, reaktorcellák, csatlakozók*
- *átfolyó detektorcella*



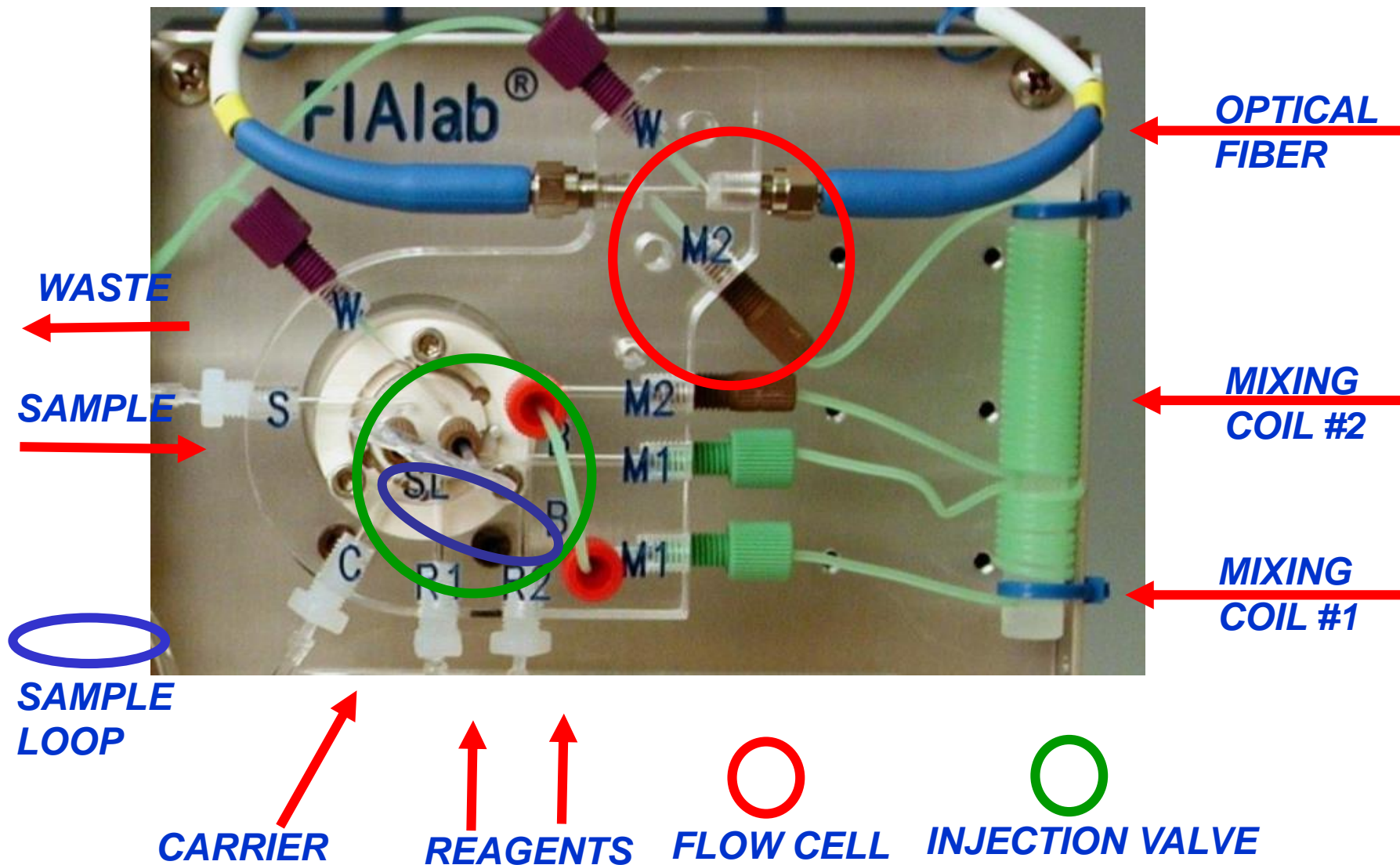
2.1 Perisztaltikus pumpa, reaktor, csatlakozók, átfolyó cella



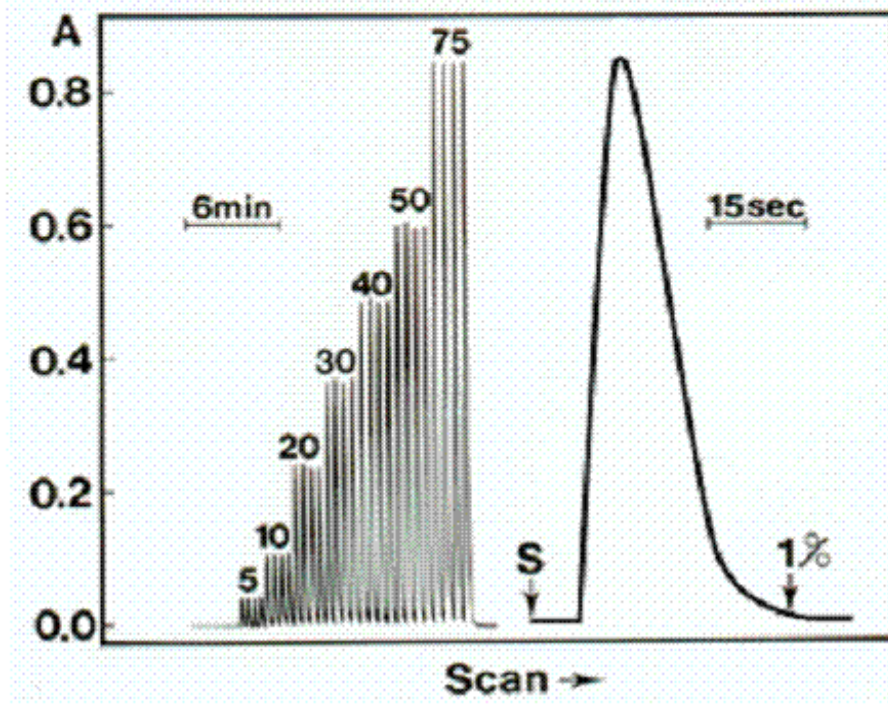
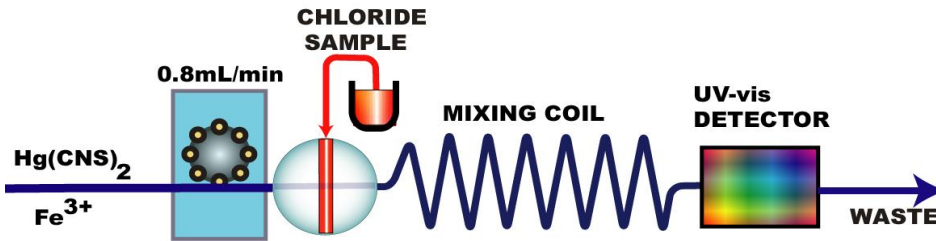
2.2 Mintaadagoló egység



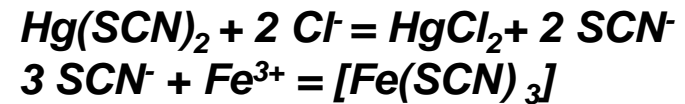
2.3 Egy kompakt laboratóriumi FIA berendezés



3. Példa: Klorid ionok fotometriás meghatározása



Reakcióegyenletek:

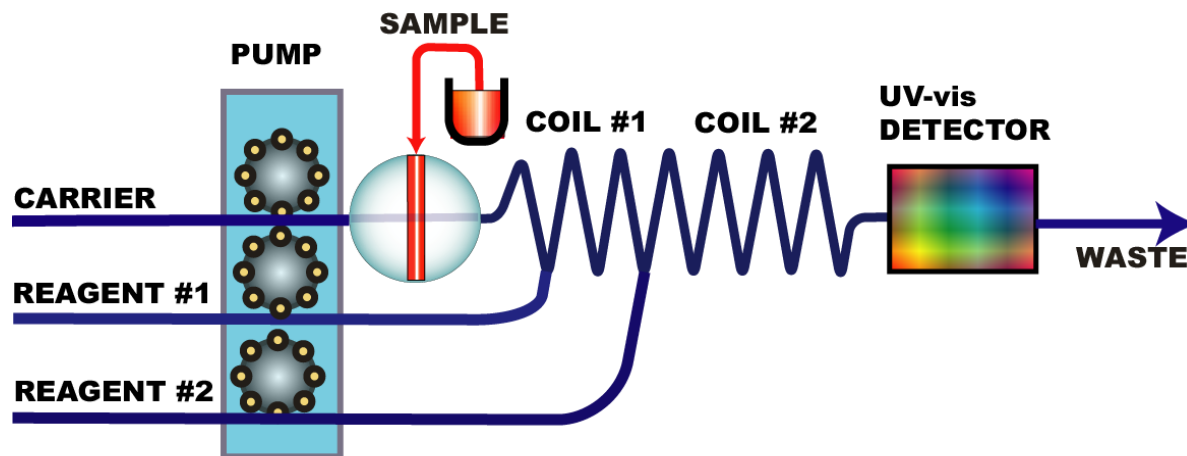


A keletkező vas-rodanid komplex 490 nm-en mért színintenzitása arányos a minta kloridion-koncentrációjával.

Injektálási térfogat: 30 μl

Teljesítmény: 120 minta/óra

4. Jellemző paraméterek



Térfogatáram: 0.5 -1.5 ml/min

Csőátmérő: 0.5 – 0.8 mm

Csőhossz: 20 - 50 cm

Mintatérfogat: 10 -200 μ l

Tartózkodási idő: 5 – 30 sec

5. Alkalmazás

A módszer előnyei:

- 1. Rendkívül jó reprodukálhatóság (áll. szerkezeti felépítés, reprodukálható mintabevitel, jól definiált áramlási viszonyok (mivel ua. az analíziscsatorna)***
- 2. Nagy hatékonyság (100-150 analízis/óra)***
- 3. Kis vegyszerigény, kevés hulladék***
- 4. Jól automatizálható, kis munkaerőigény***
- 5. Egyszerű berendezés, könnyű üzemeltetés***

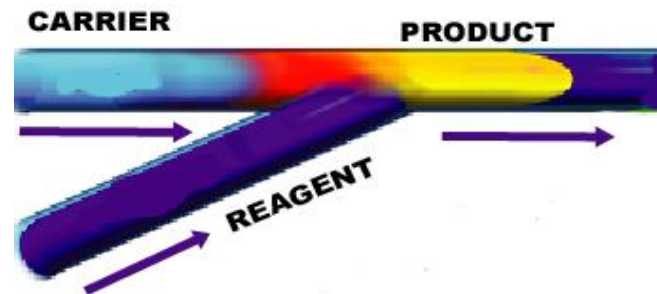
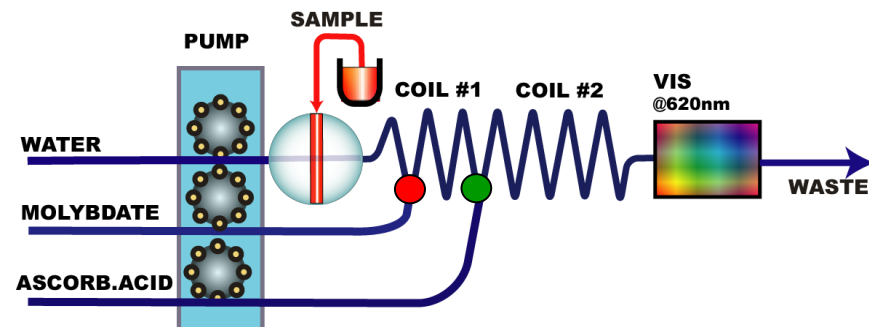
Alkalmazási területek:

- 1. Ipari folyamatok nyomon követése***
- 2. Környezetvédelem (ivóvíz-, szennyvízelemzés, monitoring)***
- 3. Klinikai kémia (vér-, vizelet vizsgálatok)***
- 4. Alkalmazás analitikai mérőrendszerek részeként (pl. AS méréseknél)***

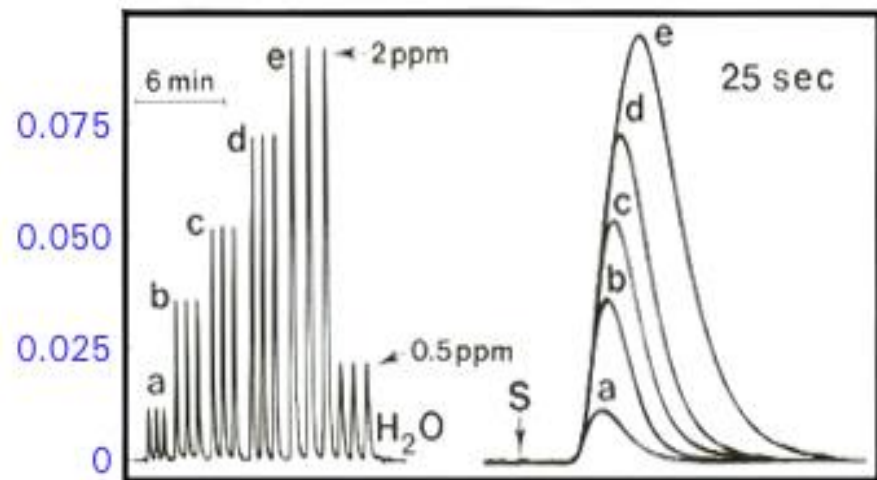
5.1 Környezetvédelmi alkalmazás: foszfortartalom meghatározása

Az alapoldatként (hordozó, carrier) szolgáló vízbe injektáljuk be a foszfortartalmú mintát, amely az 1. sz. reaktorban (COIL 1) találkozik a molibdát reagenssel és azzal un. hetero-polisavat (foszfomolibdát) képez.

A 2. sz. reaktorban (COIL 2) a heteropolisavat aszkorbinsavval redukálva molibdénkék festéket kapunk, melynek színintenzitása 620 nm-en mérve arányos a minta foszfor-koncentrációjával.



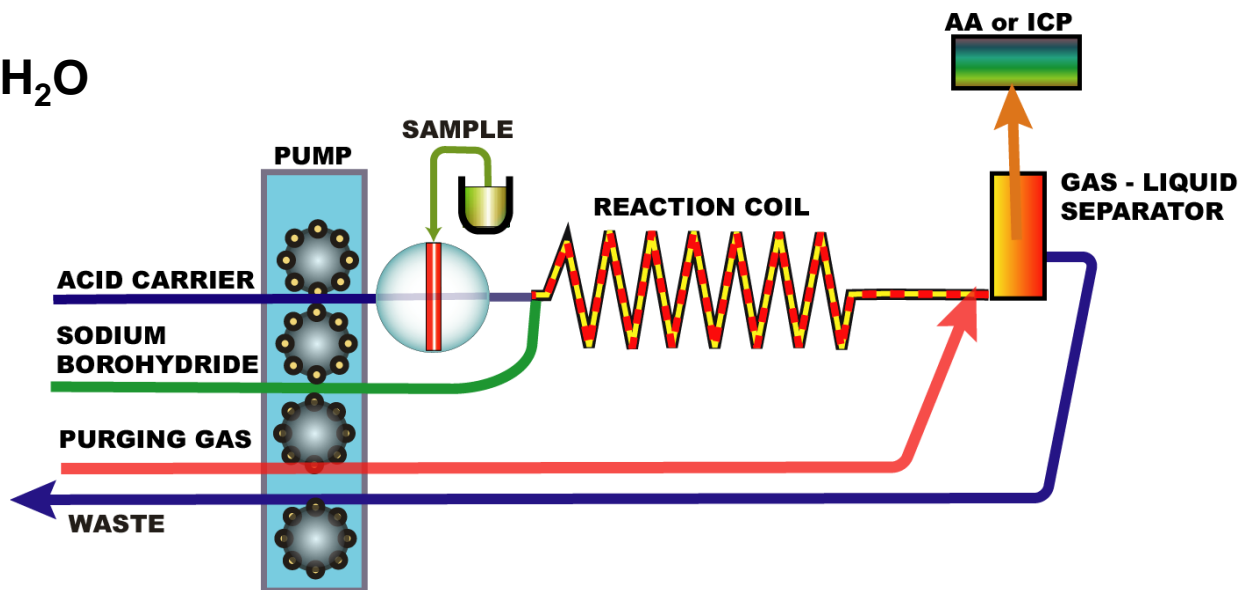
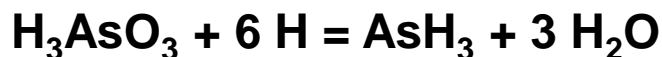
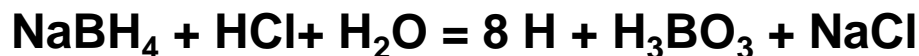
A minta (piros) és reagens (kék) oldatok találkozási pontján, a kémiai reakció kezdete, a termék (sárga) keletkezése



5.2 Analitikai alkalmazás: hidridképző elemek meghatározása atomspektroszkópiával

Illékony hidrideket képző elemek (As, Bi, Ge, Hg, Pb, Se, Sn, Te) atomabszorpciós (FAAS) ill. atomemissziós (ICP-OES, ICP-MS) meghatározása rutinmódszernek számít a nyomeleanalitikában. A hidridek előállítására és a mintamátrixtól való elválasztására gyakran és eredményesen alkalmazott megoldás a folyamatos áramlásos technika.

Példa: As -hidrid előállítása



6. Alapelvek

Minta beinjektálása



Minta

Kontrollált diszperzió

A minta beinjektálásakor egy négyszögjelet kapunk C_0 koncentrációval.

Reprodukálható tartózkodási idő



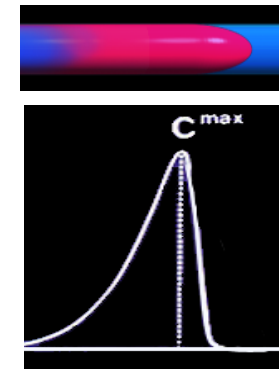
C_0
 T_0

Ahogy a beinjektált minta zónája végighalad a rendszeren, megtörténik a minta diszperziója: a laminárisan áramló mintazóna és szintén laminárisan áramló hordozó anyag (alapoldat) zónája a diffúzió hatására összekeveredik. Ez a folyamat az állandó áramlási sebességek és fix rendszergeometria miatt jól kontrollált, melynek eredményeképpen a tartózkodási idő ($T_{max} - T_0$) is jól reprodukálható. Az eredeti négyszögprofil egy csúcs típusú (harang görbe alakú) jellé alakul, az alapvonalon kiszélesedik, a csúcsmaximumhoz tartozó koncentráció (C_{max}) pedig kisebb lesz, mint az eredeti C_0 volt.

A minta hígulását a **diszperziós tényezővel** fejezzük ki, amely a kiindulási koncentráció és a detektorban mérhető maximális koncentráció hányadosa: $D = C_0 / C_{max}$

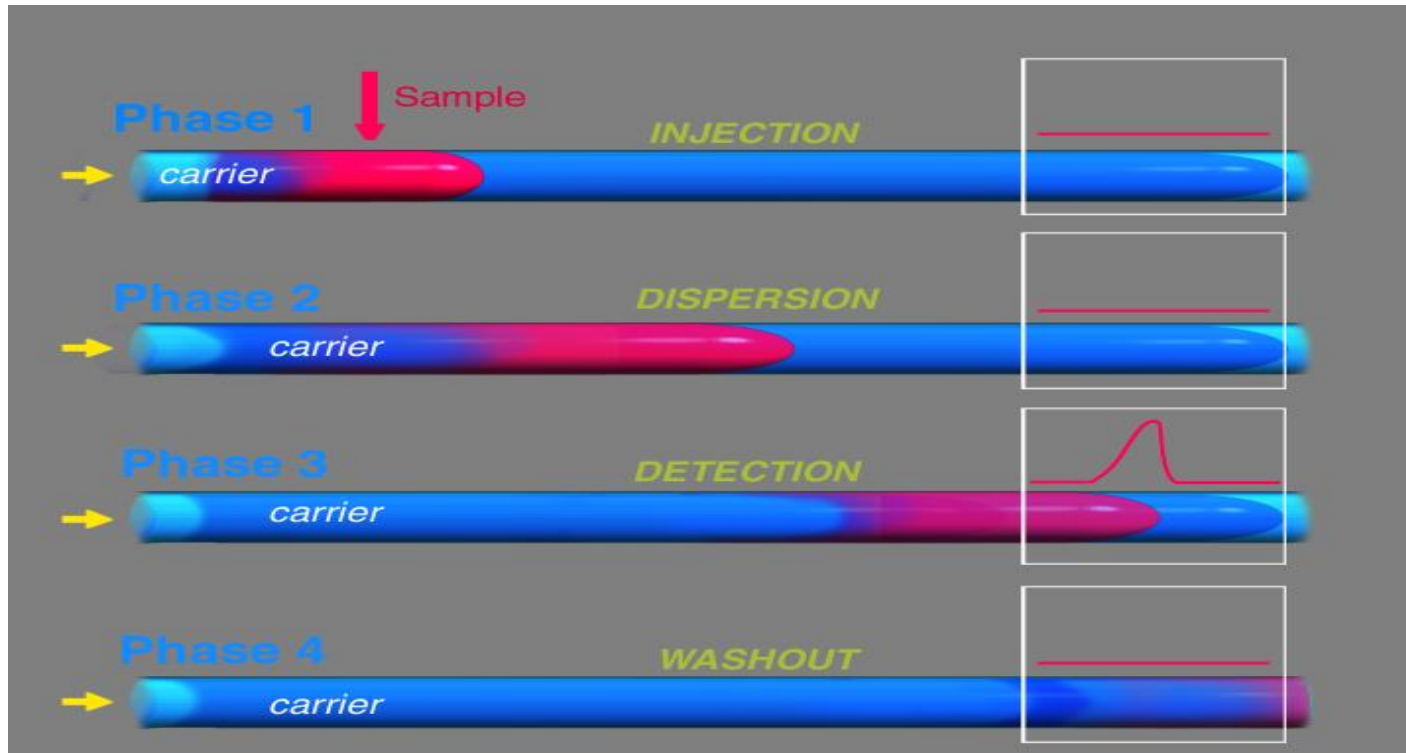


DISPERSED SAMPLE ZONE



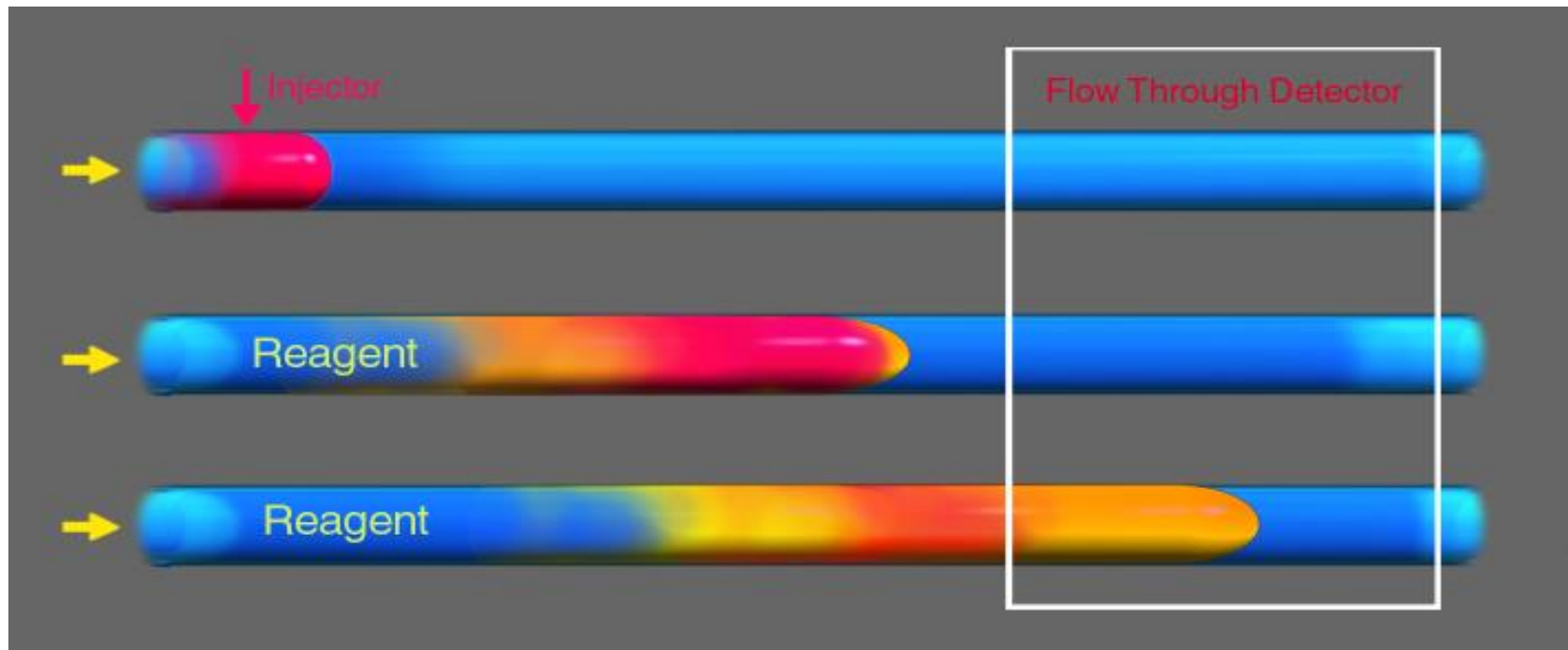
C_{max}
 T_{max}

6.1 A minta diszperziója a rendszeren történő áthaladás során



A beinjektált minta diszperziója, ha kémiai reakció nincs, az axiális és radiális diffúzió együttes eredménye. Axiális irányban a hosszirányú diffúzió, radiális irányban a parabolikus áramlási profil (lamináris áramlás) miatt nagy koncentrációgradiensek alakulnak ki a minta belseje, ill. a mintából a hordozó felé.

6.2 Diszperzió és kémiai reakció



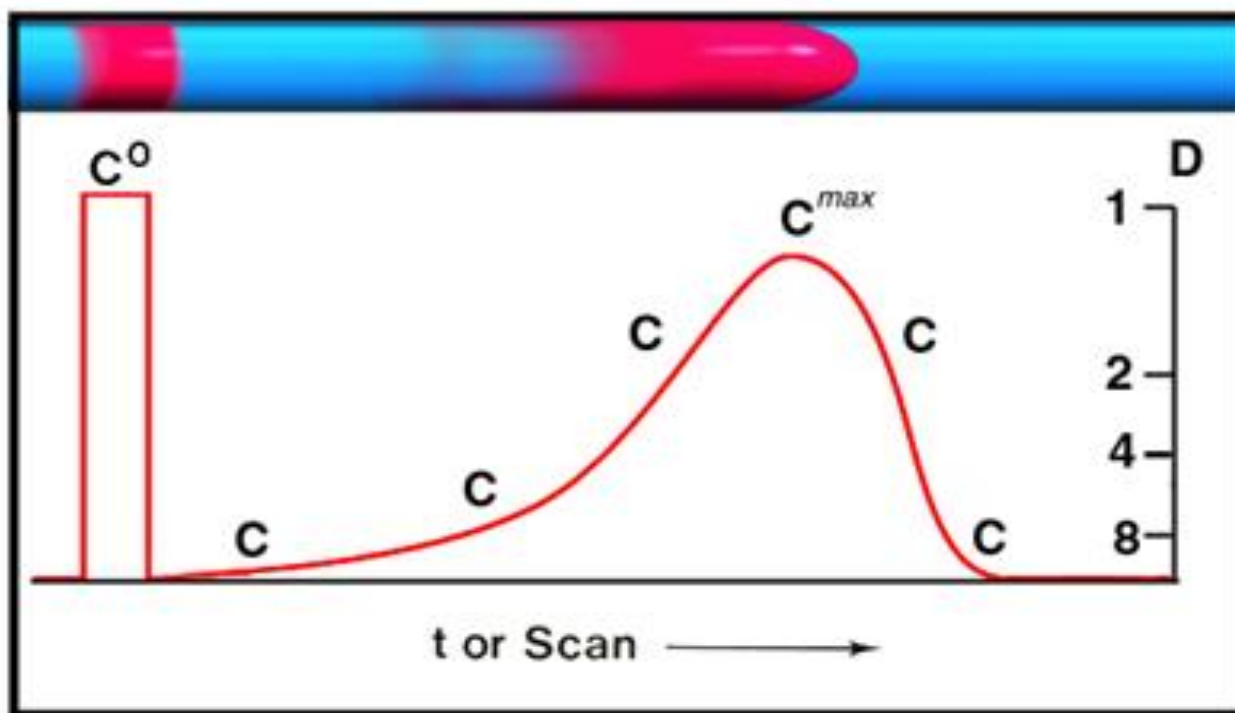
Ha a fizikai folyamat (diffúzió) mellett kémiai reakció is le játszódik, a minta diszperzióját e két folyamat együtt határozza meg. A reagens zóna és a minta zóna határfelületén folyamatosan képződik a termék, amely a detektorba érve a jelet szolgáltatja. Ha a mintát nem a reagens oldatba, hanem a hordozóba injektáljuk, vagy több reagensünk van a minta hígulása nagyobb mértékű lesz. (D nő).

6.3 A diszperziós tényező

A diszperziós tényező értéke alapján az áramlásos injektálásos rendszereket három csoportba sorolják:

Limited (D = 1 -> 2)
Medium (D = 2 - 10)
Large (D = 10 - 10,000)

$$D = C_0 / C_{max}$$

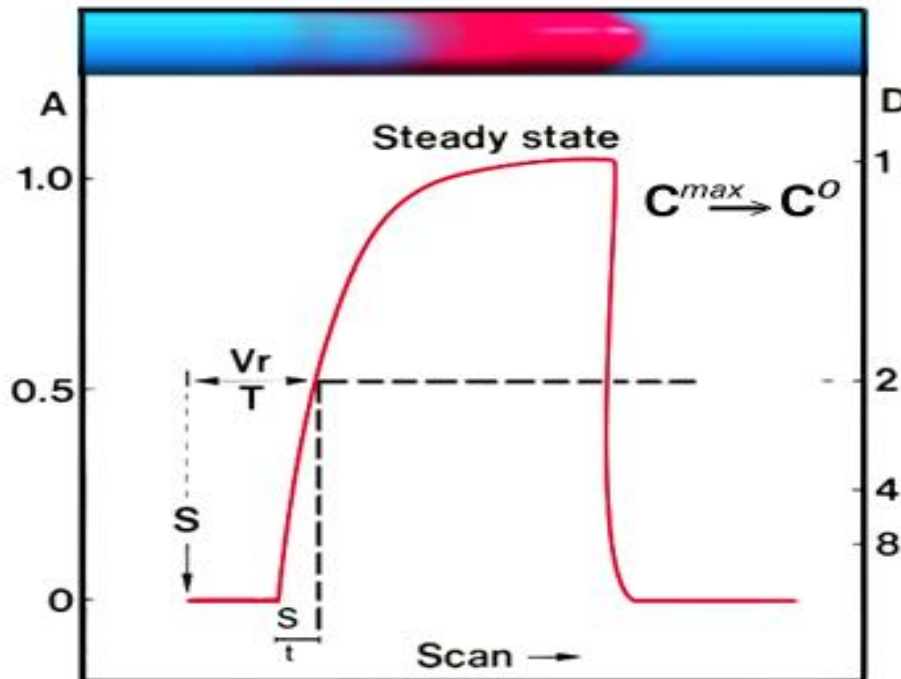


6.3.1 Limitált (alacsony) diszperzió

A limitált (korlátos) rendszer egyáramú, kémiai reakció nincs, a csőszakasz hossza rövid, a beadagolt mintatérfogat viszonylag nagy, így a minta csak kicsit hígul. Ezért a négyszögjel alig torzul, C_{max} értéke közelít C_0 -hoz. A jel felső vízszintes (stacioner) szakaszának hossza annál nagyobb, minél nagyobb a beadagolt mintatérfogat.

Ilyen rendszereket

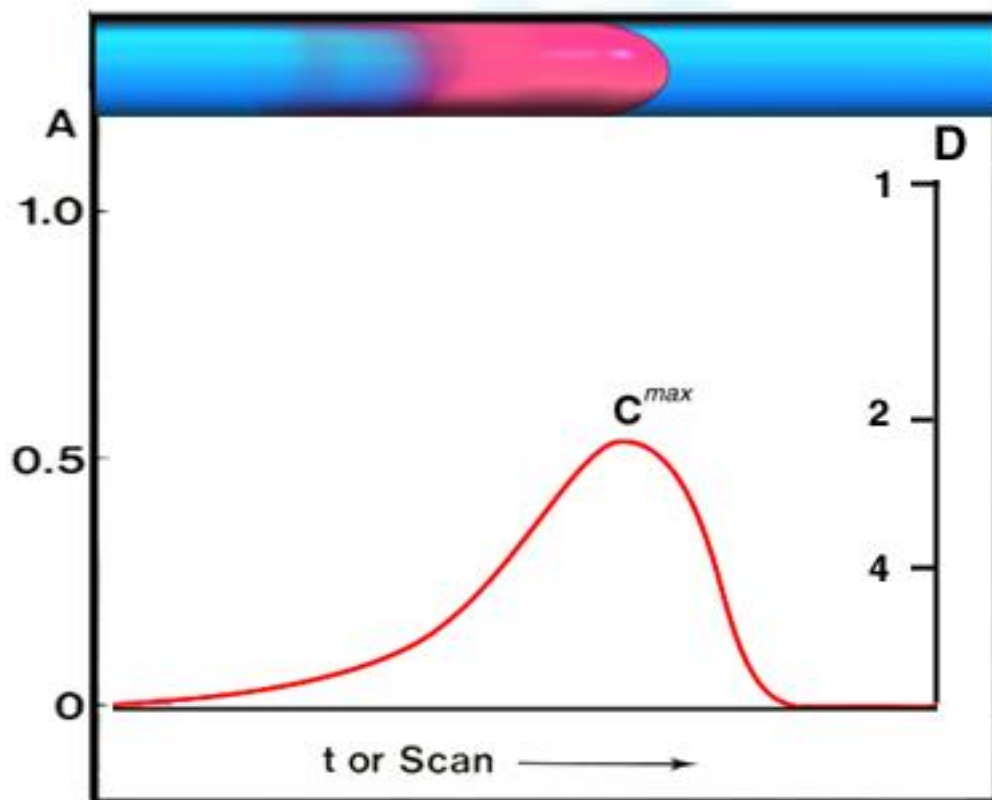
- pH, vagy vezetőképesség mérésekor,
- nagy érzékenységű csatolt analitikai módszereknél (HG-AAS, HG-ICP-MS) alkalmaznak, amikor nem cél a minta hígulása.



or time

6.3.2 Közepes diszperzió

Egyáramú rendszereknél kisebb mintatérfogat és hosszabb áramlási csatorna esetén érhető el, míg a kémiai reakciókon alapuló módszerek esetén mindig ebben a tartományban dolgozunk. A detektorban mérhető tranziens jel aszimmetrikus : meredekebben emelkedik, mint ahogyan csökken (jobbról balra nézzük, mivel a detektor az ábra szerint a jobb oldalon van).



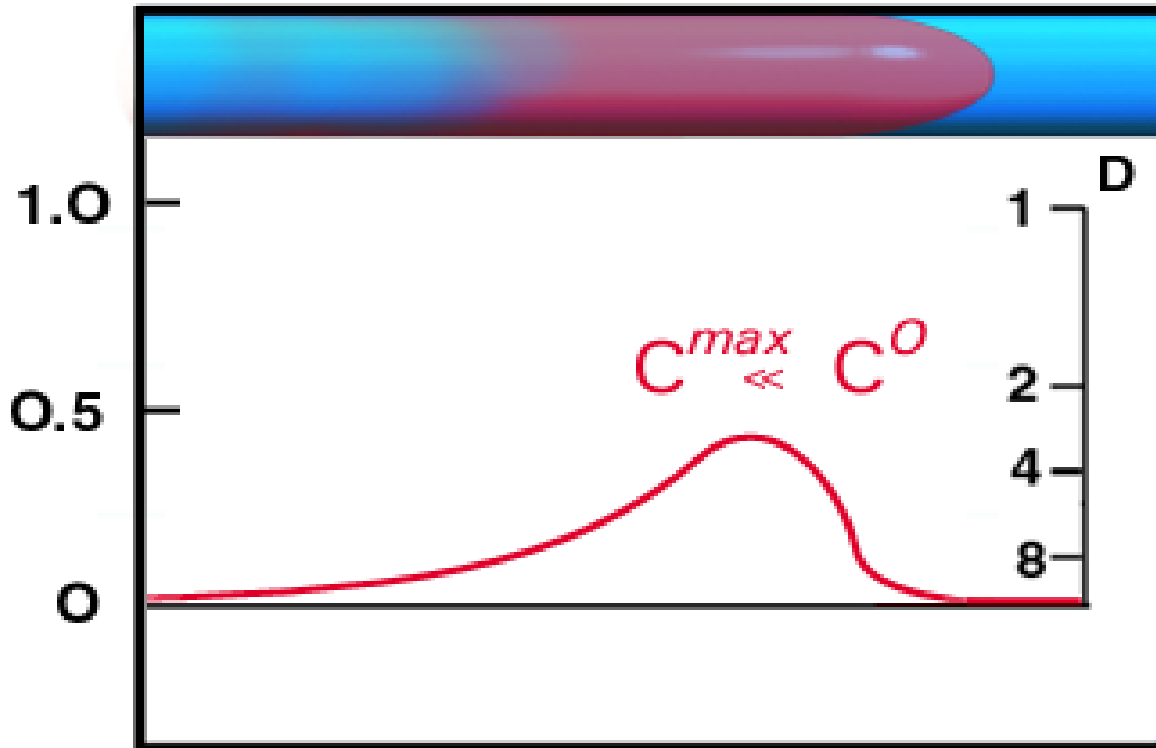
Az érzékenység növelése érdekében:

1. A mintatérfogatot limitálni kell.
2. A reagenst külön csatornán kell áramoltatni.
3. Megfelelően hosszú reakciócellát (keverőkamrát) kell biztosítani.
4. A diszperziós tényezőt 2-5 között célszerű tartani.

6.3.3 Nagy diszperzió

Ha tovább csökkentjük a beinjektált minta térfogatát, ugyanakkor növeljük az analíziscsatorna hosszát, vagy nagy térfogatú keverőkamrát építünk be a rendszerbe, a minta hígulása egyre nagyobb mértékű lesz és elérjük a nagy diszperzió tartományát. A detektorjel torzulása (aszimmetriája nő, ui. a lecsengő szakasza hosszan elnyúló lefutású lesz.

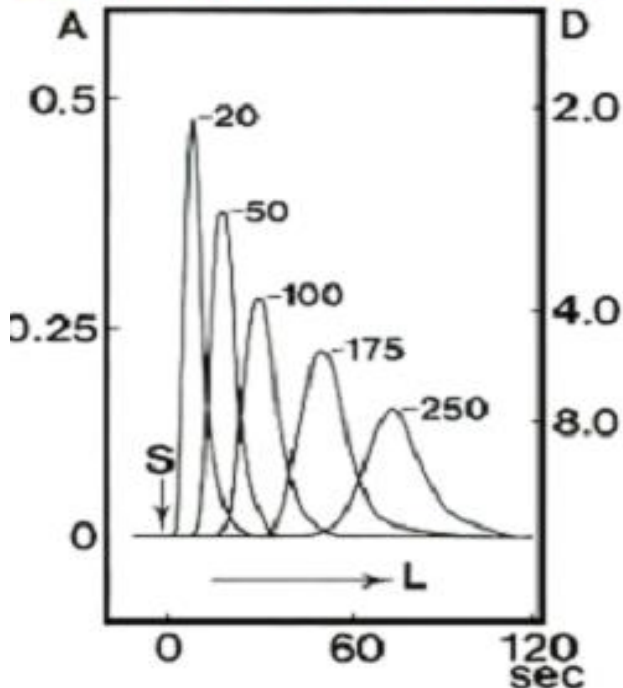
Ezt a tartományt akkor használjuk, ha mérendő koncentráció túlságosan nagy, így a mintát hígítani kell mielőtt a detektorba jutna.



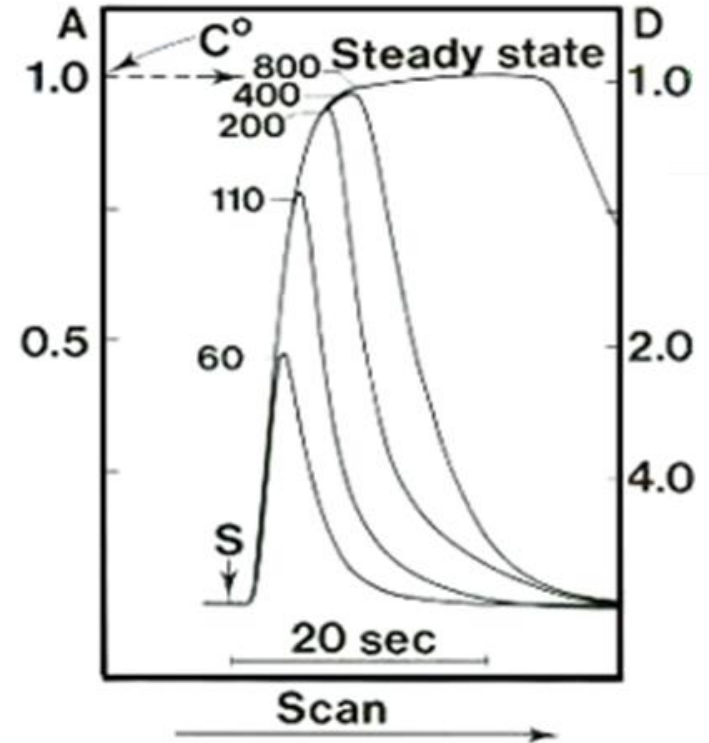
6.3.4. A mintatérfogat és a csőhossz hatása

A mintatérfogat növelésével nő a csúcsmagasság, mindaddig amíg el nem érjük a C_0 koncentrációmaximumot ($D=1$). Mivel a csúcsmagasság kb. ennek az 50 %-ig nő lineárisan a mintatérfogattal, célszerű ebben a tartományban dolgozni ($D=2$ környékén).

LENGTH OF CONDUIT (cm)



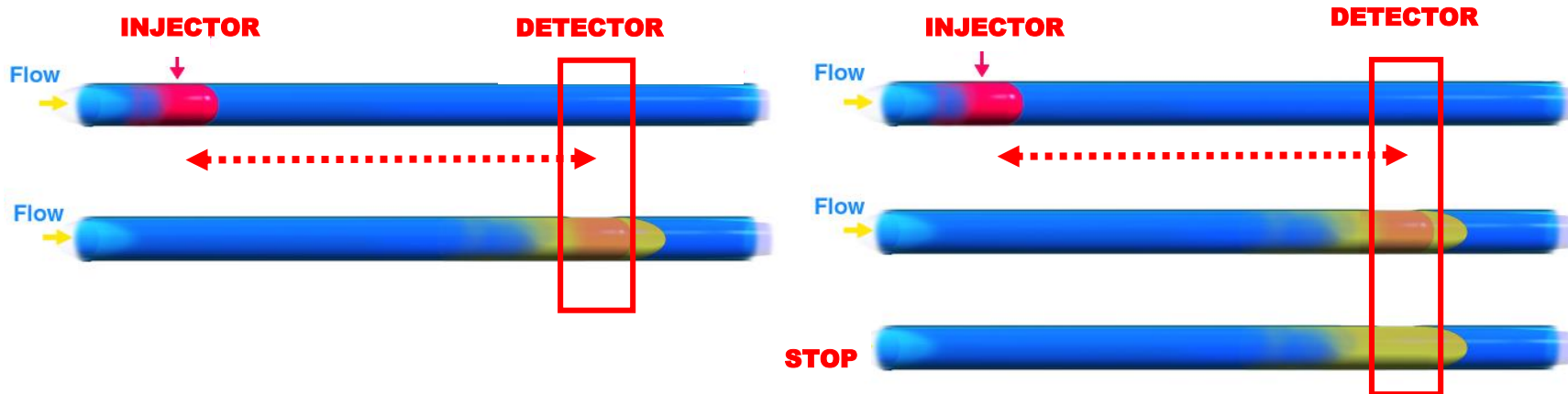
SAMPLE VOLUME (μL)



A reaktorcső hosszának növelésével nő a tartózkodási idő, ugyanakkor a diszperzió is, aminek következtében csökken a csúcsmagasság és szélesebb csúcsokat kapunk. A tartózkodási idő növelése előnyös a lassú reakciónál, de a széles csúcsok miatt csökkenti a hatékonyságot, ezért a konverzió növelését más módon kell biztosítani (lásd stop flow módszer).

7. Tartózkodási idő

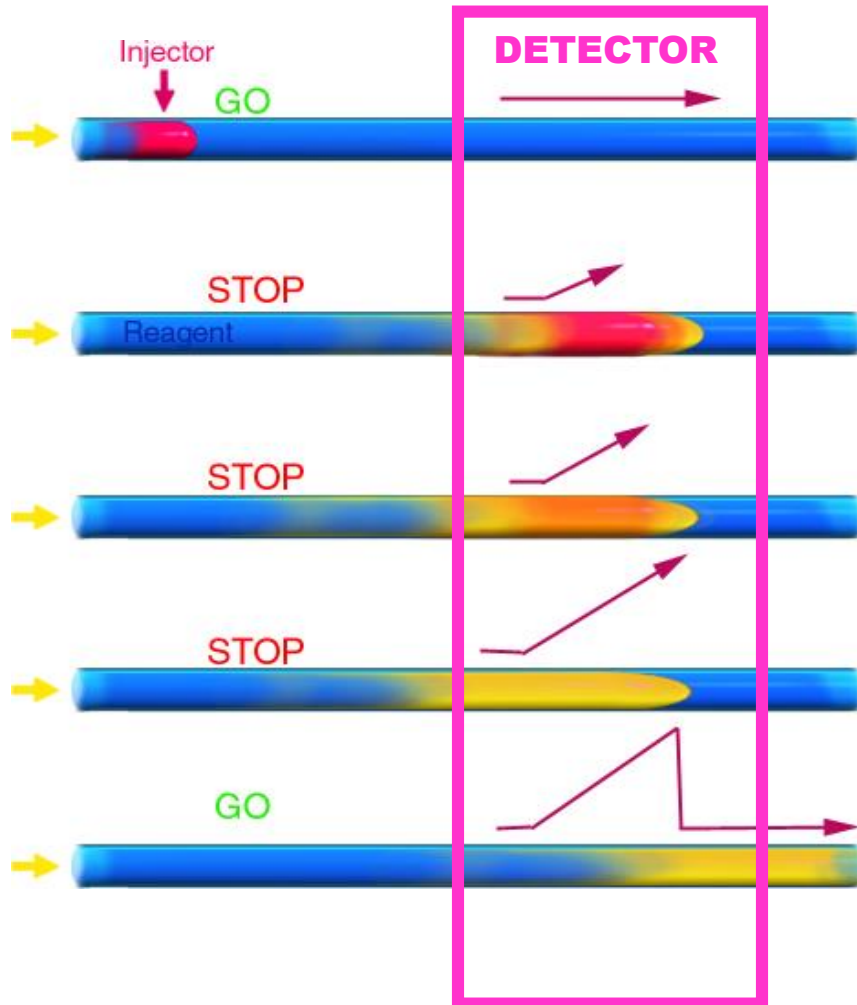
A kémiai reakció lefolyásához megfelelő tartózkodási időre van szükség. Az áramlásos analitikai módszernél **nem cél a teljes konverzió**, vagy az egyensúly elérése, azonban a megfelelő érzékenységű detektáláshoz megfelelő tartózkodási idő (→ megfelelő mintakonzentráció) szükséges.



Folyamatos áramoltatás: a minta beadagolásától a detektorjel maximumáig eltelt idő (közepes tart. idő) elegendő a kémiai reakció lefolyásához, így a detektorjel megfelelő nagyságú, a meghatározás érzékenysége megfelelő.

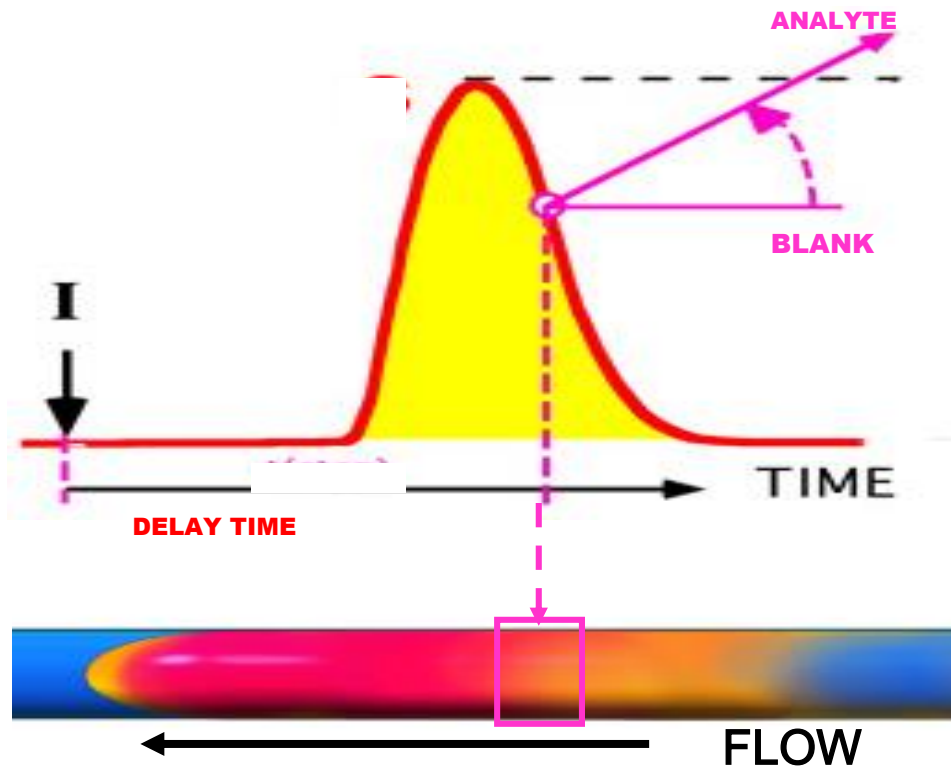
Az áramlás megállítása (stop flow): amikor a minta zónája a detektorba ér megállítjuk az áramlást, megnövelve ezzel a tartózkodási időt anélkül, hogy a csúcs diszperzióját is növelnénk. Így lassúbb kémiai reakciók is megfelelő érzékenységgel detektálhatók. További előny, hogy kisebb méretű reaktor-szakasz szükséges, kisebb mintatérfogat elegendő, kevesebb lesz a regdo.

7.1 A jel kialakulása a STOP FLOW módszernél



7.2. Stop flow: A koncentráció növekedése az áramlás megállítása után

- I : a minta beinjektálásának kezdete (t_0)
- \circ : a megállítás időpontja
- \square : a detektor megfigyelési pontja



7.2. Glükóz meghatározása enzimatisuk oxidációval, stop flow módszerrel

GLUCOSE OXIDASE



PEROXIDASE

