

3. Szervetlen anyagok atomabszorpciós színeképének meghatározása

1. Elméleti háttér

Az irodalomban az alábbi rövidítésekkel találkozunk:

AAS atomabszorpciós spektrometria

FAAS lángos (flame) atomabszorpciós spektrometria

GF-AAS grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria

ETAAS elektrotermikus atomabszorpciós spektrometria

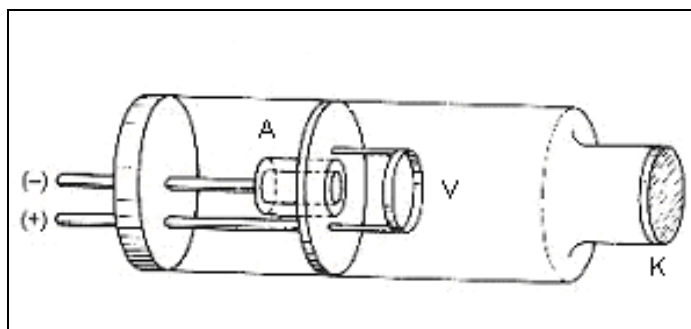
Elem	Hullámhossz	Elem	Hullámhossz	Elem	Hullámhossz
Ag	328,1	Hg	253,7	Ru	349,9
Al	309,3	In	325,6	Sb	217,6
As	193,7	Ir	264,0	Se	196,0
Au	242,8	Li	670,7	Si	251,6
Ba	553,6	Mg	285,2	Sn	286,3
Be	234,9	Mn	279,5	Sr	460,7
Bi	223,1	Mo	313,3	Te	214,3
Ca	422,7	Ni	232,0	Ti	365,3
Cd	228,8	P	213,6	Tl	276,8
Co	240,7	Pb	283,3	V	318,4
Cr	357,9	Pd	247,6	Zn	213,9
Cu	324,8	Pt	265,9		

A megvilágító, primer fényforrások: vajtkatódú lámpa, EDL lámpa.

Az elem fényabszorpciója akkor a legnagyobb, ha atomgőzeit a saját vonalas spektrumát kisugárzó fényel világítjuk át. A megvilágító fényforrásnak éles, vonalas színeképet kell sugározni. A rezonanciavonalak félértékszélessége közel 0,001 nm. A lángban az abszorpciós vonalak szélessége 0,01 nm körüli. Ezért az éles vonalakon nagy az abszorpció.

A legkisebb szélességű színeképvonalak a csökkentett nyomáson működő fényforrásokkal nyerhetők. Ilyenek: a vajtkatódlámpa és az elektród nélküli kisülési lámpa (EDL)

a) A vajtkatódlámpát használják általánosan megvilágító fényforrásként az atomabszorpciós analízisben.



Ábra. Vajtkatódlámpa

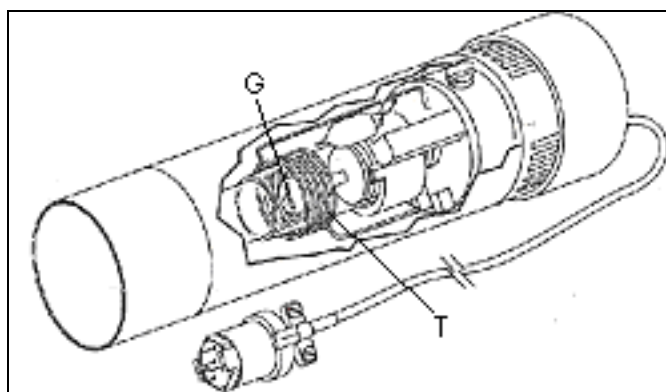
A vajtkatódlámpa speciális kisülési cső. A katód a meghatározandó elemből készül vagy ötvözőként tartalmazza azt. A katód üreges alakú, belső átmérője 2-5 mm. Az anód wolframból

készül. A katódot és az anódot zárt üveghengerbe forrasztják be. A lámpa kilépőablaka kvarc. Az evakuált lámpát 0,5-1,3 kPa (4-10 torr) neon vagy argon gázzal töltik meg. A kisülés a katód és az anód között 400-600 V feszültség hatására jön létre. Az áramerősség az elem gerjesztési sajátságaitól függően 5-15 mA között lehet. Ezt a gyártó cég megadja. A kisülés nyomán keletkező pozitív nemesgáz ionok nagy sebességgel a katód felületébe csapódnak és fématomokat szakítanak ki a katódból (katódporlasztás). Így keletkeznek a meghatározandó elem szabad atomjai. Ezek az atomok nagysebességű elektronokkal vagy ionokkal ütközve gerjesztődnek és az elemre jellemző vonalas spektrumot emittálják. A katódot körülvevő kerámia vagy csillámpala (Mária-üveg) védőernyő biztosítja, hogy a kisülés a katód belsejében legyen és ezáltal a vonalak nagy intenzitásúak legyenek. A fényforrás spektruma tartalmazza a nemes gáz vonalait is és a katódba beépített összes elem spektrumát. A neon megnöveli az emittált rezonanciavonalak intenzitását, mert ionizációs potenciálja sok fémnél és az argonénál magasabb. Argont akkor használnak, amikor a katódelem rezonanciavonalához közel van a neon vonala. Az argon vonaldúsabb, mint a neon.

A vájtkatódlámpák egyelemesek, tehát minden újabb elem mérésénél cserélni kell a lámpát. Ez hátránya ezt a fényforrást használó atomabszorpciós mérésnek. Készülnek többelemes (2-6) vájtkatódlámpák is. De ezek emissziójának intenzitása az egyes elemekre gyengébb, mint az egyelemeseké.

A vájtkatódlámpa élettartamát a gyártó cég megadja, ez 5000 mA óra vagy két év. Ha a lámpa 5 mA-rel működik, legalább 1000 óráig használható. Az illékony elemekre készült vájtkatódlámpák katódja gyorsan elpárolog s ezért a lámpa élettartama kicsi. Ennek kiküszöbölésére, főként az illékony elemekre az elektród nélküli kisülési lámpákat gyártják.

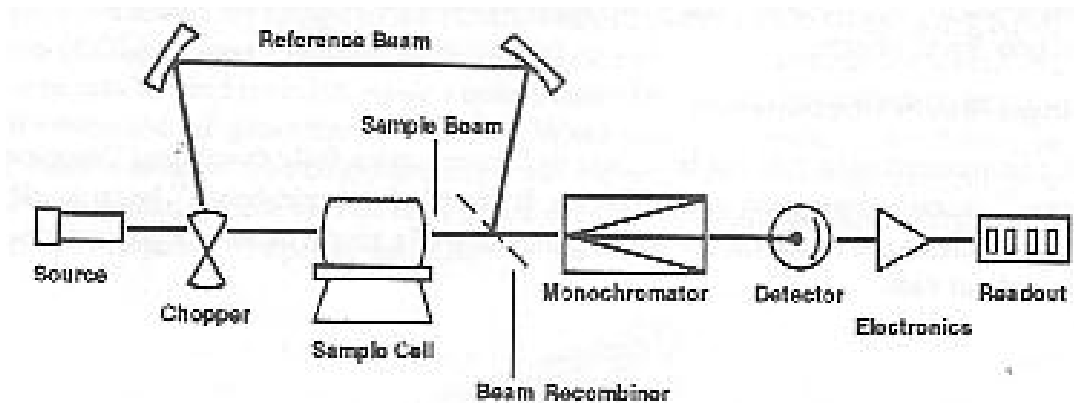
b.) **Elektród nélküli kisülési lámpa**, az u.n. EDL-lámpa (EDL = electrodeless discharge lamp) nagy intenzitású megvilágító fényforrás, főként illékony elemek meghatározására.



Ábra A rádiófrekvenciával gerjesztett EDL lámpa

Kis, zárt kvarccső – a lámpa – a meghatározandó fémből néhány mg-ot tartalmaz és néhány tized kPa néhány torr argonnal van megtöltve. A fém lehet tiszta fém jóddal együtt vagy illó jódidja. A csövet kerámiahengerbe helyezik, amire rádiófrekvenciás generátor antennáját tekerceselik. A rádiófrekvenciás tér inductív energiával elpárologtatja és gerjeszti a fématomokat a kvarccsőben. A lámpa az elem spektrumát sugározza. Az EDL-lámpa nagyobb intenzitású fényt sugároz, mint a vájtkatódlámpa és élettartama hosszabb. A fényintenzitás nem a mérés érzékenységet befolyásolja, hanem a jel/zaj viszonyt javítja. EDL lámpák különböző elemekre: As, Bi, Cd, Ce, Ge, Hg, K, P, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te, Ti, Tl, Zn, stb.

Minthogy a vájtkatódlámpa és az EDL lámpa éles, vonalas spektrumot sugároz, és az elemek abszorpciója is kis hullámhossztartományban történik, elegendő kis teljesítményű monokromátor a rezonanciavonalak kiválasztására a zavaró vonalak mellől.



Ábra Fényút a két-sugarmentes atomabszorpciós spektrométerben

A két csatornás két-sugaras rendszerrel két megvilágító fényforrást használunk és mindegyik fénye ugyanazon az atomizátoron halad át. Mindegyiknek saját monokromátora és detektora van. A felhasználása sokoldalú: egyidejűleg két elemet lehet mérni; emisszióban és abszorpcióban is működik; a minta mennyisége lecsökken, a mérés ideje lerövidül; a háttérkorrekciót a másik csatornával lehet végezni, pl. két különböző vonalon mérni; a két csatorna abszorbancia-aránya is mérhető, ami lehetővé teszi belső standard használatát. Ez esetben az analizálandó elemet és egy másik elemet, amely az oldatban lehet vagy hozzáadjuk, függetlenül mérjük és abszorbanciájukat arányba állítjuk.

A monokromátornak két rése van, a belépő és a kilépő rés, ezek azonos szélességűek. A fényfelbontó rész a prizma és a rács. A szokásos prizmás monokromátorok a távoli UV tartományban, míg a rácsos monokromátorok a közeli UV-ben és a láthatóban felelnek meg a legjobban. Az atomabszorpciós spektrométerekben a rács első rendű hullámhosszon működik, $1400 - 3000$ vonal mm^{-1} -ű. Rendszerint két rácsot alkalmaznak, egy holografikus az UV-ben és egy más típusút a láthatóban. (A rács blaze (csillogó) hullámhossza, az optimális határfokú, 210 nm és 580 nm.) A tartomány $179 - 900$ nm. A spektrális sáv szélesség $0,03 - 7$ nm az UV és $0,06 - 14$ nm a látható tartományban. A spektrális sáv szélesség ($\Delta\lambda_s$) egyenlő a monokromátor adott hullámhosszon érvényes reciprok vonaldiszperziójának (nm/mm) és a résszélességnek (mm) szorzatával (a ki- és belépő rés azonos szélessége mellett).

Az érzékelő az elektronsokszorozó. Minőségétől függően $193,7$ nm (As) a legkisebb, $852,1$ nm (Cs) a legnagyobb hullámhosszú fénysugár, aminek a mérésére alkalmas. A detektorra a rezonanciavonal és az atomizátor emittált fénye jut. A láng és a grafitkemence emisszióját molekulásavok és részecskék szórt fénye adja. A rezonancia sugárzásra van szükségünk, ezért ennek a fényt modulálják elektromosan vagy mechanikusan. A lámpa tápárama váltóáram (280 V 300 Hz például) és erre a frekvenciára hangolják az erősítőt. Két-sugarmentes készüléknél az atomizátor előtti chopper adott frekvencián bontja a lámpa fényét két fényútra. A sugárzás szabályosan változó intenzitása a detektorban váltóáramot kelt. Az abszorbanciát digitális kijelzőn, képernyőn olvassuk le.

A mai atomabszorpciós spektrométerek mikroprocesszorral vezéreltek: a központi készülék és a periférikus elemek, mint a grafitkemence és az automata mintaadagoló is. A készülék az analitikai jelet adott ideig integrálja, kalibrációs görbét vesz fel, görbe-korrekciót alkalmaz, az eredményt a kívánt formában képernyőn megjeleníti, az érzékenységet, relatív standard deviációt megadja. Szoftverrel választjuk ki a kívánt technikát (lángos, grafitkemencés, stb. mód) és az analízis kívánalmait. Grafitkemencés atomabszorpciónál csúcsterületi integrálás vagy csúcsmagasság szerinti kiértékelés lehetséges.

Az atomabszorpciós spektrométerek többnyire lángemissziós mérésre is alkalmasak, ekkor a láng által kisugárzott fényt chopper szaggatja olyan frekvenciával, ami megfelel az erősítőnek.

Az atomabszorpciós spektrometria analitikai teljesítőképessége

Az atomabszorpciós analízis relatív módszer, kalibráló görbéből olvassuk le az eredményt. Adott koncentrációban a különböző elemek abszorbanciája különböző. Összehasonlításukra a következő alapfogalmakat kell ismernünk.

Érzékenység, S , az analitikai görbe meredeksége

$$S = \frac{dA}{dc} \text{ vagy tömegre } S = \frac{dA}{dm}.$$

Az érzékenységek összehasonlítására a **karakterisztikus koncentrációt** (vagy tömeget) használják. A karakterisztikus koncentráció a mérendő elemnek az a koncentrációja (c_0), ami 0,0044 abszorbanciát illetve 1 % abszorpciót ad. Ugyanez tömegre számolva, a **karakterisztikus tömeg** (m_0). Az érzékenység az analitikai jel nagyságára utal. Pl. Cu karakterisztikus koncentrációja 0,03 ppm. Extrapolálható, hogy 3 ppm koncentrációjú réz oldat 0,440 abszorbanciát ad a görbe lineáris szakaszán.

A **kimutatási határ** az elem legkisebb koncentrációja vagy tömege, amit adott statisztikai biztonsággal kimutathatunk. IUPAC ajánlás szerint⁴ a kimutatási határ a vak jelének (10 mérés) középértéke +3-szor a standard deviációja.

A műszeres kimutatási határ az a legkisebb koncentráció, amit a műszerrel mérhetünk. Az optimális paramétereket beállítva tiszta vizet használunk (desztillált, ioncserélt, grafitkemencés módszernél, szubboiling) mintaként, ez a vak oldat. A szokásos vak oldat az a minta, ami a mérendő elemet nem, csak a reagenseket és az oldószert tartalmazza.

A kimutatási határt a regressziós analízissel kapott kalibráló görbéről határozhatjuk meg.¹¹ Ahol a görbe metszi az ordinátát, amire az abszorbanciát mértük fel, az az érték felel meg a vak oldat abszorbanciájának (A_v). 10 mérésből számítjuk a vak standard derivációját (s_v). A kimutatási határnak megfelelő koncentráció a görbéről leolvadva az $A_v + 3s_v$ -nek felel meg. Ez igen kis érték, a valódi mintákra a mérhetőség határát adják meg, ami 6-10-szerese a kimutatási határnak.

A kimutatási határ inverz jellemzésére vezették be a **kimutatási képesség** fogalmát. Ha egy analitikai eljárással kis kimutatási képesség érhető el, akkor azt „jó” kimutatási képességűnek tekintjük.

Mint ahogy az atomgözök tartózkodási ideje a grafitküvetében nagyobb, mint a lángban, a grafitkemencés atomabszorpciós módszer kimutatási határa 2–3 nagyságrenddel kisebb a lángos módszernél. Az előbbinél az abszolút kimutatási határt megadhatjuk, mert a küvetében a szilárd anyagot atomizáljuk.

A lángos módszernél az abszorpciós jel folyamatos, a grafitkemencésnél tranziens, csúcsmagasságot vagy csúcsterületet mérünk a koncentráció meghatározásához.

$$\text{A \% -os relatív szórás (RSD relatív standard deviáció)} \left(\frac{s}{x} 100 \right)$$

lángos 0,3 – 1 %

grafitkemencés 1 – 5 %

A kalibráló oldatok koncentrációja:

lángos: 10^{-2} – 10^{-5} %

grafitkemencés 10^{-6} – 10^{-8} %

2. Mérőberendezés

- felépítése (blokk-sémája)
- működésének leírása

Az elektródnélküli kisülési lámpák (electrodeless discharge lamp, EDL) a legintenzívebb és a legkisebb vonalszélességű lámpák közé tartoznak. Az EDL fénykibocsátásának alapja egy induktív csatolású kisülés, amelyet (pl. 27,12 MHz-es) elektromágneses rádiófrekvenciás térben hoznak létre. A kisüléshez vezető fizikai folyamatokat sematikusan a 3-4-es ábra mutatja be. A tekercsen átfolyó $i(t)$ rádiófrekvenciás áram $H_z(t)$ intenzitású váltakozó mágneses mezőt indukál. Ez a mágneses tér hozza létre a forgó $E(t)$ teret, amely az induktívan csatolt kisülés hajtóereje. A jól ismert induktívan csatolt plazmával (inductively coupled plasma, ICP) szemben – mely légköri nyomáson működik – az EDL zárt kvarcburájában kisnyomású plazma keletkezik.

Spectral Range	190 to 900 nm
Spectral Bandwidth	0.25, 0.75, and 2.0 nm
.	.
Photometric System	High efficiency Double Beam Optics
Photometric Range	0 to 2.0 Abs
Photometric Integration Time	0.5 to 99 sec
.	.
Monochromator	Czerny-Turner design, 330 mm focal length with 1800 lines/mm holographic grating with hard coated optical components
.	.
Sample Introduction System	
Spray Chamber	Inert polymer mixing chamber made of high strength composite material.
Nebulizer	High Precision stainless Steel nebulizer, with option to use the Pt-Ir capillary
Flow Rate	User-adjustable from 3 to 8 mL/min
Burner	Standard 10 cm all-titanium burner head
.	.
Light Source	Hollow Cathode Lamp (HCL)
.	.
Background Correction	High energy Deuterium Lamp, supplied as a standard item
Safety Features	Fully interlocked operation prevents ignition if the proper burner head, the nebulizer, end cap or burner drain system is not correctly installed, the level of the liquid is incorrect or gas pressures are too low. Interlocks will automatically shut down the gases if flame not detected. The flame is automatically and safely extinguished in the event of a power failure or when the emergency flame shut off button is used.
Flow Control	Integral Gas control system with panel flow meters
Detector Data System	Wide range Photomultiplier tube R928
Detector Data System Control	Microprocessor; sealed membrane keypad
Detector Data System Display	240 x 64 dots Graphics type LCD module
Detector Data System	Parallel port

Hardcopy	
.	.
Power Supply HC Lamp	0 to 30 mA, modulated dual supply (for two lamps)
Power Supply D2 Lamp	15 to 300 mA, modulated
Power Supply PMT	-200 to -1000 V
.	.
Power Input Switchable	100 & 230V \pm 10%, 50/60 Hz, Max. 220 VA
Dimension	822 + 90 x 550 x 395 mm
Weight	70 kg
Warranty	1 year
Accessories Optional	Hollow Cathode Lamps, 5 cm N2O-C2H2 burner head, Nebulizer with Pt-Ir capillary, air compressor,

3. Mérés leírása

4. Minta előkészítés

- fizikai előkészítés
- kémiai előkészítés

5. Mérési feladatok

Csapvíz minta elemösszetételének meghatározása

Az előzőekben ismertetett módon (3.5.1 gyakorlat) vett ivóvízminta elemzése. Határozzuk meg 5 párhuzamos mérésből a víz Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn és Cr tartalmát. Adjuk meg az átlagot, szórást és kimutatási határt.

6. Kiértékelés

Az elkészített spektrumok segítségével kvalitatív (minőségi) és mennyiségi (kvantitatív) elemzést végzünk.

7. Alkalmazási területek

Az atomabszorpciós spektrometria alkalmazási területei

A lángos és a grafitkemencés módszer lehetővé teszi széles koncentráció-tartományban, legalább 70 elem meghatározását. Az atomabszorpciós spektrometria alkalmazása az alábbi területeken általános:

klínikai, gyógyszeripari, agrokémiai, élelmiszeripari, geokémiai, fémipari, petrolkémiai, törvényszéki, víz, környezetvédelmi analízis. A rutinanalízist szabványok szerint végzik. A mintavétel és a minta kezelése az analízis előtt, szintén megszabott.

FI-AAS alkalmazási területei:

környezetvédelem és mezőgazdaság;
geológia és fémipar;
klínikai-és gyógyszervizsgálatok.

Fontos terület napjainkban az elválasztási technikák összekapcsolása atomspektrometriás detektálással, amikor a cél a speciáció. A speciáció az az eljárás, amivel bebizonyítjuk, hogy a mérendő elem milyen atomos vagy molekuláris formában volt jelen a mintában. Ennek jelentősége klinikai és környezeti mintákban igen nagy. Pl.: As, Sb, Sn, Hg és Se szerves és fémorganikus formáinak meghatározása gázkromatográfiás vagy HPLC-s elválasztás után.

Interneten elérhető leírások

1	Atomspektroszkópia http://www.muszeroldal.hu/measurenotes/atomi_spektroszkopiak.pdf
2	Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria http://hu.wikipedia.org/wiki/Induktív_csatolású_plazma_atomemissziós_spektrometria
3	Szerves anyagok spektroszkópiái vizsgálata (Dr. Gáspár Attila) http://inorg.unideb.hu/

Irodalom

1. Monaster, A., Golightly, D.W.: Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VHC Publishers Inc., 1987.
2. Pungor E.: Analitikai Kémia, BME jegyzet, Budapest, 1978.
3. Mika J., Török, T: Emissziós színképelemzés I., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968.
4. Papp L.: Műszeres analitikai kémiai előadások ábra és képletgyűjteménye, KLTE jegyzet, Debrecen, 1991.
5. Zimmer K.: XIX. Magyar Színképelemző Vándorgyűlés előadásai, Győr, 1976.

Kérdések az önálló felkészüléshez

1. Induktívan csatolt plazma sugárforrás (ICP) fizikai és spektrokémiai jellemzőinek ismertetése, szerkezeti felépítése.
2. Mono- és polikromátorok felépítése és működése.
3. A színképvonal háttérkorrekció elve és gyakorlati megvalósításai.
4. Abszolút és relatív vonalintenzitások mérésének analitikai értelmezése és jelentősége.
5. Fotoelektronszorzók működési elve, a jelfeldolgozás fázisai a spektrometriában.
6. ICP emissziós spektrometria alkalmazási területei és teljesítőképessége (mintaigény, reprodukálhatóság, kimutatási határ, dinamikus tartomány).
1. Lángspektroszkópiai módszerek elve (emisszió, abszorpció, fluoreszcencia). Az egyes módszerek és készülékek mérési elve
2. Milyen folyamatok játszódnak le, ha egy fémsó-oldatot a lángba juttatunk? Milyen típusú részecskéket használhatunk fel lángemissziós, ill. atomabszorpciós méréshez?
3. Milyen részekből állnak a FES készülékek? Mi az egyes egységek funkciója?
4. Milyen részekből állnak a FAAS készülékek? Mi az egyes egységek funkciója?
5. Jellemezze a lángspektrometriában használatos lángokat!
6. Hogyan történik a folyadékminta bevitele a spektrométerbe?
7. Az üregkatódlámpa felépítése, a szaggató szerepe.
8. Hogyan történik a megfelelő hullámhosszúságú fény kiválasztása (fényfelbontás)? Mi a fényfelbontó eszközök működési elve?
9. Hogyan történik a spektrométerekben a fény detektálása?
10. Milyen zavaróhatások lépnek fel a lángspektrometriában?
11. Jellemezze a leggyakrabban használatos kiértékelési módszereket!