

4. Szervetlen anyagok atomemissziós színeképének meghatározása

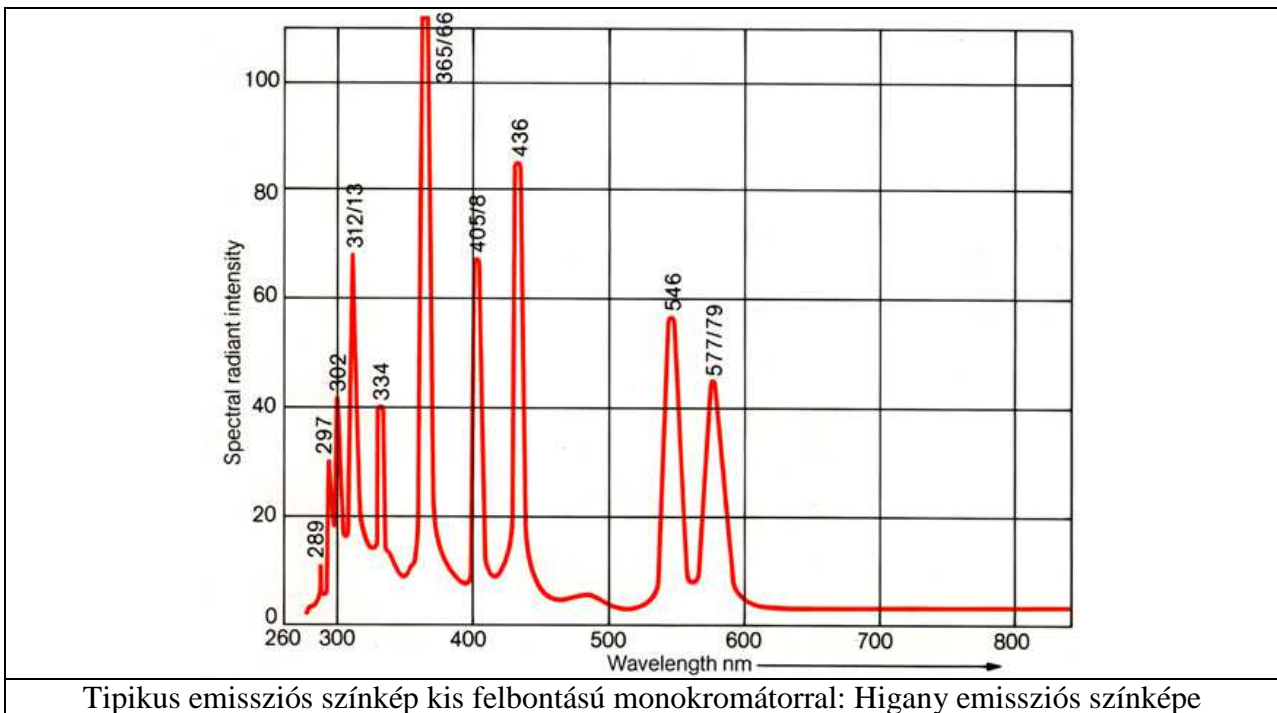
- 1.1. Emissziós lángspektrometria,
- 1.2. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria
- 1.3. Lézer indukált plazma emissziós spektroszkópia

1. Elméleti háttér

1.1. Emissziós lángspektrometria, lángfotometria

<http://ttkhok.elte.hu/~sedit/anal/>

A lángfotometria lánggerjesztéssel végzett mennyiségi színeképelemzés a látható és közeli ultraibolya színeképtartományba. Lángfotometria régebbi elnevezés. A név utal a műszerben alkalmazott interferenciaszűrőkre és a fényelektromos észlelési módra. A ma használatos műszerek legtöbbször monokromátort és fotoelektronsokszorozót használnak, ezért a spektrometria elnevezés, de a lángfotometria változatlanul használatos. (Spektrométer: Az optikai színekép létrehozására és fényelektromos észlelésére alkalmas berendezés)



A mintaoldatot aeroszolként visszük a lángba, ahol elpárolgás és disszociáció során szabad atomok keletkeznek és a láng hőmérsékletén a gázmolekulákkal ütközve gerjesztődnek. A gerjesztett állapot élettartama 10^{-8} s nagyságrendű. Az atom spontán emittál egy fotont és visszajut az alapállapotba. Lángban a rezonanciavonalak gerjesztődnek. A szabad atomok emissziós színeképe vonalas. A lángban keletkezett oxidok sávos emissziót adnak. A kibocsátott fény intenzitása arányos a jelenlévő atomok számával. Az elem koncentrációját meghatározhatjuk a kiválasztott vonalon (sávon) a fény intenzitásának mérésével, ha az intenzitást összehasonlítjuk az elem ismert koncentrációjú oldatának azonos körülmények közötti atomizálása és gerjesztése után nyert fényintenzitással. A mérés 0,1 – 100 $\mu\text{g/ml}$ koncentrációtartományban történik, az elemtől függően.

A lángfotometriásan mérhető elemek gerjesztési energiája, $E < 5e$ V. Főleg alkáli – és alkáliföldfémek meghatározására alkalmazzák az atomabszorpciós analízis elterjedése óta.

A lángfotométer az emissziós, a fényfelbontó, az érzékelő és a kijelző egységből áll. Az emissziós egység részei: a mintatartó, a gázadagoló rendszer, a porlasztó, az égőfej, a láng.

1. táblázat. A lángspektrometriában alkalmazott, sztöchiometrikus gázelegyű lángokkal elérhető maximális lánghőmérsékletek. Az előkevert lángok jellemzői

Éghető gáz	Oxidáló gáz	Hőmérséklet (°C)	Égéssebesség (cmsec ⁻¹)
Acetilén	Levegő	2400	160-266 (160)
Acetilén	N ₂ O (dinitrogén-oxid)	2800	260
Acetilén	Oxigén	3140	800-2480 (1100)
Hidrogén	Levegő	2045	324-440 (320)
Hidrogén	N ₂ O	2690	390
Hidrogén	Oxigén	2660	900-3680 (2000)
Propán	Levegő	1925	43
Dicián	oxigén	4500	
Szénszubnitrid (C ₄ N ₂)	Ózon	5300	

2. Táblázat Az elemek első rezonanciavonala, alapvonal.

Elem	Gerjesztési energia, (eV)	Hullámhossz, (nm)	Elem	Gerjesztési energia, (eV)	Hullámhossz, (nm)
Li	1,8	670,8	Ga	3,1	417,2
Na	2,1	589,0	La	2,5	625,0
K	1,6	766,4	Mn	3,1	403,1
Rb	1,6	780,0	Fe	3,3	372,0
Cs	1,4	852,1	Co	4,0	345,3
Mg	4,3	285,2	Ni	3,6	341,5
Ca	2,9	422,7	Cu	3,8	324,7
Sr	2,7	460,7	Ag	3,8	328,1
Ba	2,2	553,5	Zn	5,8	213,9
Al	3,1	396,1	Cd	5,4	228,8

1.2. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria

http://hu.wikipedia.org/wiki/Induktív_csatolású_plazma_atomemissziós_spektrometria



ICP-AES készülék

Az **induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria** (ICP-AES), vagy más néven induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES) nyomelemek meghatározására szolgáló műszeres analitikai módszer.

Ennél az emissziós spektroszkópiai 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 kapcsolatban van a mintában előforduló elem koncentrációjával.

Az ICP-AES két részből áll, a plazmagenerátorból és egy optikai spektrométerből. Az ICP égő 3 koncentrikus kvarcüveg csőből áll. Az égőt egy rádiófrekvenciás (RF) generátor vízhűtéses tekercse veszi körül. A plazmát általában argongázból állítják elő.

Amikor az égőt bekapcsolják, az RF generátor erős mágneses teret hoz létre. A plazmát úgy gyűjtik be, hogy az áramló argongázban egy Tesla-tekerccsel szikrakisülést hoznak létre. A nagyfrekvenciás térben az argongáz ionizálódik, és sajátos forgásszimmetriájú áramlási mintázat szerint áramlik az RF tekercs mágneses mezeje felé, ahol a töltött részecskék és a semleges argonatomok közötti rugalmatlan ütközések révén stabil, magas hőmérsékletű – 6000–8000 K-es – plazma keletkezik.

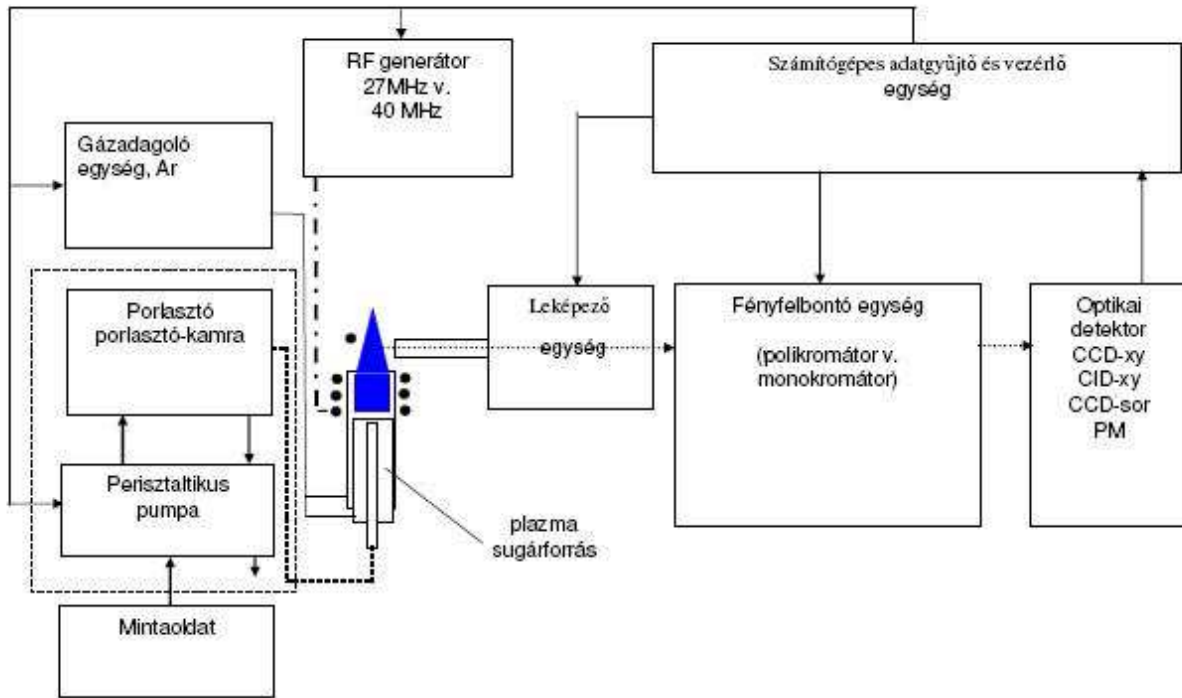
A vizes vagy szerves oldószeres mintaoldatot perisztaltikus pumpa segítségével vezetik a porlasztóba, ahonnan a porlasztott oldat közvetlenül a plazmába jut. A minta a plazmában az elektronokkal és más töltött részecskékkal történő ütközések révén töltött ionokra esik szét. A molekulák az őket alkotó atomokra bomlanak, melyek aztán elektront adnak le és vesznek fel, miközben az elemre jellemző karakterisztikus hullámhosszúságú sugárzást bocsátják ki.

A plazmalángot egy meghatározott ponton „elvágnak”, többnyire nitrogén vagy száraz sűrített levegő segítségével. Ezután az emittált fényt 1 vagy 2 továbbító lencsével fókuszálják a diffrakciós rácsra, ahol az összetevőire bomlik. A kibocsátott fény intenzitását az egyes elemekre specifikus hullámhossznál elhelyezett fotoelektron-sokszorozó csövekkel mérik.

Az egyes vonalak intenzitását a korábban mért, az elem ismert koncentrációjának megfelelő intenzitásokhoz hasonlítják, majd a mintában levő koncentrációt a kalibráló egyenes extrapolálásával/interpolálásával számítják ki.

Az ICP-OES készülékek fő egységei és azok kapcsolata

Élelmiszerek makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



Induktív Csatlósú Plazma Atom Emissziós Spektrométer

Az induktív csatlósú plazma atom emissziós spektrometria (ICP-AES) a legmodernebb műszeres analitikai módszerek közé tartozik. A gyorsaság, ill. a csekély zavaróhatás miatt az induktív csatlósú plazma (ICP) sugárforrással működő spektrométerek ideális analitikai rendszerek kémiai elemek vizes és nemvizes oldatokból történő meghatározására.

Az analitikai laboratóriumok egyre növekvő követelményekkel néznek szembe: növekvő mintaszám, csökkenő analízis idő, több elem meghatározása, kis kimutatási határok, költségek csökkentése stb. Az ICP-AES módszer jól automatizálható, az automata mintaváltós, számítógép vezérelt elemző rendszerek percnként képesek egy-egy oldatmintából (kb. 2 cm³) 20-50 elemre minőségi és mennyiségi elemzést elvégezni.

Kimutatási határa 10⁻⁴ – 10⁻⁷% (µg/cm³ – µg/dm³), az egyetlen hitelesítő görbével átfogható dinamikus koncentráció tartomány 5-6 nagyságrend. Folyamatos mintabetáplálás mellett a sugárforrás emissziójából detektált jel relatív szórása néhány < 0,1%. A készülékek beszerzési költsége magas (10-40 MFt), ezzel szemben áll nagy termelékenysége, napi 3 műszakban kb. 1000 minta vizsgálható 30-50 elemre. Így a műszer beszerzési költségének megtérülése gyors. Üzemeltetési költsége elsősorban az argon gáz felhasználásából adódik, mely 1-1,5 m³/óra.

1.3. Lézer indukált plazma emissziós spektroszkópia

A Lézer Impulzussal keltett Plazma Időbontott Emissziós Spektroszkópiája (LIPIES) egy sokoldalú **felületfizikai és felületkémiai vizsgálati módszer**. Széleskörű alkalmazási lehetőségekkel bír

- alacsonyán ötvözött fémek (vas, alumínium, ipari fémötvözet) mérése
- két-, három fő komponensű fémötvözetek (bronz, aranyékszer, orvosi fém protézisek) mérése,
- kriminalisztikai vizsgálatok (ólomlövedékek, üvegek, kerámiák vizsgálata),
- kőzetminták ércek, talajminták vizsgálata, környezetanalitika
- lézerrel indukált kétatomos molekulák (C₂, CN) emissziójának tanulmányozása
- kerámia-, festékréteg vizsgálat,

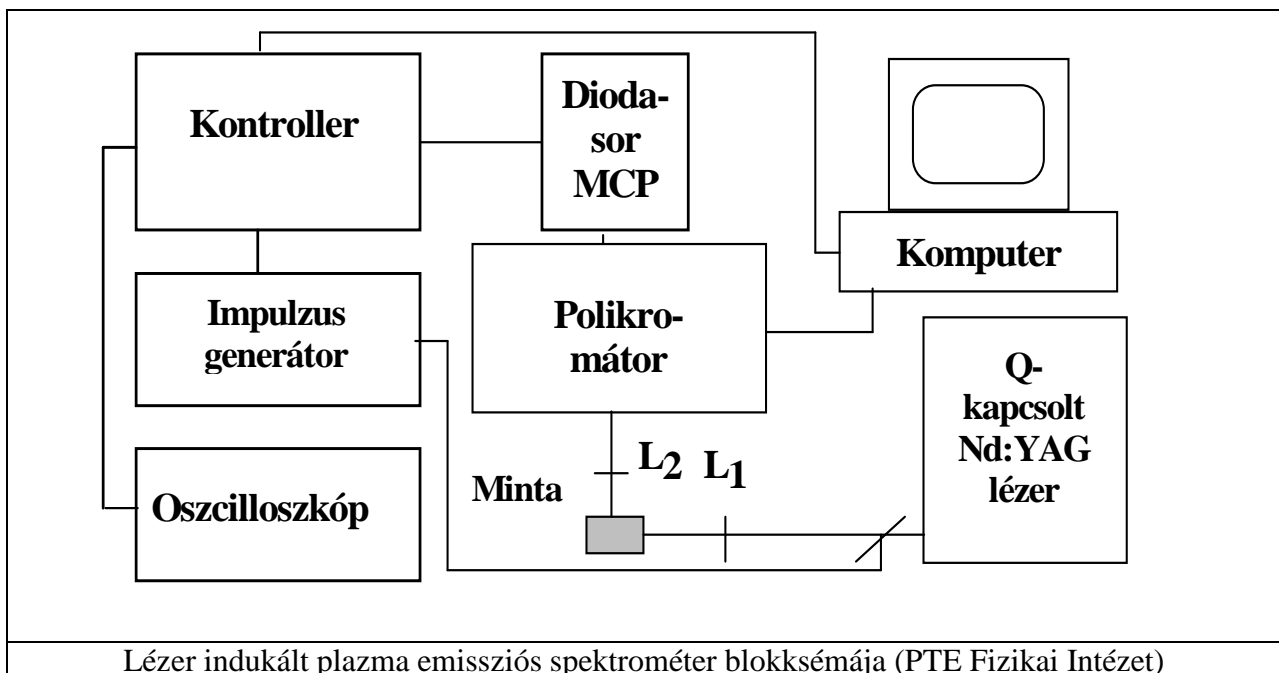
2. Mérőberendezés

- felépítése (blokksémája)
- működésének leírása

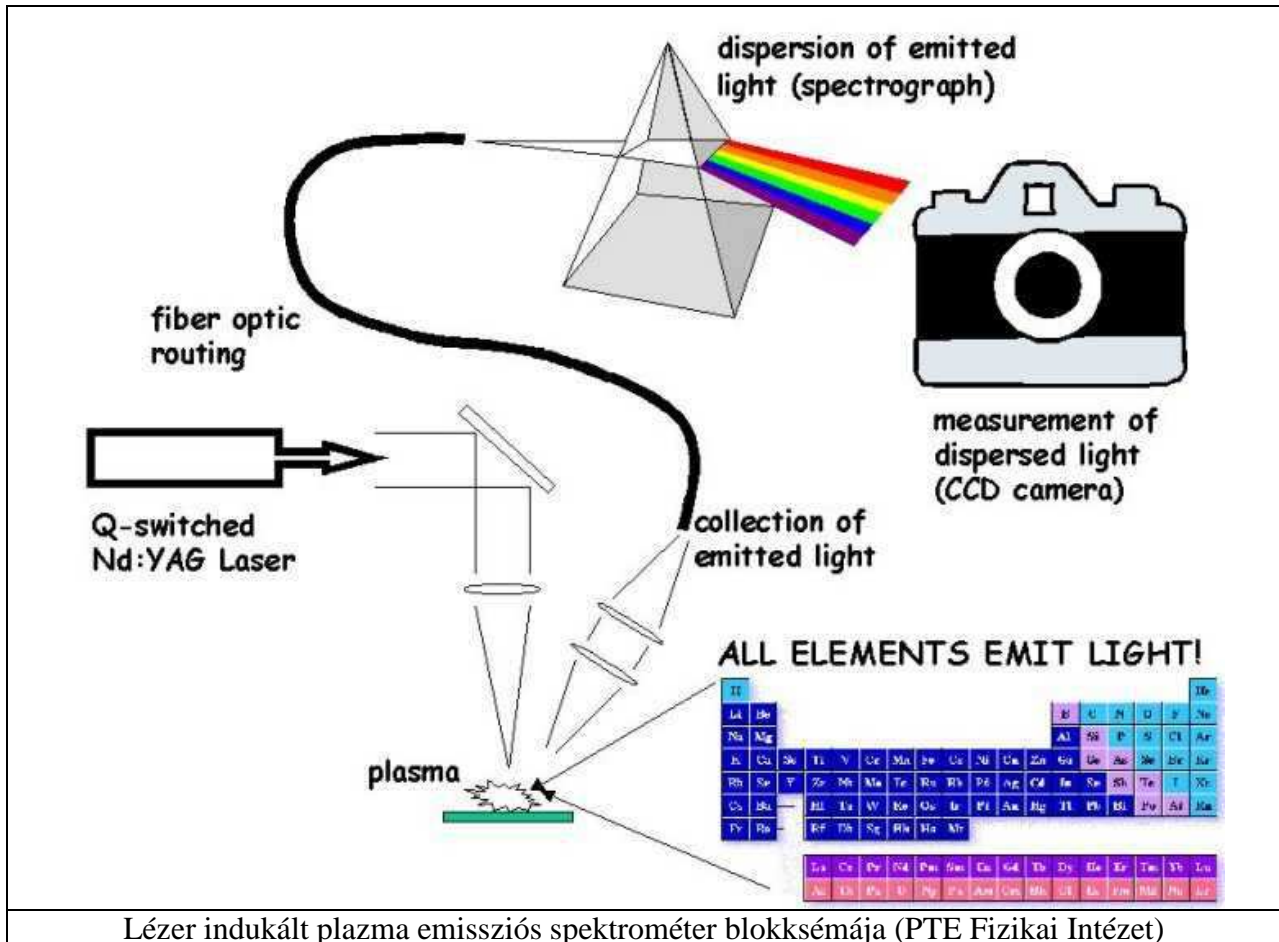
Egy elrendezés főbb komponensei a következők:

- *indukáló és mintavevő lézer*: Q-kapcsolt Nd:YAG lézer,
- *idő- és spektrális bontást biztosító detektor rendszer*: polikromátor optikai sokcsatornás analizátor

A berendezés működése: A Q-kapcsolt Nd:YAG lézer (impulzus energia ~10 mJ, időtartama ~15 ns körüli) impulzusát egy lencsével (L₁) lefókuszáljuk a minta felületére, ahol a nyalábnyak átmérője 0,05- 0,1 mm. Ekkor ezen a folton a teljesítménysűrűség 0,1-10 GW/cm² közötti lehet. Mivel az impulzus energiája kicsi, a felületről csak 1-2 μm vastag, 50-100 μm átmérőjű foltból "robban ki" az anyag (ablálódik, ez a mintavétel). Ennek tömege 1-2 μg. A lézer impulzus nemcsak atomizálja ezt a mennyiséget, hanem ionizálja is az atomokat és létrejön a plazma, amely többszörös hangsebességgel távolul. A kezdeti (100 ns alatt) több 10 000 K hőmérsékletéről kb. 0,5 μs múlva beáll 1,0-1,5 μs-ra a termodinamikai egyensúly. Ezen időtartam alatt lehet jó Atomemissziós Szinképfelvételt (AES) készíteni.



A plazma fényét leképezve egy polikromátor belépő részére, a kilépő oldalra helyezett diódasor, vagy CCD 1024 csatornáján spektrálisan bontott színek jelennek meg. A fény detektor időkapuzását és annak adatgyűjtését, egy számítógép végzi. A polikromátor felbontó képességétől függ a vizsgált színek tartománya. Ez lehet 500 nm, de csak 10 nm is. Az ablát réteg elemösszetételét 15-20 elemre, 10-50 ppm relatív koncentrációig tudjuk mennyiségileg meghatározni.



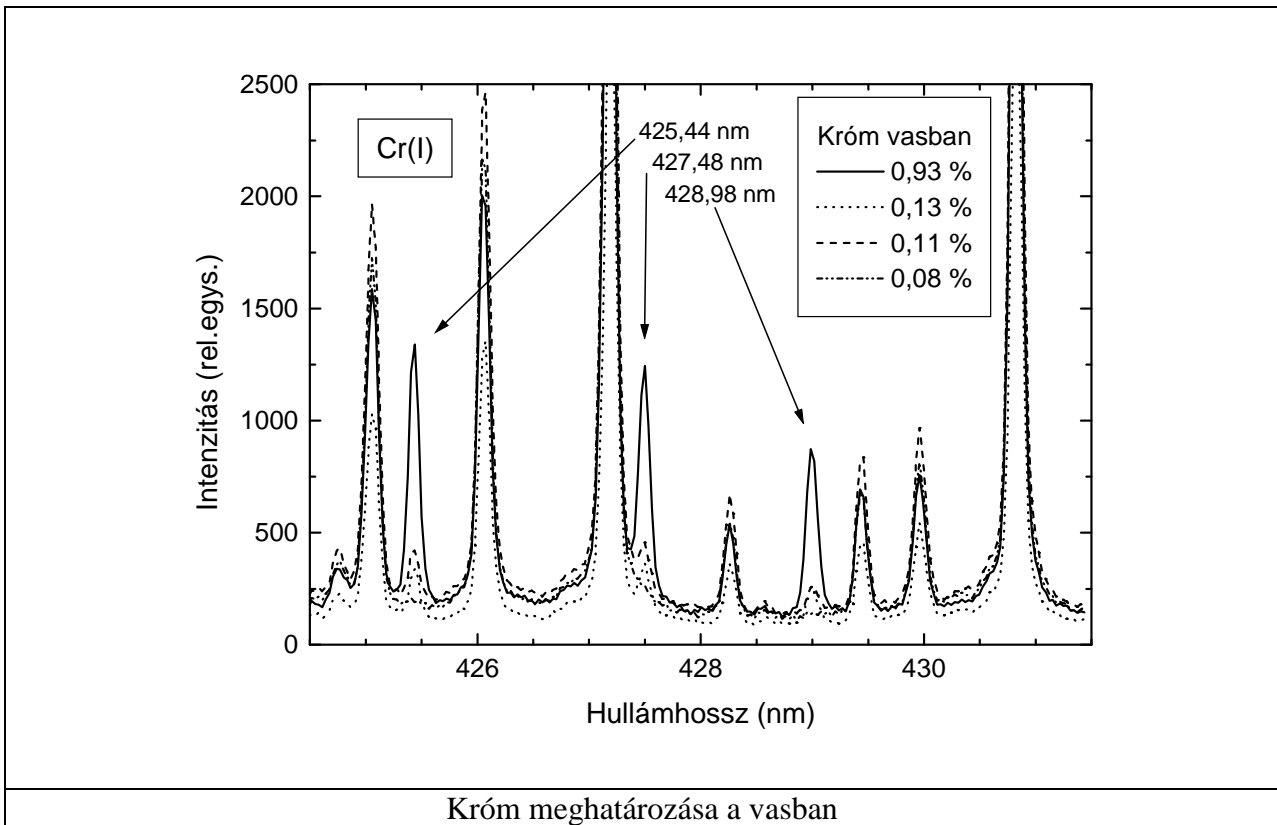
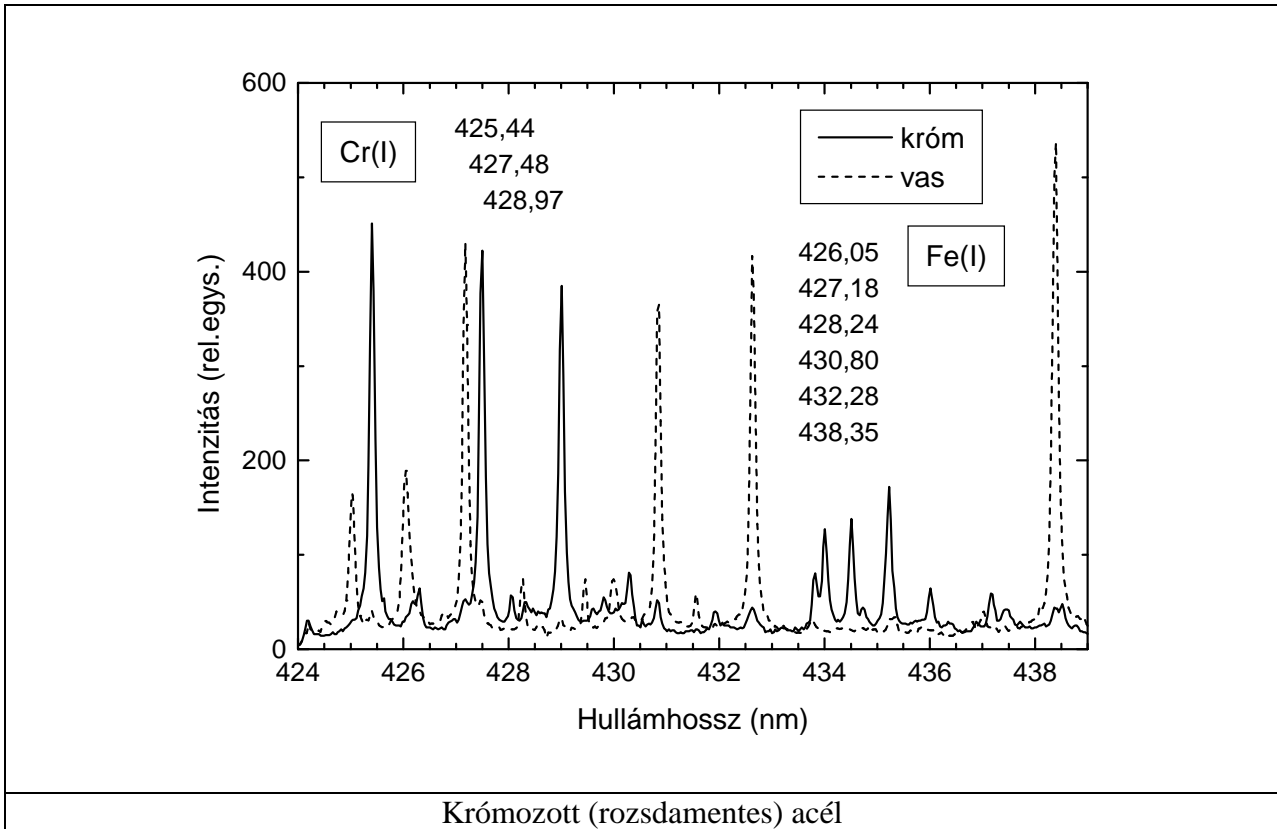
A vizsgálható minták lehetnek

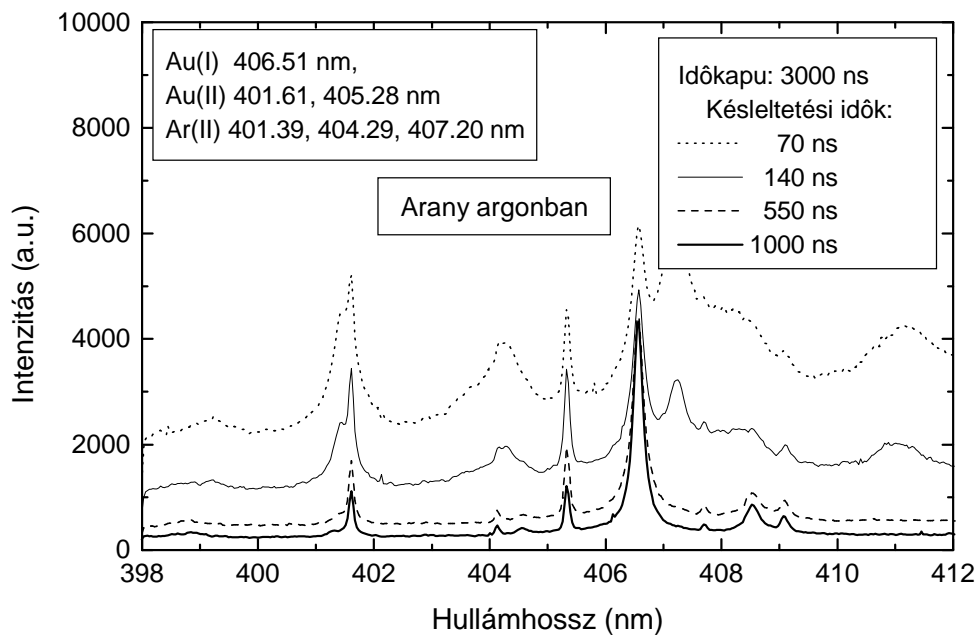
- felkenődött anyagok (többnyire fémek),
- felkent és megszáradt, ráégetett amorf, polimerizált felületek, párologtatott rétegek, zománcok, stb.
- műanyagok, műanyag bevonatok,

Az észlelhető elemek lehetnek

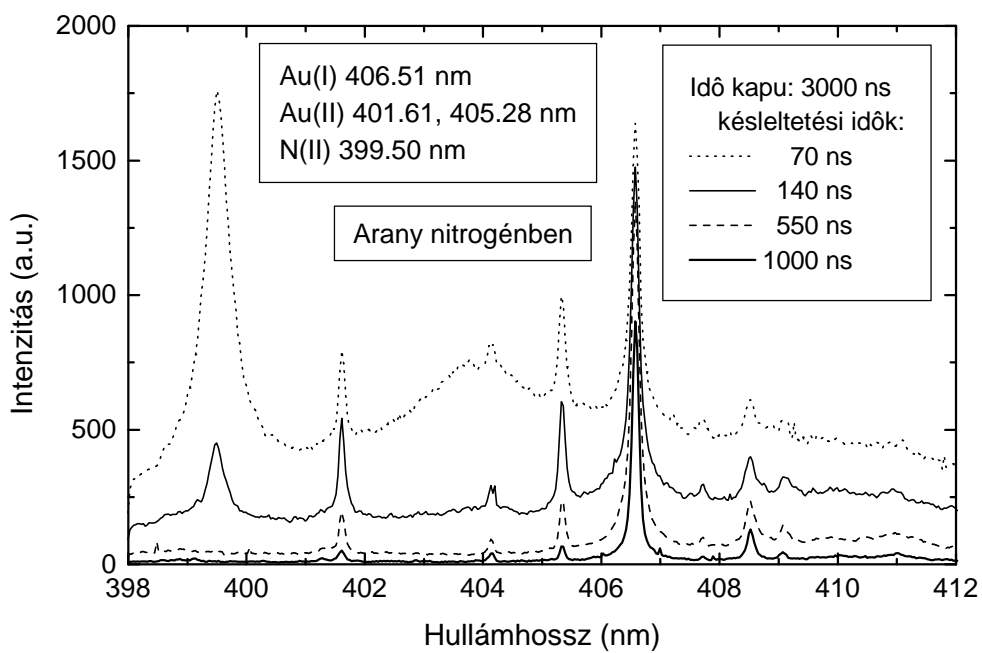
- fémek,
- félvezetők atomizált formában,
- hidrogén, molekuláris szén.

Példák egyes minták színeképeire





Arany spektrumvonalai argon atmoszférában



Arany spektrumvonalai nitrogén atmoszférában

3. Mérés leírása

A mérőrendszer elemei

1. Monokromátor

- a. Típusa: MDR-6/01
- b. Gyártó: LOMO
- c. Működési elve: kettős, Cherny-Turner elrendezésű, első rendben dolgozó, tükrös, rácsos monokromátor
- d. Paraméterek:
 - Fényerő: 1:6
 - Fókusz: 300 mm
 - Rácsok 1200 vonal/mm
 - Központi hullámhossz: 169-1007 nm
 - Reciprok lineáris diszperzió: 1,3 nm/mm
 - Rés: 0-2.2 mm

A monokromátorban a rácsok együttes elforgatását egy ún. szinuszmeghajtó végzi. Ez annyit jelent, hogy a csavarorsó elfordulás szöge egyenesen arányos lesz a hullámhosszal. A csavarorsót egy léptető motor forgatja, amelyet a számítógép vezérel a SPEKT:EXE program segítségével. Ezt a programot még a Controllert vezérlő POSMA:EXE program előtt kell elindítani és a két SHIFT gomb együttes lenyomásával aktiválható. Aktiválás után a program felkínálja a monokromátor legutoljára használt hullámhosszát. Ha ez megfelel, akkor az ENTER gomb lenyomásával elfogadjuk, ha nem, akkor új hullámhossz értéket írhatunk be. Egy bekapcsolás utáni legelső aktiválás esetén először a monokromátor hullámhossz skálájának hitelesítése történik, azaz a program megkeresi a monokromátor alsó végállását és ehhez rendeli hozzá a legkisebb hullámhossz értéket (kb. 169nm). Ezután a program a beállított hullámhosszra hangolja a monokromátort. Ezt nyomon követhetjük a monokromátor oldalán látható számlálón. Az összes többi aktiválás után a SCROLL LOCK billentyű állásától függ a SPEKT működése. Ha SCROLL LOCK aktív, akkor a program a beállított hullámhosszra hangolja a monokromátort. A hangolás az ESC billentyű lenyomásával bármikor megállítható. Ha a SCROLL LOCK nem aktív, akkor a program felkínálja az adatbázisában szereplő elemeket.

2. Detektor fej

A monokromátorból kilépő spektrálisan felbontott fény a detektorban először egy kvarcablak mögött elhelyezkedő fotokatódra esik. A katódból kilépő elektronok a kilépés helyéhez közel eső csatornába (MCP-Micro Channel Plate) jutnak, ahol lavina effektus lép fel, így az elektron megsokszorozódik, a sokszorozási tényező 10^6 -nál is nagyobb lehet. Az MCP és a fotokatód közti feszültség (200 V) kapcsolásával a detektor kapuzható min. 5 ns impulzusszélességgel. Az MCP-ből kilépő elektronok egy foszforral bevont ernyőre esnek, ahol felvillanást keltenek. Innen a fényt üvegszálköteg továbbítja a szilícium diódasorhoz, ezért a hely információ megmarad. A diódasor 512 db egyenként $25\mu\text{m} \times 2,5\text{ mm}$ méretű fotodiódából áll, így teljes hossza 12,5 mm. A diódák árama 512 db kondenzátort tölt fel. A kiolvasást (azaz a kondenzátorok kisütését) és digitális jellé alakítást a vezérlő egység (Controller) végzi. A jel/zaj javítása érdekében a diódasort egy termoelektromos (Peltier) elemmel hűtik, amelynek másik feléről víz szállítja el a hőt. A detektor kvarc ablaka a hűtés hatására kb $-20\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletet ér el, így a levegő páratartalma lecsapódna és ráfagyna az ablakra. Ez száraz nitrogén folyamatos áramoltatásával (kb 0,5 l/ perc) elkerülhető.

Üzembe helyezés

1. Megindítjuk a nitrogén gáz áramlását a detektoron keresztül.
2. Megindítjuk a hűtővíz áramlását a detektoron keresztül.
3. Bekapcsoljuk a számítógépet.
4. Bekapcsoljuk a vezérlőt (Controllert).
5. A bekapcsoljuk Controller hátlapján a detektor-hűtés kapcsolóját (On). A jelzőfény zöldre vált, amikor a detektor eléri az üzemi hőmérsékletét.
6. Ha szükség van a monokromátor vezérlésére vagy a spektrumtáblázatok használatára, akkor elindítjuk a SPEKT.EXE

4. Minta előkészítés

- fizikai előkészítés
- kémiai előkészítés

5. Mérési feladatok

- Vaslemez, aluminium lemez, 5 forintos, 10 forintos

6. Kiértékelés

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

7. Alkalmazási területek

- ipari festékbevonatok (alapozással, védő lakkréteggel, pl. gépkocsi),
- festmények (művészettörténet), fémfelkenődések (kriminalisztika),
- felpárolgatott kemény rétegek (gyémánt).

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	Szervetlen 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 önálló felkészüléshez

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 üreghatódó lámpa felépítése, a szaggató szerepe.
 8. Hogyan történik a megfelelő hullámhosszúságú fény kiválasztása?
 9. Hogyan történik a spektrométerekben a fény detektálása?
-
1. Induktívan csatolt plazma sugárforrás (ICP) fizikai és spektrokémiai jellemzőinek ismertetése, szerkezeti felépítése.
 2. Mono- és polikromátorok felépítése és működése.
 3. Fotoelektronsokszorozók működési elve, a jelfeldolgozás fázisai a spektrometriában.
 4. ICP emissziós spektrometria alkalmazási területei és teljesítőképessége (mintaigény, reprodukálhatóság, kimutatási határ, dinamikus tartomány).