

Az atompektroszkópia elméleti alapjai

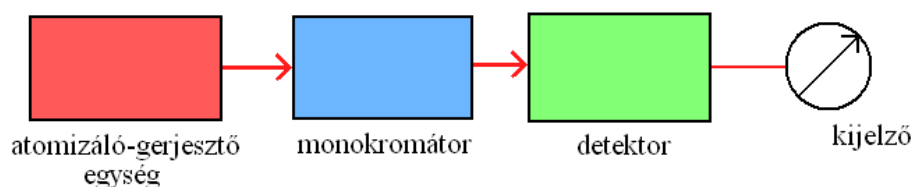
<http://www.tankonyvtar.hu/kemia/atomabszorpcios-080904-6>

Tartalomjegyzék

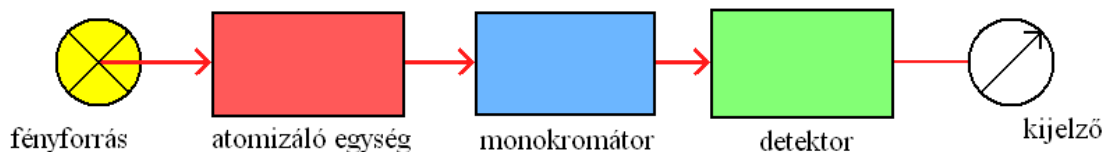
1. Atomabszorpciós spektroszkópia
2. Az atomizáló rendszerek típusai
3. Az atomabszorpciós spektrometriával vizsgálható elemek és mintatípusok
4. Az atomabszorpciós spektrometria elméleti hátttere: Lambert-Beer törvény
5. Az atomabszorpciós spektrométerek felépítése, működése
6. Az atomabszorpciós spektrométerek fényforrásai
7. Atomizáló technikák
8. Minta-előkészítési eljárások
9. A folyadék minta porlasztása a mintatérbe.
10. Gyári atomabszorpciós berendezések
11. Az atomabszorpciós spektrometria jövőbeli fejlődési irányai
12. Atomabszorpciós spektrometria és tárgymutató

Az atompektroszkópiás módszerek 70-80 elem minőségi és nagy analitikai érzékenységgű mennyiségi meghatározására alkalmas műszeres analitikai eljárások. Közös bennük, hogy a mintában jelenlevő vizsgálni kívánt elemet szabad atomokká alakítjuk. **A szabad atomok létrehozhatók különböző hőmérsékletű lángokkal, elektromos ívvel, szikrával, egyenáramú, induktív vagy kapacitív csatolású plazmával illetve nagy hőmérsékletű grafitcsőben.** Aszerint, hogy a szabad atomok minőségéről és mennyiségéről hogyan szerzünk adatokat, beszélünk **atomemissziós (AES), atomabszorpciós (AAS) és atomfluoreszcens (AFS)** módszerekről. A három módszer elvi vázlatát a 2. ábrán mutatjuk be.

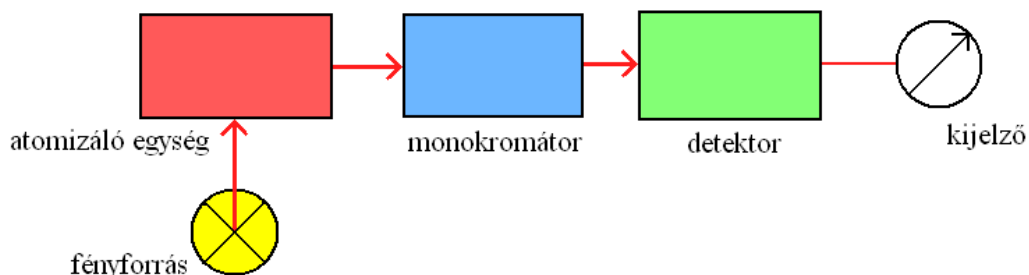
Atomemisszió



Atomabszorpció



Atomfluoreszcencia



1. ábra: Az atomemissziós (A), atomabszorpciós (B) és atomfluoreszcenciás (C) spektrométerek

Az **atomemissziós spektrometriában termikus vagy elektromos energia segítségével** a vizsgált elem gerjesztett atomjait (gerjesztet ionjait) **állítjuk elő**. E gerjesztett atomok által kisugárzott fény színekéből a jellemző hullámhosszak alapján állapítjuk meg az adott elem minőségét (minőségi elemzés). Az elem adott hullámhosszúságú színekvonalának relatív intenzitásából (I_{rel}) pedig annak (c) koncentrációját határozzuk meg (mennyiségi elemzés). A mért jel és a koncentráció közötti általános összefüggést a **Scheibe-Lomakin egyenlet** írja le, ahol K állandó, n pedig anyagszerkezeti tényező, amelynek az értéke 0.5 – 1.5 közé esik. Oldatok elemzése esetén az n értéke 1 körül van, azaz az elem által adott hullámhosszúságú fény relatív intenzitása egyenes arányos az elem koncentrációjával.

$$I_{rel} = K \cdot c^n$$

Az atomabszorpciós spektrometriában a vizsgálandó elemet **elsősorban termikus energia alkalmazásával** alapállapotú **szabad atomokká alakítjuk**. Az így létrehozott atomgőzön a vizsgálandó elemre jellemző hosszúságú fénynyalábot bocsátunk keresztül és mérjük a fényintenzitás csökkenését, amely a későbbiekben részletezett módon, a Lambert-Beer törvény alapján egyértelmű kapcsolatban áll a fényelnyelést okozó atomok koncentrációjával.

Az **atomfluoreszcens spektrometriában** ugyancsak **alapállapotú szabad atomokat** állítunk elő. Ezeket az atomokat azonban a vizsgált elemre jellemző hullámhosszúságú fénnel **gerjesztjük**, majd e fénnel gerjesztett atomok által kibocsátott fluoreszcens fény relatív intenzitását (I_F) mérjük, amely a (2) szerint arányos az adott elem c koncentrációjával.

(2)

$$I_F = I_o \cdot \omega \cdot a \cdot c \cdot l \cdot \varphi \cdot \Omega / 4\pi$$

- I_o - a megvilágító fény intenzitása
- ω - a gerjesztő fénynyaláb átmérője
- a - abszorpciós együttható
- c - a vizsgált elem térfogategységben levő alapállapotú atomjainak a száma
- l - az abszorbeálódó fénynyaláb úthossza az atomizáló térben
- φ - fluoreszcens hatásfok
- Ω - az a térszög, amelyen belül a fluoreszcens fény detektálása történik

Az atomspektroszkópiában az elmúlt 20 évben alakult ki az egyik legnagyobb analitikai érzékenységgű módszer az **induktív csatolású plazma-tömegspektrometria (ICP-MS)**, amely esetén az előző módszerektől eltérően a vizsgált elem ionjait állítjuk elő, amelyeket **tömegspektrométerbe** juttatva, a mágneses térben az ionok tömeg/töltés szerint különülnek el egymástól, és az adott ionnyaláb intenzitása arányos az elem koncentrációjával.

1. Atomabszorpciós spektroszkópia

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

Az **atomabszorpciós spektroszkópia** műszeres analitikai kémiai módszer, amellyel a mintából egy adott kémiai elem (fém vagy félfém) mennyiségét meg lehet mérni (elemanalitikai módszer). Az atomabszorpciós spektroszkópia segítségével mintegy 70 elem határozható meg. Bár az atomabszorpciós spektroszkópia története a XIX. század közepéig nyúlik vissza, modern formájában nagyrészt az 1950-es években fejlesztették ki ausztrál kémikusok, Alan Walsh vezetésével.

Alapelve

A módszer a mintában a kérdéses elem mennyiségét az abszorpciós spektrometria alapelvein határozza meg, a Lambert–Beer-törvény alkalmazásával.

$$A = \log(I_0/I) = a \cdot c \cdot l$$

ahol A = abszorbancia

I_0 = a besugárzó fény intenzitása

I = a minta által átengedett fény intenzitása

a = moláris abszorbancia (anyagi minőségtől függő állandó)

c = az atomizáló tér (láng) egységnyi térfogatában levő alapállapotú, szabad atomok száma

l = az az úthossz, amit a sugárnyaláb az atomizáló térben megtesz

Az atomizáló egységben az atomok elektronjai meghatározott mennyiségű energia (pl. adott hullámhosszú fény) elnyelésével rövid időre magasabb energiájú pályákra gerjesztődhetnek. Az ehhez szükséges energia (a fény hullámhossza) egy adott elem meghatározott elektronátmenetére nézve specifikus, egy bizonyos hullámhossz csak egy elemre jellemző. A módszer ennek következtében szelektív az egyes elemekre nézve.

Mivel a lángba jutó energia (teljesítmény) ismert, és a másik oldalon (a detektornál) meg lehet mérni a maradék fényt, a Lambert–Beer-törvény alapján ki lehet számolni, hogy hány elektronátmenet történt, így olyan jelet kapunk, amely arányos a mért elem koncentrációjával.

Műszerezés

Ahhoz, hogy egy minta atomos összetevőinek mennyiségét meg lehessen mérni, azt először atomjaira kell bontani. Ezután a mintát fényel besugározzák, majd az átjutott fény mennyiségét egy detektorral megméri. A detektor és az atomizáló egység közé általában egy spektrométert helyeznek, így csökkenthető az atomizáló tér vagy a környezet zavaró sugárzása.

2. Az atomizáló rendszerek típusai

Az atomabszorpciós spektroszkópiában **többnyire láng segítségével** atomizálják a mintát, de plazmát, elsősorban **induktívan csatolt plazmát** is alkalmaznak. Másik elterjedt módszer a **grafitkemencés atomizálás**.

Láng esetén az elrendezés olyan, hogy az széles (többnyire 10 cm), és ne túl mély legyen. A lángmagasság a gáz áramlási sebességével szabályozható. A fénysugár a lángon annak hosszában (oldalirányban) halad át, és így éri a detektorra.

A **grafitkemencés** atomizálás során a mintát egy grafitcsőbe juttatják, melyet meghatározott program szerint magas hőmérsékletre (csaknem 3000 C-ra) fűtenek fel. A minta atomizálódása a fűtés utolsó lépéseiben történik. A fény útja a grafitcsőön keresztül vezet a detektorhoz.

Folyadékok elemzése

A folyékony minta általában három lépésben alakul atomgőzzé:

1. a folyékony oldószer elpárolog, és száraz minta keletkezik
2. a szilárd minta elpárologva gázzá alakul
3. atomizálás – a mintát alkotó vegyületek elbomlanak és szabad atomok keletkeznek

Fényforrások

Üregkatódlámpák

Szokásos eljárás esetén a fényt [üregkatódlámpával](#) (más néven vájtkatódlámpa) keltik. A lámpában egy, a gerjesztendő fémet tartalmazó hengeres fémkatód és egy anód található. Ha az [anód](#) és a [katód](#) közé nagyfeszültséget kapcsolunk, akkor a katódban található fématomok gerjesztődés révén meghatározott hullámhosszú fényt bocsátanak ki. Az üregkatódlámpa

típusa az elemzendő fémtől függ. Ha egy érc rézkoncentrációját kell meghatározni, akkor rézből készült katódcsővet kell alkalmazni. Ugyanez a gondolatmenet igaz bármely más fém esetére is.

Elektródnélküli kisülési lámpák

Az elektródnélküli kisülési lámpának (**electrodeless discharge lamp, EDL**) kvarcburája van, ebben található az analizálandó elem illékony vegyület formájában. A lámpa köré helyezett tekercsre rádiófrekvenciás elektromágneses teret kapcsolnak, mely **a lámpában kisnyomású plazmakisülést hoz létre**. Ennek hatására a lámpában levő illékony anyag elpárolog, majd atomjaira disszociál, az atomok pedig gerjesztődnek. A gerjesztett atomok alapállapotukba visszatérve a rájuk jellemző vonalas színképet sugározzák ki. Az EDL lámpák fényintenzitása a megfelelő ürekatódlámpáénak többszöröse. További előnye az illékony elemek ürekatódlámpáival szemben, hogy ezen elemek EDL lámpái különösen stabilak és hosszú élettartamúak.

Lézerdiódák

Az atomabszorpciós spektroszkópia elvégezhető [lézerekkel](#), elsősorban dióda lézerekkel, mivel ezek a lézerabszorpciós spektroszkópia számára kedvező tulajdonságokkal rendelkeznek. Az ilyen módszert **dióda lézer atomabszorpciós spektrometriának** (DLAAS vagy DLAS), vagy – mivel a legtöbbször hullámhossz modulációt is alkalmaznak – **hullámhossz modulációs abszorpciós spektrometriának** nevezik.

Háttérkorrekciós módszerek

Az ürekatódlámpák kis sáv szélességének köszönhetően a spektrális átfedések ritkák, azaz nem valószínű, hogy az egyik elem abszorpciós vonala átfedjen egy másikéval. A [molekulák](#) emissziója jóval szélesebb spektrumú, ezért gyakrabban előfordulhat, hogy valamely molekula abszorpciós sávja átfed egy atomvonallal. Ilyen esetben nagyobb lesz az abszorbancia, és az ebből számított koncentráció nagyobb lesz a ténylegesnél. Ennek a hibának a csökkentésére háromféle módszert használnak:

- Zeeman korrekció – mágneses tér segítségével az atomvonalakat két oldalsávra bontják (lásd Zeeman effektus). Az így kapott sávok elég közel vannak az eredeti hullámhosszhoz, hogy még átfedjenek a molekulásávokkal, de ahhoz már túl nagy a hullámhosszkülönbség, hogy az atomvonalakkal is átfedjenek. A mágneses térben és anélkül mérhető abszorbancia összehasonlítható, a kettő különbsége adja a tényleges atomi abszorpciót.
- Smith-Hieftje korrekció – az ürekatódlámpát nagy áramerősséggel pulzáltatják, emiatt az impulzusok alatt nagyobb lesz az atomsűrűség és így az önabszorpció is. Az önabszorpció következtében a vonal kiszélesedik, és az eredeti hullámhosszon csökken az intenzitása.
- deutérium lámpás korrekció – ennél a módszernél egy külön, széles spektrumban sugárzó fényforrást (deutériumlámpát) használnak a háttéremisszió mérésére. A külön fényforrás miatt ez a legkevésbé pontos módszer, de viszonylagos egyszerűsége révén (és mert a három közül ez a legrégebb óta ismert) ezt használják a leggyakrabban.

Hivatkozások

- *Ez a szócikk részben vagy egészben az [Atomic absorption spectroscopy](#) című angol Wikipédia-szócikk [ezen változatának](#) fordításán alapul.*

[Atomabszorpciós spektrometria](#)

Welz, B., Sperling, M.: Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, 1999

3. Az atomabszorpciós spektrometriával vizsgálható elemek és mintatípusok

Az atomabszorpciós spektrometriának, mint elemanalitikai módszernek a széleskörű elterjedését egyéb erényei mellett az is magyarázza, hogy mintegy 70 elem határozható meg segítségével, akár lángatomizációt, akár grafitkemencés atomizálást alkalmazunk. A tipikusan nem-fémek: nemesgázok, hidrogén, halogének, oxigén, nitrogén és szén az elemeknek az a köre, amelyeknek nagy a gerjesztési energiájuk. Ezért az elemző vonalaik hullámhossza a vákuum ultraibolya tartományba esik. A rövid élettartamú transzurán elemeket sem tudjuk elemezni ezzel a módszerrel.

A többi elem atomizációjához elegendő a korábban bemutatott két láng, az acetilén – levegő és az acetilén – dinitrogén-oxid. A 119. ábrán tüntettük fel a lángatomabszorpciós módszerrel meghatározható elemeket és azt, hogy melyik láng alkalmas az atomizációjukra.

H																	He
Li	Be	N ₂ O/C ₂ H ₂		Levegő/C ₂ H ₂				Ar/H ₂		B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

2. ábra: A lángatomabszorpciós spektrometriás módszerrel meghatározható elemek

Az atomabszorpciós spektrometriás szakkönyvek, kézikönyvek külön fejezetekben tárgyalják azokat a **mintatípusokat**, amelyek a **mintavétele**, a **minta-előkészítése** illetve elemzése a mintákra jellemző eljárásokat igényel. Alábbiakban **néhány** ilyen **mintacsoportok** listáját közöljük.

1. táblázat: Néhány mintacsoport az atomabszorpciós spektrometria számára

Vízminták Talajok, üledékek Környezeti minták Élelmiszerek Testfolyadékok és szövetek Biológiai anyagok Kőzetek, ércek, ásványok Nyersolaj és olajtermékek Fémek, kohászati anyagok Építőipari anyagok	Üveg, kerámia Geológiai minták Műanyagok Klinikai minták Vegyszerek Ipari minták Bűnügyi minták Régészeti anyagok Egyéb vegyes minták
---	---

2. táblázat Elemek elemző vonalai és kimutatási határai (µg/L) (3σ)

Elem	λ (nm)	FAAS	GFAAS	HG/CV AAS
Ag	328,1	1,5	0,02	
Al	309,3	45	0,1	
As	193,7	150	0,2*	0,01
Au	242,8	9	0,15	
B	249,8	1000	20	
Ba	553,6	15	0,35	
Be	234,9	1,5	0,01	
Bi	223,1	30	0,25	0,03
Ca	422,7	1,5	0,01	
Cd	228,8	0,8	0,003*	
Co	240,7	9	0,15	
Cr	357,9	3	0,01*	
Cs	852,1	15		
Cu	324,8	1,5	0,1*	
Dy	421,2	50		
Er	400,8	60		
Eu	459,4	30		
Fe	248,3	5	0,1	
Ga	287,4	75		
Gd	407,9	1800		
Ge	265,2	300		
Hf	307,3	300		
Hg	253,7	300	1	0,009
Ho	410,4	60		
In	303,9	30		
Ir	208,9	900	3	
K	766,5	3	0,008	
La	550,1	3000		
Li	670,8	0,8	0,06	
Lu	336	1000		
Mg	285,2	0,15	0,004	
Mn	279,5	1,5	0,01*	
Mo	313,3	45	0,03*	

Elem	λ (nm)	FAAS	GFAAS	HG/CV AAS
Na	589	0,3	0,02	
Nb	334,4	1500		
Nd	463,4	1500		
Ni	232	6	0,3	
Os	290,9	120		
P	213,6	75000	130	
Pb	283,3	15	0,1	
Pd	247,6	30	0,8	
Pr	495,1	7500		
Pt	265,9	60	2	
Rb	780	3	0,04	
Re	346,1	750		
Rh	343,5	6		
Ru	349,9	100	1,5	
Sb	206,8	45	0,15	0,05
Sc	391,2	30		
Se	196	100	0,25*	0,03
Si	251,6	90	1	
Sm	429,7	3000		
Sn	224,6	150	0,2	0,5
Sr	460,7	3	0,025	
Ta	271,5	1500		
Tb	432,7	900		
Te	214,3	30	0,4	0,03
Ti	365,4	75	0,35	
Tl	276,8	15	0,25*	
Tm	371,8	15		
U	358,5	15000		
V	318,5	60	0,06*	
W	255,1	1500		
Y	410,2	75		
Yb	398,8	8		
Zn	213,9	1,5	0,1	
Zr	360,1	450		

Megjegyzések: A kimutatási határok mátrixmentes oldatokra vonatkoznak. A GFAAS adatok 50 µL oldattérfogatok, a HG/CV AAS adatok pedig flow injection módszerrel 500 µL oldat elemzése alapján kerültek kiszámításra. * többelemes AAS készüléken végzett mérés adatai.

4. Az atomabszorpciós spektrometria elméleti háttere: Lambert-Beer törvény

Az atomabszorpciós spektrometria elvét a következő lépésekkel lehet jellemezni. A vizsgálandó elemet alapállapotú szabad atomokká alakítjuk. Az így létrehozott atomgőzön a vizsgálandó elemre jellemző hosszúságú fénynyalábot bocsátunk keresztül és mérjük a fényintenzitás csökkenését, amely egyértelmű kapcsolatban áll a fényelnyelést okozó atomok koncentrációjával. A fényintenzitás csökkenésének jellemzésére szolgáló mérési adatot, amelyet műszeresen észlelünk **abszorbanciának (belső transzmissziós sűrűségnek)** nevezzük.

Az **abszorbancia fogalma** egy matematikai művelet eredménye: az adott hullámhosszon mért „ I_0 ” kezdeti fényintenzitás és az elnyelő közegen történő áthaladás utáni „ I ” csökkent fényintenzitás hányadosának tízes alapú logaritmus (1).

$$A = \lg I_0 / I \quad (1)$$

Az **abszorbancia** és a vizsgált elem koncentrációja közötti összefüggést a **Lambert-Beer** törvény adja meg (2). Eszerint

$$A = a \cdot c \cdot l \quad (2)$$

ahol az „**a**” az **abszorpciós együttható**, a „**c**” az atomizáló közeg egységnyi térfogatában jelenlevő alapállapotú atomok száma, az „**l**” pedig az elnyelő közeg rétegvastagsága, amin a fénynyaláb áthalad. Az abszorpciós együttható anyagi állandó, amelynek nagysága az adott atom szerkezetétől függ. Ennek nagyságát befolyásolni nem tudjuk. Az elnyelő közeg rétegvastagságát az atomizáló rendszer geometriai elrendezésével adott határok (1–10 cm) között változtathatjuk. Az abszorbancia nagyságát legnagyobb mértékben az alapállapotú atomok koncentrációjának változtatásával befolyásolhatjuk. Az atomabszorpciós módszerek kimutatási képességének növekedését éppen azzal érjük el, hogy egy adott koncentrációjú minta atomizálása során a fénynyalábban minél nagyobb atomkoncentrációt hozunk létre.

Az atomabszorpciós spektrometria a vizsgált atomra jellemző hullámhosszúságú elektromágneses sugárzásnak az alapállapotú atomok által történő elnyelésén alapszik. Azt nevezzük alapállapotú atomnak, amelynek minden elektronja a kvantummechanika törvényei által megszabott alappályán kering. Ennek megfelelően az alapállapotú atom nem bocsát ki fényt. Külső fényforrás adott hullámhosszúságú fényét viszont képes elnyelni. Ezért az atomabszorpciós spektrometriában olyan megvilágító fényforrásra van szükség, amely az adott elemre jellemző hullámhosszúságú fénysugarat bocsát ki.

A megvilágító fényforrás fényének elnyelése következtében az alapállapotú atom gerjesztett atommá alakul, azaz legalább egy elektronja egy magasabb energiaszintű pályára ugrik. Az atom ebben a gerjesztett állapotban igen rövid ideig, 10^{-9} másodpercig tartózkodik, majd visszaugrik az alappályára. Eközben az atom adott energiájú foton formájában sugározza ki a két állapot közötti „**ΔE**” energiakülönbséget (3).

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (3)$$

A (3) összefüggésben a „**h**” a **Planck-féle hatáskvantum**, melynek értéke $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js, a „**ν**” pedig a kibocsátott fény rezgésszáma. Mértékegysége 1/s. A **rezgésszám** azoknak a periódusoknak (szinusz hullámoknak) a száma, amely az adott hullámhosszúságú fény 1 másodperc alatt megtett útjára rá mérhető. A fény 1 másodperc alatt kerekítve 300 000 km utat tesz meg. Ezért a **c (300000 km/s) fénysebességéből** és a rezgésszámból egyszerűen kiszámolható az emittált fény „**λ**” **hullámhossza** (4).

$$\lambda = c / \nu \quad (4)$$

A fény jellemzésére a rezgésszámhoz hasonló természetű adat a **hullámszám** (**ν***). A **hullámszám** 1 cm úthosszra eső hullámok száma. Mértékegysége: 1/cm.

A fényelnyelés jellemzésére az abszorbancián kívül ma már kevésbé használatos mennyiség a **T transzmittancia** (átbocsátó képesség) és annak százszorosa, a **T%** százalékos fényátbocsátó képesség (transzmisszió %).

$$T = I / I_0 \quad T \% = I / I_0 \cdot 100 \quad (5)$$

Ezek a mennyiségek azt fejezik ki, hogy az abszorbeáló közeg a rajta keresztülhaladó fény intenzitásának hanyadrészét illetve hány százalékát engedi át. A relatív fényintenzitás csökkenésére ugyancsak használható mennyiség az **α abszorpciófok**.

$$\alpha = (I_0 - I) / I_0 = 1 - I / I_0 \quad (6)$$

Az abszorpciófok és az átbocsátóképesség (transzmittancia) összege mindig 1.

$$\alpha + T = 1 \quad (7)$$

A régi analóg (mutatós) műszereken előnyt jelentett a transzmittancia skála, mert ez lineáris skála volt. De miután a koncentráció nem a transzmittanciával, hanem az abszorbanciával áll lineáris összefüggésben, a transzmittancia és az abszorpciófok ma már ritkábban használatos.

Megjegyzendő továbbá, hogy a korábbi szakkönyvek az abszorbanciát extinkciónak nevezték és jelölése **E** volt, az **a** abszorpció együtthatót ϵ betűvel jelölték és neve extinkciós koefficiens volt. Az IUPAC szerint jelenleg a vonal vagy sávspecifikus elnyelés elnevezése: abszorbancia, Jele: **A**.

A nyomelem-analitikában használatos koncentrációegységek

A nyomelem-analitikában a kis koncentrációk jellemzésére a mol/dm³ helyett a korábban a fizikában szilárd mintákra alkalmazott koncentrációegységeket vettük át. Ezeket az egységeket használják a kimutatási határ és a mérési tartomány meghatározásánál is. Ezek az egységek az alábbiak.

A **ppm** (parts per million) az a koncentráció, melynél a mintában a vizsgált részecske 1 tömegegysége mellett a kísérő anyag 1 millió tömegegysége van jelen. Ebből adódóan a ppm = 10⁻⁶ g/g. Miután 10⁻⁶ g = 1 µg, valamint híg vizes oldatok esetén 1 g ≈ 1 cm³, így 1 ppm ≈ 1 µg/cm³. Megjegyzendő, hogy az SI rendszerben továbbra is a µg/cm³ és annak a kisebb egységei az elfogadott koncentrációegységek.

3. táblázat Nyomelem-analitikában használatos koncentrációegységek

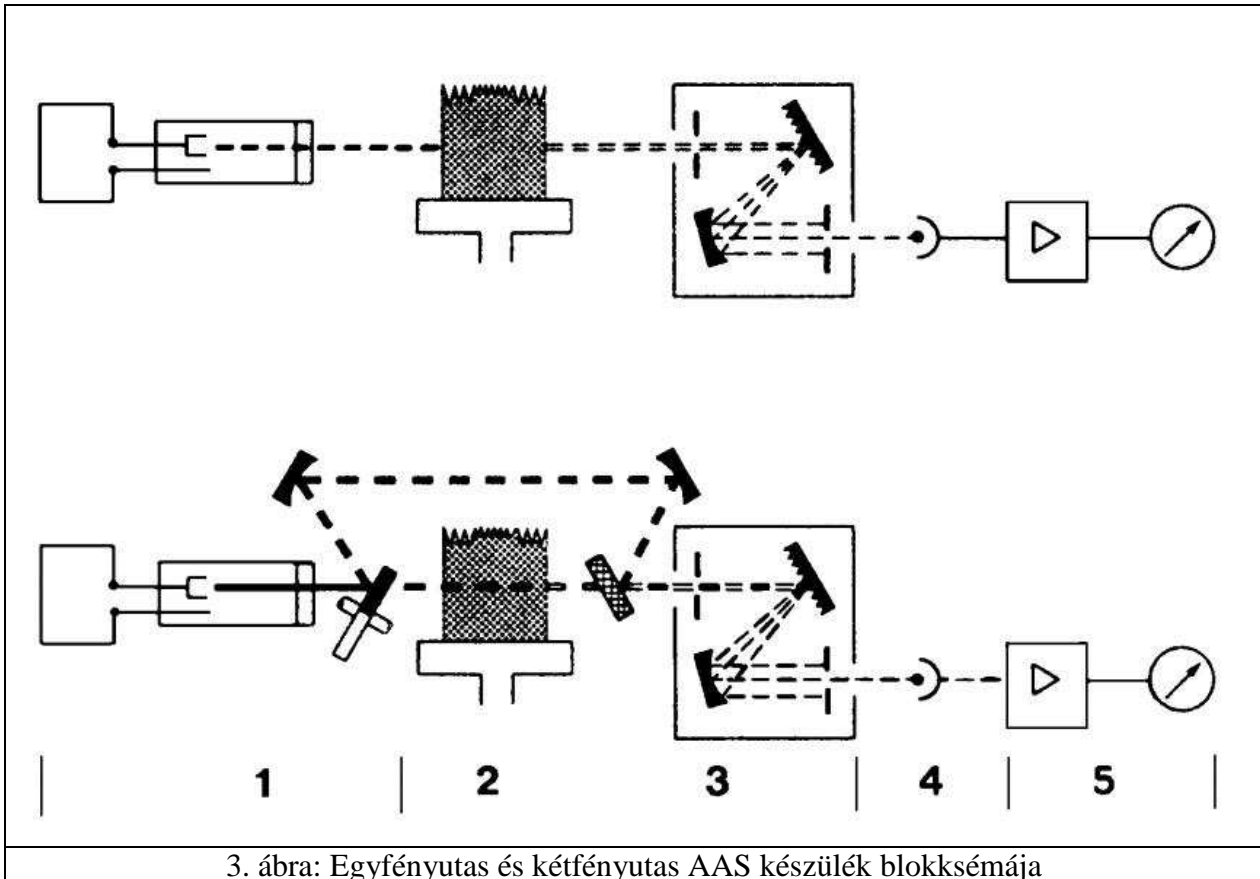
1 ppm (parts per million) = 1 µg/g ≈ 1 µg/cm ³	1 µg = 10 ⁻⁶ g (mikrogram)
1 ppb (parts per billion) = 1 ng/g ≈ 1 ng/cm ³	1 ng = 10 ⁻⁹ g (nanogram)
1 ppt (parts per trillion) = 1 pg/g ≈ 1 pg/cm ³	1 pg = 10 ⁻¹² g (pikogram)
1 ppq (parts per quadrillion) = 1 fg/g ≈ 1 fg/cm ³	1 fg = 10 ⁻¹⁵ g (femtogram)

5. Az atomabszorpciós spektrométerek (AAS) felépítése, működése

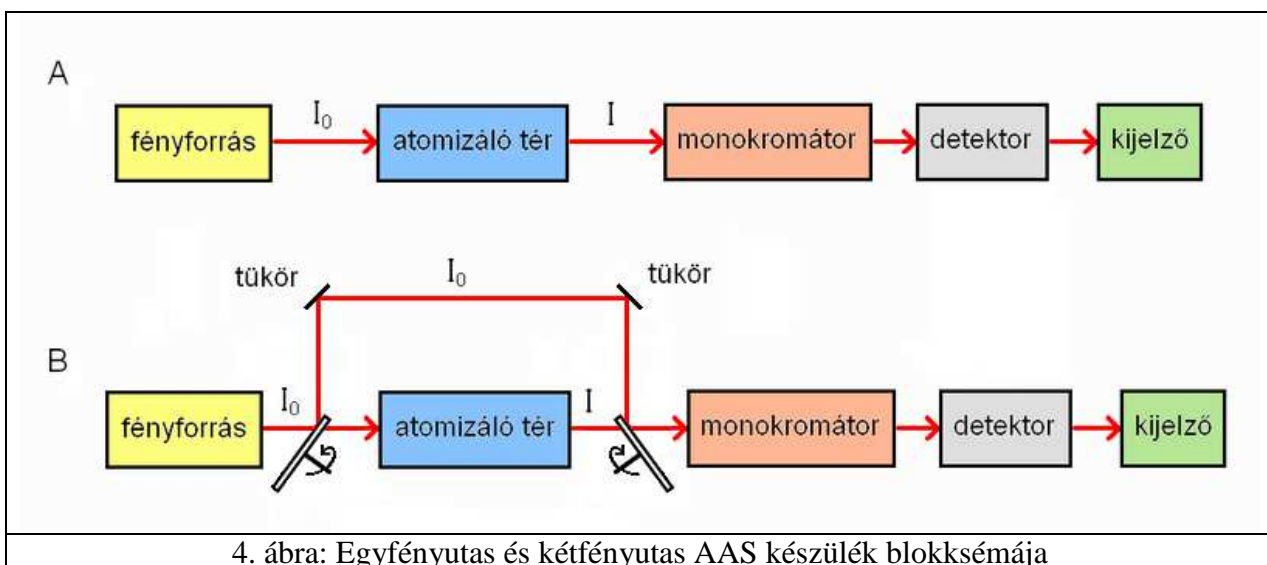
<http://www.tankonyvtar.hu/kemia/atomabszorpcios-080904-10>

Egy- és kétfényutas AAS készülékek

A kereskedelmi forgalomba kerülő spektrométerek optikai elrendezés szerint lehetnek egyfényutas, kétfényutas, egycsatornás és többcsatornás készülékek. Az egy- és kétfényutas készülék optikai vázlatát a következő ábrákon mutatjuk be.



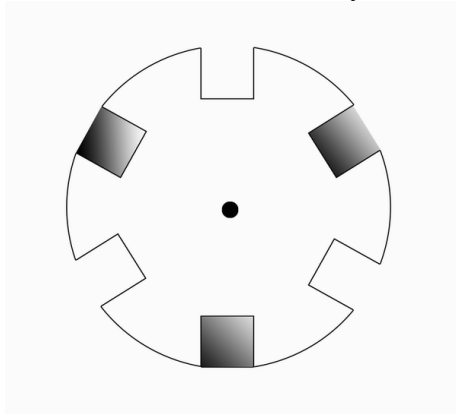
3. ábra: Egyfényutas és kétfényutas AAS készülék bloksémája



4. ábra: Egyfényutas és kétfényutas AAS készülék bloksémája

Az egyfényutas elrendezés esetén az üreghatózó lámpa fénye közvetlenül az atomizáló téren halad keresztül és jut a monokromátor után a detektorba. Ilyen elrendezés esetén a mérés az I_0 kezdeti fényintenzitás beállításával kezdődik. A mérés alatt az atomabszorpció folytán csökkent I fényintenzitást ehhez a kezdeti I_0 -hoz hasonlítjuk. Ha azonban a mérés alatt megváltozik a lámpa fényintenzitása vagy a detektor érzékenysége, akkor az eredetileg a mérés elején beállított I_0 már nem lesz érvényes. Ezért az így mért ($A = \lg I_0/I$) abszorbanciával arányos koncentráció is hibával terhelt lesz. Előbbiek miatt az egyfényutas készülék csak akkor működik megbízhatóan, ha a fényforrás és a detektor működése időben nagy stabilitású.

A **kétfényutas** elrendezés esetén a fényforrás fénye az atomizáló egység előtt egy forgó tárcsára esik. A tárcsa kerülete mentén a 5. ábrán látható módon nyílások és tükrök váltják egymást.



5. ábra. Forgó tárcsa (szaggató)

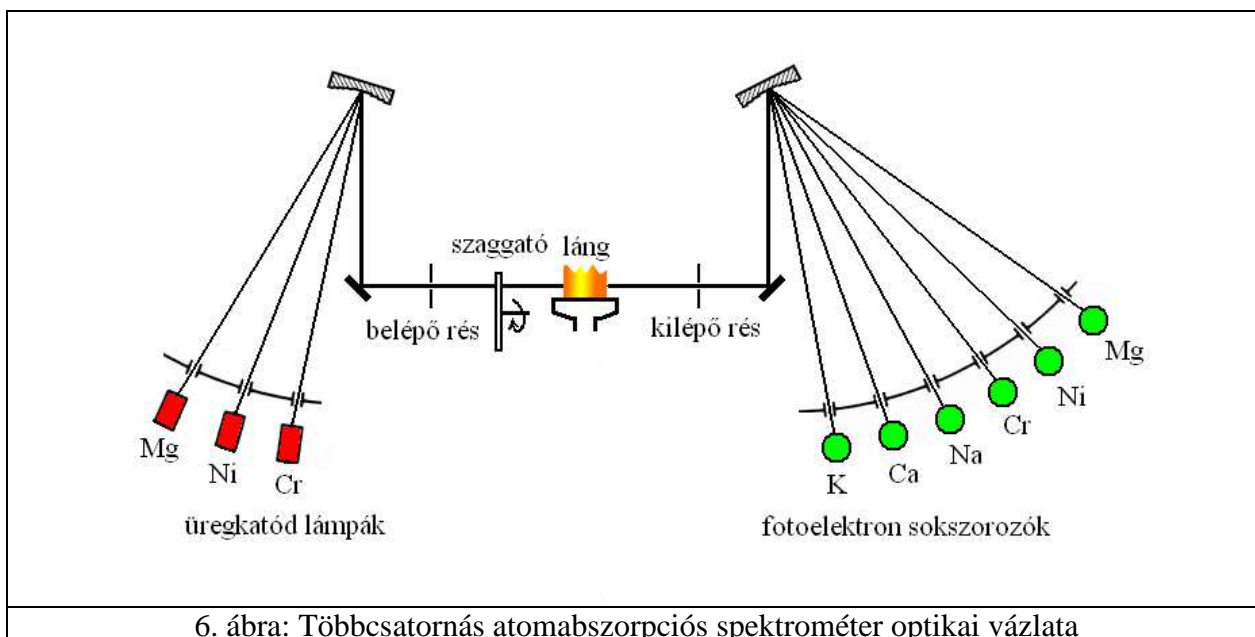
Amikor a lámpa fénye a forgó tárcsa nyílására esik, a fénynyaláb az atomizáló téren (lángon, grafitkemencén) halad keresztül, ott létrejön az I csökkent fényintenzitás. Amikor a lámpa fénye a forgó tárcsa tükrére esik, akkor egy másik tükröre verődve az atomizáló tér mellett halad el fénygyengülés nélkül. Ez felel meg az aktuális I_0 -nak. Az atomizáló tér után az időben váltakozva érkező I_0 és I pályája egy félig áteresztő tükör segítségével egyesül.

A két fénynyaláb felváltva jut be a monokromátorba. Miután a tárcsát szinkronmotor forgatja és felváltva 3 tükrök és 3 nyílás van rajta, másodpercenként ($3 \times 50 =$) 150-szer van tükrök és nyílások fényútban, ($1:150 =$) 6,7 milliszekundumonként kapunk egy-egy aktuális I_0/I adatpárt. Ha a lámpa intenzitása és a detektor érzékenysége változik is időben, azzal, hogy minden I adathoz az adott pillanatban érvényes I_0 -t hasonlítjuk, a mérési hiba kiküszöbölődik.

A kétfényutas elrendezés előbb vázolt előnye mellett viszont hátránya, hogy több tükröt és féligáteresztő tükröt is igényel, ami viszont fényvesztéssel jár az egyfényutas készülékhez képest. Emiatt a kétfényutas készüléknek nagyobb elektronikus erősítésre van szüksége, ami viszont az elektronikus zaj növekedésével járhat.

Az előzőekben részletezett előnyök és hátrányok miatt a kereskedelemben ma is egyidejűleg hoznak forgalomba egy- és kétfényutas készülékeket még ugyanazon gyártó cég esetén is.

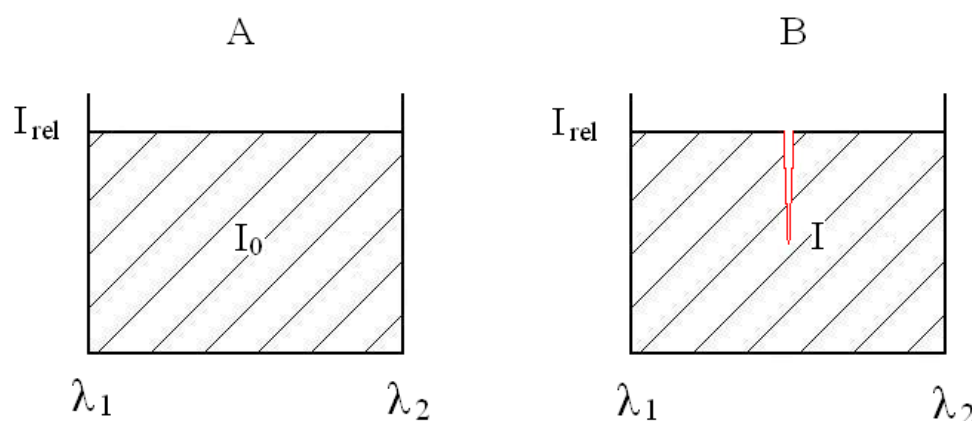
Az atomabszorpciós spektrométerek alapvetően **egysatornás készülékek**. Ez azt jelenti, hogy egyszerre egy lámpával, egy hullámhosszon egy elemet lehet meghatározni. Időről időre felmerül viszont annak az igénye, hogy ha nem is minden elemet, de adott elemcsoportot egyszerre lehessen meghatározni AAS módszerrel. Ilyen törekvések folytán kerülnek kereskedelmi forgalomba **többsatornás, szimultán AAS készülékek** is. Egy többsatornás spektrométer optikai vázlatát a 18. ábrán látható.



A többcsatornás készülékek azért nem terjedtek el széles körben, mert a több csatorna több monokromátort, vagy **polikromátort és annyi detektort igényel, ahány elemet akarunk egyidejűleg meghatározni**. Ezek megnövelik a készülék előállítási árát. Ugyanakkor nem lehet tetszőlegesen összeválogatni az egyidejűleg vizsgálható elemeket, mert ha nagyon eltérő az elemek atomizációs sajátossága, nem tudjuk egyidejűleg mindegyik számára az optimális feltételeket biztosítani.

6. Az atomabszorpciós spektrométerek fényforrásai

Kérdés, hogy miért nem alkalmas az AAS elemzésekhez folytonos fényforrás, wolfram vagy deutérium lámpa, amelyet a spektrofotometriában használnak a minták átvilágítására. A 7A. ábrán látható, hogy egy hagyományos spektrális felbontóképességű monokromátor kilépő részének $\lambda_2 - \lambda_1$ sáv szélessége 1 nm nagyságrendű.

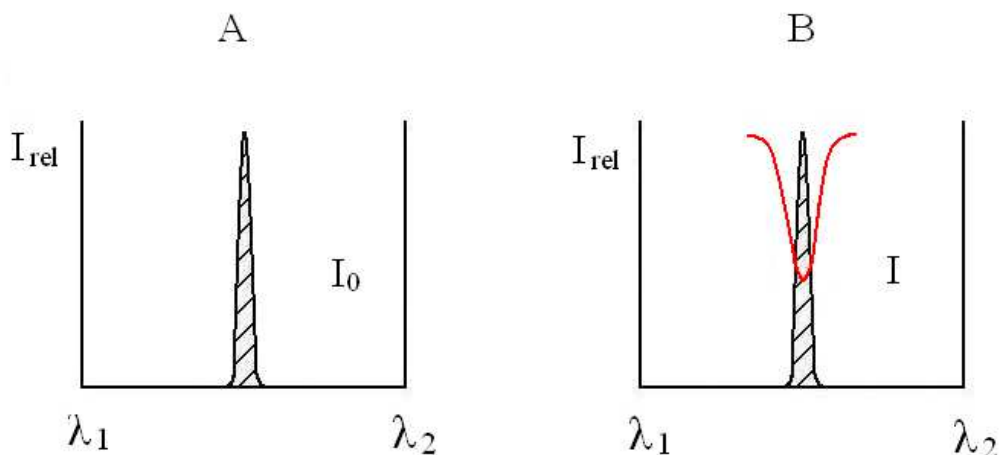


7. ábra: Atomabszorpció folytonos fényforrás esetén

Az adott intenzitású folytonos fény természetesen egyenletesen kitölti a rés teljes szélességét. Ez a réssel határolt terület felel meg az I_0 fényintenzitásnak. Ha ennek a folytonos fénynek az útjába adott elem alapállapotú szabad atomjait juttatjuk, akkor az elem elnyelésének megfelelő hullámhosszon megtörténik a fényabszorpció. A fényelnyelés azonban csak az atomabszorpciós vonalprofil (0,01 – 0,001 nm) szélességére korlátozódik (7.B ábra). A megmaradó terület

reprezentálja az elnyelő réteg utáni I fényintenzitást. A 7 ábrán látható, ilyen minimális területkülönbség esetén nincs olyan optikai műszer, amelyik különbséget tudna tenni az I_0 és az I intenzitás között mivel ez a különbség 0,01 – 0,001 %-nál nem nagyobb.

Ezért ahhoz, hogy az I_0 és az I között jól mérhető különbség alakuljon ki, az atomokat olyan fényel kell átvilágítani, amely a vizsgált elem elnyelésének megfelelő hullámhosszúságú vonalas színeképet szolgáltat (8. ábra).



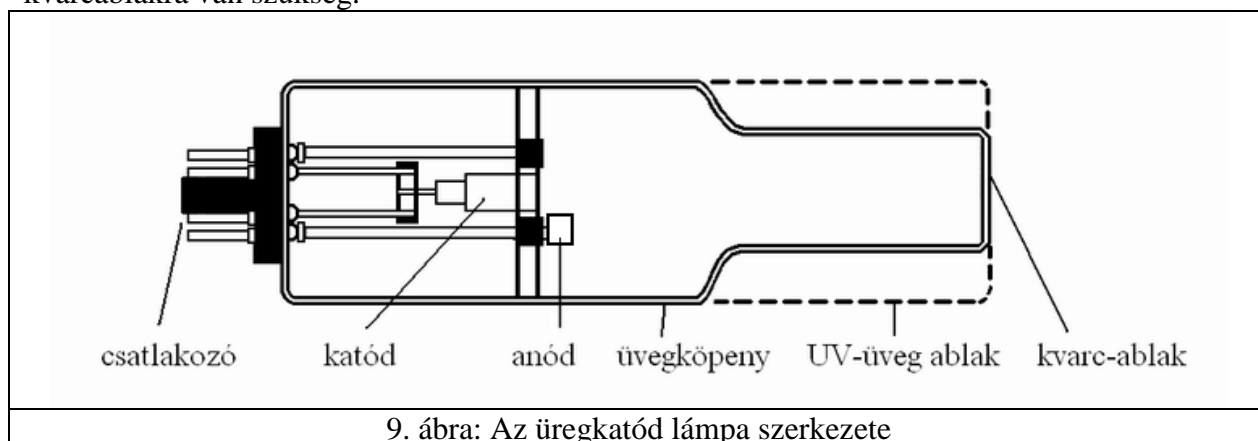
8. ábra: Atomabszorpció vonalas színekép esetén

A 8.A ábrán látható vonal felel meg az I_0 intenzitásnak, a 8.B ábrán pedig az atomokon történt elnyelődés utáni I fényintenzitásnak. Mivel ebben az esetben a megvilágító fény és a fényabszorpció vonalszélessége azonos nagyságrendű, az elnyelő közeg sűrűségétől függően, de mindig jól mérhető fényintenzitás különbségeket kapunk. Ezek a mérés-technikai elvek tették szükségessé az atomabszorpciós spektrometriában kis félértékszélességű vonalakat kibocsátó fényforrások alkalmazását, azaz az üregekátód lámpák bevezetését.

Az üregekátód lámpa (HCL=hollow cathode lamp,) felépítése és működése

A 0,001 nm félértékszélességű vonalak előállításához került kidolgozásra az üregekátód lámpa, régi nevén „vájtkátód lámpa”. Az üregekátód lámpa a gázkisülési csövekből fejlődött ki, működése azokéval analóg.

A ma forgalomban levő **üregekátód lámpák szerkezetét** a 19 ábrán mutatjuk be. A lámpa 3-6 cm átmérőjű hengeres zárt üvegcső. A töltőgáz 100-500 Pa nyomású argon vagy neon. A lámpa ablaka Pyrex üveg, de ha az elemző vonal hullámhossza az ultraibolya tartományba esik, akkor kvarcablakra van szükség.



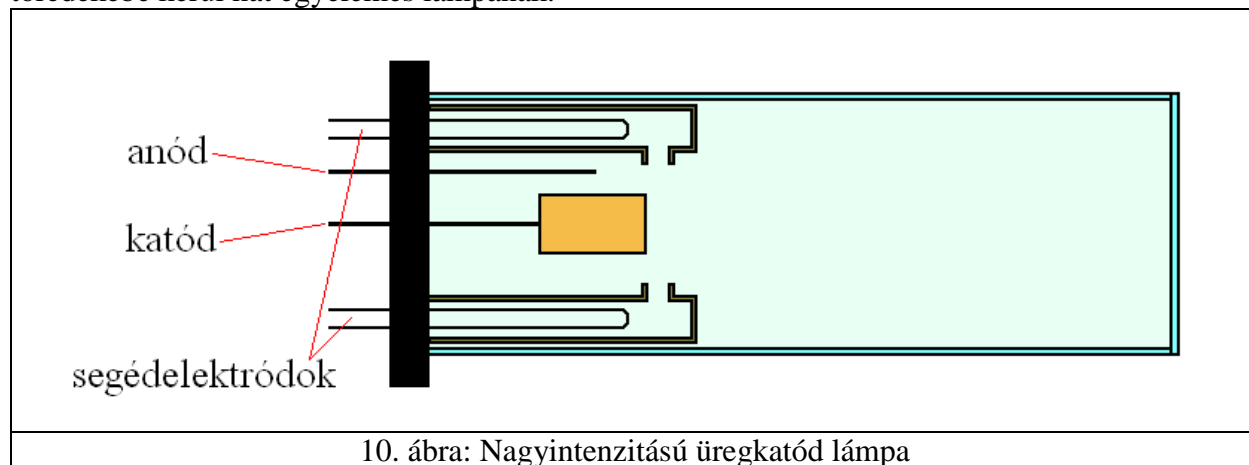
9. ábra: Az üregekátód lámpa szerkezete

A lámpa anódja gyűrű vagy zászló alakú volfram lemez. A hengeres furatos katód, melynek a belső átmérője 2-5 mm, abból az elemből készül, amilyen elemet vizsgálni akarunk. Ez azt jelenti, hogy minden elem analíziséhez külön lámpára van szükség. Jól megmunkálható fémek esetén az üreges katód magából a fémből készül. Ha az elem mechanikailag nem megmunkálható, akkor az elemet vagy vegyületét, például oxidját, valamilyen (pl. kerámia) hordozóra viszik fel az elektromosan vezető katódüregben. A lámpákat 100–300 volt feszültségen üzemeltetjük. A fűtőáram nagysága általában 5–20 mA. A lámpa katód- és anód-kivezetése fel nem cserélhető módon csatlakozik a tápegység aljzatához.

Az üregkatód lámpa bekapcsolásakor a gázkisülési csövek működésének megfelelően a katódból elektronok lépnek ki, amelyek nagy sebességgel az anód felé tartanak. Az útjukba kerülő nemesgáz atomokat ionizálják. A keletkező pozitív töltésű nemesgázionok viszont a katód irányába mozogva felgyorsulnak és a katódüregbe csapódva, annak falából a katód anyagának atomjait teszik szabaddá. A nemesgázionok a továbbiakban már az üregben felhalmozódó alapállapotú atomokkal ütköznek. Az ionok kinetikus energiájukat az atomoknak átadva gerjesztik azokat. Az üregben keletkező gerjesztett atomok rekombinációja (azaz elektronjaiknak a magasabb elektronpályákról az alappályára történő visszalépése) eredményeképpen a katód anyagára jellemző vonalas színeképet adó fénynyaláb távozik a lámpából.

Az üregkatód lámpa igen kis félértékszélességű vonalas színeképet szolgáltat, mert a ritkított gáztérben a vonalak nyomáskiszélesedése elhanyagolható. Az ionok és atomok intenzív ütközése miatt a színeképen nagy gerjesztési energiájú vonalak is megjelennek anélkül, hogy a lámpa felmelegedne. Ezt a színeképet termikus gerjesztéssel csak több ezer °C hőmérsékleten érhetnék el. Egy mai kereskedelmi lámpa élettartama, változatlan fényintenzitást biztosítva 1000-2000 üzemóra.

A lámpagyártó cégek forgalomba hoznak többelemes lámpákat is. Az ilyen lámpa kettőtől akár hat elem meghatározására is alkalmas lehet. E lámpák katódját többféleképpen készítik el. Gyakori megoldás, hogy fémötvözetet használnak. Ezt akkor érdemes alkalmazni, ha az ötvöző elemek illékonyasága közel azonos. Egyébként az illékonyabb elemre nézve a lámpa élettartama rövidebb lenne. Másik eljárás szerint több gyűrű alakú fémet préselnek össze üregkatóddá. Ugyancsak állítanak elő többelemes lámpát különböző fémporok szinterelésével, illetve intermetallikus vegyületek felhasználásával. A többelemes lámpák kevésbé megbízhatóak, mint az egyelemesek. Élettartamuk, stabilitásuk kisebb és esetenként kis felbontású monokromátort alkalmazva vonalegybeesés, spektrális zavarás is felléphet a többelemes lámpa használata során. Egy fontos érv a többelemes lámpák mellett az, hogy olcsóbb, mert egy hatelemes lámpa töredékébe kerül hat egyelemes lámpának.

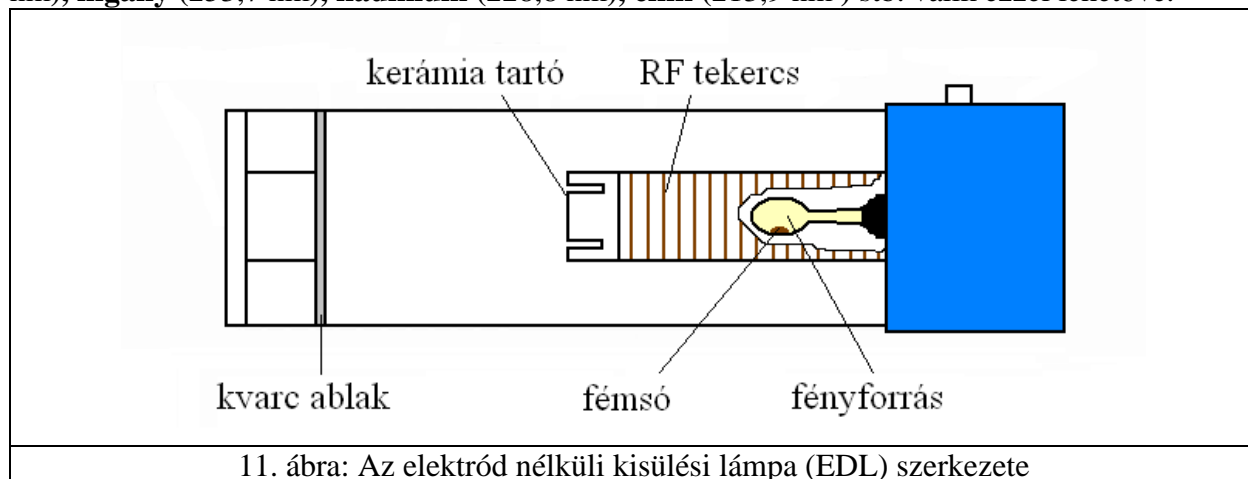


Már a 60-as évek közepén kidolgozták egy úgynevezett **nagyintenzitású lámpa** elvét (**high-brightness lamp, boosted lamp**). Ilyen lámpák is vannak forgalomban (10. ábra). A nagyintenzitású lámpában az ürekatódon és az anódon kívül a **katód két oldalán két segédelektrod helyezkedik el**. A segédelektrodok között létrejövő elektron-emisszió a katódüregben katódporlasztással felszabaduló alapállapotú atomok számára egy másodlagos gerjesztő forrást jelent. Ez a gerjesztési mód nemesgáz ionokkal történő ütközéshez képest kisebb energiájú. Ezért csak az adott elem elemző vonalának intenzitását növeli, ugyanakkor a töltőgáz vonalainak intenzitását csökkenti.

Elektrod nélküli kisülési lámpa (electrodeless discharge lamp, EDL)

Több elem atomabszorpciós elemző-vonalának hullámhossza az ultraibolya színek tartomány alsó szakaszára (200 nm közelébe) sőt a vákuum-ultraibolya (200 nm alatti) tartományba esik. Az ürekatód lámpa optimális üzemi paraméterek mellett is, ezen a spektrális tartományon már csak kis fényintenzitást biztosít. Ezen a tartományon sokkal intenzívebb fényt bocsát ki az úgynevezett elektrod nélküli kisülési lámpa (EDL), felépítését a 11. ábrán mutatjuk be.

További probléma, hogy a levegőréteg oxigénje a 200 nm alatti színek tartományban már jelentősen abszorbeál. A vájt katódú lámpa kis fényintenzitása miatt az AAS készülék nagyobb mértékű elektronikus erősítésére van szükség, ezzel romlik a jel/zaj viszony, azaz a módszer kimutatási képessége. Az EDL lámpa mindezekon segít, így több, környezeti szempontból fontos toxikus nyomelem meghatározása (2. táblázat), mint **arzén** (193,7 nm), **szelén** (196,0 nm), **higany** (253,7 nm), **kadmium** (228,8 nm), **cink** (213,9 nm) stb. válik ezzel lehetővé.



11. ábra: Az elektrod nélküli kisülési lámpa (EDL) szerkezete

A lámpa legfontosabb eleme egy zárt kvarcból készült 2-3 cm hosszú 1 cm átmérőjű ampulla, amelybe az elem illékony vegyületét, leggyakrabban halogenidjét zárják kis nyomású (100 Pa) nemesgáz térbe. A kvarcampulla köré rádiófrekvenciás tekercset helyeznek, melyre **nagyfrekvenciás generátor** segítségével **27,12 MHz frekvenciájú áramot** kapcsolnak. Ez a hírközlést nem zavaró ipari frekvencia. A rendszer az induktív csatolású plazmához (ICP) hasonlóan működik, de az atmoszférikus nyomású ICP-vel szemben a kis nyomású plazma a zárt ampullában jön létre. A generátor gerjesztésének hatására a benne levő anyag elpárolog, a molekulagáz atomjaira disszociál, majd az atomok gerjesztődnek, majd a vizsgálandó elemre jellemző nagyintenzitású vonalas színek kibocsátását eredményezi.

A kibocsátott **fény intenzitása körülbelül 6-10-szerese a megfelelő ürekatód lámpáénak**. Az illékony elemek (As, Bi, Cd, Ce, Ge, Hg, K, P, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te, Ti, Tl, Zn, stb) ürekatód lámpái kevésbé stabilak és az átlagosnál rövidebb az élettartamuk. Az adott elemek EDL lámpái viszont az intenzív fényt igen egyenletesen bocsátják ki és igen hosszú a lámpa élettartama. A tárgyalt működési mechanizmus miatt az EDL lámpák üzemi hőmérséklete körülbelül 80 °C.

7. Atomizáló technikák

Lángatomizáció

Az atomabszorpciós spektrometriás elemzés **fő mozzanata a vizsgálandó elem alapállapotú szabad atomokká alakítása**. A rendelkezésre álló gáz, folyékony és szilárd mintákat ezért olyan térbe kell juttatni, ahol a kémiai kötések felszakadnak, és a vizsgált elem alapállapotú atomgözei keletkeznek. Ezt az átalakulást általában nagy hőmérsékleten és megfelelő kémiai környezetben érhetjük el. Atomizáció céljára egyik **legrégebben alkalmazott közeg a láng**. A lángot, mint nagyhőmérsékletű gázteret a lángfotometriában már régóta sikerrel alkalmazzák atomok gerjesztésére. Ezért kézenfekvő volt, hogy az atomabszorpciós spektrometriában is ezt a rendszert használták először az alapállapotú atomok előállítására.

4. 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	

A láng alkalmazása mellett szól, hogy laboratóriumi körülmények között viszonylag egyszerűen, olcsón nagyhőmérsékletű teret tudunk létrehozni. Ezért a láng mindmáig az egyik legelterjedtebb atomizáló közeg az atomabszorpciós spektrometriában (lángatomabszorpciós spektrometria FAAS = flame atomic absorption spectrometry).

Grafitkemencés atomizáció (Elektrotermikus atomizáló módszer)

Az alapállapotú atomok előállításának másik igen hatékony módszere a **fűtött grafitcsőben végzett atomizálás**. Az utóbb elven működő módszer neve grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria (GFAAS = graphite furnace atomic absorption spectrometry).

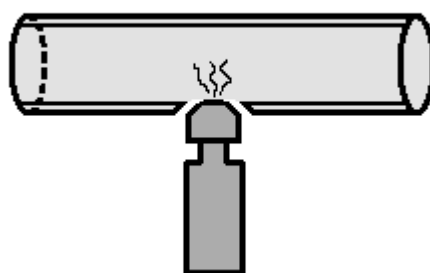
Lockyer már 1878-ban kísérleteket végzett fűtött csőben fémgözök abszorpciós spektrumának tanulmányozására, King pedig 1908-ban fűtött grafitcsövet használt elemek emisszió spektrumának előállítására. A grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria (GFAAS) kidolgozása és folyamatos fejlesztése azonban minden kétséget kizáróan Boris L'vov nevéhez fűződik, aki 1959-ben közölte az első cikkét a témában. Ezzel elindította egy új atomabszorpciós spektrometriás módszer fejlesztését, amely jelenleg is az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS) mellett egyik legjobb kimutatási képességű módszernek tekinthető a nyomelem-analitikában.

Amikor L'vov megépítette az első grafitkemence egységet, már pontosan látta annak szükségességét, hogy csak akkor tudjuk kihasználni igazán a módszer előnyét, ha a minta olyan rövid idő (τ_1) alatt párolog el, hogy a diffúziós veszteség elhanyagolható. Ennek a csőben való tartózkodási időhöz (τ_2) képest a másodperc törtrészéig kell tartania. Ha ugyanis a minta

felhevülése lassú, a keletkező molekulagőzök jelentős része eltávozik a csőből, mielőtt megtörténne az elem atomizációja.

$$\tau_1 \ll \tau_2 \quad (8)$$

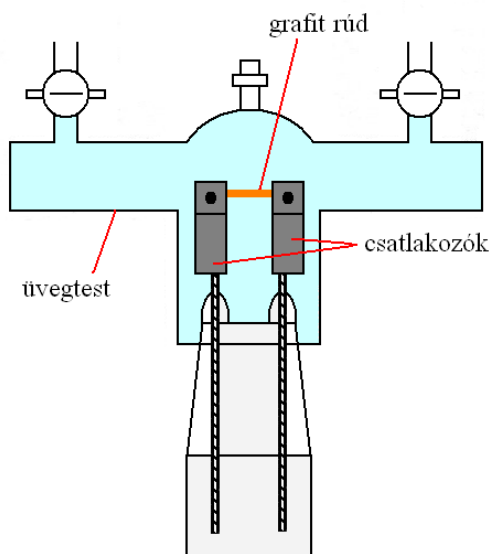
Az (8) feltételt L'vov úgy igyekezett biztosítani, hogy a kemencét a mintától függetlenül fűtötte fel. A mintát egy különálló grafit elektródra helyezte, amely a grafitcső alsó nyílásához illeszkedett. A minta minél gyorsabb elpárolgása érdekében az elektródot elektromos ívvel, később ohmikusán, Joule-hővel fűtötte fel. A mintát csak akkor vitte be a grafitcsőbe, amikor az már elérte a kívánt hőmérsékletet. Ezek az izoterm körülmények biztosítják az optimális atomképződés feltételeit. A L'vov grafitküvetta elvi rajzát a 12. ábrán mutatjuk be.



12. ábra A L'vov-féle grafitküvetta vázlata

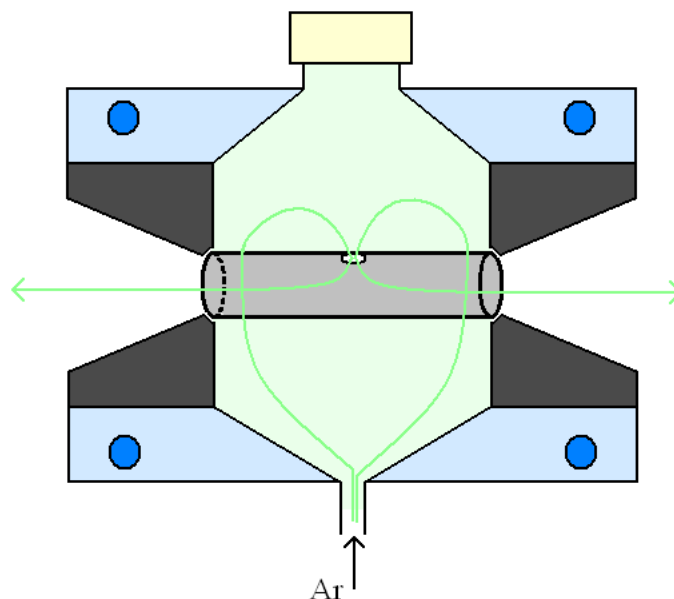
A L'vov által kidolgozott elveknek a jelentőségét közel 15 évig nem ismerte fel, és nem vette figyelembe a szakterület. Ennek többek között az volt az oka, hogy igyekeztek a L'vov-félenél egyszerűbb atomizáló egységeket kidolgozni.

West üvegküvetttában helyezett el 1-2 mm átmérőjű 20 mm hosszú grafitrudat két elektród közé (13. ábra). Mikropipettával 1 μ L oldatot cseppentett a rúdra, majd 100 amper áramerősség, 5 volt feszültség mellett 5-10 s alatt fehér izzásig hevítette a grafitrudat a minta gyors atomizálódása érdekében. Az egyszerű felépítés ellenére a hátránya a módszernek a kísérő anyagok zavaró hatása, a nagy hőgradiens a rúd és a környezet között. A jel nagyság és a zavaró hatás erősen függ attól, hogy az ürekatód lámpa fénynyalábja milyen távolságra halad az izzó rúd fölött.



13. ábra A West által kidolgozott grafitrúd atomizáló

A GFAAS további fejlődéséhez kétségtelenül az egyik legjelentősebb hozzájárulás Massmann munkássága, aki kifejlesztette a róla elnevezett Massmann-féle grafitkemencét, amely alapja lett az első kereskedelmi berendezésnek. A kemence keresztmetszete a 14. ábrán látható.

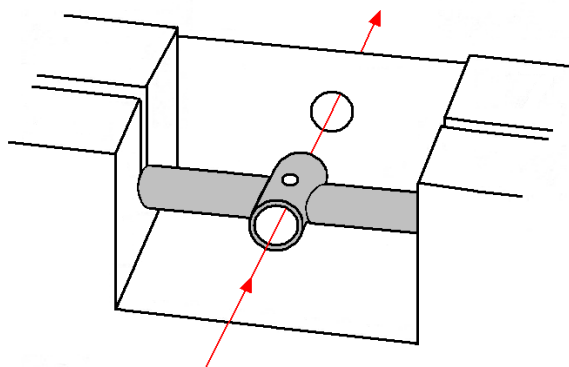


14. ábra A Massmann-elven működő kemence keresztmetszete

L'vov koncepciójához képest ez is lényeges eltérést és egyszerűsítést jelentett. Ezért aztán a Massmann-kemencés AAS kimutatási határa is egy nagyságrenddel maradt el a L'vov által alkalmazott kemencéhez képest. Nem valósul meg ugyanis az izoterm atomizálás korábban tárgyalt feltétele. Ennek következménye a párolgási veszteség, a kísérő anyagok fokozottabb zavaró hatása volt.

Jellemző, hogy ezeknek a kemencékkel kapcsolatos problémáknak a megoldására is L'vov tett javaslatokat. Ezek közé tartozott a később itt ismertetésre kerülő **„probe”-technika és L'vov platform**. Harmadik kísérlet volt a kemence kapacitív kisüléssel történő igen nagy sebességű felfűtése. Az atomizáláshoz speciális szerkezetű, teljesen pirolitikus grafitcsövet használtak, amelyben a feszültségesés merőleges a grafitrétegekre. A felfűtéshez olyan nagy teljesítményű, kapacitív kisülést biztosító 150-200 volt feszültségű tápegységet használtak, amely rendkívül nagy, 100 K/ms sebességgel fűti fel a grafitcsövet. A különleges kísérleti technika miatt később ez az atomizálási eljárás nem terjedt el széles körben.

Az eddig tárgyalt grafitcsövek fűtése a cső két végén levő érintkezőkön keresztül történt. A cella egyidejű hűtése miatt a cső hossza mentén nem valósulhat meg az izoterm állapot, a hőmérséklet homogén eloszlása. Az 1970-es évek elején a Varian cég kifejlesztett egy új rendszerű atomizáló egységet, a **CRA-90 „carbon rod atomizer”-t, szénrúd atomizálót** (15. ábra).



15. ábra A szénrúd atomizáló küvetta szerkezete

Ahogy ez a 15. ábrán látható, a kis méretű grafitcsövet két oldalról két szénrúd fogja közre. A cső fűtése ezeken a rudakon keresztül, az eddigiekhez képest keresztirányban történik. Ezzel a megoldással a grafitküvetta hőmérséklete a cső teljes hossza mentén teljesen azonos lett, azaz megvalósult a térbeli izoterm állapot. Azonban itt is a grafit belső faláról párolog el a minta, a cső eléggé rövid, a kísérő anyagok zavaró hatása nagy, és az elemzések nem voltak jól reprodukálhatók. Mindez azt mutatta, hogy **az optimális atomizálási feltételekhez nem elég a térben izoterm körülmény, időben is biztosítani kell az izoterm körülményeket.** A szénrúd atomizáló korábbi kidolgozása azért tekinthető jelentősnek, mert ez alapozta meg a ma egyik leghatékonyabbnak számító keresztfűtéses GFAAS kifejlesztését.

Hidrid-képzésen alapuló kémiai eljárás

Több elem hatékony atomizálására elterjedt a **hidrid-képzésen alapuló kémiai eljárás.** A reakcióelegyből redukcióval felszabaduló hidridet fűtött kvarccsőben hőbontással alakítjuk alapállapotú atomokká (HG-AAS = hydrid generation atomic absorption spectrometry).

A nagy gőzteniójú higany meghatározásának speciális módja a hideggőz technika (CV-AAS = cold vapor atomic absorption spectrometry).

Lézer abláció

A lézer ablációt, mint mintabeviteli módszert az ív- és szikraporlasztás modern változatának tekinthetjük. Ebben az esetben is egy zárt cellában történik a szilárd minta elpárologtatása. Itt is a hideg vivő, szállító gáz segítségével alakulnak a gőzök mikroméretű száraz aeroszol szemcsékké és szállíthatók az atomizáló térbe. A szemcsék morfológiájára vonatkozóan is az ívporlasztásnál bemutatott háromféle frakcióval kell számolni. Különbség ezeknek a frakcióknak az arányában lehet a kísérleti paramétereiktől függően.

Ami a lézer abláció külön előnye viszont, hogy a jól fókuszálható lézer fénynyaláb segítségével a szilárd minta igen kis (30-40 μm) felületi elemét és igen kis (10-30 μm) mélységeit tudjuk elpárologtatni egy-egy vizsgálat során. Ez lehetővé tesz olyan felületi letapogatásokat (mikro scanning), mikroanalízis elvégzését, amely a korábbi módszerekkel nem volt megoldható. Ez persze azt is jelenti, hogy az abláció során igen kis (10–100 μg) anyagmennyiséget párologtatunk el. Ez közel roncsolás-mentes anyagvizsgálatnak tekinthető. De éppen az adott elemnek a lángba jutó kis tömegaránya miatt jelenleg a lézer ablációt a lángatomizációs spektrometria helyett elsősorban a nagy kimutatási képességű ICP-AES, ICP-MS módszereknél alkalmazzák mintabeviteli célra.

8. Minta-előkészítési eljárások

Az 1. táblázatban bemutatott számos mintatípus közötti különbség többek között a minta-előkészítés módjában van. Az AAS analízisben használatos minta előkészítési eljárásokat a biológiai, humánbiológiai minták példáján mutatjuk be.

Biológiai minták előkészítése nyomelem-analízisre

A biológiai minták közös jellemzője, hogy azok különböző méretű és szerkezetű szervesanyag tartalma mellett életfontosságú nyomelemeket, bio-katalizátorokat tartalmaznak. Mivel katalizátorokról van szó, ezek koncentrációja általában nagyon kicsi. Ezek pontos ismerete azért is fontos, mert sok esetben a szükséges nyomelem-koncentráció és a már mérgezést okozó dózis között nincs nagy különbség. Ugyancsak fontos a nyomelem-koncentráció meghatározása, ha a szervezetet mérgező hatás éri. Ekkor a toxikus elemek pontos koncentrációjának meghatározása a feladat. Ezeknek az esszenciális és toxikus elemeknek a biológiai mintákban történő meghatározása általában nem végezhető el közvetlenül a minták eredeti formájában. A biológiai mintákban a nyomelemek különböző kémiai kötésben fordulnak elő. A különböző halmazállapotú, szervesanyag-tartalmú mintákban a szervesen kötött nyomelemeket az előkészítési módszerekkel megfelelő alakra kell hozni ahhoz, hogy AAS módszerrel meghatározhatók legyenek. Ez az esetek túlnyomó többségében azt jelenti, hogy a szerves anyag teljes mennyiségét eltávolítjuk a mintából, a visszamaradó szervesen kötött vegyületeket pedig vízben vagy savban oldható formára hozzuk.

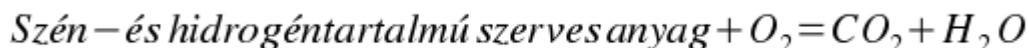
A biológiai minták előkészítésére az alábbi módszereket alkalmazzuk.

- I. Száraz hamvasztás
- II. Nedves roncsolás
 - Nyílt rendszerben atmoszférikus nyomáson
 - Zárt térben acélköpenyes teflon bombában, nagy nyomáson
 - Zárt térben, műanyag köpenyes bombában, mikrohullámú energiaközléssel

Száraz hamvasztás

A száraz hamvasztás első lépéseként pontosan lemért tömegű tiszta száraz porcelán izzító téglákba helyezük az elemezni kívánt biológiai mintákat. Lemérjük a tömegüket, majd 1 órán át 105 °C-on szárítjuk. Ismét lemérjük a tömegeket. A tömegcsökkenésből kiszámítjuk a minták nedvességtartalmát. Következő lépésként a szárított mintákat tartalmazó téglákat izzító kemencébe helyezük, ajtaját gondosan bezárjuk. A 20–1000 °C között szabályozható hőmérsékletet biztosító kemence például úgynevezett ejtőkengyeles hőfokszabályzóval áll összeköttetésben. E szabályzó segítségével a kemence hőmérsékletét 20 °C-tól kezdve félóránként 100 fokkal emeljük 800 °C-ig. Ezzel a kíméletes fűtési sebességgel biztosítjuk, hogy a hőfolyamatok, a kémiai átalakulások a minta teljes térfogatában lejátsszódjanak. A hamvasztási folyamat teljes időtartama alatt a kemence ajtaját kinyitni nem szabad. Ha ugyanis az ajtót kinyitjuk, akkor nagy mennyiségű oxigén jut a nagy hőmérsékletű mintához, amittől az lángra lobban. Ezzel azonban a minta felületén a hőmérséklete hirtelen 1500 – 2000 °C-ra emelkedhet, amivel szabályozatlanná válik a hamvasztás, és komoly mintavesztéssel eredményezhet.

A szabályozott hamvasztás során lejátsszó fő folyamat minden biológiai minta esetén, hogy a szerves vegyületek széntartalma szén-dioxidá, hidrogéntartalma pedig vízzé ég el.



Az izzító kemencében levő mintához a hamvasztás alatt a kemence nyílásain beszivárgó levegővel csak annyi oxigén jut, hogy az adott hőfokon izzásban legyen és szabályozottan, egyenletesen menjen végbe az oxidáció.

Az elhamvasztott mintát lehűlés után kivesszük a kemencéből. A visszamaradt fehér vagy enyhén sárga por az eredeti biológiai mintának csak a szervetlen fő- és nyomkomponenseit tartalmazza elsősorban oxidok formájában. E maradék tömegét lemérjük, ami az adott mintára ugyancsak jellemző adat. A hamvasztási maradékot ezután salétromsavban feloldjuk és mérőlombikban adott térfogatra hígítjuk. Az így elkészített oldatokat használjuk fel a műszeres analízishez.

A száraz hamvasztás módszer előnyös tulajdonságai:

1. A hőfok beállításán túl minta előkészítése nem kíván állandó felügyeletet
2. A minta tömegétől, a porcelán tégelyek méretétől függően nagyszámú (20-25 db) minta előkészítése is elvégezhető egyidejűleg.
3. A szerves anyag teljes mennyisége eltávozik a mintából

A száraz hamvasztás hátránya:

Az illékony elemek (higany, kadmium, ólom, vas kloridja stb.) jelentős része, vagy teljes mennyisége eltávozik a mintából. Így a száraz hamvasztással történő előkészítéssel ezekre az elemekre a minta elemzése jelentős negatív hibával jár. Az előkészítéshez a hőmérsékletet úgy kell megválasztani, hogy a minta meghatározandó komponenseinek teljes tömege megmaradjon a hamvasztás alatt.

Nedves roncsolás atmoszférikus nyomáson

A pontosan lemért tömegű (0.5 – 1 gramm) biológiai mintát Erlenmeyer-lombikba helyezünk. A mintához 10 ml koncentrált salétromsavat adunk. A lombikot szabályozható hőmérsékletű homokfürdőre helyezünk, és óvatosan melegítjük. Az erős nitrózusgőz fejlődés jelzi, hogy a szerves anyag oxidációja folyik. A nedves roncsolás során a száraz hamvasztáshoz hasonlóan a szerves anyagok az erős oxidáló savak hatására elvileg széndioxiddá és vízzé alakulnak át. Ha a nitrogén-oxidok fejlődése megszűnik, akkor további 10 ml tömény salétromsavat adunk a mintához és melegítjük. A mintát lehűtve óvatosan 2-3 ml 30%-os hidrogén-peroxid hozzáadásával segítjük elő a teljes oxidációt. A lombikban levő folyadékelegyet ezután óvatosan szárazra pároljuk és megfigyeljük, hogy a lombik aljára száradó maradék nem barnul-e. Ha igen, az azt jelzi, hogy a minta karamellizálódik, azaz még van szerves anyag tartalma. Ekkor további salétromsav és hidrogén-peroxid adagolással folytatjuk a roncsolást. Amikor a roncsolás teljessé vált, az óvatosan szárazra párolt maradék az eredeti minta szervetlen vegyületeit, elsősorban nitrátjait tartalmazza. Ezt a maradékot 0.1 mol/L salétromsavval oldjuk fel és mérőlombikban adott térfogatra töltjük. Ez az oldat használható fel minőségi és mennyiségi elemzésekre.

Az atmoszférikus nedves roncsolás előnyei:

Minden fő- és nyomelem veszteség nélkül a mintában marad. Nedves roncsolás nem eredményez negatív hibát.

Az atmoszférikus nedves roncsolás hátrányai:

1. A mintaelőkészítés állandó, folyamatos figyelmet igényel.
2. A maró hatású savgőzök miatt a munka kényelmetlen, számos munkavédelmi előírás folyamatos betartását igényli (jól húzó vegyi fülke, gumikesztyű, védő álarc).
3. A roncsoláshoz használt vegyszerek maguk is szennyezettek bizonyos nyomelemekkel. Ezeket nagyobb mennyiségben a mintához adagolva jelentősen elszennyezhetjük a mintát. Az eredetinel akár nagyságrenddel nagyobb koncentrációban kerülhetnek bizonyos elemek a mintához. Emiatt a nedves roncsolással pozitív hibát követünk el.

Nedves roncsolás zárt térben, teflon bombában

Az atmoszférikus nedves roncsolás hátrányainak (fokozott figyelem, egészségkárosító gázok fejlődése, a roncsoló szerek szennyező hatása) kiküszöbölésére került kialakításra a teflon bombás roncsolás.

A teflon bomba belső része egy teflon edény teflon kupakkal, amelyet egy nyomásálló acélköpeny vesz körül, amire menetesen acél kupak csavarható. A kupakban egy acél lemezzrugó azt biztosítja, hogy ha a bombában túlnyomás alakulna ki, a rugó megemelkedik, a bomba kinyílik és megszűnik a nyomás. A savgőzök ilyenkor a kupakon levő kis furaton távoznak. Ezzel persze éppen a bombában levő minta tönkre megy, de így nem robban szét a bomba.

A roncsolás során a 2–3 ml folyadékot (például vért, vérszérumot) vagy 0.2–0.5 gramm szilárd mintát a hengeres teflonedénybe mérjük be. A bemért mintához 3–4 ml koncentrált salétromsavat, 1–2 ml 30 %-os hidrogén-peroxidot adunk. Ezután a bomba acél kupakját nyomaték-kulccsal rácsavarjuk a testre és a bombát behelyezzük egy fűtőblokkba, vagy egyszerűen egy szárítószekrénybe. A szárítószekrény hőmérsékletét 150 °C-ra állítjuk be. A bomba körülbelül 1 óra alatt veszi fel szekrény hőmérsékletét. További 1 óra hosszúig ezen a hőmérsékleten tartjuk a bombát. Eközben a zárt bombában kb. 100 bar nyomás alakul ki. Ilyen nagy nyomáson és hőmérsékleten egyrészt a kémiai reakciók sebessége többszörösére nő. Másrészt a mintához adagolt néhány ml roncsoló anyag is elegendő ahhoz, a szerves anyagok teljes mennyisége elvileg széndioxidá és vízzé alakuljon. Kikapcsoljuk a szárító szekrényt és megvárjuk, hogy a bomba teljesen lehűljön. (Ez további 1 órát vesz igénybe) Ezután (az esetleges kis túlnyomás miatt) óvatosan kinyitjuk a bombát és a tiszta folyadékot átöntjük mérőlombikba és a bombát utána mosva ioncserélt vízzel jelre töltjük. Ezt az oldatot lehet elemzésre felhasználni.

A teflon bombás mintaelőkészítés előnyei:

1. Kis térfogatú roncsolószerek szükségesek, ezért kis mértékű a minta szennyeződése.
2. Kis odafigyelést igényel a művelet.
3. A zárt rendszer folytán mérgező gázok, gőzök távozásával csak esetlegesen (a szelep „lefújásakor”) kell számolni.

A teflon bombás mintaelőkészítés hátrányai:

1. A minta előkészítése viszonylag hosszú időt vesz igénybe (3 óra)
2. A bomba jóval drágább, mint egy atmoszférikus roncsoló lombik

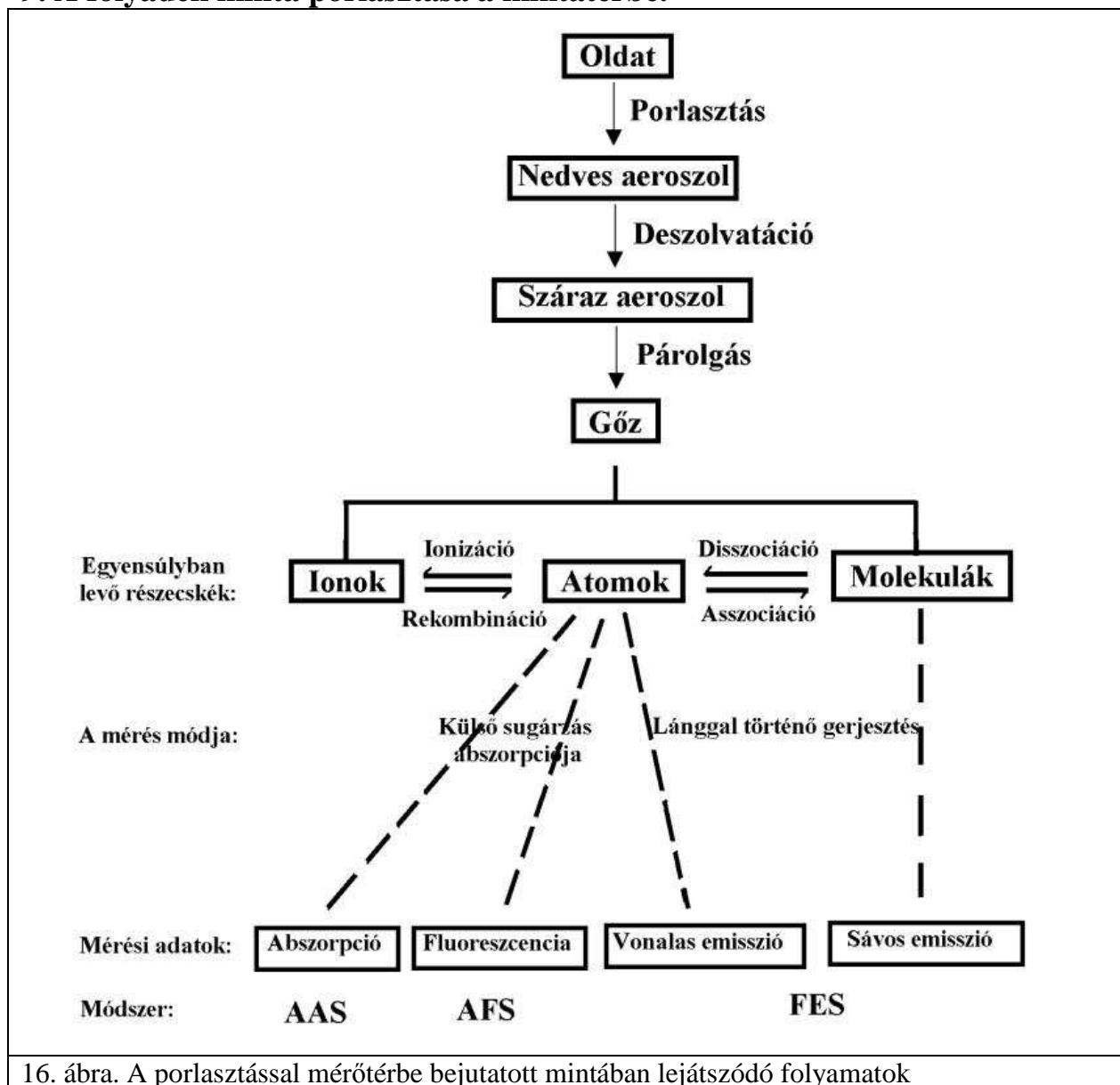
Mikrohullámmal elősegített nedves roncsolás

Az acélköpenyes teflon bombában végzett előkészítés hátránya a viszonylag hosszú műveleti idő. A nedves roncsolás időtartamának jelentős csökkentése érhető el a mikrohullámmal elősegített nedves roncsolás kidolgozásával. A hosszú előkészítési időt többek között az okozza, hogy a bombában a reakcióelegyet külső hőenergia közléssel melegítjük a kívánt hőmérsékletre. Mikrohullámú energiaközléssel a minta hatékonyabb és gyorsabb felmelegítését érhetjük el. A mikrohullámmal elősegített roncsolásnál megtartjuk a zárt térben nyomás alatt az acélköpenyes teflon bombában végzett eljárás minden előnyét. A változás annyi, hogy az acél köpeny helyett az acél mechanikai sajátságához, nevezetesen hő- és nyomásállóságához hasonló műanyag köpenybe helyezzük a teflon edényt. Ez a 100 bar nyomásnak ellenálló műanyag a poli-éter-éter-kezon, rövidítése: PEEK. A minta és roncsoló anyagok bemérése után a PEEK köpenyes bombát lezárjuk. Ezután a lezárt bombát az erre a célra kifejlesztett mikrohullámú szekrénybe helyezzük. Ez a szekrény annyiban tér el a hagyományos háztartási mikrohullámú sütőtől, hogy a szekrény közepén egy nagy szilárdságú műanyagból készült forgó test (rotor) helyezkedik el, amelynek a vájataiba 6 vagy 8 bomba rakható be. A mikrohullámú energia közlése pedig számítógép vezérléssel történik. A legújabb ilyen bombákba hőmérséklet és

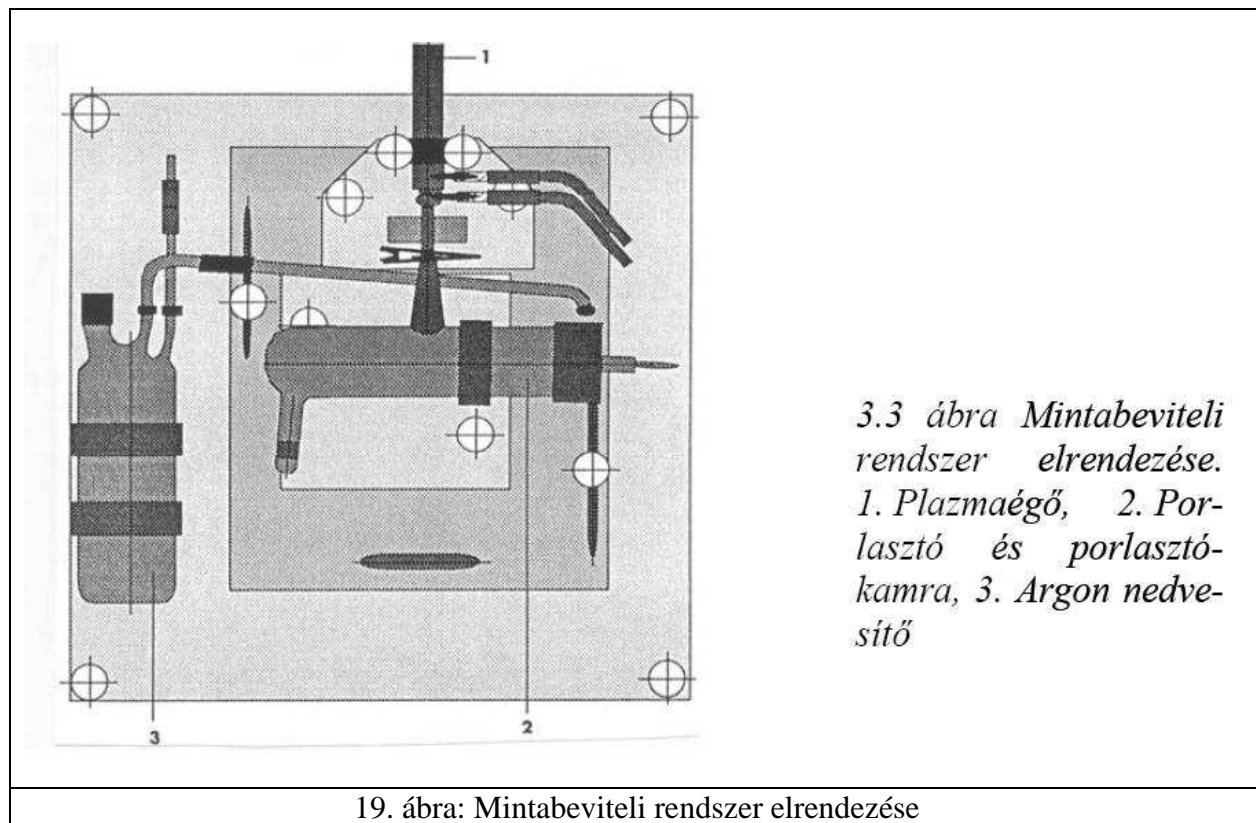
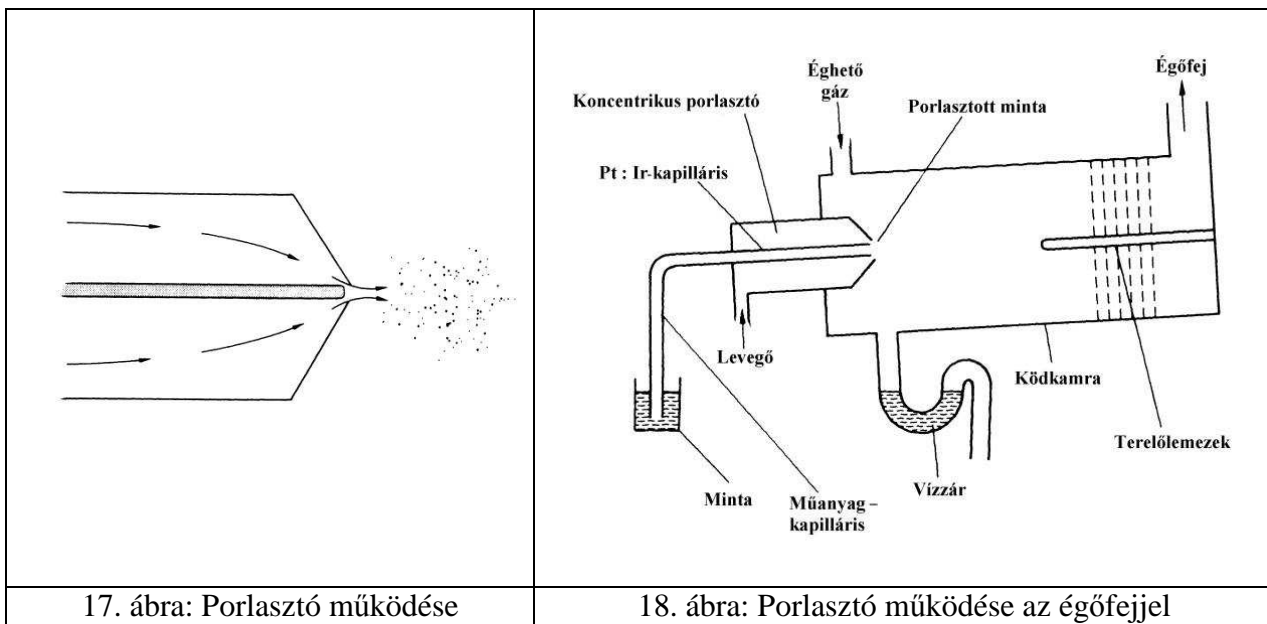
nyomásérzékelő szondákat is elhelyeznek, amelyek segítségével a roncsolás teljes ideje alatt regisztrálható a hőmérséklet és a nyomás alakulása. A mikrohullámú energiaközlés hatékonysága annak köszönhető, hogy mikrohullámú térben a dipólus molekulák (jelen esetben a vízmolekulák) nagy sebességű rezgő mozgást végeznek, dörzsölik egymást és ezért a reakcióelegy gyorsan felmelegszik anélkül, hogy maga az edényzet melegedne. E ma legmodernebbnek számító módszerrel a minta előkészítés ideje mintegy 20–25 percre csökken. E módszer egyesíti a minta-előkészítés minden előnyét. Csupán azt lehet hátrányként felhozni, hogy jóval drágább minden korábban említett eljárásnál.

Ha a roncsoláshoz alkalmazott nagy tisztaságú savak nyomelem-tartalmát tovább kívánjuk csökkenteni, akkor úgynevezett forrpont alatti (subboiling) desztillálással állíthatunk elő a még nagyobb tisztaságú roncsolószert.

9. A folyadék minta porlasztása a mintatérbe.



16. ábra. A porlasztással mérőtérbe bejutatott mintában lejátszódó folyamatok



10. Gyári atomabszorpciós berendezések



20. ábra. Atomabszorpciós spektrométer



21. ábra. AAnalyst 50 Perkin Elmer

11. Az atomabszorpciós spektrometria jövőbeli fejlődési irányjai

Az elmúlt évtized atomspektroszkópiái irodalmát áttekintve megállapítható, hogy az atomabszorpciós spektrometria az egyik legelterjedtebb atomspektroszkópiái módszer a rutin analitika területén.

- A **lángatomabszorpciós (FAAS)** módszerről már alig jelennek meg cikkek, mert annyira mindennapos rutin módszerre vált, hogy teljesítőképességét korlátaival együtt senki nem vitatja.
- Nem ennyire problémamentes még mindmáig a **grafitkemencés (GFAAS)** módszer. A 2000 – 3000 °C-on izzó grafit felületen, inert atmoszférában, összetett szilárd fázis folyamatai még alap kutatás szintjén is számos kérdést vetnek fel. E folyamatok tisztázása teszi lehetővé zavaró hatások további csökkentését, az analitikai érzékenység növelését.
- Az alap kutatási tapasztalatok teszik lehetővé az **abszolút atomabszorpciós spektrometria** bevezetését, amely már évtizedek óta foglalkoztatja a szakembereket.
- Ugyancsak régóta foglalkoznak az e területen dolgozó szakemberek a **szimultán multieleemes AAS** megvalósításával, amely törekvést a legutóbbi időben siker koronázta.

Nagy felbontású folytonos fényforrással működő AAS (HR-CS AAS = high resolution continuous source AAS)

A szimultán AAS elemzés folytonos fényforrással működő AAS módszer, (2005). Az atomabszorpciós spektrometria bevezetésekor kiderült, hogy hagyományos felbontású monokromátort alkalmazva csak akkor tudjuk a módszert analitikai célra használni, ha kis félérték szélességű vonalakat kibocsátó spektrállámpákat (üregkatód lámpákat) használunk. Ez természetesen azzal járt, hogy minden elem meghatározásához külön lámpára van szükség. A folytonos fényforrással működő készülék magában hordozza a szimultán atomabszorpciós elemzés lehetőségét, és ezzel kiváltható a mintegy 70, eléggé költséges üregkatód lámpa egyetlen folytonos fényforrással.

Az új elven működő készülék hatásos működését többek között az is gátolta, hogy a konstruktőrök a rendelkezésre álló kereskedelmi alkatrészekből, illetve azok módosításaival próbálták összeállítani az új rendszert. Ennek legfontosabb eleme a **folytonos spektrális eloszlású fényforrás**.

Fényforrás

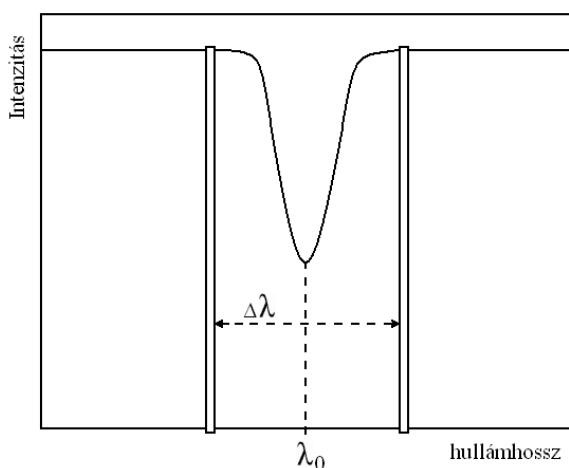
Olyan fényforrásra van szükség, amely folyamatos és közel egyenletes fényintenzitást biztosít 190 nm-től kezdődően a teljes UV és látható színek tartományban. A CS-AAS korábbi bevezetésénél az egyik fontos akadálya épp az volt, hogy a nagy fényerejűnek tartott kereskedelmi nagynyomású xenon lámpa fényintenzitása több mint egy nagyságrenddel marad el az üregkatód lámpák intenzitásától. Különösen szerény volt a fényereje a vákuum UV tartományban, ahol például az arzén és szelén meghatározása történik.

Ezen a téren a nagy áttörést az jelentette, hogy a berlini kutatócsoport a hagyományos xenon lámpa szerkezetét és működési paramétereit a jelen célnak megfelelően megváltoztatta. A hagyományos **xenon lámpa** diffúz ívét módosítva, **az eddignél is nagyobb nyomású mikro-ív lámpát fejlesztett ki**. A ív kiterjedése kisebb lett, mint 1 mm, átmérője 0,2 mm („hot-spot” lámpa). A xenon nyomása hidegen 17 bar, amely üzem közben a négyszeresére növekszik. A **plazma hőmérséklete 10 000 K**. Az új lámpa teljesítménye 300 W (20 V, 15 A). Ezzel a hagyományos xenon lámpához képest a fényintenzitás 100-szorosra nőtt az UV alsó tartományában is.

Hullámhossz kiválasztása

A hagyományosan üreghatózó lámpával működő AAS készülék rácson monokromátorának kilépő részén megjelenő színeképek sávszélessége általában 0,2 – 1 nm között változtatható. Ahhoz, hogy a készülék **folytonos fényforrással** működtethető legyen, legalább 3 nagyságrenddel kisebb, azaz **pikométer nagyságrendű sávszélességre van szükség.**

Ilyen nagy felbontás eléréséhez az alap az optikai rácson az a tulajdonsága adja, mely szerint minél nagyobb a színeképek rend, annál nagyobb a spektrális felbontás. Eszerint, az AAS elemzéshez olyan színeképrendet kell kiválasztani, amely már eléri a kívánt felbontást. A színeképek ilyen mértékű felbontásához, amelynek eredményeképpen a monokromátor részének sávszélessége összemérhető az atomabszorpciós vonal szélességével az **50–150 rendbeli színeképeket használják fel elemzésre.**



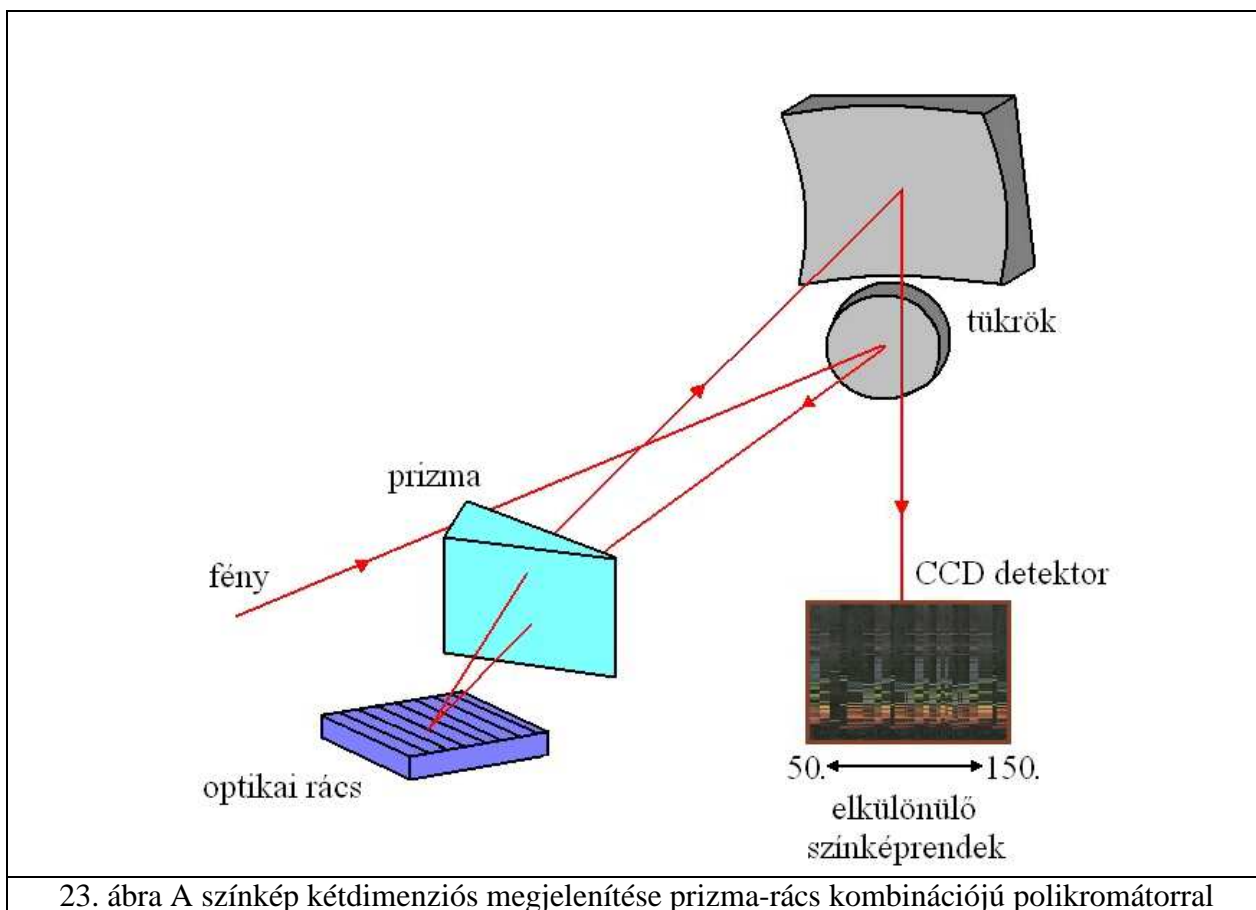
22. ábra. Elvi ábra a monokromátor kilépő rése és az abszorpciós vonalprofil viszonyáról

A szimultán elemzés feltétele a színeképek olyan formában történő megjelenítése, hogy az egyes elemző vonalak egyidejűleg detektálhatóak legyenek. Ehhez más szimultán spektrometriás módszerekhez hasonlóan az **echelle prizma-rács kombinációjú fényelbontást** alkalmazták. A 23. ábrán bemutatott elrendezés szerint a xenon lámpa fénye a belépő résen keresztül a kollimátor tükörre kerül, ahonnan a 30°-s kvarcprizmán keresztül a prizma síkjára merőleges, úgynevezett echelle rácstra esik. A rácson felbomló és visszaverődő színeképek újból áthaladnak a prizmán, ahol a különböző színeképrendek térben elkülönülnek egymástól. Az így kialakuló kétdimenziós színeképek egy homorú tükör segítségével a CCD detektor síkjára képződnek le élesen.

A detektálás módja

Miután az echelle fényelbontó rendszer a színeképet **kétdimenzióban jeleníti meg**, adott a szimultán elemzés lehetősége az atomabszorpciós spektrometriában is. Ahhoz, hogy kihasználhassuk a nagy felbontás és a szimultán elemzés lehetőségeit a detektorra is fontos feladatok hárulnak. A kifejlesztett gyári készülék detektáló felülete **1024 x 1024 pixelből** áll. Egy pixel mérete 24 x 24 μm. E detektornak érzékenynek kell lennie az atomabszorpciós elemzések teljes tartományában: 180 – 860 nm között.

A nagy érzékenységet a konstruktőrök úgy érték el, hogy a klasszikusnak számító szemből történő megvilágítás helyett a CCD (charge coupled device) felület hátoldalán extrém vékony kvarcérteget alakítottak ki, és ebből a hátoldali irányból világítják meg a detektort, megnövelve a kvantumhasznosítási tényezőt. Ezzel az UV tartományban **0.9 elektron per foton hatékonyság** érhető el. A detektor dinamikus tartománya a zajszintnek és a telítési kapacitásának a függvénye. A CS AAS készüléknél a telítési kapacitás 600 000 – 800 000 elektron pixelenként, a **zajszint pedig 5 – 30 elektron pixelenként.**



Amikor a CCD detektorra színeképvonalak esnek, ezek függőlegesen elhelyezkedő korlátozott számú pixelben hoznak létre elektromos jelet. A képződő elektronok gyorsan és párhuzamosan jutnak el a kiolvasó regiszterhez (24. ábra). Az egyes oszlopok egy-egy hullámhosszat képviselnek, a függőleges pixelek pedig a hagyományos spektrométerek résmagasságának felelnek meg. Így valósul meg a gyors szimultán adatkiolvasás lehetősége.



A 24. ábrán bemutatott kiolvasási mód nem mindig valósul meg. Az echelle polikromátor segítségével megjelentetett kétdimenziós színeképben az egyes színeképvonalak nem tökéletesen függőlegesek. Így több függőleges oszlopot is érint egy hullámhossz. Ezért az egyes pixelek külön-külön történő kiolvasására van szükség, ami lassítja a jelfeldolgozást.

12. Atomabszorpciós spektrometria és tárgymutató

<http://www.tankonyvtar.hu/kemia/atomabszorpcios-080904-63>

Előszó

1. Bevezetés

1. Köszönetnyilvánítás

2. Bevezetés

2. Az atomabszorpciós spektrometria előzményei, kialakulása és fejlődése

3. Atomspektroszkópia fizikai alapjai

1. Az atomspektroszkópiai módszerek felosztása és alapelve.

2. Az atomabszorpciós spektrometria elve

3. Az atom szerkezete és az atomszínképek keletkezése

4. A szabad atomok fényelnyelése

5. Oszcillátor erősség

6. Az abszorpciós együttható

7. A Lambert-Beer törvény

8. Az alapállapotú és gerjesztett atomok aránya

4. Az atomabszorpciós spektrométerek felépítése, működése

1. A spektrométer optikai rendszere

1.1. Megvilágító fényforrások

1.2. Az üregkatód lámpa (HCL=hollow cathode lamp,) felépítése és működése

1.3. Elektród nélküli kisülési lámpa (electrodeless discharge lamp, EDL)

1.4. Egy- és kétfényutas AAS készülékek

1.5. A fényszaggató szerepe

1.6. Az elemző vonal kiválasztása, mono- és polikromátorok

1.7. Szimultán készülékek

1.8. Háttérkorrekciós módszerek

2. A készülékek elektronikus egységei

2.1. Lámpa tápegység

2.2. Detektorok

2.3. Erősítők. A jel/zaj viszony javításának elektronikus módszerei

3. Az adatok kijelzése, gyűjtése, a kijelző módszerek fejlődése

4. A minta lángatomizációja

4.1. A láng, mint nagyhőmérsékletű tér jellemzése

4.2. Az atomizálásra használt lángok és égők

4.3. A lángba juttatott minta termikus és kinetikai folyamatai

4.4. Elemek atomizációs határfoka

4.5. A száraz aeroszol-képződés törvényszerűségei

5. Mintabeviteli módszerek a lángba

5.1. Oldatok mintabevitele

5.2. Szilárd anyagok mintabevitele

6. Elektrotermikus atomizáció (ETA)

6.1. Az atomizáló kemencék anyaga

6.2. Az elektrotermikus atomizáló módszer történeti fejlődése

6.3. A grafitkemencés atomizáló szerkezete, működése

6.4. A jel/zaj viszony javítása a grafitkemencés módszernél

6.5. A pirolitikus bevonat és a platform alkalmazása

6.6. A keresztfűtéses grafitcső

6.7. Termikus folyamatok és kémiai reakciók a grafitkemencében

6.8. Szilárd minták grafitkemencés elemzése

7. A higany hideggőz (CV=cold vapor) technikás atomizációja

8. Atomizáció hidridképzésen keresztül

5. Zavaró hatások és azok kiküszöbölése

1. Lángban fellépő zavaró hatások

1.1. A zavaró hatások különböző szempontú osztályzása

1.2. Spektrális zavaró hatások

1.3. Transzport zavarások

1.4. Oldott anyagok párolgási zavarása

1.5. Gázfázisú kémiai zavaró hatások

1.6. Térbeli eloszlás zavarása

1.7. Ionos újraeloszlás zavaró hatása

1.8. A zavaró hatások kiküszöbölési módszereit

1.9. Grafitkemencében fellépő zavarások kiküszöbölése matrixmódosítókkal

6. A kémiai analízis folyamata és teljesítőképesége

1. A kémiai analízis lépései

2. A módszer teljesítőképesége, érvényesítése (validálása)

7. Az atomabszorpciós spektrometria alkalmazásai

1. Elemek és minták

1.1. A módszerrel vizsgálható elemek és mintatípusok

1.2. Minta-előkészítési eljárások

1.3. Kiértékelési módszerek

2. Speciációs analitika

2.1. A speciáció fogalma és szükségessége

2.2. A speciációs analitikában vizsgált elemek köre

2.3. Mintatípusok a speciációs analitikában

2.4. A speciációs analízis kapcsolt módszerei

2.5. Krómspeciációs módszerek

8. Az atomabszorpciós spektrometria jövőbeli fejlődési irányai

9. Irodalomjegyzék

10. Tárgymutató

Tárgymutató	10. fejezet
abszorpciós együttható	Fraunhofer J.
abszorpció Einstein-féle valószínűsége	gázfázisú zavaró hatások
abszorpciófok	gázkisülési csövek
abszorpciós együttható	Gouy
acetilén – dinitrogén-oxid láng	grafitkemencés atomizáló
acetilén-levegő láng	grafitrúd atomizáló
Alkemade	Grotrian diagram
alkilezett elemformák	Hagen – Poiseuille egyenlet
aluláteresztő elektronikus szűrő	hamvasztás
analitikai mérőgörbe	hangolt erősítő
anyagáram	harmadlagos aeroszol
anyagátadás–szabályozott párolgás	háttérkorrekciós módszerek
atom effektív keresztmetszetét	Herschel
atomemissziós spektrometria	hideggőz (CV=cold vapor) technikás
atomfluoreszcens spektrometria	atomizáció
atomizálási hatásfok	hidraulikus nagynyomású porlasztás
atomizáció	hidrogén színképe
atomszínképek	hidrid-fejlesztéses AAS
Balmer-széria	hőátadás – szabályozott párolgás
bemérőcsap	hullámhossz
Berndt	hullámszám

<p>Bernoulli-törvény</p> <p>Bettendorf-próba</p> <p>biológiai minták</p> <p>Boisbaudran</p> <p>Bunsen</p> <p>CCD detektor</p> <p>célkitűzés</p> <p>célszámítógép</p> <p>C-hetero-atomos forma</p> <p>Cr(III)/Cr(VI) elválasztása és dúsítása</p> <p>Crookes</p> <p>Cr(VI) szorpciós dúsítása</p> <p>csillogási szög</p> <p>Czerny-Turner monokromátor</p> <p>Brewster D.</p> <p>deutérium lámpás háttérkorrekció</p> <p>diffúziós láng</p> <p>digitális kijelzés</p> <p>égési sebesség</p> <p>egy- és kétfényutas AAS készülékek</p> <p>Elektrotermikus atomizáció (ETA)</p> <p>elektród nélküli kisülési lámpa</p> <p>elemek atomizációs határfoka</p> <p>elemzés</p> <p>elektrotermikus párologtatás</p> <p>előkevert lángok</p> <p>előzőna</p> <p>elektrotermikus párologtatás</p> <p>értékelés</p> <p>érzékenység (Sensitivity)</p> <p>exponenciális titráló készülék</p> <p>felszabadító adalék</p> <p>felüláteresztő elektronikus szűrő</p> <p>fényszaggató</p> <p>festékszűrő</p> <p>flow injection analízis (FIA)</p> <p>flow injection</p> <p>Fordított színekép</p> <p>fordított Zemann effektus</p> <p>foszfátion zavaró hatása</p> <p>folyamatos titráló rendszer</p> <p>forrpont alatti (subboiling) desztillálás</p> <p>fotoelektron sokszorozó</p>	<p>impulzus mintabevitel</p> <p>interferencia-szűrők</p> <p>ionizációs puffer</p> <p>ionos újraelosztás</p> <p>ionizációs zavaró hatás</p> <p>ívcella</p> <p>ív- és szikraporlasztás</p> <p>kalcium-alumínium-oxidot</p> <p>kapcsolt technikák</p> <p>kettős porlasztó</p> <p>keresztfűtéses grafitcső</p> <p>keveredési térfogat</p> <p>kiégetés</p> <p>kiértékelés</p> <p>kiértékelési módszerek</p> <p>kimutatási határ (Limit of detection)</p> <p>King</p> <p>ködkamra</p> <p>közvetlen koncentráció kijelzés</p> <p>krómspeciációs módszerek</p> <p>Lambert-Beer törvény</p> <p>Lambert-Beer törvény</p> <p>lamináris lángok</p> <p>lángatomabszorpciós spektrometria FAAS</p> <p>lézer abláció</p> <p>linearitás (Linearity)</p> <p>lineáris titráló készülék</p> <p>Lockyer</p> <p>longitudinális Zeeman rendszer</p> <p>L'vov platform</p> <p>L'vov</p> <p>L'vov-féle grafitküvetta</p> <p>magnézium-alumínium-oxidot</p> <p>Marsh-próba</p> <p>Marci M.</p> <p>másodlagos aeroszol</p> <p>Massmann-féle grafitkemence</p> <p>Melville Th.</p> <p>metallogyógyszerek</p> <p>meghatározási határ (Limit of quantitation)</p> <p>megvilágító fényforrások</p> <p>Meker-égő</p> <p>metallopeptidek</p>
<p>Mg-Al-klorokomplex</p> <p>mikrohullámmal elősegített nedves roncsolás</p> <p>Milatz</p> <p>mintabeviteli határfok</p> <p>minta szállítása, tárolása</p> <p>minta-előkészítési eljárások</p> <p>mintaelőkészítés</p> <p>mintahurok</p>	<p>Richter</p> <p>Rydberg-állandó</p> <p>Sauter-átmérő</p> <p>Scheibe-Lomakin egyenlet</p> <p>Smith-Hieftje háttérkorrekciós módszer</p> <p>sóképződési sor</p> <p>speciációs analitika</p> <p>spektrális zavaró hatások</p>

<p>mintabeviteli módszerek</p> <p>mintatípusok</p> <p>mintavétel</p> <p>minta tartózkodási ideje</p> <p>módszer teljesítőképessége</p> <p>monokromátor</p> <p>Müller</p> <p>mutató mérőműszer</p> <p>műveleti erősítő</p> <p>nagy felbontású folytonos fényforrással</p> <p>működő AAS</p> <p>nagyintenzitású üreghatólámpa</p> <p>nátrium-D vonal</p> <p>nemvezető anyagok ívporlasztása</p> <p>nedves roncsolás atmoszférikus nyomáson</p> <p>nedves roncsolás zárt térben</p> <p>Newton I.</p> <p>normális Zeeman effektus</p> <p>n-típusú félvezető</p> <p>oldalirányú diffúzió</p> <p>optikai rács</p> <p>optimalizációs vizsgálatok</p> <p>Oscillátor erősség</p> <p>összehasonlító módszer</p> <p>Paschen</p> <p>párolgást elősegítő adalék</p> <p>párolgási zavarások</p> <p>PC vezérelt atomabszorpciós spektrométer</p> <p>pirolitikus bevonat</p> <p>Planck-féle hatáskvantum</p> <p>pneumatikus porlasztók</p> <p>pontosság (Accuracy)</p> <p>porlasztási hatásfok</p> <p>porlasztási sebesség</p> <p>porlasztás sebesség</p> <p>precizitás (Precision)</p> <p>primer aeroszol</p> <p>Pringsheim</p> <p>prizma-rács kombinációjú polikromátor</p> <p>prizmás fényfelbontás</p> <p>„probe”-technika</p> <p>Prugger</p> <p>p-típusú félvezető</p> <p>puffer-adalékos technika</p> <p>reakciózóna</p> <p>redoxi formák</p> <p>Reich</p> <p>réses acetilén-levegő égő</p> <p>Reynold-féle szám</p> <p>rezgésszám</p>	<p>standard addíció</p> <p>standard addíciós módszer</p> <p>stacionárius mintabevitel</p> <p>statisztikus súly</p> <p>stratégiakészítés</p> <p>sugárzás spektrális sűrűsége</p> <p>sugárzás sűrűsége</p> <p>száraz hamvasztás</p> <p>szárítás</p> <p>szénrúd atomizáló</p> <p>szelektivitás és specifitás (Selectivity and specificity)</p> <p>Szelén fényelem</p> <p>szén/oxigén (C/O) arány</p> <p>szilárdtest detektorok</p> <p>szilícium dióda</p> <p>szilícium félvezető</p> <p>szimultán AAS készülékek</p> <p>színképrendek</p> <p>színképszériák</p> <p>szimulációs technika</p> <p>tartomány (Range)</p> <p>teflon bomba</p> <p>telítő adalék</p> <p>térbeli eloszlás zavarása</p> <p>terelőlemezek</p> <p>tetrabutil-ammóniumsó</p> <p>tisztítás</p> <p>többsatornás atomabszorpciós spektrométer</p> <p>Torge</p> <p>transzduktor</p> <p>transzmittancia</p> <p>transzport zavarások</p> <p>tranzien jel</p> <p>turbulens lángok</p> <p>Ultrahangos porlasztás</p> <p>ultrahangos keverő</p> <p>univerzális mátrixmódosító</p> <p>utózána</p> <p>üreghatólámpa</p> <p>védő (protektív) adalék</p> <p>vizsgálható elemek</p> <p>vonal-visszafordulás</p> <p>Walsh</p> <p>Wollaston W.</p> <p>Willis</p> <p>zavaró hatások</p> <p>zavartűrés (Ruggedness)</p> <p>Zeeman háttérkorrekciós módszer</p>
--	---

Kérdések

- 2.1. Rajzolja fel az atomemissziós (A), az atomabszorpciós (B) és az atomfluoreszcenciás (C) spektrométerek elvi vázlatát!
- 2.2. Hogyan, milyen úton történik az atomspektroszkópiában a vizsgálandó elemek szabad atomokká történő „átalakítása”?
- 2.3. Milyen atomizáló módszereket (rendszereket) alkalmaznak az atomabszorpciós spektroszkópiában?
- 2.4. Milyen fényforrásokat alkalmaznak az atomabszorpciós spektroszkópiában?
- 2.5. Írja le, hogyan épül fel, és hogyan működik az üreghatódó lámpa?
- 2.6. Írja le, hogyan épül fel, és hogyan működik az elektród nélküli kisülési lámpa?
- 2.7. Mely elemek vizsgálhatók a lángatomabszorpciós és a grafitkemencés spektrométerekkel és melyek nem?
- 2.8. Milyen mintacsoportok vizsgálhatók lángatomabszorpciós és a grafitkemencés spektroszkópiával?
- 2.9. Adja meg az abszorbancia fogalmát és összefüggését!
- 2.10. Adja meg a „h” a Planck-féle hatáskvantum értékét!
- 2.11. Adja meg a c fénysebesség értékét vákuumban!
- 2.12. Mit jelentenek a nyomelem-analitikában használatos következő koncentrációegységek: ppm, ppb, ppt?
- 2.13. Rajzolja fel az egyfényutas és a kétfényutas AAS készülék blokk-sémáját!
- 2.14. Mi a szerepe a kétfényutas AAS készülékben az alkalmazott forgó tárcsának? (szaggató)
- 2.15. Hogyan épül fel a többszörös, szimultán AAS készülék?
- 2.16. Adja meg a lángspektrometriában alkalmazott, sztöchiometrikus gázelegyű lángokkal elérhető maximális láng hőmérsékleteket!
- 2.17. Miért használnak spektrál lámpákat az AAS készülékben folytonos spektrális eloszlású, nagyintenzitású fényforrás helyett?
- 2.18. Ismertesse az üreghatódó lámpa felépítését és működését!
- 2.19. Ismertesse az elektród nélküli kisülési lámpa felépítését és működését!
- 2.20. Sorolja fel a vizsgálandó elem alapállapotú szabad atomokká alakításának módszereit!
- 2.21. Sorolja fel a grafitkemencés (Elektrotermikus) atomizáló módszereket!
- 2.22. Milyen mintelőkészítő eljárást ismer biológiai anyagok vizsgálatához?
- 2.23. Írja le, hogyan történik a nedves roncsolás zárt térben, teflon bombában!
- 2.24. Sorolja fel a porlasztással mérőtérbe bejutatott mintában lejátszódó folyamatokat!
- 2.25. Ismertesse a folytonos fényforrással, echelle monokromátorral és kétdimenziós CCD detektorral felépített AAS berendezést!

Összeállította az interneten megtalálható, hivatkozott anyagokból:

Dr. Német Béla, PTE, TTK, Környezetfizika és Lézerspektroszkópia Tanszék
Pécs, 2010. február 26.