

# Atomi spektroszkópiák

## Indukciós plazma gerjesztés (inductively coupled plasma, ICP)

- Az ICPE elem (atom) szelektív analízis módszer
- A módszer az adott elemre jellemző hullámhosszúságú energiák kisugárzásán alapul
- Nyomelemzésre alkalmas módszer ( $10^{-3} - 10^{-18}$  mol/l)
- 72 elem meghatározása lehetséges (fémek, átmeneti elemek, nem-fémek)

A külső elektronhéjon lévő molekulát gerjesztjük, amitől az elektron gerjesztett állapotba kerül és a gerjesztett állapotból nyugalmi állapotba visszatérve az elemre jellemző hullámhosszú sugárzást bocsát ki. A gerjesztést rádiófrekvenciás mágneses térrel végezzük (1-5 kV, 2,7 Mhz) argon plazmában. Az emissziós sugárzás fokozódik a hőmérséklet emelésével, mert a hőenergiája átalakulhat sugárzássá. Az ICP-nél a plazma hőmérséklete 7000-8000 K körül van. Az argon jól gerjeszthető mágneses térben, és a gerjesztett argon molekulák adják át energiájukat a mint részecskéinek.

Emisszió egyenlete (ICP, XFR, láng fotometria)

$$I_{em} = A_{ij} * h * \nu_{ji} * N_j$$

$I_{em}$ :	Emisszió intenzitása
$A_{ij}$ :	Elektron átmenet valószínűsége i és j szint között
$h$ :	Planck állandó
$\nu_{ji}$ :	Kisugárzott fény frekvenciája az $ji$ átmenet esetén
$N_j$ :	Gerjesztett molekulák száma (arányos a koncentrációval)

Minőségi jellemző a  $\nu_{ji}$ , mennyiségi jellemző a fényintenzitás (anyagra jellemző érzékenységgel) szorozva.

Magasabb koncentrációknál a fényintenzitás nem lineáris a koncentrációval az anyag önabszorpciója miatt az emissziós eljárásoknál. Ilyenkor hígítani kell a mintát.

Mérés menete: az oldatba lévő mintát beporlasztjuk, a gerjesztett térbe, itt először az oldószer elpárolog és a vizsgált elem sója kis szilárd szemcsékké (aerosol) alakul. A továbbiakban a só elemeire szétesik, atomizálódik. Az atomizálódott anyag a gerjesztés hatására energiát vesz fel (atomos és részben ionizált állapot), amit sugárzás formájában bocsát ki.

ICP kapcsolható optikai rendszerhez (ICP-OES) vagy tömegspektrométerhez (ICP-MS).

Hagyományos készülékekben az optikai rendszer végigpásztázta a hullámtartományt. A modern készülékekben nincs mozgó tükör, az optikai rendszer egy felületre vetíti az egész spektrumot (Echelle tükör), amit egyidejűleg vesz fel. A jobb térkihasználás és a megfelelő felbontás miatt a spektrum kétdimenziós alakban jelenik meg.

- ICP előnyei:
- Univerzális módszer (72) átmeneti és nem fémes elemekre is
- Széles lineáris koncentráció tartomány ( $10^6$ )
- Nincs szükség elemenkénti lámpacserére

- Könnyű kezelhetőség (automatizáltság)
- Kevés gond a háttérkorrekcióval, és mátrixhatással
- Gyors, pontos módszer
- Olcsó üzemeltetésű módszer

Az ICP-MS érzékenyebb, mint az ICP-OES. Az ICP-MS olyan elemek kimutatására is alkalmas, amelyeknek nincs értékelhető emissziója (pl. U) és izotóp arányok meghatározására is alkalmas.

A plazmát elő lehet állítani kémia gerjesztéssel is, ahogy ez a gázkromatográffal egybekötött atom emissziós detektornál is történik GC-AES.

## Lángfotometria (flame photometry)

Az alkáli és alkáli-földfémekre alkalmazható emissziós optikai módszer.

Alapegyenlet megegyezik az ICP-nál leirtakkal)

Ezeket az elemeket könnyű gerjeszteni, mivel külső elektronhéjukon egy vagy két elektron van csak. Az emisszióhoz szükséges 800-1000 K hőmérséklet földgáz lángjával elérhető. A kimutathatóságot befolyásolja, hogy milyen vegyületben van az anyag. A  $\text{CaCO}_3$  alkalmas a  $\text{CaSO}_4$  nem. A készülék lángjába beporlasztjuk a vizsgálandó oldatot, ahol atomizálódik, gerjesztődik és sugároz. Az optikai rendszer prizmákból és szűrőkből áll.

## Röntgen fluoreszcens spektroszkópia (X-ray fluorescens spectroscopy, XFR)

Az anyagot nagyenergiájú röntgensugárással besugározzuk. A sugárzás a mélyenfekvő pályákról kilő egy elektront. A kilőtt elektron helyére, a külső pályákról, elektronok ugranak be, miközben az átmenetre (elemre és pálya különbségre) jellemző sugárzást bocsátanak ki. Az emisszió alapegyenlete itt is érvényes (l. ICP). A 19. (K) elemtől felfelé jól használható közepesen érzékeny (10-50 ppm) módszer. Elsősorban szilárd minták terepi vizsgálatára megfelelő módszer.

# Atom abszorpciós spektroszkópia (atomic absorption spectroscopy, AAS)

Elem (atom) szelektív analízis módszer, főleg szervesetlen komponensek elemzésére alkalmas.

A módszer alapja, hogy a gerjesztett atomok az elemre jellemző hullámhosszúságú fényt elnyelnek. A fényelnyelés energiája az elektronok alapállapotból gerjesztett állapotba kerülésére fordítódik. Az adott elem analíziséhez szükséges fényt az adott elemet tartalmazó kisülési csövek biztosítják.

Az elnyelési hullámhossz a minőségi jellemző az elnyelés intenzitása a mennyiségi mutató.

Nyomelemzésre alkalmas módszer ( $10^{-3} - 10^{-15}$  M/L)

Főleg fémek kimutatására alkalmas eljárás. Gerjesztéstől függően 40-60 elem analízisére alkalmas.

Az AAS vizsgálatokhoz az anyagot oldott állapotba kell hozni, ami történhet mikrohullámú roncsolással, vagy Soxhlet vagy más extrakcióval.

Lambert-Beer törvény vonatkozik az AASre is

$$A = -\log I / I_0 = k \cdot l \cdot c$$

A: Abszorpció

I: Kimenő fényintenzitás

$I_0$ : Bemenő fényintenzitás

k: abszorpciós együttható (mol/l)

c: koncentráció

l: optikai úthossz

A kalibráció kis koncentráció tartományoknál lineáris, de magasabb koncentrációknál ettől eltér. Ekkor a mintát hígítani kell, hogy koncentrációja a kimért lineáris tartományra essen.

Az abszorbeállandó fényt a fémre jellemző üreges katódos (hollow cathod) lámpa állítja elő. Ez áthalad a vizsgálandó elem atomizált gőzén, ahol szelektív abszorpciót szenved.

Az optikai rács segítségével beállítjuk, hogy a kívánt hullámhosszú fény jusson a detektorra. A referencia sugárt egy Hg vagy deutérium lámpából nyerjük. A mérés általában hullámhossz tartományban: 190 - 870 nm , 0,5 nm felbontás mellett történik.

Minden elemhez külön lámpa kell.

Láng gerjesztésnél a minta oldatát porlasztással jutatjuk a lángba.

A lángban cseppekből az oldószer elpárologtatásával a vegyület aerosolja (szilárd mikrorészecskék) képződik. A gerjesztés hatására a vegyületek atomjaira esnek szét.

Az anyagok stabilitásuktól függően igényelnek gerjesztést. Az erősebb kötással rendelkező, nehezen illó anyagok nagyobb energiájú, magasabb hőmérsékletű lángot igényelnek.

A lángok hőmérséklete nem egyenletes ezért gondosan kell megválasztani a beporlasztás, besugárzás és a mérés helyét. A mennyiségi kiértékelés alapja a jel platójának magassága.

A grafitkályhás gerjesztéssel magasabb hőmérsékletet lehet elérni. A grafit kályhában bepárlással a gerjesztés előtt koncentrálni lehet a mintát, így nagyobb érzékenységet elérni.

A kimutatást javítani lehet, ha az anyagokat a megfelelő kémiai formára hozzuk. Hibrid generátorral nagyban megjavítható a Hg és az As kimutatása.

A kimutatás javítható a rések jó megválasztásával és a megfelelő háttérkorrekcióval.