

LÁNGFOTOMETRIÁS MÉRÉSEK

A GYAKORLAT CÉLJA: A lángfotometriás műszer tanulmányozása, a módszer megismerése és alkalmazása nátrium meghatározására vizes közegű oldatmintákban.

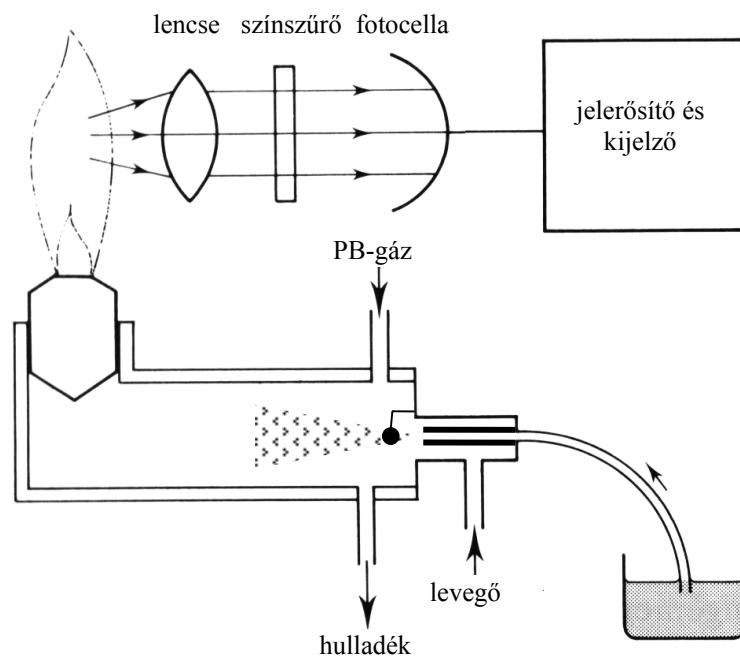
A MÉRÉSI MÓDSZER ELVE ÉS A MŰSZER FELÉPÍTÉSE

A lángfotometria az atomspektrometriás módszerek közé tartozik. Az atomspektrometria olyan módszereket foglal magában, amelyek a minták elemi összetételének meghatározására alkalmasak. Az atomspektrometriás meghatározás elve mindig az, hogy a mintát egy alkalmasan nagy hőmérsékletű atomforrásba (láng, plazma, elektromos kemence vagy ív, stb.) juttatjuk, ahol az termikusan disszociálódik, atomizálódik, majd a minta elemei alkotta „atomfelhő” szelektív spektroszkópiai tulajdonságait (emisszió, abszorpció, fluoreszcencia) vizsgáljuk. A lángfotometria atomemissziós módszer, vagyis alkalmazásakor az atomforrás hőmérsékletén termikusan gerjesztődő atomok emisszióját mérjük. Az adott elem atomjaira jellemző hullámhosszúságon kibocsátott fény intenzitása az elem mintabeli koncentrációjával arányos, így a detektorjel kalibrációja (mérőgörbe felvétele) révén szelektív mennyiségi meghatározás végezhető. Igen fontos megjegyezni, hogy az atomspektrometria eljárásai önállóan mindig az adott elem összes mintabeli koncentrációjának meghatározását teszik lehetővé, és nem pedig a szabad ionkoncentrációt!

A lángfotométer a legegyszerűbb felépítésű, alkálifémek és alkáliföldfémek mérésére kialakított atomemissziós spektrométer. Az alkálifém atomok könnyen, már viszonylag alacsony hőmérsékleten atomizálhatók és gerjeszthetők, emissziós spektrumuk egyszerű felépítésű, főleg 400 nm-nél nagyobb hullámhosszú vonalokból áll (emlékezzünk csak ezen fémek jellegzetes lángfestésére). Ennek köszönhetően a műszer igen egyszerű felépítésű (lásd **1. ábra**) és olcsó. Az atom- és sugárforrás egy kisméretű, hengeres alakú égőfejben égő, viszonylag kis hőmérsékletű (mintegy 2000 K) propán/bután-levegő gázeleggyel működő láng. A propán/bután gázt általában egy háztartási PB gázpalack, a sűrített levegőt pedig egy légkompresszor szolgáltatja. A mérendő minták halmazállapota legtöbbször folyadék, ezért a mintaoldatot egy *koncentrikus porlasztó* segítségével aeroszollá konvertálva juttatjuk be a lángba. Ez a porlasztó - amint azt neve is mutatja – két koncentrikusan elhelyezkedő (általában saválló acél) kapillárisból áll. A belső, kis furatméretű és a külső csőhöz képest a készülékbe kevésbé benyúló cső összeköttetésben van a mintaoldattal egy vékony, hajlékony műanyagcsövön keresztül. A két cső között a légkompresszorból származó sűrített levegő áramlik, ami a bekövetkező nyomáscsökkenés miatt egyfelől szívóhatást kelt (ez szívja fel a mintaoldatot), másrésztől cseppekre szaggatja az oldatot. A cseppeket azután a kiáramló levegő a lángfotométerben egy ütközőgömbre fújja, ami a cseppek további aprózódását

okozza. Mivel a nagyobb oldatcseppek az ún. *porlasztókamra* alján gyűlnek össze, így a lángba végül csak az apró cseppekből álló aeroszol jut be.

A láng hőmérséklete elegendő ahhoz, hogy a mintaoldatban található alkálifém vegyületeket hatékonyan atomizálja és ezeket az atomokat gerjessze, a mintából származó többi atom atomizációja és gerjesztődése azonban csak kis mértékben következik be. Mivel a többi elem emissziós vonalai amúgy is inkább az UV tartományban jelentkeznének, így a lehető legegyszerűbb felépítésű optikai rendszer, egy *színszűrő* is megfelelő a mérendő elem emissziós vonalának kiválasztásához a láng spektrumából (természetesen mindig a mérendő elemnek megfelelő színszűrőt kell használnunk). A színszűrőn átjutott, a mérendő elem mintabeli koncentrációjával arányos intenzitású fényt egy optikai lencse egy elektromos *fotocellára* fókuszálja, amely megméri annak intenzitását – az ezzel arányos elektromos jel látható a műszer kijelzőjén. A láng saját (mintaoldattól független) fénnel is rendelkezik; az ebből származó fényintenzitást úgy vesszük korrekcióba, hogy az elektronikus detektor jelét a kalibráció kezdetekor a “vakoldat” porlasztásakor nullára állítjuk.



1. ábra. Egy lángfotométer vázlatos felépítése

A lángfotométer hasznos mérési tartománya tipikusan 1-10 mg/L ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, ppm), a mérés precizitása 1-2% körüli és elsősorban a Na, K, Li, Cs, Rb, Sr elemek meghatározására alkalmas, de kisebb érzékenységgel például a Ca, Ba elemek mérése is elvégezhető. Ezen elemek a természetben és az élő szervezetekben viszonylag magas, több tíz vagy több száz ppm koncentrációban fordulnak elő, ezért a lángfotométer alkalmazása igen elterjedt közepes pontosság-igényű, rutin mérések céljaira (pl. klinikai, biológiai vagy vízvizsgálati laboratóriumok). A meghatározást spektrális zavaró hatás (ez a spektrumvonalak átlapolódásából származhatna) kevésbé akadályozza, a mérendőn kívül a mintában nagy koncentrációban jelenlévő egyéb alkálifémek azonban számottevő, jellegzetes ionizációs zavaró hatást fejtenek ki. Ez a zavaró hatás az alkálifémek könnyű ionizálhatóságára vezethető vissza: az alkálifém mennyiség egy része a lángban mindig ionizált állapotban van.

Egy nem mérendő, de a mintában nagy koncentrációban jelenlévő alkálifém ionizálódása révén jelentős elektronkoncentráció jön létre a lángban, amely az ionizációs egyensúlyok hatásán keresztül a mérendő elem ionizációját visszaszorítja. Mivel lángfotometriában mindig az alkálifémek és alkáliföldfémek atomvonalain történik a meghatározás, mindez jelentős pozitív hibát okozhat a meghatározás eredményében. A lehetséges megoldás az, hogy ún. ionizációs pufferként igen nagy (pl. 1 g/L), azonos koncentrációban egy másik könnyen ionizálható elemet (pl. nátrium mérésekor káliumot és fordítva) juttatunk minden mérendő oldatba (a kalibráló- és mintaoldatokba egyaránt), így kikényszerítve, hogy a mérendő elem lángbeli atomkoncentrációja a lehető legkisebb mértékben változzon a mintabeli egyéb komponensek hatására.

SZÜKSÉGES ANYAGOK, ESZKÖZÖK ÉS MŰSZEREK

100 mg/L Na tartalmú oldat (standard)

5 g/L K tartalmú oldat

desztillált víz

1 db 5 cm³-es osztott pipetta (a mintaoldatok hígításához)

1 db 10 cm³-es osztott pipetta (a kalibráló oldatok elkészítéséhez)

10 db 100 cm³-es mérőlombik (a kalibráló sorozathoz és a mérendő mintákhoz)

1 db 3 cm³-es osztott műanyag transzfer pipetta vagy kis mérőhenger

3 db 100 cm³-es főzőpohár (a Na ill. az ismeretlen törzsoldathoz a pipettázás segítésére)

1 db 250 cm³-es főzőpohár vagy Erlenmeyer-lombik (a desztillált víz vakoldat tárolásához)

1 db pipettázó labda

1 db üvegtölcsér

papírtörülő

JENWAY PFP-7 típusú lángfotométer Na színszűrővel vagy egy UNICAM 919AA típusú lángatomemissziós spektrométer (attól függően, hogy melyik áll rendelkezésre)

AZ ELVÉGZENDŐ FELADATOK ÉS A FELHASZNÁLANDÓ MŰSZER LEÍRÁSA

A JENWAY műszer üzembehelyezése. A műszer előlapján a „Power” főkapcsoló (amely egyúttal a légkompresszort is indítja), „Fuel” forgatógomb (az égést tapláló PB gáz mennyiségét szabályozza), „Ignition” gyújtás-pillanatkapcsoló, „Blank” forgatógomb (ez a gomb a kalibrációs egyenes tengelymetszetét szabályozza), „Sensitivity coarse/fine” forgatógombok (ezek a kalibrációs egyenes meredekségét nagy lépésekben illetve finoman szabályozzák), a „Filter select” választókapcsoló (ezzel választjuk ki a méréshez használandó színszűrőt) és a 3 és fél számjegyes (legfeljebb 1999 intenzitásértéket megjeleníteni képes) digitális kijelző látható. A készülék üzembehelyezéséhez mindig kérjük a gyakorlatvezető segítségét! Az üzembehelyezéshez először a főkapcsolót kapcsoljuk be, és tegyünk bőséges mennyiségű friss desztillált vizet abba a főzőpohárba, amelybe a mintafelszívó kapilláris merül. Ellenőrizzük, hogy a készülék mögött található szifonból a hulladékot elvezető műanyagcső akadálytalanul elvezeti a porlasztási hulladék-oldatot az erre a célra szolgáló üvegpalackba a műszer alatt. Ezt követően kapcsoljuk be a vegyi fülke elszívómotorját, nyissuk ki a PB gázpalack nyomáscsökkentőjének szelepét, a „Fuel” gombbal állítsunk be PB gázban bő gázkeveréket, és várakozás nélkül nyomjuk meg az „Ignition” szikráztató kapcsolót; ezt tartjuk mindaddig lenyomva, amíg a kijelző sarkában az „FLM” jelzés meg nem jelenik. Ekkor fényes, sárga színnel lobogó lángot kell látnunk a lángkürtő ablakán keresztül (*Figyelem: a kürtőből távozó gázok értelemszerűen igen melegek, ezért ne hajoljunk a kürtő fölé, és tartsunk távol a műszertől minden tűzveszélyes anyagot!*). Ezek után a „Fuel” gomb segítségével szabályozzuk a láng összetételét közel sztöchiometrikusra, vagyis tekerjük visszafelé a gombot, amíg azt nem látjuk, hogy a láng halvány, kékes színű (ha a láng esetleg kialudna, kezdjük a gyújtási procedúrát várakozás nélkül az elejéről). A „Filter select” váltóval válasszuk ki a „Na” színszűrőt. Az eképpen üzembehelyezett készüléket hagyjunk bemelegedni 15-20 percig – ezalatt elkészíthetjük a méréshez szükséges oldatokat.

A UNICAM spektrométer üzembehelyezése. Először a „Power” kapcsoló segítségével áram alá helyezzük a spektrométert. Ellenőrizze, hogy a műszer frontoldali nyomógombjai a következő állásban vannak: „AAS/AES” benyomva (AES), „D₂ lamp” kiengedve (OFF), „Energy” kiengedve (Sample), „B/C” kiengedve (nincs háttérkorrekció), „Damping” benyomva (kijelzés gyakorisága 1 s). Gyakorlatvezetőjétől segítséget kérve forgassa el az égőfejet úgy, hogy az az optikai tengelyre merőlegesen álljon; ehhez le kell venniük a lángtakaró készülékfedelelet is, amelyet a beállítás után ne felejtssenek el visszahelyezni. Ezután kapcsoljuk be az égéstermékeket eltávolító elszívómotort, majd a légkompresszort (fehér illetve barna színű kapcsolós konnektordugók a műszer háta mögött). A sűrített levegő nyomásának kb. 200 kPa-nak (2 bar) kell lennie az ellenőrző műszeren (bal oldalon, hátul találja), esetleg a kondenzvíz leengedése is szükséges lehet - ehhez is kérjen segítséget. Kinyitja az acetilén palackot, és azon kb. 100 kPa nyomást állít be. A spektrométer „Check” gombjának lenyomásával ellenőrizzük, hogy gáznyomások valóban megfelelőek. A golyós áramlásmérők (rotaméterek) a következő értékeket kell, hogy mutassák: „Fuel”: kb. 25 L/min, „Support gas”: kb. 30 L/min, „Aux support”: kb. 30-40 L/min. Szükség esetén a „Check” gomb lenyomva tartása mellett ezek az értékek beállítandók a rotaméterek alatti forgatógombokkal. Ha ez rendben van, akkor az „Ignition” gomb megnyomásával szikrát

képzünk, ami belobbantja a lángot. Lehetséges, hogy a láng elsőre nem gyullad be; ilyenkor kíséreljük meg újból a begyújtást. A sztöchiometrikus láng színe kék, ha az égőfej tiszta, akkor egyenletes lángmagnak kell látszódnia. A vizsgálandó oldatot a porlasztó kapillárisán keresztül juttatjuk az égőbe; ha éppen nem mérünk, desztillált vizet akkor is porlasztassunk be folyamatosan. Ezek után be kell állítania a spektrométer monokromátorát a mérési hullámhosszra; amihez egy Na-tartalmú oldatot kell beporlasztania (ez lehet az egyik kalibráló oldat is). Válassza ki az 1 nm résszélességet („**Bandpass**”), majd a hullámhossz forgatógomb („**Wavelength**”) segítségével a monokromátort állítsa a mérés hullámhosszára (Na 589,9 nm). A mérési hullámhossz pontos beállítását egy „**Energy**” feliratú LED sor segíti a műszer előlapjának jobb felső sarkában: a hullámhossz finomhangolását úgy végezze, hogy ezen a lehető legnagyobb jelet kapja. Ha szükséges, a jel erősítését a „**Gain**” forgatógombbal szabályozhatja a kijelzőn látható tartományba. A későbbi mérések során a mért fényintenzitás itt a LED skála alatti numerikus kijelzőn olvasható le - ennek a most beporlasztás alatt álló legtöményebb kalibráló oldatnál 100-130 közötti értéket kell mutatnia. A hullámhossz beállító gombot reteszeltethetjük a finomhangolás után.

A kiadott ismeretlen oldat Na tartalmának meghatározása. Az ismeretlen Na tartalmú oldatot tartalmazó ampulla tartalmát kvantitatíven bemossuk az erre a célra megjelölt 100 cm³-es mérőlombikba; ennek desztillált vízzel való jelre töltésével és alapos összerázásával készítjük el az ismeretlen törzsoldatát. Ebből a törzsoldatból az osztott 5 cm³-es pipetta felhasználásával akkora részleteket mérünk be három másik 100 cm³-es mérőlombikba, hogy azok desztillált vízzel való jelre töltése eredményeképpen negyvenszeresen hígított mintaoldatokhoz jussunk – ezek lesznek a mérendő mintaoldatok (három „párhuzamos” minta). További öt, 100 cm³-es mérőlombikban a kalibráló oldatsorozatot is elkészítjük a Na standard törzsoldatból, oly módon, hogy az elkészült oldatok koncentrációja egyenletesen lefedje az 1-10 ppm tartományt (pl. 2-4-6-8-10 mg/L). Ezekkel az oldatokkal direkt (klasszikus) kalibrációt fogunk végrehajtani. Az oldatok elkészítésére használjuk a 10 cm³-es osztott pipettát és az erre megjelölt tiszta 100 cm³-es főzőpoharat. A kalibráló oldatsorozat első tagja (0 mg/L, „vakoldat”) az a desztillált víz lesz, amelyet egy 250 cm³-es főzőpohárban a műszer bekapcsolása során frissen a porlasztó „alá” készítettünk.

A mérés menete a JENWAY műszerrel. Először is be kell állítanunk a desztillált vízre a „**Blank**” forgatógombbal a nulla kijelzést: ekkor lényegében vakérték-korrekciót hajtunk végre, aminek hatására a majdani kalibrációs egyenes a nulla pontból fog kiindulni. Megjegyzendő, hogy az oldatok váltásakor nem szükséges desztilláltvízes öblítést alkalmazni, azonban mindig várjuk meg a leolvasással, amíg a kijelzett érték megállapodik (ez általában 10-30 másodpercet igényel). Ezt követően a műszer érzékenységét állítjuk be, alapvetően abból a célból, hogy még a legtöményebb kalibráló oldatra kapott fényintenzitás értéke is a kijelezhető tartományba essen (természetesen jól mérhető nagyságú intenzitásadatokat eredményező érzékenység használata előnyös). Ezt a beállítást úgy végezzük el, hogy a legtöményebb kalibráló oldatot beporlasztva a „**Sensitivity coarse/fine**” gombokat addig forgatjuk, amíg a kijelzőn kb. 1500-1800 értéket nem látunk. Ezután desztillált víz újbóli beporlasztásával ellenőrizzük, hogy a vakérték még mindig nulla; ha nem így volna, akkor azt újból beállítjuk a „**Blank**” gombbal. Ezzel a műszer mérésre kész; a növekvő koncentráció sorrendjében ekkor rendre beporlaszthatjuk a kalibráló oldatokat és a mért intenzitásokat feljegyezzük. Ezt követően a három mintaoldatot is megmérjük. Ezen mérési sorozat

(kalibráció és mintaoldatok mérése) végetérése után végezzünk el még legalább egy, de inkább két további teljes mérési sorozatot.

A mérés menete a UNICAM műszerrel. Először is be kell állítanunk a desztillált vízre a nulla kijelzést: ekkor lényegében vakérték-korrekciónak hajtunk végre, aminek hatására a majdani kalibrációs egyenes a nulla pontból fog kiindulni. Ehhez desztillált víz beporlasztása mellett mindössze le kell nyomnia pár másodpercig az „**Autozero**” nyomógombot. Megjegyzendő, hogy az oldatok váltásakor nem szükséges desztilláltvízes öblítést alkalmazni, azonban mindig várjuk meg a leolvasással, amíg a kijelzett érték megállapodik (ez általában 10-20 másodpercet igényel). Ezt követően a műszer érzékenységét állítsuk be, alapvetően abból a célból, hogy még a legtöményebb kalibráló oldatra kapott fényintenzitás értéke is a kijelzhető tartományba essen (természetesen jól mérhető nagyságú intenzitásadatokat eredményező érzékenység használata előnyös). Ezt a beállítást úgy végezzük el, hogy a legtöményebb kalibráló oldatot beporlasztva a „**Gain**” gombot addig forgatjuk, amíg a kijelzőn kb. 120-130 értéket nem látunk. Ezután desztillált víz újbóli beporlasztásával ellenőrizzük, hogy a vakérték még mindig nulla; ha nem így volna, akkor azt újból beállítjuk az „**Autozero**” gombbal. Ezzel a műszer mérésre kész; a növekvő koncentráció sorrendjében ekkor rendre beporlaszthatjuk a kalibráló oldatokat és a mért intenzitásokat feljegyezzük. Ezt követően a három mintaoldatot is megmérjük. Ezen mérési sorozat (kalibráció és mintaoldatok mérése) végetérése után végezzünk el még legalább egy, de inkább két további teljes mérési sorozatot.

Az ionizációs zavaró hatás tanulmányozása és a kimutatási határ becslése. A fenti mérések befejezése után végezzünk el egy további kísérletet is. Ehhez az eddig üresen maradt utolsó 100 cm³-es mérőlombikba is mérjük be a minta törzsoldat megfelelő részletét, úgy mint azt korábban tettük a negyvenszeres hígításhoz. Ez alkalommal azonban a desztillált vizes jelre töltés előtt adjunk 6-9 cm³ K-tartalmú standard oldatot is a lombik tartalmához. Ezután ennek a jelre töltött és összerázott lombiknak a tartalmát is porlasszuk be a lángfotométerbe a szokásos módon. A mért intenzitásadatot jegyezzük fel, majd hasonlítsuk össze a korábban, kálium távollétében mért intenzitással (emlékezzünk, hogy az oldat Na-tartalma nem változott!). A kimutatási határ becsléséhez szükség van a vakoldat (praktikusan a leghígabb Na-tartalmú kalibráló oldat) által produkált jel szórására, ezért ne feledje el azt is megmérni. Ehhez a kérdéses oldatot beporlasztva (a kapilláris kiemelésével/bemerítésével) mérje meg 5-7 alkalommal a jelet és jegyezze azt fel. Mivel ezután további mérésre nem lesz már szükség, ezért a műszert öblítsük át alaposan desztillált víz 2-3 perces porlasztásával, majd a műszert a gyakorlatvezető segítségével kapcsoljuk ki (a kikapcsolás során először a gázpalackot kell elzárni, majd a láng elalvása után kapcsolhatjuk ki a lángfotométert a főkapcsolójával).

A mérési adatok kiértékelése. Az ismeretlen Na-tartalmú oldat koncentrációjának meghatározására korábban mért adatok kiértékelése milliméterpapíron történik: egy-egy sorozat hat kalibrációs oldatra kapott intenzitásokat a koncentráció (mg/L vagy ppm) függvényében ábrázoljuk. Ideális esetben a mért pontokra könnyen egyenes illeszthető vonalzóval; ha mégis lenne görbülete a grafikonnak, akkor görbe vonalzóval kell használni a kihúzáshoz. Az ily módon felvett kalibrációs egyenesről/görbéről az ismeretlen mintaoldatokra mért intenzitásadatokat visszavetítésével leolvasható azok koncentrációja – ezek átlaga adja meg az ezen mérési sorozatból kapott eredményt. A három sorozatból kapott eredmények átlaga lesz a meghatározás végeredménye (vegyük tekintetbe a mintaoldatok

hígítását is), amely megadása mellett a precizitás is kiszámítandó. A három grafikon adatainak felhasználásával és a vonatkozó definíciók ismeretében határozzuk meg a módszer közelítő kimutatási határát is (elegendő egyetlen grafikon alapján kiszámítani).

BENYÚJTANDÓ ADATOK, EREDMÉNYEK

- Az összes mért adatot tartalmazó részletes táblázat, valamint a felvett két vagy három kalibrációs grafikon milliméterpapíron ábrázolva
- Az ismeretlen oldat Na koncentrációja mg/L egységekben

KÉRDÉSEK ÉS FELADATOK ÖNÁLLÓ FELKÉSZÜLÉSHEZ

1. Milyen anyagi komponensek meghatározását teszi lehetővé az atomspektrometria?
2. Ismertesse az emissziós atomspektrometria mérési elvét!
3. Hogyan épül fel a lángfotométer, és milyen elemek meghatározására használjuk?
4. Mit gondol, van-e valamilyen hatással a lángfotometriás meghatározás eredményére a mérendő elem mintabeli kémiai állapota (vegyülettípus, oxidációs állapot, stb.)?
5. Elképzelhetőnek tartja-e szerves közegű mintaoldatok vagy szuszpenziók mérését lángfotometriás módszerrel? Ha igen, esetleg milyen komplikációkkal kell számolni?
6. Jellemezze analitikai teljesítőképesség szempontjából a lángfotometria módszerét!
7. Mit értünk ionizációs zavaró hatás alatt és ez hogyan csökkenthető?
8. Hogyan működik a koncentrikus porlasztó?
9. Ismertesse a standard addíciós kalibrációs módszer lényegét!
10. K lángfotometriás meghatározásánál a következő fényintenzitásokat mértük: 0,0025 M oldatra 115, majd 0,0040 M oldatra 163. Számítsa ki a módszer érzékenységét! (a helyes megoldás: $32000 \text{ dm}^3/\text{mol}$)