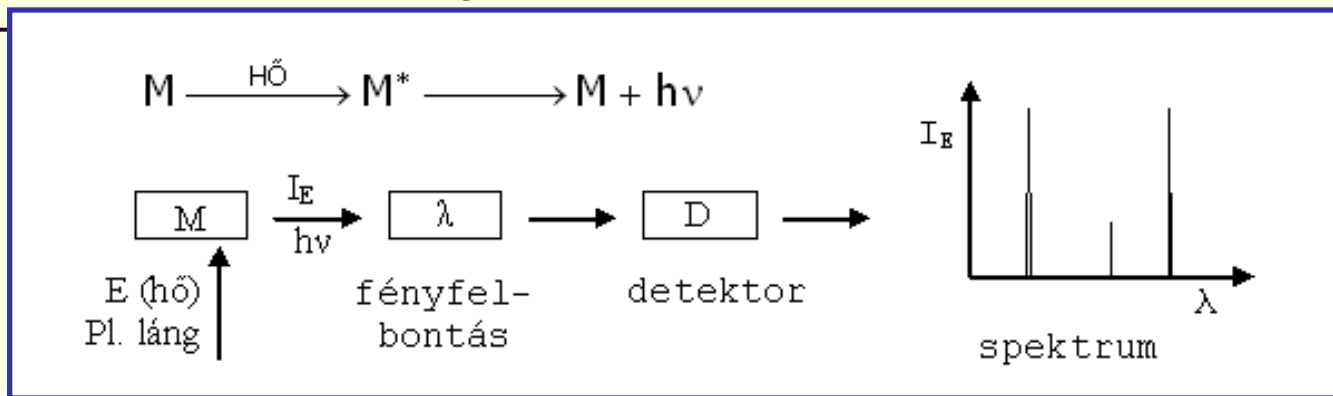


# Atomspektroszkópia alapjai

# Ismétlés: A kölcsönhatás módozatai

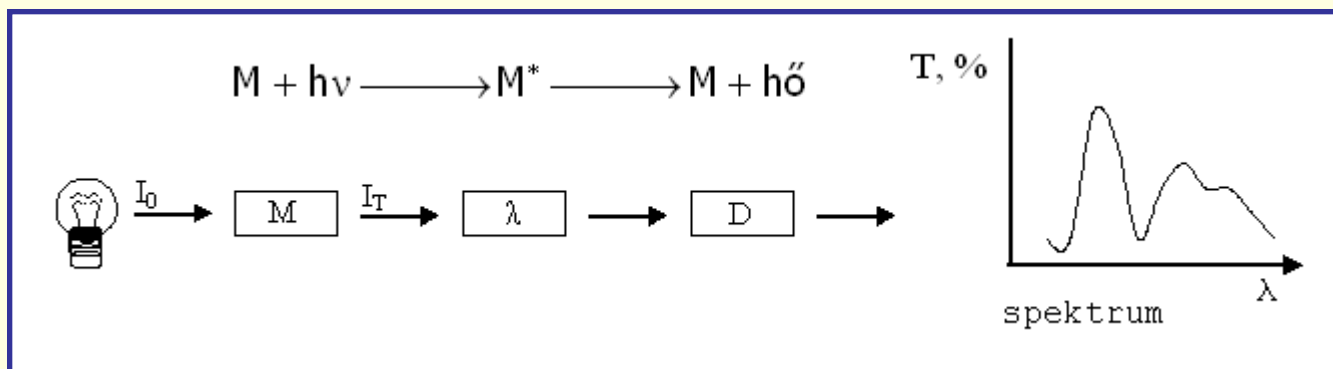
## EMISSZIÓ

anyag + (pl. kinetikus, hő) energia → spontán emisszió



## ABSZORPCIÓ

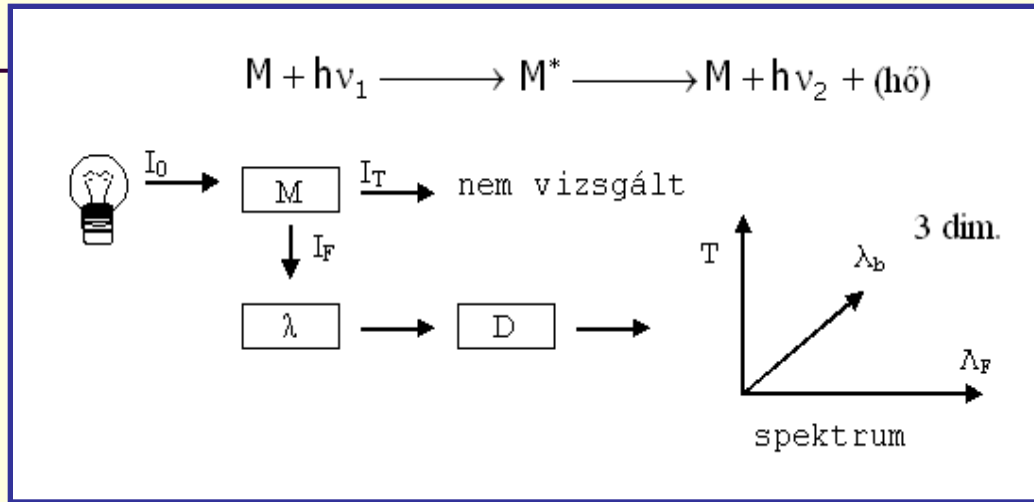
anyag + elektromágneses sugárzás → átengedett elektromágneses sugárzás



$I_0$  – besugárzó fény intenzitása,  $I_T$  – áttersztett (transzmittált) fény intenzitása,  
 $I_A = I_0 - I_T$  abszorbeált fény intenzitása,  $T = I_T / I_0$  - transzmittancia (áttersztés hányada) <sup>2</sup>

# FLUORESZCENCIA

anyag + e.m.s. → kibocsátott e.m.s. (fluoreszcencia)



$\lambda_b$  – besugárzó fény  
hullámhossza  
 $\lambda_F$  – fluoreszcens fény  
hullámhossza

# REFLEXIÓ

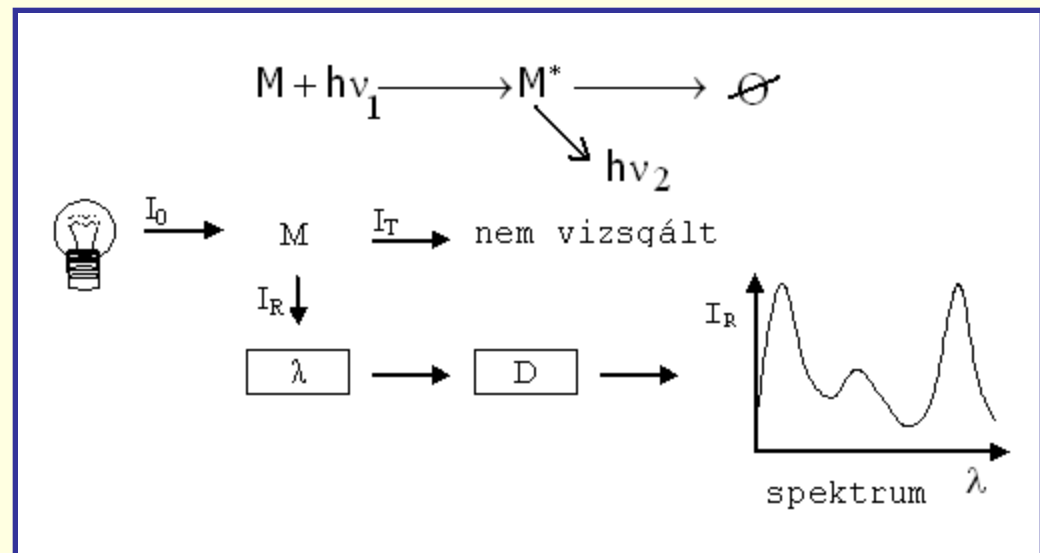
anyag + e.m.s. → reflektált e.m.s

Abszorpció:  $I_A = I_o + I_T + I_R$

kell:  $I_R = 0$

Reflexió:  $I_A = I_o + I_T + I_R$

kell:  $I_T = 0$



# Módszerek alkalmazási lehetőségei

Alkalmazási terület	Analízis		
	Kvalitatív	Kvantitatív	
Atomspektroszkópia (UV, VIS)	emisszió	++	++
	abszorpció	+	++
	fluoreszcencia	+	++
Molekulaspektroszkópia	UV-VIS: abszorpció	-	++
	IR: abszorpció	++	(+)
	UV-VIS: reflexió	(+)	++
	UV-VIS: fluoreszcencia	(+)	++

# ATOMSPEKTROSKÓPIA

- A méréshez atomokat kell előállítani, ami csak gáz fázisban lehetséges
- Kb. 70 elemre alkalmazható; szelektív módszer
- Mérési tartomány:  
ppm (egy a millióhoz hígításban) ppb (egy a billióhoz hígításban)
- A módszerek csoportosítása az atomizálás módja szerint történik.

atomizálás	T(°C)	alkalmazás	A módszer neve
Láng	1700- 3200	emisszió, abszorpció, fluoreszcencia	AES - lángfotometria AAS - atom abszorpciós sp. AFS - atom fluoreszcens sp.
Elektrotermikus	1200- 3000	abszorpció, fluoreszcencia	GF-AAS (GF: grafit-furnice) GF-AFS
Induktíve csatolt plazma	6000- 8000	emisszió, fluoreszcencia	ICP
Direkt áramú plazma	6000- 10000	emisszió	DCP
Elektromos ív	4000- 5000	emisszió	ívgerjesztésű emissziós sp.
Elektromos szikra	10000	emisszió	szikragerjesztésű e. sp.

# Lángatomizáció alapuló módszerek

## Láng létrehozása:

### gázok

<u>éghető (1)</u>		<u>égést tápláló (2)</u>
H <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	+	levegő
szénhidrogének	+	levegő
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	levegő
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	N <sub>2</sub> O

Az oldatot porlasztással juttatják a lángba, ami történhet

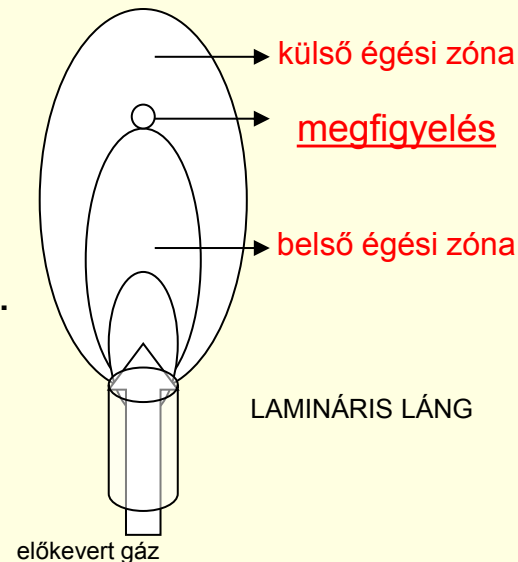
- közvetlenül (egyszerűbb, de inhomogén)
- ködkamrásan (monodiszperz, de kevesebb minta jut be).

A lángatomizáció folyamatát a láng megfelelő beállításával szabályozzák (porlasztással elég jó a reprodukálhatóság).

A megfigyelés helyén a legkisebb a háttérsugárzás, ill. redukív láng esetén itt a legkisebb mértékű az oxidok keletkezése.

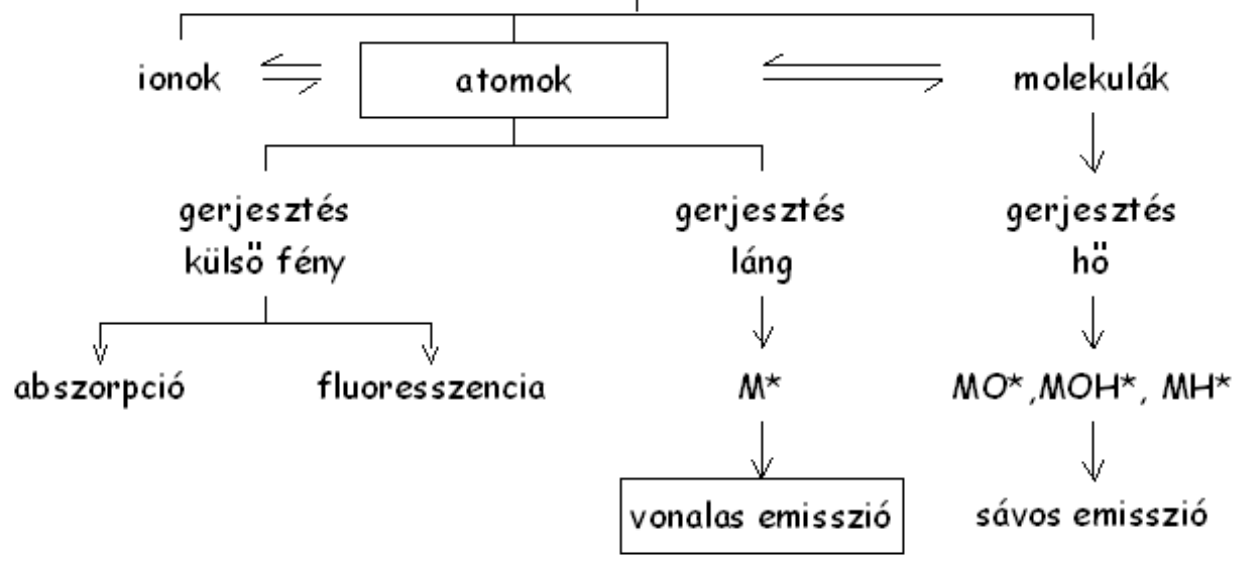
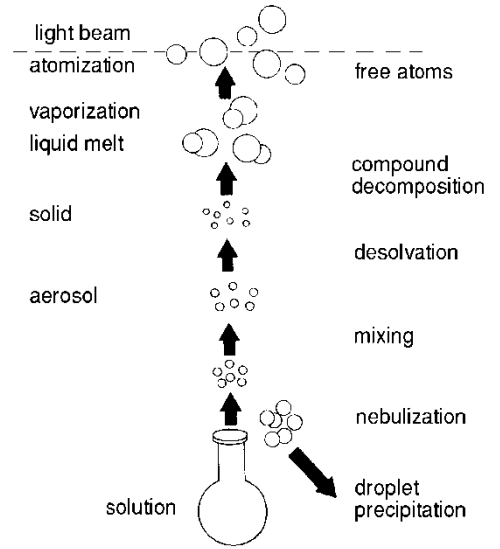
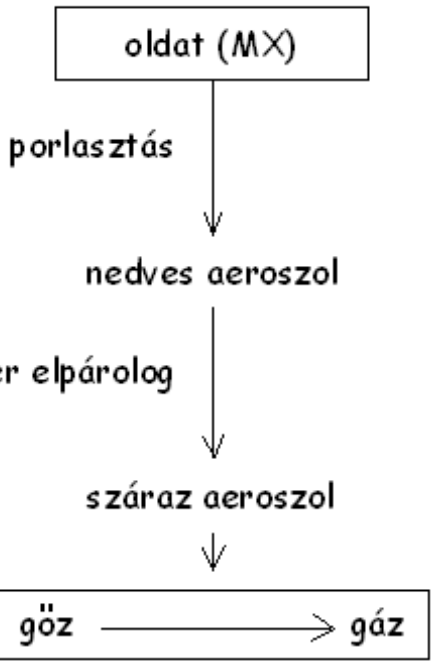
Ezek arányától függően kaphatunk: **oxidatív** (2 sok) v. **reduktív** lángot (1 sok);

Minél több az égést tápláló gáz aránya, annál magasabb hőmérséklet érhető el.



A lángatomizáció előnye hogy könnyen alakítható ki **stacionárius állapot**<sup>6</sup>.

# A lángatomizáció folyamata



# Atom abszorpciós spektroszkópia (AAS)

---

- Elem (atom) szelektív analízis módszer
- A módszer az elemre jellemző hullámhosszúságú fény elnyelésén alapul
- Nyomelemzésre alkalmas módszer  
( $10^{-3} - 10^{-15}$ )
- Az elemek többségének meghatározására alkalmas

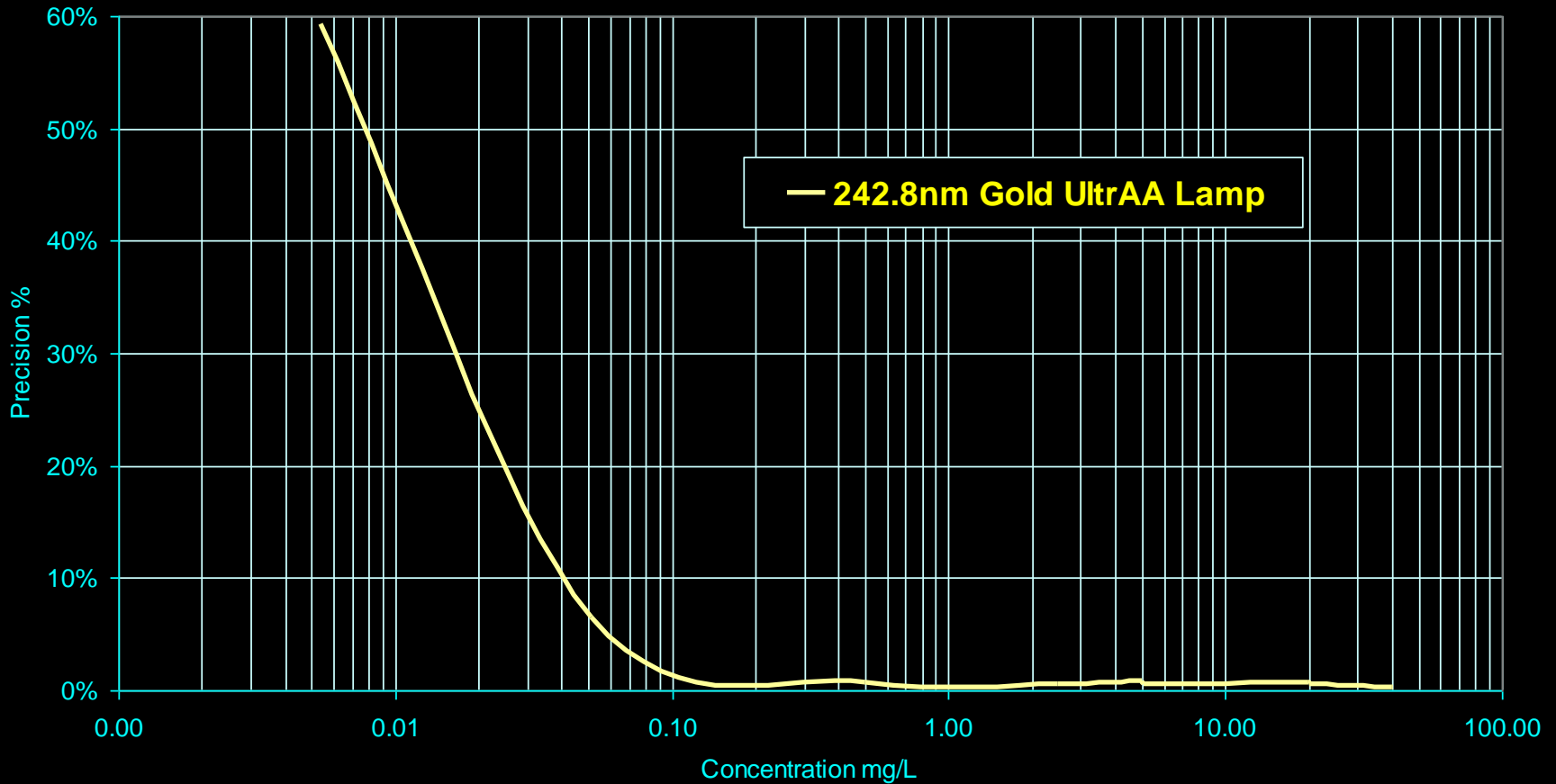


# AA módszerrel mérhető elemek

H																	He
Li	Be											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	Ac	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	

• csak lángos méréssel  
 • lángos és grafit kemencés méréssel

# A mérés pontossága a kimutatási határ közelében

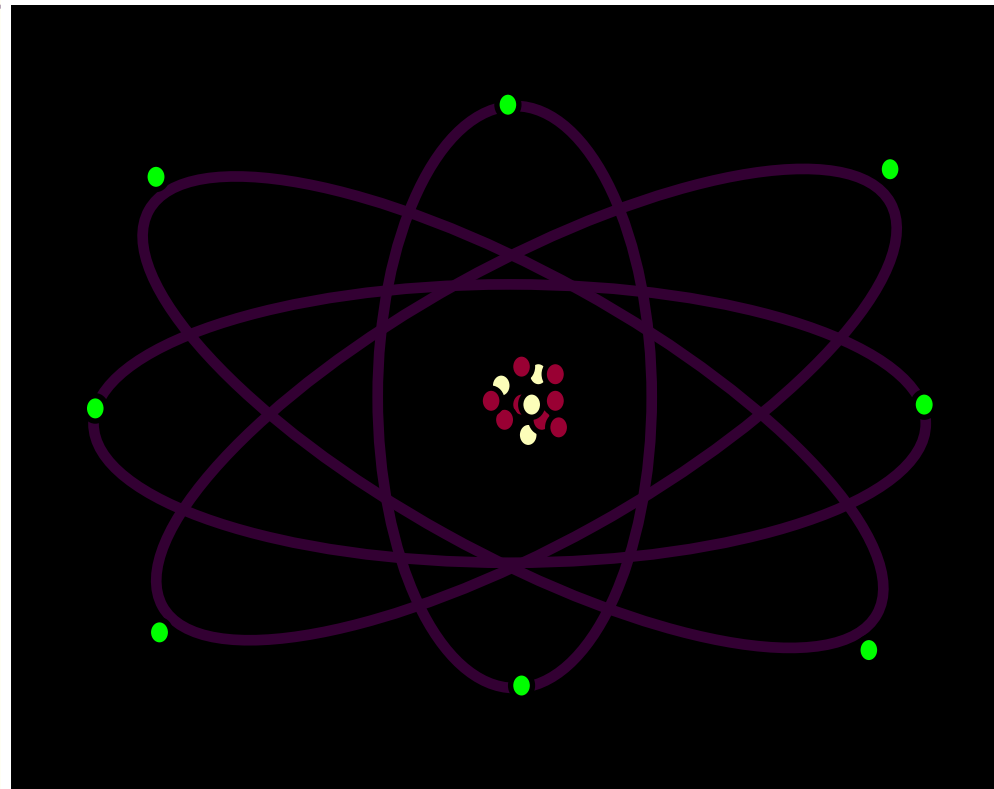


# Az AA alapelvei

- Minden atom képes diszkrét energiaadagokat felvenni elektromágneses sugárzás formájában
  - hőelnyelés – infravörös sugárzás
  - fényelnyelés – láthatótól az ultraibolya sugárzásig
  - nagyenergiájú sugárzás elnyelése - röntgen-, kozmikus sugárzás
- Az elnyelt (abszorbeált) energia megváltoztatja az atom energiáját
  - megnöveli a mozgási energiáját
  - megnöveli az elektronok energiáját
  - megváltoztatja az alkotórészeit
- **Az atomabszorpciós spektroszkópia csak a külső elektronoknak, a fényelnyelés miatt bekövetkező energiváltozásaival foglalkozik.**

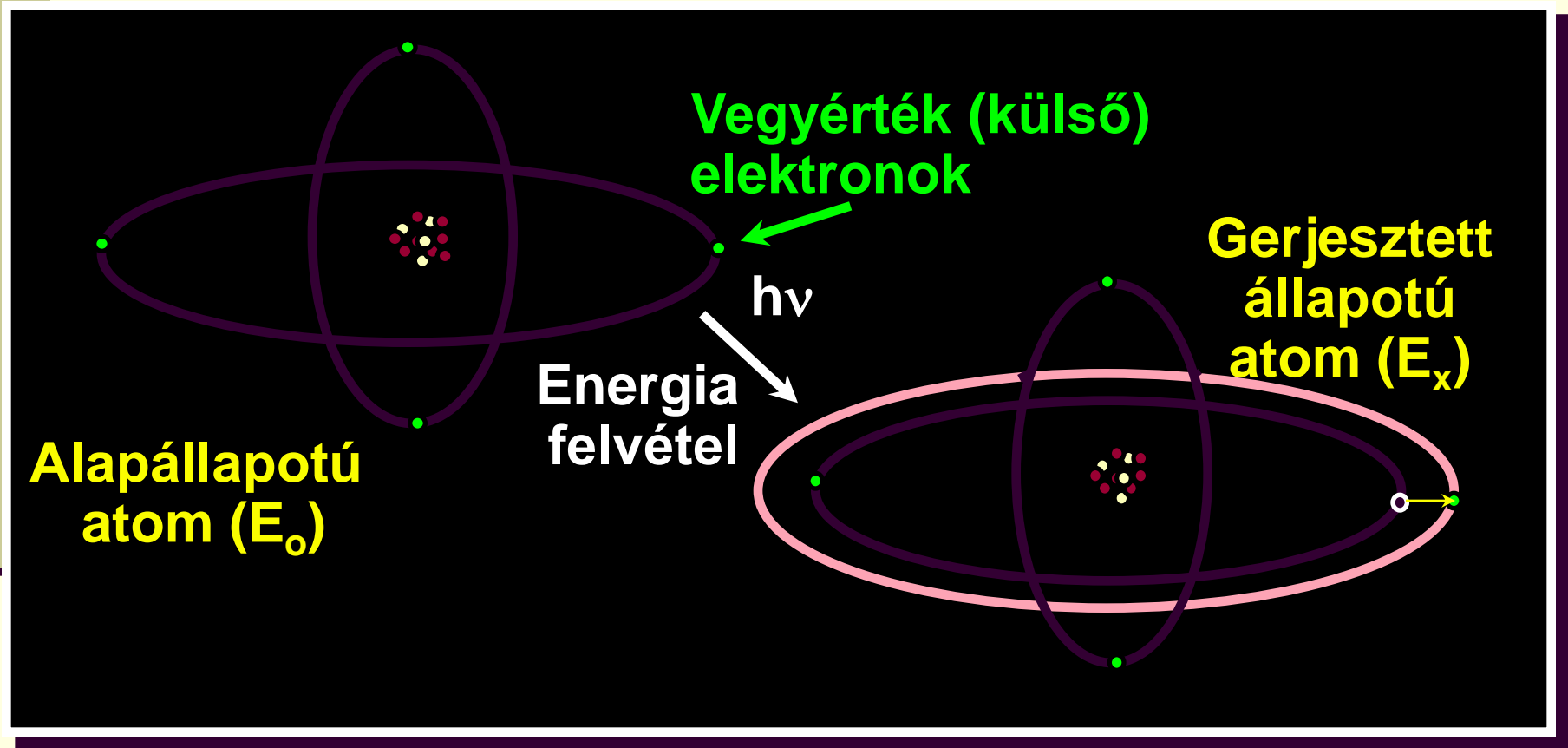
# Az atomok és ionok jellemzése

- **Bohr-féle atommodell**
- Atommag – a központi mag
  - Protonok – pozitív töltéssel
  - Neutronok – semleges töltéssel
- Meghatározott energiájú pályákon az atommag körül
  - Elektronok - negatív töltéssel
- Az összességében semleges töltésű atomokban egyenlő a protonok és az elektronok száma.



- **Neutronok** — **Pályák**
- **Protonok** ● **Elektronok**

# Az atom általi energiaelnyelés



# Az atom általi energiaelnyelés

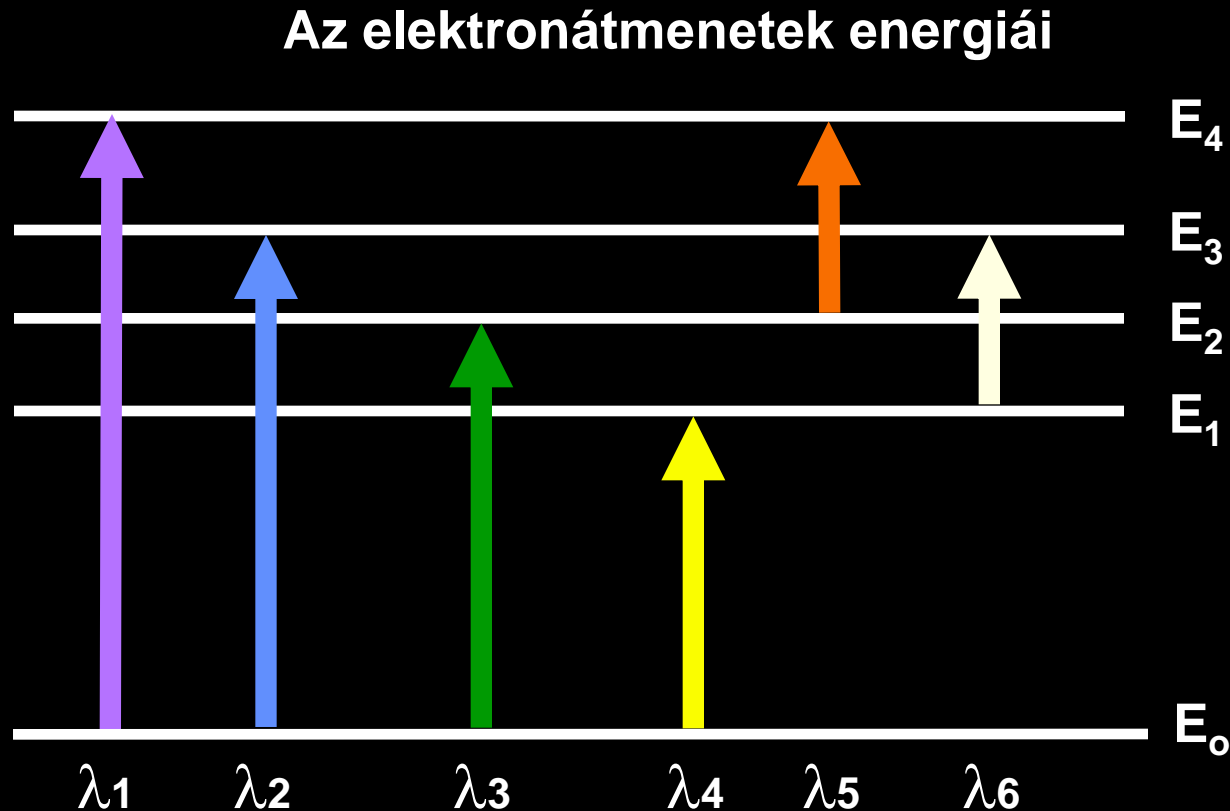
- A megengedett energiaszintek
  - véges értékűek
  - jól meghatározottak
- Egy elektron átkerülhet más energiaszintre
  - az energiaszintek különbsége = az elnyelt fény energiája
  - az atomok “gerjesztődnek”
  - az elektron magasabb energiaszintre kerül az alapállapotból  $E_0 \longrightarrow E_1, E_2, \dots, E_n$

# Az atomi spektrumok jellemzői

---

- Éles csúcsok (összehasonlítva az UV-Vis csúcsaival)
- A legjellemzőbb vonalak az alapállapotból származnak
  - rezonanciavonalak
    - a legintenzívebbek
    - a legfontosabbak az atomspektroszkópiában
- Az egyik gerjesztett állapotból a másikba való áttérés esetén
  - nem-rezonancia vonalak
    - gyengébbek
    - általában NEM hasznosak az atomspektroszkópiában

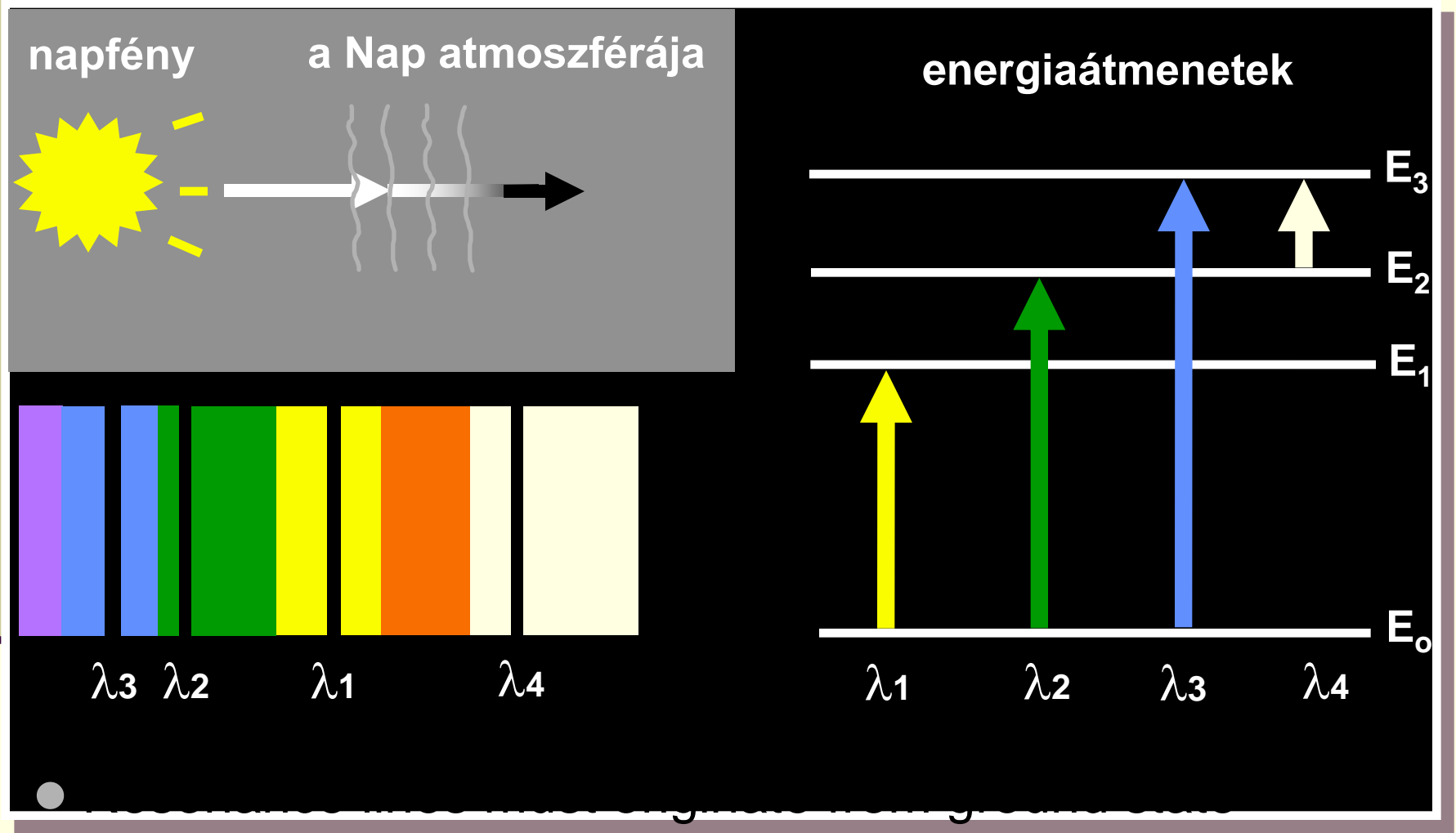
# Az energiaszintek ábrázolása (absz.)



- A rezonanciavonalak az alapállapotból ( $E_0$ ) való átmenetekből származnak



# Az atomi abszorpció folyamata



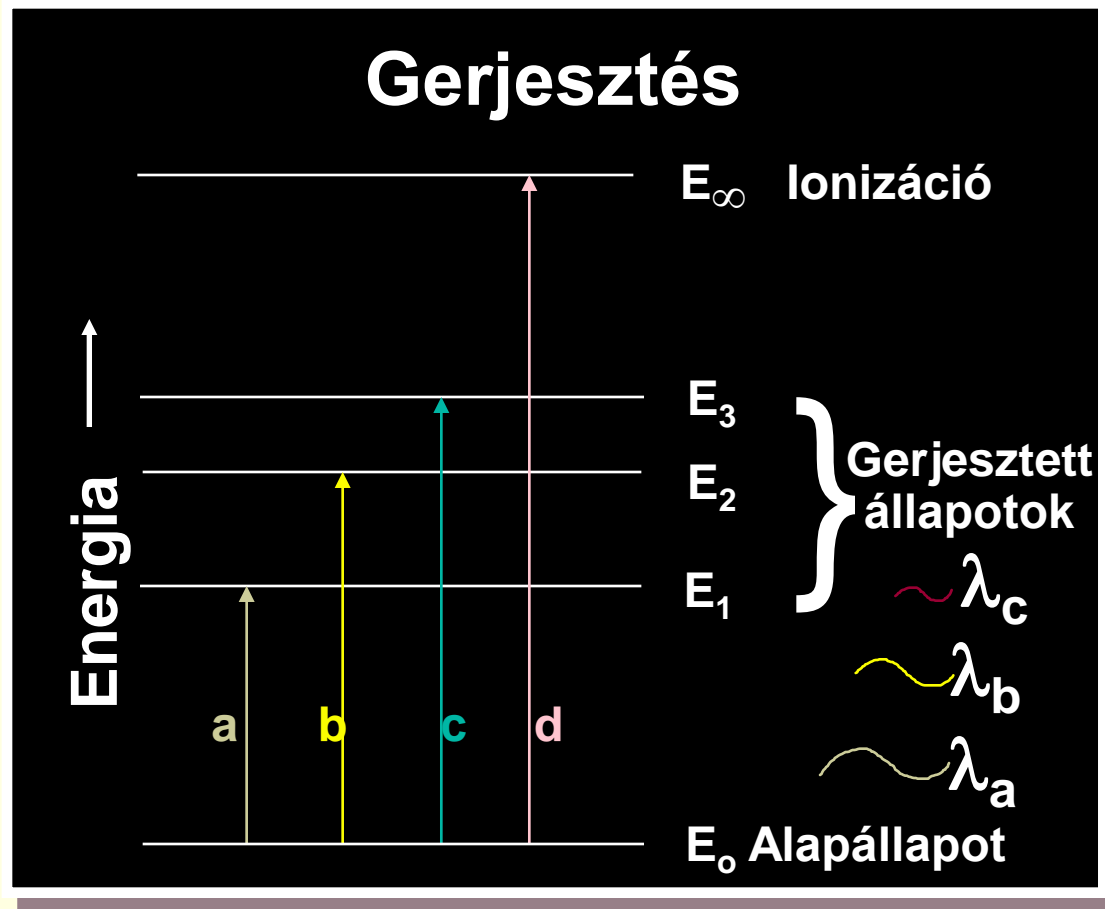
# Az AA alapelvei

- Az elnyelt fény hullámhossza mindegyik elemre egyedi (specifikus)
  - Pl.: a Ni- és Cu-tartalmú minta, „Ni-fénynek” van kitéve, csak a Ni atomok nyelik el ezt a fényt
- Az analátnak megfelelő hullámhosszon elnyelt fény mennyisége:
  - nő a fényútban lévő atomok számával
  - arányos az elnyelő atomok koncentrációjával
- A minta által elnyelt fény mennyiségét hasonlítják a standardok által elnyelt fény mennyiségéhez

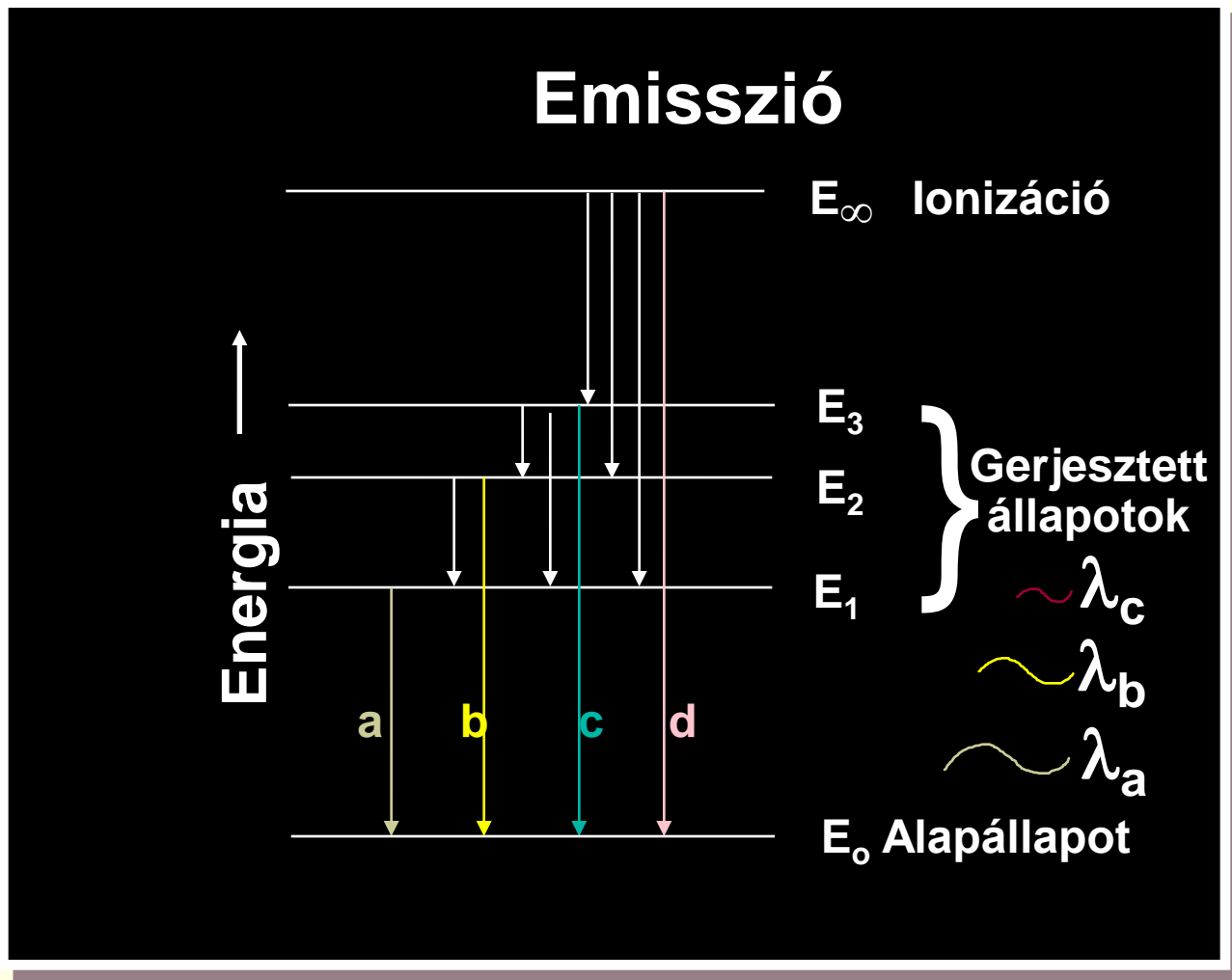
# Elnyelt fény vs Energiaszintek

- Az (elnyelt) fény hullámhossza fordítottan arányos az energiaszintek közötti távolsággal ( $\lambda = c/\Delta E$ )
  - nagyobb távolság = rövidebb hullámhossz
- Az egyes átmenetekhez
  - különböző (szint)távolság
  - különböző energia
  - így különböző hullámhossz tartozik
- Az atomok emissziós vonalakkal is bírnak
  - a gerjesztett atom visszatér az alapállapotába (relaxál)
    - ugyanaz az energiaváltozás, mint az abszorpciónál
    - ugyanaz a hullámhossz, mint az abszorpciónál

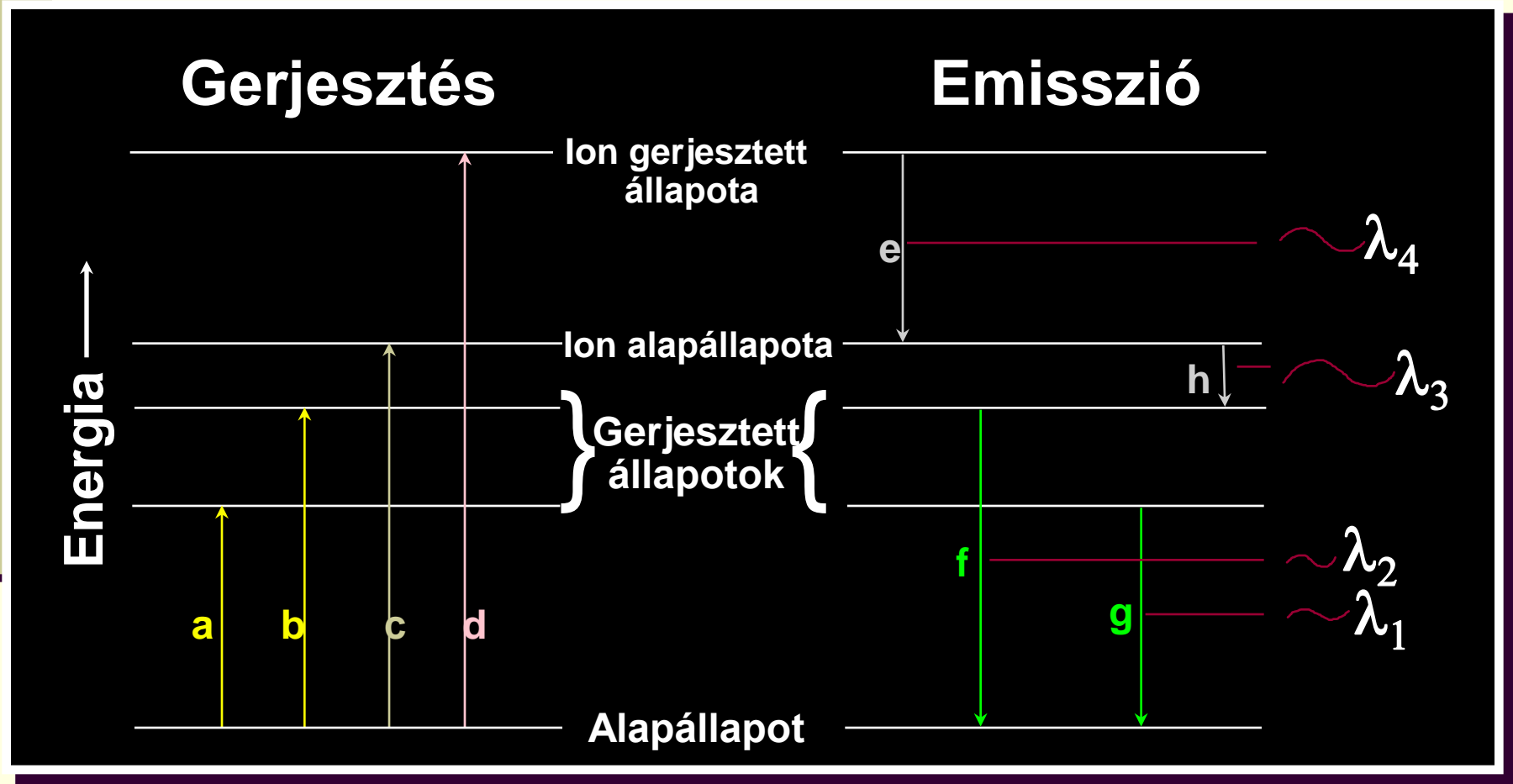
# Abszorpciós energiadiagram (néhány vonal/elem)



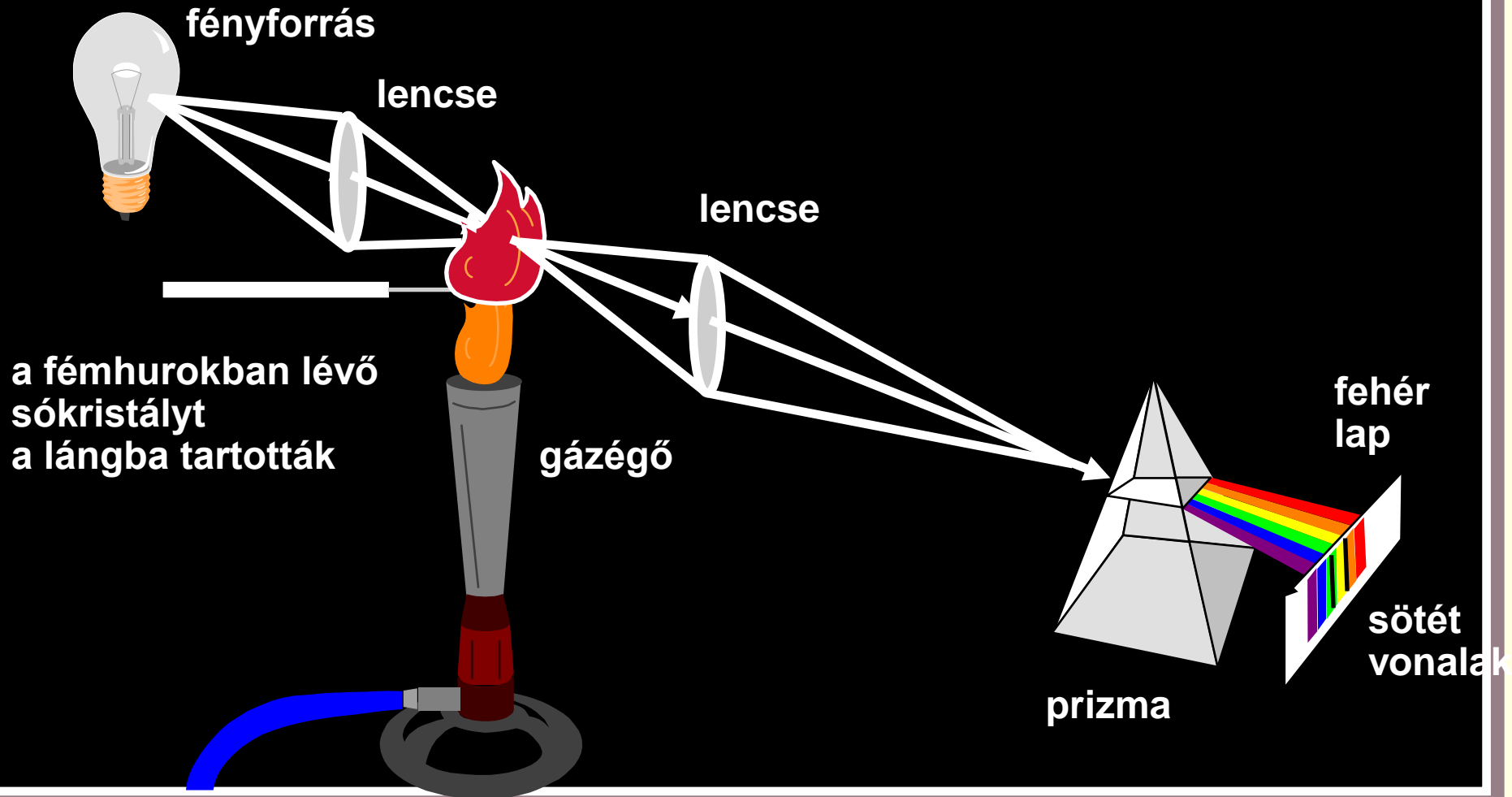
# Emissziós energiadiagram (néhány vonal/elem)



# Tipikus energiaszint-diagram

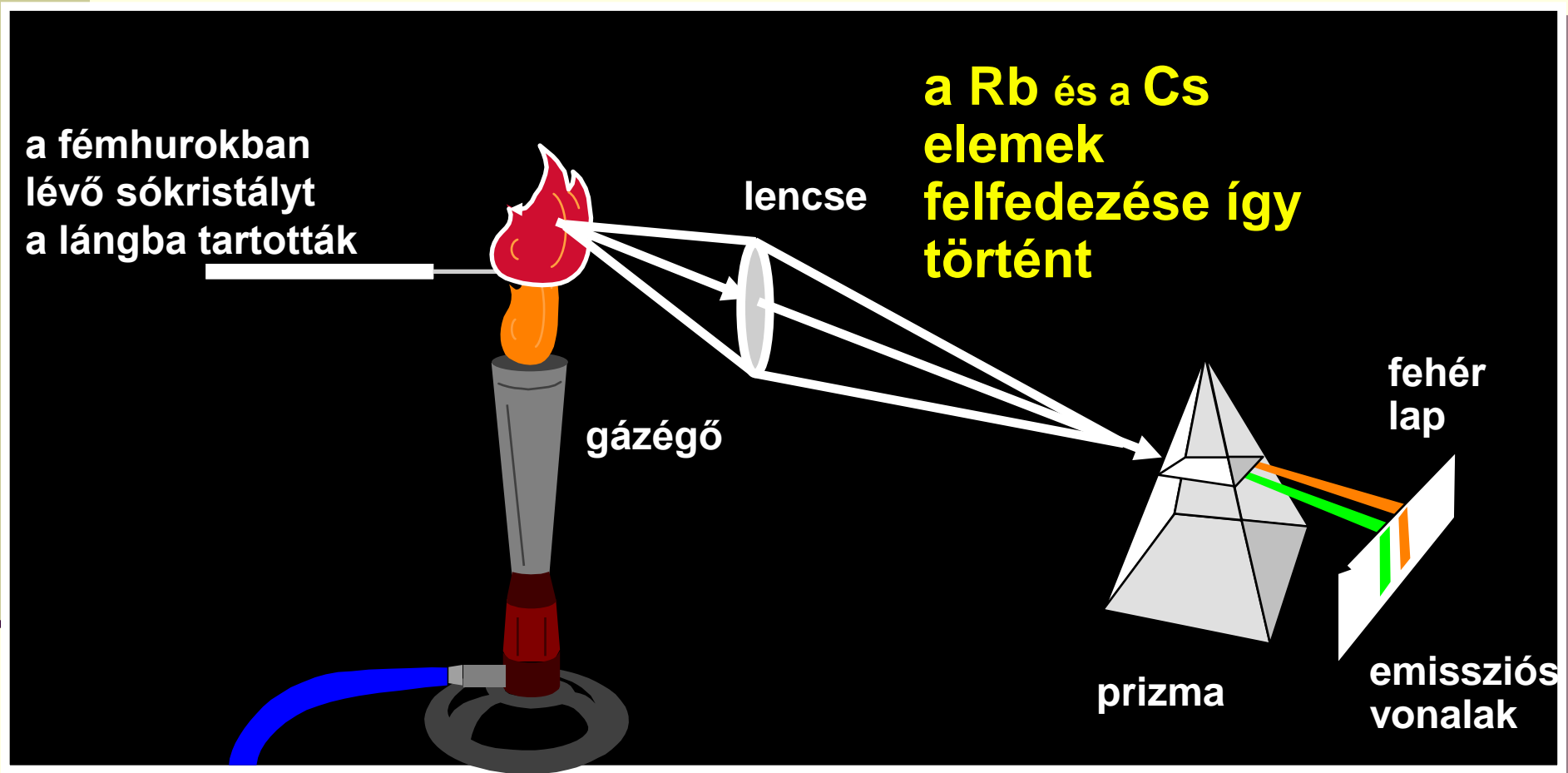


# Kirchhoff és Bunsen (1) kísérlete 1859-ben



# Kirchhoff és Bunsen (2)

## kísérlete 1859-ben

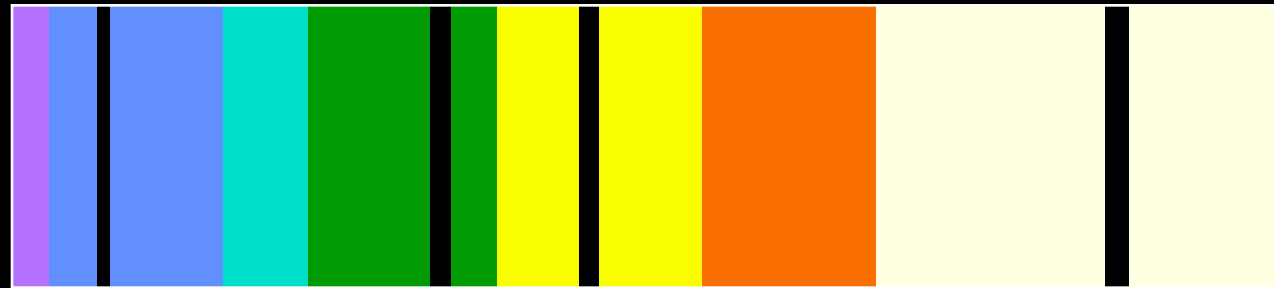


Kirchoff és Bunsen az izzásig hevített elemekből származó különböző színeket figyel meg.



# Abszorpció vs Emisszió

(elnyelés vs kibocsátás)



Fraunhofer  
abszorpciós  
vonalai

Cu

Ba

Na

K



Elemi  
emissziós  
vonalak

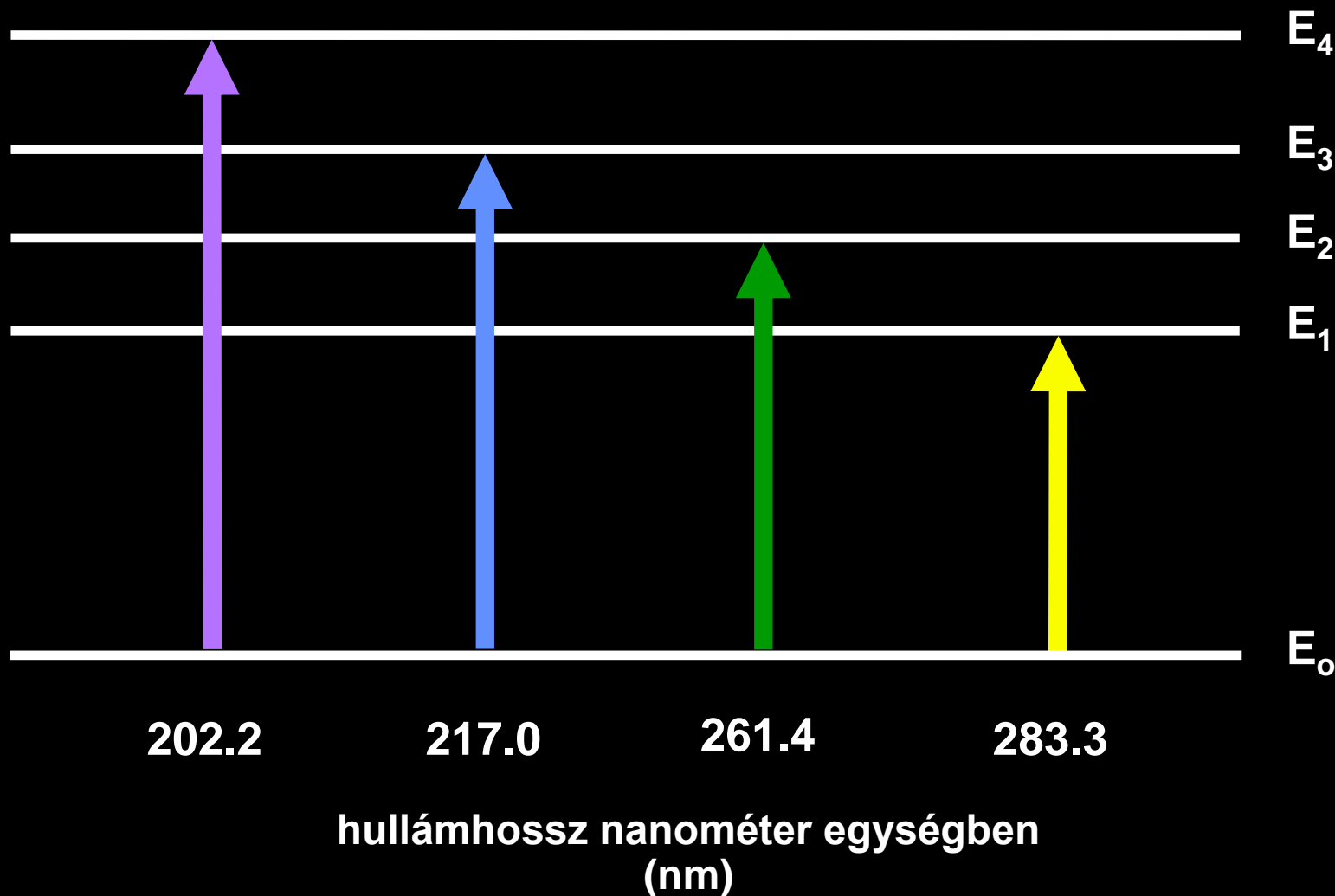
190 nm

900 nm

- Az elemek kvalitatív vizsgálata

# P1.: Az ólom (Pb) energiaszintjei

Az elektronátmenetek energiái



# AA spektroszkópia múltja

- A Techtron Appliances céget megalapítja **1938-ban** Mr. Geoffrey Frew
- A Techtron kezdetben speciális elektronikai készüléket gyárt
  - nagy tételben nedvesség-meghatározókat



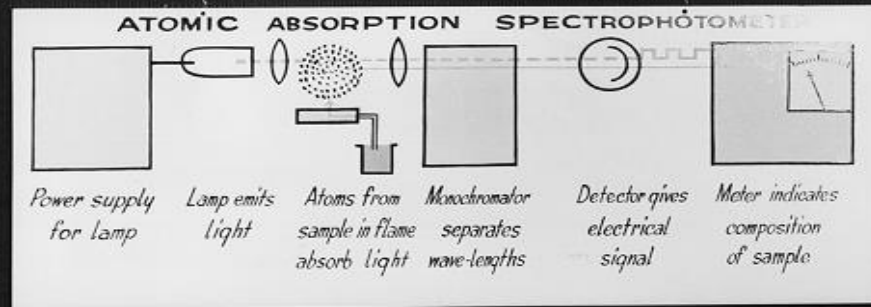
# Az atomabszorpció kifejlesztése (CSIRO)

1952 – Dr. Alan Walsh **felfedezi az atomabszorpciós technika**,  
mint analitikai módszer lehetőségeit a CSIRO cégnél.

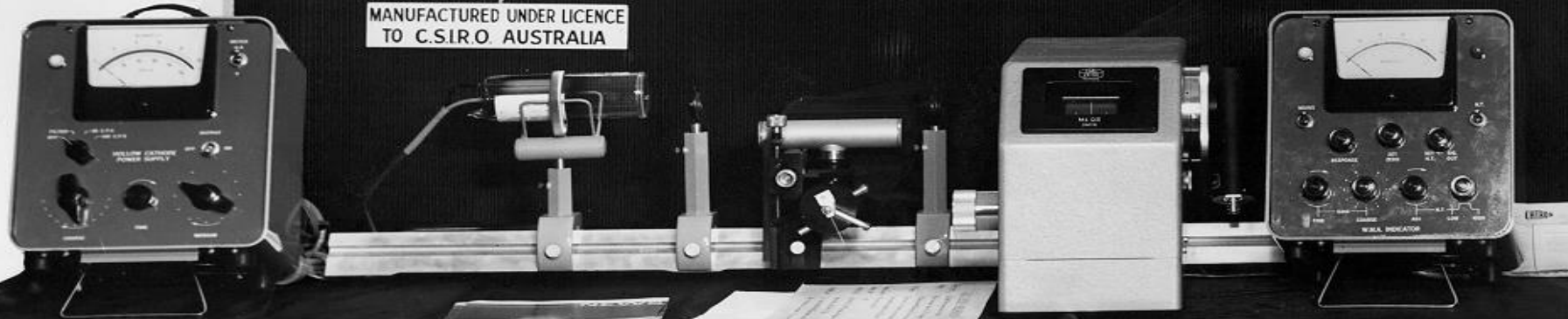


Photo 1. Sir Alan Walsh

# CSIRO szabadalom, 1953



MANUFACTURED UNDER LICENCE  
TO C.S.I.R.O AUSTRALIA

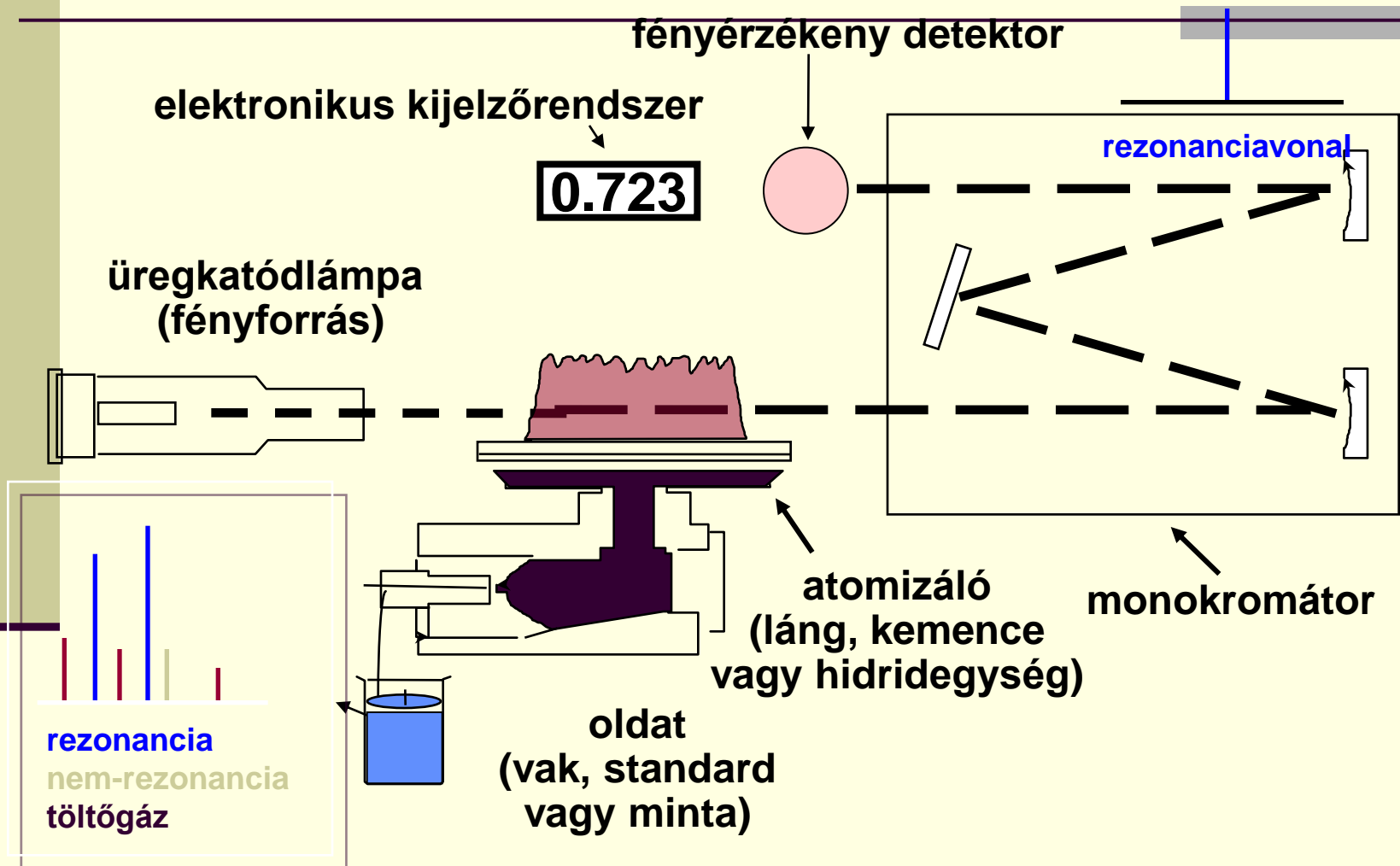


# Az első teljesen ausztrál AAS készülék, 1964

(bemutatása a Pittsburgh Konferencián)



# Tipikus AAS készülék felépítése

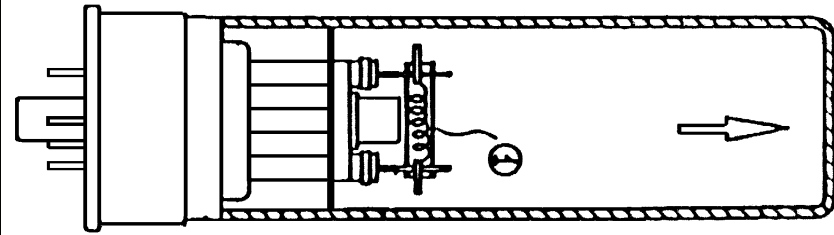


# AAS készülék alapegységei

---

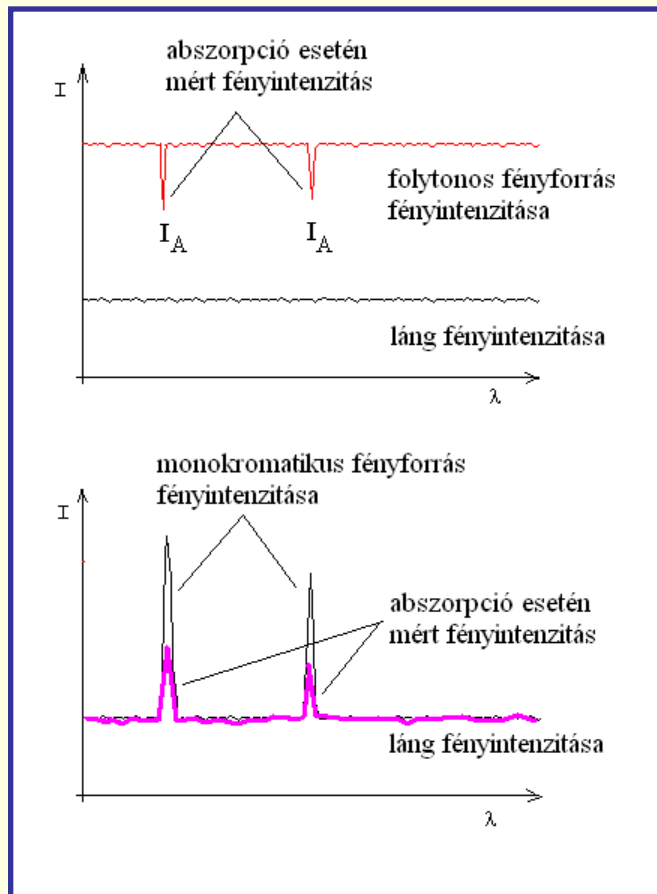


# Fényforrás



## Üregkatód-lámpa (vájtkatód lámpa)

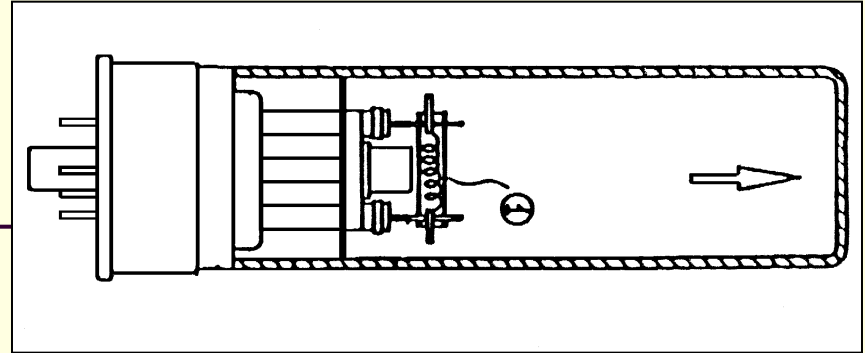
cél: monokromatikus fény előállítása



A mért spektrum, folytonos-, és monokromatikus fénybesugárzás esetén.

Mivel az  $I_A$  kicsi, sokkal jobban detektálható, ha monokromatikus fényforrásból nyel el a minta.

# Fényforrás



- Üregkatód-lámpa (vájtkatód lámpa)
- viszonylag nagy feszültséggel ( $\sim 300$  V) és kis áramerősséggel (5-10 mA) működő kisülési cső
- A lámpa csökkentett nyomású inert gázzal töltött (Ne, Ar)
- Katód: elemre jellemző fém
- Anód: wolfram
- „fokozott” kisülésű üregkatódlámpa: UltrAA lámpa

Modern készülékekben programozott lámpacsere, és kalibrációs görbe felvétel komponenstől függően

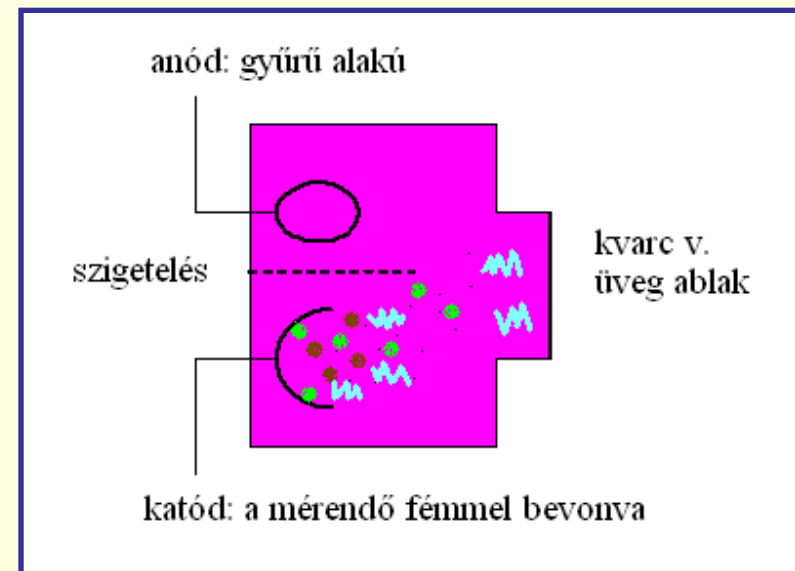
# Üregkatód lámpa működési elve

- Begyújtáskor a katódból elektronok lépnek ki, melyek nagy sebességgel elindulnak az anód felé, közben nemesgázatomokkal ütköznek, melyekről elektronok szakadnak le, és így a nemesgázatomok pozitívan töltött ionokká alakulnak (pl.:  $\text{Ar}^+$ ).
- A pozitív részecskék a katód felé indulnak, és felgyorsulva ütköznek a katód falával, miközben fématomokat ütnek ki (M).
- A fématomok gerjesztett állapotba kerülnek ( $\text{M}^*$ ) és fényt sugároznak ki ( $h\nu$ ). Az emittált fényt hullámhossza megegyezik a vizsgálandó minta által abszorbeált fény hullámhosszával, mivel minden vizsgálandó mintához a vele azonos minőségű lámpát használjuk.



A  $h\nu$  monokromatikus, csak az adott fémre jellemző

Minden fémre más-más lámpát kell használni; vannak kombinált lámpák is.

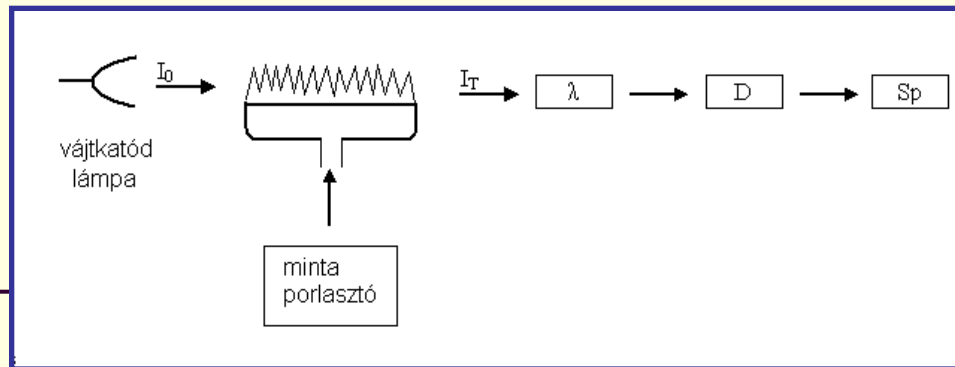


# Atomizáló egység

---

- Láng - L-AAS;
- grafitcső (kemence) - GF-AAS
- kvarcküvetta (gőzképzőben)

# L-AAS



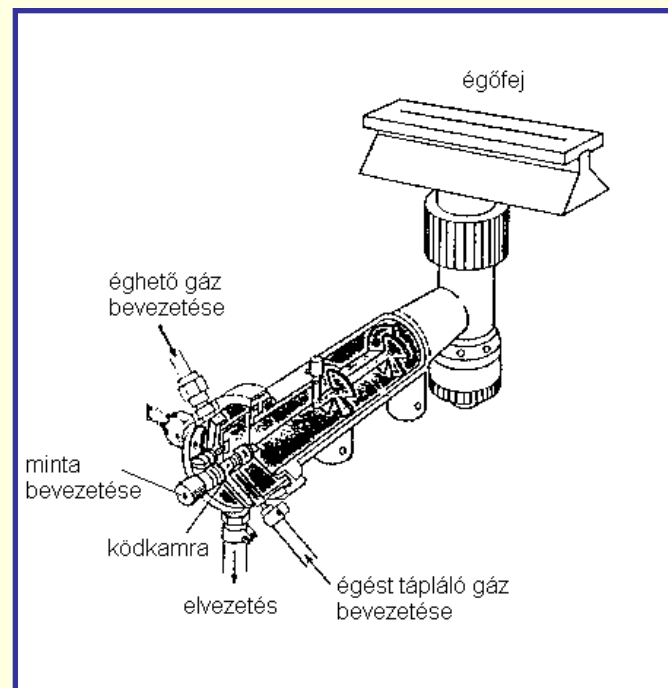
- **eredmény:** vonalas abszorpció a monokromatikus fényből (hatalmas zaj háttérrel)

A láng energiája elég az atomizáláshoz, de nem elég a gerjesztéshez.

Általában 5-10 cm hosszú (0,5 – 1 cm széles) lángot használnak, ezen vezetik végig a monokromatikus fényt, így növelik az abszorpciót.

Ezáltal a fény több atommal találkozik.

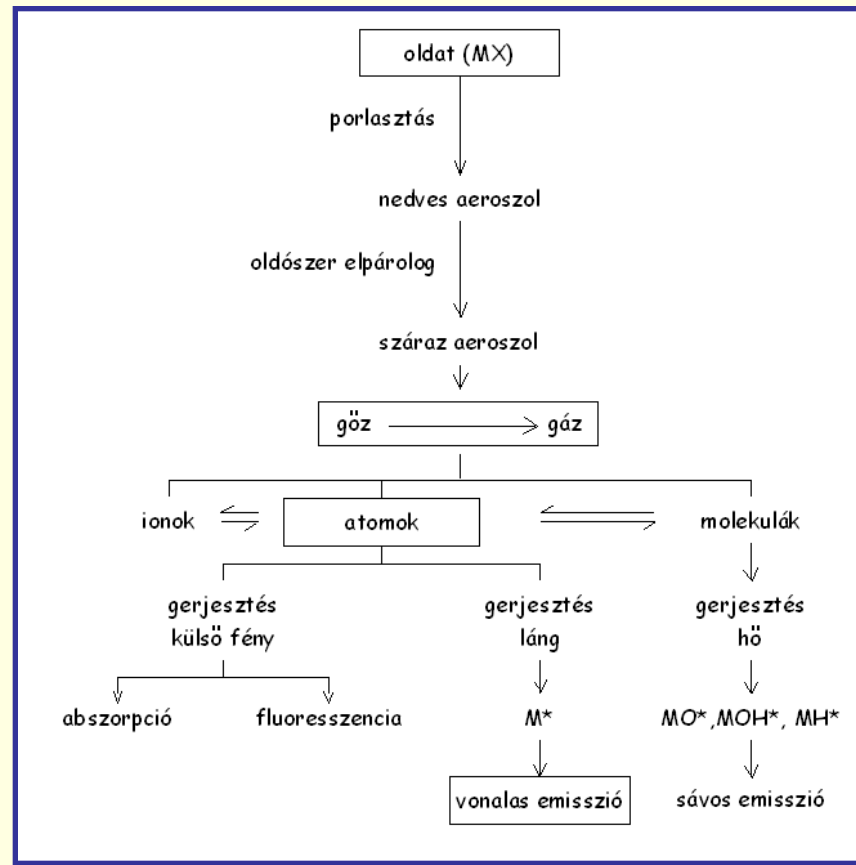
Egyébként az atom igen rövid ideig tartózkodik a fényútban, mivel a láng kiviszi onnan.



# L-AAS

# Porlasztó; láng

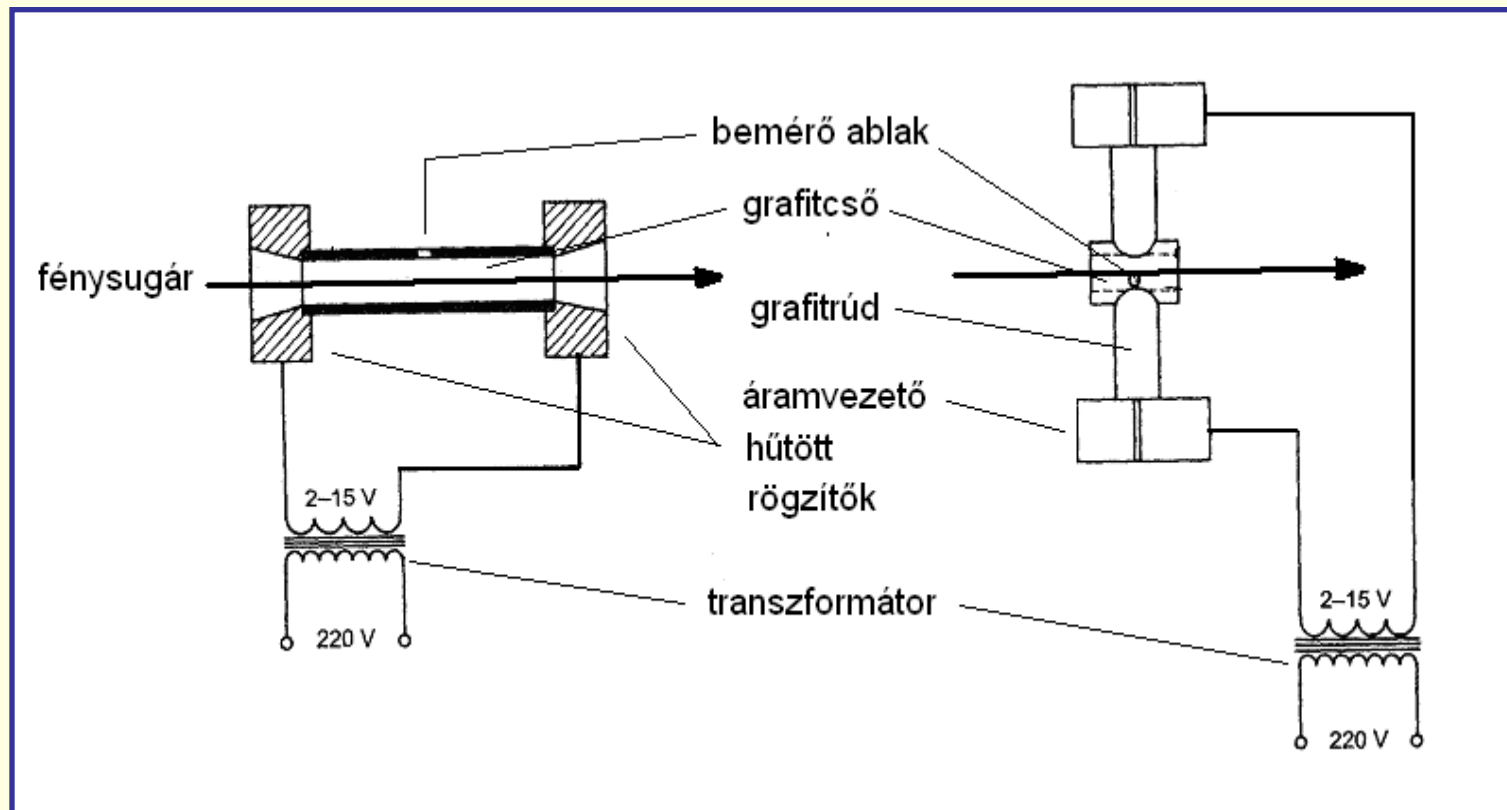
- Cél: a szabad és ionizálatlan atomokat tartalmazó atomos gőzök előállítása
- A finom permet adott hőmérsékleten a lángba porlasztjuk
- Elpárolog, kis szilárd szemcsék képződnek.
- Ezek megolvadnak és párolognak.
- A gőz olyan vegyületek keverékéből áll, amely hajlamos különálló atomokra bomlani.
- Szabad atomok csak átmenetileg léteznek.
- Egyes atomok ütközés révén energiát vesznek fel és gerjesztett ionizált állapotba kerülnek.
- Az ionizált állapot csökkenti a szabad atomok számát a lángban.



# GF-AAS

## Elektrotermikus gerjesztés

- A minta szárítása, elpárolgatótása, atomizálása elektromos árammal fűtött grafitcsőben történik. Ez a cső, a grafitkályha, grafitkemence vagy grafit küvetta elnevezésű, sokféle felépítésben létezik.



Két különböző kiépítésű grafitkályha

# Grafitkemence

- 4-8 cm hosszú cső, 4-8 mm belső átmérővel
- a grafitot inert gázzal (Ar, N<sub>2</sub>) történő hűtés óvja meg az elégéstől
- 5-20 µl minta, oldott formájában (10<sup>-10</sup>-10<sup>-13</sup> g)
- 2-15 V feszültség, kb. 400 A áramerősség
- A készülék fűtése programozott
  - lassú szárítás 100°C-on, kb. fél percig; az oldószer elpárolog
  - hamvasztás 500-1000°C-en, az idő és a pontos hőmérséklet az anyagi minőség függvénye; szerves vegyületek is vizsgálhatók
  - atomizálás 1800-2600°C-on, 1 - 3 mp-ig; ez idő alatt veszik fel a spektrumot
- Újabb mérés előtt a szükséges a küvetta tisztítása



# Lánggerjesztéses AAS jellegzetes adatai

Elem	Hullámhossz (nm)	Kimutatási határok (µg/l)
Al	309,3	20
Cd	228.8	1.5
Cr	357.9	5
Cr	425.4	237
Pb	217.0	14
Pb	283.3	15
As	193.7	42
As	197.2	60
As	189.0	74
Hg	253.7	/
Bi	227.7	64

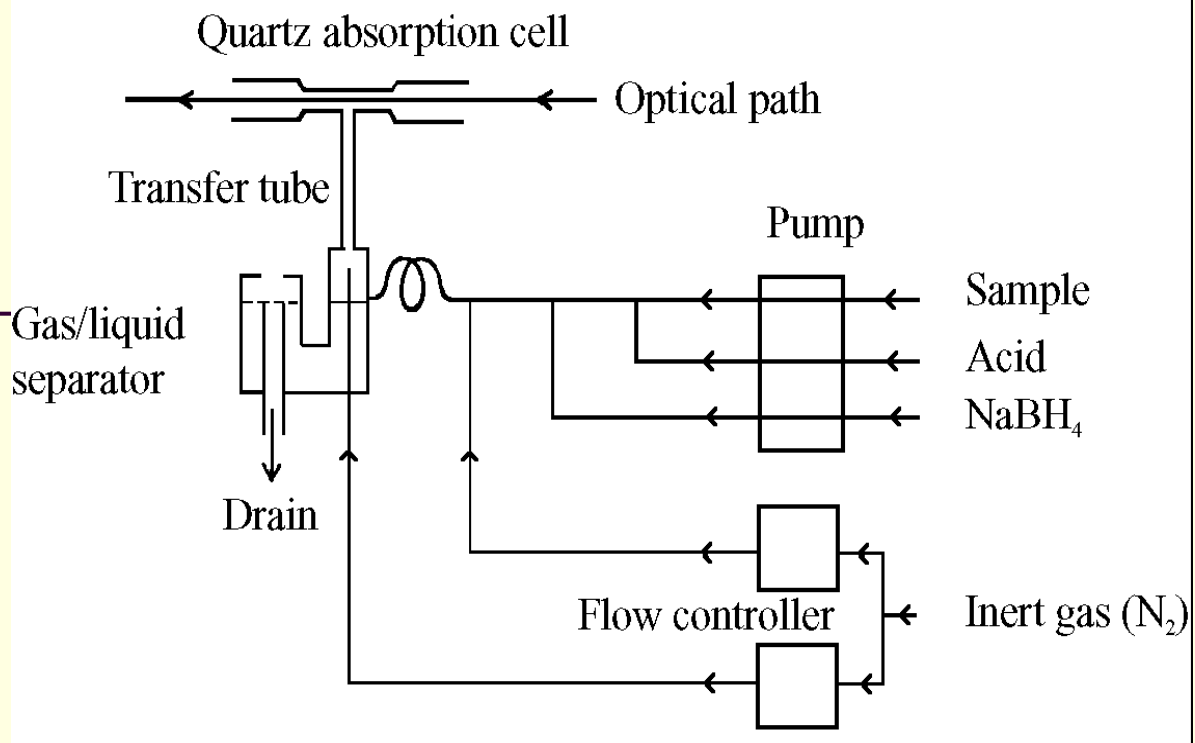
# Grafitkályhás gerjesztés jellegzetes adatai

<b>Elem</b>	<b>Hullámhossz (nm)</b>	<b>Kimutatási határok (µg/l)</b>
As	193.7	0.03
As	197.2	0.035
As	189.0	0.04
Bi	223.1	0.05
Hg	253.7	/
Sb	206.8	0.20
Se	196.0	0.10
Sn	286.3	0.15
Te	214.3	0.10

# Gőzképző rendszer (Hidrid-technika)

■ Környezetben lévő kis mennyiségű elemek meghatározására, amelyek pl.

a higany és a stabil fémhidridet adó, ún. hidridképző elemek, arzén, szelén, antimon



- Az áramló minta tömény savval és nátrium-borohidriddel (redukálószer) keveredik mielőtt a reakcióspirálba jutna.
- Illékony hidridek keletkeznek számos elemből, s ezeket a hidrideket az oldatok áramlásától gáz-folyadék leválasztó különíti el.
- A gáznemű hidridek azután keresztülhaladnak a fényútba helyezett fűtött kvarcküvettán.
- A kvarcküvettát általában levegő/acetilén láng fűti.
- A hidrid atomizálódik a küvettában, azaz szétbomlik analát(atomra) és hidrogénre. Így lehetővé válik az analát atomabszorpciójának mérése.
- Higany meghatározás esetében nem hidrid, hanem atomos higanygőz keletkezik
- ppb nagyságrend

# További készülék részek

---

- Optikai rendszer
  - monokromátor
  - fényérzékeny detektor
    - Fotoelektronsokszorozó cső (PMT)
- A detektor válaszjelét mérő elektronika
- A válaszjelet értelmezhető analitikai eredménnyé átalakító elektronika
  - digitális kijelző
  - számítógép

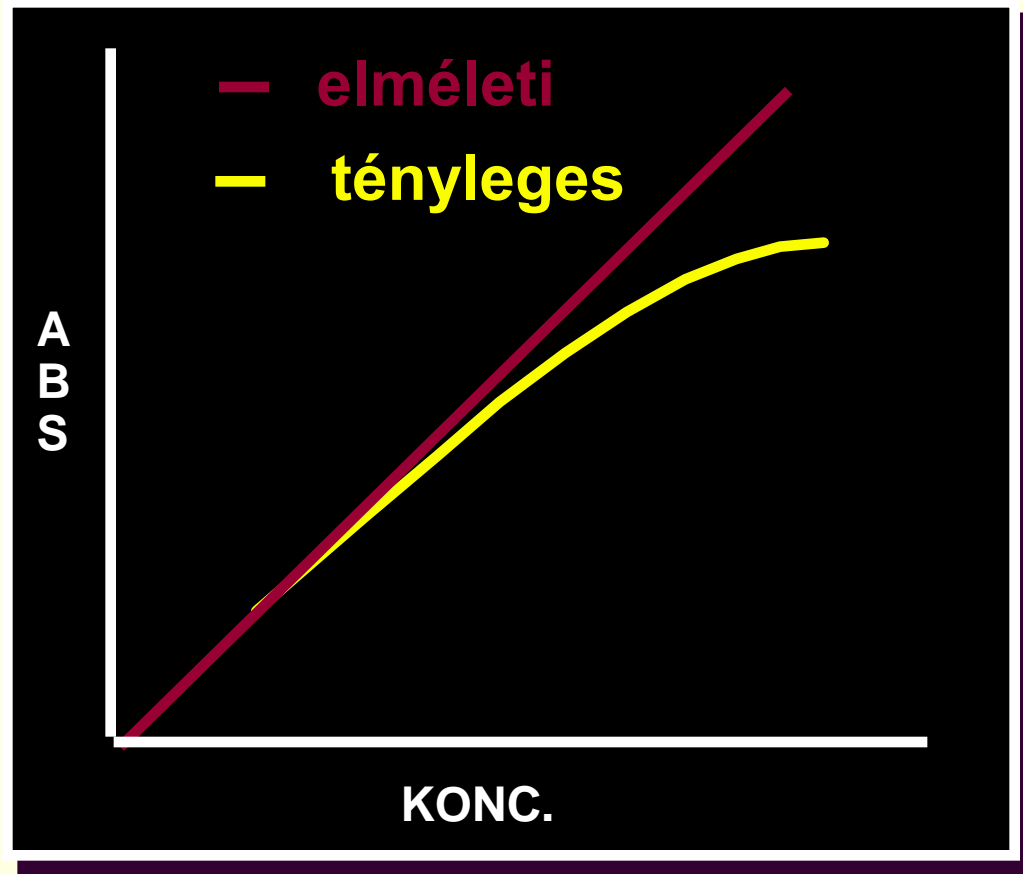
# Általános analitikai eljárás

- A minta oldatba vitele
- Oldatok készítése, melyek nem tartalmazzák az analátot
  - CAL ZERO, REAGENT BLANK oldatok
- Oldatok készítése, melyek ismert és változó mennyiségben tartalmazzák az analátot
  - STANDARD oldatok
- A CAL ZERO és a STANDARD oldatok atomizálása
  - mindegyik válaszjelének megmérése
  - kalibrációs görbe felvétele a koncentráció/abszorbancia összefüggés megállapítására

# A Beer-Lambert törvény az AAS mérésben

- Az abszorbeált energia mennyisége arányos az atomizálóban lévő fényút hosszával és az ott lévő atomok koncentrációjával.
- **$\log_{10} I_0 / I_t = \text{Abszorbancia} = a \times b \times c$**
- Egy adott kialakításban
  - **a** = állandó
  - **b** = állandó
    - 100 mm a levegő/acetilén égőben
    - 60 mm a dinitrogén-oxid/acetilén égőben
    - 170 mm a gőzképző kvarcküvetájában
    - 25 mm a grafitcsőben

# A Beer törvénynek megfelelő vs a tényleges kalibrációs görbe



# Az Abs./Konc. összefüggés akkor érvényes, ha:

- az atomok a rezonanciavonalakon abszorbeálnak
- ionok nincsenek jelen
- nem–rezonancia abszorpció nem fordul elő
- a lángból vagy a lámpából származó egyéb emisszió nem ér a detektorba
- Befolyásoló:
  - Az atomoknak a fényútban való tartózkodási ideje
    - Hosszabb tartózkodási idő = nagyobb abszorbancia
    - Az atomkoncentrátorcső növeli a tartózkodási időt
    - A kimutatási határt a jel-zaj arány szabja meg.
    - A jel-zaj arányt befolyásoló tényezők
      - a készülék optikai kialakítása
      - a vakminta mérésének standard szórása
      - a mérés érzékenysége



Köszönöm a figyelmet!