

Emissziós atomi spektroszkópia módszerek

Ív vagy szikragerjesztéses AES

ICP

Indukciós plazma gerjesztés

Lángfotometria

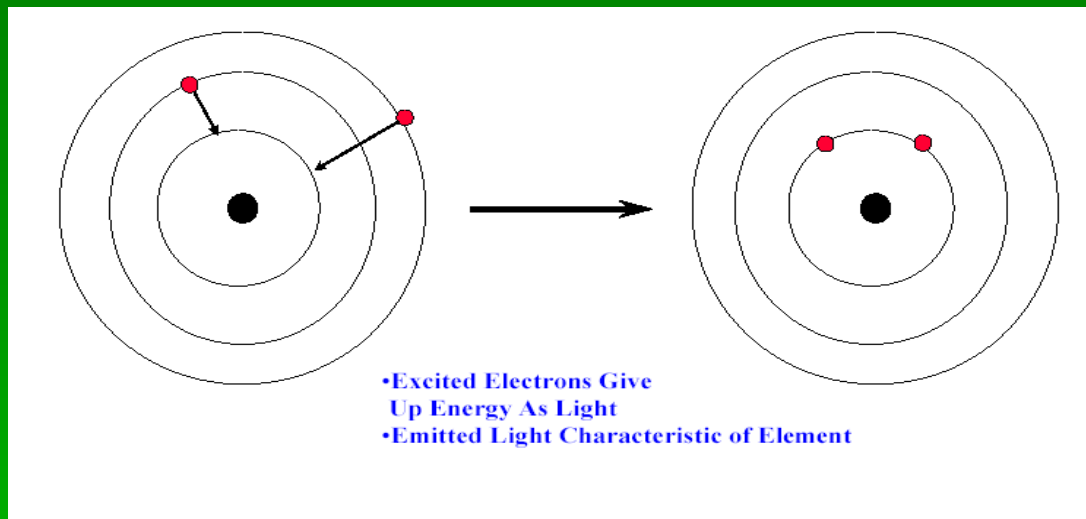
XRF

Röntgen fluoreszcens spektroszkópia

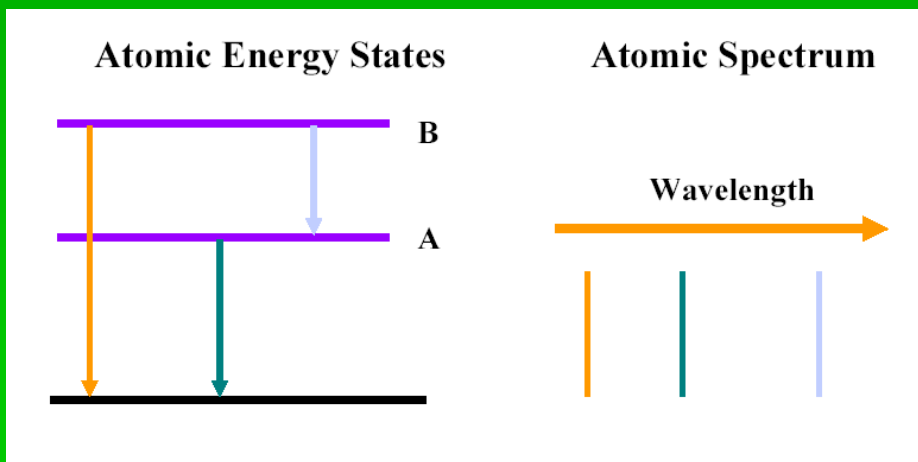
Emissziós atomi spektroszkópiák

- Elem (atom) szelektív analízis módszerek
- A módszerek az adott elemre jellemző hullámhosszúságú energiák kisugárzásán alapulnak
- Nyomelemzésre alkalmas módszerek ($10^{-3} - 10^{-18}$)
- Az ICP és XFR szinte az összes elem meghatározására alkalmas

Energia emisszió alapjai

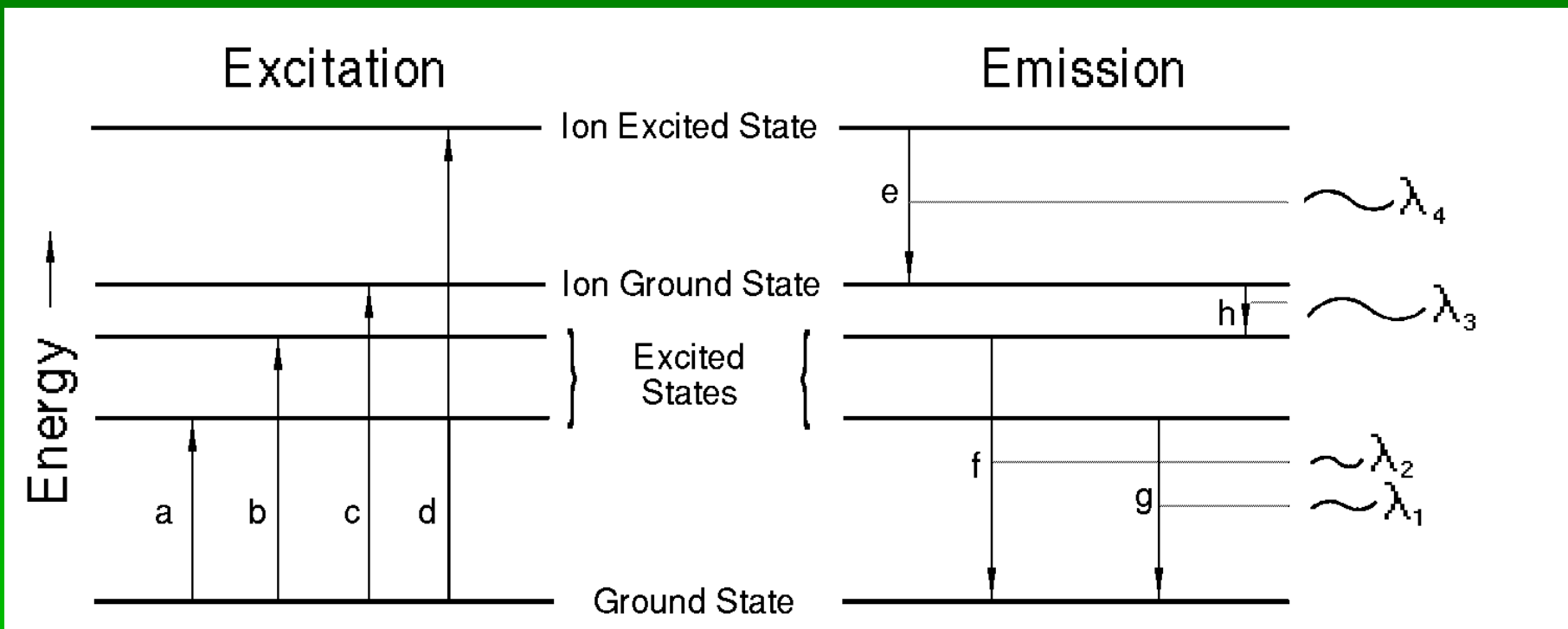


Elektronpályák közti átmenetek egyedi hullámhosszal rendelkeznek



Nagyobb energia-átmenethez rövidebb hullámhossz tartozik

Elektronok gerjesztése és energia leadása



- Az atomok külső vegyé.elektronjai E-felvétellel nagyobb E-szintű pályára kerülnek, ahonnan adott hull.hosszúságú fény kibocsátása közben alacsonyabb E-szintű pályára térnek vissza.

-Az emmissziós módszereknél a gerjesztett és az alap állapot közti átmenetekkör keletkező fény hullámhosszát (minőség) és intenzitását (mennyiségi) mérik.

Optikai spektroszkópiás módszerek és alkalmazásai

Molekulák energiaváltozása:

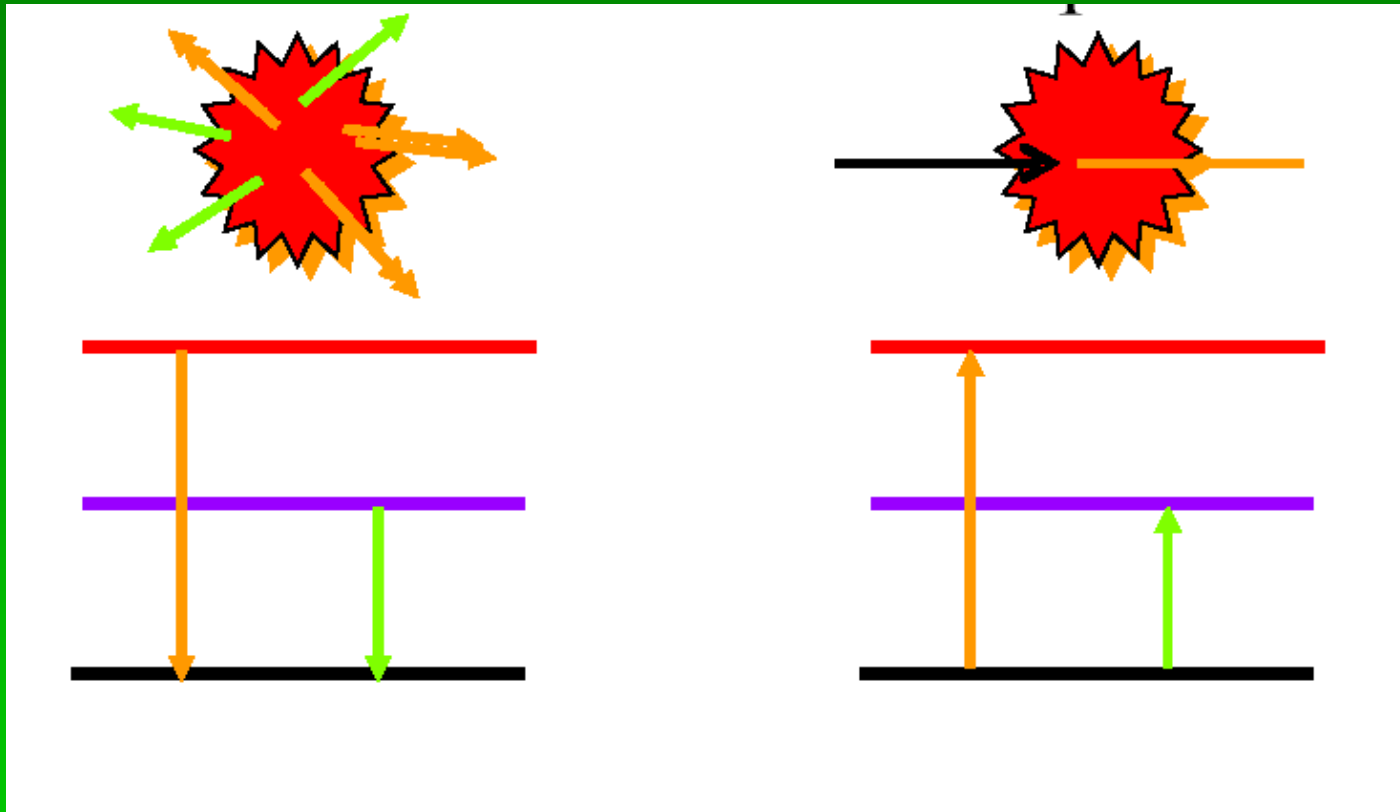
$$\Delta E_{\text{molekula}} = \Delta E_{\text{elektron}} + \Delta E_{\text{rezgési}} + \Delta E_{\text{forgási}}$$

$$\Delta E_{\text{elektron}} \cong 10 \cdot \Delta E_{\text{rezgési}} \cong 100 \cdot \Delta E_{\text{forgási}}$$

Relaxációs folyamatok:

- Kisugárzott energia = a felvett energia (**pl. emissziós szinképelemzés**)
- Sugárzásmentes úton (hőleadás ütközések révén. Gyakori, mivel a rezgési átmenetek élettartama 10^{-15} sec-ig tart csak)
- Fluoreszcencia (EMS hatására gerjesztett atomok, molekulák, **fotonok kisugárzása mellett** kerülnek vissza az alapállapotba). A kisugárzott foton energiája kisebb, mint a gerjesztő sugárzás energiája.

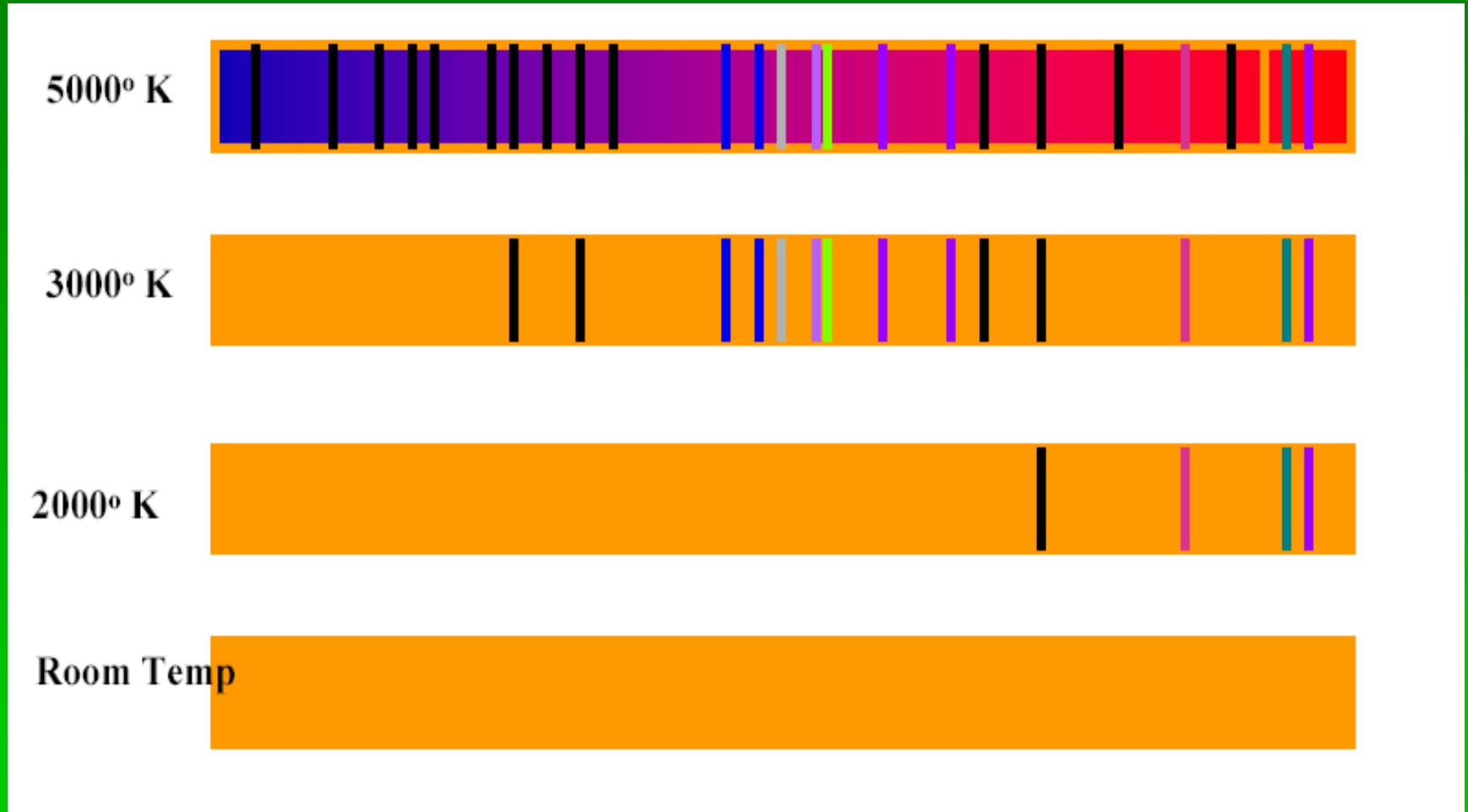
Az abszorpció és emisszió módszerek összehasonlítása



Emissziónál a gerjesztett atomok bocsátják ki az energiát.

Abszorpciónál a fény gerjeszti atomokat

Magasabb hőmérsékleten intenzívebb az energia kisugárzás



Minél nagyobb a gerjesztési E , annál nagyobb lehet a gerjesztett elektron E -ja, annál több vonal jelentkezik.

Különböző gerjesztésekkel elérhető hőmérsékletek

<i>Air/Acetylene</i>	2200° C
<i>Nitrous Oxide</i>	2800° C
<i>Graphite Furnace</i>	3000° C
<i>Argon Plasma</i>	10000° C

Emisszió alapegyenlete

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

I_{em} : Emmisszió intenzitása

A_{ij} : Elektron átmenet valószínűsége i és j szint között

h : Planck állandó

ν_{ji} : Kisugárzott fény frekvenciája

N_j : Gerjesztett molekulák száma
(arányos a koncentrációval)

Az emisszió intenzitása korlátozott körülmények közt arányos a koncentrációval

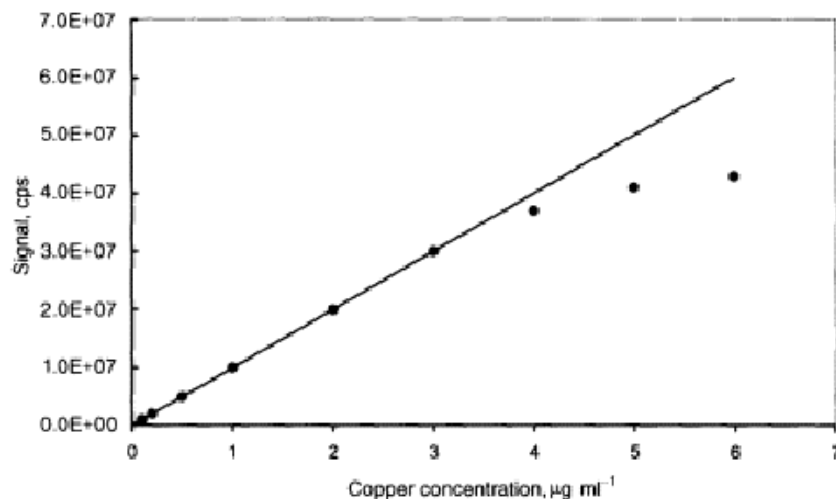


Figure 1.3

Typical calibration curve obtained in atomic spectrometry. At high concentrations the curve will bend towards the concentration axis; for explanation, see text.

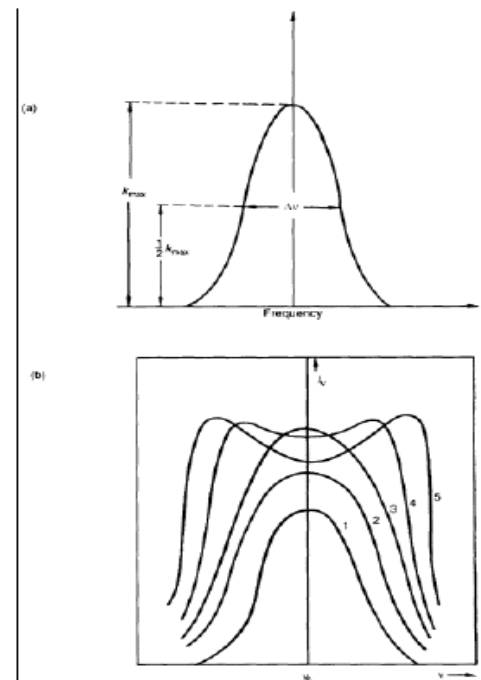


Figure 4.2

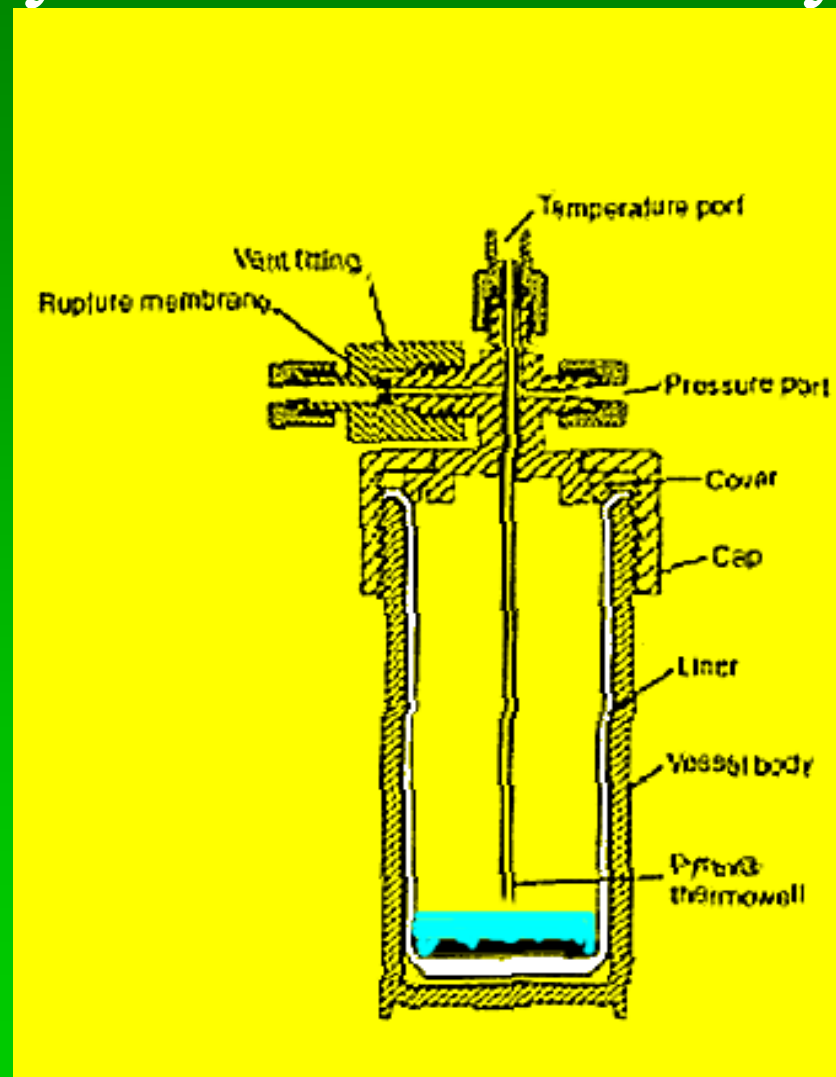
Profile of an atomic line: (a) the half width $\Delta\nu$ is the width of the line when $k_\nu = 1/2k_{max}$; (b) the effect of self-absorption as the concentration of atoms increases

Magasabb koncentráció tartományokban a linearitás nem érvényes az önabszorpció miatt

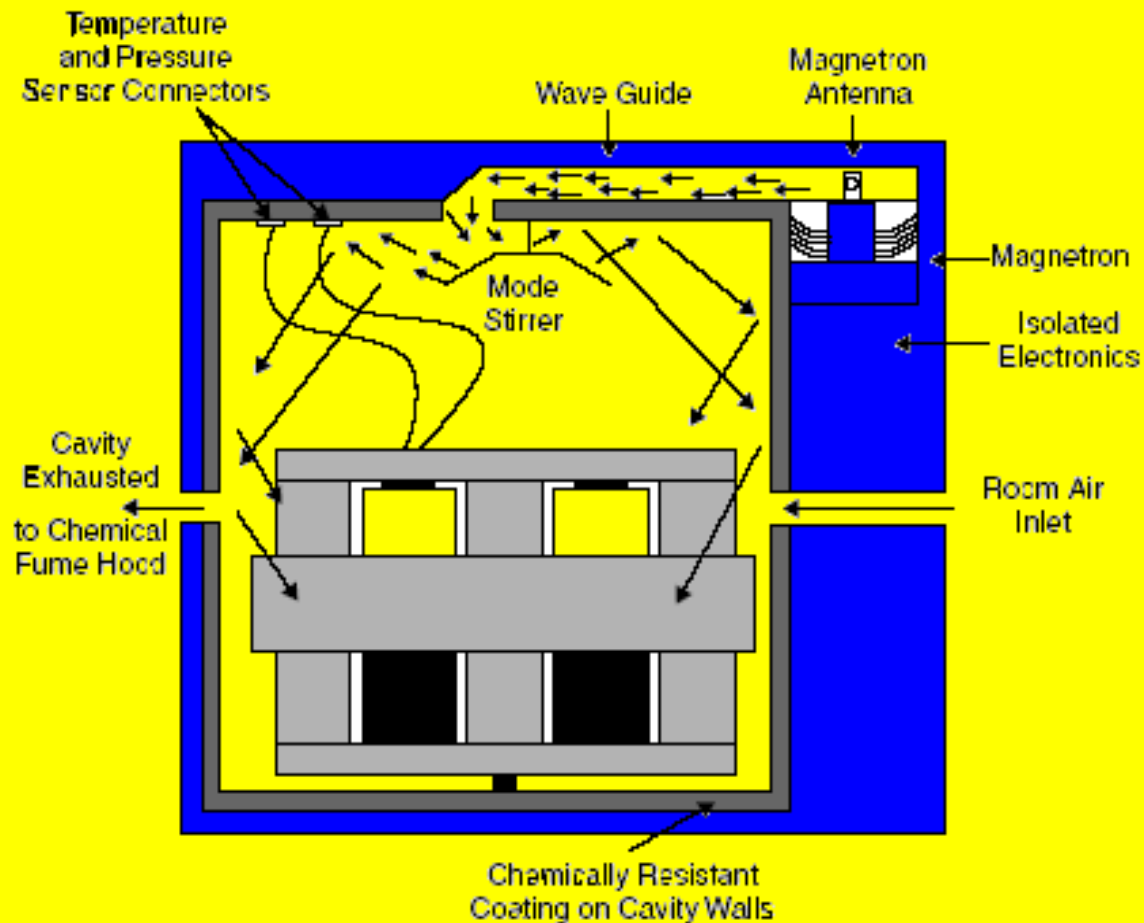
Mintaelőkészítés

Mikrohullámú nagynyomású feltáró edény

Az egész analízisfolyamat során műanyag edényeket kell használni.



Mikrohullámú extraktor



Az elektromágneses sugárzás emissziója

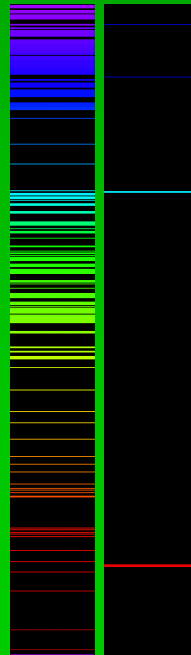
1. Atomizálás+Gerjesztés: **termikus** sugárforrással
láng, szikra, elektromos ív, lézerek

- A relaxáció során a felvett energia fotonok formájában emittálódik.
- Gázfázisban játszódik le.

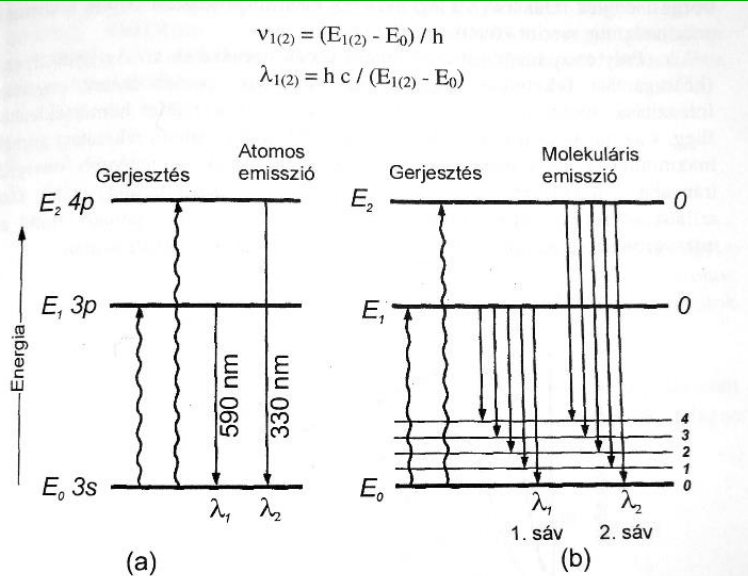
2. Atomizálás+Gerjesztés: **nem termikus** sugárforrással

Sík-katódos glimmlámpa, Üregkatódos glimmlámpa

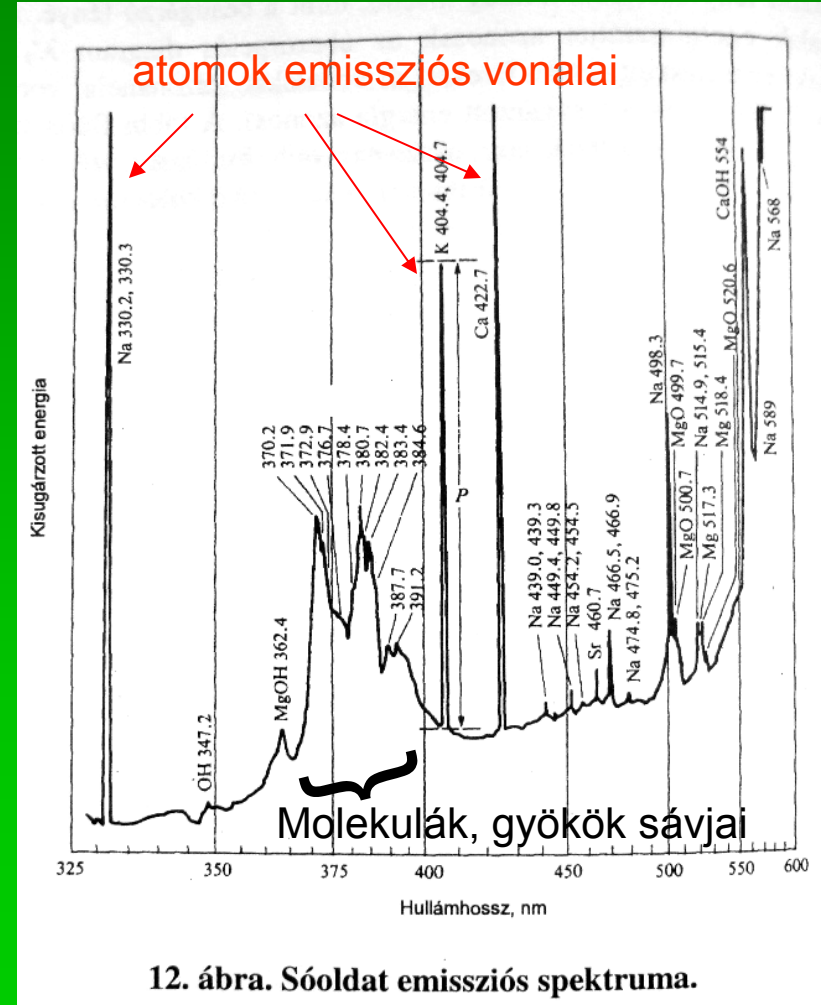
- Elektromos térben felgyorsított részecskék egymással ütközve jutnak ionizációhoz, majd ezt az energiát fény formájában sugározzák ki.



Fe H



13. ábra. Nátrium atom és egy egyszerű molekula energia diagramja.
 a. Na-atom vonalas spektruma;
 b. egyszerű molekula sávós spektruma.



12. ábra. Sóoldat emissziós spektruma.

Fényemisszió alapuló módszerek

AES (atomemissziós spektroszkópia)

Atomizáció (gőz állapotba hozás és atomokra bontás)

- Lángban (1700 – 3200 °C)
- Elektromos ívben, szikrában (4 – 5000 °C)
- Plazmában (6 – 8000 °C)

Elektromos ív- és szikragerjesztés

- Ívgerjesztés (egyenáramú):

- A vizsgálandó mintát két elektród között húzott elektromos ívbe juttatjuk.
- Az áram következtében fellépő hő hatására az anyag elpárolog, az atomok gerjesztődnek.
- Pl.: 2 szénrúd elektróddal: szabad térben, levegőn a két elektród közé nagy feszültséget kapcsolnak, a rudak elkeskenyedő vége izzásba jön, ekkor a rudakat széthúzzák, így azok között nagy fényerejű elektromos ív jön létre.
- *komponensek eltérő sebességű párolgása. Instabil térben és időben.*
- *Gyors, tájékoztató jellegű minőségi analízisre.*

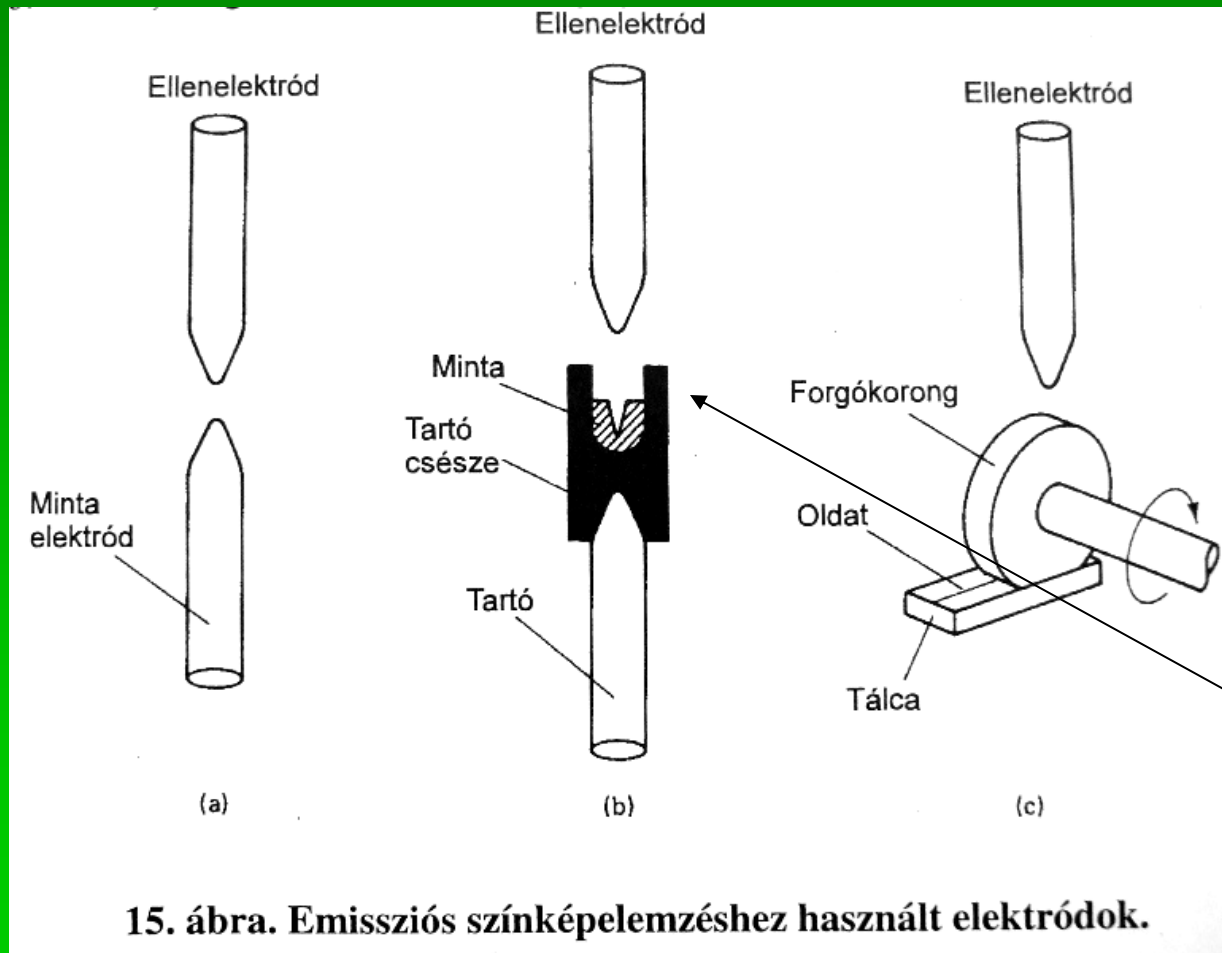
- Szikragerjesztés (váltóáramú):

- A szikra 10-50 kV feszültségű rezgőkör hatására jön létre. A rezgőkör kondenzátora növeli a pillanatnyi áramerősséget és nagyfrekvenciás kisülés-sorozatot hoz létre.
- *Nincs szelektív párolgás.*
- *Térben stabilabb mint az elektromos ív.*
- *Átlagosnál alacsonyabb hőmérséklet, ezért kisebb gerjesztési határfok, alacsony kimutatási képesség.*

Fémek, ötvözetek (a), porok (b) oldatok (c) vizsgálata. Elsősorban kvalitatív analízis.
Egyszerű, gyors.

Használható elektródok

Elektródok: fémek (maguk a minták); egyéb szilárd anyagok (grafit)



Fémek, ötvözetek (a),
porok (b) oldatok (c)
vizsgálata.
Elsősorban kvalitatív
analízis. Egyszerű,
gyors.

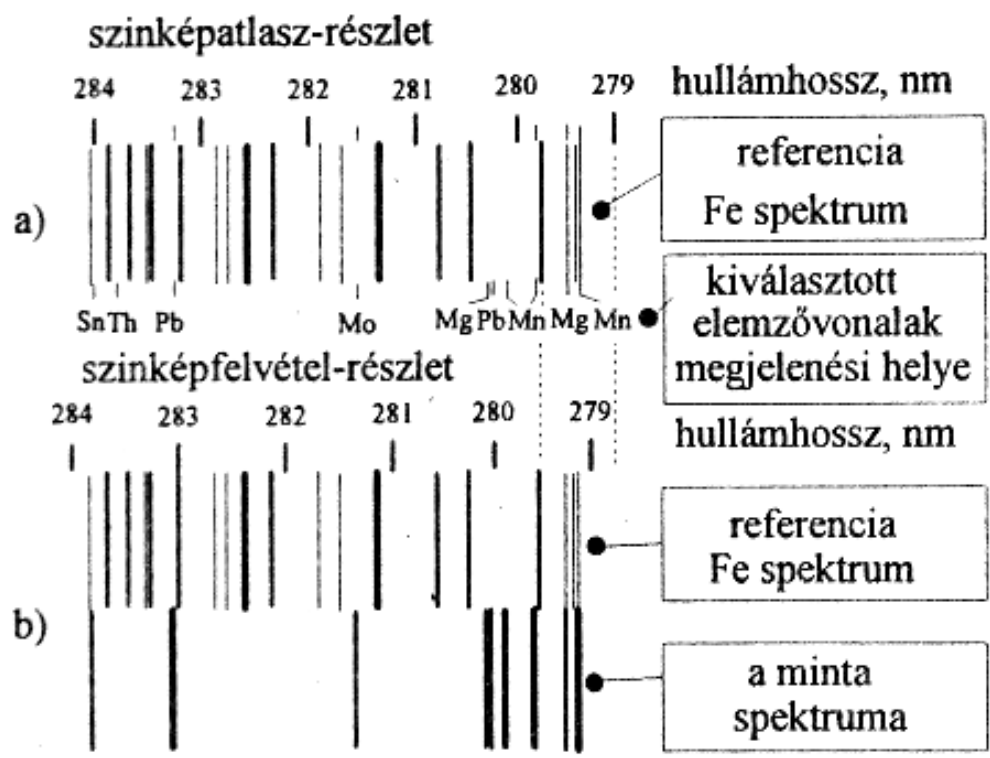
15. ábra. Emissziós színekélemzéshez használt elektródok.

Elektromos ív- és szikragerjesztés alkalmazása

- Főleg ötvözetek összetételének gyors, megbízható vizsgálata (kohászat, fémekkel dolgozó iparágak).
- 20-30 komponens meghatározása.
- Ívgerjesztés szórása: 5-15%, szikragerjesztésre: 3-6%.

12.4. táblázat Az egyenáramú ívgerjesztéssel elérhető kimutatási határok

Kimutatási határ mg/kg	Elem
0,1-1	Ag, Be, Cu, Mg, Mn
1-10	Au, Al, B, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Fe, Ga, Ge, La, Li, Mo, Na, Ni, Pd, Si, Sn, Cr, Ti, Tl, V, Zr, Y
10-100	As, Cd, Ce, Ge, Hf, Ir, Nb, Os, P, Pt, Re, Ce, Ge, Hf, Ir, Nb, Os, P, Pt, Re, Ru, Sb, Ta, Th, Zn
100-1000	Hg, Se, Te, U



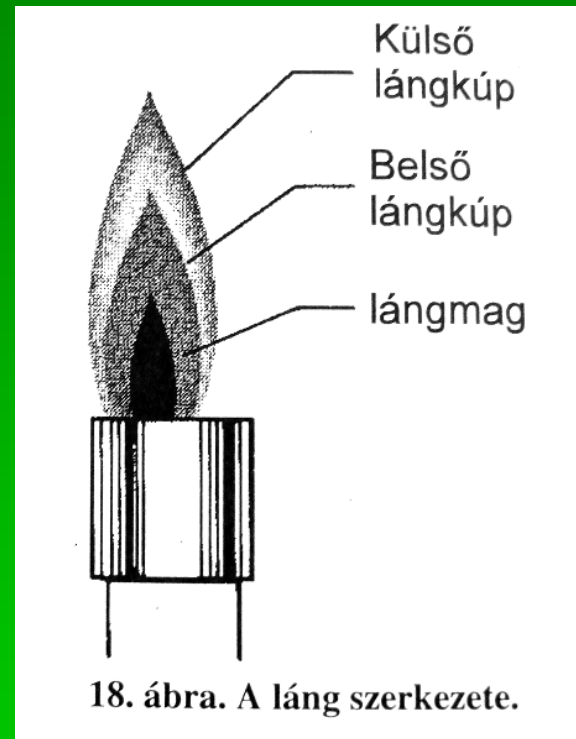
Vonaltáblázat-részlet (c)
az elemzővonalak adatai
(R= rezonancia vonal)

elem	vonal nm	atom I ion II	intenzitás
Mn	279,482	I	1000
Mg	279,553	II	150
Mn	279,827	I	800R
Mn	280,106	I	600R
Pb	280,200	I	250
Mg	280,270	I	150
Mo	281,615	II	200
Pb	283,307	I	500
Th	283,730	I	15
Sn	283,999	I	300R

12.20.ábra Szinképatlasz (a), az értékelendő felvétel részlete (b) és vonaltáblázat részlete (c)

Lángban történő atomizáció és gerjesztés (Lángfotometria)

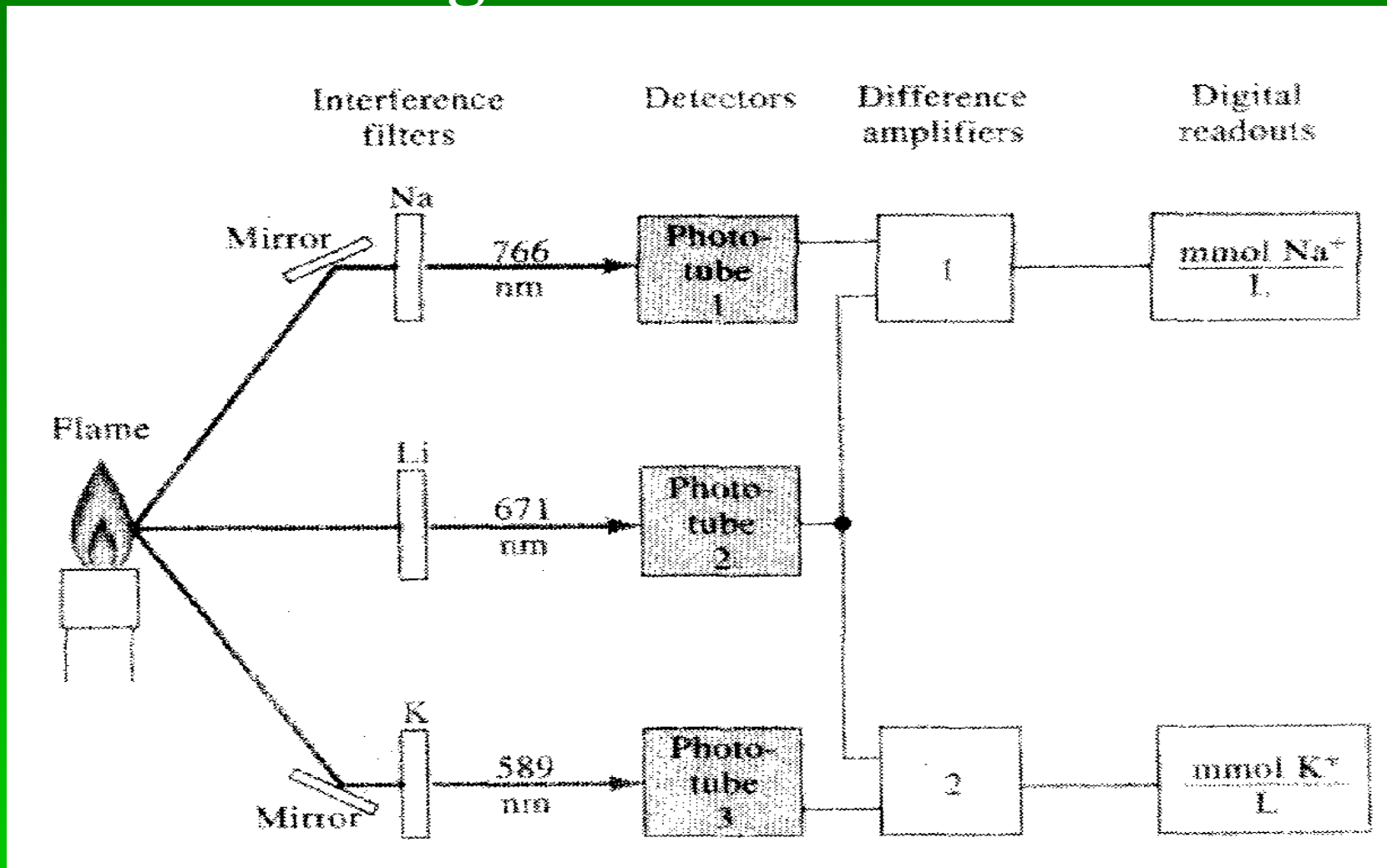
- Oldatok elemzése.
 - Oldat finom permet formájában juttatjuk a lángba, pneumatikus porlasztóval
 - Közvetlenül vagy közvetve (égést tápláló gázzal porlasztják el, majd a ködkamrában összekeverik az éghető gázzal)
- Atomizáció és gerjesztés a belső lángkúpban.
-
- Külső lángkúpban oxidációs folyamatok.
-
- Kis hőmérsékletű sugárforrás.
 - Levegő-propán; levegő-acetilén; levegő-hidrogén; dinitrogén-oxid –acetilén: 1800-3000 °C
- Csak könnyen gerjeszthető elemek meghatározására (általában **alkáli, alkáli-földfémek**). Alkalmazhatóság a lánghőmérséklettől függ.
- *Elsősorban sorozatmérésekhez*
- *Stabil láng előállítása nehézkes. Önabszorpció.*



Lángfotometria alkalmazása

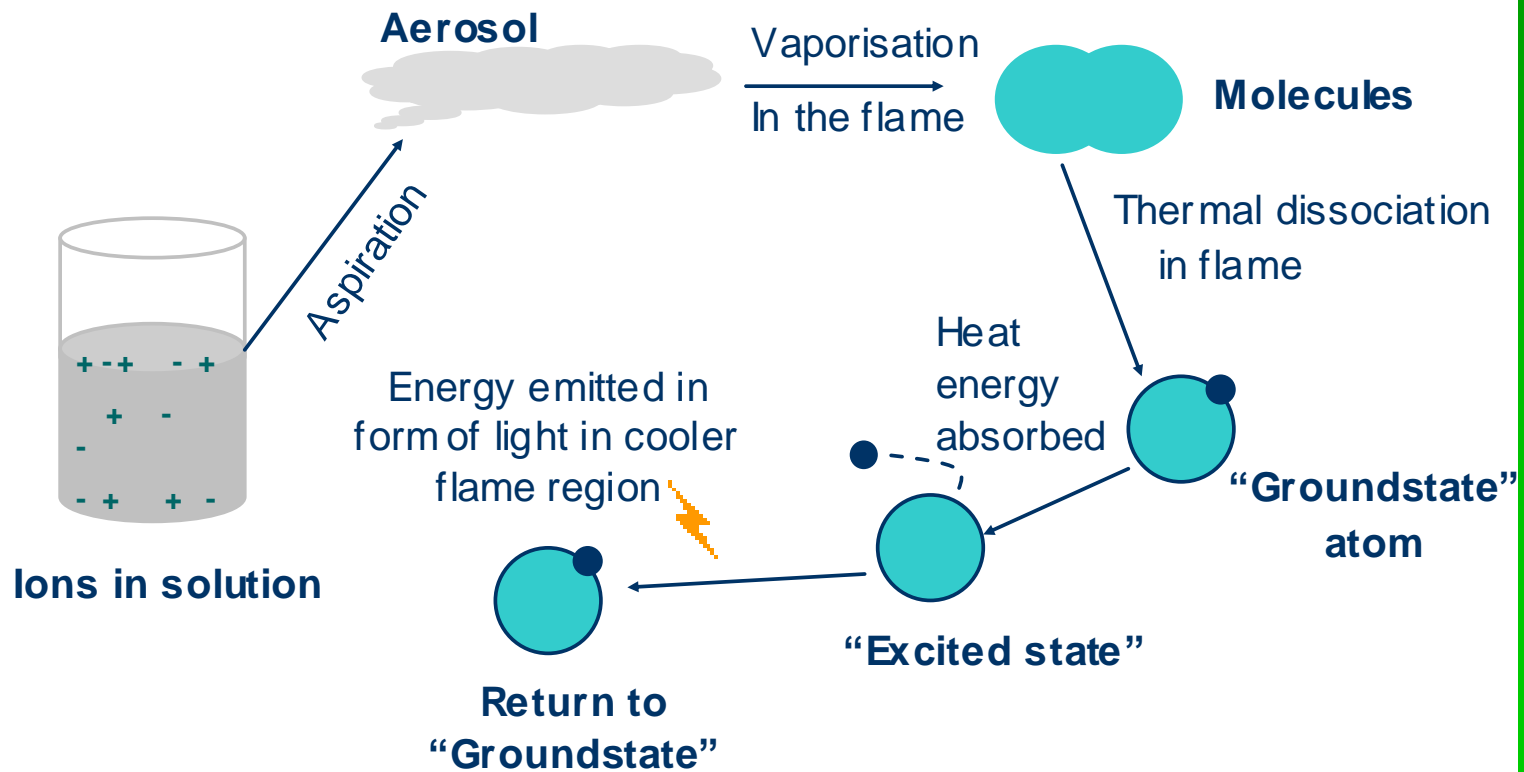
- Alkáli és földalkáli fémek analízisére megfelelő
- Korlátozott használat a környezetvédelemben
- Nem nyomelemzési célra > 10 ppm (pl. Rendkívül egyszerű, gyors használat)
- Környezetvédelmi felhasználás: keménység, Na, Ca

Lángfotométer vázlat



Normál gázégő megfelel
Optika: szűrők

Lángfotometria elve



Lángfestés



Na



Li



Ca



K



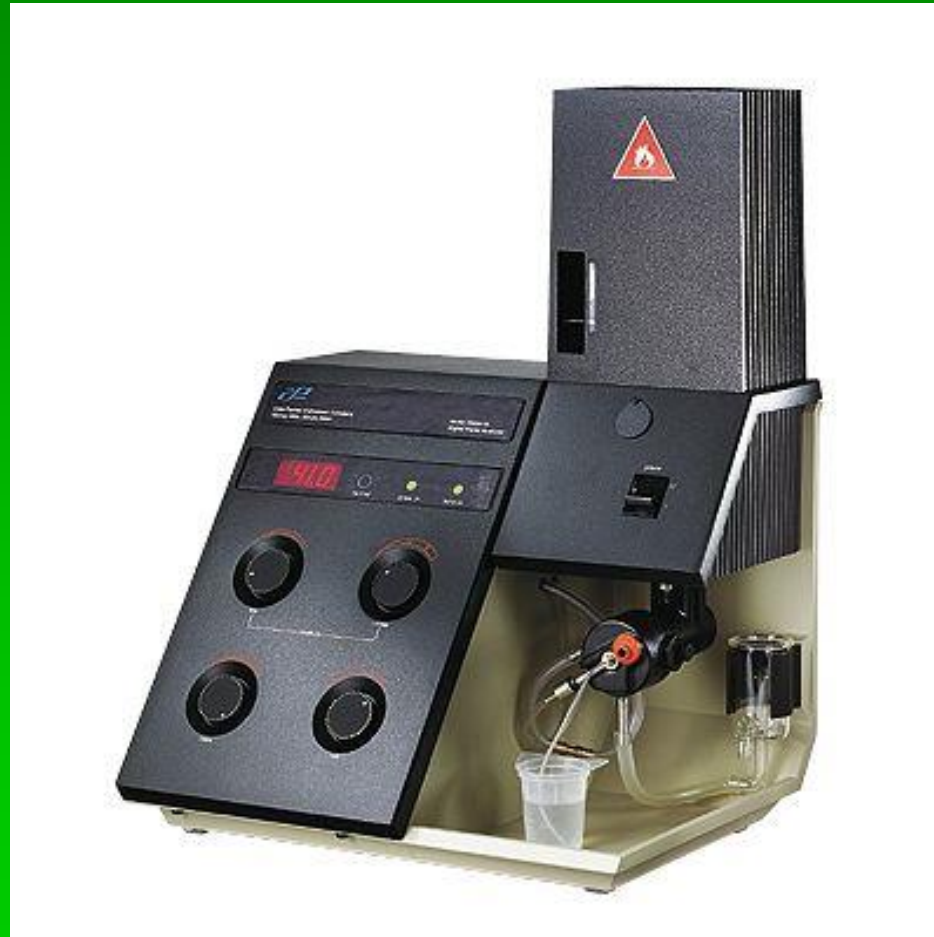
Cu



Pb

Mg (sárgászöld)
Ba (világos zöld)

Gyári lángfotométer



Induktív csatolású plazmaégő (ICP)

Az optikai emissziós spektroszkópia legfontosabb fényforrása.

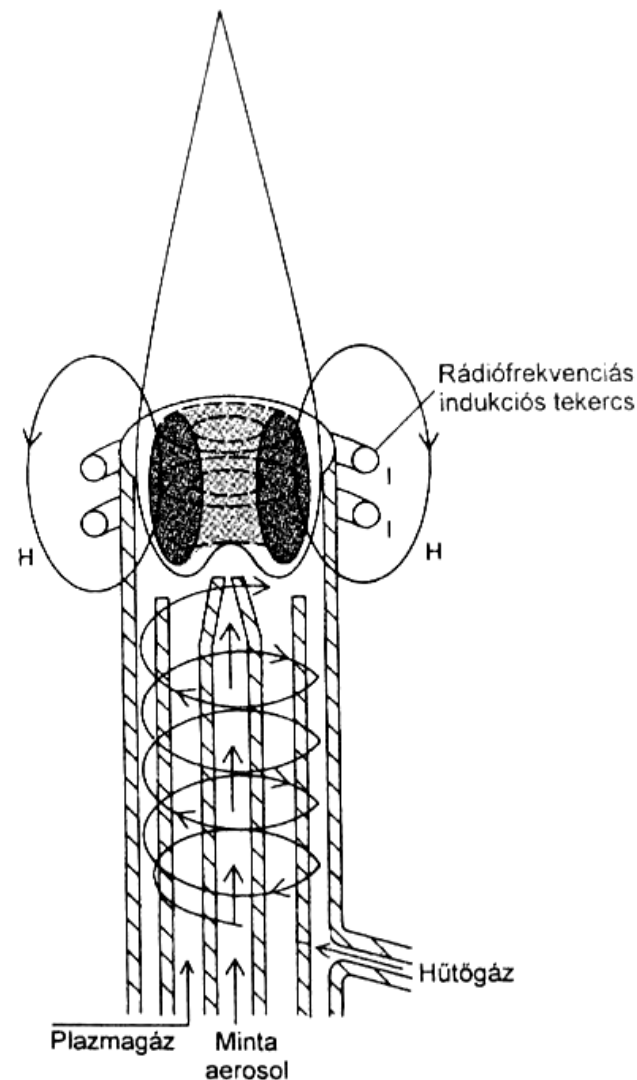
-3 koncentrikus kvarccső, melyeken keresztül 10-20 l/perc sebességgel Argon gáz áramlik.

-Indukció: 27 MHz, 2 kW teljesítményközlés

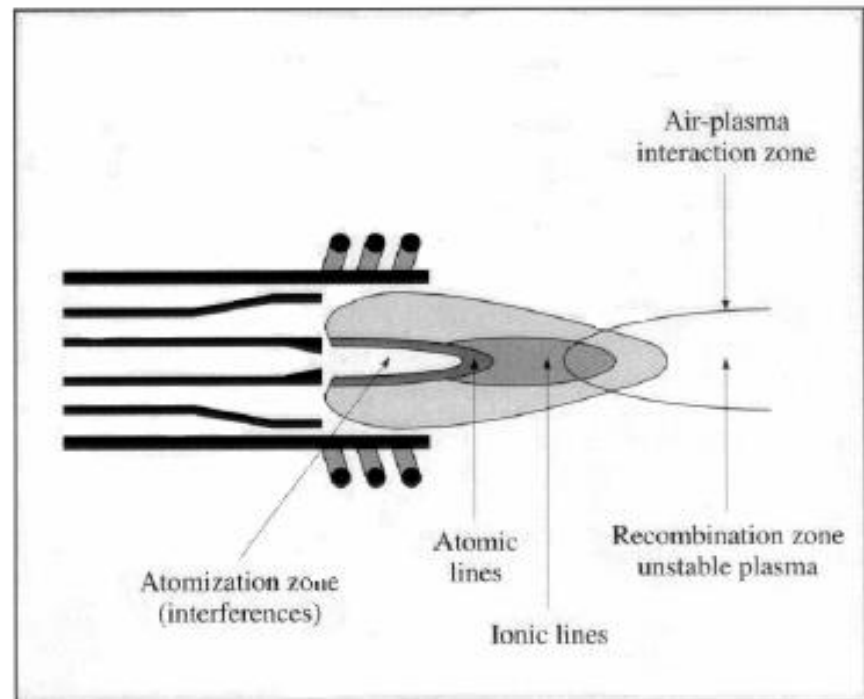
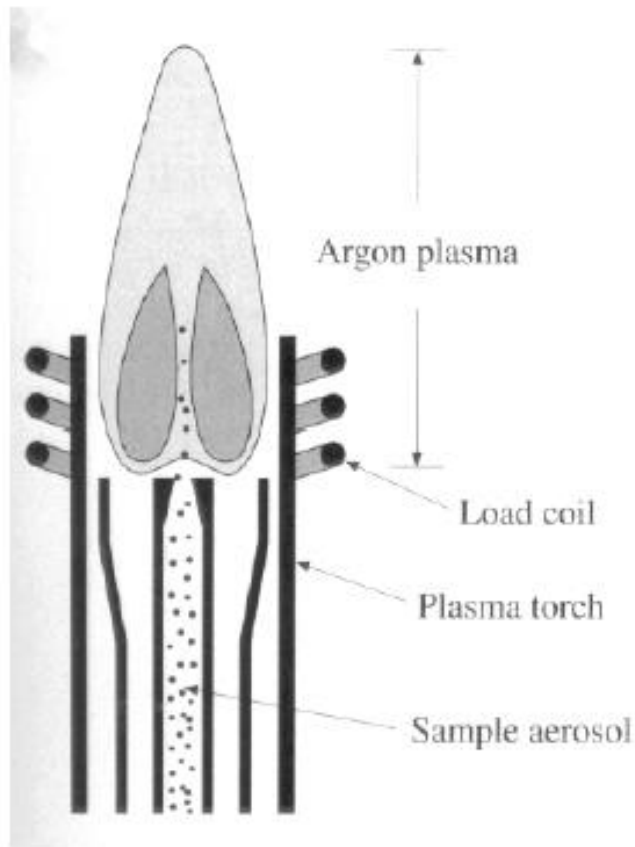
-Plazma: 7-10000 K hőmérsékletet ad

Plazma: magas hőmérsékletű részben ionizált gáz, amely atomizált állapotba hozza a minta összetevőit.

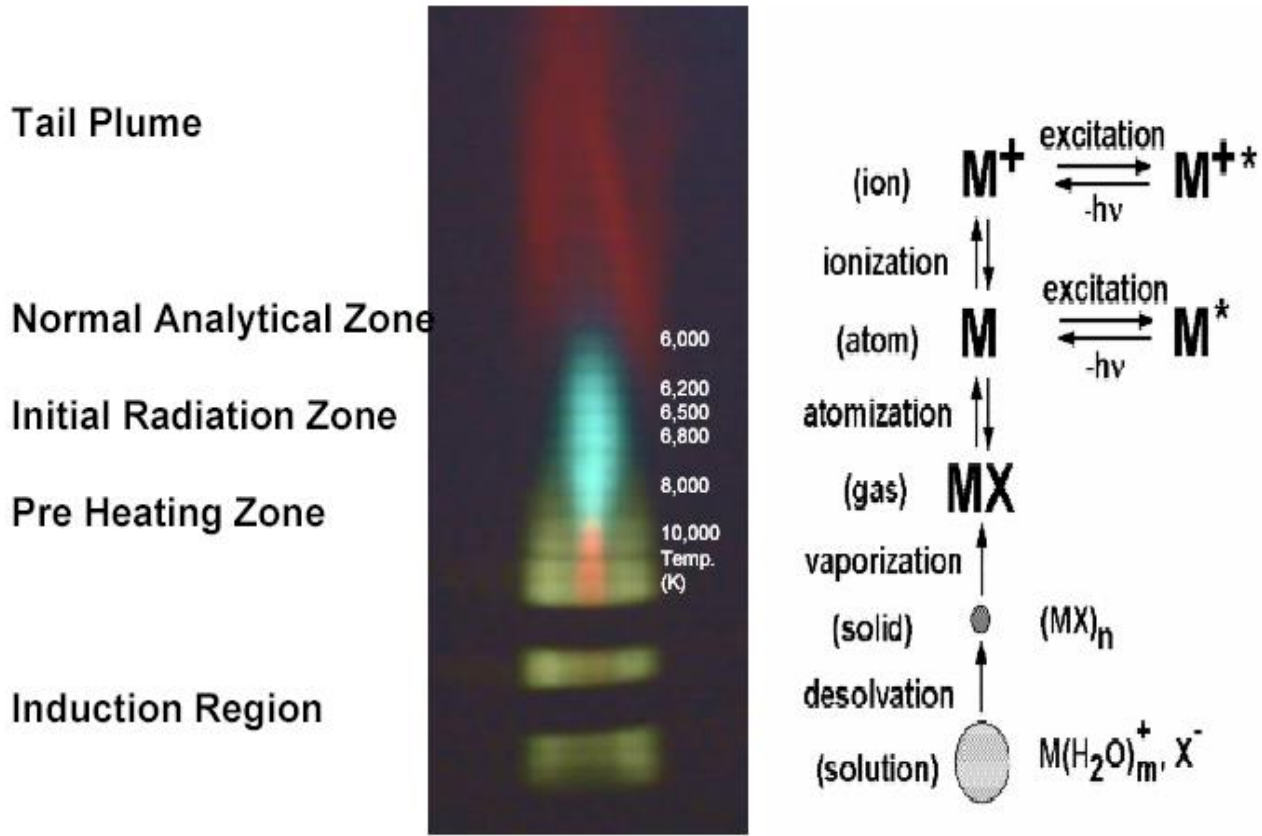
ICP gyakorlatában a plazmát rádiófrekvenciás generátorral (1-5 kV, 27 MHz) (a csövek tetejénél 2-3 menetből álló vízűtéses indukciós tekercs) állítják elő rendszerint argon gázban. Az argon ionok rezgésük miatt felmelegszenek, és energiájukat átadják a minta komponenseinek.



Plazma szerkezete



Plazma szerkezete

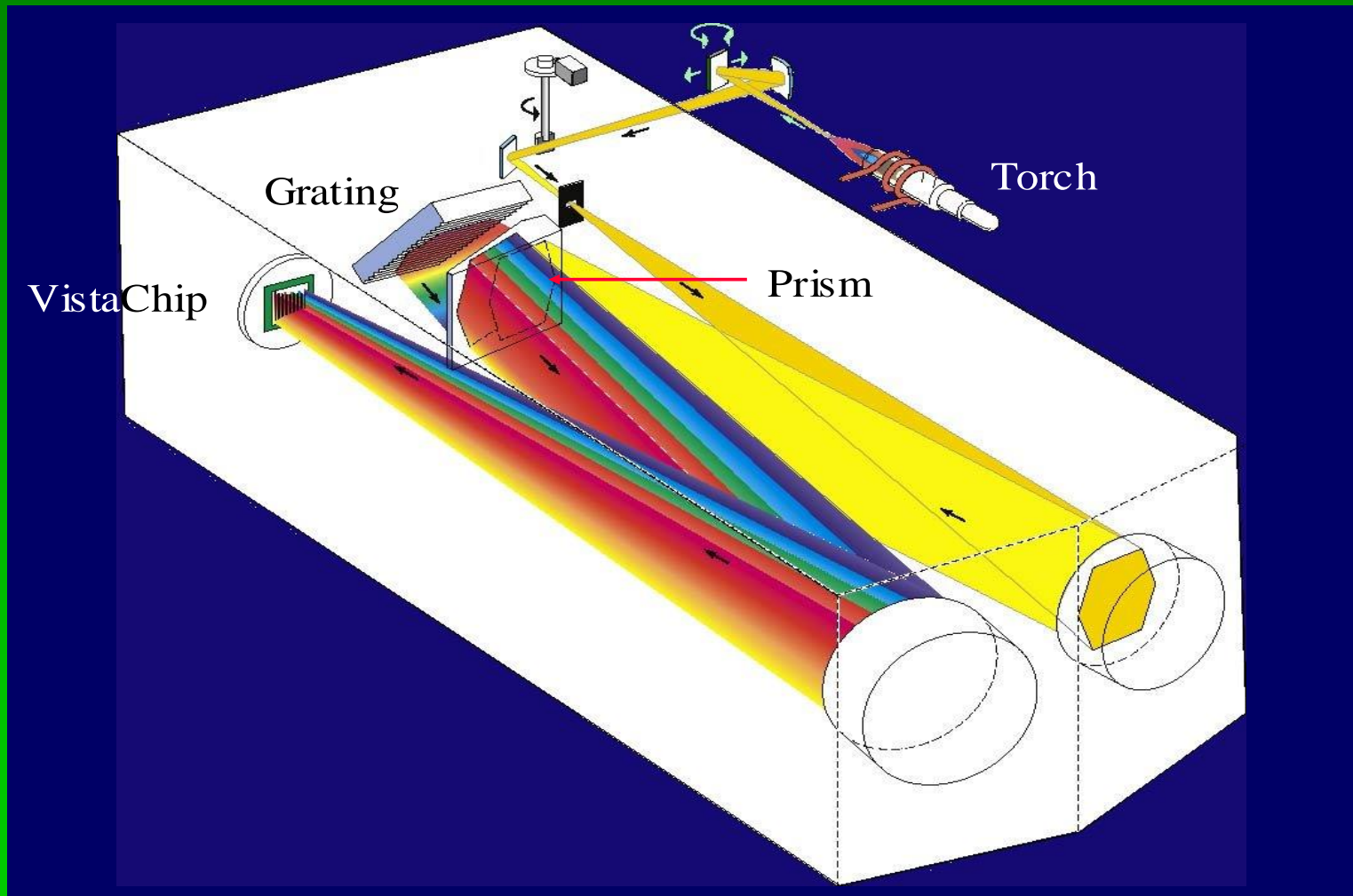


A hatásos gerjesztéshez szükséges közvetítő közeg a mágneses hullám és a minta között, ami az ICP gyakorlatában argon.

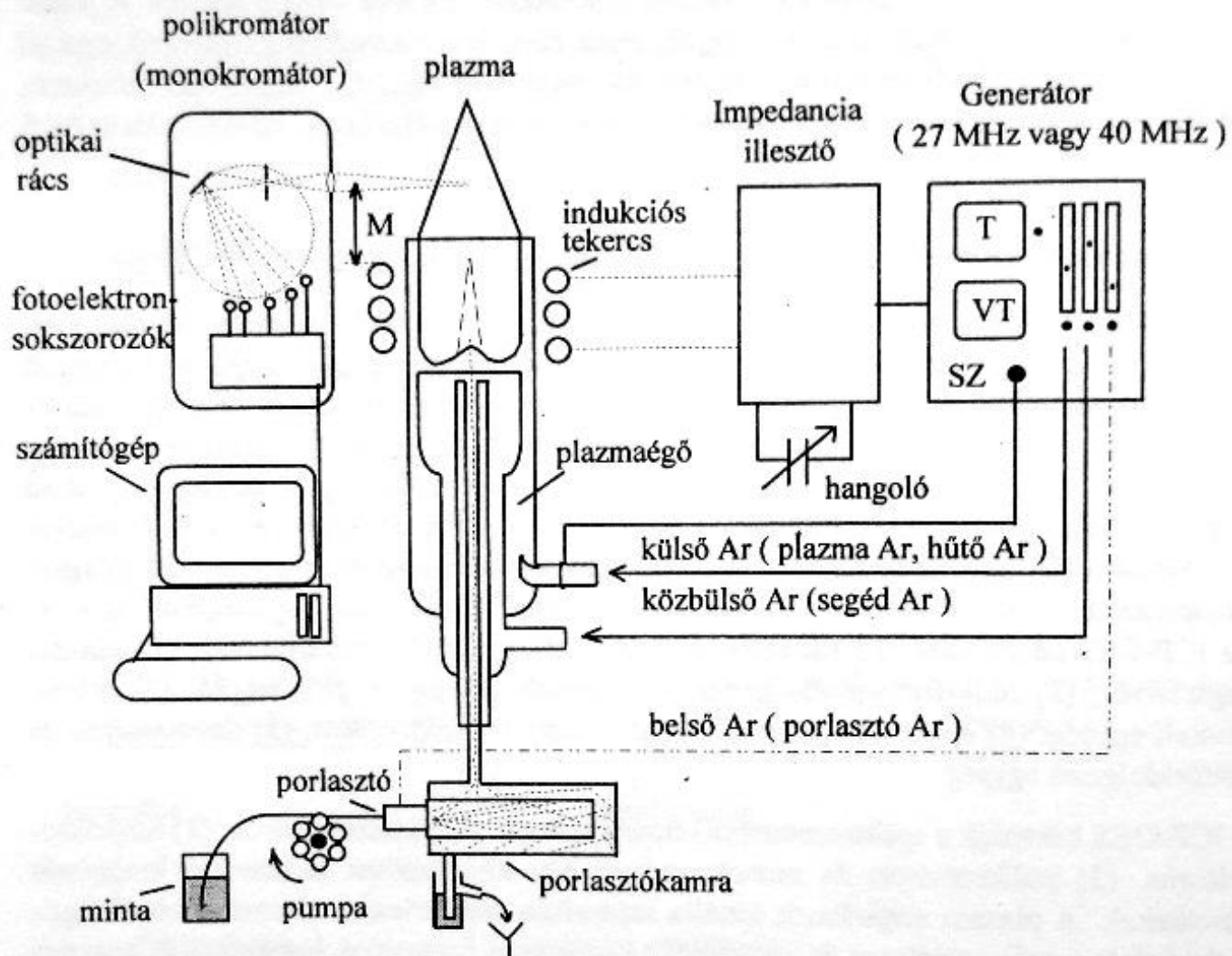
Keresztirányú elrendezés



Echelle ráccsal két dimenzós párhuzamos felvételek



Egyidejűleg méri az egész spektrumot ezért gyors módszer.

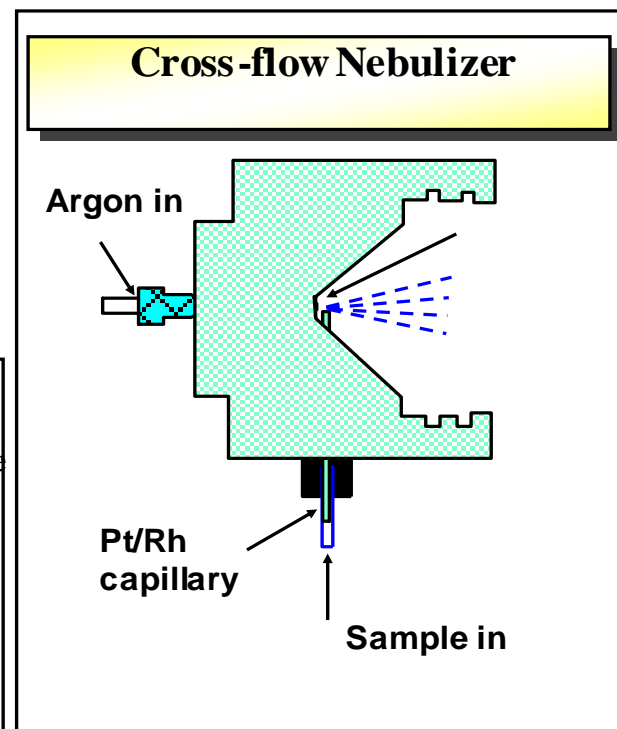
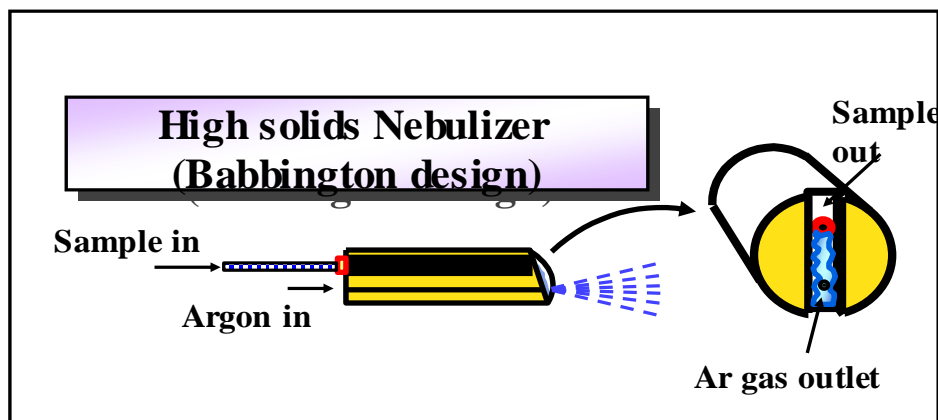
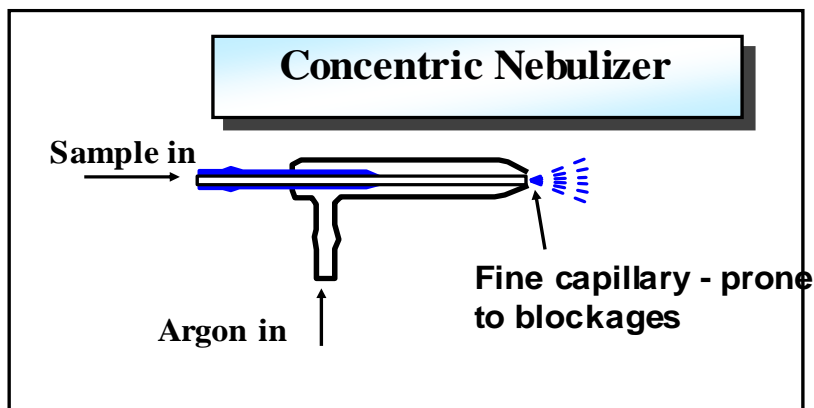


- M = megfigyelési magasság
 T = becsatolt teljesítmény mérése és beállítása
 VT = visszavert teljesítmény mérése
 SZ = plazmaindító szikra

12.18. ábra Az ICP-OES készülékek általános felépítése

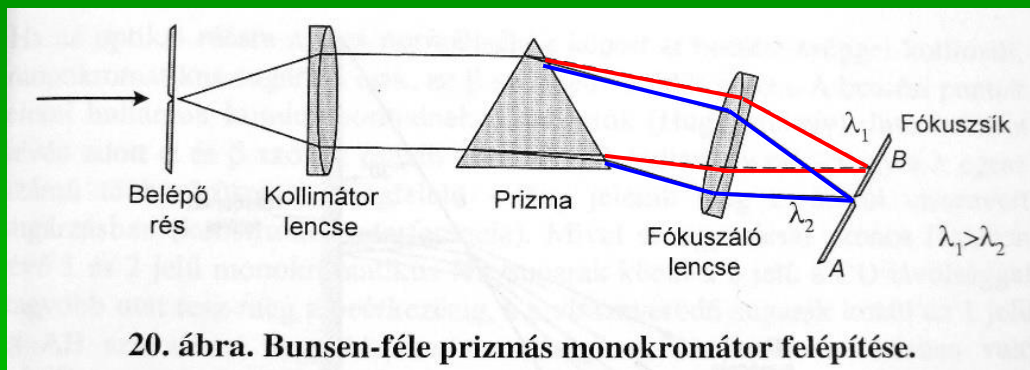
Beinjektálási módok

Typical Nebulizer



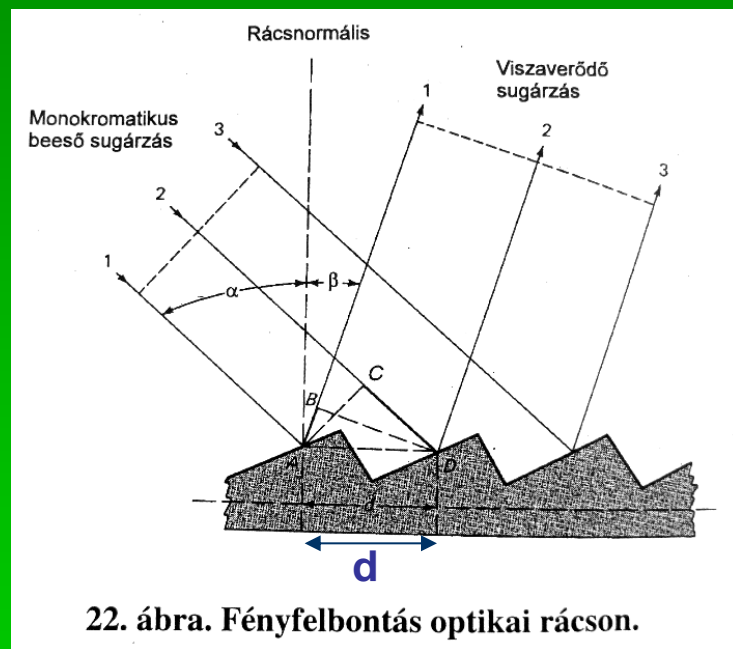
Emittált sugárzás hullámhossz szerinti felbontása

Monokromátorok



20. ábra. Bunsen-féle prizmás monokromátor felépítése.

Kollimátor: párhuzamos fénynyaláb előállítása.
Kamara lencse: fókuszáló lencse. Elv: fényelhajlás



22. ábra. Fényfelbontás optikai rácson.

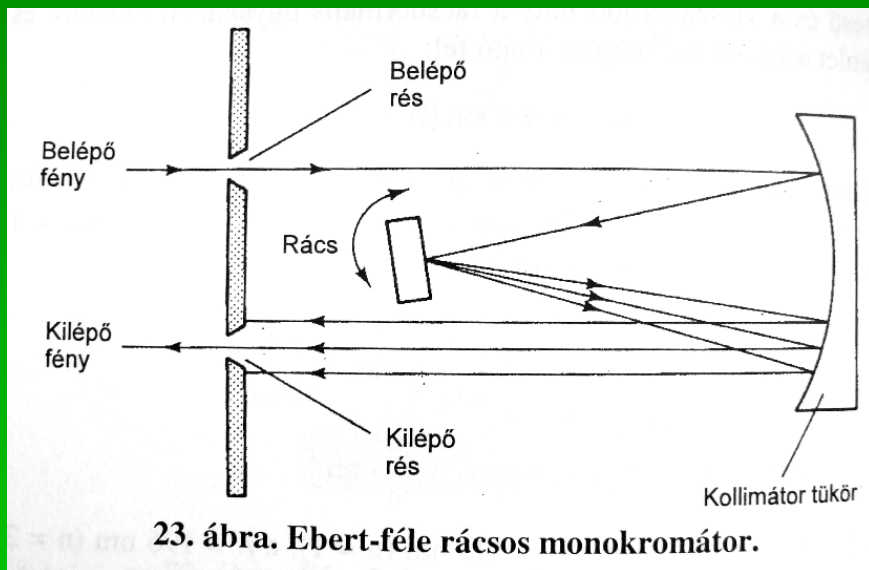
Elv: fényelhajlás és interferencia

Rács egyenlet: $n \cdot \lambda = (\sin \alpha - \sin \beta)$
 n : a reflexió rendje, d : rácscella

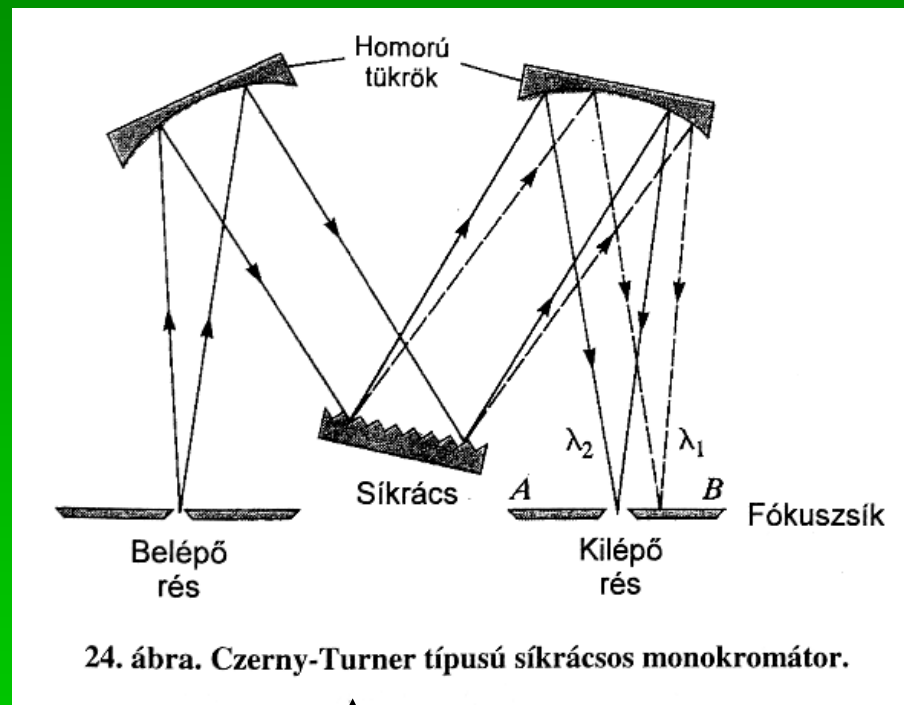
A rács a kevert sugárzást a fényelhajlás és az interferencia jelensége alapján bontja fel.
PI: Echlette-rács fűrészfogas kiképzésű

Emittált sugárzás hullámhossz szerinti felbontása

Optikai rácst alkalmazó fényfelbontó berendezések



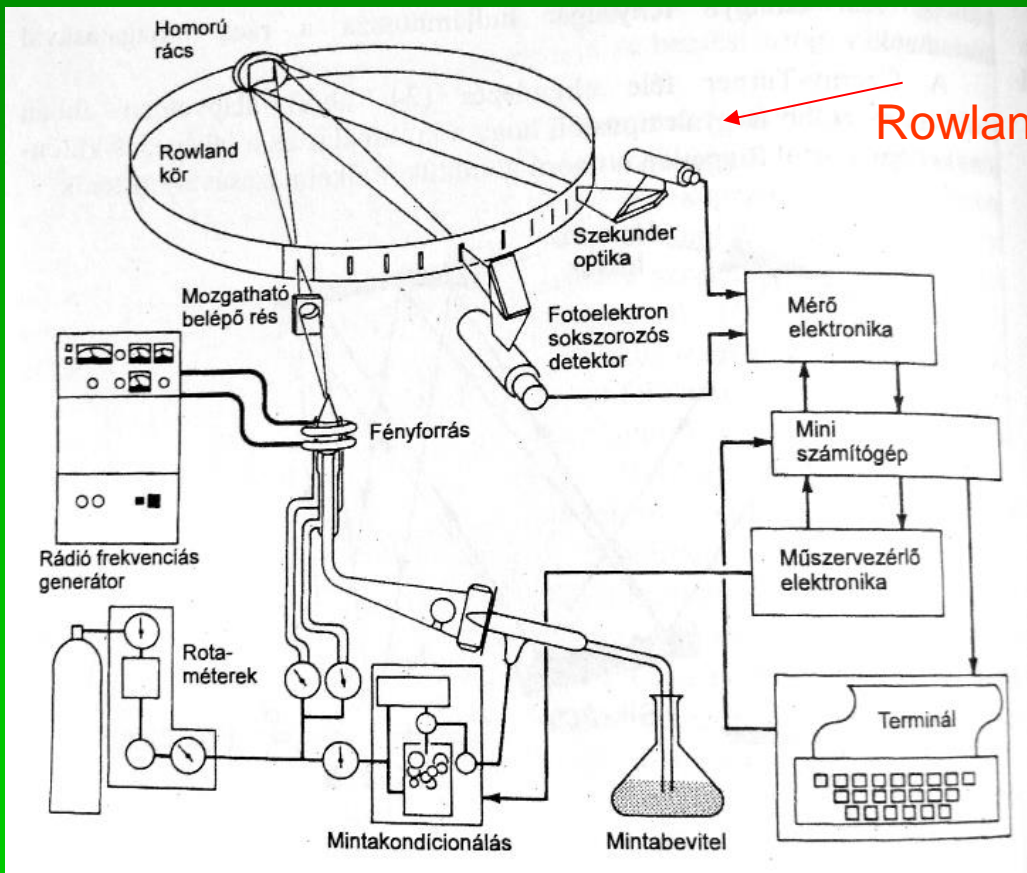
A kollimálás és a leképezés ugyanazon tükör két különböző részén történik



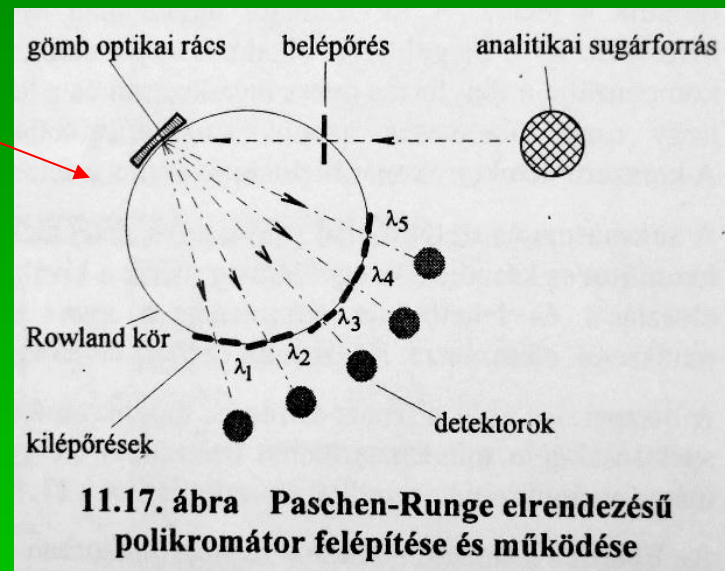
A kollimálás és a leképezés külön-külön (két egymástól független homorú gömbtükör alkalmazásával) történik.

Emittált sugárzás hullámhossz szerinti felbontása

Optikai rácst alkalmazó fényfelbontó berendezések



Rowland-kör



11.17. ábra Paschen-Runge elrendezésű polikromátor felépítése és működése

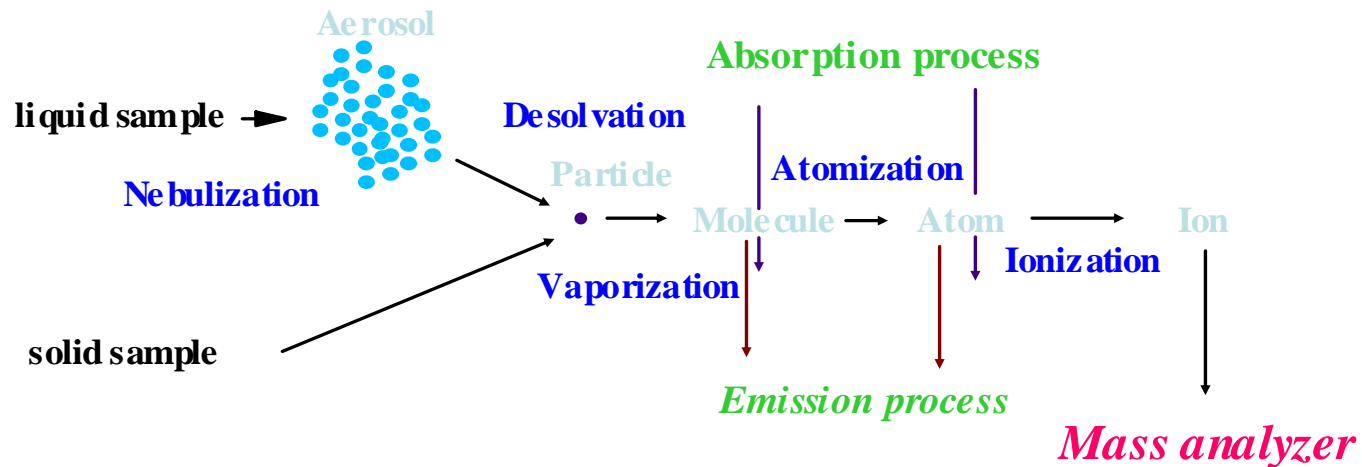
Egyidejűleg több elem vizsgálatakor alk.

Rowland-körös ICP spektrométer vázlat

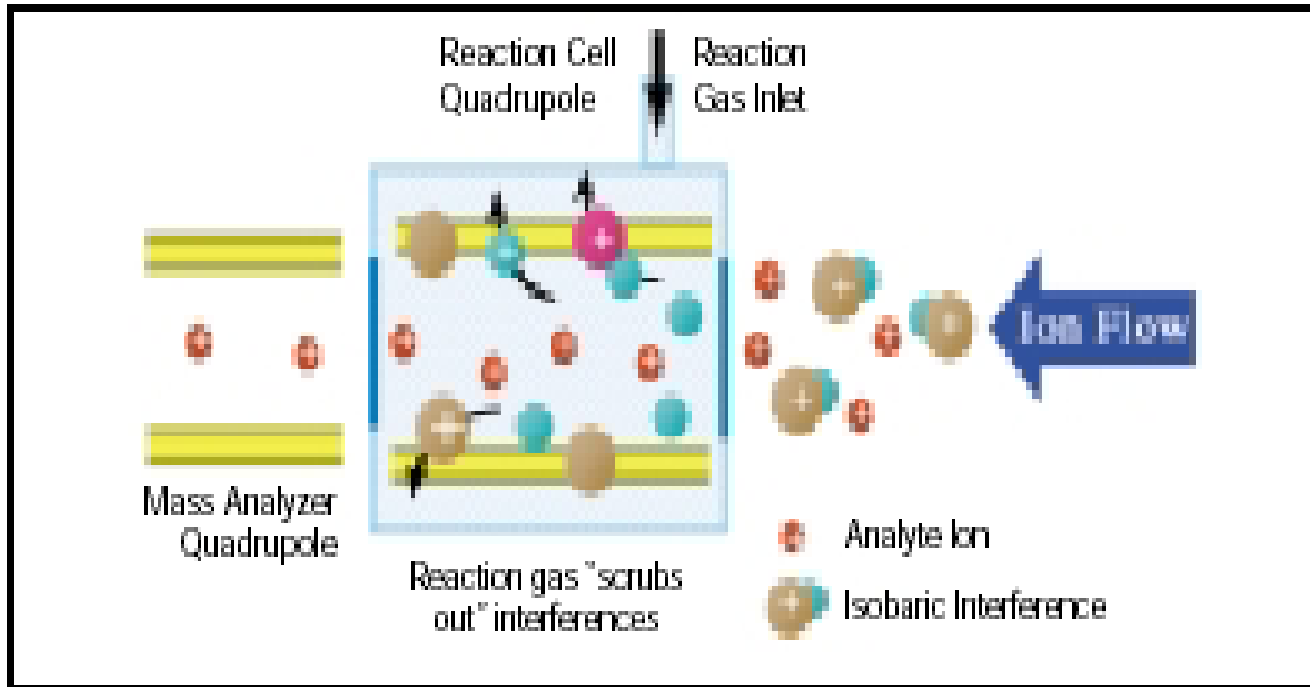
ICP-MS működési elve

Processes in ICP-MS

Nebulization Desolvation Vaporization Atomization Ionization



ICP-MS



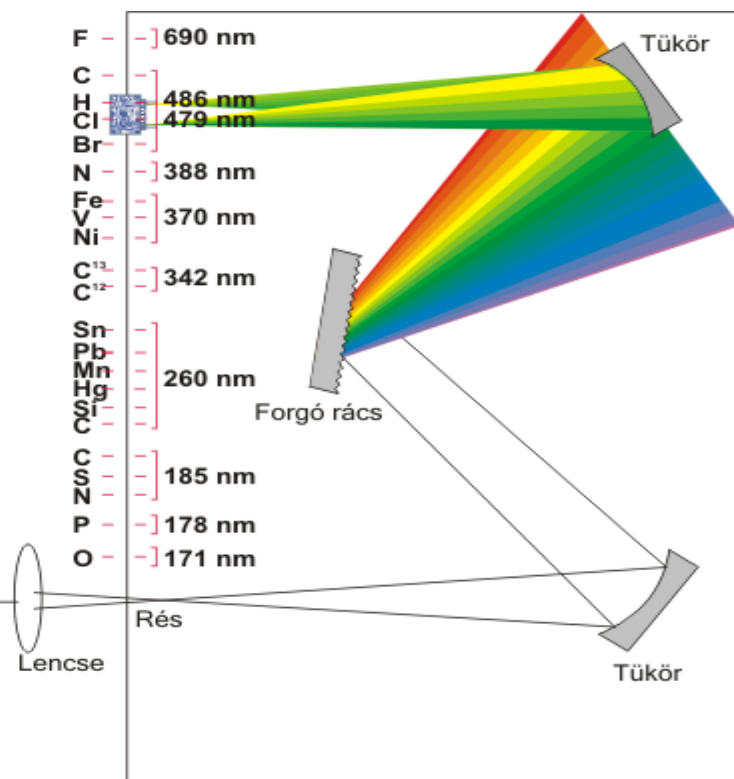
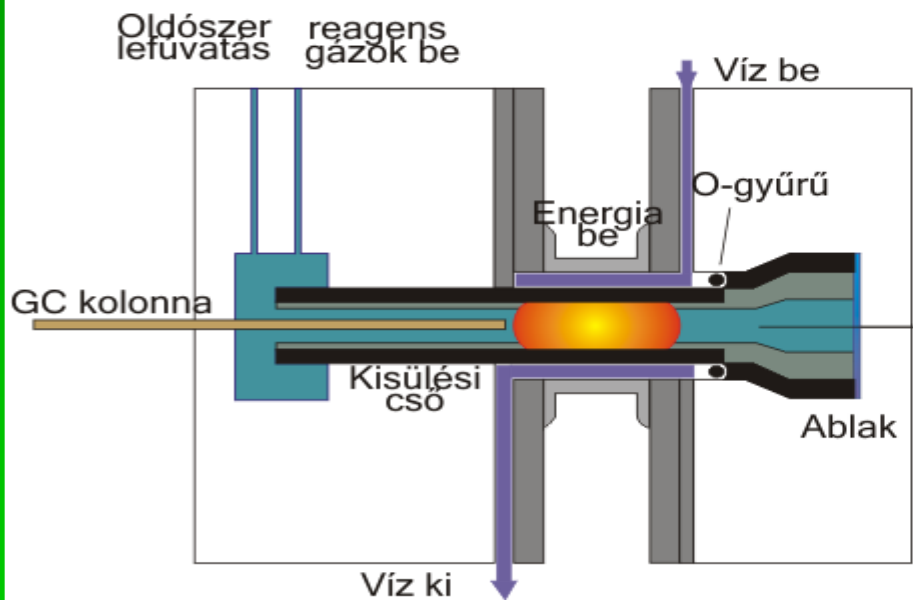
ICP-MS rendkívül érzékeny

Nem emittáló elemek is meghatározhatók

Izotóparány meghatározására is megfelelő

Atomemissziós GC detektor felépítése

Atomemissziós detektor emissziós forrás és spektrométer vázlat



Gerjesztés kémiai reakcióval

ICP módszer előnyei

- Minta hosszú ideig tartózkodik az emissziós zónában.
- Nagy mértékű atomizáció, emittáló atomok koncentrációja magas.
- Kalibrációs egyenes linearitása (mennyiségi analízis több nagyságrenden keresztül biztosítható).
- Alacsony kimutatási határ
- Egyszerre több elem gyors és pontos minőségi és mennyiségi meghatározása.

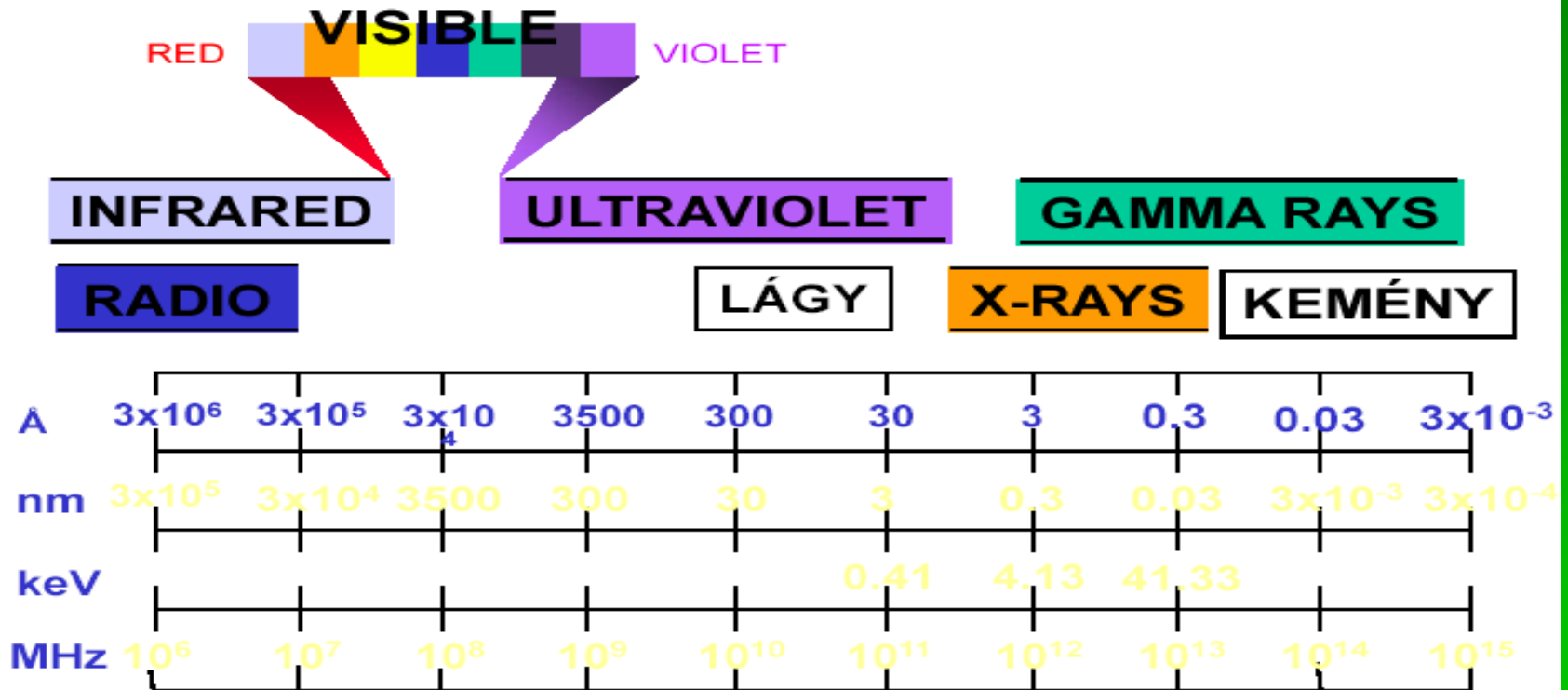
ICP módszer előnyei

Kimutatási határ	Elem
< 1 ng/ml	<u>Ba</u> , <u>Be</u> , <u>Ca</u> , <u>Mg</u> , <u>Mn</u> , Os, Sc, Mn, Sr, Ti, Y, Zr
1-10 ng/ml	Ag, <u>Al</u> , Au, B, <u>Cd</u> , <u>Co</u> , <u>Cr</u> , <u>Cu</u> , Eu, <u>Fe</u> , Ho, La, Li, Lu, <u>Mo</u> , <u>Na</u> , Nb, <u>Ni</u> , Pd, Ru, Si, Tm, V, Yb, <u>Zn</u>
10-100 ng/ml	<u>As</u> , Bi, <u>C</u> , Ce, Dy, Er, Ga, Gd, Ge, Hf, <u>Hg</u> , In, Ir, <u>K</u> , Nd, <u>P</u> , Pb, Pr, <u>Pt</u> , Rb, Re, Rh, S, Sb, Se, Sm, Sn, Tb, <u>Te</u> , Th, Tl, U, W
< 1000 ng/ml	Cs

Röntgen fluoreszcens spektroszkópia

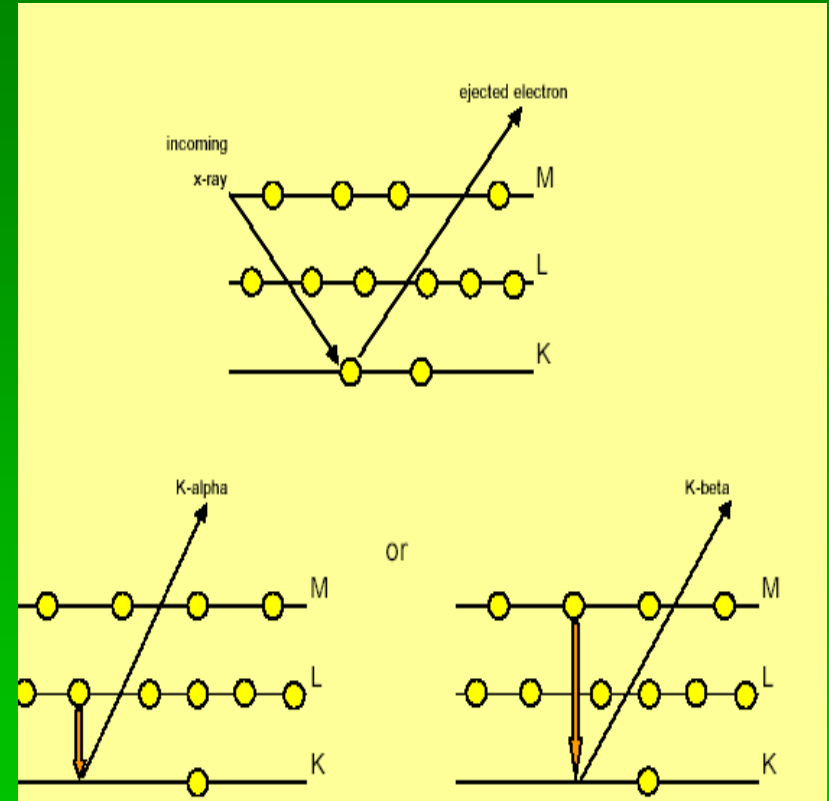
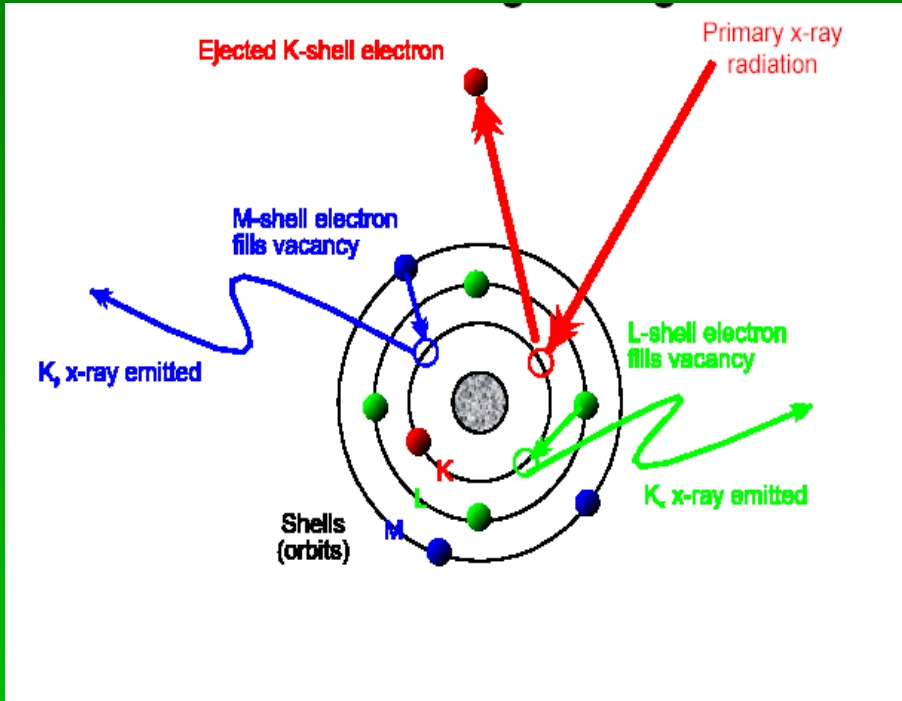
- Röntgen besugárzással történik a gerjesztés
- Elemekre jellemző sugárzást mérik
- Szilárd minták analízisére alkalmas
- Terepi mérésekre alkalmas módszer
- Szabvány módszer: EPA 6200

Röntgen sugárzás jellemzői



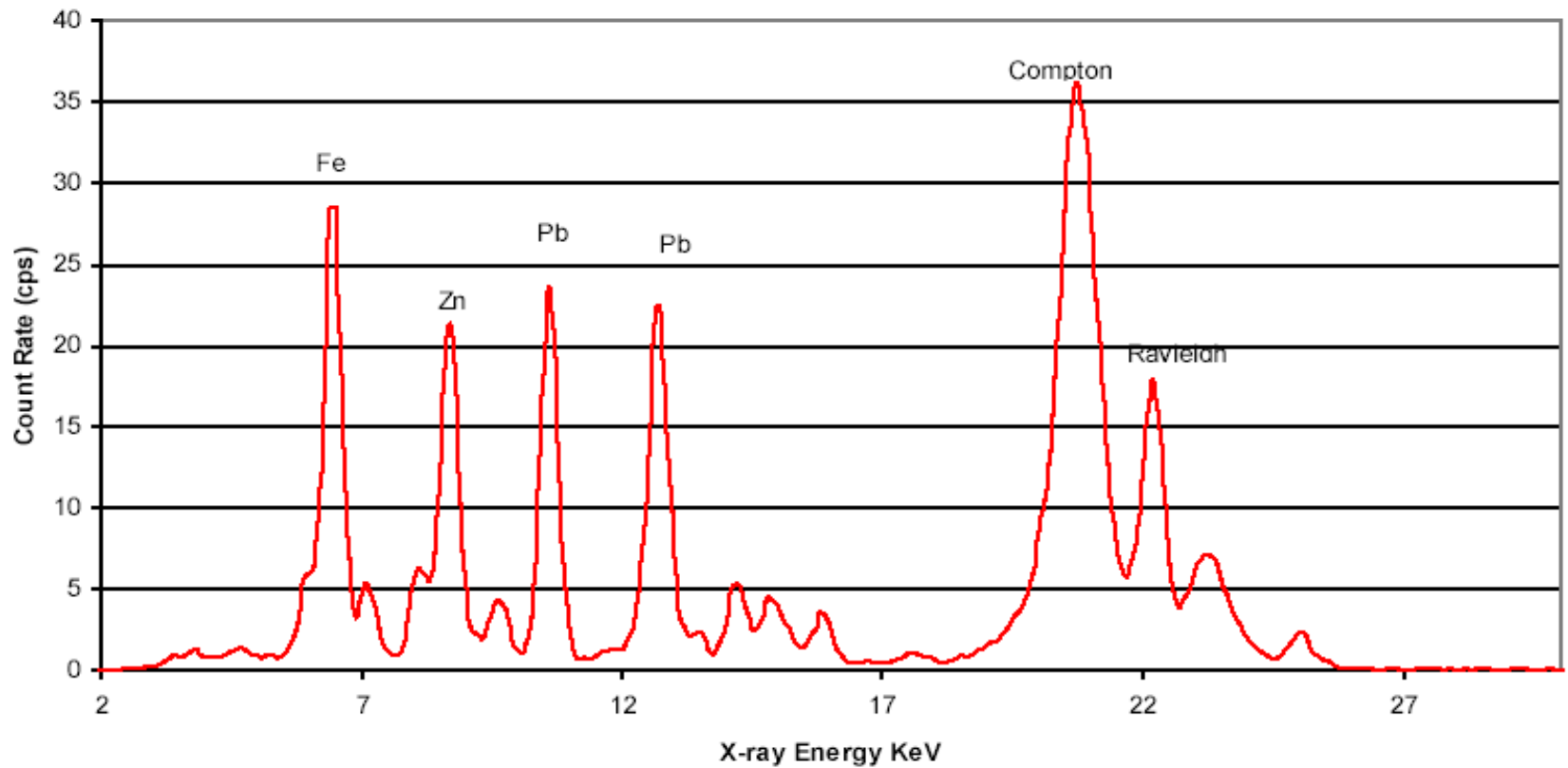
AZ ELEKTROMÁGNESES SUGÁRZÁS SPEKTRUM RÉSZLETE

XRF elve

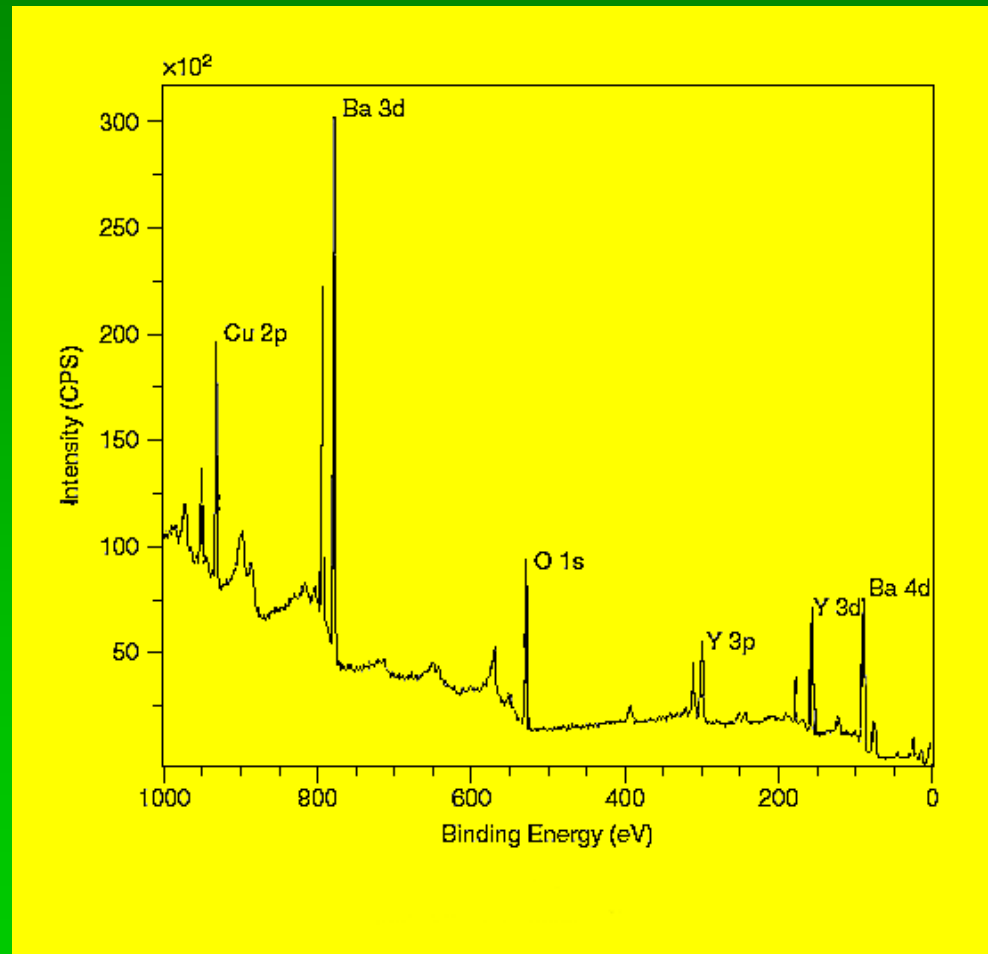


XRF főleg a mélyenfekvő pályákról kilőtt elektronok helyettesítéséből származó sugárzást méri

XRF spektrum



XFR korrigált spektrum



XRF analízisre alkalmas elemek

H 1		IIA										IIIA										IVA										VA										VIA										VIIA										He 2	
0.052 Li 3		0.110 Be 4										0.185 B 5										0.282 C 6										0.382 N 7										0.528 O 8										0.677 F 9										0.851 Ne 10	
1.04 1.07 Na 11		1.25 1.30 Mg 12										1.49 1.55 Al 13										1.78 1.83 Si 14										2.02 2.14 P 15										2.31 2.46 S 16										2.62 2.82 Cl 17										2.96 3.19 Ar 18	
3.31 3.59 K 19		3.69 4.01 Ca 20		4.09 4.46 Sc 21		4.51 4.93 Ti 22		4.96 5.43 V 23		5.41 5.43 Cr 24		5.90 6.49 Mn 25		6.40 7.06 Fe 26		6.93 7.65 Co 27		7.48 8.26 Ni 28		8.06 8.90 Cu 29		8.64 9.37 Zn 30		9.25 10.29 Ga 31		9.89 10.98 Ge 32		10.54 11.73 As 33		11.22 12.50 Se 34		11.92 13.29 Br 35		12.65 14.11 Kr 36																													
13.39 14.96 Rb 37		14.16 15.83 Sr 38		14.66 16.74 Y 39		15.77 17.87 Zr 40		16.81 18.62 Nb 41		17.48 19.61 Mo 42		18.41 19.61 Tc 43		19.26 21.69 Ru 44		20.21 22.72 Rh 45		21.18 23.82 Pd 46		22.16 24.94 Ag 47		23.17 26.09 Cd 48		24.21 27.27 In 49		25.27 28.46 Sn 50		26.38 29.72 Sb 51		27.47 30.89 Te 52		28.61 32.29 I 53		29.80 33.64 Xe 54																													
30.97 34.98 Cs 55		32.19 36.28 Ba 56		55.76 63.21 Hf 72		57.52 65.21 Ta 73		58.31 67.23 W 74		61.83 69.30 Re 75		62.59 71.40 Os 76		64.89 73.55 Ir 77		66.82 75.74 Pt 78		68.79 77.97 Au 79		70.82 80.28 Hg 80		72.86 82.58 Tl 81		74.96 84.92 Pb 82		77.18 87.34 Bi 83		79.30 89.61 Po 84		81.58 92.32 At 85		83.80 94.88 Rn 86																															
86.12 97.48 Fr 87		88.46 100.14 Ra 88		12.03 14.37		12.34 15.23																																																									

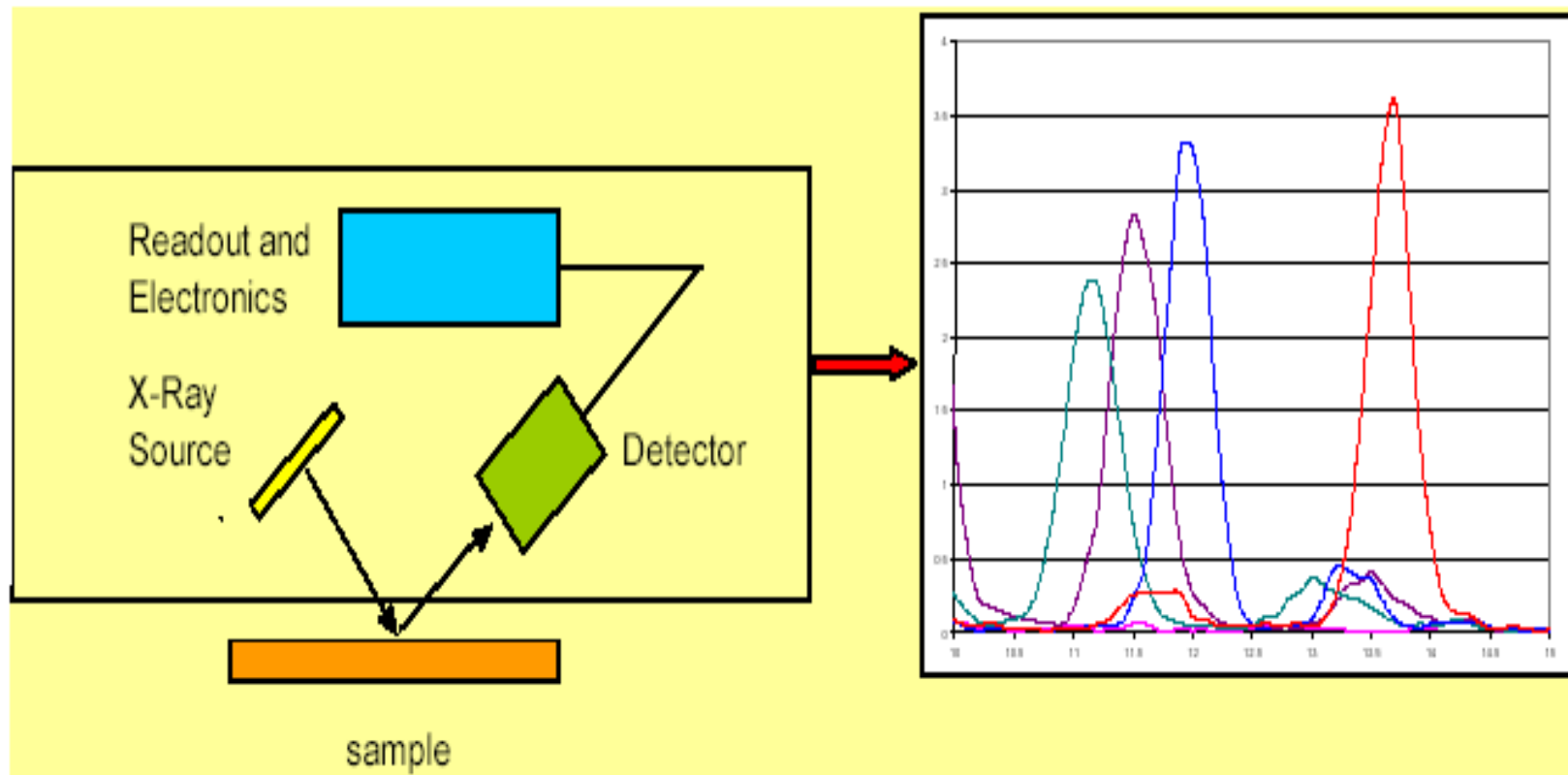
- LOD 1% – 5%
- 250 – 2,500 ppm
- 10 – 100 ppm
- 50 – 150 ppm
- Not measured



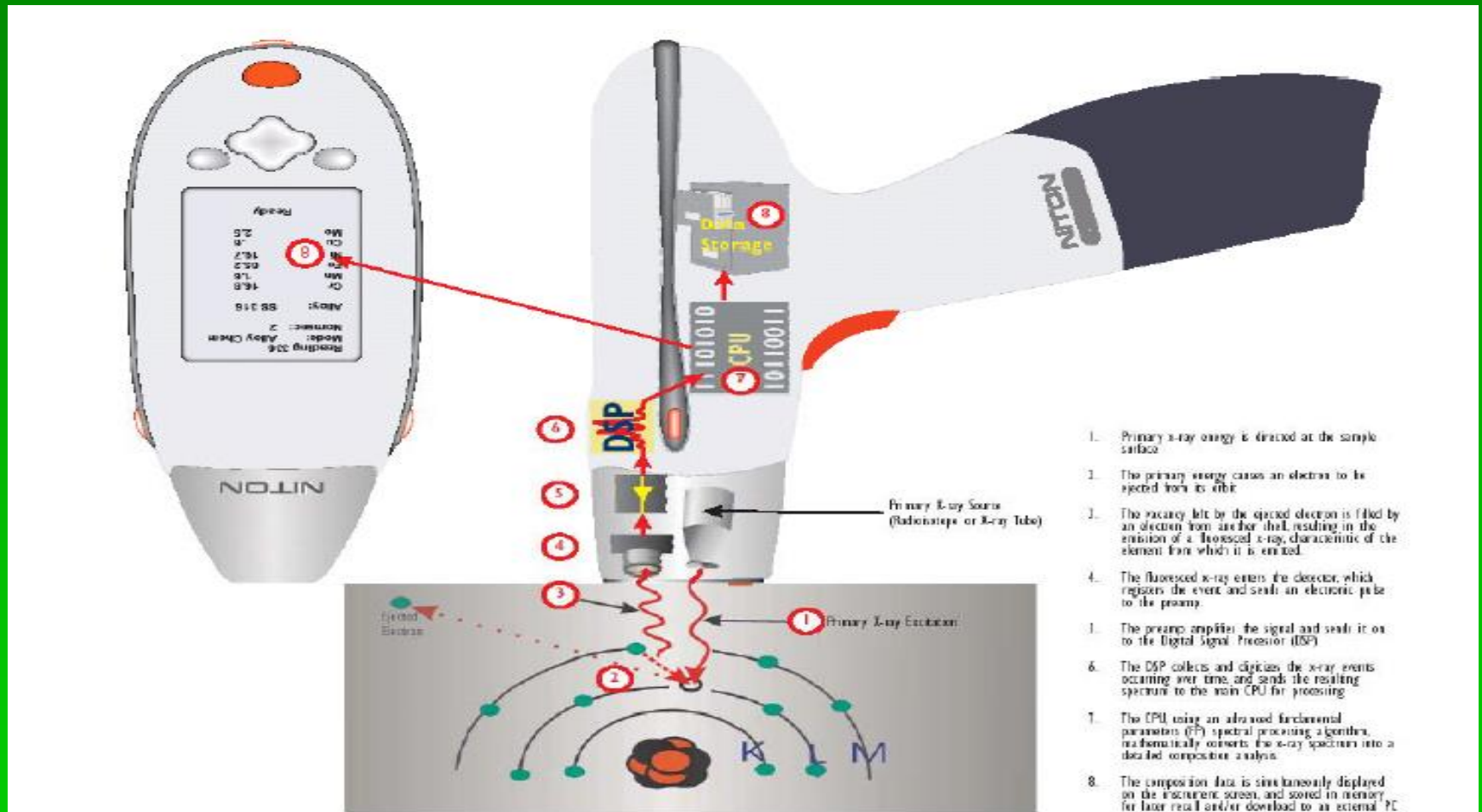
Group VIII

Lanthanides 57-71	33.44 37.80 La 57	48.05 50.04 Ce 58	34.72 39.29 Pr 59	36.02 40.75 Nd 60	37.36 42.27 Pm 61	38.05 43.96 Sm 62	43.12 45.40 Eu 63	41.53 47.03 Gd 64	42.94 48.72 Tb 65	44.47 50.39 Dy 66	45.99 52.18 Ho 67	47.33 53.93 Er 68	49.10 55.89 Tm 69	50.73 57.58 Yb 70	52.36 59.35 Lu 71
	90.89 102.85 Ac 89	93.33 105.59 Th 90	95.85 108.41 Pa 91	98.43 111.29 U 92	101.00 114.18 Np 93	103.65 117.15 Pu 94	105.55 120.16 Am 95	109.10 123.24 Cm 96	111.90 126.36 Bk 97	114.75 129.54 Cf 98	117.65 132.78 Es 99	120.60 136.08 Fm 100	123.50 139.10 Md 101	126.50 142.20 No 102	129.60 145.40 Lr 103

XRF készülékek vázlatja



Terepi kézi készülék



Izotópos sugárforrás vagy röntgenső, szilárd dióda detektor

Kézi XFR mérőkészülék



EPA 6200ban mért elemek

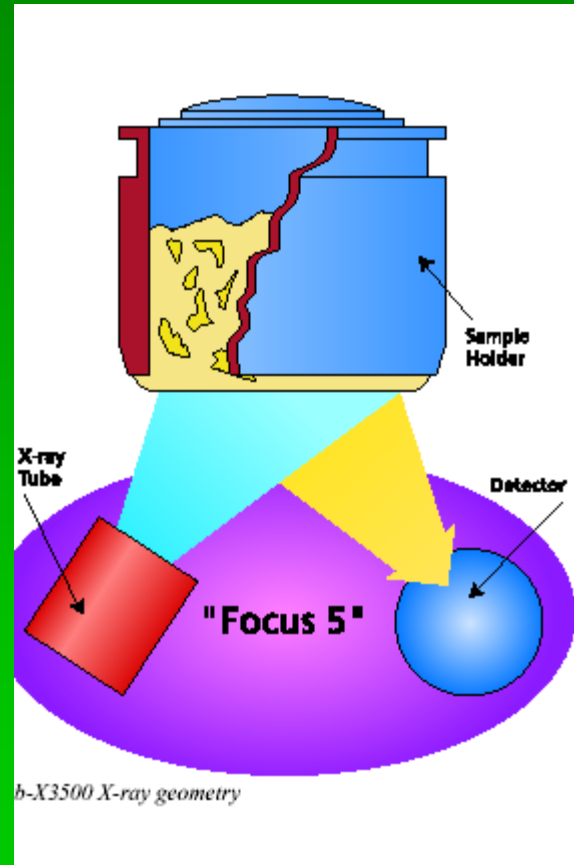
Ag **	Cr **	Mo	Sn	Zn
As **	Cu	Ni	Sr	Zr
Ba **	Fe	Pb **	Th	
Ca	Hg **	Rb	Ti	
Cd **	K	Sb	Tl	
Co	Mn	Se **	V	

Niton XL-700S kézi műszer méréshatárai

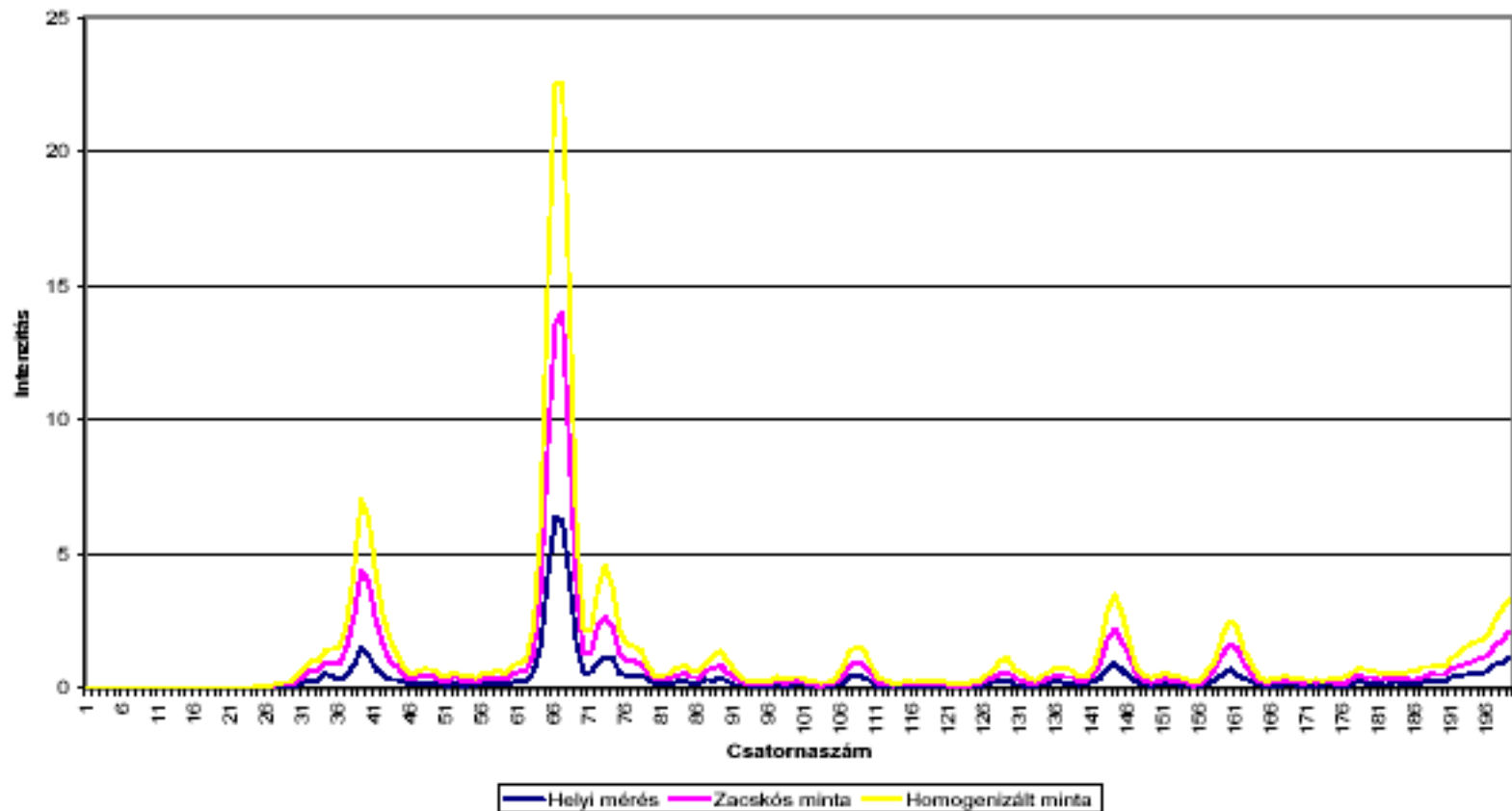
<u>Element</u>	<u>Method 6200</u>	<u>Current</u>
Arsenic (As)	110 ppm	20 ppm
Chromium (Cr)	900 ppm	220 ppm
Copper (Cu)	125 ppm	70 ppm
Zinc (Zn)	110 ppm	40 ppm
Lead (Pb)	75 ppm	20 ppm
Molybdenum (Mo)	30 ppm	12 ppm
Strontium (Sr)	40 ppm	8 ppm
Zirconium (Zr)	25 ppm	8 ppm

- Note: MDL's are based on a 1 minute analysis time using a Niton XL-700S series analyzer with a high resolution Si-PIN detector and a Cd-109 source.

Asztali mérőeszköz elrendezése



Pontosság nagyban függ a minta- előkészítéstől, a homogenitástól



Referencia: ICP