

Magyarország célba ér



Készült

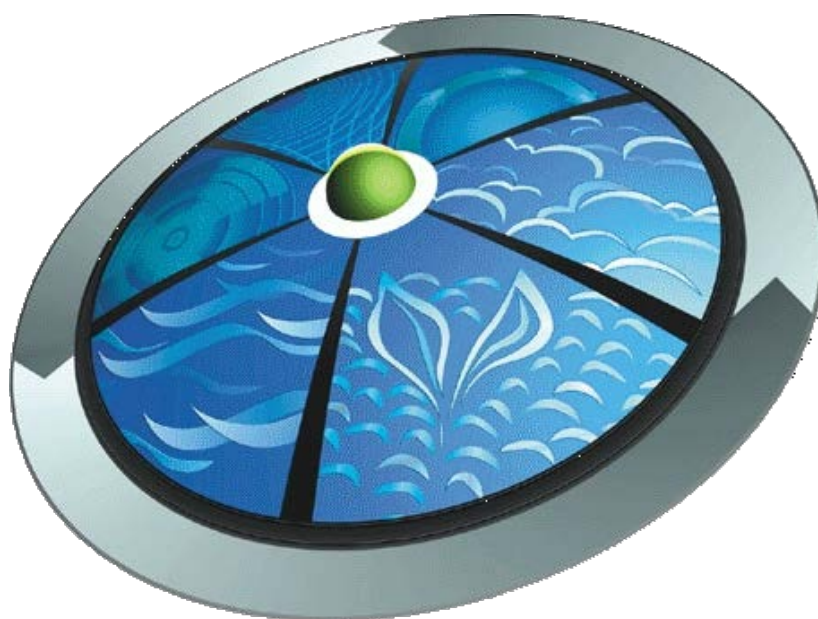
a HEFOP 3.3.1-P.-2004-0900152/1.0 azonosítójú
„A Felsőoktatás szerkezeti és tartalmi fejlesztése”
című pályázat keretében.

Konzorciumvezető: Pannon Egyetem



Környezetmérnöki Tudástár

Sorozat szerkesztő: Dr. Domokos Endre



5. kötet

Környezeti analitika

Szerkesztő: Dr. Pokol György

Pannon Egyetem – Környezetmérnöki Intézet

Pannon Egyetem
Környezetmérnöki Szak

Környezetmérnöki Tudástár
5. kötet

Sorozatszerkesztő:
Dr. Domokos Endre

Magyarország célba ér

Készült

a HEFOP 3.3.1-P.-2004-0900152/1.0 azonosítójú
„A Felsőoktatás szerkezeti és tartalmi fejlesztése”
című pályázat keretében.



Konzorciumvezető: Pannon Egyetem

Környezetmérnöki Tudástár
Sorozat szerkesztő: Dr. Domokos Endre

5. kötet

Környezeti analitika

Szerkesztő: Dr. Pokol György

Szerzők:

Heltai György

Kristóf János

ISBN: 978-615-5044-30-4

3. javított kiadás – 2011

Első kiadás: 2008

Veszprém

Pannon Egyetem – Környezetmérnöki Intézet

Környezetmérnöki Tudástár

eddig megjelent kötetei

01. Környezetföldtan
02. Környezetgazdálkodás
03. Talajvédelem, talajtan
04. Egészségvédelem
05. Környezeti analitika
06. Környezetvédelmi műszaki technológiák, technológiai rendszerek modellezése, ipari technológiák és szennyezéseik
07. Környezettan
08. Földünk állapota
09. Környezeti kémia
10. Vízgazdálkodás-Szennyvíztisztítás
11. Levegőtisztaság-védelem
12. Hulladékgazdálkodás
13. Zaj- és rezgésvédelem
14. Sugárvédelem
15. Természet- és tájvédelem
16. Környezetinformatika
17. Környezetállapot-értékelés, Magyarország környezeti állapota, monitorozás
18. Környezetmenedzsment rendszerek
19. Hulladékgazdálkodás II.
20. Környezetmenedzsment és a környezetjog
21. Környezetvédelmi energetika
22. Transzportfolyamatok a környezetvédelemben
23. Környezetinformatika II.
24. Talajtan és talajökológia
25. Rezgési spektroszkópia

Felhasználási feltételek:

Az anyag a Creative Commons „Nevezd meg!-Ne add el!-Így add tovább!” 2.5 Magyarország Licenc feltételeinek megfelelően szabadon felhasználható.



Nevezd meg! — A szerző vagy a jogosult által meghatározott módon fel kell tüntetned a műhöz kapcsolódó információkat (pl. a szerző nevét vagy álnévét, a Mű címét).



Ne add el! — Ezt a művet nem használhatod fel kereskedelmi célokra.



Így add tovább! — Ha megváltoztatod, átalakítod, feldolgozod ezt a művet, az így létrejött alkotást csak a jelenlegivel megegyező licenc alatt terjesztheted.

További felhasználás esetén feltétlenül hivatkozni kell arra, hogy

"Az anyag a HEFOP 3.3.1-P.-2004-0900152/1.0 téma keretében készült a Pannon Egyetemen."

Részletes információk a következő címen találhatóak:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/hu/>

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	5
Ábrajegyzék	7
Táblázatjegyzék.....	9
1. Atomspektroszkópia - Az analitikai atomspektroszkópia különböző módszereinek kialakulása	10
2. Optikai emissziós színekélemzés (OES)	13
2.1. Bevezetés.....	13
2.2. A gerjesztés és fényemisszió elméleti alapjai	14
2.2.1. Elméleti alapok	14
2.2.2. A sugárforrásokban lejátszódó folyamatok	17
2.2.3. A gerjesztés gyakorlati eszközei.....	22
2.3. Spektrométerek.....	36
2.3.1. Hullámhossz szerinti felbontás	36
2.3.2. Fotoelektromos érzékelők	39
2.3.3. A háttérkorrekció problémája.....	41
2.4. Az OES analitikai módszerek gyakorlati alkalmazása.....	41
3. Atomabszorpciós spektrometria	42
3.1. Az atomabszorpció és atomfluoreszcencia elméleti alapjai	42
3.2. Az atomabszorpciós spektrometria eszközei, atomabszorpciós spektrométerek.....	44
4. Röntgenfluoreszcens spektrometria	49
4.1. A röntgenfluoreszcencia (XRF) jelensége, eszközei	50
5. Plazma ionforrásos tömegspektrometriés módszerek	54
5.1. Bevezetés.....	54
5.2. Induktív csatolású plazma-tömegspektrometria (ICP-MS)	54
6. Környezeti minták elemanalízise atomspektroszkópiai módszerekkel	56
6.1. Talajok és üledékek elemanalitikai vizsgálata.....	58
6.2. Vizek elemanalitikai vizsgálata	61
7. Molekulaspektroszkópiai módszerek - Elméleti alapok	65
7.1 Az elektromágneses sugárzás természete.....	65
7.2. Elektromágneses hullámok szuperpozíciója	67
7.3. Anyag és elektromágneses sugárzás kölcsönhatása.....	68
7.4. Molekulák abszorpciója	69
7.5. Relaxációs folyamatok	70
7.6. Az emittált sugárzás hullámhossz szerinti felbontása	71
8. Ultraibolya-látható (UV-VIS) spektroszkópia.....	75
9. Lumineszcencia spektroszkópia.....	82
10. Az UV-VIS spektroszkópia környezetvédelmi alkalmazásai	84
11. UV-VIS gázanalízis.....	87
12. Infravörös spektroszkópia	90
12.1 Az infravörös abszorpció feltétele	90
12.2. Kétatomos molekulák rezgési spektroszkópiai modellje (harmonikus oszcillátor modell)	91
12.3. A rezgés frekvenciája	93
12.4. Anharmonikus oszcillátor	96
12.5. Rezgési módok.....	96
12.6. Infravörös sugárforrások és detektorok	98

12.7. Fourier-transzformációs infravörös spektrometria (FT-IR).....	98
12.8. Infravörös spektrum készítése és értékelése	104
13. Légszennyező anyagok FTIR gázspektroszkópiai analízise	106
13.1. Elméleti alapok	106
13.2. Az FTIR gázspektroszkópia gyakorlati alkalmazásának lehetőségei.	110
13.3. Minőségi analízis.....	115
13.4. Mennyiségi analízis.....	115
13.5. A vízgőz és a szén-dioxid zavaró hatásának kiküszöbölése	117
13.6. Folyamatos működésű infravörös gázanalizátorok	119
14. Turbidimetria, nefelometria	120

Ábrajegyzék

1. ábra Az emissziós színeképlemezés folyamatábrája és eszközei.....	13
2. ábra Az elektronpályák „cellás” ábrázolása a Na-atom esetében.....	16
3. ábra Az atomspektroszkópiai plazmák dobozmodellje és fizikai leírásának lehetősége	18
4. ábra A sugárforrások és mintabeviteli rendszerek általános sémája.	23
5. ábra Az optikai emissziós színeképlemezés legfontosabb sugárforrásainak sematikus keresztmetszeti képe.....	24
6. ábra Az induktív csatolású plamaégőhöz csatlakoztatható mintabeviteli eszközök vázlatos képe.	25
7. ábra Lánggerjesztés porlasztó gázégővel.	26
8. ábra Az ívgerjesztés és szikragerjesztés eszközei.	27
9. ábra A Glimm-kisülés rétegződése csökkentett nyomású kisülési csőben.....	29
10. ábra Az ICP-égő keresztmetszeti képe.....	32
11. ábra Az ICP kisülésben kialakuló különböző hőmérsékletű zónák	33
12. ábra Pneumatikus porlasztók: (A) Meinhard-féle koncentrikus, (B) keresztáramlásos, (C) üvegszűrős, (D) Babington-típusú.....	33
13. ábra Ultrahangos porlasztó.....	34
14. ábra Nagynyomású hidraulikus porlasztó	34
15. ábra Beenakker által kifejlesztett van Dalen által módosított TM (010) módusú üregrezonátor.....	35
16. ábra A fényelnyelés ill. interferencia alapján működő színszűrők transzmittanciájának hullámhossz szerinti változása	37
17. ábra A prizmás fénybontás alapelve.....	37
18. ábra Fénybontás optikai ráccsal	38
19. ábra A hullámhosszdiszperzív fénybontó eszközök felépítésének sémája	38
20. ábra Rácsos spektrométerek elrendezése	39
21. ábra A vákuumfotodióda (A) és a fotoelektronsokszorozó (B) működési vázlata.....	40
22. ábra A háttérsugárzás és zavaróvonal-sugárzás hatása az (I_x) elemzővonal intenzitására...	41
23. ábra Az atomabszorpció és atomfluoreszcencia alapelve	43
24. ábra A fizikai vonalszélességek jelentősége az atomabszorpciós spektrometriában.	45
25. ábra Az atomabszorpciós spektrométerek felépítése különböző atomizációs módszerekkel.	46
26. ábra A deutériumlámpás háttérkorrekció elve (A) és technikai megvalósítása (B).....	47
27. ábra Lehetséges elektronátmenetek a kalciumatom esetében	50
28. ábra Anódfém röntgenszíneképe.....	51
29. ábra Energiadiszperzív detektálás	51
30. ábra Hullámhosszdiszperzív detektálás: A) sematikus elrendezés, B) működési vázlat ...	52
31. ábra ICP-MS rendszer felépítése	55
32. ábra Elemmozgások a talaj/víz/légkör rendszerben	57
33. ábra Az elektromágneses sugárzás főbb spektrális tartományai és az energia-átmenetek típusai	65
34. ábra Monokromatikus, síkban polarizált sugárzás ábrázolása.	66
35. ábra Molekulák abszorpcióját, sugárzásmentes relaxációját és fluoreszcenciáját kísérő energiaváltozások.	69
36. ábra Feketetest görbék.....	71
37. ábra Fényfelbontás optikai rácson.....	72
38. ábra Ebert-féle rácsos monokromátor.	73
39. ábra Interferencia-szűrő felépítése.	74
40. ábra A σ és π elektronok sűrűségeloszlása.	75

41. ábra Formaldehid molekulapályái.....	76
42. ábra Molekulapályák és különböző típusú elektronok energiaszintjei.....	76
43. ábra Átmenetifém-ion akvakomplexek abszorpciós spektruma.....	78
44. ábra Kétkomponensű elegy abszorpciós spektruma.....	80
45. ábra Kétfényutas UV-VIS spektrométer elvi felépítése.....	80
46. ábra A fotoelektron-sokszorozós detektor működési elve.....	82
47. ábra Antracén abszorpciós és fluoreszcenciás spektruma.....	83
48. ábra Fluorén és bifenil molekula szerkezete.....	83
49. ábra Spektrofluoriméter elvi felépítése.....	84
50. ábra Az ammónia-meghatározás reakcióegyenletei I.....	86
51. ábra Az ammónia-meghatározás reakcióegyenletei II.....	86
52. ábra Folytonos üzemű ózon analizátor elvi felépítése.....	87
53. ábra Folytonos üzemű kén-dioxid analizátor elvi felépítése.....	88
54. ábra Folyamatos üzemű NO _x analizátor elvi felépítése.....	89
55. ábra A HCl molekula viselkedése alternáló homogén elektromos térben.....	91
56. ábra Potenciális energia diagramok.....	92
57. ábra Molekuláris rezgések típusai.....	97
58. ábra A Michelson-féle interferométer elvi vázlata.....	99
59. ábra Négy különböző hullámhosszúságú sugárzás algebrai összegéből keletkező interferogram.....	100
60. ábra Interferogramok és optikai spektrumok összehasonlítása.....	101
61. ábra Forrás és minta interferogram, alatta háttér és minta egysugaras spektrum, végül minta abszorbanancia spektrum.....	103
62. ábra Anyagazonosítás az ujjenyomat tartomány alapján.....	105
63. ábra A merev rotátor modellje.....	106
64. ábra A merev rotátor energianívói.....	107
65. ábra A CO ₂ antiszimmetrikus vegyértékrezgéséhez tartozó párhuzamos sáv szerkezete.....	108
66. ábra A rezgési-forgási színek sávjainak leszarmaztatása.....	109
67. ábra A CO ₂ molekula deformációjához tartozó merőleges sáv szerkezete.....	110
68. ábra Egy vertikális (25,7 m úthosszú) és egy horizontális (360 m úthosszú) gázcellával felszerelt korszerű FTIR spektrométer (Pannon Egyetem Analitikai Kémia Tanszék).....	111
69. ábra Az aktív nyílt fényutas módszer elve. a: bistatikus, b: monostatikus elrendezés.....	112
70. ábra A passzív nyílt fényutas detektálás elve. a: emissziós, b: abszorpciós elrendezés.....	112
71. ábra Felületi légszennyező forrás vizsgálata upwind/downwind háttér spektrum felvételi technikával.....	114
72. ábra Cigarettafüst spektrumának értékelése az ujjenyomat tartományban, színek kivonásos módszerrel.....	116
73. ábra Levegőminta egysugaras színe 10 cm (felső görbe) és 360 m (alsó görbe) úthosszú gázcellában.....	118
74. ábra Az árnyékspektrum előállítása xilolokat tartalmazó levegőminta esetén.....	118
75. ábra Infravörös szén-monoxid analizátor elvi vázlata.....	119
76. ábra Turbidimetria és nefelometria kallibrációs reakciói.....	121
77. ábra Nefelometriás zavarosság mérő berendezések.....	122

Táblázatjegyzék

1. táblázat A teljes elektromágnes színek tartományai, s az ezeknek megfelelő energiaszint átmenetek az atomi és molekuláris rendszerekben	12
2. táblázat Lángban és elektromos kisülésekben mérhető átlagos hőmérsékletek kelvinben megadva	20
3. táblázat Az ICP és MIP kisülés üzemeltetési paramétereinek összehasonlítása	36
4. táblázat Az OES módszerek főbb jellemzői és gyakorlati alkalmazása	42
5. táblázat A gerjesztett (N_m) és alapállapotú (N_n) atomok számaránya a Boltzmann-összefüggés alapján számolva néhány ismert statisztikus súlyfaktor-arány (g_m/g_n) esetében különböző hőmérsékletű atomgőzökben	43
6. táblázat Az MSZ-21470 szabvány szerinti egy lépéses extrakciós módszerek, illetve az EU BCR által ajánlott háromlépcsős extrakciós módszer üledékek és talajok speciációs elemzésére	60
7. táblázat A különböző kivonatokból az egyes elemek mérésére alkalmazható detektálási eljárások	61
8. táblázat Az analitikai módszerek kimutatási határai	63
9. táblázat Az elemek meghatározására javasolt módszerek a különböző vízfésülésekben a legszigorúbb határértékek figyelembevételével	64
10. táblázat Néhány gyakori szerves kromofór csoport abszorpciós jellemzői	77
11. táblázat Fontosabb fémionok spektrofotometriás meghatározásának körülményei	85
12. táblázat Szerves funkciós csoportokra jellemző csoportfrekvenciák	106
13. táblázat A zárt és nyílt fényutas módszerek összehasonlítása	113
14. táblázat Az FTIR gázspektroszkópia alkalmazási területei	115
15. táblázat Kis koncentrációban jelen lévő ionok meghatározása turbidimetriás/nefelometriás módszerrel	121

1. Atomspektroszkópia - Az analitikai atomspektroszkópia különböző módszereinek kialakulása

Az atomspektroszkópia, vagy atomszínképelemzés a legrégebbi műszeres analitikai módszer. A 19. század közepén Bunsen és Kirchoff alkalmazták első ízben a lángban elpárologtatott oldatok és szilárd anyagok elemspecifikus fénykibocsátását (lángfestés) kvalitatív analízisre. Ők fedezték fel az atomok vonalas színképét¹, amelynek értelmezése csak jóval később a 20. században vált lehetségessé az atomok elektron szerkezetének kvantummechanikai leírásával. Eszerint a különböző elemek atomjaiban az elektronok az atommag környezetében csak szigorúan meghatározott energiájú állapotokban tartózkodhatnak, s az atomok energia felvétele, vagy leadása mindig két megengedett energiaállapot közötti elektronátmenettel történik. Ezt az átmenetet a Planck-féle kvantumfeltétel értelmében elektromágneses sugárzás kibocsátása (energia leadás) vagy elnyelése (energia föl vétel) kíséri az alábbi összefüggések értelmében:

$$\Delta E = E_{\text{végállapot}} - E_{\text{kezdeti állapot}} = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

ahol ΔE a kezdeti és végállapot közötti energiaszint különbség, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js az ún. Planck-féle hatáskvantum, ν az elektromágneses sugárzás frekvenciája, $c = 3 \cdot 10^8$ ms⁻¹ a fény terjedési sebessége és λ a sugárzás hullámhossza. Ha a ΔE gerjesztési energiát [eV] egységben mérjük, a fenti összefüggésből kiszámítható a megfelelő elektromágneses sugárzás hullámhossza [nm] egységben:

$$\lambda[\text{nm}] = \frac{1239,7}{\Delta E[\text{eV}]}$$

A megengedett energiaszintek közötti lehetséges ΔE átmenetek nagysága tehát meghatározza a kisugározható (vagy elnyelhető) sugárzás hullámhosszait. Ezek a hullámhosszak szigorúan az adott atomfajta energiaszint rendszere által meghatározottak, azaz elem – szigorúbban atomfajta – specifikusak. E nagyfokú szelektivitásnak köszönhetően válhatott az atomok sugárzásának (illetve elnyelésének) hullámhossz szerinti felbontásán alapuló atomspektroszkópia napjainkra a legfontosabb (mondhatnánk úgylis: univerzális) elemanalitikai módszerré. Azt, hogy ez az atomspecifikus sugárzás mely hullámhosszakon jelenik meg, az adott atomfajtában lehetséges energiaszint ugrások nagysága és az ugrások előidézéséhez rendelkezésre álló energiaközlés módja együttesen határozzák meg. A Bunsen és Kirchoff által használt gázégővel elérhető láng hőmérséklet 1500-2500°C közötti tartományba esik. Ez a hőmérséklet elegendő számos vegyület elpárologtatásához és atomokra történő részleges vagy teljes disszociációjához. Ezen a hőmérsékleten a tapasztalatok szerint a legkisebb ionizációs energiájú elemek (alkálifémek, alkáliföldfémek) vegyértékhéj-elektronjai jó határfokkal gerjeszthetők. A nagyobb ionizációs energiájú elemek lényegesen jobb

¹ A lángból kisugárzott fényt prizmával hullámhossz szerint felbontva azt tapasztalták, hogy a „lángfestő elemek” által kisugárzott látható fény csak meghatározott hullámhosszakon jelenik meg, azaz a színkép színes vonalából áll.

hatásfokú gerjesztését a különböző elektromos kisülésekkel (elektromos ív, szikra, gázkisülések, nemesgáz plazmák) lehetett elérni, s ma már rendelkezünk olyan eszközökkel, amelyekkel a periódusos rendszer bármely elemének vegyértékhéj-elektronjai gerjeszthetők, s így vonalas színeképük előállítható. Ezekkel az eszközökkel – az ún. atomspektroszkópiai forrásokkal – a vizsgálandó mintát plazma állapotba alakítjuk azaz elpárologtatjuk, részben vagy teljesen atomokra bontjuk, s a külső héjak elektronjait gerjesztjük, illetve kisebb-nagyobb mértékben ionizáljuk. A spektroszkópiai célokra alkalmazott plazmákban jelenlévő részecskék (atomok, ionok, molekulák, molekula-töredékek) elektronjainak gerjesztése révén kisugárzott fény az ultraibolya és látható (ún. optikai) hullámhossz tartományba esik. A sugárzás megfelelő optikai eszközökkel (prizmával, optikai ráccsal) hullámhossz szerint felbontható és fényelektromos érzékelőkkel detektálható. A plazmából kisugárzott fény mérésén alapulnak az optikai emissziós spektrometria (OES) módszerei. Ha a spektroszkópiai forrást átvilágítjuk megfelelő hullámhossztartományban sugárzó lámpával, a plazmában tartózkodó atomok elnyelik az átvilágító fény azon fotonjait, amelyek energiája ($h\nu$) megegyezik a megfelelő gerjesztési energiájukkal, azaz elnyelési színeképet kapunk. Az elnyelés (abszorpció) mérésén alapulnak az atomabszorpciós spektrometria (AAS) módszerei. Az abszorpció során a fotongerjesztéssel fölvevett energiát az atomok másodlagos sugárzással (fluoreszcencia) is leadhatják. A fluoreszcencia mérésén alapulnak az atomfluoreszcenciás spektrometriai (AFS) módszerek. Az emissziós, abszorpciós és fluoreszcenciás módszerek – az ún. fotondetektálásos technikák – az atomok legkülső pályáin tartózkodó elektronok kvantált energiaváltozásait hasznosítják analitikai célokra. A fotondetektálásos módszerek hatásfoka nagymértékben függ a plazmakeltő eszköz tulajdonságaitól. A spektroszkópiai forrásokban keletkező ionokat közvetlenül tömegspektrometriásan is detektálhatjuk. Ezen alapulnak az ún. plazma-ionforrásos tömegspektrometriás (MS) módszerek, amelyeket ma szinte kizárólag induktív csatolású plazmával (ICP) valósítanak meg. Bár a mérés alapelve teljesen eltér a fotondetektálásos módszerektől, a plazma előállításához és a minták bejuttatásához ugyanazon módszereket használjuk, ezért e módszereket is az atomspektroszkópiai módszerek között tárgyaljuk.

Az eddigiektől teljesen más eszközökkel idézhető elő az atomok karakterisztikus röntgensugárzása. Ehhez egy anyag atomjainak belső lezárt elektronhéján kell ionizációt létrehozunk, azaz egy betöltetlen állapotot létrehozunk. A belső héjon tartózkodó elektron kiszakítható megfelelő energiájú részecskesugárzással vagy röntgensugárzás segítségével is. A belső héjon keletkező betöltetlen helyre a külső héjról „beeső” elektron hozza létre az elemspecifikus röntgensugárzást, amely szintén felhasználható atomspektroszkópiai célokra. A módszert leggyakrabban röntgensugár gerjesztéses, fluoreszcens technikával valósítják meg, így szokásos rövidítése XRFS (X-Ray Fluorescence Spectrometry).

Az 1. táblázatban vázlatosan összefoglaltuk a spektroszkópiai forrásokban előforduló legfontosabb részecskék (atomok, molekulák, molekula-töredékek, ionok) lehetséges energiaállapot változásait, az ezeknek megfelelő kisugárzási (emissziós), vagy elnyelési (abszorpciós) hullámhossz tartományokat, s a vizsgálható színekép jellegét.

Színkép-tartomány	Mikrohullám	Infravörös		Látható	Ultraibolya		Röntgen	
	MW	IR		VIS	UV		X	
Hullámhossz Tartomány [nm]	10^7 - 10^6	távoli 10^5 - 10^4	közeli 10^4 - 10^3	800-400	közeli 400-200	távoli 200-30	lágy 5-1	kemény 1-0,1
ΔE energia-szint változás nagysága [eV]	10^{-4} - 10^{-3}	10^{-3} -1		1-3	3-6	6-40	200- 10^4	
Az energia szint-átmenet jellege	Molekulák forgási energia-változásai	Molekulák rezgési + forgási energia változásai		Atomok, elektronátmenetei a héjakon Molekulák forgási és rezgési energia változásai	molekulák, ionok a külső		Atomok elektron-átmenetei a külső és a belső lezárt héjak között	
Vizsgálható színkép	Sávos elnyelési színkép			Vonalas és sávos elnyelési színkép	és sávos emissziós színkép		Vonalas emissziós színkép	

1. táblázat A teljes elektromágnes színkép tartományai, s az ezeknek megfelelő energiaszint átmenetek az atomi és molekuláris rendszerekben

A spektroszkópiai forrásokban a plazma előállítása során keletkező összes részecskefajta (atomok, ionok, molekulák) vonalas vagy sávos színképet² eredményező kisugárzása (illetve elnyelése) megjelenik. Ehhez hozzáadódik a nagy hőmérsékleten esetleg kialakuló izzó szilárd részecskéktől és az ionizáció során keletkező szabad elektronoktól származó kisugárzás (illetve elnyelés), amely viszont folytonos színképet eredményez. A színképekben a tényleges elemanalitikai információt hordozó atomi színképvonalak erre a folytonos és sávos háttérszínképre szuperponálva jelennek meg. Az elemzéshez szükséges színképvonalakat a spektroszkópiai forrás kisugárzásából (elnyeléséből) hullámhossz szerint felbontó optikai eszközökkel választjuk ki, s a kiválasztott hullámhosszokon megfelelő érzékelőkkel mérjük a kisugárzási intenzitást, vagy az elnyelés mértékét. A felbontó-érzékelő rendszer célszerű kialakításával és működtetésével elvégezhetjük a zavaró sugárzások korrekcióját (háttér, vagy zavaró vonal korrekció, „sáv-korrekció”). Bunsen és Kirchoff spektroszkópiájukban a hullámhossz szerinti felbontást prizmaival végezték és a színképet távcső segítségével szemmel értékelték. A 20. század első felében fényképezéses színképdetektálás és kiértékelés bevezetésével vált igazán kvantitatív módszerré az atomspektroszkópia, s eközben a prizma helyett egyre inkább az optikai ráccsal történő felbontás terjedt el. A 20. század második felében a klasszikus vizuális spektroszkópiát és a fényképezéses spektrográfiát kiszorította a gyakorlatból a különböző fényelektromos érzékelők (fotoelektron-sokszorozó, fotodióda, képalakító eszközök) segítségével kifejlesztett spektrometriás technika. Az atomspektroszkópia ma használt gyakorlati módszereit együttesen határozzák meg a spektroszkópiai forrás sajátosságai, a mintabevitel módja, a színkép előállításának módja (emissziós, abszorpciós, fluoreszcens), s az erre alkalmazott eszközök. Ennek alapján külön-külön tárgyaljuk az optikai emissziós színképelemzés (OES), az atomabszorpciós színképelemzés (AAS), a plazma-ionforrásos tömegspektrometria (ICP-MS) és a röntgen fluoreszcens színképelemzés elméletét,

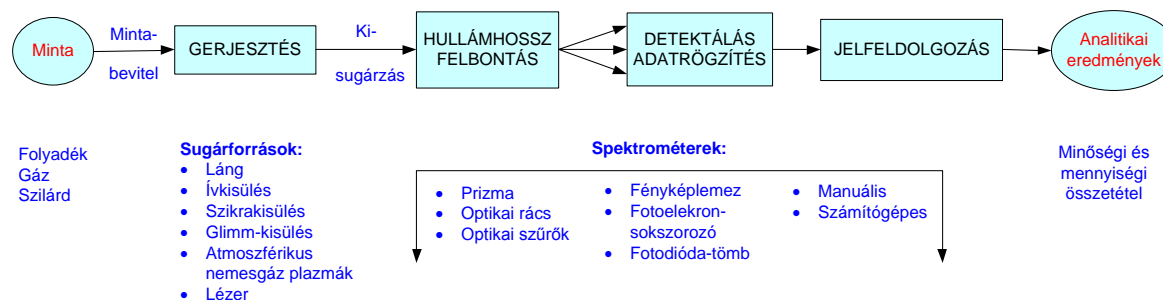
² A sávokat az elektronpálya átmeneteket kísérő rezgési és forgási átmenetektől származó közeli hullámhosszúságú vonalak alkotják, s általában a hullámhossz növekedésével vagy csökkenésével sorozatot alkotnak, s a vonalak sűrűsödési helyén (sávfej) több egymásra szuperponált vonal sugárzása összeadódik, ezért ez a „sávfejelemzés” a legintenzívebb.

eszközeit, és alkalmazási lehetőségeit különböző típusú (szilárd, folyadék, gáz) minták környezetanalitikájában.

2. Optikai emissziós színeképelemzés (OES)

2.1. Bevezetés

Az optikai emissziós színeképelemzést elsősorban elemanalitikai módszerként alkalmazzuk. A vizsgálandó minta anyagát megfelelő mintabeviteli eszközökkel a spektroszkópiai sugárforrásba juttatjuk, ahol megtörténik az anyag elpárolgása, atomokra bontása, gerjesztése és ionizációja. A plazmából kisugárzott fényt optikai ráccsal vagy prizmával hullámhossz szerint felbontjuk, s megfelelő érzékelőkkel detektáljuk. Ily módon megkapjuk a sugárforrás kisugárzási intenzitásának hullámhossz szerinti eloszlását, amelyet emissziós színeképnek nevezünk. Fényképezéssel ugyan csaknem a teljes ultraibolya és látható színekép rögzíthető, azonban a kapott színeképfelvételek kiértékelése hosszadalmas és számos hibával terhelt. Emiatt ma már kizárólag fényelektromos detektálással működő spektrométereket használunk monokromátor, polikromátor, vagy képalkotó-detektálási móddal. Ezeknél a berendezéseknél a mérési adatgyűjtést és feldolgozást számítógép végzi. Az 1. ábra összefoglalja az emissziós színeképelemzés teljes folyamatábráját, lépéseit és eszközeit.



1. ábra Az emissziós színeképelemzés folyamatábrája és eszközei

Az 1. ábra során és ebben a fejezetben a továbbiakban sugárforrásokról beszélünk, mivel az OES esetében a vizsgálandó minta atomjainak jó hatásfokú gerjesztését és intenzív emisszióját kívánjuk megvalósítani. Az emissziós színeképelemzés során elvileg és gyakorlatilag is lehetséges a forrásban gerjesztett összes elem sugárzásának egyidejű detektálása, azaz lehetőség van a minta elemi összetevőinek egyidejű meghatározására. Az ilyen szimultán sokelemes meghatározásokat a polikromátor típusú spektrométerekkel valósíthatjuk meg. Monokromátorokkal egyszerre csak egy hullámhosszon végezhetünk meghatározásokat. Hullámhossz szerinti pásztázással természetesen monokromátorral is áttekinthetjük a teljes spektrumot. A kvantitatív kiértékelés feltétele ez utóbbi esetben azonban a sugárforrás emissziójának időbeli stabilitása a teljes pásztázási ciklus alatt. A teljes színekép, vagy legalább az elemzés szempontjából fontos hullámhossztartományok áttekintése sok esetben szükséges lehet a zavaró hatások azonosítása és korrekciója céljából. A spektroszkópiai forrásokban ugyanis minden ott tartózkodó részecskefajta sugárzása megjelenhet. A monokromatikus detektálási mód egyszerűen alkalmazható időben változó emissziók követésére is, s ez a lehetőség

injektálásos mintabeviteli technikák alkalmazásakor nélkülözhetetlen. Az ideális detektor elvileg a képképző típusú fényelektromos detektor lenne, amely képes a hullámhossz szerint felbontott színek időbeli változását is követni rögzíteni és feldolgozni. Az ilyen detektorok (pl. fotodióda sorok, vagy CCD kamerák) egyre inkább terjednek, de szélesebb körű alkalmazásukat geometriai felbontóképességük mértéke és az adatfeldolgozó szoftverek bonyolultsága korlátozza.

Az emissziós sugárforrásokat elsősorban elemanalízisre használjuk, ezért a szakirodalomban igen gyakran atomemissziós színeképelemzésre (AES) szűkítik az optikai emissziós színeképelemzés (OES) megnevezést.

2.2. A gerjesztés és fényemisszió elméleti alapjai

2.2.1. Elméleti alapok

Az atommagok erőterében kötött elektronok energiája atomi és molekuláris rendszerekben csak meghatározott értékeket vehet fel. Az elektronok fizikai állapotát a kvantumelmélet szerint állapotfüggvényekkel jellemezhetjük, amelyek segítségével kiszámíthatjuk az elektronok tartózkodási valószínűségét az atommag körüli térben. Kvantummechanikai atompályának (vagy molekulapályának) tekintjük azt a burkoló felületet, amelyen belül az adott állapotú elektron 90 %-os valószínűséggel megtalálható. Az állapotfüggvények paraméterei, a kvantumszámok diszkrét értéksorozatok, amelyek segítségével kiszámítható az adott állapotú elektron energiája, pályamozgásának impulzusmomentuma és az ennek megfelelő mágneses momentum. A legegyszerűbb atom, a hidrogénatom $\psi(n, \ell, m)$ állapotfüggvényeiben így három kvantumszám szerepel. Az n főkvantumszám meghatározza az elektronpálya energiáját az alábbi összefüggés szerint:

$$E_{\text{elektron}} = -\frac{\mu e^4 2\pi^2}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \mu = \frac{mM}{m+M}$$

ahol M az atommag tömegét, m az elektron tömegét, e a töltését, h pedig a Planck állandót jelenti. Az ℓ mellékvantumszám segítségével az elektron pályaimpulzusmomentumának nagysága az alábbi összefüggés szerint számítható:

$$L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\ell(\ell+1)}; \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

Az elektron zárt pályamozgása elemi elektromágnesnek felel meg, ennek külső mágneses vagy elektromos térrel való kölcsönhatását jellemezhetjük az m mágneses kvantumszám segítségével. Eszerint a pálya-impulzusmomentum vektornak a külső tér irányába eső vetülete nagysága (L_z) a következő értékeket veheti fel:

$$L_z = \frac{h}{2\pi} m; \quad m = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell-1, \ell$$

A külső mágneses térrel az elektron saját mágneses momentuma is kölcsönhatásba lép. Ez a mágneses momentum szemléletesen az elektron saját forgó mozgásának

megfelelő impulzusmomentumnak tulajdonítható. A saját mágneses momentum csak kétféleképpen állhat be a külső mágneses térhez viszonyítva, ennek megfelelően a kiszámításához szükséges kvantumszám is csak két értéket vehet föl $\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$.

Az elektron pályaimpulzus momentuma és spinmomentuma egymáshoz ugyancsak vektoriálisan csatolódik és az eredő vektort az ún. j belső kvantumszám határozza meg:

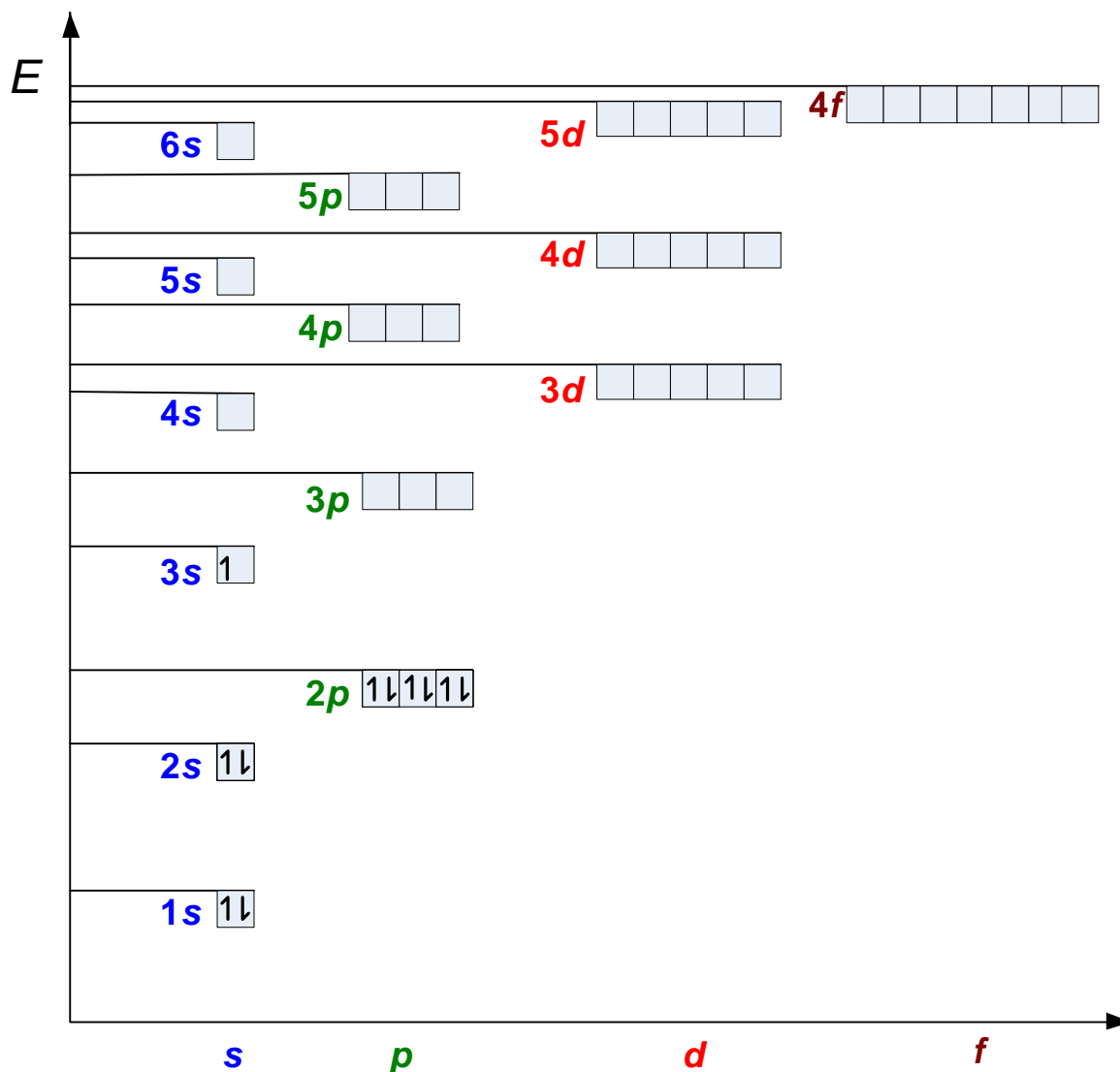
$$j = \ell + s$$

A hidrogénatom $\psi(n, \ell, m)$ kvantumszám hármassal meghatározott állapotfüggvényei degeneráltak a mellék- és mágneses kvantumszám szerint, azaz egy adott főkvantumszámhoz tartozó különböző mellék- és mágneses kvantumszámú állapotok energiái külső ráhatás nélkül azonosak. Külső mágneses vagy elektromos térben azonban ez az egyenlőség megszűnik, s ezen állapotok energiája különbözővé válik, s így a megfelelő színekvonalak több közeli hullámhosszúságú vonalra bomlanak, azaz „felhasadnak” (Zeeman-Stark effektus). A többelektronos atomokban az elektron-elektron kölcsönhatások miatt a különböző mellékkvantumszámú állapotok energiája eleve különböző, s csak a különböző mágneses kvantumszámú állapotok degenerációja marad meg. Az atomok elektronállapotainak energiaszint rendszerét szemléletesen az ún. cellás ábrázolással szokás jellemezni (2. ábra). Ebben a főkvantumszám mellett a mellékkvantumszámot az alábbiak szerint betűvel jelöljük: s ($\ell = 0$), p ($\ell = 1$), d ($\ell = 2$), f ($\ell = 3$). Minden ℓ -értékhez $(2\ell + 1)$ db $-$ érték tartozhat, így ennek megfelelő számú cellát rajzolunk az egy mellékkvantumszám értékekhez. Egy-egy cellában (állapotban) két elektron tartózkodhat eltérő spin beállással. Adott rendszámú atomban az elektronpályák betöltésének sorrendjét az energiaminimum elve, a Pauli-elv és a Hund-szabály együttesen úgy határozzák meg, hogy a rendszer teljes energiája a lehető legkisebb legyen. Az ennek megfelelő elektronelrendeződés az atom alapállapota.

Ha az alapállapotú atom a plazmában ütközik egy másik részecskével (atom, molekula, ion, elektron), az ütközés hatására a legkülső elektronjai átléphetnek egy magasabb energiaszintre. Ez a folyamat a gerjesztés. A kvantumelmélet alapján levezethető, hogy a kvantumszámok értékének változása egy-egy ilyen átmenet során nem tetszőleges, hanem az alábbi kiválasztási szabályokat követi:

$$\Delta n = \text{tetszőleges}, \Delta \ell = \pm 1, \Delta j = \pm 1 \text{ és } 0, \Delta m = \pm 1 \text{ és } 0.$$

Többelektronos rendszerekben emellett az összes elektron eredő pályaimpulzusmomentumát és eredő spinmomentumát további kvantumszámok: az eredő mellékkvantumszám, az eredő spinquantumszám és az eredő belső kvantumszám határozza meg, s ezekre is hasonló kiválasztási szabályok érvényesek.



2. ábra Az elektronpályák „cellás” ábrázolása a Na-atom esetében

A 2. ábra vizsgálata során az is megfigyelhető, hogy a főkvantumszám növekedésével csökken a gerjesztett energiaszintek közötti távolság. Részletesebb elemzések szerint ez a különbség az ionizációs energiánál végtelen kis értékhez tart. Az ionizációs energia a gerjesztési energia határértéke, ennél nagyobb energiafelvétel esetén az elektron elszakad az atommagtól, és ion keletkezik. A keletkező ion „maradék” vegyérték-elektronjai azonban ugyancsak gerjeszthetők, s az ezektől származó színeképvonalak is megjelenhetnek az adott elem színeképvében. A lehetséges kvantumátmenetek meghatározása a hidrogén és a hozzá hasonlóan kezelhető, egy vegyértékelektronnal rendelkező alkálifém atomok esetében a legegyszerűbb. A többielektronos atomok esetében ez egyre komplikáltabb, s ilyenkor számolnunk kell az egyszeres vagy többszörös ionizáció során keletkező ionok vegyértékéhez elektronjainak gerjesztésével. A spektroszkópiai szakirodalomban az elem vegyjele mellé írt római számmal szokás jelezni, hogy atomtól vagy iontól származik az adott hullámhosszú színeképvonal: I az atomos alapállapotot, II az egyszeresen ionizált, III a kétszeresen ionizált alapállapotot jelöli. Az I jelű vonalakat atomvonalnak, a többi ionvonalnak nevezik. A kis rendszámú „könnyű” elemeknél emellett azzal is számolni kell, hogy az atomok elektronpályá energiáit az atommag

tömege jelentősen befolyásolja, így az izotóp elemek (pl. H, D) azonos kvantumátmenetből származó színek hullámhossza jól észlelhetően különbözik. Ez az ún. izotópeltolódás egyes esetekben analitikai célra is hasznosítható, az izotópösszetétel meghatározására.

Az energiaelesleggel rendelkező gerjesztett atom nem stabil, s mintegy 10^{-8} s alatt az elektron közvetlenül vagy több lépésben a kiválasztási szabályoknak megfelelő visszatér alapállapotába, s eközben a ΔE energiaszint csökkenésnek megfelelő fotonokat kisugározza. Ez a jelenség az ún. spontán emisszió. Ha valamilyen gerjesztési szintről az alapállapotba való átmenetet valamely kiválasztási szabály tiltja, a gerjesztett állapot viszonylag hosszú ideig (esetenként 0,1 - 1 s) is fennállhat. Ezek az ún. metastabil állapotok. Ilyen esetekben nagy esély van arra, hogy a gerjesztési energiát sugárzás nélkül, más részecskékkel ütközve adják le az atomok. Nemesgázok atomjainak vannak olyan metastabil szintjei, melyekhez különösen nagy gerjesztési energia tartozik. Például a hélium „ 2^3s_1 ” spektroszkópiai jelölésű metastabil szintjének gerjesztési energiája 19,72 eV. Az ilyen nagy energiájú részecskék más atomokkal ütközve azokat ionizálhatják és hatékonyan gerjesztik. Így nemesgáz plazmában sok, egyébként nehezen gerjeszthető elem is gerjeszthető és színe vizsgálhatóvá válhat. A metastabil energiaszintek segítségével hozható létre az indukált emisszió és a lézersugárzás is, amelyet az atomspektroszkópiában többféleképpen is hasznosítunk (lásd később).

2.2.2. A sugárforrásokban lejátszódó folyamatok

A szokásos atomspektroszkópiai sugárforrásokban a spontán emisszió dominál, amelyet a statisztikusan leírható plazmafolyamatok határoznak meg. A plazmák részben ionizált magas hőmérsékletű gázok, amelyekben molekulák, gyökök, atomok, ionok és elektronok között energiacsere zajlik ütközések, ionizáció, gerjesztés, kisugárzás és abszorpció révén. A spektroszkópiai plazmák folyamatos mintabevitellel és energiaközléssel tarthatók fenn. Az így létrehozott plazma jellegzetesen nemegyensúlyi rendszer, a hőmérséklet, a részecskesűrűség, a nyomás, s az ionizáció foka térben és időben is változhat, s időben állandó stacionárius állapot fenntartása is csak akkor lehetséges, ha a betáplált anyag és energiaáram megegyezik a veszteségekkel. Az ilyen rendszerek fizikai leírását egyszerűsíti, ha feltételezhető a lokális termodinamikai egyensúly (LTE) érvényessége, mivel így kis térfogatelemekben (pontokban) az állapotjelzők egyértelműen meghatározhatók. (3. ábra)

Ez esetekben feltételezhető, hogy kis térfogatelemekben a különböző részecskék sebességeloszlása követi a Maxwell-Boltzmann összefüggést, s így a gerjesztett állapotok benépesítésére érvényes a Boltzmann-eloszlás, azaz

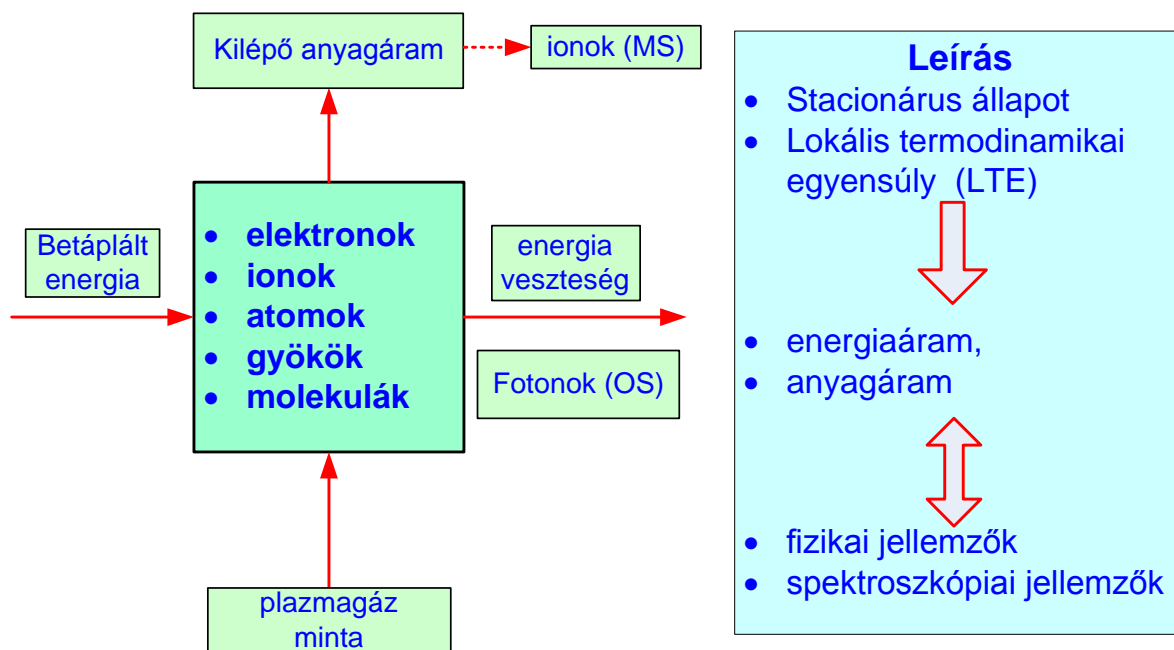
$$\frac{n_q}{n_o} = \frac{g_q}{g_o} \exp(-E_q / kT)$$

ahol n_q a gerjesztett állapotú részecskék sűrűsége, n_o az alapállapotú részecskék sűrűsége, g_q és g_o a fenti állapotok statisztikus súlyfaktora, E_q a gerjesztett állapot energiája, k a Boltzmann állandó és T a hőmérséklet. Az előző egyenletnek a teljes

részecskesűrűsége $\left(n = \sum_m n_m \right)$ vonatkoztatott alakja:

$$\frac{n_q}{n} = \frac{g_q \exp(-E_q / kT)}{Z_m}$$

ahol $Z_m = \sum_m g_m \exp(-E_m / kT)$ a megoszlási függvény.



3. ábra Az atomspektroszkópiai plazmák dobozmodellje és fizikai leírásának lehetősége

Stacionárius állapotban lévő plazmában, egységnyi idő alatt egy adott energiaszintet elérő, illetve elhagyó részecskék száma egyenlő, azaz az energiakicserélődési részfolyamatok egyenként is egyensúlyban vannak. A legfontosabb energiakicserélődési folyamatok a plazmákban a következők:

- Elsőfajú ütközések: atomok és nagyenergiájú semleges részecskék ütközése, amely az atomok gerjesztését okozza.
- Másodfajú ütközések: gerjesztett semleges részecskék ütközése más részecskékkel, melynek során sugárzás nélkül elvesztik gerjesztési energiájukat.
- Gerjesztés elektronokkal történő ütközéssel.
- Gerjesztési energia elvesztése elektronokkal történő ütközésekben.
- Gerjesztés fotonabszorpció révén.
- Gerjesztési energia elvesztése spontán, vagy indukált fotonemisszió révén.

A plazma véges kis térfogatelemeiben az $a \rightleftharpoons b$, $c \rightleftharpoons d$ és $e \rightleftharpoons f$ egyensúlyok teljesülése esetén a Boltzmann-eloszlás érvényessége elfogadható és definiálható a T egyensúlyi hőmérséklet. Lángokban és ívkisülésekben jó közelítéssel az energiakicserélődésben az $a \rightleftharpoons b$ egyensúly dominál, s a termikus egyensúly fennállása is jó közelítéssel elfogadható. Kis nyomású kisülésekben, ahol az

elektronütközéses és radiatív energiacsere sokkal nagyobb szerepet játszik, már nem fogadható el a termikus egyensúly, s ez esetben a különböző részecskék sebességeloszlására nem érvényes a Maxwell-összefüggés.

A plazmákban gerjesztett állapotban lévő részecskék a fentiek szerint ütközésekkel vagy elektromágneses sugárzás kibocsátásával veszítik el energiájukat. Ez utóbbi esetben a $q \rightarrow p$ szintek között időegység alatt bekövetkező spontán átmenetek száma a

$$\frac{dN}{dT} = N_q \sum A_{qp} = N_q \cdot \nu_q$$

összefüggéssel számolható, ahol A_{qp} a q szintről a p szintre megengedett spontán átmenet valószínűsége, ν_q pedig a gerjesztett állapot élettartamának reciproka. A megengedett sugárzási átmenetek élettartama 10^{-8} s nagyságrendű. Ha nincs megengedett sugárzási átmenet, a gerjesztett állapot metastabil, s a részecske a gerjesztési energiáját ütközések révén veszítheti el. Kisnyomású kisülésekben az ilyen szintek élettartama elérheti a 10^{-1} másodpercet is. A $q \rightarrow p$ megengedett átmenetnek megfelelő emisszióból származó színeképvonal I_{qp} intenzitása

$$I_{qp} = A_{qp} n_{aq} h \nu_{qp} = A_{qp} h \nu_{qp} n_a (g_q/Z_a) \exp(-E_q/kT_{exc})$$

ahol n_{aq} a gerjesztett állapotú atomi részecskék száma a (2) egyenletnek megfelelően, T_{exc} pedig a gerjesztési hőmérséklet, amely legegyszerűbben egy adott atom két színeképvonalának intenzitásviszonyából határozható meg, ha az átmeneti valószínűségek és a gerjesztett állapotok statisztikus súlya ismert.

Ha a plazmába elegendő energiát táplálunk be, az atomok ionizációja egyre jelentősebb lehet:

$$n_{aj} = n_{ij} + n_o$$

$$S_{nj}(T_{ion}) = \frac{n_{ij} \cdot n_e}{n_{aj}}$$

$$\alpha_j = \frac{n_{ij}}{n_j} = \frac{n_{ij}}{n_{aj} + n_{ij}}$$

ahol j index a plazmában jelenlévő elemet jelenti, i az ionizált, a pedig az atomos állapotra utal, n_e pedig az elektronsűrűséget jelenti. $S_{nj}(T_{ion})$ az egyensúlyi állandót (Saha konstans), α_j pedig az ionizációs fokot jelenti. Az ionos állapotú atomok átmeneteiből származó színeképvonalak intenzitása a (4) egyenlethez hasonló összefüggéssel számítható:

$$I_{qp}^+ = A_{qp}^+ h \nu_{qp}^+ (g_q^+/Z_j) \alpha_j n_j \exp(-E_q^+/kT_{ion}) \quad (8)$$

ahol T_{ion} az ionizációs hőmérséklet.

A szabad és kötött elektronok kölcsönhatásai következtében a plazma széles hullámhossz tartományban folytonos háttérsugárzást is kibocsát. Ennek intenzitáseloszlása az alábbi kifejezéssel adható meg:

$$I_\nu dv = Kn_e n_r r^2 / (T_e^{1/2} \exp(-h\nu/kT_e)) dv (\text{szabad-szabad}) + \\ + K(1/j^3) n_e n_z Z^4 / T_e^{3/2} \exp(U_j - h\nu) / (kT_e) (\text{szabad-kötött})$$

ahol n_r az r töltésű atomok koncentrációja, Z a magtöltés és U_j a j kvantumszámú energiaszint ionizációs energiája és T_e az elektronhőmérséklet.

A plazmában az ionizáció általában nem teljes, s atomok, ionok, elektronok mellett mindig vannak jelen nagystabilitású molekulák (pl. N_2) és gyökök (pl. CN, NH, OH, NO, N_2^+ , AlO^+ , SiO stb.). E részecskék rezgési és forgási energiaátmenetei szintén megjelenhetnek a színekben.

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} = h\nu$$

ahol $\Delta E_e = 1-10$ eV, $\Delta E_{vib} = 0,25$ eV, $\Delta E_{rot} = 0,005$ eV. Az ultraibolya tartományban a rezgési és forgási átmenetek színekvonalai az elektronátmenetekre ráakodva jelenhetnek meg. A forgási energiaszintek benépesítése ugyancsak a Boltzmann-egyenlettel adható meg:

$$N_m = N(g_m) / Z(T_{rot}) \exp(-E_{rot}/kT_{rot}) \\ E_{rot} = h c B_v \cdot J(J+1)$$

ahol B_v a rotációs állandó, J az m energiaszint rotációs kvantumszáma, T_{rot} pedig az ún. rotációs hőmérséklet, amely a semleges részecskék és ionok kinetikus energiáját jellemzi.

A fenti különböző energiakicserélődési folyamatokra vonatkozó összefüggésekből meghatározható hőmérsékletek a plazma kis térfogatelemeiben jó közelítéssel megegyeznek, ha az LTE feltételei teljesülnek. A 2. táblázatban megadott jellemző hőmérsékletek alapján megállapítható, hogy a lángok, az ív- és szikra kisülések közelítik meg legjobban az LTE feltételeit, de az ICP esetében sem állunk messze ettől. Ezzel szemben a mikrohullámmal indukált plazma és a csökkentett nyomású kisülések (pl. Glimm) esetében az LTE koncepciója nem fogadható el.

	T_{rot}	T_{exc}	T_e	T_{ion}	Állapot
Láng	2800	2800	2800	2800	LTE
Ív	5000	5000	5000	5000	LTE
Szikra	-	20000	20000	20000	LTE
ICP	4800	5000	6000	6000	\approx LTE
MIP	2000	4000	10000	6000	nem-LTE
Glimm	600	20000	30000	30000	nem-LTE

2. táblázat Lángban és elektromos kisülésekben mérhető átlagos hőmérsékletek kelvinben megadva

A különböző módon létrehozott plazmák a valóságban legjobb esetben is csak megközelítik a lokális termodinamikai egyensúly állapotát. Még ilyen esetben is számolni kell azzal, hogy a hőmérséklet és részecskesűrűség eloszlása térben változik, ezért a plazma alakját az ilyen méréseknél feltétlenül figyelembe kell venni, s átlaghőmérséklet helyett térbeli hőmérséklet eloszlást kell meghatározni.

A plazmából kisugárzott színeképet megfigyelve tapasztalhatjuk, hogy a színeképvonalak intenzitása a hullámhossz függvényében maximumgörbe szerint változik. A színeképvonalak szélességét az ún. félértékszélességgel szokás jellemezni. Ez azt a hullámhossztartományt ($\Delta\lambda_{1/2}$) jelenti, amelyben a maximumhoz képest az intenzitás a maximális érték felére csökken. A vonalak szélességét egyrészt a spektrométer optikai jellemzői (műszeres szélesség vagy optikai sáv szélesség), másrészt fizikai hatások (fizikai szélesség) határozzák meg. A legkisebb fizikai szélesség, a természetes vonalszélesség a gerjesztési energiaszintek véges élettartamának következménye. A Heisenberg-féle bizonytalansági elv értelmében ugyanis az energiaszintek bizonytalansága (δE) és élettartama (δt) között az alábbi összefüggés érvényes:

$$(\delta E)(\delta t) \geq \frac{h}{2\pi}$$

Mivel az alapállapot élettartamát végtelennek tekinthetjük, annak bizonytalanságát nem kell számításba vennünk, s a színeképvonal szélességét így a gerjesztett állapotok (δt) $\approx 10^{-8}$ s nagyságrendű élettartama határozza meg. Az optikai színeképtartományban az így számított természetes vonalszélesség 10^{-5} nm nagyságrendű, igen kis érték. A nagy hőmérsékletű és atmoszférikus nyomású plazmákban azonban számos további hatás jelentős fizikai vonalkiszélesedést okoz. A Doppler-féle kiszélesedés az emittáló részecskék relatíve nagy sebességű hőmozgásának a következménye, amely a plazmahőmérséklettől erősen függ. Különösen jelentős mértékű ez a kiszélesedés, ha a sugárforrás hőmérséklete jelentősen csökken a megfigyelés irányában. A Doppler-kiszélesedés nagyságrendje 10^{-2} - 10^{-3} nm. A Lorentz-féle kiszélesedés az emittáló atomi részecskék és a plazma egyéb gázmolekulái közötti ütközésnél lejátszódó elektronpálya deformációra (azaz energiaszint kiszélesedésre) vezethető vissza. Nagysága függ a koncentrációtól, azaz a részecskék parciális nyomásától a plazmában. Mértéke a Doppler-kiszélesedéssel azonos nagyságrendű. A Holtzmark-féle rezonancia kiszélesedés a nyomáskiszélesedés speciális esete, amely azonos elem alap- és gerjesztett állapotú atomjainak ütközéses kölcsönhatásaiból eredő energiaszint-kiszélesedés miatt jön létre. Ez a vonalkiszélesedés akkor válhat jelentőssé, amikor a plazma az adott elem atomjait nagy koncentrációban tartalmazza. Ilyen esetekben a vonalkiszélesedés a 2-10 nm nagyságrendet is elérheti. Ilyen körülmények között ugyanakkor jelentős önabszorpcióval kell számolnunk. A plazma belső magasabb hőmérsékletű zónáiban gerjesztett atomok által emittált sugárzást ugyanazon elem alapállapotú atomjai a plazma külső hidegebb zónáiban elnyelik. Ezáltal az emissziós vonalprofil ellaposodik, mivel az elnyelés a külső hidegebb zónában történik, ahol a hőmérséklet- és nyomásfüggő kiszélesedési hatások lényegesen kisebb mértékűek.

Összefoglalva a fentieket megállapítható, hogy a különböző típusú sugárforrásokból nyerhető emissziós színeképek rendkívül összetett, statisztikus fizikai módszerekkel leírható folyamatokban jönnek létre. Az elemanalitikai alkalmazáshoz minden esetben ki kell választanunk az egyes elemek meghatározásához alkalmas színeképvonalakat, s ezek intenzitását megmérve meghatározhatjuk a sugárforrásba juttatott minta koncentrációival való összefüggést. A kis koncentrációk meghatározásához legcélszerűbb az ún. rezonáns alapvonalakat használni, amelyeknek legnagyobb az átmeneti valószínűsége, s így a legérzékenyebb kimutatást teszik lehetővé. Ez azonban nem mindig valósítható meg, s a különböző zavaró hatások, a sugárforrás sajátosságai és a mintabevitel módja egyaránt befolyásolhatják az elemzési célra alkalmas vonalak kiválasztását. A különböző

típusú plazmákban az elemek színképvonalainak I sugárzási intenzitása³ és mintabeviteli c koncentrációja között általában az

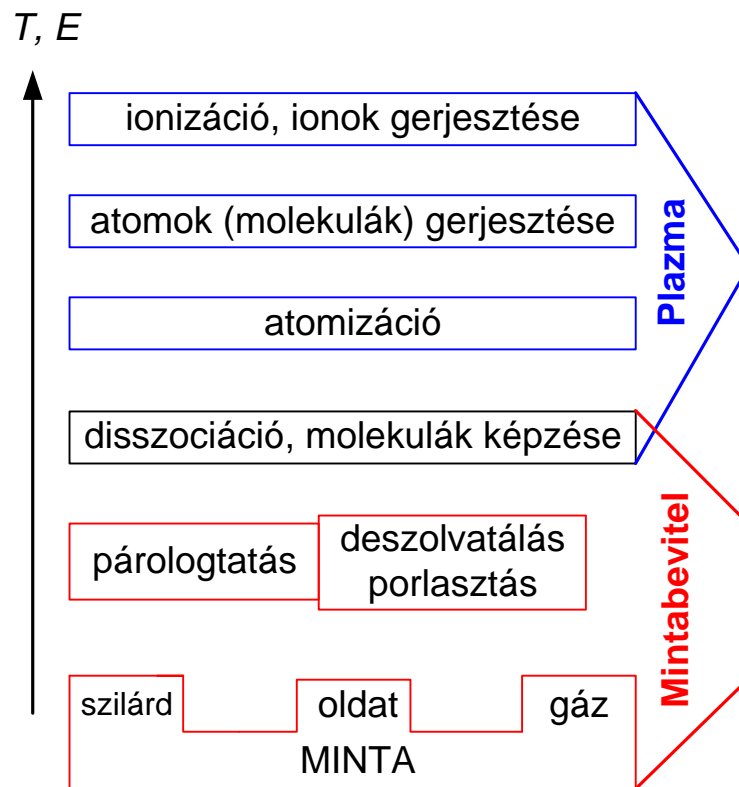
$$I = a c^b \quad b \leq 1$$

összefüggéssel számolunk. Eszerint az intenzitás és koncentráció közötti összefüggés csak akkor lineáris, ha a mintabevitel során és a plazmában lejátszódó transzporfolyamatok és energiaátvitel során nem lépnek fel olyan hatások, amelyek a gerjesztés határfokát csökkentik (tökéletlen atomizáció, önabszorpció stb.). A gyakorlati sugárforrásokban a lineáris kalibráció lehetőségének megvalósítására törekszünk, ez azonban nem mindig érhető el.

2.2.3. A gerjesztés gyakorlati eszközei

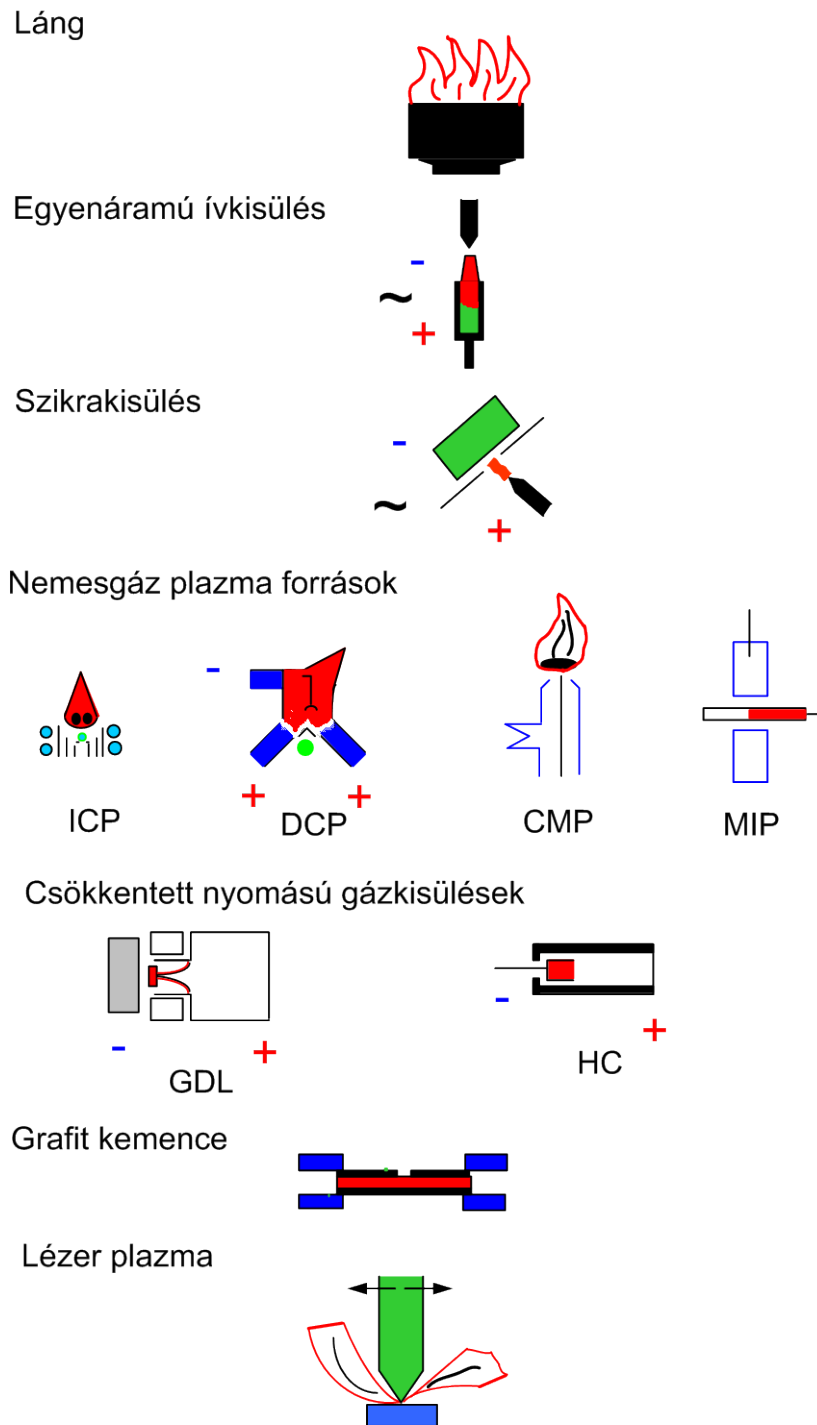
A spektrokémiai elemzés sugárforrásai a kellően magas hőmérsékletű plazmák, a részben ionizált sugárzó gázok és gőzök. Minden atomspektroszkópai vizsgálat kulcskérdése a minta bejuttatása a sugárforrásba, ahol a bevitt anyag elpárolog, részben vagy teljesen atomokra disszociál, kisebb-nagyobb mértékben gerjesztődik és ionizálódik. Mind a mintabevitel, mind a plazma fenntartása energiaigényes folyamat, esetenként közvetlenül a plazma fenntartásához betáplált energia egy része fordítódik a mintabevitelre. Ez a helyzet például a szilárdpróbás ív- és szikrakisülés esetében. Az atomspektroszkópia szakirodalmában ezért a mintabevitelhez alkalmazott eszközöket is többnyire a sugárforrás részének tekintik (4. ábra). A plazma előállítására és fenntartására alkalmazott legfontosabb eszközök sematikus képét az 5. ábra, a hozzájuk csatlakoztatható mintabeviteli eszközökét pedig a 6. ábra szemlélteti.

³ Az atomspektroszkópia gyakorlatában a plazma sugárzásának csak egy meghatározott térszögbe kisugárzott kis részét tudjuk detektálni. Ezt a sugárzást nem szükséges $\text{J cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ sr}^{-1}$ fizikai egységben mérni. A spektroszkópia gyakorlatában az adott hullámhosszon adott térszögbe kisugárzott fotonok időegységre eső számával arányos önkényes egységet használunk a kalibráció során.



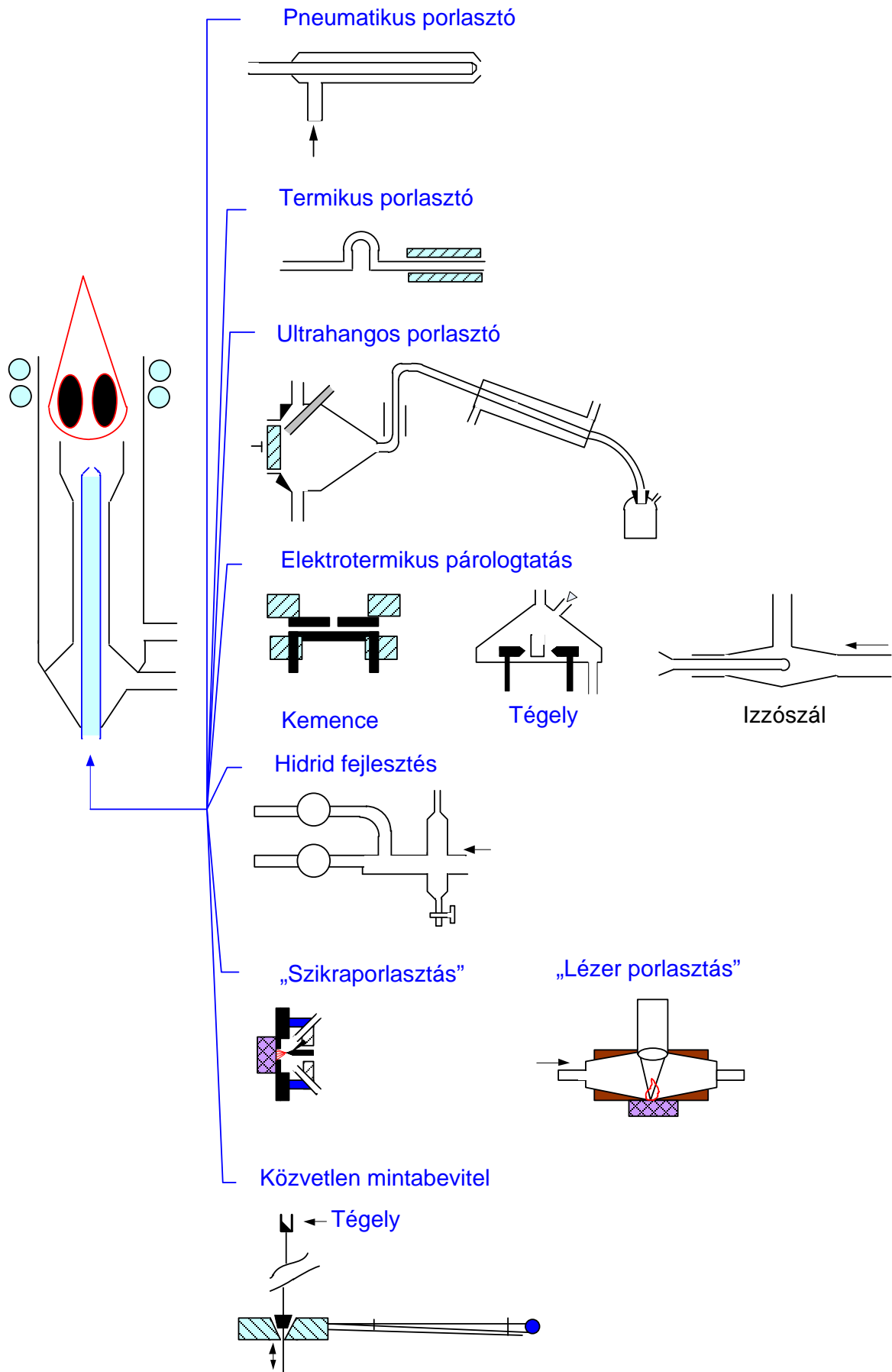
4. ábra A sugárforrások és mintabeviteli rendszerek általános sémája.

Az ábrán T és E az egyes folyamatokhoz szükséges hőmérséklet illetve energiaigény növekedésének irányát jelzi.



5. ábra Az optikai emissziós szinképelemzés legfontosabb sugárforrásainak sematikus keresztmetszeti képe.

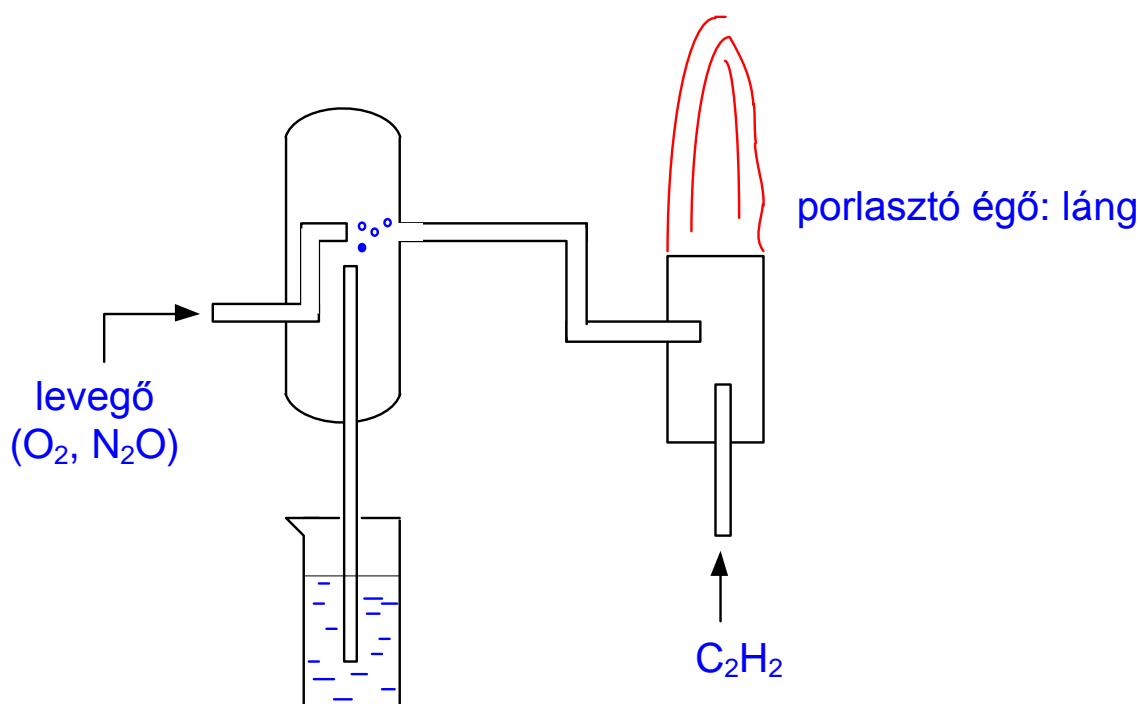
ICP: induktív csatolású plazma, **DCP:** egyenáramú plazma, **CMP:** kapacitív csatolású mikrohullámú plazma, **MIP:** mikrohullámmal indukált plazma, **GDL:** Glimm kisülés, **HC:** üregkatódos kisülés.



6. ábra Az induktív csatolású plamaégőhöz csatlakoztatható mintabeviteli eszközök vázlatos képe.

2.2.3.1. Gerjesztés lángokban

A Bunsen és Kirchoff által alkalmazott lánggerjesztést ma meglehetősen korlátozott körben alkalmazzák sugárforrásként, elsősorban a könnyen gerjeszthető elemek (alkálifémek és alkáliföldfémek) meghatározására. Erre a célra ma többnyire a lángatomizációs spektrométerek gázégőit használjuk, amelyekben az előkevert lamináris lángot réses, esetleg kerek Maker-égővel állítjuk elő. Éghető gázként leggyakrabban acetilént, égést tápláló gázként levegőt, oxigént, esetleg dinitrogén-oxidot alkalmazunk. A vizsgálandó oldatmintákat az égést tápláló gázáram segítségével porlasztással juttatjuk a lángba (7. ábra).

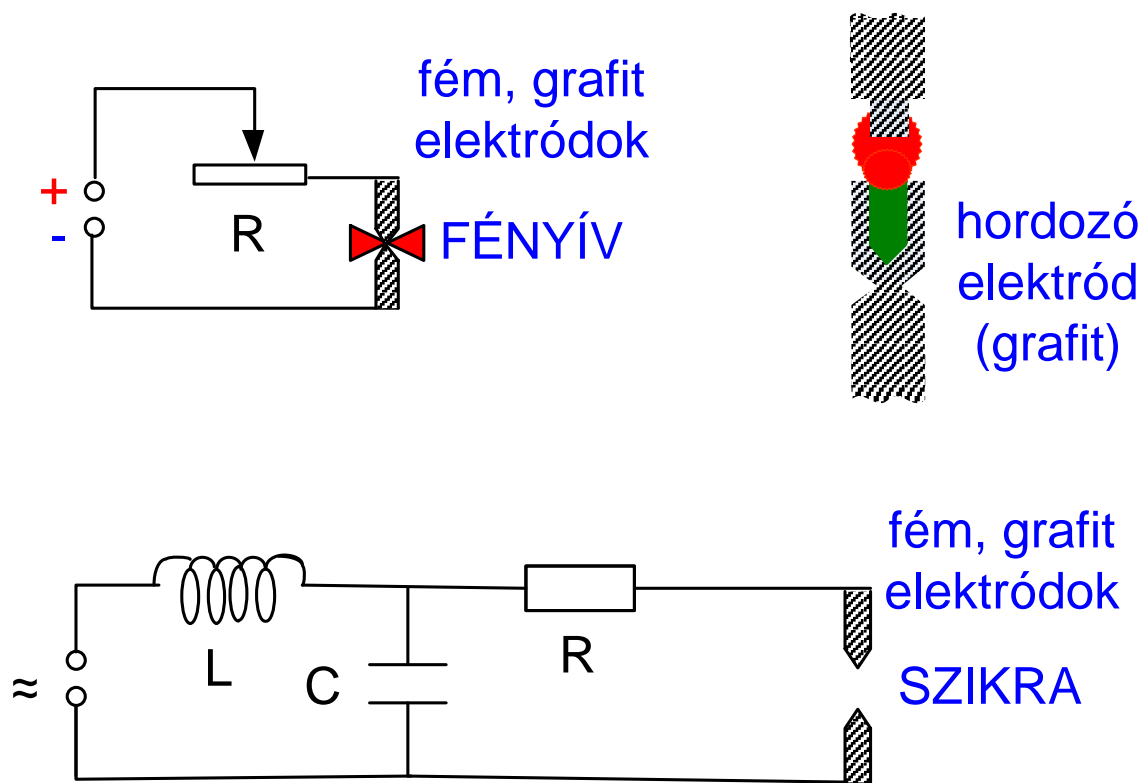


7. ábra Lánggerjesztés porlasztó gázégővel.

A láng oxidáló vagy redukáló jellege függ az alkalmazott gázáramok arányától. A lángban különböző hőmérsékletű zónák alakulnak ki (lángmag, belső lángkúp, külső lángkúp). Legmagasabb a hőmérséklet a belső lángkúpban, ahol az alkalmazott gázkeveréktől függően 2000-3000 K közötti hőmérséklet érhető el. A lángok az alkalmazott nagy anyagáramoknak köszönhetően stabil, jól szabályozható eszközök, az alkalmazott porlasztók oldatfelvétele $1-5 \text{ ml min}^{-1}$ nagyságrendű, a porlasztás hatásfoka 1-5%. A lángokban lezajló égési és egyéb kémiai reakciók következtében számos molekula vagy gyök jelenlétével is kell számolnunk, amelyek befolyásolják az atomizációt és a meghatározandó atomok gerjesztését, s ugyanakkor zavaró háttéremissziót okozhatnak. Így a lángokkal elérhető kimutatási képesség korlátozott, s lineáris kalibráció csak szűk tartományban érhető el.

2.2.3.2. Szilárdpróbás módszerek: ívgerjesztés, szikragerjesztés

Az ív és szikrakisülés fémelektrodok (illetve grafit) között hozható létre (8. ábra).



8. ábra Az ívgerjesztés és szikragerjesztés eszközei.

Az ívkisülés „begyújtásához” az elektródok közötti térben lévő gázban elegendő számú töltéshordozót (elektron / pozitív ion párt) kell létrehoznunk, amelyek az elektromos térben felgyorsulva kialakítják az ívplazmát, amely az elektródokkal érintkezve azok anyagát felmelegíti és elpárologtatja, s gerjesztésüket lehetővé teszi. Az anódon az ív „égésfoltja” lényegesen erősebben felmelegszik, mint a katódon. Ezért a nem vezető szilárd mintákat általában anódként kapcsolt grafit hordozóelektrodba töltve vizsgálhatjuk egyenáramú ívkisülésben. Ma ezt a módszert közetek, kerámiák és más nehezen feloldható szilárd minták elemzésére használják megfelelően stabilizált egyenáramú tápforrások, s esetenként védőgáz (pl. argon) atmoszféra alkalmazásával. Az 5-15 A szokásos íváramerősség tartományban az elérhető plazmahőmérséklet nem haladja meg az 5000 K-t, s természetesen az ívközben különböző irányokban változik, ugyanakkor azonban az ívplazma a lokális termodinamikai egyensúlytól nem mutat észrevehető eltérést. A szelektív párolgás, az elektródokon és az ívközben lejátszódó kémiai reakciók egyaránt befolyásolják az egyenáramú ívkisülés stabilitását és a gerjesztési körülményeket. Fémek anyagvizsgálatában ezért ma már szinte kizárólag váltóáramú ívkisülést alkalmazunk, ez esetben a szelektív párolgás és a minta inhomogenitása miatti instabilitás jelentősen csökkenthető, mivel a váltóáram periódusának (50 Hz) megfelelően a kisülést másodpercenként 100-szor megszakítjuk. Az egyenáramú ívkisülést egymástól nagy távolságra széthúzott elektródokkal, argon atmoszférában létrehozva plazmaláng-szerű kisülés is létrehozható, amint azt az 5. ábrán látható

DCP-plazma képe is mutatja. Ebbe porlasztással oldatminták is betáplálhatók és vizsgálhatók. A grafit hordozó elektróddal létrehozott egyenáramú mikroívben elpárolgatott mintát argon vivőgázzal továbbítva más sugárforrásokba szilárdpróbás mintabevivő eszközként is használhatjuk.

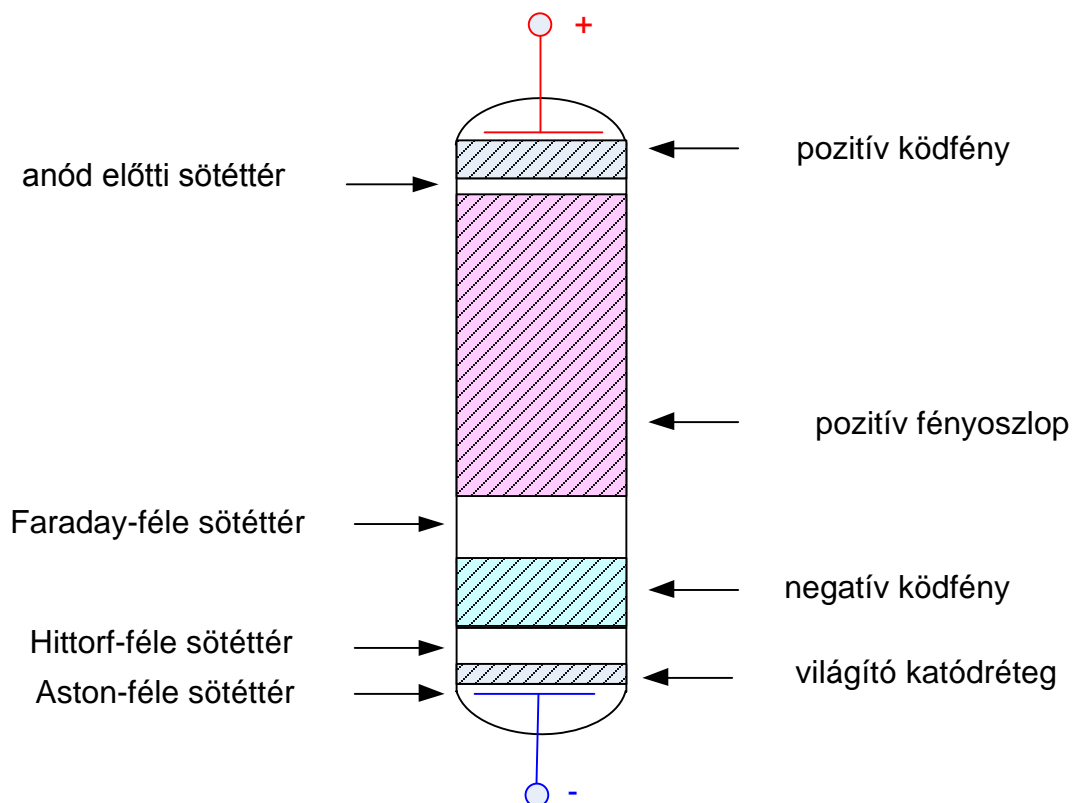
Az ívkisülés lényegében egyenáramú kisülés, amelyet a vezető elektródok közötti néhány mm térben 40-50 V feszültség, az ív önstabilizáló égési feszültsége tart fenn. Ez a feszültség a „begyújtás” előtt nem elegendő a száraz levegőben közönséges körülmények között igen kis koncentrációban jelenlévő (elektron + ionpár) felgyorsításához, láncmechanizmusú ionizációval az önfenntartó gázkisülés megindításához. Ha azonban az elektródközre kapcsolt feszültséget több ezer voltra (15-40 kV) megnöveljük, elérhetjük az ún. átütési feszültséget, a két elektród között lavinaszerű ionizáció indul meg, s kialakul a rendkívül magas hőmérsékletű mikroplazma. A szikragerjesztőkben az elektródokat kellően nagy kapacitású kondenzátorhoz kapcsolják, s így a váltóárammal feltöltött kondenzátorban felhalmozott töltés minden félperiódusban kisül a szikraplazmán keresztül. A szikraplazmában, a szikracsatornában az áramsűrűség nagy, s a szikra becsapódási pontjain az elektród anyaga felmelegszik és bejut a kisülésbe. A párolgási anyagáram azonban lényegesen kisebb, mint az egyenáramú ívben. Szikrakisüléssel a fémek jól reprodukálható gerjesztése valósítható meg. Ennek köszönhető, hogy a fémiparban (kohászat, metallurgia) ma is a szikragerjesztéssel működő spektrométereket alkalmazzák a gyártásközi és késztermék elemzésre. A szikragerjesztést megfelelő vivőgázárammal az ívgerjesztéshez hasonló módon használhatjuk más sugárforrásokhoz szilárdpróbás mintabevitelre.

2.2.3.3. Glimmkisülésű sugárforrások

Csökkentett nyomású (10^1 - 10^3 Pa) gázokban néhány cm távolságra elhelyezett elektródokra nagy egyenfeszültséget (500-2000 V) kapcsolva egyenáramú gázkisülés hozható létre. Az elektródok közötti térben jelenlévő néhány szabad elektron és ion ütközés nélküli szabad úthossza ilyen körülmények között elegendő ahhoz, hogy az elektromos tér kellően felgyorsítsa őket, s létrejöjjön a kisülés kialakulásához szükséges mértékű ionizáció a gáztérben. A kialakuló kisülés az elektródok elrendeződésétől és méretétől függően jellegzetes rétegződést mutat (9. ábra).

Az analitikai célra használatos üregkatódos és síkkatódos (Grimm-féle) sugárforrásokat úgy alakították ki, hogy csak a katód előtti „sötét” teret és a negatív ködfény tartományát lehessen megfigyelni, amely analitikai szempontból a legjobban hasznosítható. Ezekben a csövekben ugyanis többnyire a katód anyagát kívánjuk elemezni. A katód előtt felgyorsuló pozitív töltésű gázionok a felületnek ütközve a katódfém atomjait kilövik a kristályrácsból, s így azok a plazmába jutva gerjeszthetők. Ez a jelenség – a katódporlás – szolgál mintabevitelre a síkkatódos Grimm-féle sugárforrásokban (lásd 5. ábra), amelyekben így fémminták felületi rétege vizsgálható, s a párolgási mátrixhatások nem zavarják a mérést. Ezen előnyös tulajdonságai miatt ezt a kisülési forrást jó hatássfokkal alkalmazhatjuk tömegspektrométer ionforrásaként is szilárd minták vizsgálatában. Nemvezető porokat a vizsgálat előtt megfelelő hordozó fémporral kell összesajtolni a sík katódfelület kialakításához. A kisülési kamrát minden mintacseréhez meg kell nyitni,

majd evakuálni kell, s megfelelő csökkentett nyomású védőgázt (többnyire argont) kell bevezetni.



9. ábra A Glimm-kisülés rétegződése csökkentett nyomású kisülési csőben

Az üregkatódos sugárforrásban (lásd 5. ábra) a katód üreges kiképzése következtében igen nagy áramsűrűség és fénysűrűség alakul ki a negatív ködfény tartományban. Ilyen körülmények között a katódporlás mellett a katód anyagának párolgása is jelentős mértékű, ezért az analitikai célra alkalmazott berendezésekben hűtést is szoktak alkalmazni. Az üregkatódos sugárforrás a nehézkes kezelés miatt nem terjedt el széles körben az emissziós spektrometriában. Ugyanakkor a zárt üregkatódos lámpák az atomabszorpciós és atomfluoreszcens spektrometriában széleskörű alkalmazást nyertek, mivel a katód anyagának igen intenzív atomszínképét sugározzák, s technikailag megkönnyítik az atomabszorpciós és atomfluoreszcens mérést is.

2.2.3.4. Lézer sugárforrások

A lézersugárzás előállításának feltétele, hogy valamely közegben lévő részecskéknek legyenek metastabil energiaszintjei. Ezeken a metastabil energiaszinteken külső besugárzással megnövelhető a gerjesztett elektronok száma, és stimulált emisszióval nagyintenzitású koherens és monokromatikus sugárnyaláb hozható létre. A lézersugárzás előállításának elméletével e helyen nem áll módunkban részletesen foglalkozni. Ma már rendkívül sokféle lézer hozzáférhető különböző célokra (gázlézerek, szilárdtest lézerek, folyadék lézerek, félvezető

lézerek), ezek közül egyesek hangolhatók, mások nagyteljesítményű impulzusok leadására képesek.

A különböző típusú lézereket az atomspektroszkópiában sokféleképpen hasznosítjuk. A nagyon keskeny sáv szélesség (monokromatikusság) jól kihasználható atomabszorpciós, atomfluoreszcens sugárforráskénti alkalmazásban. A nagyteljesítményű impulzus lézerek sugárzását szilárd minták felületére fókuszálva igen kis méretű anyagrészek elpárologtatását és plazmaállapotba alakítását teszik lehetővé. Ez a lézer-indukált plazma felhasználható önálló sugárforrásként, de esetenként segédkisülésekkel is kombinálható. A lézerimpulzusokkal történő párologtatás megfelelő vivőgázáram alkalmazásával más sugárforrásokhoz szilárdpróbás mintabevitelre alkalmazható.

2.2.3.5. Induktív csatolású plazma (ICP) sugárforrások

Az előző fejezetekben ismertetett láng, ív, szikra, glimm, lézer sugárforrások atomspektroszkópiái alkalmazása ma jól körülhatárolható területekre korlátozódik, mivel adottságaik nem felelnek meg minden szempontból az univerzális OES sugárforrás alábbiakban összegezhető követelményeinek. Az univerzális sugárforrás:

- tegye lehetővé a fő-, mellék- és nyomelemek egyidejű jó hatásfokú gerjesztését, kimutatását és megbízható kvantitatív meghatározását a mintából,
- a spektrális zavarások és mátrix zavarások legyenek elhanyagolhatók, vagy jól korrigálhatók,
- tegye lehetővé szilárd, folyadék és gázhalmazállapotú minták bevitelét folyamatos vagy injektálásos módszerrel is.

E követelményeknek leginkább megfelelő OES módszerek kifejlesztését a Greenfield és Fassel által 1963-ban szabadalmaztatott induktív csatolású plazma sugárforrás bevezetése tette lehetővé. Az induktív csatolású plazma képét és a megvalósítására használt plazmaégő (torch) keresztmetszeti vázlatát mutatja a 10. ábra.

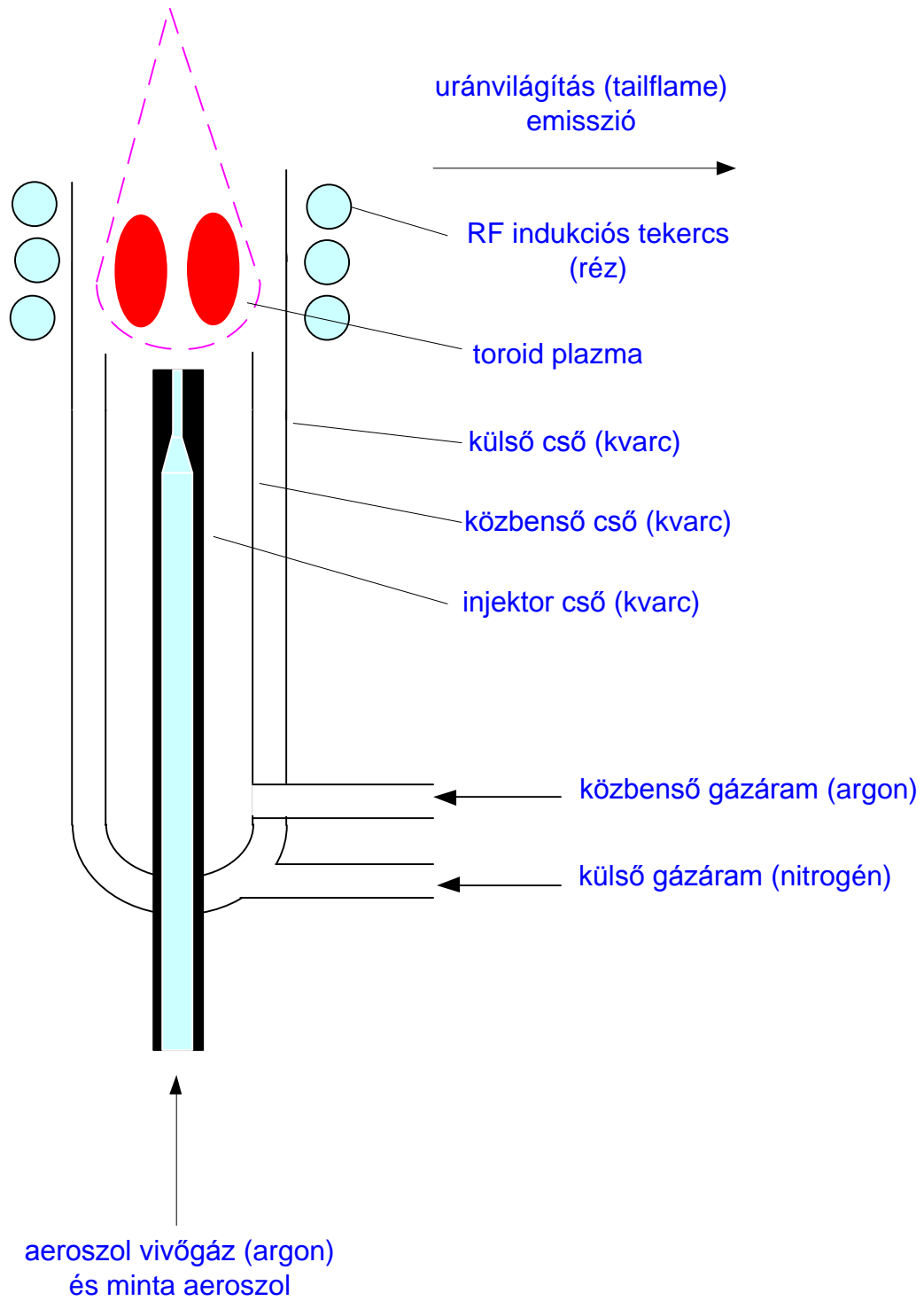
A leggyakrabban argon gázáramban induktív energiaközléssel létrehozott plazma képe hasonló a lángokhoz. Az égő három, koncentrikusan elhelyezett kvarccsőből áll. A középső csőbe vezetik a többnyire 1-2 L min⁻¹ térfogati sebességű mintaaeroszolt szállító vivőgázáramot. A külső és a közbenső cső között tangenciális irányban vezetik be a plazmafenntartó gázáramot 10-15 L min⁻¹ térfogati sebességgel. Ebben a gázáramban jön létre az indukciós tekercs belsejében a kisülés. Az önfenntartó kisülés begyújtásához kisenergiájú szikrával meg kell növelni a szabad töltéshordozók (elektronok és ionok) koncentrációját. A tekercsre a ma forgalmazott berendezésekben 27,12 vagy 40,7 MHz frekvenciájú 0,5-2,5 kW teljesítményű váltóáramot kapcsolnak. A tekercs belsejében mozgó, töltéssel rendelkező részecskék a váltakozó mágneses tér hatására rezgésbe jönnek, s mozgási energiájuk megnövekszik. Ezek a részecskék a plazmagáz atomjaival ütközve lavinaszerű ionizációt okoznak, s így a tekercs belsejében mintegy 10000 K hőmérsékletű forró plazma alakul ki. A külső csőfal mellett tangenciálisan bevezetett plazmagáz hűtő hatása megvédi a külső kvarccsövet a megolvadástól. A belső és a középső cső között bevezetett kb. 1 L min⁻¹ térfogati sebességű közbülső gázáram megemeli a plazmát, s így az nem kerül érintkezésbe a közbülső és belső kvarccső

végével a tekercs alatt. A külső kvarccső átmérője 20-30 mm. Az indukciós tekercsset vörösréz csőből készítik, s belsejében hűtővizet áramoltatnak. A tekercs belsejében kialakuló plazma toroid gyűrű formájú, mivel a középső csövön nagy lineáris sebességgel bevezetett aeroszol tartalmú vivőgáz szinte „átfúrja” a forró plazma belsejét. A többnyire pneumatikus oldatporlasztással bejutó mintaaeroszol így viszonylag hosszú ideig halad át ezen a magas hőmérsékletű zónán, s eközben gyakorlatilag teljesen elpárolog, atomizálódik, gerjesztődik és ionizálódik, azaz plazma állapotba kerül, s a tekercs fölötti zónába kijutva létrejön a lángszerű plazma (tailflame), amely az OES célra legjobban hasznosítható analitikai zónát jelenti (11. ábra). A legtöbb ma gyártott ICP spektrométerben ezt a lángot oldalról figyelik, bár egyes készülékekben az axiális végablakos megfigyelést is alkalmazzák. Mivel a plazmában mind axiális, mind radiális irányban jelentős a hőmérséklet változása, a gerjesztési feltételek a különböző gerjesztési energia igényű elemekre a plazma más-más térelemeiben optimálisak. Ezért oldalirányú megfigyelésnél a megfigyelési magasságot (a tekercs felső menete és az optikai tengely távolsága) feltétlenül optimálni kell. Egyelemes meghatározásoknál szekvens spektrométer alkalmazásakor minden elemre külön-külön optimalizálhatjuk a megfigyelési magasságot. Szimultán sokcsatornás elemanalízis esetében kompromisszumot keresünk a megfigyelési magasság beállításában.

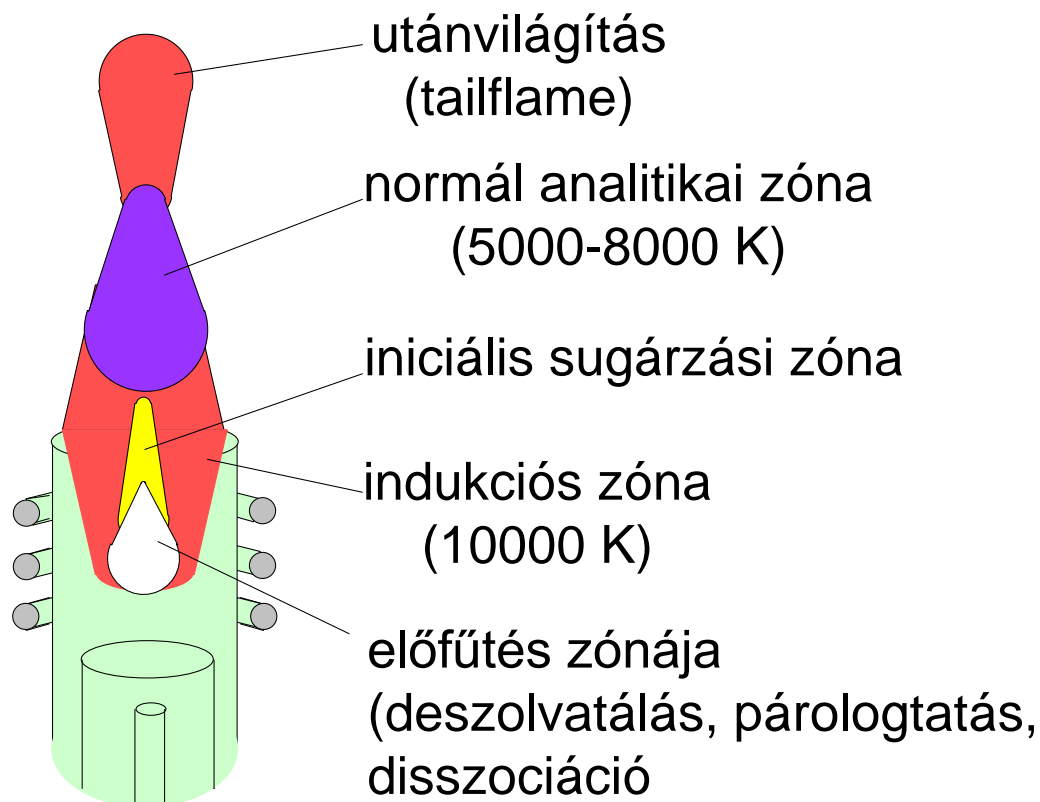
Az induktív csatolású plazma analitikai zónájában nincs jelentős eltérés a lokális termodinamikai egyensúly állapotától, s az elektronkoncentráció elegendő ahhoz, hogy az ütközéses gerjesztési és ionizációs folyamatok kiegyenlítsék a sugárzásos energiaveszteséget. Az ICP plazmában az ütközéses gerjesztés és ionizáció mellett jelentős szerepet játszanak a gerjesztett metastabil állapotú argonatomok is.

Az ICP plazma azért vált az OES domináló sugárforrásává, mert segítségével legjobban megközelíthetők az ideális sugárforrásra lefektetett követelmények. Elegendő energiával rendelkezik a bejuttatott minta elpárologtatásához, atomizációjához és gerjesztéséhez. Mintegy hetven elem ng cm^{-3} nagyságrendű kimutatási határral négy-öt koncentrációnagyságrendben lineáris kalibrációval meghatározható segítségével. Az ICP-OES mára kifejlesztett eszközei elsősorban oldatminták porlasztásos bevitelével működnek, de kifejlesztettek szilárd minták bevitelére is alkalmazható eszközöket (6. ábra). Az ICP-OES azonban elsősorban oldatos elemzési módszer, s ezért az oldatminták bevitelére alkalmazott módszerek áttekintését is célszerű ebben a fejezetben megtenni.

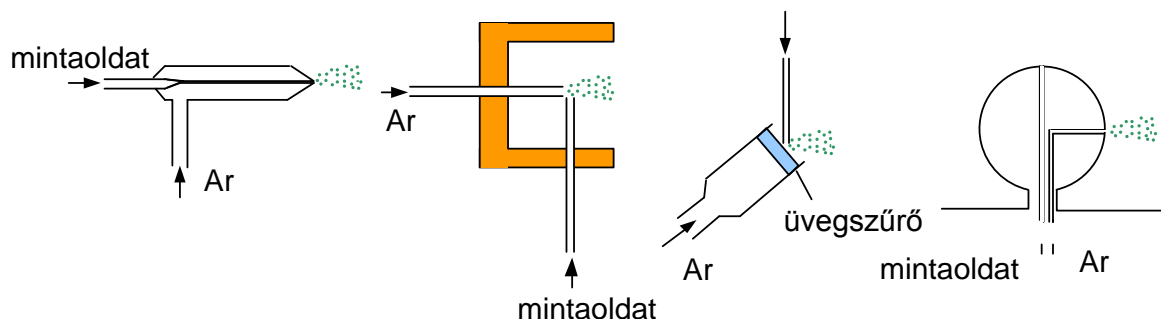
Az induktív csatolású plazmába az oldatminták porlasztásával nyert aeroszol áramot a belső vivőgázárammal juttatjuk be. Az $1-2 \text{ L min}^{-1}$ vivőgázáram és a szokásos plazma működtetési mód esetén a μm átlagos átmérőjű aeroszol cseppek néhány ms ideig tartózkodnak a plazmában. A mintaoldatból történő aeroszol előállítás, a cseppképződés és a cseppek méreteloszlását az oldat jellemzői (anyagi minősége, sűrűsége, belső súrlódása és felületi feszültsége) és a porlasztórendszer tulajdonságai határozzák meg. A porlasztóval előállított aeroszolt többnyire nem juttatják közvetlenül a plazmába, hanem a nagyobb cseppek kihullását lehetővé tevő ködkamrába vezetik. Legkorábban a nagysebességű gázárammal működő pneumatikus porlasztókat fejlesztették ki, amelyek $1-5 \text{ ml min}^{-1}$ folyadékfelszívással 1-5% porlasztási határfokkal működnek (12. ábra).



10. ábra Az ICP-égő keresztmetszeti képe

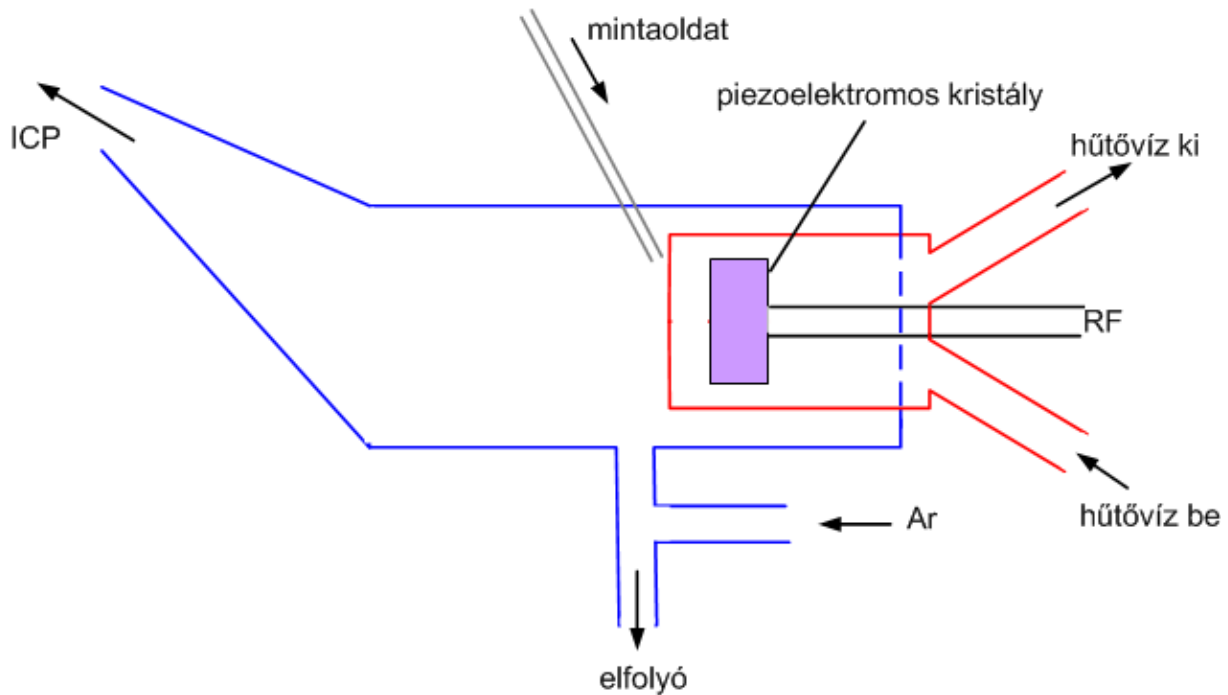


11. ábra Az ICP kisülésben kialakuló különböző hőmérsékletű zónák

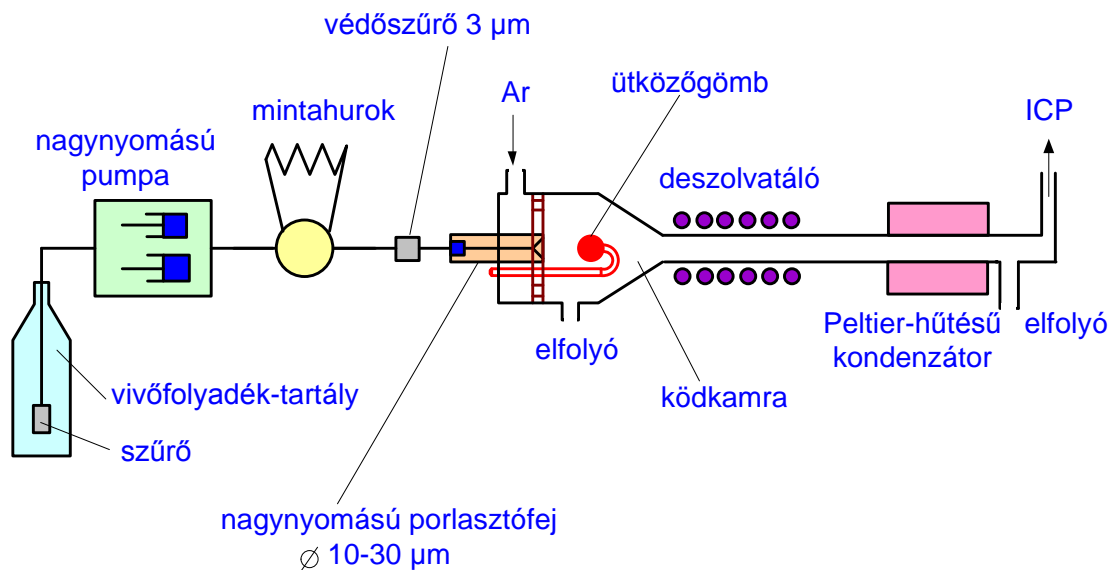


12. ábra Pneumatikus porlasztók: (A) Meinhard-féle koncentrikus, (B) keresztáramlásos, (C) üvegszűrős, (D) Babington-típusú

Egyes típusoknál a folyadékáram felszívást perisztaltikus pumpával is segíteni kell. Legelterjedtebb a Meinhard-féle koncentrikus porlasztó, amelynél azonban nagyobb sótartalmú oldatok (>1%) porlasztásakor nem zárható ki a sókiválás a kapilláris végén. A később kifejlesztett nagyhatékonyságú mikrokoncentrikus porlasztóval a folyadékfelszívást $0,01-0,1 \text{ ml min}^{-1}$ értékre lehet csökkenteni, s a porlasztási hatásfok 20% körüli értékre növelhető. A nagyobb sótartalmú oldatok porlasztására jól bevált a Babington-típusú porlasztó, amelynél a mintaoldatból kialakított áramló folyadékfilmet vezetik a porlasztógáz fúvókára. Az ultrahangos (13. ábra) és a nagynyomású hidraulikus porlasztók (14. ábra) a folyadékáram porlasztását mechanikai úton valósítják meg, s a keletkezett aeroszolt a ködkamrába bevezetett argon vivőgázárammal juttatják a plazmába.



13. ábra Ultrahangos porlasztó



14. ábra Nagy nyomású hidraulikus porlasztó

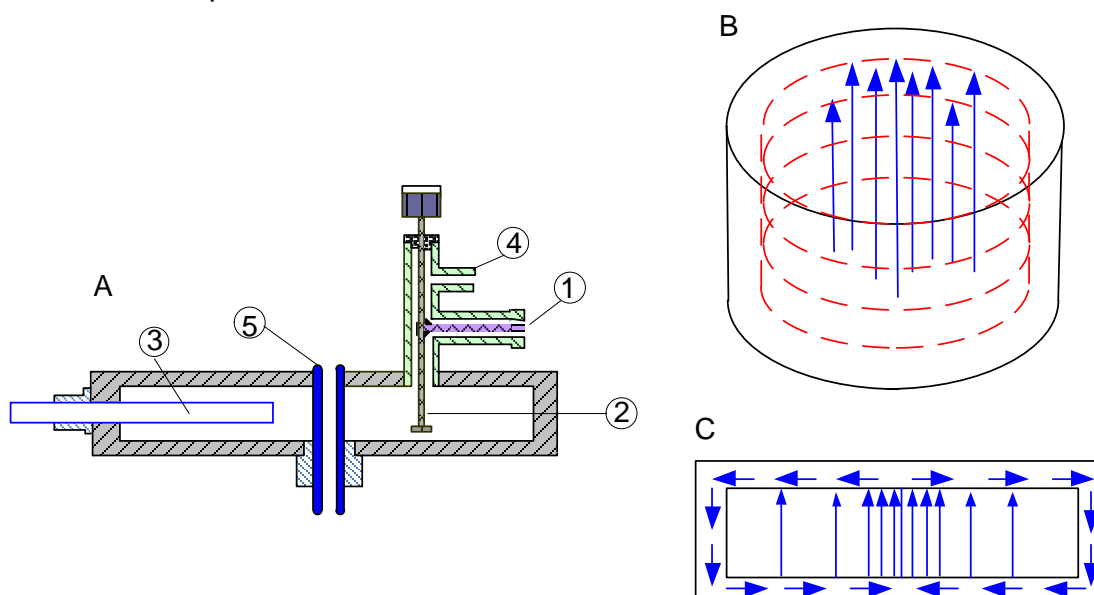
Ezekkel az eszközökkel 50-80%-os hatásfokú porlasztás is elérhető. Ez a nagy oldószermennyiség lehűti, sőt ki is olthatja a plazmát. Emiatt az ilyen típusú berendezésekben deszolvatáló egységet kell alkalmaznunk az oldószer eltávolítása érdekében. A mintabevitel módját a vizsgálandó mintaoldatok típusa (vizes, szerves) és töménysége figyelembevételével kell megválasztani. Ügyelnünk kell arra is, hogy a kalibráció során alkalmazott összehasonlító oldatok és a mintaoldat porlasztási sajátosságai ne különbözzenek, ellenkező esetben jelentős „porlasztási mátrixhatásra” számíthatunk.

A 6. ábra alapján látható, hogy elektrotermikus párologtató eszközökkel, szikra- vagy lézerporlasztással szilárd minták is betáplálhatók az induktív plazmába. Ezekben az eszközökben az elpárolgó szilárd minta gőzeiből a bevezetett vivőgáz hatására mikroaeroszol keletkezik, s ebben az állapotban már alacsonyabb hőmérsékleten is szállítható a minta nagyobb (20-30 cm) távolságra is. Ezek a módszerek – ellentétben a nagystabilitású folyamatos bevitelt lehetővé tévő oldatporlasztással – impulzusszerű mintabevitelt eredményeznek. Ezért ezekhez a spektrométer üzemmódját is alkalmassá kell tenni időben változó (tranziens) jelek mérésére és feldolgozására.

Gázalakú mintabevitelt elsősorban a hidridfejlesztéses technikákkal alkalmazunk. Ezeket részletesebben az atomabszorpciós spektrometriánál ismertetjük.

2.2.3.5. Mikrohullámmal indukált plazma (MIP) sugárforrások

Áramló nemesgázokban (Ar, He) mikrohullámú energiaközléssel is létrehozhatók spektroszkópiai célra jól hasznosítható plazmák. Többnyire 2,45 GHz frekvencián működő eszközöket használnak. Energiaközlésre különböző megoldásokat alkalmaztak, szélesebb körű alkalmazást az atmoszférikus nyomáson is stabil működtetést biztosító üregrezonátorok nyertek. A megfelelő teljesítményű magnetronnal működő generátorból tápvonalon vagy koaxiális hullámvezetőn keresztül kicsatolt mikrohullámmal célszerűen méretezett rezonátorban állóhullámot hoznak létre, s ez tartja fenn a plazmát a maximális térerősségű helyen átvezetett kisülési csőben. A 15. ábra mutatja a Beenakker által kifejlesztett TM(010) módusú hengeres üregrezonátor keresztmetszeti képét, s az ebben kialakuló erővonal és áram-irányvonal képet. A 3. táblázat mutatja az ebben létrehozható MIP ill. az ICP kisülés üzemeltetési paramétereinek összehasonlítását.



15. ábra Beenakker által kifejlesztett van Dalen által módosított TM (010) módusú üregrezonátor

A: A TM (010) módusú üregrezonátor vázlatja (1. a mikrohullámú energia koaxiális becsatolása, 2. változtatható helyzetű csatoló antenna, 3. kerámia hangoló rúd, 4. levegő hűtés becsatolása, 5. kisülési cső); B: Az elektromos (folytonos vonal) és mágneses tér (szaggatott vonal) erővonal képe, C: a falban futó áram irányvonalai

Paraméter	ICP	MIP
Gerjesztő elektromos tér frekvenciája	5-40 MHz	$\geq 2,45$ GHz
Betáplált elektromos teljesítmény	≥ 1000 W	≤ 200 W
Plazma fenntartó gázáram	Ar vagy N ₂ 10-20 dm ³ min ⁻¹	Ar vagy He 0,1-2 dm ³ min ⁻¹
Gáznyomás	1 bar	0,01-1 bar

3. táblázat Az ICP és MIP kisülés üzemeltetési paramétereinek összehasonlítása

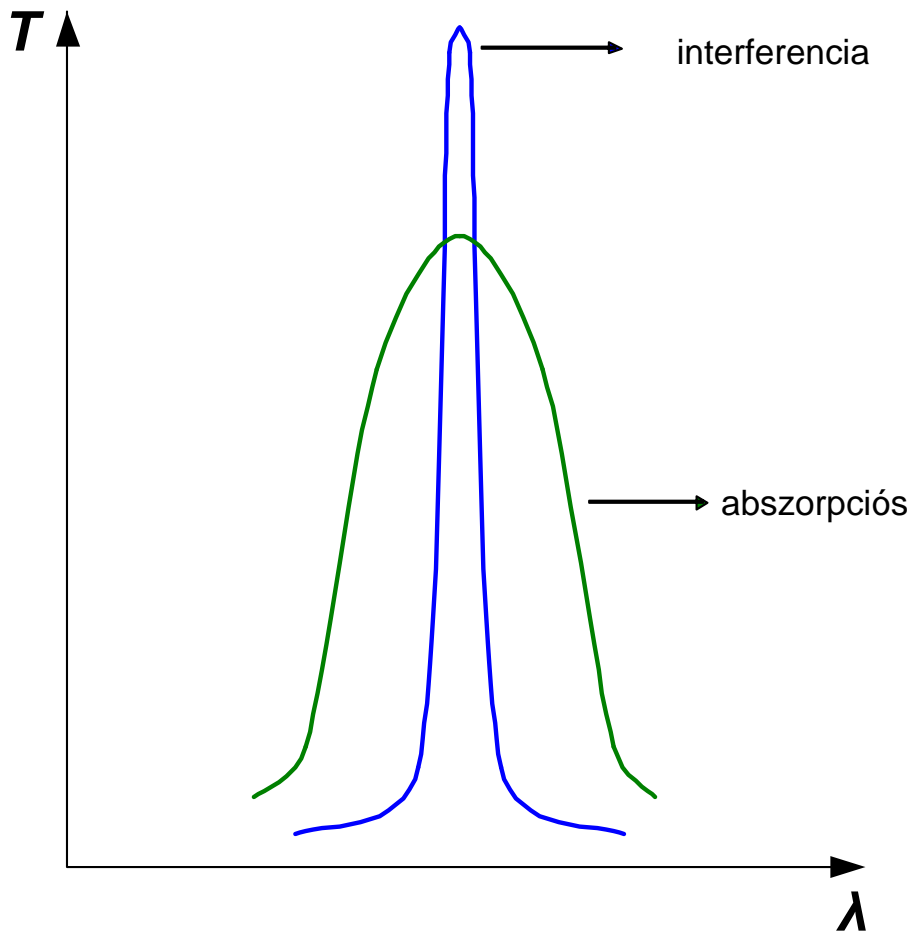
A MIP kisülés egyszerűbb és olcsóbb berendezéssel megvalósítható, mint az ICP. Lényegesen kisebb a nemesgázfogyasztása, mint az ICP-nek. Előnyös adottsága a MIP-nek, hogy héliummal is fenntartható. A hélium plazmában folyamatosan keletkező nagyenergiájú metastabil részecskék hatékonyan segítik a nagy ionizációs energiájú nemfém elemek gerjesztését. Ugyanakkor a rendelkezésre álló kisebb energia miatt szilárd és oldatminták bevitele, elpárologtatása és atomizációja nehézségekkel jár, s az ezzel kapcsolatos mátrixhatások is jelentős mértékűek. A MIP a gázelemzések és az elem-specifikus gázkromatográfiás detektálás területén versenyképes alternatívát kínál az ICP-hez képest. Az oldatos mintabevitel megvalósítására számos megoldás született már, ezek azonban csak speciális alkalmazásokban főleg mikromennyiségű minták vizsgálatára bizonyultak előnyösnek. Ma is több kutatócsoport foglalkozik nagyteljesítményű MIP égők kifejlesztésével, rutin alkalmazásra megfelelő konstrukció azonban még nem került forgalomba.

2.3. Spektrométerek

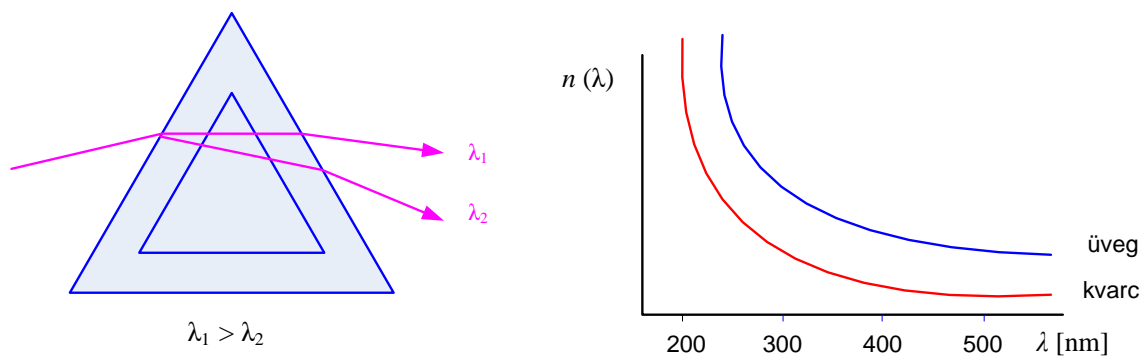
2.3.1. Hullámhossz szerinti felbontás

Az OES sugárforrásainak emissziójából származó analitikai információt spektrométerek segítségével nyerjük ki. OES célokra túlnyomórészt hullámhossz-diszperzív⁴ spektrométereket alkalmazunk. Ezek felbontóképességét mindig úgy kell megválasztani, hogy az analitikai feladatnak megfelelően a hasznos információt hordozó sugárzást (színkép-vonalintenzitást) kellő biztonsággal meg tudjuk különböztetni a zavaró sugárzásoktól. A spektrométer teljes optikai konstrukciójának kialakításában figyelembe kell vennünk a sugárforrás méretét, sugárzásának a spektrométerbe történő bejuttatási lehetőségeit, a fotoelektromos detektorrendszer érzékelő elemeinek térigényét, geometriai adottságait.

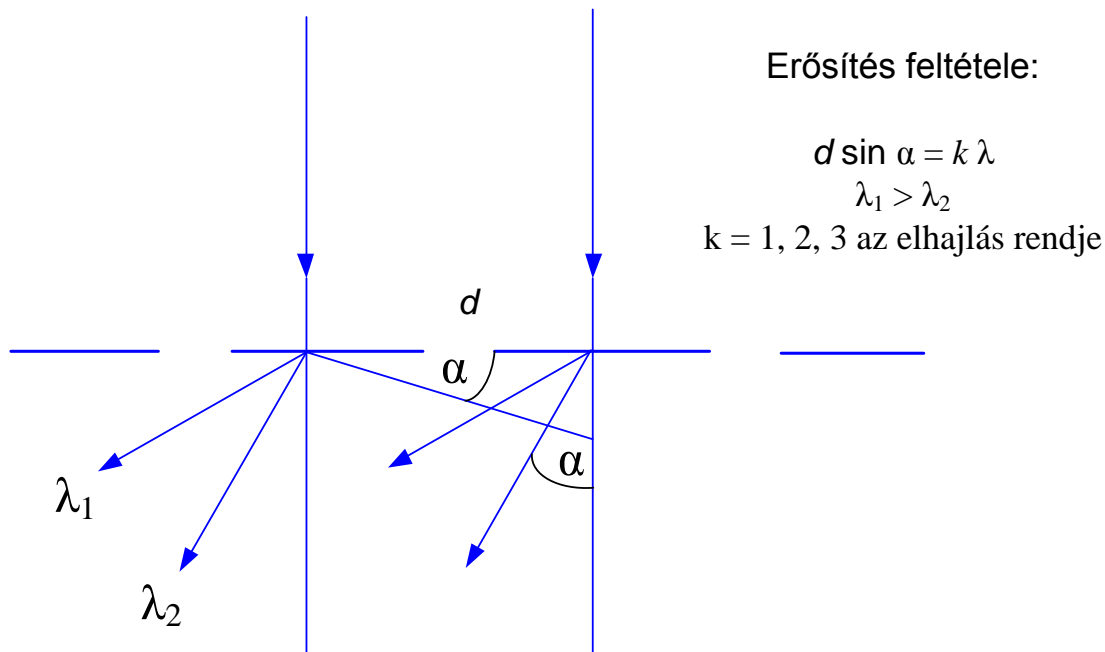
⁴ Az infravörös spektrometriában használatos Fourier transzformációs interferometriás spektrométerek elvileg alkalmazhatók ultraibolya és látható tartományban is. Gyakorlatilag analitikai célokra azonban nem terjedtek el.



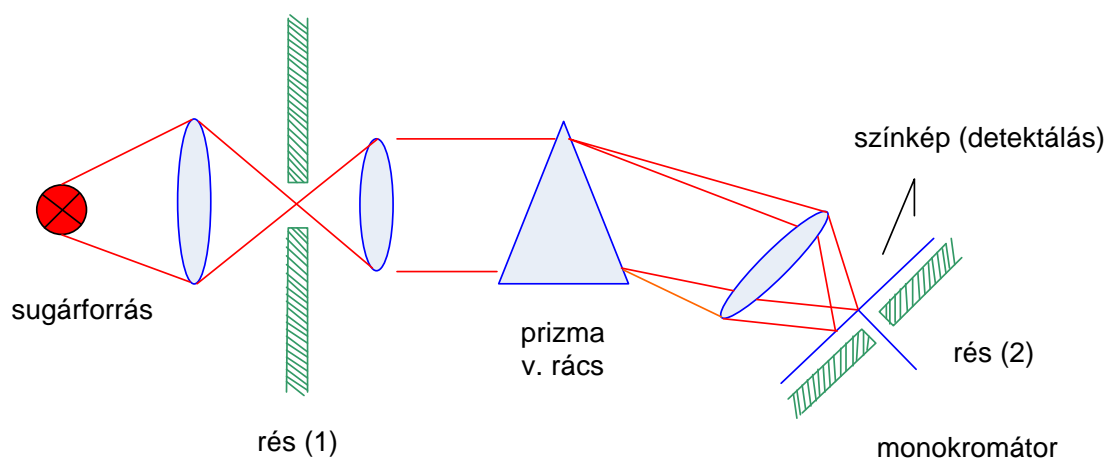
16. ábra A fényelnyelés ill. interferencia alapján működő színszűrők transzmittanciájának hullámhossz szerinti változása



17. ábra A prizmás fénybontás alapelve



18. ábra Fénybontás optikai rácscsal



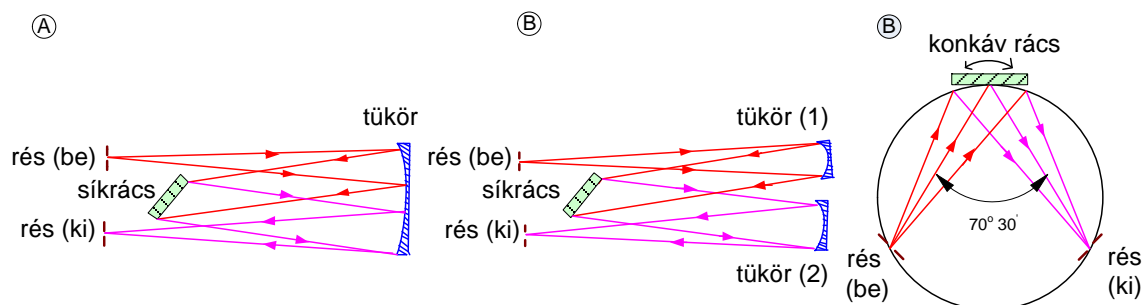
19. ábra A hullámhosszdiszperzív fénybontó eszközök felépítésének sémája

A spektrométerek megvilágításának tervezésekor arra törekszünk, hogy a sugárforrás analitikai szempontból hasznosítható zónájából származó sugárzást minél nagyobb mértékben bejuttassuk a felbontó rendszerbe. Leggyakrabban a sugárforrásnak a belépő résre történő leképezését alkalmazzuk, esetenként száloptikai fényvezetéssel kombinálva. Az ív- és szikrakisülések esetében gyakran alkalmazzuk a kollimált homogén résátvilágítást biztosító közbenső leképezéses megoldást. A leképezésre többnyire olyan lencsét alkalmazunk, amelyek az ultrabolya tartományban kellő áteresztő képességgel rendelkeznek (kvarc >165 nm, MgF_2 és LiF <160 nm). A 190 nm alatti tartományban a megvilágítórendszert és a spektrométert evakuálni kell, vagy védőgáz (N_2 , Ar) öblítéssel ellátni, a levegő oxigénjének nagy UV-abszorpciója miatt.

A ma gyártott spektrométerekben szinte kizárólag reflexiós rácsos hullámhosszfelbontást alkalmaznak. Mind a síkrácsos, mind a homorúrácsos megoldás használatos. Ez utóbbi esetben a rács egyúttal homorú tükörként működve a belépő rés leképezését is megoldja. A rácsok túlnyomó részét holografikus technikával készítik, a különlegesen nagy felbontást biztosító lépcsős (echelle) rácsokat azonban mechanikus karcolással állítják elő. A rácsokkal elérhető felbontóképesség ($\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$) függ a rácsbeosztás (vonalak) sűrűségétől (s) és a rács szélességétől (W), azaz összes vonal számától (N) és az elhajlás rendjétől (k):

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = k \cdot s \cdot W = k \cdot N$$

A felbontóképesség és a kilépőrés szélessége határozza meg a spektrométer sávszélességét.



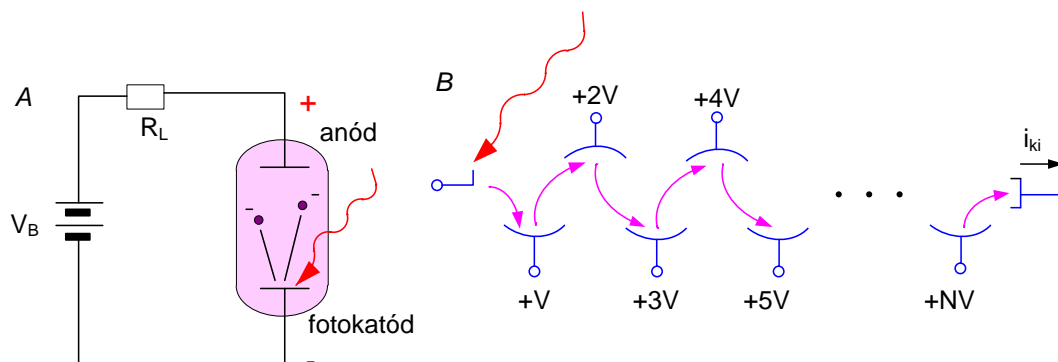
20. ábra Rácsos spektrométerek elrendezése

A) síkrácsos Ebert-rendszer, B) síkrácsos Czerny-Turner rendszer, C) konkáv rácsos Rowland-körös elrendezés

A 20. ábra mutatja a leggyakrabban alkalmazott rácsos spektrométer elrendezéseket. A polikromátor típusú berendezéseket általában konkáv ráccsal építik Rowland-körös elrendezésben. A Rowland-kör a konkáv rács görbületi sugarával megegyező kör, a belépőrés, a rács és a fotodetektorok egyaránt ezen a körön vannak elhelyezve.

2.3.2. Foelektromos érzékelők

A hullámhossz szerint felbontott sugárzás intenzitását a spektrométerekben a külső vagy belső fényelektromos hatás elvén működő fotodetektorokkal mérjük. A külső fényelektromos hatáson alapul a vákuum fotodiódák (fotocellák) és az ezekből kifejlesztett fotoelektronsokszorozók működése (21. ábra).



21. ábra A vákuumfotodióda (A) és a fotoelektronsokszorozó (B) működési vázlata.

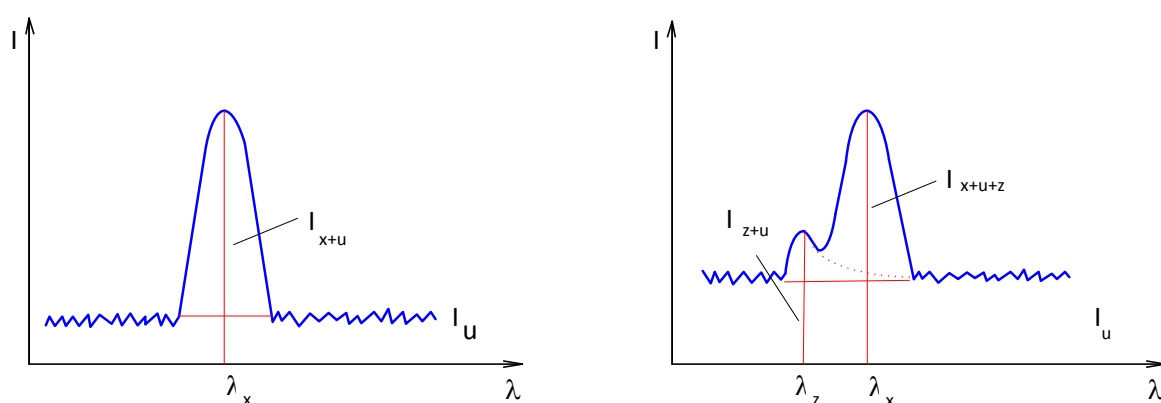
A katódfémből a beérkező fotonok elektronokat váltanak ki, ha a $h\nu$ energiájuk elegendő a kilépési munka fedezetére. A kilépő elektronok az anódon áramot keltenek, melynek energiája bizonyos határok között arányos az egységnyi felületre időegység alatt érkező fotonok számával, azaz a mérendő sugárzási intenzitással. A fotoelektronsokszorozókban a fénykvantum hatását másodlagos elektronemisszióval a katód után fokozatosan növekvő pozitív feszültségre kapcsolt dinódákkal megsokszorozzuk. Ezáltal jóval kisebb intenzitásokat is mérni tudunk, mint a vákuum fotodiódákkal. Megfelelő körülmények között akár egyetlen foton beesését is érzékelni tudjuk. A klasszikus polikromátor típusú spektrométereket ma is fotoelektronsokszorozókkal építik, amelyek az igen kis intenzitások mérésére is jól használhatók. Kicsi a tehetetlenségük, így időben gyorsan változó intenzitásjelek követésére is alkalmasak, ugyanakkor megfelelő elektromos kapcsolással képesek integráló üzemmódban is működni.

A belső fotoelektromos hatáson alapul a félvezető fotodetektorok működése. A beeső foton a félvezető kristály betöltött vegyértéksávjából egy elektront a betöltetlen (vagy részben betöltött) gerjesztési energiasávba (az ún. vezetési sávba) emel. A keletkező szabad elektron-lyuk pár megnöveli a vezetőképességet. Ez a változás megfelelő eszközökkel (fotodióda, CCD-érzékelők stb.) elektromos jellé alakítható. A félvezető detektorok fontos jellemzője az integráló képesség, azaz bizonyos időhatárok között a beeső fénykvantumok hatása összegezhető. Ezért használhatók időben változó intenzitásjelek integrálására. A különböző félvezető detektorelemek (pixelek) méretét egyre csökkentik, ma ez 1-10 μm tartományba esik. Az érzékelő pixelek egy- vagy kétdimenziós elrendezésben képalkotó típusú detektorra szervezhetők, s így segítségükkel nagyobb hullámhossztartomány is áttekinthető. A spektrométer optikai felbontóképessége és a fókusz síkban érvényes lineáris diszperzió (nm/mm) határozzák meg az ilyen berendezések alkalmazási lehetőségeit. A megadott pixelméretekből kiszámítható, hogy a geometriai és optikai felbontóképesség összehangolása esetén a szokásos spektrométerekben egy-egy ilyen érzékelővel (diódasor, CCD-, CID-detektor) mintegy 5-10 nm szélességű hullámhossztartomány (ablak) tekinthető át. A félvezető detektorok UV-érzékenyítés nélkül 300-1100 nm között használhatók. A képalkotó (vagy sokcsatornás) detektorokban az egyes pixelekben keletkező összegezett hatást időben egymás után olvassuk ki, tehát valójában gyors pásztázó rendszernek tekinthetők. A kiolvasási idő és a képelemek száma együttesen határozzák meg a spektrum megfigyelésének időfelbontását.

Az előzőekben vázolt fotoelektromos detektálási módszerek jellemzőit áttekintve megállapíthatjuk, hogy ezek az eszközök olyan sebességű és tömegű adatgyűjtést és jelfeldolgozást követelnek meg, amely hatékonyan csak számítógéppel valósítható meg. Ma a legegyszerűbb spektrométerek is számítógépes adatgyűjtéssel működnek. A különböző készülékek értékét, gyakorlati használhatóságát nagymértékben befolyásolja a beépített szoftver teljesítőképessége.

2.3.3. A háttérkorrekció problémája

Az optikai emissziós színeképelemzésben az elemzésre kiválasztott színeképvonalak (elemzővonalak) sugárzása hozzáadódik a folytonos háttérsugáráshoz (I_u), s nem kellő felbontás esetén más eredetű vonalak (zavaró vonalak) is zavarhatják az elemzővonal (I_x) intenzitásának meghatározását (22. ábra)



22. ábra A háttérsugárzás és zavaróvonal-sugárzás hatása az (I_x) elemzővonal intenzitására

Pásztázó monokromátorok és képképző detektorok alkalmazásakor ilyen esetekben az elemzővonal λ_x hullámhosszától különböző távolságokban mért háttérintenzitásából extrapolációval megállapíthatjuk a zavaró intenzitások (I_u , I_z) nagyságát, és azt levonhatjuk I_{x+u+z} értékéből. A rögzített kilépőrésel rendelkező polikromátorok esetében a belépő rés rezgésével vagy rezgő képeltérítő kvarclemmez beépítésével tudjuk a rögzített helyzetű elemzővonalak körüli színeképrészletet letapogatni. Ma az analitikai célra gyártott polikromátor spektrométerekbe általában beépítik a háttérkorrekciót lehetővé tevő eszközöket.

2.4. Az OES analitikai módszerek gyakorlati alkalmazása

Az előző fejezetekből kitűnik, hogy az optikai emissziós színeképelemzés ma rendkívül változatos és hatékony eszközöket kínál a kémiai elemzés számára. Különböző módszereivel szinte a teljes periódusos rendszer meghatározása lehetséges a gyakorlati igényeknek megfelelő pontossággal és kimutatási képességgel a legkülönbözőbb mintaanyagokban. Egy adott elemzési alkalmazáshoz szükséges eszközök megválasztásához az analitikai teljesítményjellemzők mellett figyelembe kell vennünk a szükséges berendezés bonyolultsági fokát, a beruházási és működtetési költségeket is. A 4. táblázatban összefoglaló áttekintést adunk a különböző OES módszerek eszközeiről, alkalmazási területeiről, teljesítőképességéről és költségeiről.

Plazma típus	Spektrométer típusa (Felbontás/detektálás módja)	Mintatípus / alkalmazási terület	Kimutatási határ		Költségek	
			Relatív	Abszolút	Beszerezési	Üzemelési
Láng	Színszűrő + fotoelektronszorzó Czerny-Turner monokromátor + fotoelektronszorzó	Oldatok / alkáli- és alkáliföldfémek víz / talaj / biológiai mintákból	1 $\mu\text{g cm}^{-3}$		+	+
Ív DCP-plazma	Polikromátor spektrométer, háttérkorrekciós lehetőséggel	Fémek / kőzetek / talajok / kerámiák Oldatok	0,1-2 $\mu\text{g g}^{-1}$ 10-100 ng cm^{-3}	1-20 ng	++	++
Szikra	Polikromátor spektrométer, háttérkorrekciós lehetőséggel	Fémek / fémötvözetek	1-5 $\mu\text{g g}^{-1}$	10-100 ng	+++	+
Glimmkisülés (Grimm-féle síkkatódos)	Polikromátor spektrométer háttérkorrekcióval Pásztázó spektrométer	Fémek (felületi rétegek) Nemvezető porok	0,1-5 $\mu\text{g g}^{-1}$	1-5 ng	+++	+
ICP	Polikromátor spektrométer háttérkorrekcióval Pásztázó monokromátor Polikromátor - képkalkó detektoros spektrométer	Oldatok (gázok, feltárással szilárd minták) Univerzális elemanalízis: ipari, környezeti, biológiai mintákból HPLC elemspecifikus detektálás	10-20 ng cm^{-3}	0,1-1 ng	+++	+++
MIP	Pásztázó monokromátor	Gázok, gázkromatográfiás eluátumok, oldatok, GC- elemspecifikus detektálás	2-40 ng cm^{-3}	0,05-1 ng	++	+

4. táblázat Az OES módszerek főbb jellemzői és gyakorlati alkalmazása

[(+) mérsékelt; (++) közepes, (+++) nagy]

Látható, hogy kimutatási képesség, továbbá a táblázatban nem részletezett egyéb teljesítményjellemzők (lineáris dinamikus tartomány, pontosság, megbízhatóság, mátrixfüggetlenség) szempontjából az ICP-OES gyakorlati alkalmazása legkedvezőbb és így a leggyakoribb. Meg kell azonban említeni, hogy a beruházási és működtetési költségek is a legnagyobbak. A spektrokémiai műszergyártásban az elmúlt egy-másfél évtizedben rendkívül intenzív tökekoncentráció történt, s ez is az ICP-OES dominanciáját segítette. Ugyanakkor azonban hangsúlyoznunk kell, hogy ez a beruházási és üzemeltetési költségszint egyszerűbb vagy speciális feladatokban nem mindig gazdaságos.

3. Atomabszorpciós spektrometria

Jóllehet az atomok abszorpciós színekéjét már Bunsen és Kirchoff is észlelte, az első gyakorlatban is jól használható megoldást az atomabszorpciós színeképelemzésre csak 1955-ben közölte Walsh. Az általa alkalmazott lángatomizációs technika egyszerűsége és robusztus volta következtében rendkívül gyorsan bekerült az elemanalitika gyakorlatába, mint jellegzetes szekvens, egyelemes mérés technika oldatok elemzésére. A hatvanas évek elején kezdődött az elektrotermikus (grafitkemencés) atomizátorok fejlesztése, amelyekkel mikromennyiségű oldatok (szilárd sók) rendkívül jó kimutatási képességgel vizsgálhatók. A szimultán sokelemes atomabszorpciós mérés technikák kidolgozása csak az utóbbi egy-másfél évtizedben kezdődött, s nemrég jelent meg kereskedelmi forgalomban is az első e célra alkalmas készülék.

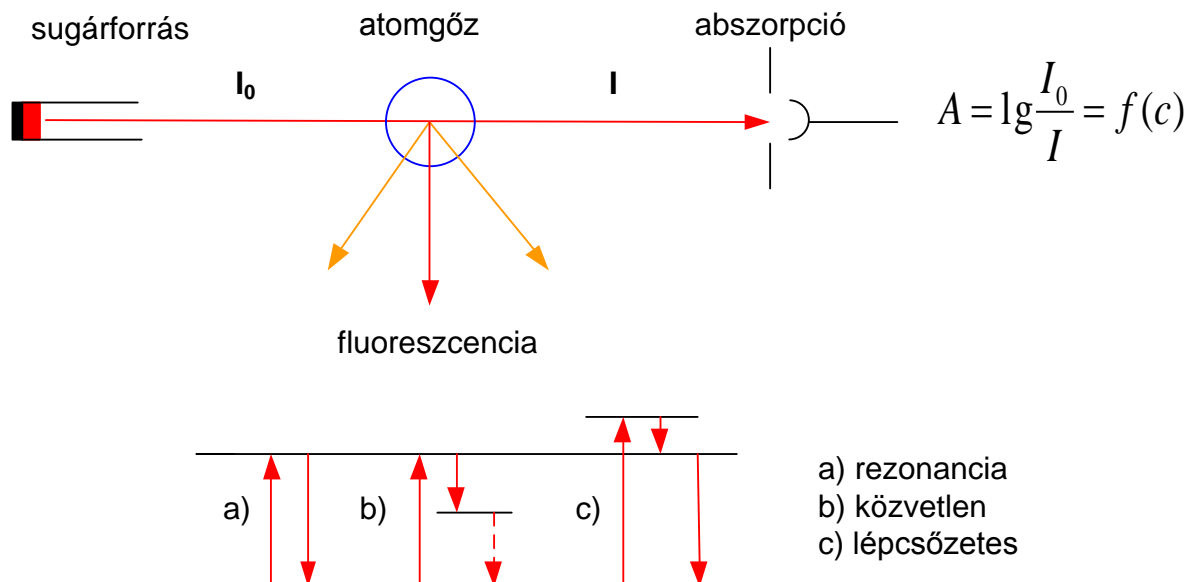
3.1. Az atomabszorpció és atomfluoreszcencia elméleti alapjai

A spektroszkópiai feorrásokban elpárologtatott és atomizált anyagok gerjesztésének mértéke különböző hőmérsékleteken gerjesztési energiájuk növekedésével exponenciálisan csökken (l. 2.2. fejezet). Az 5. táblázat szerint időegység alatt a különböző atomoknak csak kis hányada kerül gerjesztett állapotba, s így csak ez a kis hányad bocsát ki spontán sugárzást.

Vonal [nm]	g_m/g_n súlyfaktor- arány	$N_m / N_n = g_m / g_n \exp\left(-\frac{E_m - E_n}{kT}\right)$			
		2000 K	3000 K	4000 K	5000 K
Cs 852,1	2	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-2}$	$6,82 \cdot 10^{-2}$
Na 589,1	2	$9,86 \cdot 10^{-6}$	$5,88 \cdot 10^{-4}$	$4,44 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$
Ca 422,7	3	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$3,69 \cdot 10^{-5}$	$6,03 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$
Zn 213,9	3	$7,29 \cdot 10^{-15}$	$5,58 \cdot 10^{-10}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$	$4,32 \cdot 10^{-6}$

5. táblázat A gerjesztett (N_m) és alapállapotú (N_n) atomok számaránya a Boltzmann-összefüggés alapján számolva néhány ismert statisztikus súlyfaktor-arány (g_m/g_n) esetében különböző hőmérsékletű atomgőzökben

Ha tehát ezt az atomgőzt átvilágítjuk megfelelő hullámhossztartományban sugárzó lámpával (23. ábra), az atomok a lámpa sugárzásából elnyelik a gerjesztési energiájuknak megfelelő fotonokat, azaz fotonabszorpció révén gerjesztett állapotba kerülnek.



23. ábra Az atomabszorpció és atomfluoreszcencia alapelve

A gerjesztéssel felvett energiát az atom leadhatja fluoreszcens sugárzással vagy más részecskével ütközve. A fluoreszcens sugárzás azonban a tér minden irányába elindulhat, s így az átvilágítás irányában az adott hullámhosszon beeső sugárzás intenzitása (I_0) az atomfelhőn áthaladva jelentősen csökken (I). A fluoreszcencia háromféleképpen valósulhat meg. Rezonancia fluoreszcencia akkor jön létre, ha a gerjesztési szintről csak az alapszintre történhet átmenet a kiválasztási szabályok megsértése nélkül. Közvetlen fluoreszcenciáról akkor beszélünk, ha a gerjesztési szintről egy alacsonyabb szintre (de nem az alapszintre) történik átmenet. Lépcsőzetes vagy közvetett fluoreszcencia úgy jön létre, ha a gerjesztési szintről első lépésben egy alacsonyabb gerjesztési szintre termikus ütközések révén sugárzás

nélküli átmenet történik. Ezt követően erről a szintről az alapszintre megy át az elektron fluoreszcens sugárzás kibocsátása közben. Rezonancia fluoreszcencia esetében az elnyelt és a kibocsátott sugárzás hullámhossza megegyezik. Az atomabszorpciós és atomfluoreszcens spektrometriában legnagyobb analitikai érzékenységet az alapszinthez tartozó rezonáns vonalakkal érhetjük el. Atomabszorpciós mérés esetén az atomgőz abszorbanciáját mérjük, atomfluoreszcens mérés esetén viszont a megvilágítás irányára merőleges irányban mérjük az atomgőz fluoreszcens sugárzási intenzitását (23. ábra). Az $A = \lg \frac{I_0}{I}$ abszorbancia illetve a fluoreszcens sugárzási intenzitás bizonyos határok között egyenesen arányos az elnyelő atomok koncentrációjával a forrásban, s így lineáris kalibrációt tesz lehetővé.

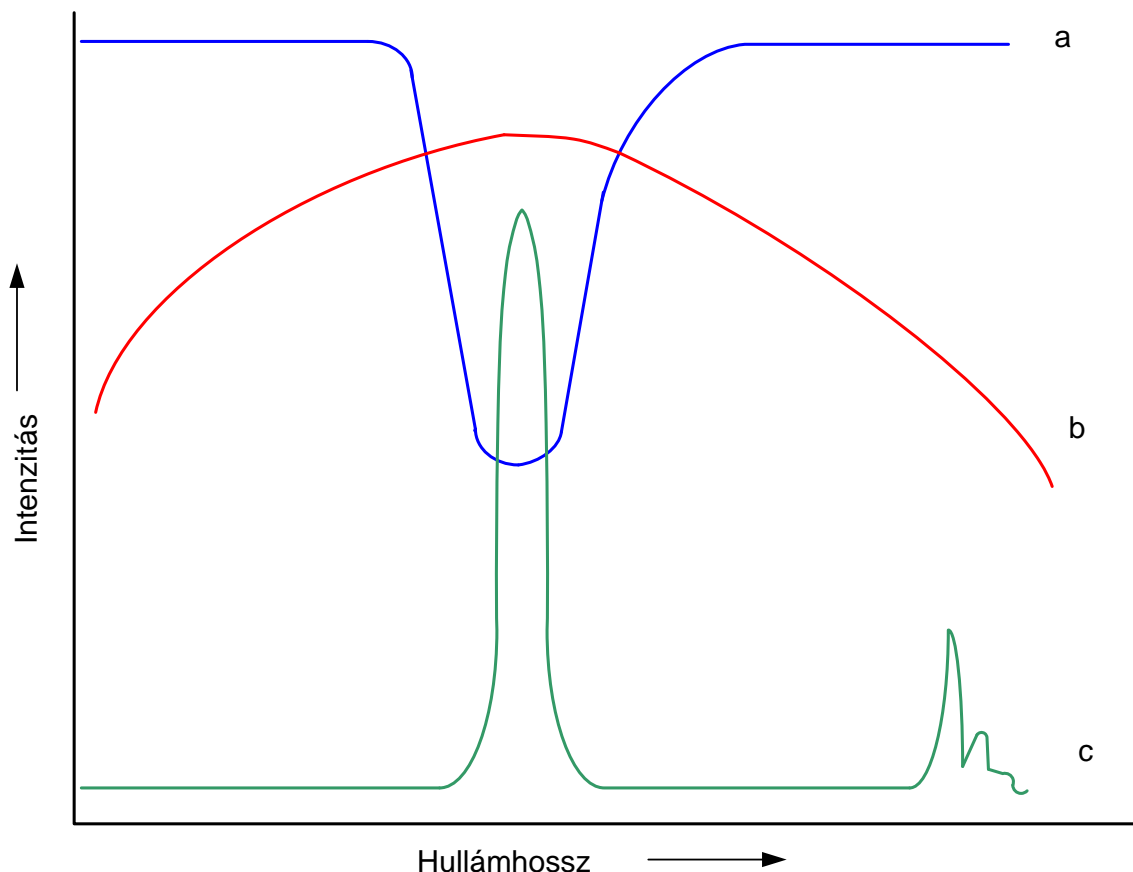
3.2. Az atomabszorpciós spektrometria eszközei, atomabszorpciós spektrométerek

A 23. ábra szerint az atomabszorpciós spektrometria megvalósításához a következő eszközökre van szükség:

1. Megfelelő hullámhossztartományban intenzíven sugárzó primer átvilágító fényforrás.
2. A vizsgálandó mintából atomgőzt előállító spektroszkópai forrás (atomizátor) megfelelő mintabeviteli egységgel ellátva.
3. Hullámhossz szerinti felbontást biztosító spektrométer az abszorbancia, emisszió vagy fluoreszcencia méréséhez.

A három egységgel szemben támasztott követelmények nem függetlenek egymástól. A 200-800 nm tartományban intenzív folytonos sugárzást állíthatunk elő pl. nagy nyomású xenonív lámpával. A gyakorlatban használt spektrométerek ~500 pm sáv szélessége azonban mintegy 250-szer nagyobb az abszorpciós színekvonal szélességénél (~2 pm). Folytonos színekű primer sugárforrás tehát csak költséges, nagy felbontóképességű spektrométerrel teszi lehetővé a kellő érzékenységgű abszorpciómérést. Ezért az atomabszorpciós spektrometriában mindmáig elsősorban a vizsgált elemek vonalas színeképét kisugárzó üregkatódos vagy elektródnélküli nagyfrekvenciás gerjesztésű gázkisülési lámpákat használjuk primer sugárforrásként. Ez esetben, mint azt a 24. ábra mutatja, az abszorpciós és az emissziós vonalszélesség összemérhető, s a monokromátornak mindössze annyi a feladata, hogy a megfelelő hullámhosszú elemzővonalak kiválasztását lehetővé tegye.

A vonalas színekű sugárforrások alkalmazásának további nagy előnye, hogy rendkívüli mértékben leegyszerűsíti az elemzővonalak hullámhosszának azonosítását. Az ilyen típusú spektrállámpák alkalmazása miatt az atomabszorpciós méréstechnika jellegzetes egyeletes módszerként terjedt el. Minden egyes elem méréséhez más lámpát kell a készülékbe behelyezni. A szimultán sokelemes mérés megoldásához hangolható diódalézer fényforrásokkal is kísérleteznek a fejlesztők. Ezeknek nagy előnye, hogy a monokromatikus lézersugárzás elvileg szükségtelenné tenné a monokromátor alkalmazását. A többelemes méréshez azonban több lézer egyidejű alkalmazása szükséges eddig még ilyen típusú berendezés nem került kereskedelmi forgalomba.



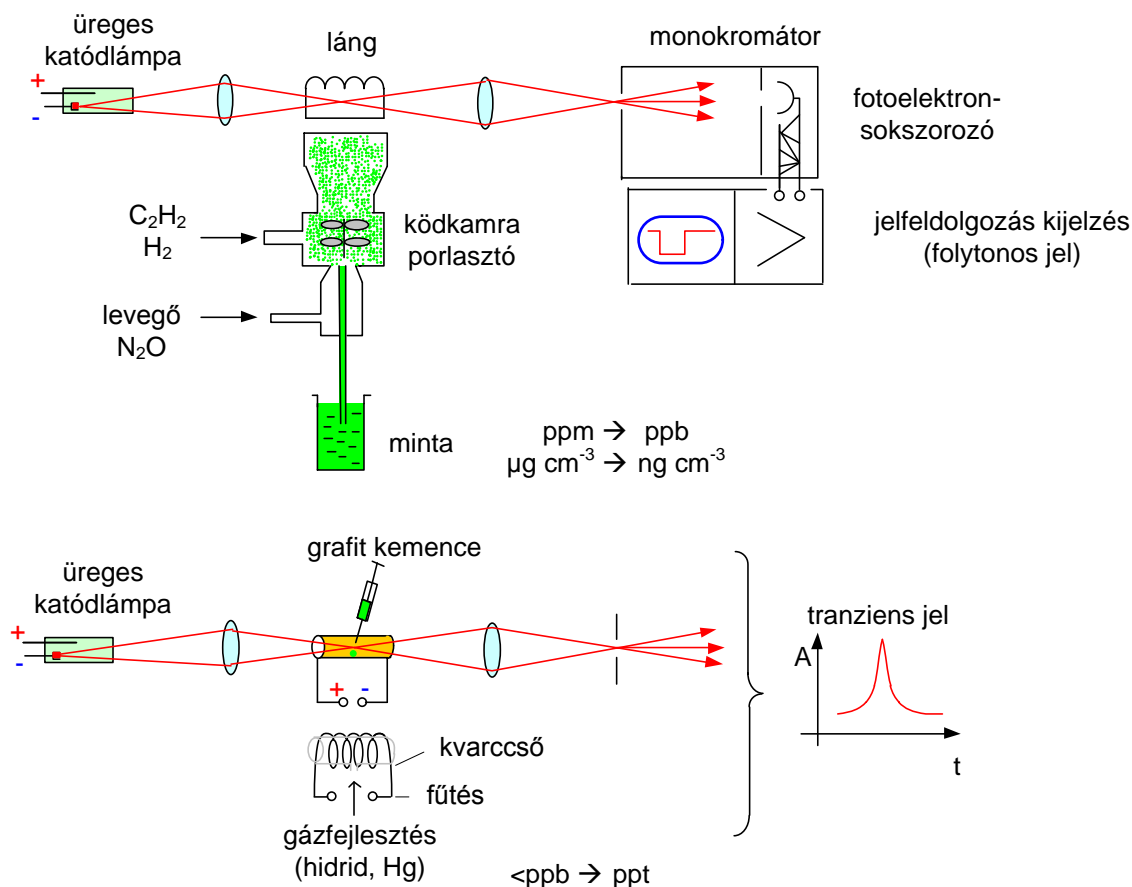
24. ábra A fizikai vonalszélességek jelentősége az atomabszorpciós spektrometriában.

a: elemvonal abszorpciós jele, b: monokromátor sávszélessége, c: üregkatódlámpa emissziója

A folytonos színekű xenonív forrást nagy felbontóképességű echelle-rácsos spektrométerrel és az analitikai hullámhossztartományt teljesen lefedő CCD-érzékelőkkel ellátott szimultán multielemes atomabszorpciós spektrométert két éve hoztak forgalomba először. A megoldás nagyon ígéretes, jelenleg azonban még meglehetősen kevés a gyakorlati alkalmazásával kapcsolatos tapasztalat.

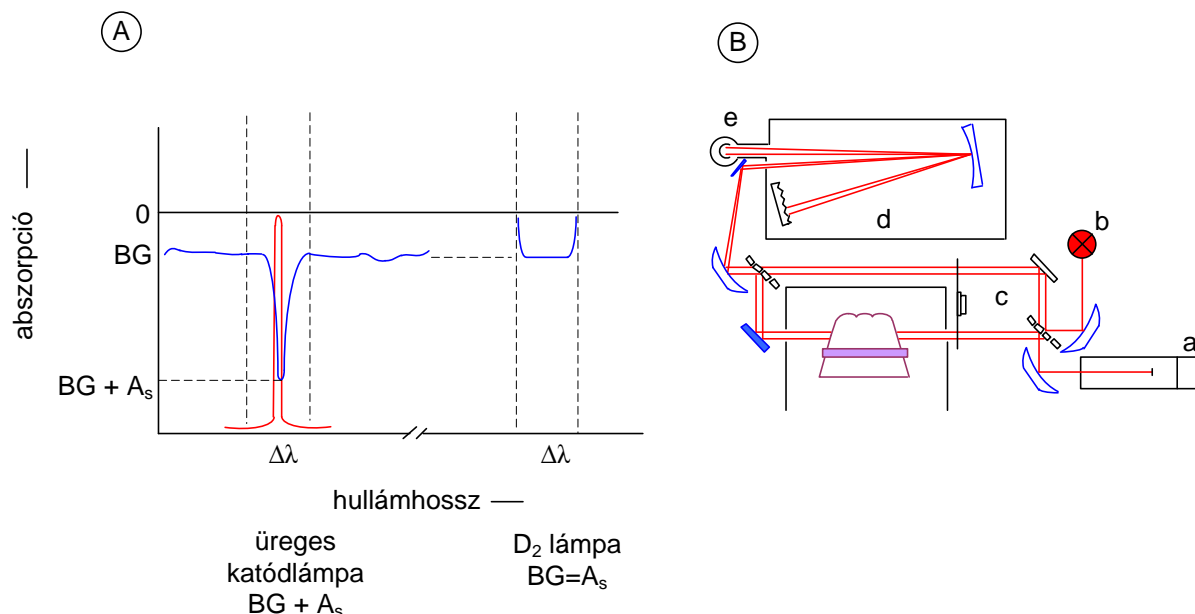
Atomgőz előállítására a láng, az elektrotermikus és hideggőzös eljárásokat alkalmazhatjuk a 25. ábra rajzán bemutatott módon.

Legelterjedtebb a lángatomizációs technika. Előkevert lamináris lángokat használnak, a lángba az égést tápláló gázzal működtetett derékszögű porlasztóval visszük be a vizsgálandó oldatot. A porlasztó ködkamrája és az előkeverő kamra egyetlen egységet képez. Abszorpciós mérésekhez 8-10 cm elnyelési rétegvastagságot lehetővé tevő réségőket használunk. Az alkalmazott gázok térfogati sebessége $10-20 \text{ L min}^{-1}$. A hőmérséklet és hőmérséklet-eloszlás az alkalmazott gázkeverék függvénye. A leggyakrabban alkalmazott acetilén/levegő láng hőmérséklete az analitikai zónában $\sim 2300 \text{ K}$. Az acetilén/dinitrogén-oxid lánggal 2750 K érhető el. A lángatomizációs technika nagy előnye az egyszerűség, a jó szabályozhatóság és a nagy stabilitás.



25. ábra Az atomabszorpciós spektrométerek felépítése különböző atomizációs módszerekkel.

A láng hőmérsékletétől függ az aeroszol részecskék elpárolgásának mértéke, a gőz állapotba került molekulák disszociációja és a keletkező atomok ionizációja. A lángban számos kémiai reakció is végbemehet, párolgást csökkentő hőstabil vegyületek keletkezhetnek, az éghető és az égést tápláló gázáramok arányától függően változik a redukív hatású aktív gyökök (C, CH, CN) koncentrációja, emellett számos egyéb molekuláris speciesz (OH, CO, CN) jelen van, amelynek emissziója vagy abszorpciója a mérendő színek hullámhosszán jelentkezik. Emellett számolnunk kell a fluoreszcens sugárzás megjelenésével is. Ezek a folyamatok a kiválasztott atomvonal abszorpciójának mérését zavarhatják. A zavaró emisszió és fluoreszcencia kiküszöbölése céljából az atomabszorpciós spektrométer vonalas színeképet sugárzó sugárforrásának fényét mechanikus szaggatóval vagy elektromos úton modulálják, s így a detektorban frekvenciaszelektív szűréssel elválasztható a lángban keletkező nem modulált sugárzásoktól. További méréstechnikai problémát jelent a vizsgált hullámhosszon fellépő nem atomi eredetű abszorpció, amelyet a jelenlévő molekulák, gyökök okoznak. Ez a háttérabszorpció komplikált mintamatrixok esetében jelentősen befolyásolja a mérés eredményét, ezért ilyen esetekben korrekcióját meg kell oldani. A lángatomizációs módszernél általában a deutériumlámpás háttérkorrekciót alkalmazzuk (26. ábra).



26. ábra A deutériumlámpás háttérkorrekció elve (A) és technikai megvalósítása (B)

A) $\Delta\lambda$ = a monokromátor spektrális sávszélessége, BG : nem-elemspecifikus háttérabszorpció, A_s : elemspecifikus abszorpciós jel

B) a spektrométer optikai diagramja; a: üreghatód lámpa, b: deutériumlámpa, c: szaggató, d monokromátor, e: fotoelektronsokszorozó

Ilyenkor – mint az ábrán látható – az elemzővonal hullámhosszától alternálón eltolva folytonos színeképet adó sugárforrás segítségével mérjük meg a monokromátor sávszélességén belül jelentkező folytonos háttérabszorpciót. Szerkezettel bíró (molekuláris eredetű) háttérabszorpció esetében más megoldást pl. Zeeman-effektusra alapozott korrekciót kell alkalmaznunk. Ennek módját az elektrotermikus atomizációnál ismertetjük, lángatomizációnál általában nem használjuk.

Az egyszerű lángatomizációs atomabszorpciós spektrometriával (Flame Atomization – Atomic Absorption Spectrometry: FAAS) néhány könnyen párolgó elemre (pl. Cd, Zn, K, Li) a kimutatási képesség jobb, mint az ICP-OES esetében. Általában azonban a legtöbb elemre egy-két nagyságrenddel nagyobbak a FAAS kimutatási határok, mint az ICP-OES-sel elérhető értékek. A lineáris tartomány 1,5-2,5 koncentrációnagyságrendet tesz ki. Ez a kimutatási képesség számos területen elegendő, s így az FAAS módszer rendkívül közkedvelt az egyszerűbb környezetanalitikai alkalmazásokban (pl. vízelemzés, talajkivonatok elemzése, növényelemzés stb.) különösen akkor, ha néhány kiválasztott fémes elem rendszeres meghatározása a célunk.

Az elektrotermikus atomizálást a legtöbb készülékben 5-6 mm belső átmérőjű grafit csőkemencében végezzük, melybe a 10-50 μl oldatmintát az adagolónyíláson keresztül mikropipettával cseppentjük be. Megfelelő fecskendővel szilárd minták (porok) is bejuttathatók. Egyenáramú elektromos fűtéssel célszerű elrendezéssel a cső teljes hosszában egyenletesen programozható sebességgel felmelegíthető. A csövet a felmelegítés során inert gázöblítéssel védjük a levegő oxigénjével történő reakciótól. A fűtés programját a minta jellegétől is függően több szakaszra bontjuk:

1. Folyadékminta beszárítása az oldószer (víz) eltávolítása céljából 100-150°C-on, 10-30 s ideig, folyamatos gázöblítés mellett. A felfűtési sebesség 2-20°C s⁻¹.
2. Hamvasztás, termikus előkezelés a szerves anyagok eltávolítása, egységes jól párologó mintamátrix kialakítása céljából 350-1500°C-on, 10-30 s ideig, folyamatos gázöblítés mellett. A felfűtési sebesség 50-200°C s⁻¹.
3. Lehűtés 150-200°C-ra, 5-15 s ideig, a gázáramot leállítjuk (gáz-stop).
4. Atomizálás nagysebességű (1500-2000°C s⁻¹) felfűtéssel 1600-2700°C-ra, 3-7 s ideig a gáz-stop fenntartása mellett.
5. Tisztítás gyors felfűtéssel 3000°C-ra, 1-2 s ideig, gázáram megindítva.

Elektrotermikus atomizációval lényegesen nagyobb sűrűségű atomgőz állítható elő, mint a lángokban. A gyors elpárologtatás és a kis küvetatérfogat a lángatomizáláshoz képest rövid időre alár három nagyságrenddel nagyobb atomkoncentrációt eredményez, mint lángokban. Az abszorpciós jel a felfűtés körülményeitől és a minta párologási sajátságaitól is függő maximumgörbe szerint változik, s ezért a spektrométert tranziens jelfeldolgozásra képes detektáló egységgel kell ellátni. A jeképződést a grafitcső tulajdonságai, a mintabemérés reprodukálhatósága, a mintamátrix termikus sajátságai, a gőztérben és a csőfalon lejátszódó reakciók (pl. oxidok, karbidok képződése) egyaránt befolyásolják. A reprodukálható bemérés érdekében automatikus adagoló pipettát alkalmaznak. Az előzetes hőkezelés (hamvasztás) célja a mintamátrix egységesítése. Ennek elősegítésére gyakran ún. mátrixmódosító reagenseket is adagolnak a mintához. A legjobban bevált „univerzális” mátrixmódosító a palládium-nitrát/magnézium-nitrát keveréke. A hőkezelés során a palládiumionok a grafit felületen fémpalládiummá redukálódnak és magukba ötvözik a vizsgálandó fémeket, a magnézium-nitrát pedig termokémiai reakciókban számos zavaró mátrix-komponenst illékony formába alakít, s így az atomizálás előtt kiűzhető.

Az elektrotermikus atomizáció során az előzetes hőkezelés és mátrixmódosítók alkalmazása mellett is jelentős mértékű nem elem-specifikus háttérabszorpcióval kell számolnunk. Ezért a grafitkemencés atomizálóval épített atomabszorpciós spektrométereket általában a Zeeman-effektust felhasználó háttérkorrekciós detektáló rendszerrel építik. Mágneses térben az atomi színképvonalak több közeli hullámhosszúságú vonalra „hasadnak fel” a különböző mágneses kvantumszámú elektronállapotok degenerációjának megszűnése következtében. A háttérabszorpciót a mágneses tér nem befolyásolja. A gyakorlatban azok a megoldások terjedtek el, amikor az abszorpciós atomvonalat hasítjuk fel a grafitkemencéhez jól illeszthető mágnes segítségével. A mágneses tér lehet állandó és változó, s az erővonalakat beállíthatjuk merőleges ill. párhuzamos irányba az átvilágítás irányával. A különböző elrendezések különböző típusú felhasadást okoznak. A technikai részletek tárgyalása nélkül is belátható, hogy az atomi abszorpció hullámhossza így eltolható, s a háttérabszorpció a vonal helyén önmagában megmérhető, s levonható a teljes (vonal+háttér) abszorpcióból. A Zeeman-háttérkorrekciós technika alkalmazásával számos elemre 5-5000 pg cm⁻³ nagyságrendű kimutatási határokat érhetünk el, s az abszolút kimutatási határok 0,1-100 pg tartományba esnek. Ez a kimutatási képesség az atomemissziós technikákkal általában nem érhető el. Ugyanakkor azonban számításba kell vennünk, hogy a kalibráció lineáris tartománya legfeljebb egy-másfél nagyságrendű koncentrációtartományra terjed ki, s a meghatározások

relatív precizitása sem csökkenthető $\pm 5\%$ alá. A grafitkemencés atomabszorpciós technika alkalmazása mikromennyiségű minták és jó kimutatási képességet igénylő feladatok esetében ma is ajánlott; számos vízanalitikai, klinikai analitikai területen szabványok is előírják.

Számos elem (félfémek, másodfajú fémek pl. As, Se, Sb, Te, Bi, Sn, B, Ge, Pb) naszcensz hidrogénnel illékony molekuláris hidridet képez. Emellett a higany vegyületeiből könnyen redukálható fémhigany formában, melynek illékonyasága szintén jelentős (fp. $356,7^{\circ}\text{C}$). Megfelelő reaktorban ezek a hidridek előállíthatók, s egy speciálisan kialakított fűtött kvarccsőbe vezetve atomizálhatók. Ezt az atomizáló kvarccsövet vagy a lángatomizátor lángjába helyezzük, vagy kívülről elektromosan fűtjük. A hidridfejlesztésre szakaszosan, folyamatosan vagy „flow injection” elven működő berendezéseket használhatunk. Ezekben lúgos nátrium-tetrahidro-borát (2 m/m % NaBH_4 , 0,5 M NaOH) oldat és savas mintaoldat reakciója során keletkezik naszcensz hidrogén és a megfelelő hidridek. A higany redukációjához savas ón(II)-oldatot is alkalmaznak (10 m/m % SnCl_2 , 2 M H_2SO_4). A keletkező hideg gőzt inert kihajtó gáz segítségével (Ar , N_2) juttatjuk az atomizálóba. A hideg gőzfejlesztés olyan mintabeviteli technikának tekinthető, amellyel 100%-os határfok és teljes mátrixelválasztás valósítható meg. Ezáltal az erre alkalmas elemek esetében az AAS módszer teljesítőképességét nagymértékben javítja, s ezekre ng cm^{-3} -nél kisebb kimutatási határok érhetők el. A hidridfejlesztéses technikákat gyakran alkalmazzuk főleg az arzén és a szelén speciációs analitikájában. Ugyakkor számolnunk kell azzal, hogy a hidridképzési reakcióban az adott elemnek a mintában jelenlévő különböző specieszei különböző határfokkal vesznek részt és termikus disszociációjuk az atomizálóban ugyancsak eltérő lehet. Ezeket a zavaró hatásokat a hidridfejlesztéses módszerek kalibrációja során figyelembe kell vennünk. A hidridfejlesztéses módszerre alapozva atomfluoreszcens mérés technikát is kifejlesztettek. A kihajtó argongázhoz kevert oxigénnel a fejlődő hidrogén feleslege elégethető. Az így létrehozott mikrolángban a primer sugárforrás hatására létrejövő fluoreszcencia jól mérhető, s egyes elemek (pl. arzén) esetében nagyon érzékeny kimutatást tesz lehetővé. Az atomfluoreszcens detektálásnál nagy előnyt jelent, hogy a fluoreszcens spektrum általában nagyon egyszerű, főleg a vizsgált elem rezonancia fluoreszcenciájától származik. Így az optikai felbontó/detektáló rendszer is egyszerűen kivitelezhető.

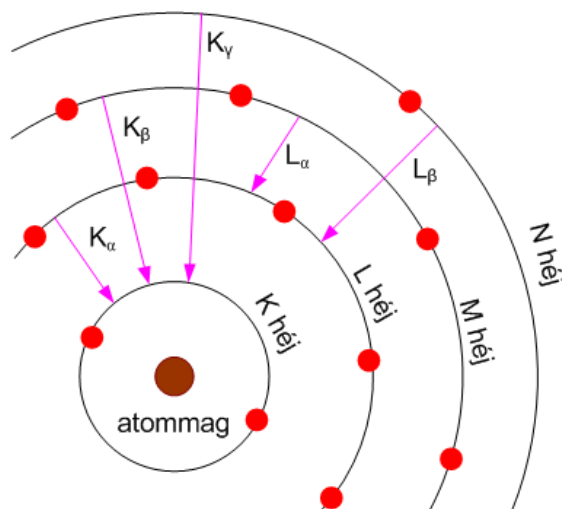
4. Röntgenfluoreszcens spektrometria

A röntgenfluoreszcens spektrometria roncsolás nélkül lehetővé teszi a legkülönbözőbb (ipari, biológiai, környezetvédelmi, archeológiai) minták elemi összetételének meghatározását. Laboratóriumi és hordozható, terepre vihető készülékek is beszerezhetők. A módszer multielemes meghatározásokra széles koncentrációtartományban alkalmas, kimutatási képessége közepes az optikai spektrometriás módszerekhez képest. A részecskegyorsítókhoz vagy szinkrotron tárológyűrűkhöz telepített berendezésekkel azonban igen kis abszolút kimutatási képesség (10^{-13} g) is elérhető.

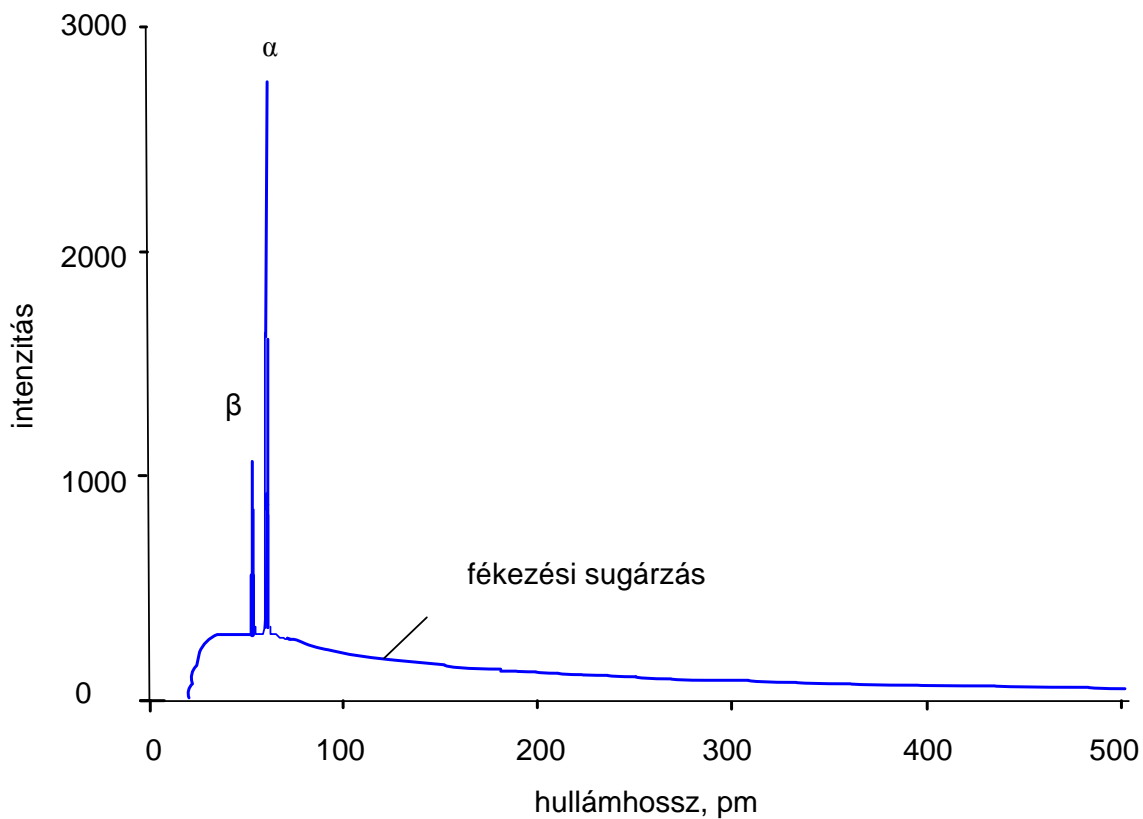
4.1. A röntgenfluoreszcencia (XRF) jelensége, eszközei

Az atomokra jellemző fluoreszcens röntgensugárzás akkor jön létre, ha a vizsgálandó anyag atomjainak belső lezárt elektronhéján ionizációt hozunk létre rövid hullámhosszúságú röntgen- vagy γ -besugárással. Ezt követően az így keletkező üres helyre valamelyik magasabb főkvantumszámú héjról „beesik” egy elektron, s közben az atom kibocsát egy fotont, amelynek energiája megfelel a két szóbanforgó energiaszint különbségének (27. ábra). Ez a jelenség a röntgenfluoreszcencia, amelynek során a nagyenergiájú sugárzás elnyelése kisebb energiájú sugárzás reemisszióját idézi elő. A belső elektronhéj ionizációját más nagy energiájú részecskebombázással (pl. elektronokkal) is elérhetjük. Elektronbombázással működnek a primer sugárforrásként leggyakrabban alkalmazott röntgensövegek. Ezekben az izzókatódból kilépő elektronokat 20-60 kV feszültséggel gyorsítjuk, s az anódba becsapódó elektronok kiváltják az anódfém anyagának karakterisztikus sugárzását, amely a fékezési sugárzás miatti intenzív háttérre szuperponálva jelenik meg (28. ábra). Elektronmikroszkópokban a fegyorsított elektronok általában elegendő energiával rendelkeznek a belső héj ionizációjához, ezért ezekben is megjelenik az atomok karakterisztikus röntgensugárzása. A kibocsátott röntgensugárzás mérésére felszerelt elektronmikroszkópok az ún. elektronsugaras mikroanalizátorok (Electron Probe Micro Analysis, rövidítve EPMA) igen nagy térbeli felbontású elemvizést tesznek lehetővé. Részecskegyorsítókhoz telepíthetők a PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) módszerek.

A kisugárzott röntgenszínkép lényegesen egyszerűbb, mint az atomok optikai színképe. A kiválasztási szabályok által megengedett lehetséges átmenetek száma ugyanis lényegesen kevesebb, mint a vegyértékhéj-elektron gerjesztések esetében. A 26. ábra mutatja a lehetséges átmenetek leegyszerűsített sémáját. Tradicionálisan az $n = 1, 2, 3, 4, 5\dots$ főkvantumszámú héjakat a röntgenspektroszkópiában betűjelzéssel (*K, L, M, N, O...*) tüntetik fel. A legbelső *K*-héjra történő átmenetektől származó vonalak alkotják a *K*-sorozatot, az *L*-héjra történő átmenetek az *L*-sorozatot és így tovább. Ha a főkvantumszám-változás $\Delta n = 1$ α -vonalról, ha $\Delta n = 2$ β -vonalról, ha $\Delta n = 3$ γ -vonalról beszélünk. Az ábrán nem vettük figyelembe az energiaszintek mellékvantumszám szerinti differenciáltságát. Így a valóságban az ábrázoltnál több átmenet lehetséges, ezek fluoreszcencia-intenzitása azonban nem számottevő.



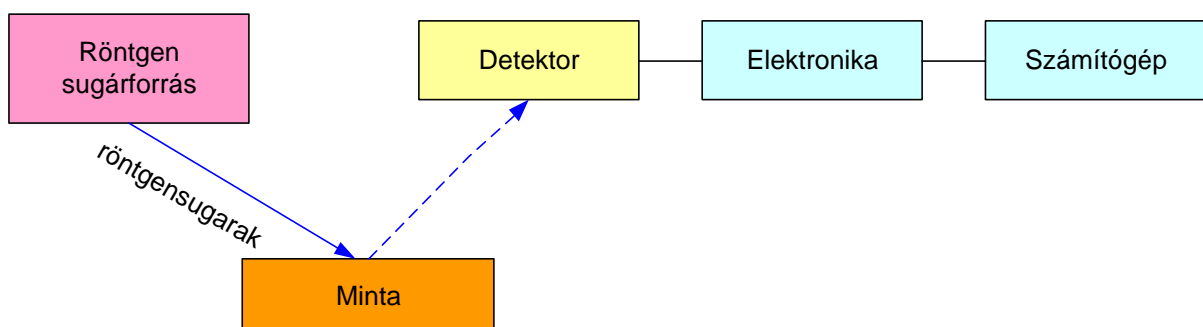
27. ábra Lehetséges elektronátmenetek a kalciumatom esetében



28. ábra Anódfém röntgenszínképe

A vizsgált minta által kibocsátott karakterisztikus fluoreszcens sugárzást a gyakorlatban kétféle módon szokták detektálni:

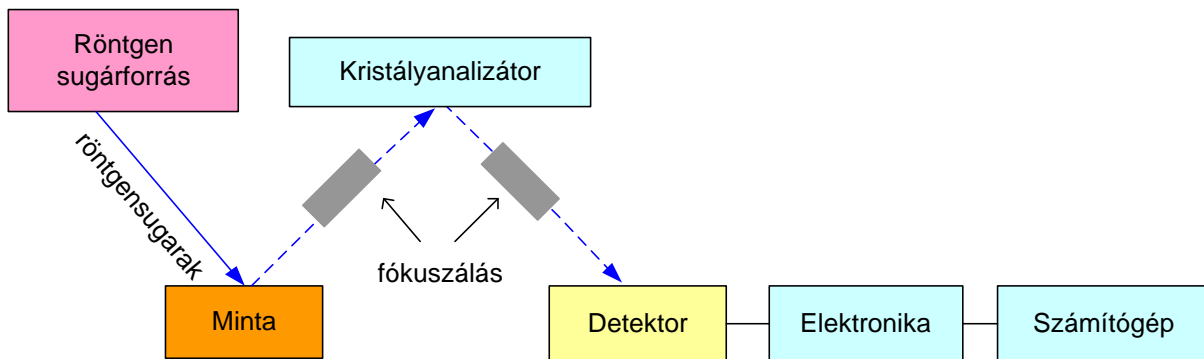
- Az energiadiszipatív detektálás során a fluoreszcens sugárzást szilárdtest detektorra [Si(Li) dióda] irányítjuk, amelyen egy foton beérkezésekor keletkező feszültségimpulzus nagysága arányos a beeső foton $\Delta E = h\nu$ energiájával. A különböző nagyságú feszültségimpulzusokat megfelelő elektronikával megszámlálva megkapjuk az egyes röntgenszínképvonalak intenzitását.



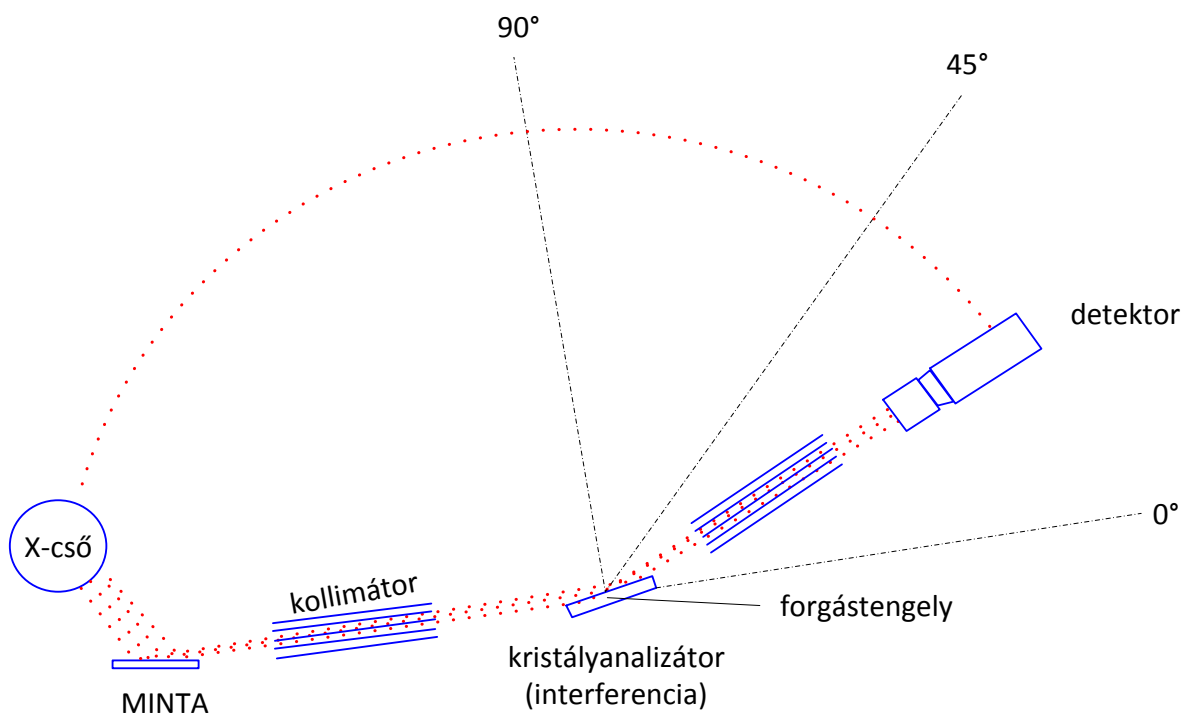
29. ábra Energiadiszipatív detektálás

- A hullámhosszdiszipatív detektálás során az emittált röntgensugárzást megfelelő kristályra vetítjük, amely diffrakciós rácsként működik, s hasonlóan

az optikai rácsokhoz hullámhossz szerint $\left(\lambda = \frac{hc}{\Delta E}\right)$ felbontja a színképvonalakat, melyek intenzitása polikromátor vagy pásztázó monokromátor üzemmódban megfelelő számlálókkal (Geiger-Müller cső) mérhető.



A)



B)

30. ábra Hullámhosszdiszperzív detektálás: A) sematikus elrendezés, B) működési vázlat

A hullámhosszdiszperzív röntgenfluoreszcens spektrométerekben a primer röntgensugárzást röntgensövekkel hozzák létre. Elvileg a legkisebb rendszámú elem a berillium ($Z = 4$), amelynél a röntgenfluoreszcencia létrehozható, a gyakorlatban azonban a $Z = 11$ rendszámú nátriumtól kezdve lehetséges a kvantitatív meghatározáshoz szükséges fluoreszcenciát létrehozni. A fluoreszcenciás röntgensugárzás keltésének hatásfokát ugyanis nagymértékben befolyásolja a

besugárzott mintaanyag röntgensugár abszorpciójának hullámhosszfüggése. A különböző anyagok röntgensugár abszorpciója a gerjesztő foton energiájának növekedésével (azaz a hullámhossz csökkenésével) a belső ionizációs energia (K, L, M stb. héjakon) elérésekor ugrásszerűen nő, ezt követően lassan csökken. Ez az ún. abszorpciós él. Az ennek megfelelő energiáknál a legnagyobb a valószínűsége a belső fotoelektromos effektusnak, azaz a röntgenfluoreszcencia létrejöttének. A gerjesztő primer sugárforrás energiája (energiaeloszlása) tehát döntően meghatározza az adott minta gerjesztésének hatásfokát. A ma használatos röntgensövegek lehetővé teszik olyan nagyintenzitású nagyenergiájú primer röntgensugárzás előállítását, amellyel a $Z \geq 11$ rendszámú elemeknél a belső fotoelektromos hatás jó hatásfokkal előidézhető, s így a fluoreszcens sugárzás jól észlelhető. Ezért a laboratóriumi XRF spektrométereket főként ezzel a primer forrással építik, a radioaktív izotópos primer forrásokat főleg hordozható berendezésekben használják.

A karakterisztikus vonalak nettó sugárzási intenzitásának meghatározása a nagy felbontású hullámhosszdiszperzív technika esetében az optikai spektrometriában alkalmazott háttérkorrekciós módszerekkel elvégezhető. Energiadiszperzív detektálásnál a rosszabb felbontás miatt az egyes csatornában mért beütésszámok és az ehhez tartozó energiák közötti összefüggést komplikált matematikai modellekkel illesztve állítják elő a spektrumot, amelyből a nettó vonalintenzitások meghatározhatók. A karakterisztikus fluoreszcens sugárzás intenzitása és az elem koncentrációja közötti összefüggést számos körülmény befolyásolja. Ilyenek a megvilágítás és a detektálás geometriája, a gerjesztő sugárzás maximális energiája, az adott vonal fluoreszcenciájának hatásfoka, a minta anyagának röntgenfluoreszcenciás tulajdonságai és a minta rétegvastagsága. Adott geometria és gerjesztősugárzás esetén a meghatározandó elem c koncentrációja és karakterisztikus vonalának I intenzitása közötti arányosságot a mintában lévő többi elem főleg a röntgensugárzás abszorpciója miatt befolyásolja. Ez a mátrixhatás az oka annak, hogy a kalibráló összefüggés általában nem lineáris. A mátrixhatás annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a minta rétegvastagsága és a meghatározandó elem koncentrációja. A röntgenfluoreszcens spektrometriás módszerek kalibrálásához ezért lehetőleg azonos mátrixösszetételű kalibráló mintasorozatra vagy belső standard alkalmazására van szükség. A standard hígítás ugyancsak alkalmazható. A röntgenfluoreszcens spektrometria kimutatási képessége így szilárd minták esetében a $\mu\text{g g}^{-1}$ tartományba esik. A kimutatási képesség jelentősen javítható a teljes visszaverődéses megvilágítási elv alkalmazásával (Total Reflection X-Ray Fluorescence; TXRF). Ilyen esetben a gerjesztő sugár súroló beesési szöggel érkezik a mintára, behatolási mélysége mindössze néhány nm, így a mátrix abszorpciója miatti zavaró hatások visszaszorulnak, és a minta fluoreszcenciájának hatásfoka jelentősen növekszik. Ez a módszer ezért kiválóan alkalmas 1-500 nm vastagságú felületi rétegek elemzésére. Emellett szilárd kvarclemezre felvitt vékonyrétegek vagy beszárított oldatminták (5-50 μl) is elemezhetők. A módszerrel 1-500 pg nagyságú abszolút kimutatási határok érhetők el.

5. Plazma ionforrásos tömegspektrometriés módszerek

5.1. Bevezetés

Az OES célokra kifejlesztett plazmaforrások a tömegspektrometria céljaira is jól alkalmazható ionforrások. Különösen igaz ez a 100-500 Pa csökkentett nyomástartományban fenntartott gázkisülésekre, amelyek egyszerűen illeszthetők a tömegspektrométer mintabevivő vákuumrendszeréhez. Szilárd minták vizsgálatára jól bevált a síkkatódos glimmkisülés alkalmazása. Az atmoszférikus nyomáson működő kisülésekhez viszont megfelelő teljesítményű vákuum-mintabeléptető rendszert kell alkalmazni, hogy áthidaljuk a tömegspektrométer 10^{-4} Pa nagyságrendű nyomása és az atmoszférikus plazmanyomás közötti különbséget.

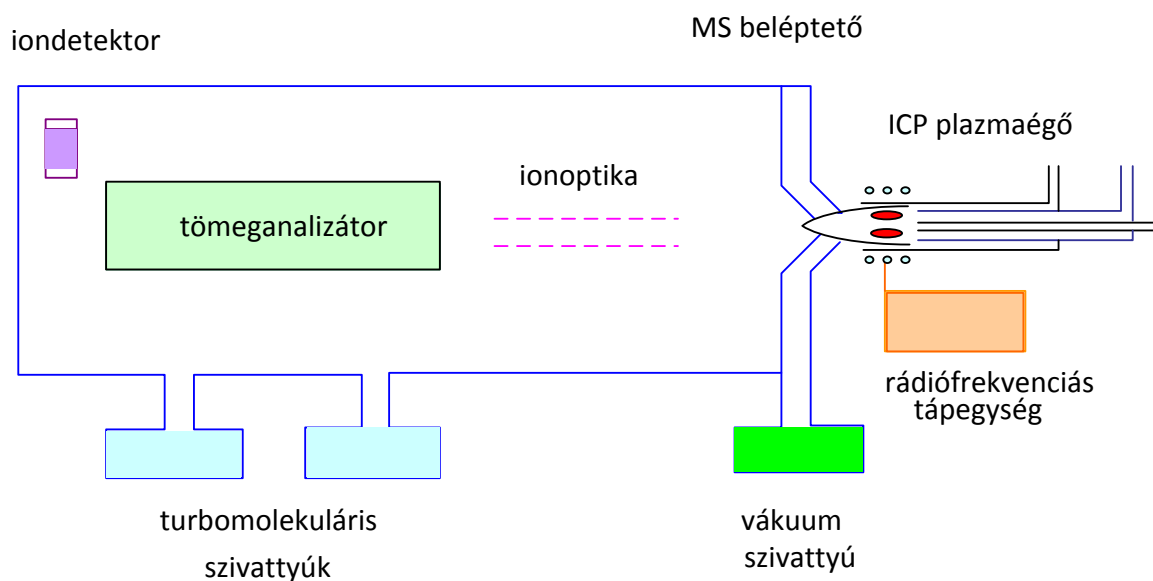
Az atmoszférikus kisülések közül először a nagyvákuumban működtetett ív- és szikrakisüléseket alkalmazták, amelyek használata azonban vezető szilárd mintákra korlátozódott, és a kvantitatív meghatározás bizonytalansága is nagy. Az induktív csatolású plazma tömegspektrometriás ionforráskénti alkalmazása a nyolcvanas években kezdődött, s mintegy húsz éve jelentek meg a kereskedelmi forgalomba hozott ICP-tömegspektrométerek (ICP-MS). A mikrohullámmal indukált plazma-ionforrásos spektrometria (MIP-MS) kifejlesztése mindmáig kutatás tárgyát képezi. Az ICP-MS rendelkezik az OES módszerek multielemes kapacitásával, ugyanakkor kimutatási képessége nagyságrendekkel meghaladja az atomemissziós és atomabszorpciós módszerekét. Ugyanakkor azonban nem mentes zavaró hatásoktól, és beruházási költségei is rendkívül nagyok. Az ICP-MS így nem helyettesítője, hanem hatékony kiegészítője az atomspektroszkópiai módszerarzenálnak.

5.2. Induktív csatolású plazma-tömegspektrometria (ICP-MS)

Az induktív csatolású plazma központi csatornájába bevitt aeroszol a legnagyobb hőmérsékletű zónán néhány ms idő alatt halad át, eközben hőmérséklete 6500-7000 K-re növekszik. Ebben a zónában számos elem nagymértékben ionizálódik. Az elemek nagy részének első ionizációs energiája kisebb 10 eV-nál, s ezeknél az ionizációs fok ebben a zónában eléri az 50%-ot. A kétszeres és többszörös ionizáció mértéke nem jelentős. A tömegspektrometriás meghatározásokhoz ebből a „forró zónából” kell az ionokat megfelelő mintavevő interfésszel extrahálni és bevinni a tömegspektrométer analízátor rendszerébe. Az ICP-MS berendezések általános sémáját szemlélteti a 31. ábra.

Ezekben a berendezésekben az ICP-égőt vízszintesen helyezik el, s a plazmából két koaxiális fémkónusszal kétfokozatú vákuumlépcsőn keresztül szívjuk be az ionokat a tömegspektrométer nagyvákuum alatti ionoptikai részébe. A kónuszok általában nikkelből készülnek és megfelelő külső vízhűtéssel kell ellátni őket. Az első, ún. mintavevő kónusz kb. 1 mm átmérőjű furatán szívjuk be a plazmát a mintegy 100 Pa nyomású első vákuumlépcsőbe, ahol szuperszónikus sugárnyaláb keletkezik, ütközéses folyamatok játszódnak le, s jelentős mértékű adiabatikus expanzió történik. A vákuumrendszer következő, 10^{-4} mbarnál kisebb nyomású részébe a

második kónuszon lép be a semleges részecskéket, elektronokat és ionokat tartalmazó gázsugár. A semleges részecskék oldalirányban kidiffundálnak, míg az ionokat az ionoptikai rendszer fókuszálva juttatja a tömeganalizátorba, amelyben a nyomást 10^{-5} mbar értékre csökkentjük. A kereskedelmi forgalomban ma nagyrészt kvadрупól tömeganalizátorral ellátott készülékeket forgalmaznak, de nagyobb tömegfelbontási igény esetén kettős fókuszálású berendezések is rendelkezésre állnak. Az elmúlt néhány évben megjelentek a repülési idő tömegspektrométerek is, amelyek pásztázási sebességük következtében jól alkalmazhatók tranziens jelek mérésére pl. kromatográfiás detektálás esetén. Az ionoptika és a különböző típusú tömeganalizátorok működési elvét a tömegspektrometriával foglalkozó külön fejezet tárgyalja. Itt mindössze azt kell figyelembe vennünk, hogy a plazmából vett ionok szétválasztása tömegük (m) és töltésük (z) hányadosa szerint történik a különböző eszközökben, különböző felbontóképességgel, különböző pásztázási sebességgel és érzékenységgel. A kvadрупól tömeganalizátorokkal a gyakorlatban 0,7-1 relatív atomtömeg egység felbontás érhető el, s ez az elemanalitikai meghatározásokban jó érzékenységgel párosul. A kettős fókuszálású analizátorok felbontóképessége izotópanalízisek és komplikáltabb zavaró hatások kiküszöbölése esetén használható ki. Az (m/z) hányados szerint felbontott ionokat elektronsokszorozóval ionszámlálásos üzemmódban detektálhatjuk, nagyobb ionáram mérésére analóg módszert (pl. Faraday-kollektort) használhatunk.



31. ábra ICP-MS rendszer felépítése

A kvantitatív ICP-MS mérések nem mentesek zavaró hatásoktól. A nemspektroszkópiai zavaró hatások, a minta porlasztását, transzportját és ionizációját befolyásoló mátrixhatások részben hasonlóak az ICP-OES-ben is fellépőkhöz. Az ionizációs egyensúlyt megzavaró mátrixösszetevők hatása azonban jelentősebb, mint az OES-ben. Az ionextrakciót befolyásoló mátrixhatásokkal az OES-ben nem kell számolnunk. Az ilyen típusú mátrixhatások kiküszöbölésére az ICP-MS során ezért gyakran alkalmazzuk a belső standardizálást, azaz a mért intenzitásokat egy, a mintához állandó mennyiségben adott vonatkoztató elem ionáramának intenzitására normáljuk mind a kalibráció, mind az elemzések során.

Az ICP-MS mérések során számos olyan spektroszkópai zavaró hatás is fellép, ami a meghatározandó elemek ionjaival közel azonos (m/z) hányadossal jellemezhető specieszektől ered. Ilyen lehet az azonos tömegszámú különböző rendszámú izotópok, a plazmában keletkező többatomos molekulaionok, vagy a többszörösen ionizált atomok (m/z) értékének átfedése a meghatározandó ionéval. Ezeknek a hatásoknak a csökkentésére számos korrekciós eljárást kidolgoztak, de egyre inkább terjednek a hardver módszerek is. Ez utóbbiak közé tartozik például a nagyfelbontású tömeganalizátor használata, vagy a zavaró specieszek koncentrációjának csökkentése az analizátorba beépített ütközési- vagy reakciócellákba bevezetett reagens gáz segítségével.

Az ICP-MS ma a leggyorsabban fejlődő elemanalitikai technika. Segítségével 10^{-12} - 10^{-15} g cm^{-3} nagyságrendű kimutatási határok érhetők el. Alapvetően sokelemes módszer, s alkalmas az izotópösszetétel meghatározására akár 5-6 nagyságrendű lineáris tartományban. Ugyanakkor figyelembe kell vennünk, hogy ez a kimutatási képesség csak nagytisztaságú laboratóriumi körülmények között használható ki, s így az üzemeltetési és beruházási költségek jelentősen meghaladják az atomspektroszkópai módszerekét. Az ICP-MS környezetanalitikai alkalmazásakor az izotópösszetétel meghatározásának lehetősége külön előnynek számít, mivel a természetes izotóparányok megváltozásának kimutatása lehetővé teszi szennyező elemek eredetének azonosítását.

6. Környezeti minták elemanalízise atomspektroszkópai módszerekkel

A 20. század második felében kibontakozó globális iparosodás és urbanizáció eddig soha nem látott mértékben megterhelte a kémiai elemek természetes biogeokémiai körforgását. Az ezzel összefüggő környezetvédelmi problémák feltárása és kezelése egyre fokozódó igényeket támasztott az elemanalitikai módszerekkel szemben. A környezeti elemek (talaj/víz/levegő) szennyeződéseinek kimutatása, tisztaságának védelme nagymértékben igényli a talaj, víz, levegő és biológiai minták elemi összetételének analízisét. A kémiai elemek biológiai szerepének felderítésében azonban ma már nem elégedhetünk meg az összes elemtartalom egyre pontosabb és érzékenyebb meghatározásával. A környezettudományok mai igényei szerint választ kell adnunk arra a kérdésre is, hogy egy adott kémiai elem milyen kémiai formákban (speciesz) jelenik meg a vizsgált rendszerben, s milyen ezeknek a formákban a biológiai hozzáférhetősége, élettani és toxikogiai hatása. Ilyen típusú kérdésekkel a talajok tápanyagszolgáltató képességének jellemzése céljából az agrokémiai kutatás már a 19. század közepe óta foglalkozik. Az 1990. óta eltelt másfél évtizedben ezek a kérdések a környezetanalitikában is a figyelem középpontjába kerültek, s egy új kutatási irány, a speciációs analitika kialakulását iniciálták. Az IUPAC 2000-ben kiadott ajánlásaiban adott először egyértelműen használható definíciókat e témakörben az alábbiak szerint:

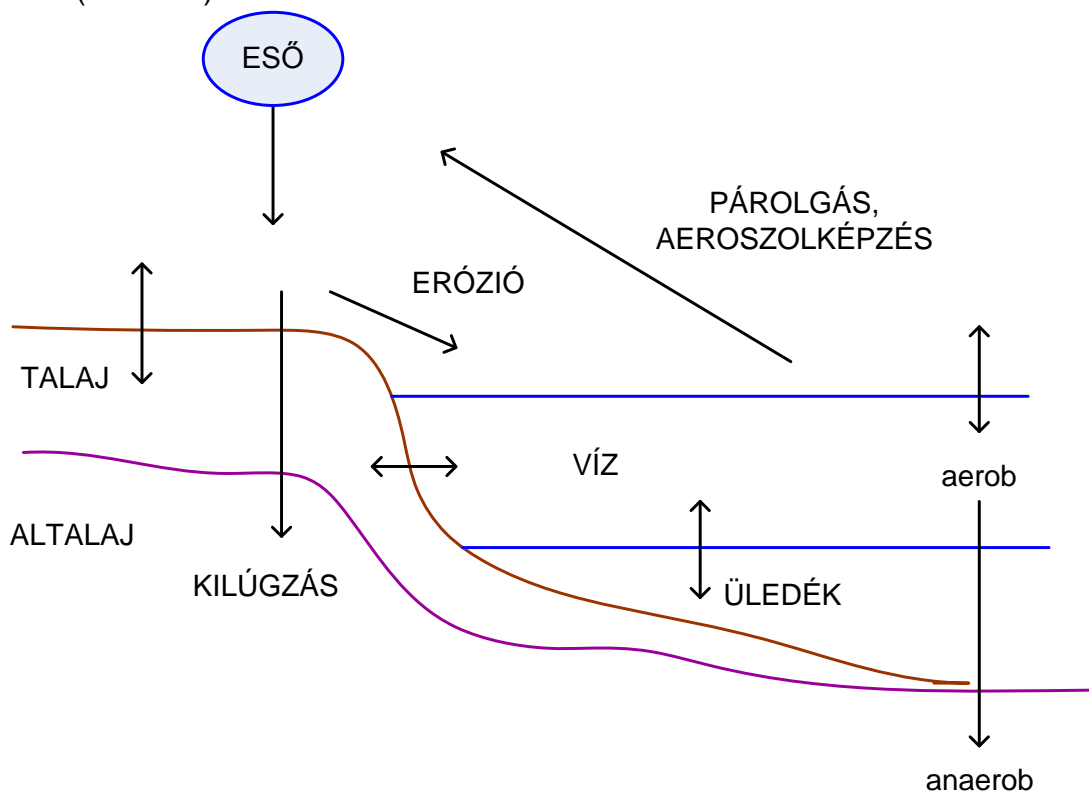
Kémiai speciesz: egy adott elem specifikus kémiai megjelenési formája a vizsgált rendszerben. A kémiai megjelenési formát meghatározhatja az izotópösszetétel, a vegyértékhez elektronkonfigurációja, illetve az oxidációs állapot (iontöltés) továbbá a molekula (komplex) szerkezet.

Elem speciáció (röviden speciáció): egy adott elem mennyiségi megoszlása a vizsgált rendszerben meghatározható speciesz formák között.

Speciációs analízis: egy vagy több egyedi kémiai speciesz azonosítására és mennyiségi meghatározására irányuló tevékenység. Ez általában nagyhatékonyságú elemanalitikai és elválasztási (kromatográfiai) módszerek összekapcsolásával oldható meg.

Elemfrakcionálás (műveleti speciáció): biológiai-környezeti rendszerekben a vizsgálandó rendszer bonyolultsága miatt a teljes elem-speciáció gyakorlatilag megoldhatatlan. Ilyenkor a biológiai hatás és a környezeti kockázat becsléséhez hasznos támpontot nyújt a meghatározandó anyagok osztályozása valamilyen fizikai (pl. szemcseméret vagy oldhatóság) vagy kémiai (pl. adott reagenssel szemben mutatott reakciókészség) tulajdonság szerint.

A környezetanalitikai szabványosításban és az ehhez kapcsolódó határérték meghatározásokban ma már egyre több területen megjelennek az elem-speciációs analitikai és az ehhez szükséges mintakezelési-mintaelőkészítési és frakcionálási technikák kidolgozása iránti igények. E fejezetben ebből a szempontból mutatjuk be az atomspektroszkópai elemanalitikai módszerek alkalmazását a talaj és víz környezetanalitikájában. A talaj(üledék)/víz rendszerben az elemmozgások, az elemek mobilitása és biológiai hozzáférhetőségük intenzív sokrétű kapcsolatban vannak (32. ábra).



32. ábra Elemmozgások a talaj/víz/légkör rendszerben

Az e rendszerben alkalmazható elemanalitikai módszerek kiválasztásának legfontosabb szempontjai a következőkben összegezhetők:

1. A módszer kimutatási képessége legyen elegendő a mintatípusra előírt különböző határértékek (szennyezési, egészségügyi, toxikológiai stb.) megbízható meghatározására. Adott komponens esetében ez azt jelenti, hogy a minta eredeti állapotára vonatkoztatott kimutatási határának legalább egy nagyságrenddel kisebbnek kell lennie a kérdéses határértéknél.
2. A módszer munkatartománya (általában a lineáris dinamikus tartomány) szélesebb az adott komponens várható koncentrációváltozási tartományánál.
3. Legyen alkalmas a módszer a különböző elemi specieszek vagy elemfrakciók az 1. és 2. pontokban megadott követelmények szerinti meghatározására.

6.1. Talajok és üledékek elemanalitikai vizsgálata

A földkéreg legfelső, mállott kőzetekből származó rétege, a talaj háromfázisú polidiszperz rendszer, amely a növények, a talaj-mezofauna és mikroszervezetek létfeltételeit biztosítja. A talajokhoz hasonló összetevőkből jönnek létre az üledékek, ezekben azonban a talajokra jellemző koherens aggregált szerkezet nem alakul ki teljesen, vagy nagymértékben módosult. A talaj- és üledékvizsgálatok célja a növényi tápanyagszolgáltató kapacitás és a talajt ért szennyezések kimutatása, a szennyezések jelenléte által okozott környezeti kockázat jellemzése. A kétféle célkitűzés már a mintavétel során is eltérő stratégiát követel meg, amelyet esetenként a vonatkozó szabványok is tükröznek. Az agrokémiai célú vizsgálatok során a megfelelő talajrétegből (művelt talajréteg vagy legfelső talajhorizont) átlagmintát veszünk illetve készítünk, ha pontszerű mintavevő eszközt (pl. talajfúrót) használunk. Környezetvédelmi vizsgálatoknál viszont általában térképezési stratégiát alkalmazunk, azaz horizontálisan meghatározott irányban vagy hálózatosan fúrt oszlopmintákat veszünk amelyeket megfelelő mélységi felbontással rétegekre osztunk. A környezetvédelmi talajmintavétel eszközrendszere és tervezése szempontjából az MSZ 21470 szabványsorozat 1. része az irányadó [MSZ 21470-1:1998; Környezetvédelmi talajvizsgálat. Mintavétel]. Felszíni vizek üledéke és szennyvíziszapok mintázásával több szabvány is foglalkozik [MSZ-12739-2:1978; MSZ-318/2:85; MSZ EN ISO 5667-13:2000]. A mintavételre vonatkozó szabványok azonban nem adnak mechanikusan követhető előírásokat, s a mintavétel megtervezése során minden olyan információt fel kell használnunk, mely az adott környezeti probléma kialakulása szempontjából szerepet játszik. Ilyenek például a geológiai, hidromorfológiai, területhasználati információk, a lehetséges szennyezőanyagok azonosítása, a szennyezések kialakulásának módja (pontszerű, diffúz). Az előzetes felmérés alapján a várható szennyezések ismeretében ki kell választani a talajból (vagy üledékből) a vizsgálandó anyagok körét, ugyanis a mintavétel során alkalmazható eszközöket, a minta szállításának, tárolásának és feldolgozásának módját nagymértékben befolyásolja a kapcsolódó analitikai cél, hogy szerves vagy szerves szennyezők (specieszek) meghatározását kívánjuk elvégezni. A fémek összetevők összkoncentrációjának meghatározásakor (pl. nehézfém-szennyezés esetében) nem kell külön figyelmet fordítanunk a specieszek eredeti kémiai formájának megőrzésére. Ilyen esetekben a nyers (nedves) mintát műanyag edényben vagy csomagolóanyagban szállíthatjuk, majd kíméletesen (max. 40°C hőmérsékleten) kiszárítjuk, s ebben az ún. légszáraz állapotban végezhetjük a további homogenizálást. Ennek során a mechanikailag elkülöníthető szennyezéseket (kavicsok, üvegcserep, gyökérmaradványok) külön választjuk és szükség esetén külön vizsgáljuk. A talajvizsgálatokhoz a légszáraz talajmintákat ezután kalapácsos darálóval vagy egyéb „semleges felületű” őrlőberendezéssel addig homogenizáljuk,

míg 2 mm-es lyukméretű szitán áthullik. Elemanalitikai vizsgálatokhoz gyakran szükséges ezen laboratóriumi átlagminta (vagy kisebb részletei) további homogenizálása (porítása) 1-100 µm szemcsenagyság eléréséig. Üledékek esetében kíméletesebb szárítást érhetünk el liofilizálással.

Ha a specieszek megőrzése a célunk, a mintavétel és –szállítás során meg kell őriznünk a minta eredeti redoxi állapotát, s meg kell akadályoznunk a feldolgozásig a mintában esetleg végbemenő kémiai és mikrobiológiai változásokat. Ezért ilyen esetekben a mintát zárt edényben (levegőtől elzárva) kell venni, és lehetőleg +4°C-on hűtve kell szállítani és tárolni. Arra is ügyelnünk kell, hogy a csomagoló és a tároló edények anyaga léphessen olyan kölcsönhatásba a mintával, amely az elemzések eredményét meghamisítja.

Talajok és üledékek elemtartalmának vizsgálatára vonatkozó fontosabb szabványok a következők:

1. MSZ 2013:1999; A talaj oldható tápelemtartalmának meghatározása.
2. MSZ 21470-50; Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és oldható toxikus elem-, a nehézfém- és a króm(VI)-tartalom meghatározása.
3. MSZ 12739/4-78; Felszíni vizek üledékének vizsgálata. Nehézfémek meghatározása.
4. MSZ 318: 1985; Szennyvíziszap vizsgálata.

E szabványok részletesen leírják az elemanalitikai vizsgálatok során követendő mintakezelési-mintaelőkészítési módszereket, az egyes összetevők meghatározására előírt vagy ajánlott elemanalitikai módszereket. Részletes ismertetésük meghaladja a rendelkezésünkre álló terjedelmet, s így csak ezek összefoglaló áttekintésére van módunk. E vizsgálatok során háromféle célt követhetünk, amely háromféle mintaelőkészítési és értékelési rendszert jelent az alábbiak szerint:

Cél	Ajánlott mintaelőkészítési módszer
Adott elem teljes mennyiségének meghatározása, kémiai formáitól függetlenül.	A: Szilárd próbás homogenizálás szilárd mintás atomspektroszkópiai vizsgálatokhoz (DCP-AES, XRFS). Nem szabványosított. B: Teljes feltárás vagy a szerves mátrix roncsolása oxidatív savakban a szilikát mátrix feltárása nélkül.
Adott elemtartalom frakcionálása a biológiai hozzáférhetőség (felvehetőség mértéke) vagy a vízi környezetben történő mobilizálódás lehetséges útjai szerint.	Egylépéses extrakciók különböző oldószerekkel, vagy többlépéses szekvenciális extrakció növekvő agresszivitású oldószerek (reagensek) egymást követő alkalmazásával.
Adott elemtartalom megoszlásának meghatározása a mintában azonosítható összes fizikai-kémiai megjelenési formája (speciáció) között. A teljes speciáció ritkán indokolt, általában az ökotoxikológiai szempontból kockázatot jelentő specieszek (pl. Cr(VI), metil-higany stb.) meghatározása a cél.	A minta eredeti állapotú speciesz formáit megőrző extrakciós vagy más elválasztási technikák alkalmazása.

A biológiai hozzáférhetőség szerinti frakcionálásnak megfelelő célkitűzésnek felelnek meg a környezetvédelmi célú talajvizsgálatokra vonatkozó [MSZ 21470] szabványsorozat ajánlásai, amelyek a különböző reagensekkel egylépéses extrakciókban kivonható különböző mobilitású elemfrakciókat jellemzik. Az alkalmazott kivonószerek az agresszivitás növekvő sorrendjében a következők: víz, EDTA, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, királyvíz. A vízi környezetben történő mobilitást jellemző frakcionálási eljárások mindegyike a Tessier et al. (1979)⁵ által ajánlott hétlépéses frakcionálásból indul ki, melynek ma az egyszerűsített háromlépcsős változatát ajánlja az Európai Unióban a Community Bureau of Reference (BCR)⁶. A BCR ajánlás rendkívül időigényes (3-4 nap), s az extraktumokban nem őrizhető meg az egyes elemi specieszek eredeti formája. Egyedi specieszek meghatározásához egyedi extrakciós módszereket kell alkalmazni, ilyen típusú vizsgálatok szabványosítása jelenleg csak a Cr(VI) esetében történt meg.

Az 6. táblázatban összehasonlítottuk az MSZ-21470-50:1998 és a BCR (1993) ajánlás szerinti frakcionálás menetét és információtartalmát.

Extrahálószer/eljárás	Információ
MSZ-21470-50 (1998)	
minta+ H_2O	vízoldható (mobilis) elemtartalom
minta+ $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA/ $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NH_4OAc	felvehető (növényi) elemtartalom
minta+ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ roncsolás	összes mobilizálható elemtartalom
minta + királyvizes roncsolás	összes elemtartalom (szilikátok nélkül)
BCR háromlépcsős szekvens, extrakció	Kémiai információ
lépés: minta + $0,11 \text{ mol dm}^{-3}$ HOAc	kicserélhető és karbonátokhoz kötött elemtartalom
lépés: 1. lépés maradéka + $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (pH = 2)	redukálható (vas) mangán oxi-hidroxidokhoz kötött elemtartalom
lépés: 2. lépés maradéka + $8,8 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2O_2 roncsolás + 1 mol dm^{-3} NH_4OAc (pH =2)	oxidálható (pl.szulfidokhoz és szerves anyagokhoz kötött) elemtartalom

6. táblázat Az MSZ-21470 szabvány szerinti egylépéses extrakciós módszerek, illetve az EU BCR által ajánlott háromlépcsős extrakciós módszer üledékek és talajok speciációs elemzésére.

A BCR-ajánlás követése lehetővé teszi a minta elemtartalmának kémiai információkat is magába foglaló csoportosítását, azonban nem ad lehetőséget az egyes egyedi specieszek eredeti formáinak kinyerésére és meghatározására. Erre egyedül az MSZ 21470 szabványban leírt tiszta vizes extrakció nyújt lehetőséget, de ennek alkalmazása számos technikai nehézséggel jár, és a kioldás hatásfoka is csekély, így az elemtartalmak kimutatása csak a legjobb kimutatási képességű

⁵ Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals, *Anal. Chem.* **51**, 844-851.

⁶ Ure A.M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B. (1993): Speciation of heavy-metals in soils and sediments - An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission-of-the-European-Communities, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **51**, 135-151.

technikákkal lehetséges (pl. GF-AAS, ICP-MS). Ez utóbbiak viszont rendkívül költségesek.

A fent idézett szabványok az elemtartalom mérésére a különböző atomspektroszkópai technikákat ajánlják (FAAS, GF-AAS, ICP-AES, DCP-AES, ICP-MS). Adott esetben az elemanalitikai módszert a várható koncentrációtartománynak és mintamatrixnak megfelelően úgy kell megválasztani, hogy a kimutatási képesség és megbízhatóság kielégítse az értékeléssel szemben támasztott igényeket, s az elemzési költségeket optimalizáljuk. Az ilyen választásra esetenként a szabványok is lehetőséget adnak. Erre példaként a 7. táblázatban ismertetjük az [MSZ 21470-50:1998) szabványban a különböző kivonatokból az egyes elemek mérésére ajánlott detektálási módokat.

A kivonat fajtája	Királyvizes ¹⁾		Salétromsav-hidrogén-peroxid-elegyes ¹⁾		Lakanen-Erviö-féle ²⁾		Desztillált vizes ²⁾	
	Az alkalmazott módszer							
Elem	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS
As	+	G, H	-	-	-	G, H	-	G, H
Ba	+	L, G	+	L, G	+	L, G	+	L, G
Cd	+	L, G	+	L, G	+	L, G	+	L, G
Co	+	L, G	+	L, G	+	L, G	+	L, G
Cr	+	L, G	+	L, G	+	L, G	+	L, G
Cu	+	L	+	L	+	L	+	L
Hg	-	h	-	-	-	H	-	H
Mo	+	G	+	G	+	G	+	G
Ni	+	L, G	+	L, G	+	L, G	+	L, G
Pb	+	L, G	+	L, G	+	L, G	+	L, G
Sn	+	L	-	-	-	-	-	-
Zn	+	L	+	L	+	L	+	L

1) Összes toxikuselem-tartalom meghatározása

2) Oldható toxikuselem-tartalom meghatározása

- az elem mérésére az adott kivonatból ezt a detektálási eljárást nem célszerű alkalmazni

+ a detektálási eljárás alkalmas a kivonatból való mérésre

L atomabszorpciós spektrometria láng üzemmódban

G atomabszorpciós spektrometria grafitkemencés üzemmódban (elektrotermikus atomizálás)

H hidrides eljárás

h hideggőzös eljárás

7. táblázat A különböző kivonatokból az egyes elemek mérésére alkalmazható detektálási eljárások

6.2. Vizek elemanalitikai vizsgálata

A felszíni, felszín alatti vizek, az ivóvíz és a szennyvizek elemanalitikai vizsgálata egyaránt fontos feladatként jelentkezik a vízgazdálkodás, vízkezelés és vízkészítés területén. Az Európai Unió 2000-ben kiadott Víz Keretirányelve (EU-VKI) szerint 2015-re a tagországoknak meg kell valósítaniuk a vizek (vízrendszerek) jó állapotának biztosítását, egységes környezeti és vízgyűjtő szabályozási keretbe illesztve. Az EU-VKI szerinti vízminőség-osztályozás rendszerét a tagországoknak két pillérre: az ökológiai és a kémiai állapot jellemzésére kell építeni. A jó ökológiai állapotot a „referencia vagy zavartalan” állapothoz viszonyítják, a kémiai állapotot környezeti és egyéb határértékekkel definiálják. Mindezek a szempontok befolyásolják az eddigi hagyományos vízminőség-jellemzést, amely főleg kémiai vizsgálatokra épült. Ez elsősorban a mintavételezés stratégiájában jelent változást, mivel a VKI szerinti monitorozásban a víztest állapotát, nem pedig egyetlen

mintavételi hely állapotát kell jellemeznünk. Azt az alapelvet azonban, hogy a mintavétel, a mintakezelés, -tárolás és –előkészítés módjának megválasztását a vizsgálati cél meghatározza, továbbra is szem előtt kell tartanunk. Így nyilvánvalóan más mintavételi és –előkészítési előírásokat kell követnünk a biológiai és kémiai jellemzők meghatározása során. Ez utóbbi esetben is további megkülönböztetés szükséges a fiziko-kémiai komponensek⁷, az oxigénháztartás⁸, a sótartalom⁹, a savasodási állapot¹⁰, a növényi tápanyagviszonyok¹¹, az oldott és lebegőanyaghoz kötött fémtartalom¹² és a szerves szennyezők meghatározásakor követendő eljárásokban. A továbbiakban a vizek elemanalitikai vizsgálatára leginkább vonatkozó MSZ-1484-3:1998 [cím: Vízvizsgálat. Az oldott, a lebegőanyaghoz kötött és az összes fémtartalom meghatározása AAS- és ICP-OES-módszerrel] szabványon keresztül mutatjuk be az atomspektroszkópiai módszerek alkalmazásának lehetőségeit a vízvizsgálatokban (8. táblázat és 9. táblázat).

⁷ MSZ ISO 5667 szabványsorozat

⁸ MSZ EN 1484; MSZ EN 1899 és egyéb szabványok

⁹ MSZ EN 27888:1998; MSZ EN ISO 14911:2000 és egyéb szabványok

¹⁰ MSZ EN ISO 9963:1998

¹¹ MSZ 12750:1974; MSZ EN ISO 10695:2000; MSZ EN ISO 15681:2005 és egyéb szabványok

¹² MSZ 1484-3:1998

Elem	ICP-OES*	FAAS	ETA-AAS	Egyéb
	µg/l			
Alumínium	15 (0,2)	100 (N-Ac)	3	-
Arzén	50 (1)	-	1	-
Bárium	2 (0,1)	30 (N-Ac)	2	-
Bór	5 (0,2)	-	-	-
Cink	5 (0,1)	5	-	-
Ezüst	10 (0,2)	10	0,2	-
Higany	20 (1)	-	-	0,02**
Kadmium	2 (0,2)	2	0,1	-
Kalcium	10 (0,2)	3	-	-
Kálium	100 (0,3)	5	-	-
Kobalt	10 (0,3)	30	1	-
Króm	10 (0,1)	20	2	-
Króm(VI)	-	-	-	4***
Magnézium	30 (0,4)	0,5	-	-
Mangán	2 (0,1)	10	0,2	-
Molibdén	30 (0,1)	100	1	-
Nátrium	30 (0,3)	2	-	-
Nikkel	20 (0,3)	20	1	-
Ólom	100 (1)	50	1	-
Ón	100 (1)	50	5	-
Réz	3 (0,1)	10	1	-
Szelén	50 (1)	-	2	-
Vas	10 (0,3)	20	1	-
*	a zárójelben lévő számok az új generációs ICP-OES készülékkel, axiális plazmafigyelés és ultrahangos porlasztás mellett, a legérzékenyebb vonalon elérhető kimutatási határookra vonatkoznak			
**	FI-Hg amalgámképzéses dúsítás és hideg gőzös AAS (25-szörös dúsítással elérhető kimutatási határ)			
***	folyamatos elúciós elválasztás, dúsítás ICP-OES vagy FAAS detektálással			
ICP-OES:	radiális plazmafigyeléssel, hagyományos porlasztással, a legérzékenyebb vonalon mért adatok			
FAAS:	adatok a Standard Methods for Examination of Water and Waste Water 17th ed. 1989. Washington DC table 3111:I (p. 3-16) alapján			
N-Ac	dinitrogén-oxid-acetilén lángban mérve			
ETA-AAS	adatok a Standard Methods for Examination of Water and Waste Water 17th ed. 1989. Washington DC table 3113:II (p. 3-35) alapján			

8. táblázat Az analitikai módszerek kimutatási határai

Vízfajta	Ivóvíz	Felszíni víz	Felszín alatti víz	Szennyvíz
Elem	Javasolt meghatározási módszer			
Alumínium	ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS
Arzén	ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS
Bárium	ICP-OES, ETA-AAS	-	ICP-OES, ETA-AAS	ICP-OES, ETA-AAS
Bór	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
Cink	ICP-OES, FAAS	ICP-OES, FAAS	ICP-OES, FAAS	ICP-OES, FAAS
Ezüst	ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS
Higany	„hideg gőzös” AAS	„hideg gőzös” AAS	„hideg gőzös” AAS	„hideg gőzös” AAS
Kadmium	ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS
Kalcium	ICP-OES, FAAS	ICP-OES, FAAS	ICP-OES, FAAS	ICP-OES, FAAS
Kobalt	-	-	ETA-AAS	ETA-AAS
Króm	ICP-OES, ETA-AAS	ICP-OES, ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS
Króm(VI)	-	Elúciós elválasztás, dúsítás, ICP-OES, FAAS, ETA-AAS	-	Elúciós elválasztás, dúsítás, ICP-OES, FAAS, ETA-AAS
Magnézium	ICP-OES, FAAS	ICP-OES, FAAS	ICP-OES, FAAS	ICP-OES, FAAS
Mangán	ICP-OES, FAAS, ETA-AAS	ICP-OES, FAAS, ETA-AAS	ICP-OES, FAAS, ETA-AAS	ICP-OES, FAAS, ETA-AAS
Molibdén	-	-	ETA-AAS	ETA-AAS
Nátrium	ICP-OES, FAAS	ICP-OES, FAAS	ICP-OES, FAAS	ICP-OES, FAAS
Nikkel	ICP-OES, ETA-AAS	ICP-OES, ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS
Ólom	ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS
Ón	-	-	ETA-AAS	ETA-AAS
Réz	ICP-OES, FAAS, ETA-AAS	ICP-OES, ETA-AAS	ICP-OES, ETA-AAS	ICP-OES, ETA-AAS
Szelén	ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS	ETA-AAS
Vas	ICP-OES, FAAS, ETA-AAS	ICP-OES, FAAS, ETA-AAS	ICP-OES, FAAS, ETA-AAS	ICP-OES, FAAS, ETA-AAS

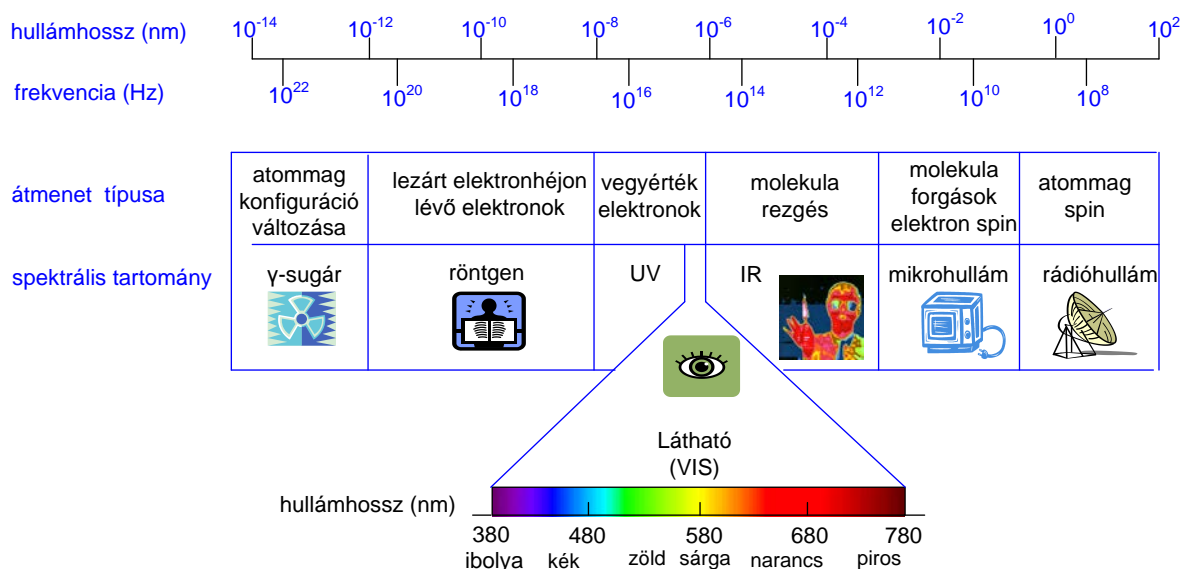
9. táblázat Az elemek meghatározására javasolt módszerek a különböző vízféleségekben a legszigorúbb határértékek figyelembevételével

7. Molekulaspektroszkópai módszerek - Elméleti alapok

7.1 Az elektromágneses sugárzás természete

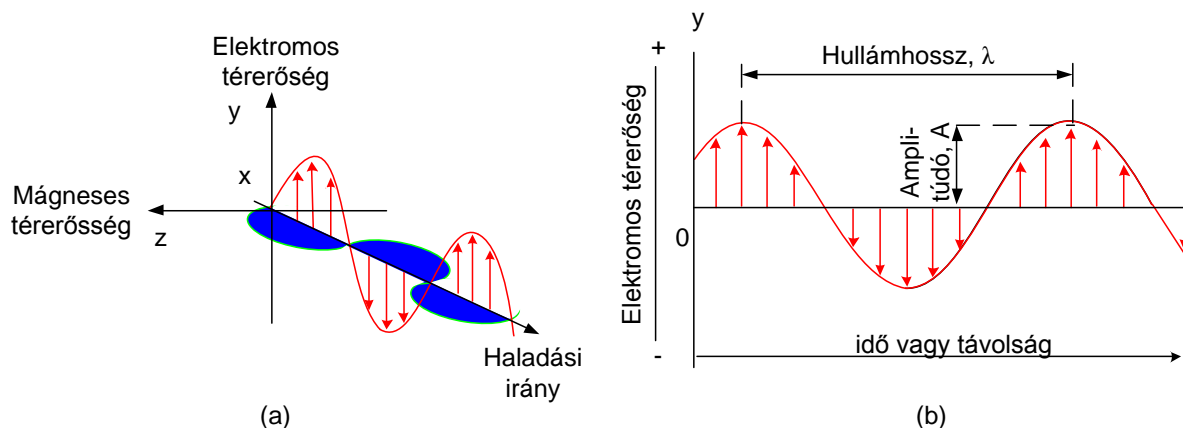
Az elektromágneses sugárzás olyan energia, amely a térben nagy sebességgel terjed. Legközismertebb megjelenési formája a fény és a sugárzó hő, kevésbé közismert változatai a γ - és Röntgen sugarak, az ultraibolya, a mikrohullámú és a rádiófrekvenciás sugárzás.

Az elektromágneses sugárzás nagyon sokféle módon léphet kölcsönhatásba az anyaggal, így az analitikai kémiában igen fontos szerepe van. Azokat az analitikai módszereket, amelyek az elektromágneses sugárzás előállításával, alkalmazásával illetve mérésével foglalkoznak, összefoglaló néven spektroszkópai módszereknek nevezzük. Az elektromágneses sugárzás spektruma rendkívül széles tartományt ölel fel. A főbb spektrális tartományokat, valamint az egyes tartományokhoz rendelhető energia-átmenetekhez kapcsolódó jelenségeket a 33. ábra tartalmazza.



33. ábra Az elektromágneses sugárzás főbb spektrális tartományai és az energia-átmenetek típusai

Az elektromágneses sugárzás oszcilláló elektromos tér, amely a térben transzverzális hullámként terjed. Az elektromos térre merőlegesen egy azonos fázisban oszcilláló mágneses tér is jelentkezik. Az oszcilláló elektromos és mágneses terek nemcsak egymásra, hanem a haladás irányára is merőlegesek. A 34. ábra A része síkban polarizált elektromágneses sugárzást reprezentál. A 34. ábra B része az elektromágneses sugárzás elektromos komponensének kétdimenziós ábrázolása, ahol az elektromos teret egy olyan vektor jelenti, melynek hossza a térerősséggel arányos. Az abszcissza mint idő, vagy távolság értelmezhető.



34. ábra Monokromatikus, síkban polarizált sugárzás ábrázolása.

- Elektromos és mágneses tér változása.*
- Az elektromos térerősség vektor kétdimenziós ábrázolása.*

A sugárzás amplitúdója (A) alatt a szinusz-hullám maximumához tartozó elektromos vektor hosszát értjük, míg a hullámhossz (λ) bármely két ekvivalens pont távolságát jelenti. A sugárzás frekvenciája (ν) az időegység alatt bekövetkező oszcillációk számát jelenti. A frekvencia és a hullámhossz szorzata a sugárzás terjedésének sebességét adja meg:

$$v = \nu \lambda \quad 1.$$

Fontos megjegyezni, hogy amíg a sugárzás frekvenciája - melyet a kibocsátó forrás határoz meg - változatlan, a sebesség a közeg anyagi minőségétől függ. Ezért az (1.) egyenlet alapján az is nyilvánvaló, hogy a hullámhossz szintén a közeg minőségének függvénye. Vákuumban az elektromágneses sugárzás terjedési sebessége (c) maximális és a hullámhossztól függetlenül 2.99792×10^8 m/s-nak felel meg. Mivel levegőben a terjedési sebesség csak mintegy 0.03 %-al csökken, a fény sebességét

$$c = \nu \lambda = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s} = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

értéknek vehetjük. Ha az elektromágneses sugárzás vákuumból egy másik közegbe lép, a közeg atomjaihoz (molekuláihoz) kapcsolódó elektronokkal való kölcsönhatás következtében sebessége (s ezzel egyidejűleg hullámhossza) csökken, míg frekvenciája változatlan marad.

Az elektromágneses sugárzás jellemzésére (különösen az infravörös spektroszkópiában) széles körben alkalmazzák a hullámszámot ($\tilde{\nu}$) amely a hullámhossz reciproka, s az 1 cm hosszra eső hullámok számát jelöli. Az elektromágneses sugárzás nagyon sok tulajdonsága leírható az olyan paramétereket alkalmazó szinuszos hullámmoddellel, mint a hullámhossz (λ), a frekvencia (ν) és az amplitúdó (A). Az analitikailag fontos - a sugárzás elnyelésével, illetve kibocsátásával járó - jelenségek megértése azonban a hullámmodell segítségével nem lehetséges. Az anyag és elektromágneses sugárzás kölcsönhatását kísérő folyamatok leírására bevezetett ún. **részecske modell** alapján a sugárzás úgy tekinthető, mint diszkrét részecskék (energia „csomagok”, azaz fotonok) árama, melyeknek energiája a

sugárzás frekvenciájával arányos. A fény hullám- és részecske természete nem kölcsönösen kizáró, hanem kiegészítő jellegű, s ez a dualizmus más elemi részecskék (pl. elektronok) hullámmechanikai tárgyalását is lehetővé teszi. Egy foton energiája a sugárzás energiájától függ és a következő egyenlettel adható meg:

$$E = h \nu \quad 2.$$

ahol h az ún. Planck állandó (6.63×10^{-34} J·s). A hullámhossz és a hullámszám bevezetésével a (2.) egyenlet a következőképpen is felírható:

$$E = h c / \lambda = h c \tilde{\nu} \quad 3.$$

vagyis látható, hogy a sugárzás energiája a hullámszámmal is egyenesen arányos.

7.2. Elektromágneses hullámok szuperpozíciója

A 34. ábra b részén látható hullám az idő, mint független változó segítségével az alábbi szinusz függvénnyel írható le:

$$y = A \sin(\omega t + \varphi) \quad 4.$$

ahol y az elektromos térerősség, A az amplitúdó (vagyis a maximális térerősség), t az idő és φ a fázisszög. (A φ fázisszög azt adja meg, hogy mennyivel tolódik el a szinusz-függvény kezdete a fényforrásból való kibocsátáskor). Ha a körfrekvenciát a sugárzás frekvenciájával kifejezzük ($\omega = 2\pi \nu$), az

$$y = A \sin(2\pi \nu t + \varphi) \quad 5.$$

egyenlethez jutunk. A szuperpozíció azt jelenti, hogy ha két, vagy több hullám egyidejűleg a tér ugyanazon pontján halad keresztül, azok összeadódnak. Ha pl. a tér egy pontján n darab olyan hullám halad át, melyek frekvenciája, amplitúdója és fázisszöge különbözik, az eredő hullám (térerősség) az alábbi egyenlettel adható meg:

$$y = A_1 \sin(2\pi \nu_1 t + \varphi_1) + A_2 \sin(2\pi \nu_2 t + \varphi_2) + A_n \sin(2\pi \nu_n t + \varphi_n) \quad 6.$$

Kísérletileg igazolható, hogy ha a fény vákuumból átlátszó közegbe lép, sebessége - a közeget alkotó atomok, molekulák, ionok minőségétől és koncentrációjától függő mértékben - csökken. A közeg optikai sűrűségének számszerű jellemzésére a törésmutató szolgál, amely egy adott i frekvenciájú sugárzás esetén a vákuumban és a kérdéses médiumban mért haladási sebességek hányadosával definiálható:

$$n_i = c / v_i \quad 7.$$

A fény sebességének csökkenése azzal magyarázható, hogy az atomok, molekulák körül elhelyezkedő elektronfelhőt a sugárzás alternáló elektromos tere ideiglenesen deformálja, azaz **polarizálja**. A polarizációhoz szükséges energiát a közeg csak rendkívül rövid ideig (10^{-14} - 10^{-15} s) tartja vissza. Ily módon - mivel nettó

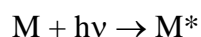
energiaváltozás nem történik - a sugárzás frekvenciája nem változik meg ($E = h\nu$). A polarizációhoz szükséges energia felvétele és kisugárzása (emissziója) azonban a haladási sebesség csökkenését eredményezi. Bár a polarizált részecskék által ideiglenesen felvett energia kisugárzása a tér minden irányába azonos intenzitással történik, a részecskék (atomok, molekulák) kis mérete következtében a fény eredeti haladási irányától eltérő irányokban kioltás (destruktív interferencia) lép fel. Ha azonban a közeget felépítő részecskék mérete nagy (pl. kolloid részecskék, polimer molekulák) a kioltás nem lesz tökéletes, s a szórt sugárzás felhasználható a molekulák (részecskék) méretének, alakjának meghatározására.

7.3. Anyag és elektromágneses sugárzás kölcsönhatása

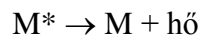
Az elektromágneses sugárzás természetének megismerésére bevezetett foton modell sikeresen alkalmazható a fény-anyag kölcsönhatások során bekövetkező energiaváltozások értelmezésére és azok egzakt matematikai leírására.

Ha egy szilárd, folyadék vagy gázállapotú mintán elektromágneses sugárzás halad át, a minta bizonyos frekvenciájú komponenseket szelektíven elnyelhet. Ezt a folyamatot **abszorpciónak** nevezzük. Az abszorpció során a mintát alkotó atomok, ionok vagy molekulák az alapállapotról egy magasabb energiájú, ún. **gerjesztett állapotba** kerülnek. Energia abszorpció csak akkor következhet be, ha a foton energiája pontosan megegyezik az alapállapot és valamelyik gerjesztett állapot közötti energiakülönbséggel. Mivel ezek az energiakülönbségek az anyagi minőségre jellemzőek, az elnyelési frekvenciák tanulmányozása alapján a minta összetevői meghatározhatók.

A **gerjesztés** tehát azt jelenti, hogy egy M részecske sugárzó energia felvételével egy magasabb energiaszintű (M^*) állapotba kerül:



Rövid idő (10^{-6} - 10^{-9} s) elteltével a gerjesztett részecske visszatér az alapállapotba (relaxál), s a felvett többletenergiát kisugározza, vagy - pl. ütközések révén - a környezet atomjainak, molekuláinak átadja. Ebben a folyamatban a környezet hőmérséklete kis mértékben megemelkedik:



Tekintettel arra, hogy a gerjesztett állapot igen rövid ideig tart, a mintában csak elenyésző mennyiségű hő szabadul fel. A minta abszorpciós jellemzőit az **abszorpciós spektrum** tartalmazza, amely a sugárzás intenzitásának csökkenését a hullámhossz, vagy hullámszám függvényében ábrázolja. Az ultraibolya (UV) és a látható (VIS) tartományban rendszerint gáz, vagy híg oldat abszorpciós spektrumát készítjük el. A műszerek a fénynek azt a részét mérik, amely a mintán való áthaladás során nem abszorbeálódik. Így pl. egy oldat **transzmittanciája** (T) a beeső elektromágneses sugárzás azon töredékét adja meg, amely a mintán áthalad:

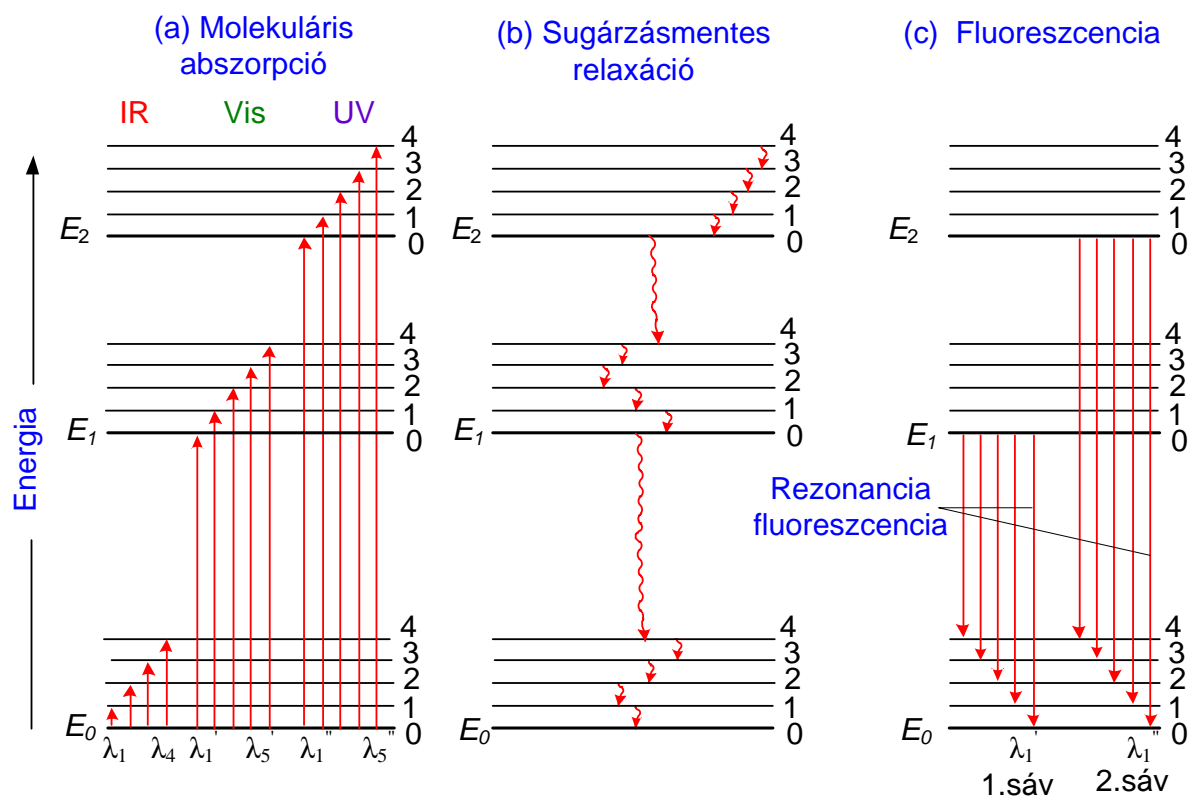
$$T = I/I_0 \quad 8.$$

ahol I_0 és I a mintára eső, illetve a mintán áthaladó intenzitásokat jelölik. Az energia abszorpció mértékének meghatározására az **abszorbancia** (A) is használható, mely a transzmittanciával az alábbi módon hozható összefüggésbe:

$$A = -\lg T = \lg 1/T = \lg I_0/I \quad 9.$$

7.4. Molekulák abszorpciója

Molekulák esetében ultraibolya, látható, vagy infravörös sugárzás hatására a hullámhossztól függően háromféle energia-átmenet lehetséges. A nagyobb energiájú ultraibolya és a látható fény ún. **elektron-átmeneteket** okoz, melynek során egy elektron energiafelvétel következtében egy másik (nagyobb energiájú) pályára kerül. Az elektron-átmenetek mellett kisebb energiájú ún. **rezgési (vibrációs)** és **forgási (rotációs)** energia-átmenetek is bekövetkeznek. A 35. ábra egy többatomos molekula energia-diagramját mutatja, amikor is a molekula az UV-VIS és az infravörös (IR) tartományban energiát nyel el.



35. ábra Molekulák abszorpcióját, sugárzásmentes relaxációját és fluoreszcenciáját kísérő energiaváltozások.

Az E_0 állapotról az E_1 és E_2 állapotba való átmenetek elektrongerjesztés révén következnek be. Ugyanakkor a 0-4 jelű vékony vonalak a rezgési energiaszintek megváltozását jelölik, melyek részletes tárgyalásával az infravörös spektroszkópia foglalkozik. A rezgési energiaváltozások olyan kvantált energia-átmenetek, melyek során a molekulát felépítő atomok egymáshoz viszonyított helyzete változik meg. A rezgési átmenetekre szuperponálódó (az ábrán nem jelölt) forgási átmenetek a molekulák tömegközéppont körüli forgásával hozhatók összefüggésbe. Ezek a kis energiaváltozással járó folyamatok tisztán csak a távoli IR tartományban figyelhetők

meg. A molekula teljes energiaváltozása (az elektromágneses sugárzásból felvett teljes energia nagysága) tehát a háromféle energia átmenet összegeként adható meg:

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

A háromféle típusú energiaváltozás mértéke között nagyságrendi eltérések vannak:

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

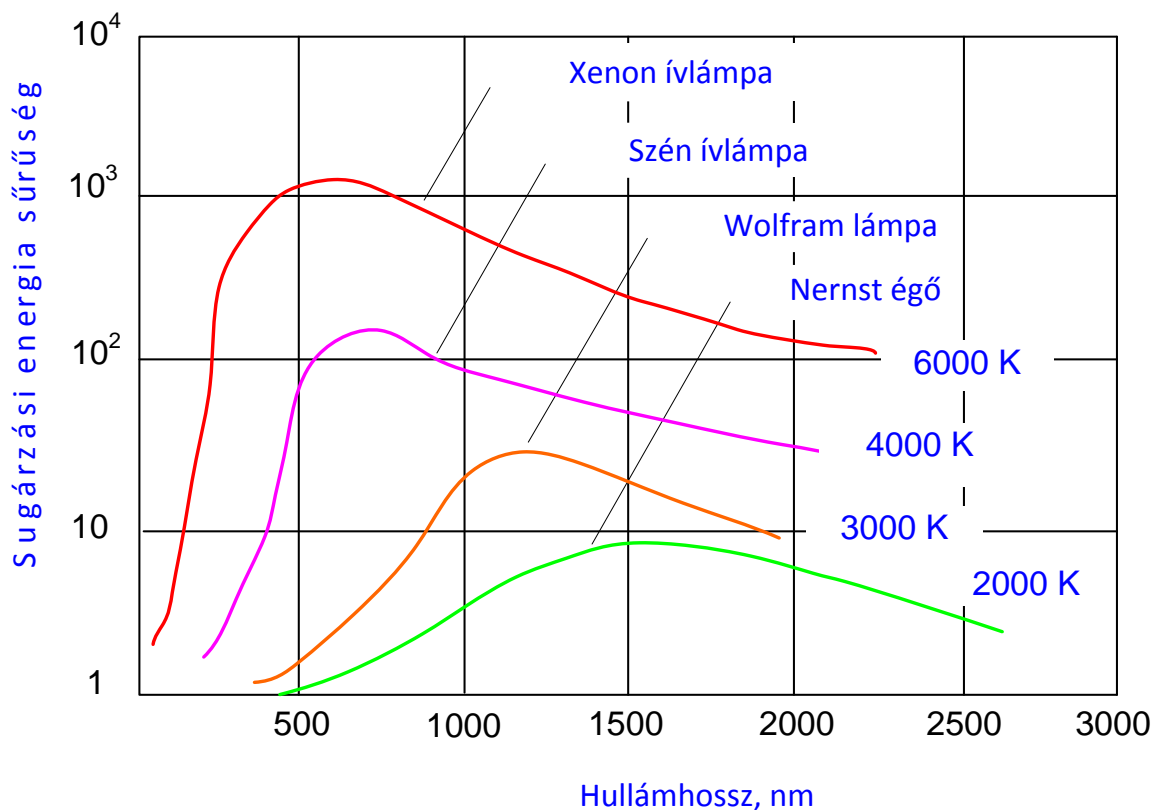
Az infravörös tartományban bekövetkező abszorpció nem képes elektronátmenetet előidézni, csak a molekulák rezgési-forgási állapotában okoz változást. A látható fény az alapállapotból egy elektrongerjesztett állapot körüli rezgési szintekre gerjeszti a molekulát. Az ultraibolya sugárzás lényegesen nagyobb gerjesztési szintek elérését teszi lehetővé. Egy valódi molekulának az ábrán bemutatottnál lényegesen több energiaszintje van. Ha a molekula oldatban van jelen, az abszorpciós sávok a sorozatos ütközések következtében kiszélesednek, s folytonos vonallal leírható széles abszorpciós sávokból álló spektrum keletkezik.

7.5. Relaxációs folyamatok

A gerjesztett molekula nagyon rövid idő alatt relaxálódik, vagyis a felvett energiát leadva visszatér az alapállapotba. Ez történhet úgy, hogy a kisugárzott energia pontosan megegyezik a felvett energiával (pl. atomok abszorpciója esetén) de történhet sugárzásmentes úton, vagy fluoreszcencia révén is. A sugárzásmentes relaxáció (35. ábra B része) azt jelenti, hogy a rezgési energiaszintek deaktivációja a molekulák egymással, valamint az oldószer-molekulákkal való sorozatos ütközése révén megy végbe. A gerjesztett rezgési állapotok élettartama igen rövid, mintegy 10^{-15} s. Sugárzásmentes relaxáció az elektrongerjesztett állapot legalsó rezgési szintje és egy eggyel alacsonyabb elektronállapot felső rezgési szintje között is végbemehet. Az ilyen típusú relaxáció azonban (melyet a hosszabb hullámos nyilak jelölnek az ábrán) lényegesen kevésbé hatékony, mivel az elektrongerjesztett állapot élettartama $10^{-6} - 10^{-9}$ s. Az ilyen típusú relaxációs folyamatok mechanizmusa nem teljesen tisztázott, de az eredő effektus ebben az esetben a közeg hőmérsékletének emelkedése. A fluoreszcencia olyan relaxációs folyamat, melynek során az elektromágneses sugárzás hatására gerjesztett atomok, vagy molekulák fotonok kisugárzása mellett kerülnek alapállapotba (35. ábra C része). A fluoreszcenciás folyamat során a relaxáció az elektrongerjesztett állapotok alsó rezgési szintjeiről az elektrongerjesztett alapállapot különböző rezgési energiaszintjeire történik. Ennek következtében a kisugárzott fény energiája mindig kisebb, mint a besugárzó fényé. A λ'_1 és λ''_1 vonalak energiaszintjei azonosak az abszorpciós diagram λ'_1 és λ''_1 vonalainak energiaszintjeivel. Ezeket a vonalakat rezonancia vonalaknak nevezzük (a felvett és a kisugárzott energia azonos). A többi fluoreszcenciás vonal kisebb energiaváltozásnak, azaz nagyobb hullámhosszú kibocsátott sugárzásnak felel meg. A fluoreszcenciás sáveltolódást Stokes-féle eltolódásnak is nevezik.

Izzó szilárd testek folytonos sugárzást bocsátanak ki. Az ilyen típusú (hő) sugárzást feketetest sugárzásnak nevezzük. A kibocsátott sugárzás intenzitása, spektrális eloszlása gyakorlatilag csak a felület hőmérsékletétől függ, s az anyag minőségétől független. A 36. ábra diagramján látható feketetest görbék maximuma a hőmérséklet

növekedésével eltolódik a nagyobb energiák irányába, s a kisugárzott összes energia (a görbe alatti terület) is nő. Izzó szilárd anyagokat, mint folytonos fényforrásokat mind a látható, mind az infravörös tartományban működő analitikai műszerekben alkalmaznak.



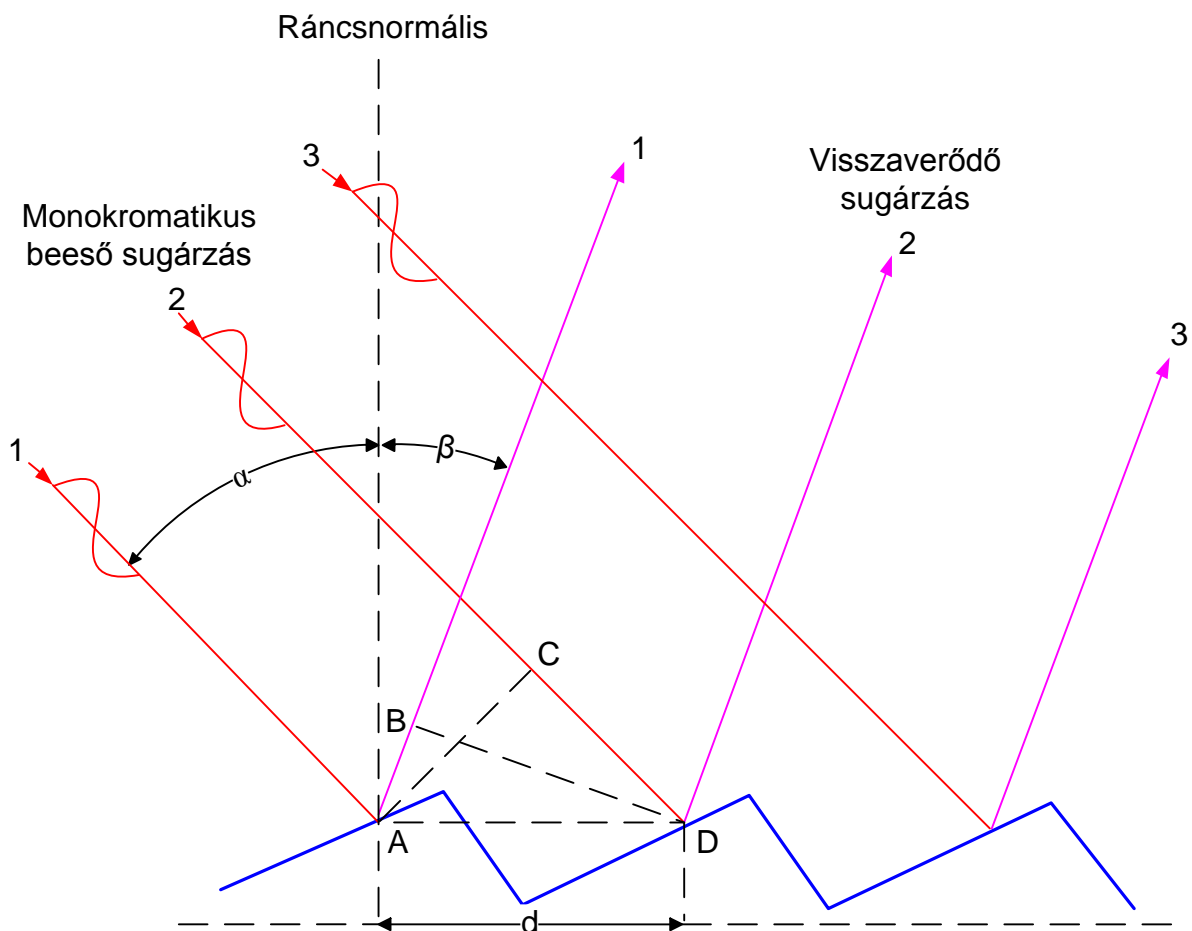
36. ábra Feketetest görbék.

7.6. Az emittált sugárzás hullámhossz szerinti felbontása

A korszerű készülékekben ún. optikai rácsot alkalmaznak, mely a kevert sugárzást a fényelhajlás és interferencia jelensége alapján bontja fel. Optikai üvegfelületre speciális profilú gyémántkésekkel egyenletes osztású (ekvidisztáns) rovátkákat karcolnak, majd az így kapott felületre vákuumban alumíniumot gőzölnek. Az ún. Echelette-rács fűrészfog kiképzésű (37. ábra).

Ha az optikai rácsra a rács normálisához képest α beesési szöggel kollimált, monokromatikus sugárzás esik, az β szögben verődik vissza. A beesési pontok elemi hullámok kiindulópontjainak tekinthetők (Huyghens-elv). Interferencia révén adott α és β szögek esetén csak adott λ hullámhosszú - vagy a λ egész számú többszöröseinek megfelelő - fény jelenik meg a rácsról visszavert sugárzásban (konstruktív interferencia). Mivel az egymással azonos fázisban lévő 1 és 2 jelű monokromatikus fénysugarak közül a 2 jelű a CD távolsággal nagyobb utat tesz meg a beérkezésig, s a visszaverődő sugarak közül az 1 jelű az AB szakasszal nagyobb utat tesz meg az ismét azonos fázisban való haladásig, szükséges, hogy az eredő útkülönbség a hullámhossz egész számú többszöröse legyen:

$$n \lambda = (CD - AB) \quad \text{ahol } n \text{ a reflexió rendjét jelöli.}$$



37. ábra Fényfelbontás optikai rácson.

Tekintettel arra, hogy a CAD szög α -val, a BDA szög β -vel egyezik meg (merőleges szárú szögek), felírhatjuk, hogy

$$CD = d \sin \alpha \quad \text{és} \quad AB = d \sin \beta.$$

Ebből az ún. **rácsegyenletet** kapjuk:

$$n \lambda = d (\sin \alpha - \sin \beta) \quad 10.$$

ahol a **d** az ún. **rácsállandó**.

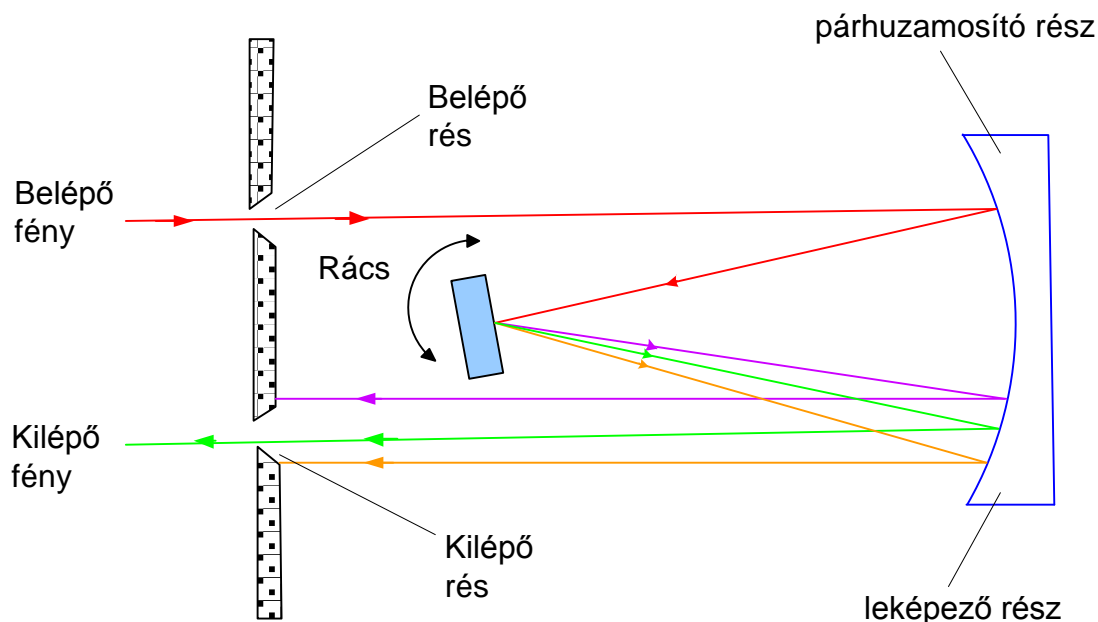
Ha a beeső és a visszaverődő fény a rácsnormális ugyanazon oldalára esik, a rácsegyenlet a következőképpen írható fel:

$$n \lambda = d (\sin \alpha + \sin \beta) \quad 11.$$

Optikai rácok nemcsak sík, hanem homorú felületen is kialakíthatók (konkáv rácok). A homorú rács esetében nincs szükség az olyan segéd-optikai elemekre, mint pl. kollimátor (párhuzamosító) és leképező (fókuszáló) lencsék vagy tükrök, mivel a homorú rács mindkét funkciót ellátja. Az ilyen berendezések nagyobb fényerejűek (kevesebb a szórt fény). A legmodernebb optikai műszerek **holografikus**

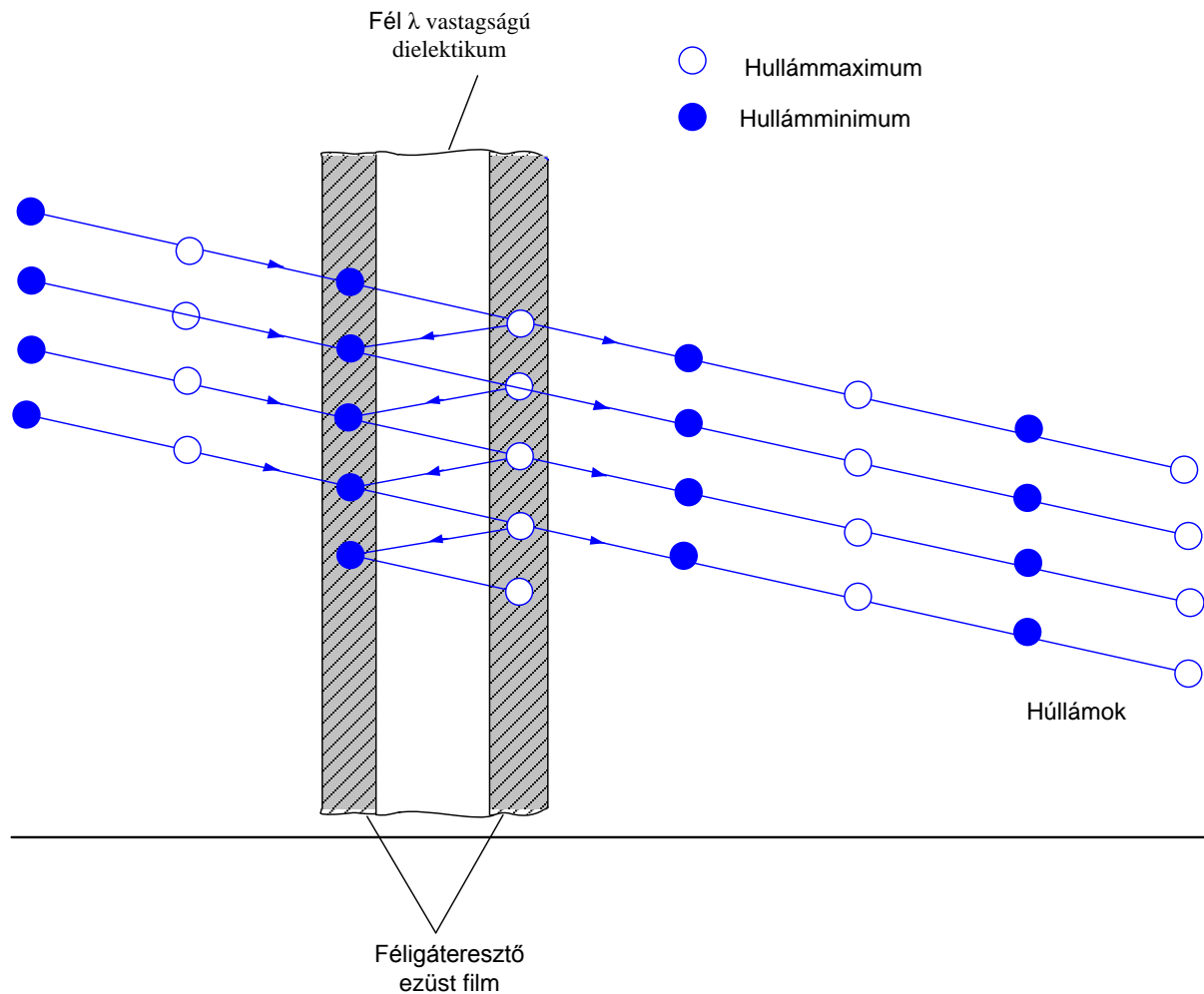
rácsot alkalmaznak. Holografikus rácsot úgy állítanak elő, hogy két kollimált, monokromatikus lézerfényt interferáltatnak, s az interferencia gyűrűket fényérzékeny optikai felületen rögzítik (a felület lehet konkáv is). A nem-exponált részek tükrösítésével egy rácsszerű felület nyerhető, a vonalak (csíkok) közti távolság a rácsállandó. A lézerhullámhosszak változtatásával különböző (pl. 6000 vonal/mm) vonalsűrűségű holografikus rácsokat lehet előállítani. Az ilyen típusú rácsok előnye a nagy pontosság, a nagy fényerő és a minimális szórt fény.

Az optikai rácsot alkalmazó fényfelbontó berendezések (**monokromátorok**) egyik legelterjedtebb változata az **Ebert-féle** rácsos monokromátor (38. ábra). A párhuzamosítás (kollimálás) és a leképezés (fókuszálás) ugyanazon tükör két különböző részén történik. Az ábrán a rácsról reflektálódó három fénysugár három különböző hullámhosszt reprezentál. A kilépő rést elhagyó fénysugár hullámhossza a rács mozgásával változtatható.



38. ábra Ebert-féle rácsos monokromátor.

Bizonyos esetekben - pl. célműszereknél - elegendő egyetlen hullámhoz, vagy egy szűk tartomány vizsgálata. Ilyenkor nincs szükség drága monokromátorok alkalmazására, mivel a kívánt hullámhossz kiválasztása interferencia-szűrő segítségével is megoldható. Az interferencia-szűrők olyan ablakok, amelyek csak egy nagyon szűk hullámhossz tartományt engednek át. Az interferencia szűrők vékony, átlátszó CaF_2 vagy MgF_2 rétegből állnak, melyet két féligáteresztő ezüst réteg szendvicsszerűen közrefog (39. ábra).



39. ábra Interferencia-szűrő felépítése.

Ha a szűrőre egy kollimált sugárzás esik, annak egy része reflektálódik, egy része pedig áthalad az első ezüst rétegen. Az áthaladó sugárnyaláb a második ezüst rétegen hasonlóképpen megoszlik. Ha a második ezüstrétegről reflektálódó sugárzás a kiválasztott hullámhossznak felel meg, akkor az - az első ezüst réteg belső oldaláról visszaverődve - egy ugyanolyan hullámhosszú belépő sugárral azonos fázisban fog haladni. Ily módon erősítő interferencia jön létre. Minden más hullámhossz esetén kioltás lép fel.

Az átlátszó dielektrikum (CaF_2 , MgF_2) b vastagsága, n törésmutatója és az áteresztett sugárzás λ hullámhossza között a következő összefüggés áll fenn:

$$n\lambda = 2 b n$$

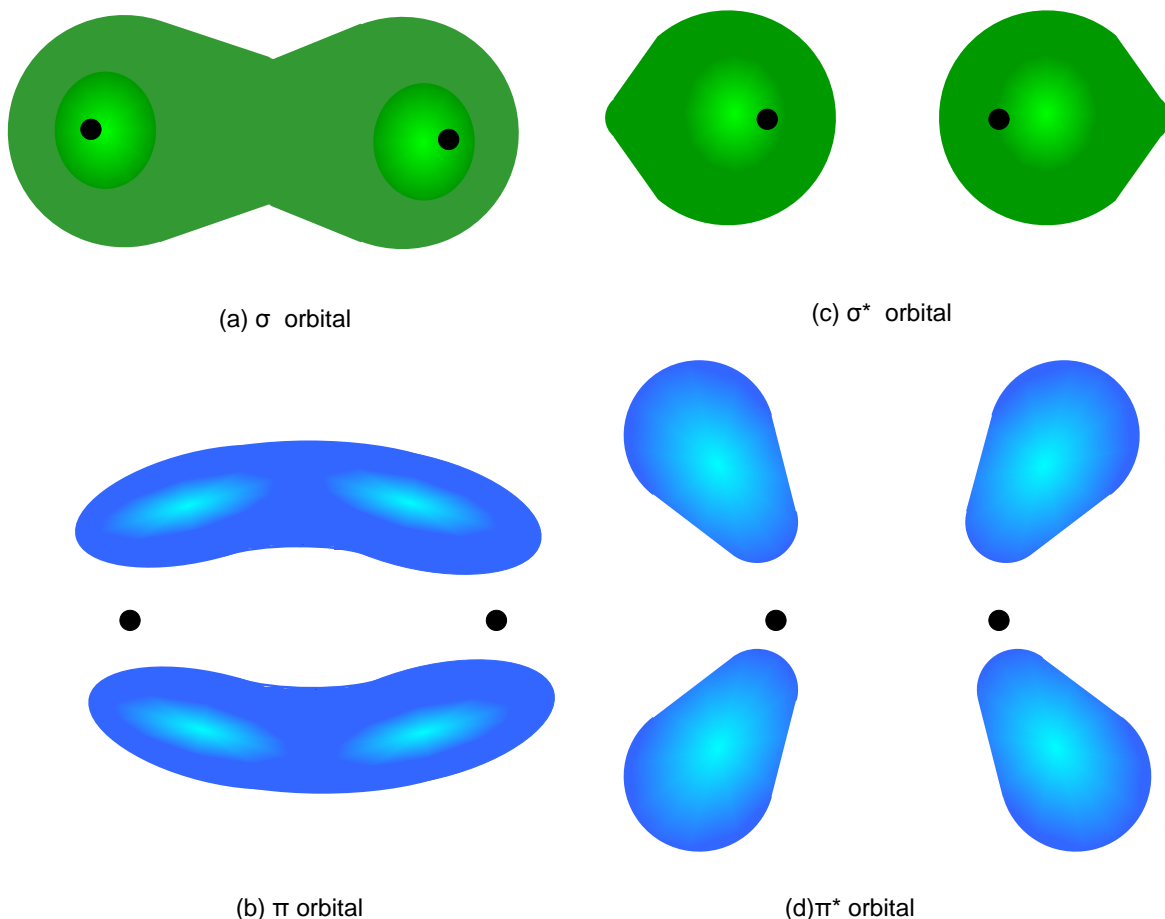
12.

ahol n egész szám az interferencia rendje.

8. Ultraibolya-látható (UV-VIS) spektroszkópia

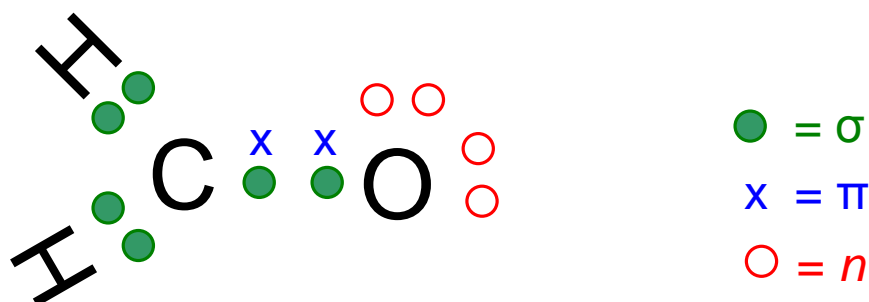
Az ultraibolya és a látható tartományba eső sugárzás elnyelése a molekula kötőelektronjainak gerjesztését eredményezi. Ezért az abszorpciós sávokhoz rendelhető hullámhossz értékek és a vizsgált molekulákban lévő kötések típusai között korreláció állapítható meg. Az UV-VIS spektroszkópia legnagyobb előnye, hogy segítségével az abszorbeáló funkciós csoportot tartalmazó vegyület mennyiségi meghatározása végezhető el.

Az elnyelő (kromofór) csoportokat tartalmazó molekulák elektronspektruma összetett, mivel az elektronátmenetekre rezgési átmenetek is szuperponálódnak, s így széles abszorpciós sávok jelennek meg. Az energiaelnyelési folyamatban azok az elektronok vesznek részt, amelyek több atomhoz is tartoznak (kötőelektronok), vagy amelyek nem-kötő elektronként bizonyos atomokhoz (pl. oxigén, halogének, kén, nitrogén) közel helyezkednek el. Az egyszeres kötésnek megfelelő molekulapályákat σ -pályáknak (orbitáloknak) nevezzük, melyek a kötés tengelye körül forgásszimmetrikus töltéssűrűség eloszlást mutatnak (40. ábra).



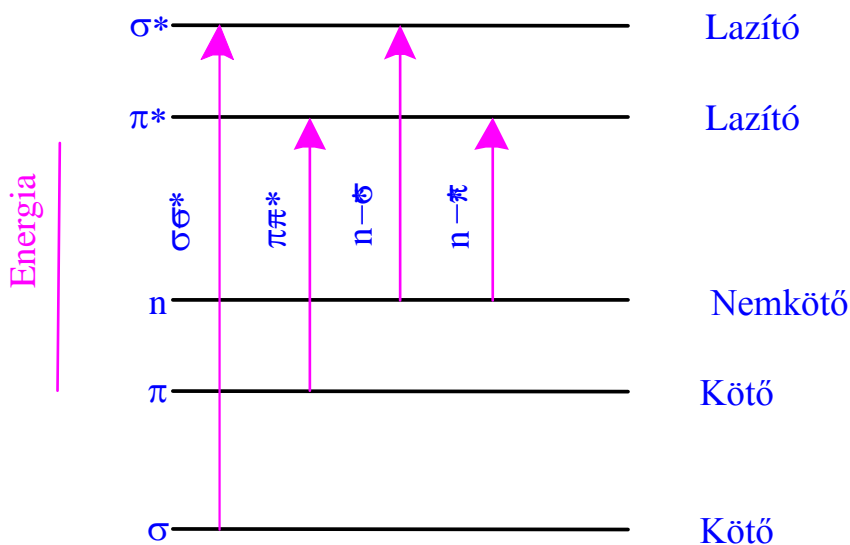
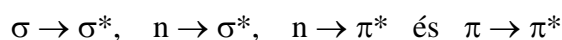
40. ábra A σ és π elektronok sűrűségeloszlása.

A π -molekulapályák az atomi π -orbitálok párhuzamos átfedésével alakulnak ki. A σ és π elektronok mellett sok szerves molekula tartalmaz nem-kötő (n) elektronokat. A háromféle elektront tartalmazó molekulák tipikus példája a formaldehid (41. ábra).



41. ábra Formaldehid molekulapályái.

A sugárzás elnyelése következtében négyféle elektronátmenet lehetséges:



42. ábra Molekulapályák és különböző típusú elektronok energiaszintjei.

A $\sigma \rightarrow \sigma^*$ átmenet következtében egy elektron a σ kötőorbitálról a σ^* lazító orbitálra kerül, mely viszonylag nagy energiaváltozással jár (vákuum-UV tartomány). Pl. metán esetében (C-H kötés) az abszorpciós maximum 125 nm-nél jelentkezik. Az $n \rightarrow \sigma^*$ átmenetek energiaszükséglete kisebb, az abszorpciós sávok a 150-250 nm tartományban jelentkeznek (pl. CH_3Cl esetében 173 nm). Az $n \rightarrow \pi^*$ és $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetek a mérés technikailag legkényelmesebb (200-700 nm) tartományban jelentkeznek, így a szerves anyagok analízise a legtöbb esetben az ezen átmenetekhez tartozó (telítetlen) kromofór csoportokra épül. Oldatban az $n \rightarrow \pi^*$ átmenetek az oldószer polaritásának növekedésével a rövidebb hullámhosszak felé

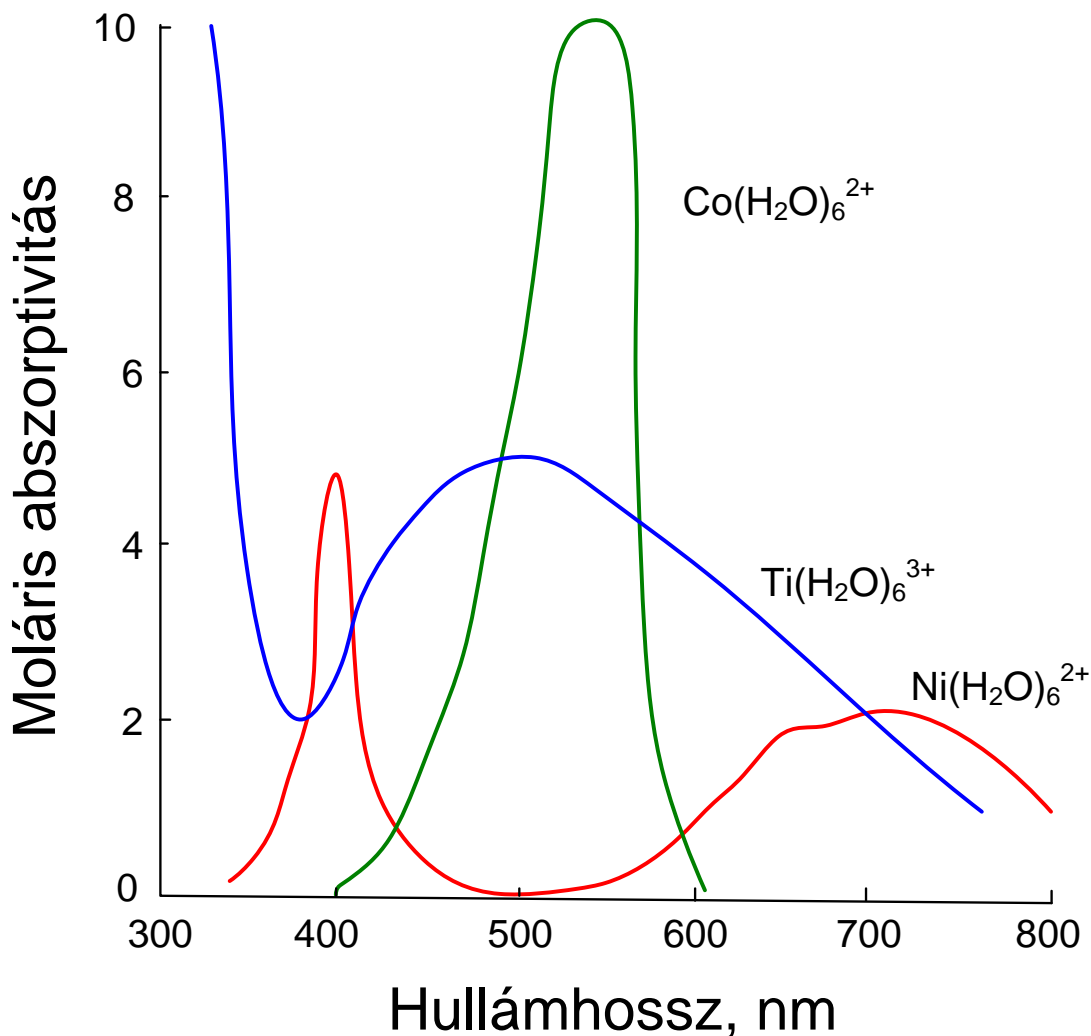
tolódnak el (kék-eltolódás). Ennek oka a nem-kötő elektronpár (magányos pár) szolvatációja, amely az n orbitál energiaszintjét csökkenti. A legnagyobb eltolódás (kb. 30 nm) víz, vagy alkohol oldószer jelenlétében észlelhető, mivel az oldószer protonjai a nem-kötő elektronpárral hidrogén-híd kötést létesítenek. A leggyakoribb szerves kromofór csoportokat az oldószer és az abszorpciós maximumok helyének feltüntetésével a 1. táblázat tartalmazza.

A π elektronok delokalizációja következtében a π^* orbitál energiaszintje csökken, így az abszorpciós maximum a nagyobb hullámhosszak irányába tolódik el. Aromás vegyületek esetében a $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetek három abszorpciós sáv megjelenését eredményezik, melyek helyét a gyűrű szubsztituensek jelentősen befolyásolják.

Kromofór	Példa	Oldószer	$\lambda_{\max.}$, nm	$\epsilon_{\max.}$
Alkén	$C_6H_{13}CH=CH_2$	n-heptán	177	13,000
Konjugált alkén	$CH_2=CHCH=CH_2$	n-heptán	217	21,000
Alkin	$C_5H_{11}C\equiv C-CH_3$	n-heptán	178	10,000
			196	2000
			225	160
			280	16
Karbonil	$CH_3(C=O)CH_3$	n-hexán	186	1000
			280	16
			293	12
Karboxil	$CH_3(C=O)H$	n-hexán	180	nagy
			293	12
			204	41
Amido	$CH_3(C=O)NH_2$	víz	214	60
Azo	$CH_3N=NCH_3$	etanol	339	5
Nitro	CH_3NO_2	izooktán	280	22
Nitrozó	C_4H_9NO	etiléter	300	100
			665	20
Nitrát	$C_2H_5ONO_2$	dioxán	270	12
Aromás	benzol	n-hexán	204	7900
			256	200

10. táblázat Néhány gyakori szerves kromofór csoport abszorpciós jellemzői.

Azokat az atomcsoportokat, amelyek önmagukban nem abszorbeálnak, de a kromofór sávokat a nagyobb hullámhosszú tartomány felé eltolják, **auxokróm** csoportoknak nevezzük. A benzol esetében az -OH és az -NH₂ szubsztituensek auxokróm hatást fejtenek ki. Az auxokróm csoportok legalább egy n elektronpárt tartalmaznak, amelyek a gyűrű π elektronjaival kölcsönhatásba lépve a π^* állapotot stabilizálják, mely energiacsökkenéssel jár (vörös-eltolódás). Az átmenetifémek öt részlegesen betöltött d orbitállal rendelkeznek, s mindegyik orbitálon egy-egy elektronpár foglalhat helyet. Az átmenetifém ionok esetében a d orbitálok energiaszintjei különbözőek. (Bár külső elektromos tér hiányában az öt d orbitál azonos energiaszinten van, oldatban történő komplexképződés esetén a donor-elektronpár és a d orbitálok elektronjai között fellépő elektromos taszítás következtében az energiaszintek felhasadnak). Fényelnyelés hatására az elektronok az alacsonyabb energiaszintű d szintekről magasabb d szintekre kerülnek (43. ábra).



43. ábra Átmenetifém-ion akvakomplexek abszorpciós spektruma.

Analitikai szempontból nagy jelentősége van az ún. **töltésátviteli-komplexeknek**. Ilyen komplexek pl. a vas (III)-rodanid, a vas(II)-o-fenantrolin, a I_3^- -ion, valamint a berlini-kék (ferro/ferri-cianid). Az ilyen típusú vegyületekben az egyik partner elektron-donor a másik elektron-akceptorként viselkedik. Fény hatására a donor elektronja az akceptor orbitáljára kerül át, melynek következtében a gerjesztett állapot egy belső redox folyamat eredménye. A vas(III)-rodanid esetében pl. egy foton abszorpciója egy elektron átlépését eredményezi a rodanid iontól a vas(III)-ion orbitáljára. Ily módon a gerjesztett komplexben vas(II)-ion és rodanid-gyök van jelen.

Az UV-VIS spektroszkópia tipikus mennyiségi analitikai módszer. Szervetlen és szerves anyagok mennyiségi meghatározása 1-3 % relatív hibával 10^{-4} - 10^{-6} M/dm³ kimutatási határral végezhető el. A módszer alkalmazási területe rendkívül széleskörű. A klinikai analízisek több, mint 90 %-át pl. UV-VIS spektroszkópiával végzik el. Egy nem-abszorbeáló anyag meghatározása oly módon végezhető el, hogy olyan szelektív reakcióba visszük, amely már abszorbeáló terméket ad. Ilyen tipikus szervetlen reagens pl. a rodanid-ion (vas, kobalt

meghatározásra), a hidrogén-peroxid (titán, vanádium, króm meghatározására). A szerves kelátképző reagensek közül jól ismert az o-fenantrólin (vas meghatározására) és a dimetil-glioxim (nikkel analízisére).

Egy fotometriás analízis során először az abszorbancia-hullámhossz összefüggés (spektrum) segítségével kiválasztjuk azt az abszorpciós csúcst (hullámhosszat), amelynél a mérést végezzük. Ezután standard oldatok segítségével kalibrációs görbét veszünk fel, s megállapítjuk azt a koncentráció tartományt, amelyen belül a Lambert-Beer törvény érvényes:

$$A = \lg I_0/I = \varepsilon c b \quad 13.$$

ahol	A	az abszorbancia,
	I₀	a beeső fény intenzitása,
	I	a mintát elhagyó fénynyaláb intenzitása,
	ε	a moláris abszorpciós koefficiens,
	c	a koncentráció (mol/dm ³) és
	b	az oldatréteg vastagsága (cm).

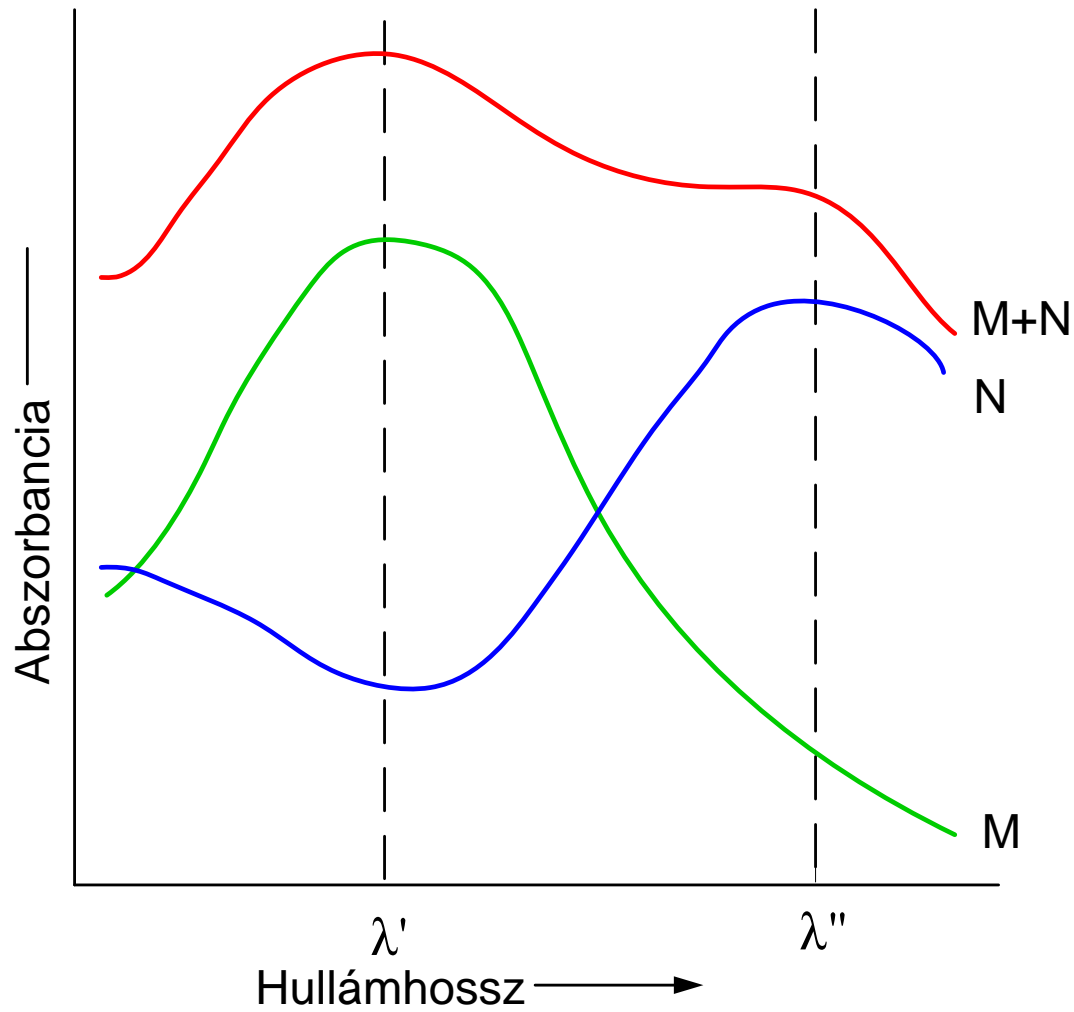
Tekintettel arra, hogy a mért abszorbancia a koncentráción és a hullámhosszon kívül függhet az oldat pH-jától, az oldat összetételétől, zavaró anyagok jelenlététől, stb. a kalibrációs görbe felvétele mindig ajánlott. Egy oldatban adott hullámhosszon mért teljes abszorbancia a jelenlévő egyedi (abszorbeáló) komponensek abszorbanciáinak összegével egyezik meg. Ez lehetőséget ad arra, hogy egy elegy komponenseit mennyiségileg meghatározzuk. Ha pl. egy oldatban M és N anyag van jelen, s abszorpciós spektrumuk átfed (44. ábra), az abszorbancia meghatározását két különböző (λ_1 és λ_2) hullámhosszon végezzük el:

$$A' = \varepsilon'_M b c_M + \varepsilon'_N b c_N \quad (\lambda_1\text{-nél})$$

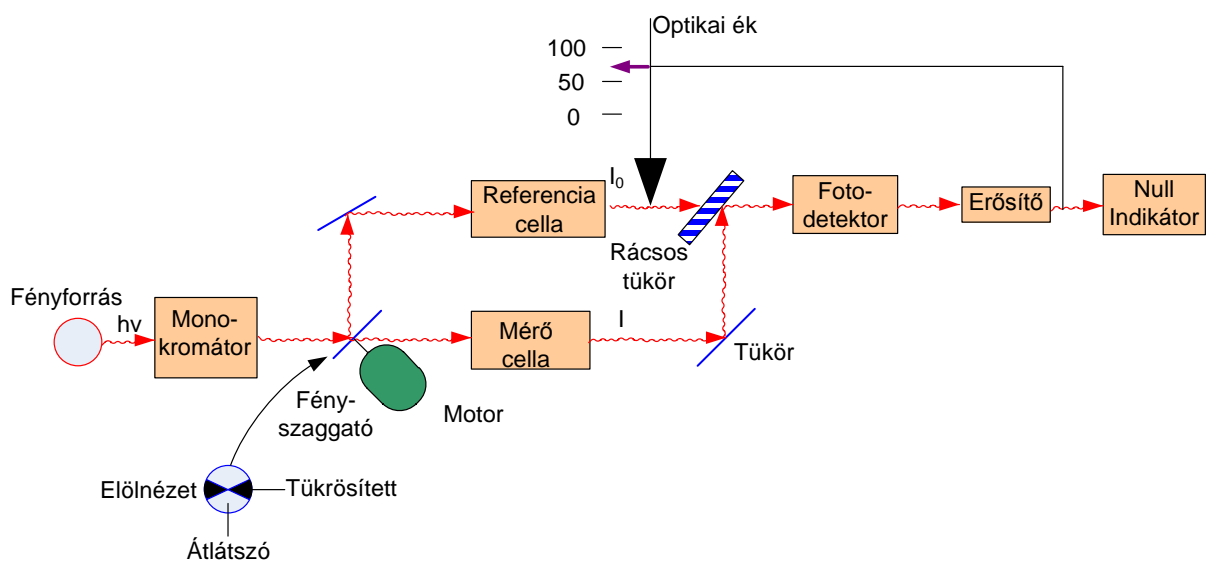
$$A'' = \varepsilon''_M b c_M + \varepsilon''_N b c_N \quad (\lambda_2\text{-nél})$$

Ha a négy moláris abszorpciós koefficiens (ε'_M , ε'_N , ε''_M , ε''_N) külön-külön M és N standard oldatával meghatározzuk, a mért abszorbancia értékek (A' és A'') ismeretében a c_M és c_N koncentrációk kiszámíthatók.

Az UV-VIS tartományban alkalmazható legmodernebb spektrométerek az ún. kétfényutas műszerek. A 45. ábra egy tipikus kétfényutas spektrométer elvi vázlatát mutatja be. A fényforrás fénye az optikai szűrőn (vagy a monokromátoron) keresztül egy forgó szektor-tükör segítségével váltakozva a mérő- ill. a referencia cellán halad át.



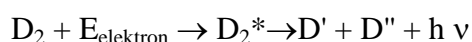
44. ábra Kétkomponensű elegy abszorpciós spektruma.



45. ábra Kétfényutas UV-VIS spektrométer elvi felépítése.

A referencia cellába a tiszta oldószert, vagy a mérendő alkotót nem tartalmazó oldatot, a mérőcellába pedig a mérendő oldatot helyezük el. A tiszta oldószereken vagy oldaton áthaladó fénynyaláb intenzitását egy optikai ék addig csökkenti, amíg az pontosan megegyezik a mintán áthaladó fénynyaláb intenzitásával. A vizsgált oldat transzmittanciája vagy abszorbanciája az ék helyzete alapján olvasható le. A kétfényutas berendezés előnye, hogy nem érzékeny a forrás intenzitás változására, valamint a detektor és az erősítő jeltorzító hatására.

Az UV-VIS spektroszkópiában fényforrásként olyan lámpák alkalmazhatók, amelyek folyamatos fénykibocsátása széles hullámhossz tartományban nem mutat drasztikus változást. Az egyik legtipikusabb UV-fényforrás a **deutérium-lámpa**. A lámpában lévő kisnyomású deutérium kis feszültségű ívkisülés hatására (egy fűtött oxid-bevonatú izzószál és egy fémelektrod között) gerjesztődik, majd a gerjesztett molekula két deutérium atomra bomlik UV-foton kibocsátása mellett:



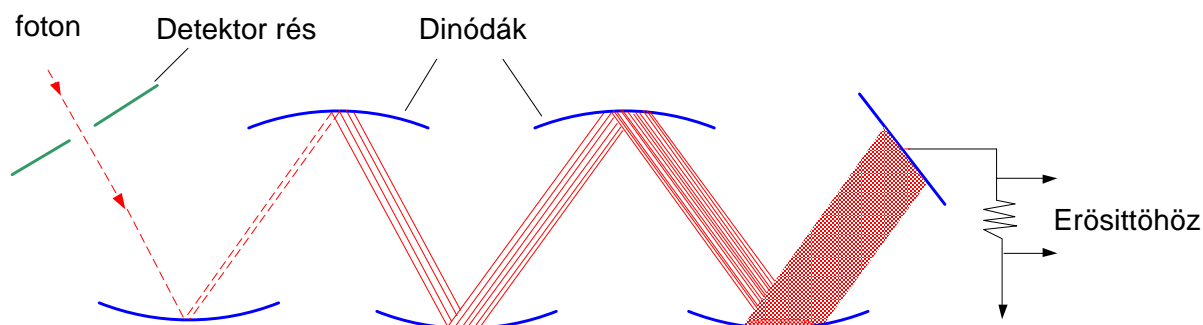
ahol D_2^* a gerjesztett deutérium molekulát,
 E_{elektron} pedig az ütközéssel gerjesztő elektron energiáját jelöli.

A folyamat energiamérlege a következő:

$$E_{\text{elektron}} = E_{D_2^*} = E_{D'} + E_{D''} + h\nu$$

Ahol $E_{D_2^*}$ a D_2^* molekula kvantált (adott nagyságú) energiáját, s $E_{D'}$ és $E_{D''}$ pedig a keletkező két deutérium atom kinetikus energiáját jelöli. Mivel a keletkező deutérium atomok energiájának összege 0 és $E_{D_2^*}$ között folyamatosan változik, ennek megfelelően fog változni a kisugárzott foton energiája (frekvenciája) is. Vagyis, ha a keletkezett deutérium atomok kinetikus energiája kicsi, a foton energiája (frekvenciája) nagy és fordítva. Ily módon olyan folytonos spektrum keletkezik, amely kb. 160 nm-től a látható tartomány elejéig terjed. A látható és közeli IR tartományban leggyakrabban **wolfram-lámpát** alkalmaznak. Az izzó wolfram-szál energia eloszlása olyan feketetest kisugárzásának felel meg, mely 2870 K hőmérsékletű. A wolframszálas izzólámpa a 350-2500 nm tartományban alkalmazható. A wolfram izzószálas halogén lámpák kis mennyiségű jódot tartalmaznak, amely az élettartamot mintegy kétszeresére növeli. Az izzószálból elgőzölgő wolfram a jóddal WI_2 -ot képez, mely az izzószálnak ütközve elbomlik, s a fém az izzószálon ismét lerakódik. A **xenon-lámpák** nagyintenzitású fényt bocsátanak ki a 250-600 nm tartományban, s széleskörű alkalmazásra tettek szert. Az UV-VIS spektroszkópiában monokromátorként leggyakrabban optikai rácsot vagy optikai szűrőt, detektorként pedig fotoelektron-sokszorozót alkalmaznak (46. ábra). A fotoelektron-sokszorozós detektor működése a szekunder elektron emisszió alapul. A kis kilépési munkájú fémből készült elektródra (dinódára) eső fotonok a fémből elektronokat léptetnek ki, amelyek a következő –mintegy 90 V-al pozitívabb potenciálon lévő- elektródba nagy sebességgel becsapódva újabb elektronok kilépését okozzák. A második dinódából kilépő szekunder elektronok a következő (az előzőhöz képest ugyancsak 90 V-al pozitívabb potenciálon lévő) dinódába ütközve hatványozott számú elektron kilépését eredményezik. Egy kilenc dinódás sokszorozó alkalmazásával pl. egyetlen beeső foton mintegy $10^6 - 10^7$ db elektron kilépését idézheti elő, melyek az anód által

összegyűjtve (anód-áram formájában) erősítés után a beeső sugárzás intenzitásával arányos jelként mérhetők.



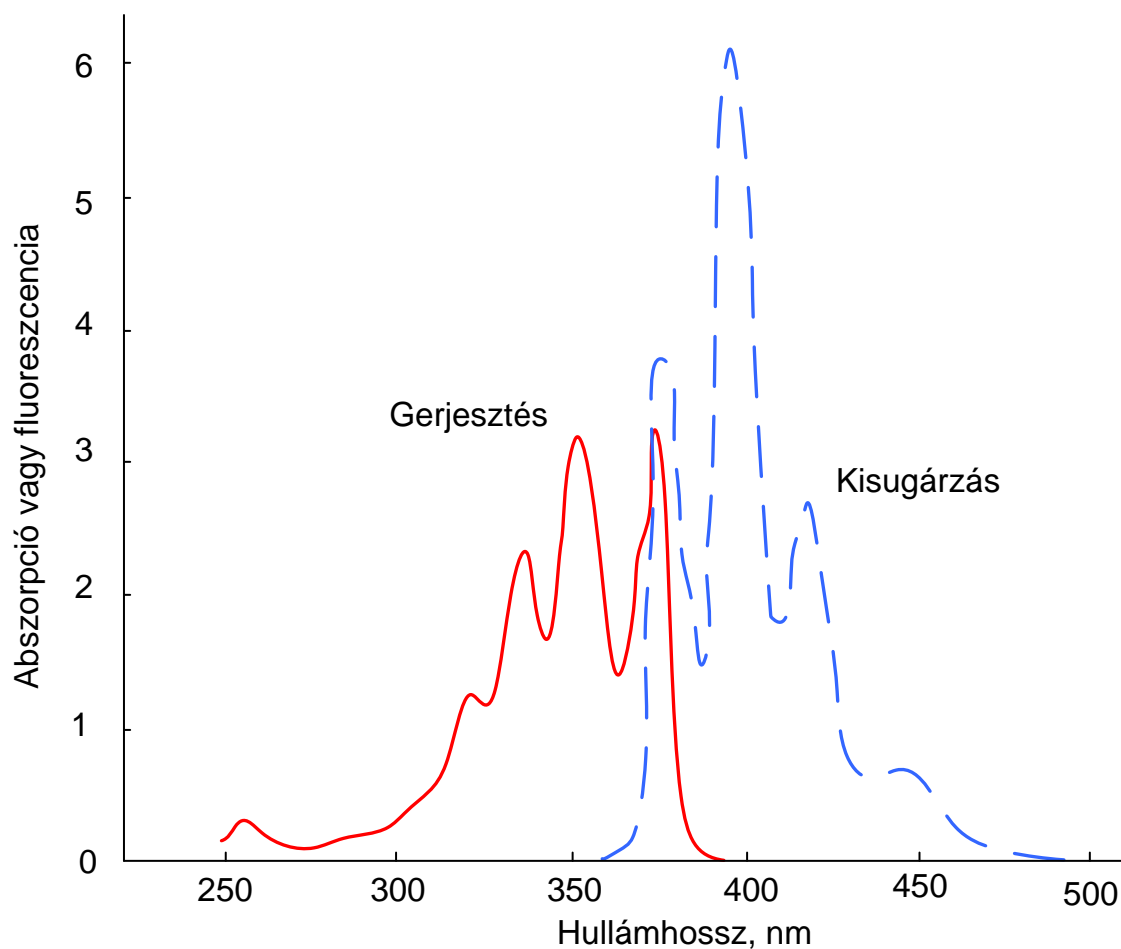
46. ábra A fotoelektron-sokszorozós detektor működési elve.

9. Lumineszcencia spektroszkópia

A molekuláris **fluoreszcencia**, **foszforeszcencia** és **kemilumineszcencia** tárgykörébe tartoznak azok az analitikai módszerek, amelyek segítségével gerjesztett molekulák emissziós spektrumaiból minőségi és mennyiségi információk nyerhetők. Ezeket a módszereket összefoglaló néven **lumineszcenciás módszereknek** nevezzük.

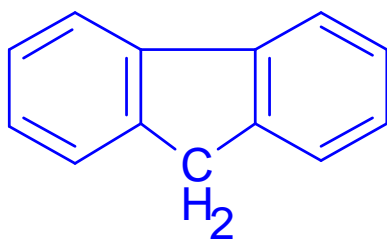
A fluoreszcencia és a foszforeszcencia annyiban hasonló jelenségek, hogy a molekula gerjesztését fotonok abszorpciója okozza (a két jelenséget ezért együttesen **foltolumineszcenciának** is nevezik). Míg azonban a fluoreszcencia rövid ideig ($< 10^{-5}$ s) tartó fénykibocsátást jelent, a foszforeszcenciás fényemisszió akár percekig (vagy még hosszabb ideig is) eltarthat, mivel a gerjesztés során az elektronspिनben is változás következik be. Mindkét esetben azonban a kisugárzott fény hullámhossza nagyobb, mint a gerjesztő fényé (35. ábra C része). Kemilumineszcenciáról akkor beszélünk, ha egy olyan gerjesztett molekula emittál, amely egy kémiai reakcióban keletkezik. A lumineszcenciás módszerek előnye az abszorpciós spektroszkópiával szemben a nagy érzékenység (ppb-tartomány), a széles koncentráció tartományban lineáris jelváltozás és a nagy szelektivitás. A lumineszcenciás technikák azonban nem alkalmazhatók olyan széles körben, mint az abszorpciós módszerek, mivel a lumineszcenciára hajlamos kémiai rendszerek száma viszonylag kicsi.

Az abszorpciós és a fluoreszcenciás spektrum közelítőleg tükörszimmetrikus. A 47. ábra grafikonján pl. 1 ppm antracén gerjesztési (abszorpciós) és emissziós (fluoreszcenciás) spektruma látható. Bár elvileg minden abszorbeáló molekula képes fluoreszcenciára, a gyakorlatban a legtöbb esetben a sugárzásmentes relaxáció gyorsabban lejátszódik. A fluoreszkáló molekulák számát az összes gerjesztett molekulához viszonyítva az ún. **kvantumhatásfok** adja meg. Ez az erősen fluoreszkáló molekulák esetében (pl. fluoreszcein) közel egy, míg a fluoreszcenciára nem hajlamos molekulák esetében közel 0.

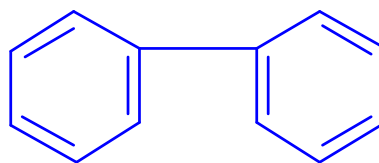


47. ábra Antracén abszorpciós és fluoreszcenciás spektruma.

Az aromás vegyületek erősen fluoreszkálnak, intenzitásuk a kondenzált gyűrűk számának növekedésével nő. A fluoreszcenciás hajlam erősen összefügg a molekula merevségével.



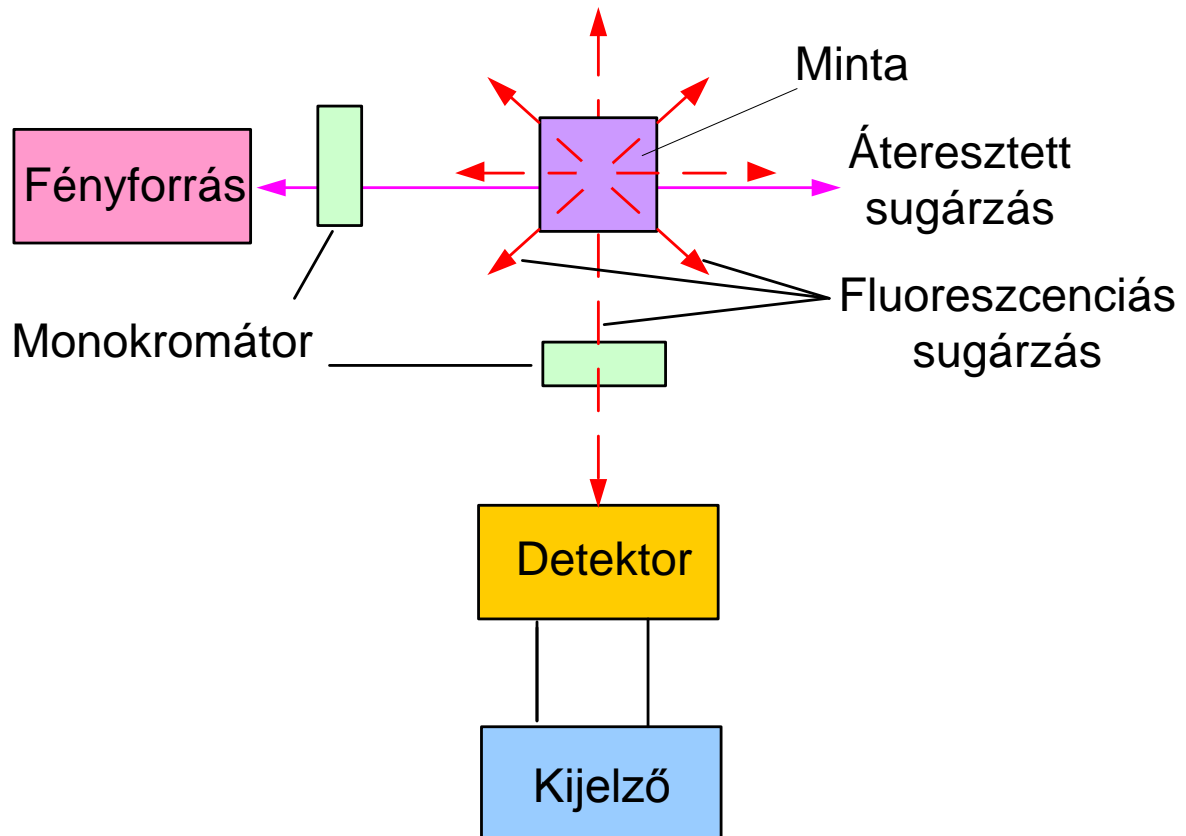
Fluorén



Bifenil

48. ábra Fluorén és bifenil molekula szerkezete.

A fluorén esetében (48. ábra) pl. a kvantumhatásfok közel 1.0, míg a bifenil esetében csak mintegy 0.2. A különbség oka az, hogy a metilén csoport a molekulát merevvé teszi, így a sugárzásmentes relaxáció lehetőségét jelentősen csökkenti. A fluoreszcenciás spektrum regisztrálására alkalmas berendezések a **spektrofluoriméterek**. 49. ábra egy spektrofluoriméter blokkvázlatát mutatja.



49. ábra Spektrofluoriméter elvi felépítése.

Bár a fluoreszcenciás sugárzás a mintából minden irányban terjed, mérés technikailag a legmegfelelőbb elrendezés a gerjesztő sugárzás irányára merőleges detektálás.

A fluorimetriás módszerek 1-3 nagyságrenddel nagyobb érzékenyséűek, mint az abszorpciós technikák. Ennek elsősorban az az oka, hogy a koncentráció-arányos jel a gerjesztő fényforrás intenzitásától függetlenül mérhető (míg a spektrofotometriában az abszorbancia a minta előtt és a minta után mért intenzitások hányadosának logaritmusával arányos). Szervetlen kationok fluoreszcenciás analízise olyan kelátképző reagensekkel (pl. oxin) valósítható meg, melyekkel a keletkező komplex fluoreszkál.

10. Az UV-VIS spektroszkópia környezetvédelmi alkalmazásai

A táplálékláncba bekerülő toxikus elemek (elsősorban nehézfémek) meghatározása gyorsan és egyszerűen elvégezhető atomspektroszkópiás módszerek (pl. ICP-OES, AAS) segítségével. Ha azonban arra is kíváncsiak vagyunk, hogy az egyes elemek milyen formában vannak jelen a vizsgált mintában (**speciációs analízis**), akkor molekulárispektroszkópiás módszereket kell alkalmazni.

A felszíni vizekben a toxikus elemek különféle vegyértékállapotban szabadon, illetve különböző vízoldható szerves, vagy szervetlen komplexben kötött formában fordulhatnak elő. A toxicitás jelentős mértékben függ az előfordulás formájától és a koncentrációtól. Így pl. a króm(III)-ion sokkal kevésbé toxikus, mint a króm(VI)-ion. A Zn(II)-ion kis koncentrációban nélkülözhetetlen az élő szervezet számára, míg nagyobb koncentrációban mérgező hatású. A különböző vegyérték állapotú fémionok UV-VIS spektrofotometriás meghatározása közvetlenül vizes oldatban, vagy valamilyen szerves extrahálószer alkalmazásával (szerves fázisban) végezhető el. Így pl. a vas(III)-ionok orto-fenantrolin reagens hozzáadására vörös színű komplexet képeznek, mely 540 nm-en fotometrálnak. Az összes vastartalom meghatározása céljából a vas(III)-ionokat hidroxilamin-hidrokloriddal előzetesen redukálni kell. A két mérés különbsége a vas(III)-ionok mennyiségét adja meg.

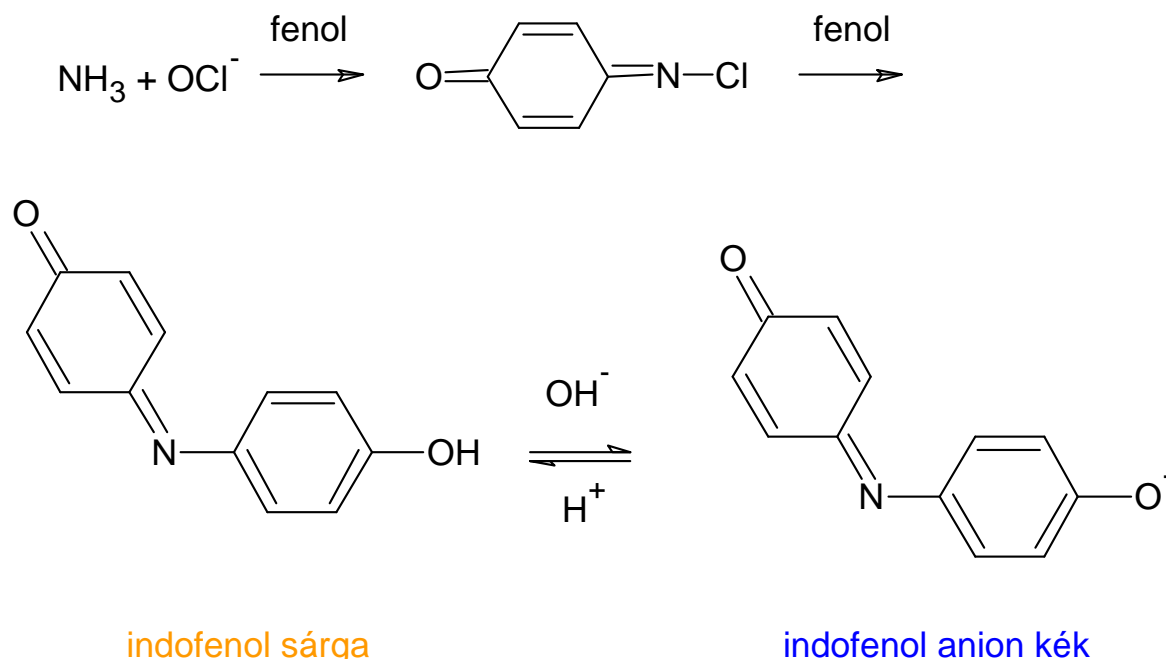
A difenil-karbazid savas közegben csak a króm(VI)-ionokkal (CrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) képez ibolyaszínű komplexet, melynek intenzitása 540 nm-en mérhető. A reakció során a króm(VI)-ionok a difenil-karbazidot difenil-karbazonná oxidálják, miközben króm(III)-ionokká redukálódnak. A króm(III)-ionok a difenil-karbazonnal kelát típusú komplexet képeznek. Az összes krómtartalom a króm(III)-ionok (pl. KMnO_4 -tal való) oxidálása után, a króm(VI) formában mérhető, s a két mérés különbségéből a króm(III)-ionok mennyisége kiszámítható. Néhány fontos fémion spektrometriás meghatározásának paramétereit a 11. táblázat tartalmazza.

Felszíni vizek ammónia (illetve NH_4^+ -ion) tartalmát spektrometriás módszerrel, indofenolkék formájában határozhatjuk meg (szennyvizek esetében az oldott ammóniát előzetesen gyengén lúgos közegből desztillációval eltávolítjuk, az ammónia megkötésére bórsavat alkalmazunk). A meghatározás során az ammóniát hipoklorit-ionok jelenlétében fenollal reagáltatjuk, s a keletkezett kékszínű indofenolvegyületet kb. 670 nm-en fotometrálnak.

Ion	Reagens	Szín	Hullám-hossz (nm)	pH	Extrahálószer	Kimutatási határ-koncentráció ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
Cd(II)	ditizon	vörös	515	10-12	szén-tetraklorid	0,01
Cr(VI)	difenil-karbazid	vörös-ibolya	540	2 <	-	0,05
Cu(II)	dikupral	sárgás-barna	430	4-6	-	0,02
Fe(II)	o-fenantrolin	narancs-vörös	540	3,5-5,5	-	0,02
Fe(III)	szulfo-szalicilsav	bordó	500	1-4	-	0,04
Hg(II)	ditizon	narancs	500	4-5	kloroform	0,05
Ni(II)	dimetil-glioxim	vörös	540	8-9	-	0,2
Pb(II)	ditizon	rózsaszín	520	11,5	kloroform	0,005
Zn(II)	ditizon	vörös	530	4-7	szén-tetraklorid	0,01

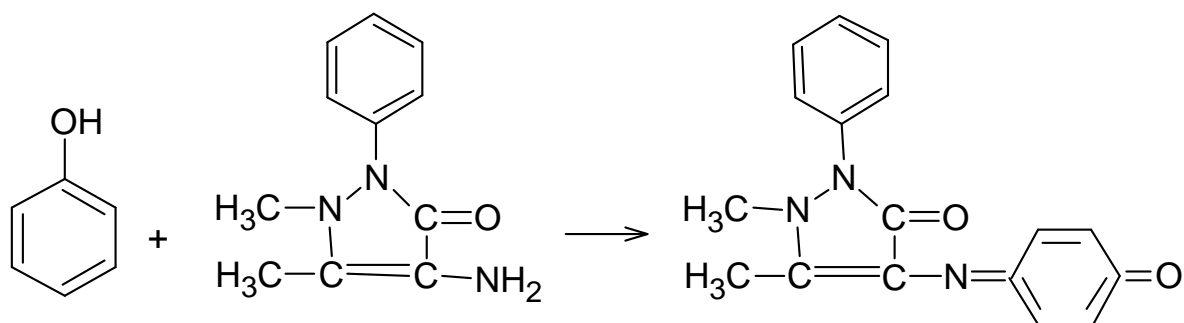
11. táblázat Fontosabb fémionok spektrofotometriás meghatározásának körülményei

Az ammónia-meghatározás reakcióegyenletei:



50. ábra Az ammónia-meghatározás reakcióegyenletei I.

A felszíni vizekben előforduló fenolvegyületek kellemetlen íz- és szaghatásuk miatt az ivóvizet akkor is fogyasztásra alkalmatlanná teszik, ha koncentrációjuk nem éri el az egészségügyi határértéket. A klórozás következtében keletkező klórfenolok ezt a kellemetlen hatást tovább fokozzák. Fenolok spektrofotometriás meghatározása 4-amino-antipirinnel (1-fenol-2,3-dimetil-4-amino-5-pirazolonnal) való reakcióval történik, vörös vérlúgsó ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) jelenlétében:



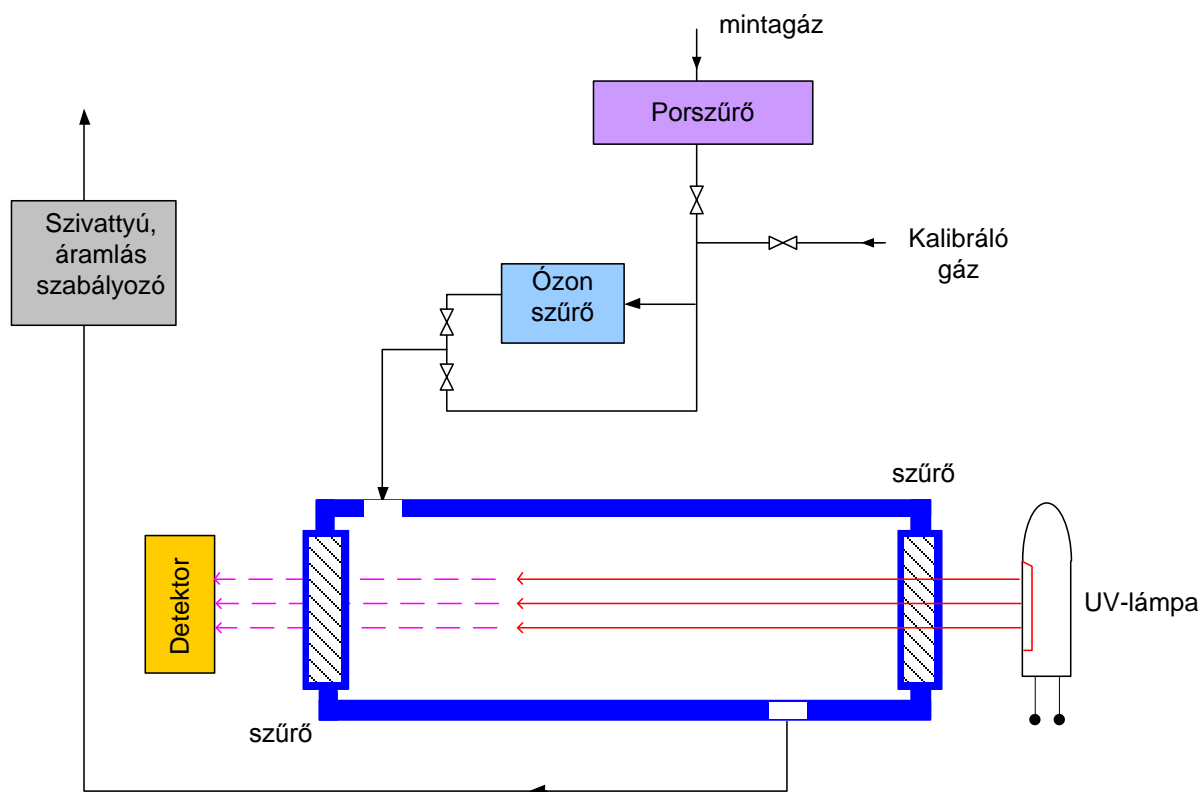
51. ábra Az ammónia-meghatározás reakcióegyenletei II.

A meghatározás 510 nm-en végezhető el, a kalibrációs görbe felvételéhez standardként fenolt használunk. (Így a különböző fenolvegyületekből keletkező színes komplex fenolként kerül meghatározásra, s az eredményt „fenol-index”-ként adjuk meg). Azok a fenolvegyületek, amelyek para helyzetben alkil-, aril-, nitro-, vagy nitrozó-szubsztituenseket tartalmaznak, ezzel a módszerrel nem vizsgálhatók. A para-helyzetű halogén-, karbonil-, szulfo-, vagy hidroxil-csoportokat a reagens lezorítja, így ezek a vegyületek a módszer segítségével vizsgálhatók.

11. UV-VIS gázanalízis

Az UV-VIS tartományban üzemelő légszennyezés mérő berendezések abszorpciós, fluoreszcenciás és kemilumineszcenciás elven működnek. A kereskedelmi forgalomban kapható, folyamatos működésű analizátorok automatikus üzemmódban, programozható koncentráció tartományban minimális karbantartás mellett üzemeltethetők. A beszívott levegő, valamint a kalibráló gázok áramlási sebességét és nyomását mikroprocesszorok szabályozzák. A mérési eredmények kijelzése és archiválása (a vizsgált levegő hőmérsékletének és nyomásának figyelembe vételével) automatikusan történik.

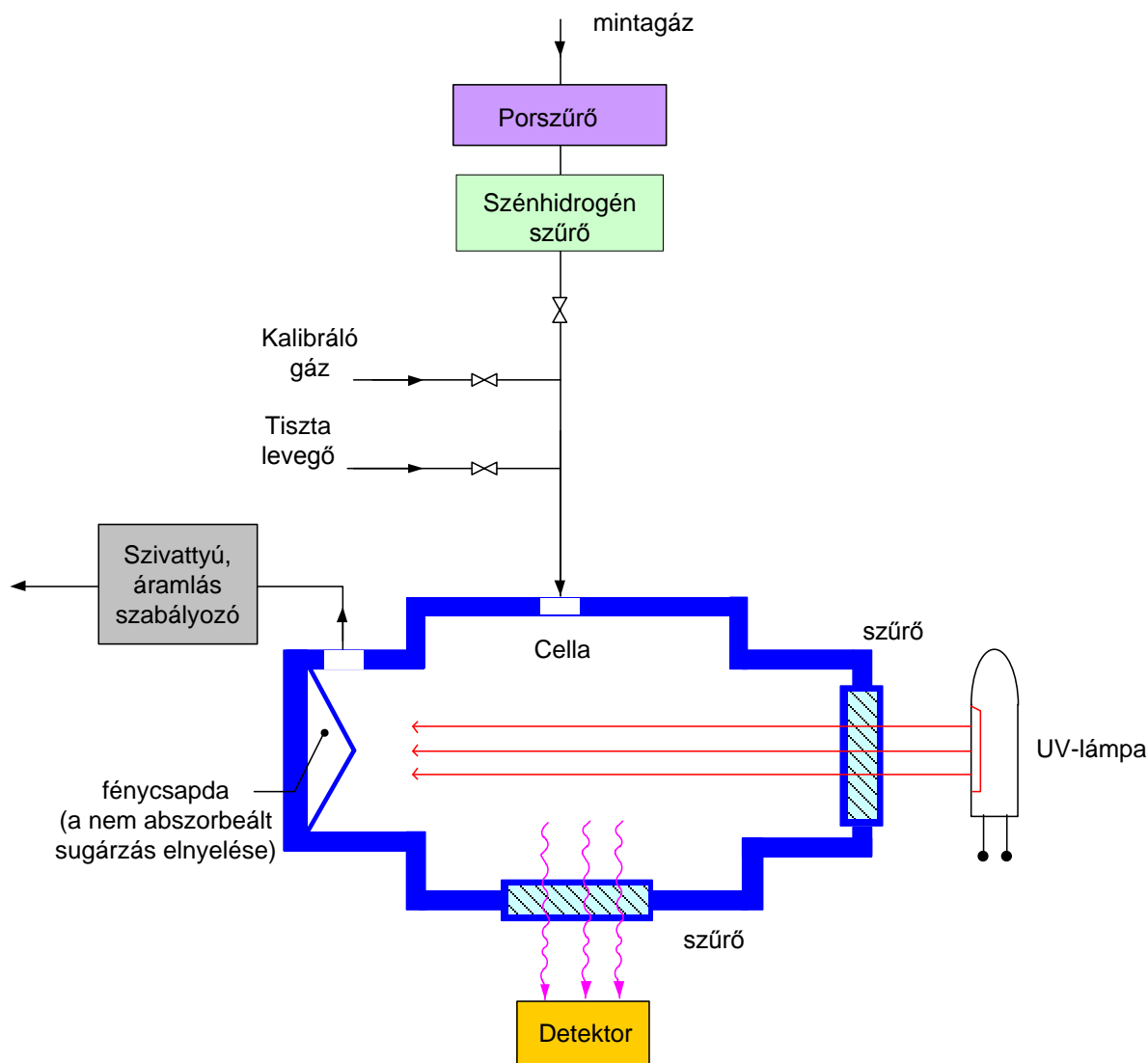
Egy folyamatos üzemű ózon analizátor elvi felépítése az 52. ábra mutatja. Az ózon az ultraibolya tartományban (200-300 nm között) széles elnyelési sávval rendelkezik. A mérőcellán átszívott (kb. 1 dm³/perc áramlási sebességű) levegő ózon tartalma kis nyomású higanygőz lámpa 253,7 nm hullámhosszúságú fényét nyeli el, s a maradék intenzitást (I) cézium-tellurid



52. ábra Folytonos üzemű ózon analizátor elvi felépítése

detektor érzékeli. A mérési ciklus (kb. 5 másodperc) után a levegőminta az ózon-szelektív szűrőn halad keresztül, s a detektor ebben a ciklusban az ózonmentes levegőn áthaladó intenzitást méri (I_0). A műszer ezután a Lambert-Beer törvény alapján számolt ózon koncentrációt kijelzi. A kimutatási határ 1 ppb ózon, a maximális mérhető koncentráció általában 10 ppm.

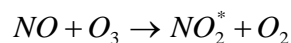
A fluoreszcenciás elven működő levegő analizátorok tipikus példája a folyamatos üzemű kén-dioxid monitor (53. ábra).



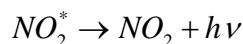
53. ábra Folytonos üzemű kén-dioxid analizátor elvi felépítése

A vizsgálandó levegő egy porszűrőn, majd egy – az aromás szénhidrogének megkötésére alkalmas – szűrőberendezésen keresztül jut be a reakció cellába, melynek hőmérsékletét egy fűtésszabályozó rendszer 40-45 °C-on tartja. A kén-dioxid molekulák gerjesztésére egy kis nyomású cink-gőz lámpát alkalmaznak, mely 214 nm hullámhosszúságú UV-fényt bocsát ki. A gerjesztett kén-dioxid molekulák relaxációja során kibocsátott sugárzás egy optikai szűrőn keresztül a merőleges elrendezésű fotoelektronsokszorozós detektorba jut. A kibocsátott – 350 nm hullámhosszú – fluoreszcenciás sugárzás intenzitása és a kén-dioxid koncentráció között lineáris összefüggés van. A berendezés kalibrálására ismert koncentrációjú gázkeveréket, vagy **permeációs csövet** alkalmaznak. A műszer 10 ppm maximális SO₂ koncentráció határig üzemel, a kimutatási határ 1 ppb kén-dioxid.

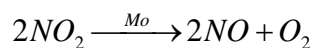
A levegő nitrogén-oxid koncentrációjának folyamatos meghatározására kemilumineszcenciás elven üzemelő analizátorokat alkalmaznak. A mérés során a levegő NO-tartalmát ózonnal NO₂-dá oxidálják:



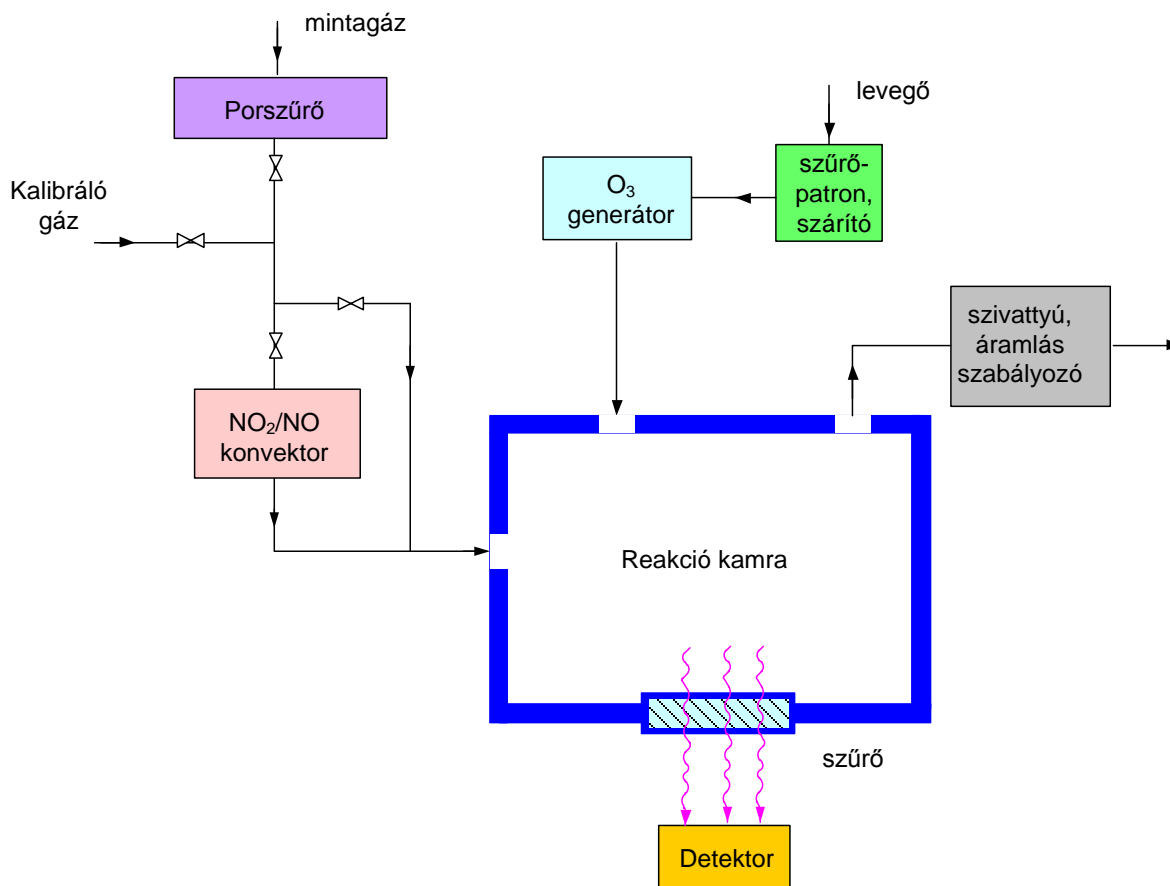
A reakcióban keletkező gerjesztett állapotú NO₂ az alapállapotba relaxálva a 600-1200 nm tartományba eső sugárzást bocsát ki:



A 60 °C hőmérsékletű reakció cellát a fotoelektronsokszorozótól egy optikai szűrő választja el, amely csak a 610 nm feletti sugárzást engedi át (ezáltal a szénhidrogének zavaró hatása kiküszöbölhető). A levegő NO₂-tartalmának meghatározás céljából a beszívott levegőt egy 380 °C-on üzemelő, molibdén katalizátort tartalmazó konverteren vezetjük keresztül, mely az NO₂-ot NO-dá redukálja:



Egy kereskedelmi forgalomban lévő NO_x analizátor elvi felépítése az 54. ábra rajzán látható.



54. ábra Folyamatos üzemű NO_x analizátor elvi felépítése.

Az ún. NO-ciklusban a vizsgált levegőt a reakció cellába vezetik, ahol az ózongenerátorban elektromos kisüléssel előállított ózonnal oxidálják. Az elektronsokszorozós detektor jele a levegő NO-tartalmával lesz arányos. Az ún. NO_x-ciklusban a levegőt először a konverter egységbe, majd a reakció cellába vezetik. Ez esetben a detektor jele a NO és a NO₂ együttes mennyiségével lesz arányos. A berendezés 50 ppm felső koncentráció határig üzemeltethető, a kimutatási határ 0,5 ppb NO.

Ma már olyan hordozható spektrofluoriméterek állnak rendelkezésre, amelyek **hangolható lézerrel** (mint változtatható hullámhosszú gerjesztőfény forrással) és **száloptikás érzékelő szondával** vannak felszerelve. Ezekkel a kis mintaelőkészítést (pl. talajminta extrakcióját) igénylő környezeti minták PAH és PCB tartalma vizsgálható. A **pásztázó fluoriméterek** (melyek esetében mind a gerjesztő, mind a detektált hullámhossz folyamatosan változtatható) a környezetszennyezés helyén azonosításra, illetve a kondenzált gyűrűk száma alapján történő csoportazonosításra alkalmazhatók.

Az UV-VIS tartományban üzemelő spektrofluoriméterek előnye, hogy nagy érzékenységgű, roncsolásmentes vizsgálatokat tesznek lehetővé. Az aromás és poliaromás vegyületek, fenolok, peszticidek azonosítását a víz és általában a nem-aromás szerves anyagok nem zavarják.

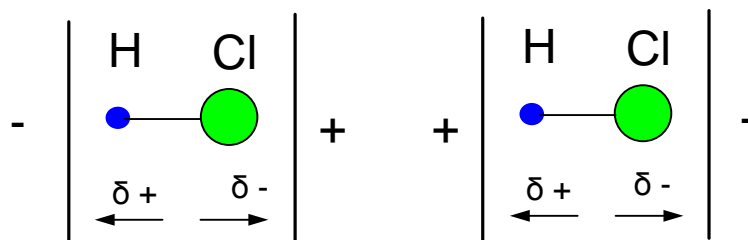
12. Infravörös spektroszkópia

Az infravörös tartományban az elektromágneses sugárzás energiája már nem elegendő ahhoz, hogy elektrongerjesztést idézzen elő. A anyag és infravörös sugárzás kölcsönhatása következtében a molekulák rezgési és forgási viszonyai változnak meg. Az infravörös tartomány 3 fő részre osztható: a 12,800-4000 cm⁻¹ tartomány az ún. **közeli IR** tartomány. Az analitikai alkalmazások nagy része a **közepes** (4000-400 cm⁻¹) tartományba esik. Az ún. **távoli IR** tartomány 400 cm⁻¹-től 10 cm⁻¹-ig terjed.

12.1 Az infravörös abszorpció feltétele

Az infravörös tartományban bekövetkező energia abszorpció feltétele – azon kívül, hogy a sugárzás frekvenciájának meg kell egyeznie a molekula rezgési frekvenciájával – az is, hogy a molekula rezgése vagy forgása során **dipólusmomentum változás** következzen be. Csak ilyen körülmények között képes ugyanis egy alternáló elektromos tér a molekula egyes atomjaihoz rendelhető rezgőmozgás amplitúdóját megváltoztatni. Így pl. a hidrogén-klorid molekula körül a töltéseloszlás nem szimmetrikus, mivel a klór körül nagyobb az elektronsűrűség, mint a hidrogén körül. Ennél fogva a hidrogén-klorid molekula jelentős dipólusmomentummal rendelkezik, vagyis **poláris** molekula. A dipólusmomentum a két töltés különbségétől és a két töltés középpontjának távolságától függ (e kettő szorzata). Ha a HCl molekulát olyan elektromágneses sugárzás éri, melynek frekvenciája pontosan megegyezik a molekula természetes rezgési frekvenciájával, energia abszorpció következik be, s a rezgés amplitúdója megnövekszik. Ha pl. gondolatban a HCl molekulát olyan homogén elektromos térbe (pl. kondenzátor

lemezek közé) tesszük, melynek polaritását a molekula természetes rezgési frekvenciájának megfelelő módon változtatjuk, energia abszorpció lép fel (55. ábra). Az egyik félperiódusban a hidrogénen lévő δ^+ töltés és a negatív fegyverzet, a másik oldalon a klóron lévő δ^- töltés és a pozitív fegyverzet vonzása a molekulát széthúzza; a másik félperiódusban a hidrogénen lévő δ^+ töltés és a pozitív fegyverzet, valamint a klóron lévő δ^- töltés és a negatív fegyverzet taszító hatása a molekulát összenyomja). Így módon a homogén elektromos tér a molekulával munkát végez. A gyakorlatban azonban nincs olyan kondenzátor, amely a polaritás változtatását (a kondenzátor lemezek áttöltését) megfelelő sebességgel tudná elvégezni. Az IR tartományba eső elektromágneses sugárzás azonban mind az elektromos teret, mind a megfelelő frekvenciát (a „kondenzátor” polaritás változtatását) biztosítani tudja. Ha pl. egy 1000 cm^{-1} hullámszámú (0.001 cm hullámhosszú) sugárzást tekintünk, s figyelembe vesszük, hogy egy átlagos molekula mérete 10 \AA (10^{-7} cm), a hullámhossz 10,000-szer lesz nagyobb, mint a molekula mérete. A molekula tehát egy közel lineáris gradiensű elektromos térben van, mely pulzáló „kondenzátor”-ként viselkedik (a molekulát széthúzza ill. összenyomja). A H_2 vagy a Cl_2 molekula nem IR aktív, mivel a szimmetrikus töltéseloszlás miatt dipólusmomentummal nem rendelkezik (a molekulának nincs δ^+ és δ^- „karja”, melybe az IR sugárzás elektromos tere „belekapaszkodhatna”).



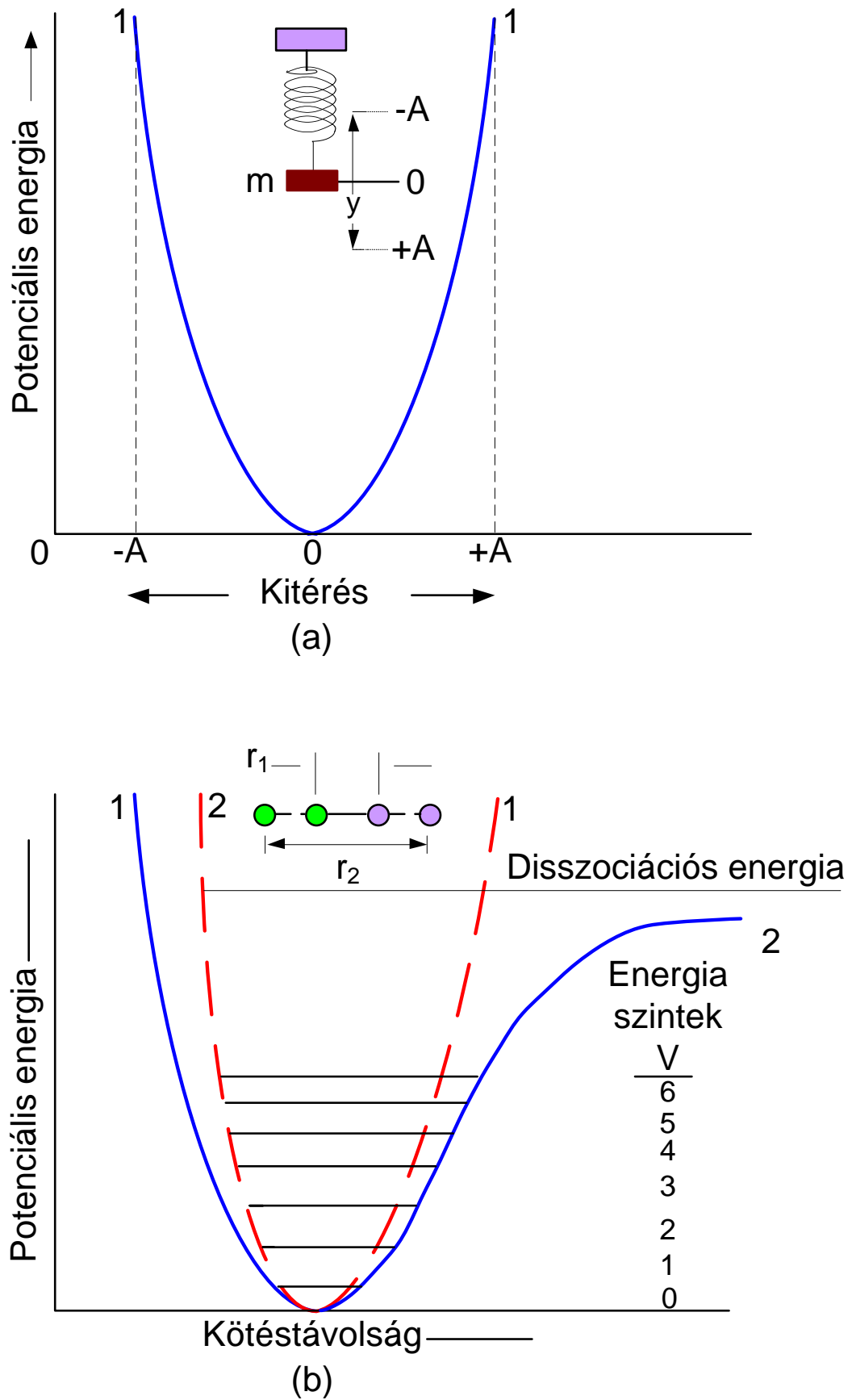
55. ábra A HCl molekula viselkedése alternáló homogén elektromos térben.

12.2. Kéttomos molekulák rezgési spektroszkópiai modellje (harmonikus oszcillátor modell)

Kéttomos molekulák (pl. a HCl) rezgési spektroszkópiai viselkedése első közelítésben egy rugóval összekötött két tömegből álló mechanikai rendszer harmonikus rezgőmozgásával írható le. Tekintsük először egy fix ponthoz rögzített rugóra felfüggesztett m tömegű test rezgőmozgását (56. ábra A része). Ha a testet az egyensúlyi helyzetétől y távolságra kitérítjük, a visszahúzó erő (Hooke törvénye szerint) a kitéréssel lesz arányos:

$$F = -k y \quad 14.$$

ahol k a rugó erősségétől függő erőállandó, a negatív előjel a visszahúzó erőt jelöli.



56. ábra Potenciális energia diagramok

a. harmonikus oszcillátor; b. anharmonikus oszcillátor.

Az m tömegből és rugóból álló rendszer E potenciális energiája 0, ha a rendszer nyugalomban vagy az egyensúlyi helyzetben van. Ha azonban a rugót kihúzzuk vagy összenyomjuk, a rendszer potenciális energiája a tömeg egyensúlyi helyzetbe való visszatérítéséhez szükséges munkával növekszik meg. Ha pl. a tömeget az y helyzetből az $y + dy$ helyzetbe mozdítjuk el, a munka - s ezen keresztül a potenciális energia dE megváltozása - az erő és az út szorzatával egyenlő:

$$dE = - F dy \quad 15.$$

Ha az integrálást az egyensúlyi pozíció ($y = 0$) és y között elvégezzük, egy egyszerű harmonikus oszcillátor potenciális energia diagramját kapjuk:

$$\int_0^E dE = k \int_0^y y dy \quad 16.$$

$$E = \frac{1}{2} k y^2 \quad (\text{parabola})$$

A potenciális energia akkor maximális, amikor a rugó széthúzása és összenyomása az A maximális amplitúdóig történik, s az egyensúlyi helyzetben nullára csökken.

12.3. A rezgés frekvenciája

A tömeg mozgása a t idő függvényében Newton második törvényéből vezethető le:

$$F = m a$$

ahol a a gyorsulás, amely az út idő szerinti második deriváltja:

$$a = \frac{d^2 y}{dt^2}$$

Ezt helyettesítve a (14.) egyenletbe, a következő egyenletet kapjuk:

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -ky \quad 17.$$

Ennek az egyenletnek a megoldása egy olyan periodikus függvény, amelynek a második deriváltja az eredeti függvény és $-(k/m)$ szorzatával egyezik meg. Ennek a feltételnek egy koszinusz függvény felel meg, amely a pillanatnyi kitérést a t idő függvényében a következőképpen adja meg:

$$y = A \cos 2 \pi \nu_m t \quad 18.$$

ahol ν_m a természetes (saját) rezgési frekvencia, s A az amplitúdó. Az y kitérés második deriváltja:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -4\pi^2 \nu_m^2 A \cos 2\pi\nu_m t \quad 19.$$

Ha a (18.) és (19.) egyenletet a (17.) összefüggésbe helyettesítjük, a következő egyenlethez jutunk:

$$A \cos 2\pi\nu_m t = \frac{4\pi^2 \nu_m^2 m}{k} A \cos 2\pi\nu_m t$$

melyből a rezgőmozgás ν_m frekvenciája kifejezhető:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 20.$$

Látható, hogy a frekvencia függ a rugó erejétől és a tömegtől, nem függ azonban a rendszerrel közölt energiától. Az energia megváltozása csak a rezgés amplitúdóját változtatja meg. A levezetett egyenletet könnyen alkalmazhatjuk arra az esetre, amikor egy m_1 és m_2 tömeget egy rugóval kötünk össze. Ebben az esetben az m tömeg helyére az ún. **redukált tömeget** (μ) írjuk:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad 21.$$

A rezgési frekvencia tehát két rezgő tömeg esetén:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad 22.$$

Egy molekuláris rezgés analóg módon kezelhető az itt leírt mechanikai modellel. A k rugóállandó ebben az esetben a kémiai kötés erőállandóját jelenti. Míg azonban egy mechanikai rendszer bármilyen pozitív potenciális energiát felvehet, egy kvantummechanikai rendszer csak bizonyos diszkrét energiaszinteken rezeghet, mely a következő egyenlettel adható meg:

$$E = (v + 1/2) h \nu_m$$

ahol ν_m a mechanikai modellből származó rezgési frekvencia,
 v pedig az ún. **rezgési kvantumszám**, amely 0 és pozitív egész szám lehet.

Ha a molekulát olyan sugárzás éri, amely pontosan a ΔE (kvantált) energiaszintek közötti különbségnek felel meg, a molekula energiát nyel el, s eggyel magasabb gerjesztési szintre kerül. Az egyes rezgési energiaszintek közötti különbség azonos:

$$\Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Szobahőmérsékleten a legtöbb molekula alapállapotban ($v = 0$) van:

$$E_0 = 1/2 h \nu_m$$

Az első gerjesztési szintnek ($v = 1$) megfelelő $E_1 = 3/2 h \nu_m$ energiaszintre kerüléshez a molekulát $(3/2 h \nu_m - 1/2 h \nu_m) = h \nu_m$ energiájú sugárzásnak kell érnie. Az abszorpciós sáv helye a hullámszámmal a következőképpen adható meg:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5.3 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 23.$$

ahol c a fénysebesség (cm/s),
 k az erőállandó (N/m),
 μ a redukált tömeg (kg).

Példa:

Számítsuk ki, hogy a karbonil csoport (C=O) vegyértékrezgése az IR spektrumban milyen hullámszámnál jelentkezik?

A szénatom tömege:

$$m_1 = \frac{12 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{6.0 \times 10^{23} \frac{\text{atom}}{\text{mol}}} \times 1 \text{ atom} = 2.0 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Az oxigénatom tömege:

$$m_2 = \frac{16 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{6.0 \times 10^{23} \frac{\text{atom}}{\text{mol}}} \times 1 \text{ atom} = 2.7 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

A redukált tömeg:

$$\mu = \frac{2.0 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 2.7 \times 10^{-26} \text{ kg}}{(2.0 + 2.7) \times 10^{-26} \text{ kg}} = 1.1 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Mivel a kettős kötés erőállandója átlagosan 1×10^3 N/m,

$$\tilde{\nu} = 5.3 \times 10^{-12} \frac{\text{s}}{\text{cm}} \sqrt{\frac{1 \times 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}}}{1.1 \times 10^{-26} \text{ kg}}} = 1600 \text{ cm}^{-1}$$

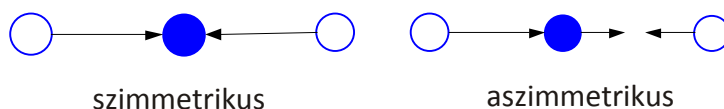
12.4. Anharmonikus oszcillátor

A rezgő tömegek (atomok) közeledésével/távolodásával a potenciális energia periódikusan változik. Az atomok közeledésekor az atommagok taszító hatása egy irányba hat a kötés visszaállító erejével, vagyis a potenciális energia meredekebben emelkedik, mint a mechanikus oszcillátor esetében (21.b ábra). A kötés megnyúlásakor a visszaállító erő (s így a potenciális energia) a disszociációs energia közelében kisebb, a görbe aszimmetrikussá válik. Tekintettel arra, hogy az infravörös spektroszkópiában szokásos vizsgálati körülmények között a rezgési kvantumszám $v = 0$ -ról $v = 1$ -re változik (a $\Delta v = 2$ átmeneteknek megfelelő ún. **felharmonikus** jelek a legtöbb esetben kis intenzitásuk - kis valószínűségük - miatt csak ritkán észlelhetők), a harmonikus és anharmonikus görbék (modellek) között elhanyagolható a különbség.

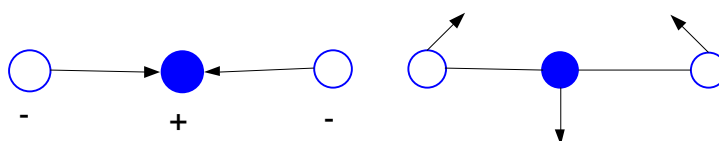
12.5. Rezgési módok

Vegyértékrezgések esetén a rezgő atomok a vegyértéktengely mentén közelednek és távolodnak egymástól, a vegyértékszög nem változik meg. Az ún. **deformációs** rezgések olyan rezgések, amelyek során a vegyértékszög változik, de a kötéshossz változatlan marad. A molekularezgések típusai a CH_2 csoport példáján bemutatva a 57. ábra rajzain láthatók. Többatomos molekulák esetében a lehetséges rezgések száma a következőképpen számolható ki: egyetlen pont (atom) térbeli helyzetét három koordináta határozza meg (a tér 3 irányába történhet elmozdulás). N atomos molekula esetében ez $3N$ számú elmozdulást (szabadsági fokot) jelent. Ha a molekula egésze mozdul el a térben, az nem jelent rezgést. Hasonlóan, a molekula forgása esetén sem jön létre a molekulát felépítő atomok között elmozdulás. Így a $3N$ szabadsági fokból 2×3 -at le kell vonni. Ily módon a lehetséges rezgések száma $3N - 6$ (lineáris molekula esetében, mivel a kötés tengelye mentén forgás nem lehetséges, $3N - 5$).

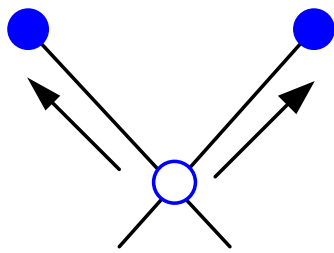
A szén-dioxid, mint lineáris molekula esetében pl. négy ($3 \times 3 - 5 = 4$) normál rezgés lehetséges, ezek közül kettő vegyértékrezgés:



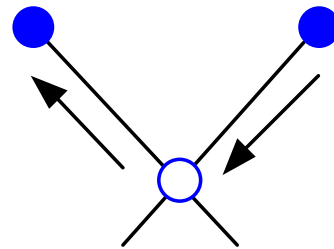
A szimmetrikus vegyértékrezgés során dipólusmomentum változás nem lép fel, mivel a két oxigén atom egyszerre közeledik a szénhez illetve távolodik el attól. Ennél fogva ez a rezgés nem infravörös aktív. Az aszimmetrikus vegyértékrezgés esetében azonban a nettó töltéseloszlásban periódikus változás következik be, így 2330 cm^{-1} -nél abszorpció megy végbe. A maradék két rezgési mód a CO_2 ollózó mozgása két különböző (egymásra merőleges) síkban:



A két rezgés azonos energiájú, ezért egyetlen elnyelési sáv jelentkezik 667 cm^{-1} -nél.
(Az azonos energiájú kvantum-állapotokat **degenerált** állapotoknak nevezzük).

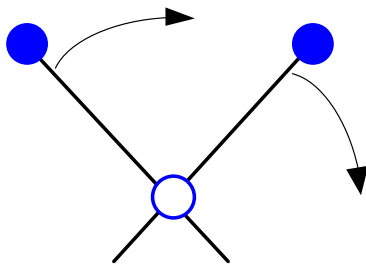


Szimmetrikus

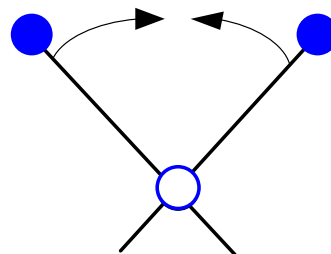


Aszimmetrikus

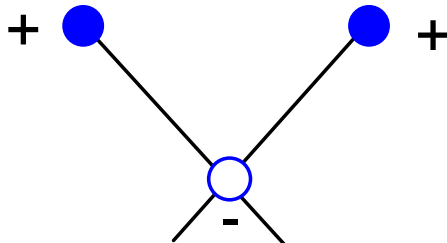
(a) Vegyértékrezgés



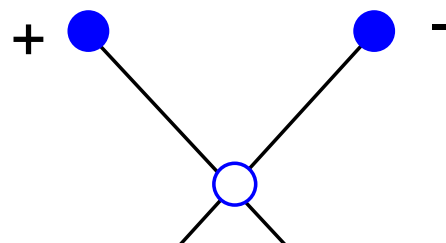
Kaszáló



Ollózó



Bólogató



Torziós

(b) Deformációs rezgés

57. ábra Molekuláris rezgések típusai

(+: papír síkja előtt; -: papír síkja mögött).

12.6. Infravörös sugárforrások és detektorok

Az infravörös abszorpció mérésére alkalmas műszerek folytonos sugárforrással és érzékeny detektorral rendelkeznek. A sugárforrás folytonos - feketetest - sugárzást bocsát ki a kívánt mérési tartományban. A legfontosabb sugárforrások a Nernst-égő (1200-2200 K hőmérsékletre felfűtött, ritkaföldfém oxidokból készült hengeres fűtőtest) és a Globar-égő (1300-1500 K hőmérsékletre fűtött szilícium-karbid rúd). A közeli infravörös tartományban wolfram-lámpát, míg a távoli infravörös tartományban nagynyomású higanygőz lámpát alkalmaznak. (A kvarccsőben lévő higanygőzből áram áthaladására olyan plazma alakul ki, amely a távoli infravörös tartományban folytonos sugárzást bocsát ki).

Az infravörös detektorok három általános típusa ismert: a termikus, a piroelektromos és a fotovezetékes detektorok. A termikus detektorok a sugárzás által okozott hőmérséklet változást mérik. Kis hőkapacitással kell rendelkezniük, hogy a néhány ezred °C hőmérséklet változást érzékelnél tudják. A legegyszerűbb termikus detektorok a termoelemek, termoelem sorok és a bolométerek (fém, vagy félvezető ellenállás-hőmérők).

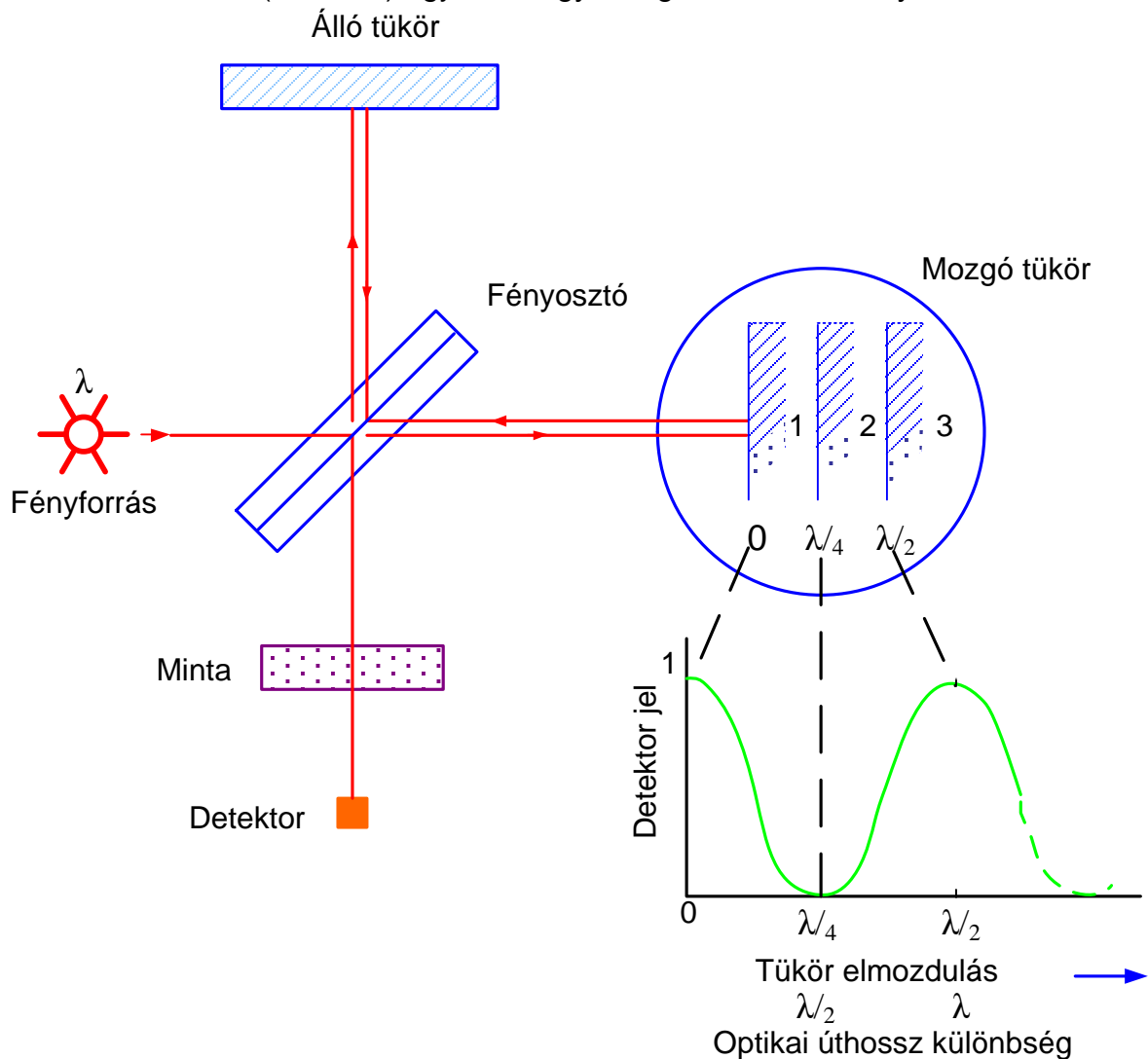
Korszerű detektorok a piroelektromos tulajdonságú triglicin-szulfátból (TGS) és a deuterált triglicin-szulfátból (DTGS) állíthatók elő. Ha egy dielektromos tulajdonságú anyagot elektromos térbe helyezünk, elektromos polarizáció jön létre, amely az elektromos tér megszűnésével nullára csökken. Ezzel szemben a piroelektromos anyagok polarizációja - a hőmérséklettől erősen függő mértékben - a külső tér megszűnése után is megmarad. Így ha egy piroelektromos kristályt két elektród közé helyezünk (melyek közül az egyik infravörös-áteresztő), olyan kondenzátort kapunk, melynek kapacitása a hőmérséklet függvénye. Az infravörös sugárzás hatására bekövetkező hőmérséklet változás megváltoztatja a töltéeloszlást a kristályban, mely külső áramkör segítségével, áramként mérhető. A piroelektromos kristályok kis válaszidejük miatt elsősorban a Fourier transzformációs berendezésekben nyertek alkalmazást.

A fotovezetékes detektorok működése azon alapszik, hogy infravörös sugárzás hatására a nem vezető vegyérték elektronok felkerülnek egy nagyobb energiájú vezetési sávba, s így az alkalmazott félvezető detektor elektromos ellenállása csökken. A gyakorlatban a folyékony nitrogén hőmérsékletén (77 K) üzemelő MCT (Hg-Cd-Te) detektorok terjedtek el a legszélesebb körben, mivel válaszidejük, érzékenyséjük kedvezőbb, mint a piroelektromos detektoroké (GC-FTIR, TG-FTIR berendezésekben kizárólag ezt alkalmazzák).

12.7. Fourier-transzformációs infravörös spektrometria (FT-IR)

Bármilyen típusú infravörös spektrométer – hasonlóan a más hullámhossz tartományban üzemelő berendezésekhez – a következő főbb szerkezeti egységekből áll: sugárforrás, mintatér, analizátor, detektor, adatfeldolgozó egység (számítógép). Az analizátor a spektrométer „szíve”, amely a szélesávú infravörös sugárzást adott spektrális felbontással diszkrét hullámszám értékekre bontja. Ez történhet közvetlenül egy monokromátor (optikai rács) segítségével, vagy közvetve

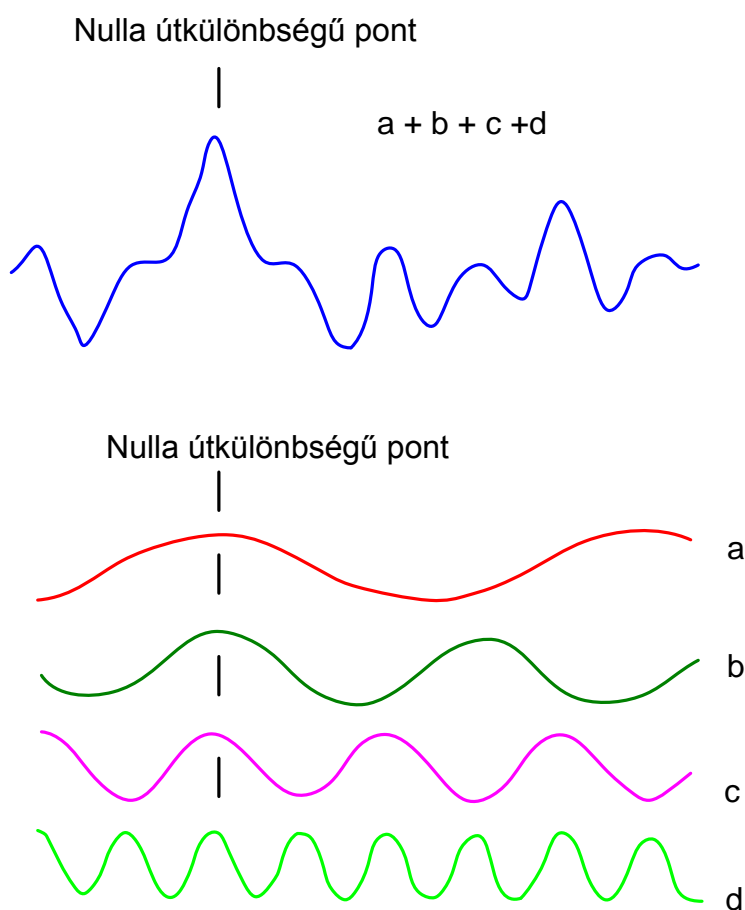
interferométer alkalmazásával. A Fourier-transzformációs infravörös berendezések interferométer egységét „modulátor”-nak is nevezik, mivel a kimenő sugárzás modulált infravörös sugárzás, melynek dekódolásával állítható elő az infravörös spektrum. A modulálásra azért van szükség, mert az optikai spektroszkópiában használatos nagyfrekvenciás jelek (10^{12} - 10^{15} Hz) időbeni változását a detektorok nem tudják követni. Az interferométer a nagyfrekvenciás jeleket úgy alakítja át mérhető frekvenciájú jelekké, hogy azok információtartalma nem torzul, s az eredeti jel és a modulált jel frekvenciája között szoros lineáris kapcsolat van. A Michelson-féle interferométer (58. ábra) egy álló-, egy mozgótükörből és fényosztóból áll.



58. ábra A Michelson-féle interferométer elvi vázlata.

Az interferométerbe belépő sugárzást egy parabola tükör kollimálja (párhuzamosítja), s a párhuzamos sugárnyaláb a 40 - 60° -os szögben elhelyezkedő fényosztóra jut. (Ez legtöbbször egy KBr vagy Csl hasáb, mely vékony germánium filmmel van bevonva). Ideális körülmények között a beeső fény 50% -a áthalad a fényosztón s a mozgótükör felületére jut, 50% -a pedig az állótükörré reflektálódik. A két fénynyaláb a mozgó- és állótükör felületéről visszaverődve az osztópontban ismét találkozik, s interferencia révén rekombinálódik. Tételezzük fel, hogy egy λ hullámhosszúságú monokromatikus fénynyaláb jut be az interferométerbe. A mozgótükör 1 -es pozíciójában a két tükör a fényosztótól azonos távolságra helyezkedik el. Ily módon

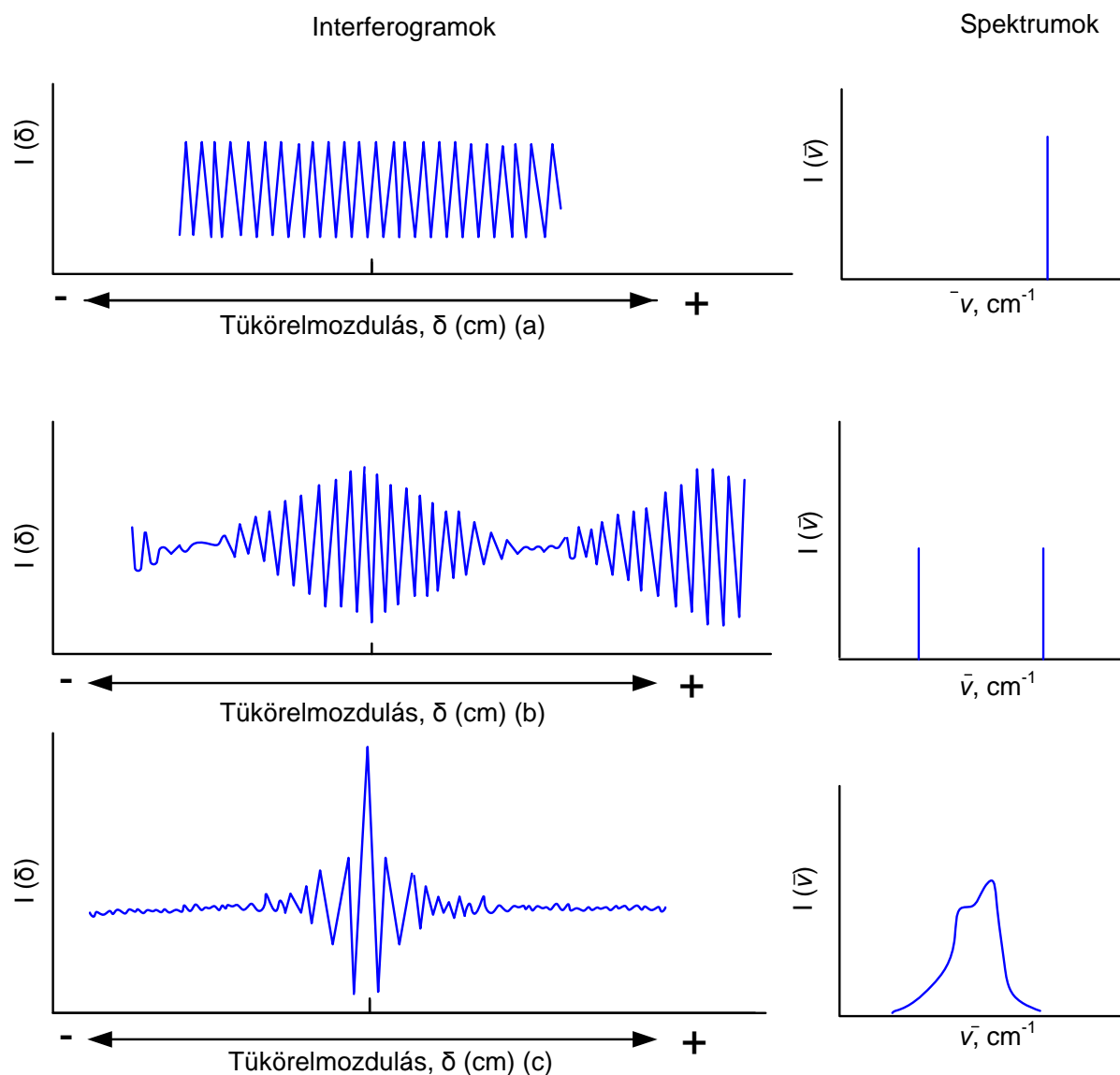
mindkét fénynyaláb pontosan azonos úthossz megtétele után találkozik ismét, így a rekombinációkor azonos fázisban lesznek, melynek következtében erősítés lép fel. Ekkor a detektor maximális intenzitást érzékel. Ezt a speciális helyzetet – melynél mindkét fényút hossza azonos – nulla útkülönbségű pontnak (ZPD – zero path difference) nevezzük. Ha a mozgótükröt $\frac{1}{4} \lambda$ -val elmozgatjuk (2-es pozíció), a detektor nulla (minimális) intenzitást jelez. Ebben az esetben ugyanis az útkülönbség $2 \times \frac{1}{4} \lambda = \frac{1}{2} \lambda$, ami kioltást jelent. További $\frac{1}{4} \lambda$ távolságra (3-as pozíció) az optikai úthossz különbség λ lesz (konstruktív interferencia), s a detektor ismét maximális intenzitást jelez. Az interferogram tehát egy koszinusz hullám lesz. Ha egy másik hullámhosszúságú fényt választunk, a detektorjel egy másfajta koszinusz hullámnak felel meg. Ha a vizsgálatot polikromatikus fényforrásra terjesztjük ki, melyben pl. 4000 és 400 cm^{-1} tartományban mindenféle hullámhossz szerepel, minden egyes hullámhosszúságú komponenshez egy egyedi koszinusz hullám lesz rendelhető. A detektor által észlelt jel az összes ilyen koszinusz hullám algebrai összege lesz, mely a nulla útkülönbségű pontban maximumot mutat, s ettől a ponttól jobbra és balra gyorsan csökken. Az 59. ábra képein pl. egy olyan interferogram látható, amely négy különböző hullámhosszúságú komponensből áll, s amelyek a nulla útkülönbségű pontban fázisban vannak.



59. ábra Négy különböző hullámhosszúságú sugárzás algebrai összegéből keletkező interferogram.

Nyilvánvaló, hogy ha az interferogramot az alkotó koszinusz hullámokra bontjuk, akkor az egyes alkotók amplitúdói külön-külön megjelennek, vagyis a sugárzás spektruma előállítható. Ez a lépés matematikai művelettel, Fourier-transzformációval

végezhető el. A 60. ábra diagramjain interferogramok és az ezekből Fourier-transzformációval előállítható optikai spektrumok láthatók.



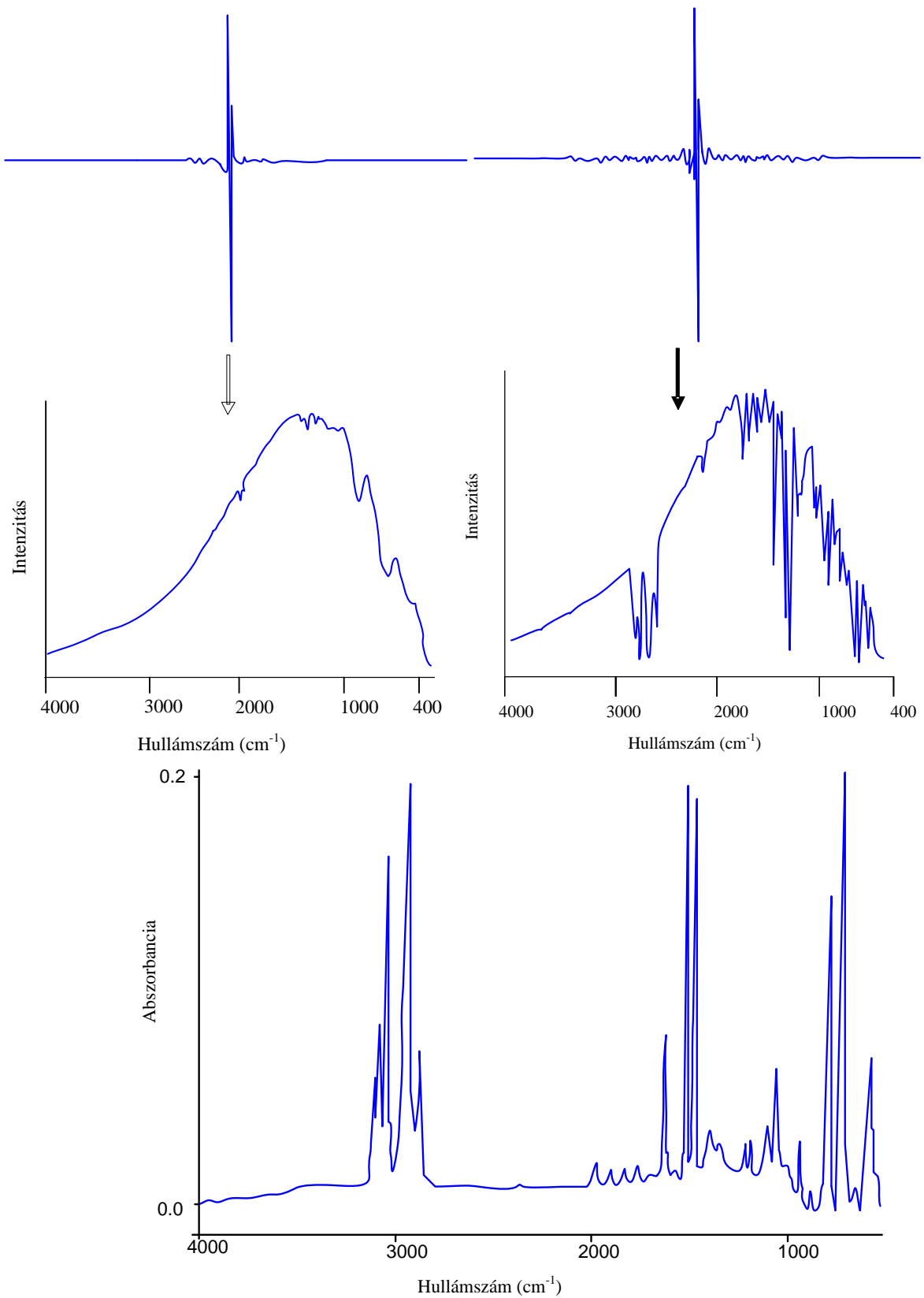
60. ábra Interferogramok és optikai spektrumok összehasonlítása.

A monokromatikus sugárzás (pl. lézerefény) interferogramja koszinusz függvényvel írható le (detektor jel a tükörállás (cm) függvényében (60. ábra A része)). Ennek a „képe” a hullámszám függvényében (transzformáció után) Dirac-impulzusként jelenik meg. Két különböző hullámszámú egyidejű monokromatikus sugárzás esetén regisztrált interferogram és az ebből Fourier-transzformációval előállítható spektrum a **b** ábrán látható. A **c** ábra egy valós mérésnek megfelelő – adott hullámszám tartományt átfogó, folytonos sugárzás esetén regisztrált – interferogramot, illetve spektrumot mutat. Egy Fourier-transzformációs infravörös spektrometriai (FT-IR) mérés a 61. ábra alapján követhető nyomon. Az a ábrán egy minta nélkül felvett interferogram látható. Az interferogram Fourier-transzformálásával a **c** ábrán feltüntetett egysugaras ún. „háttér”-spektrum látható (ez tulajdonképpen a

feketetestként sugárzó fényforrás energiasűrűségét – spektrális radianciáját - adja meg, a hullámszám függvényében). Ezután a mintát (polisztirol fólia) a detektor és fényosztó közé helyezve a **b** ábrán látható interferogram rögzíthető, melyből – szintén Fourier-transzformációval – a **d** ábra szerinti ún. „egysugaras mintaspektrum” nyerhető. Látható, hogy a minta - a rá jellemző hullámszám értékeknél – energiát nyel el a rajta áthaladó sugárzásból. Ha a minta egysugaras spektrumát a háttérrel (a forrás egysugaras spektrumával) elosztjuk, a szokásos transzmittancia spektrumot kapjuk, melyből az $A = -\lg T$ összefüggés segítségével az abszorbancia spektrum állítható elő (**e** ábra).

Az FT-IR spektrum előállításához az interferogramot digitalizálni kell. Ez úgy történik, hogy az interferométerbe jutó infravörös sugárnyaláb tengelyében egy HeNe-lézerből (633 nm) származó keskeny fénynyaláb is halad. A monokromatikus lézertény egy koszinusz hullámnak megfelelő interferogramot ad, melynek minden egyes nulla pontja (kisebb felbontás esetén minden második, vagy minden harmadik nulla pontja) felhasználható az interferogram jelének mintavételezésére. Így módon az interferogram jele adott Δx lépésközönként digitalizálásra kerül, s a számítógép a digitalizált interferogramból előállítja a spektrumot. A pontos mintavételezésen túl a lézer alkalmazásának előnye a tükörállás és frekvencia (hullámszám) meghatározás pontossága. A Fourier-transzformációs berendezések nagy előnye, hogy a zajszint az átlagolt (koaddicionált) interferogramok (spektrumok) számának négyzetgyökével csökken. Ezenkívül nincs szükség résekre, s a teljes spektrum felvétele – ellentétben a pásztázó üzemmódban dolgozó diszperziós berendezésekkel – egyidőben történik. Így a fényforrás intenzitásának mintegy 50%-a jut a detektorba. A nagy fényerő nagy érzékenységet is jelent.

Az FT-IR spektrométerek különösen jól alkalmazhatók pl. gázok vizsgálatára (ahol a rezgési és forgási sávok szuperpozíciójából származó komplex spektrumok értékeléséhez nagy felbontás ($< 0.5 \text{ cm}^{-1}$ – szükséges), erősen abszorbeáló, vagy gyenge abszorpciós sávokat adó anyagoknál (pl. katalizátor felületen kemisorbeált molekulák vizsgálata, gyors mérést igénylő kinetikai vizsgálatok), valamint nagyon kis mennyiségű minták analízisének).



61. ábra Forrás és minta interferogram, alatta háttér és minta egysugaras spektrum, végül minta abszorbancia spektrum

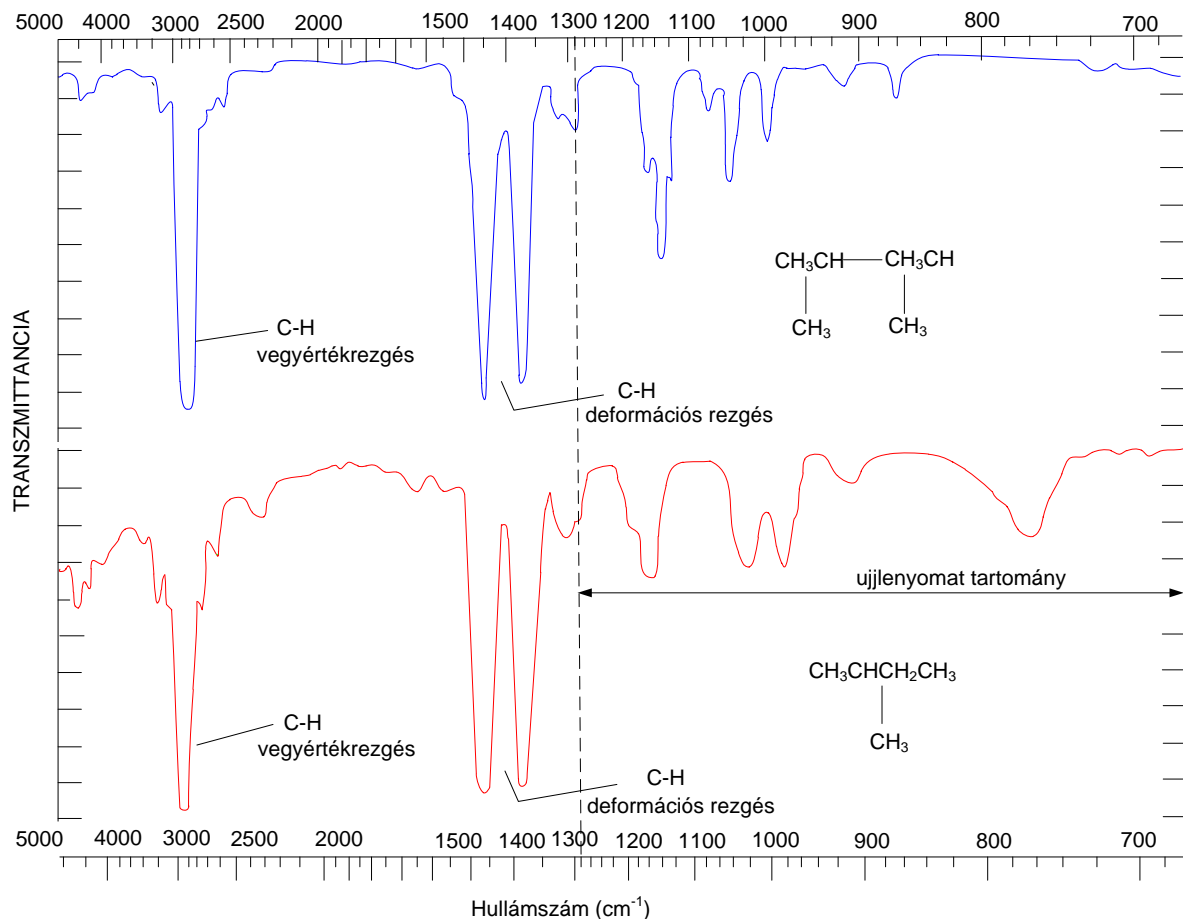
12.8. Infravörös spektrum készítése és értékelése

Míg az ultraibolya-látható spektroszkópiában a minta spektruma oldatfázisban minden nehézség nélkül elkészíthető, az infravörös tartományban nincs olyan oldószer, mely az egész analitikai sávban áteresztő (transzparens) lenne. A víz mint oldószer nem használható, mert erősen abszorbeál és a leggyakrabban alkalmazott alkáli-halogenid mintatartókat oldja.

Tiszta (szerves) folyadékok infravörös spektroszkópiai vizsgálata során pl. 1 csepp folyadékot két sima felületű KBr vagy NaCl hasáb között vékony (kb. 0.01 mm vastagságú) filmmé nyomnak össze. A szerves oldószerben oldott anyagok vizsgálata változtatható vastagságú (0.01-1 mm) folyadékküvetékben történik. Szilárd anyagok infravörös spektroszkópiai analízisének legklasszikusabb módszere az ún. **pasztilla** technika. Achát mozsárban 1-2 mg mintát kb. 100 mg szilárd KBr-al eldörzsölnek, s a homogén keveréket egy speciális présben 10-15 t nyomás alá helyezik. A KBr nyomás alatt megolvad, majd a nyomás megszüntetése után üvegszerű (átlátszó) anyaggá szilárdul meg. A átlátszó közegben egyenletesen eloszló mintaszemcséket a fényútba helyezve a spektrum regisztrálható. A távoli infravörös tartományban beágyazó (mátrix) anyagként paraffinolajat (nujol) vagy polietilén port alkalmaznak. Felületek, felületi rétegek, bevonatok, stb. vizsgálatára az ún. **reflexió**s technikákat alkalmazzák, melyek során a spektrum a felületről reflektált sugárzás segítségével regisztrálható. Ezek a módszerek általában nagy fényerejű, drága berendezéseket igényelnek. Gázminták analízise KBr ablakokkal ellátott, evakuálható cellában történik. A fényút néhány cm-től néhány száz méterig terjedhet. Az ún. **hosszúsugárutas (long path)** cellákban a cellába belépő kollimált sugárnyaláb kilépés előtt – a cella két végén elhelyezett tükörpár között – többszörösen reflektálódik, ezáltal az úthossz jelentősen növelhető.

A regisztrált spektrum alapján történő anyagazonosítás során legelőször azt állapítjuk meg, hogy a vizsgált szerves minta milyen funkciós csoportokat tartalmaz. A molekulát felépítő atomcsoportokra (pl. C=O, C-H, O-H, stb.) jellemző sávok helye (az ún. **csoportfrekvenciák**) a 3600-1200 cm^{-1} tartományban az atomtömegekből és a kötés erőállandójából a már ismertetett módon kiszámolható. Mivel azonban a csoportfrekvenciák (vagyis az egyes atomcsoportokra kiszámítható rezgési frekvenciák) a környező csoportok rezgéseitől nem teljesen függetlenek, az egyes elnyelési sávok megjelenése egy bizonyos frekvencia tartományban várható (a spektroszkópiai gyakorlatban a sávhelyek vonatkozásában „frekvenciáról” beszélünk, valójában ez alatt a vele szoros lineáris összefüggésben lévő hullámszámot értjük). Az anyagazonosítás második lépése az 1200-600 cm^{-1} tartomány (az ún. **ujjlenyomat tartomány**) vizsgálata. Tekintettel arra, hogy ebben a tartományban általában a hasonló energiájú egyes kötések abszorbeálnak, a szomszédos kötések között erős kölcsönhatások lépnek fel. Ily módon összetett (kompozit) sávok jelennek meg, amelyek inkább a molekula teljes vázszerkezetére, mint az egyes funkciós csoportokra jellemzőek. A molekula szerkezetben jelentkező kisebb eltérések jelentős változásokat okoznak az ujjlenyomat tartományban. Az ujjlenyomat tartomány tehát olyan egyedi jellemzője a molekulának, amely az anyagazonosítást (pl. standard minták spektrumával való összehasonlítás alapján) jelentősen megkönnyíti. A 62. ábra diagramja pl. két olyan vegyület infravörös spektruma látható, melyek csak egy metil csoportban különböznek. Míg a csoportfrekvenciák (C-H vegyérték- és deformációs rezgések) tartományában eltérés nem tapasztalható, az

ujjlenyomat tartományban a spektrumok szignifikáns különbséget mutatnak. Az anyagazonosítás megkönnyítésére ma már olyan számítógépes spektrumkönyvtárak állnak rendelkezésre, amelyek akár százezernél is több anyag spektrumát tartalmazzák. A számítógép az ismeretlen anyag spektrumát összehasonlítja a könyvtári spektrumokkal, s a valószínűsített anyagot (szerkezetet) kijelzi.



62. ábra Anyagazonosítás az ujjlenyomat tartomány alapján.

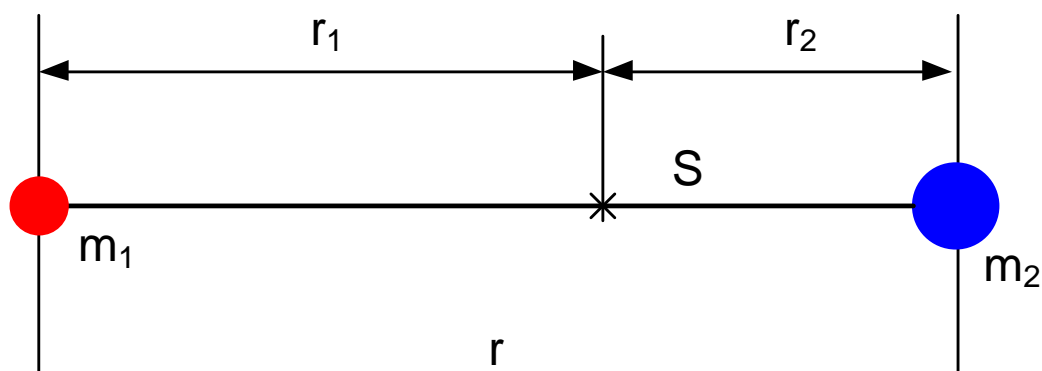
CSOPORT	VEGYÜLETTÍPUS	HULLÁMSZÁM TARTOMÁNY (cm ⁻¹)	INTENZITÁS
C-H	Alkán	2850-2970 1340-1470	Erős
C-H	Alkén	3010-3095 675-995	Közepes Erős
C-H	Alkin	3300	Erős
C-H	Aromás gyűrű	3010-3100 690-900	Közepes Erős
O-H	Fenolok, alkoholok	3590-3650	Változó
O-H	Monokarbonsavak	3500-3650	Közepes
N-H	Aminok, amidok	3300-3500	Közepes
C=C	Aromás gyűrű	1500-1600	Változó
C-N	Aminok, amidok	1180-1360	Erős
C≡N	Nitrilek	2210-2280	Erős
C-O	Alkoholok, éterek, észterek, karbonsavak	1690-1760	Erős

13. Légszennyező anyagok FTIR gázspektroszkópai analízise.

13.1. Elméleti alapok

Az FTIR spektroszkópia lehetőséget biztosít a levegőben nyomnyi mennyiségben lévő toxikus vegyületek kimutatására és mennyiségi meghatározására. A módszer előnye, hogy a homonukleáris kétatomos molekulák kivételével a levegőben található összes szennyező anyag sávjai megjelennek a színeképben, így egyidejűleg többféle anyag szelektív azonosítására van lehetőség. A vizsgálatok roncsolásmentesen, bonyolultabb mintaelőkészítés nélkül végezhetőek el, akár a laboratóriumba szállított gázmintákból, akár az ún. **nyílt fényutas** módszerekkel a szennyező forrás közelében a helyszínen. A terepen végzett mérésekkel a szennyező anyag térbeli és időbeli eloszlása is meghatározható.

Gáz- vagy gőz állapotban a molekulák szabadabban mozoghatnak, mint kondenzált fázisban, így az analitikai infravörös tartományban a rezgési átmenetek mellett a forgási átmenetek is megjelennek, s kialakul az ún. **rezgési-forgási színekép**. Egy forgó kétatomos molekula energia elnyelése az ún. **merev rotátor modell** alapján tanulmányozható a legegyszerűbben (63. ábra).



63. ábra A merev rotátor modellje

Egy m_1 és egy m_2 tömegű atom egymástól r távolságra helyezkedik el (mely forgás közben nem változik). A tehetetlenségi nyomaték (I) az

$$I = \mu r^2 \quad 24.$$

összefüggéssel adható meg, ahol μ a redukált tömeg:

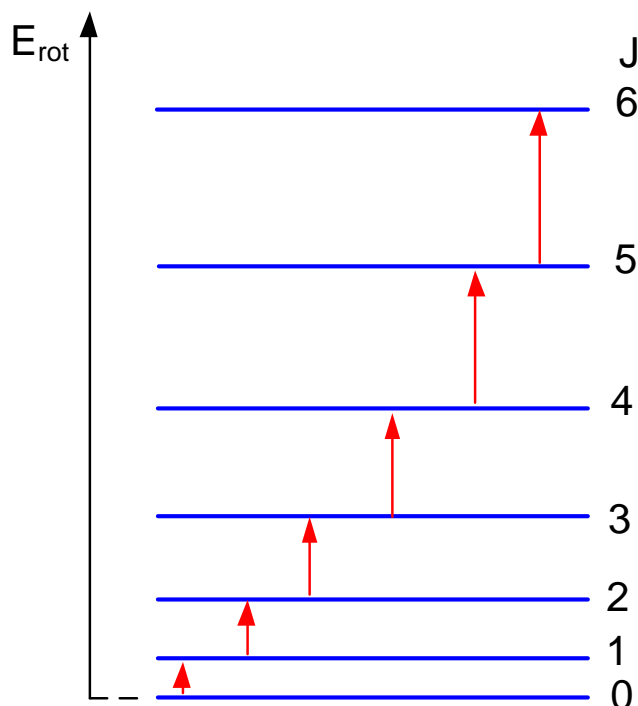
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

A merev rotátor olyan t tengely körül forog, mely az S tömegközépponton halad át, s az atomokat összekötő egyenesre (a molekula tengelyére) merőleges. A merevség

feltétele azt jelenti, hogy a potenciális energia nulla, vagyis a molekula teljes forgási energiája a kinetikus energiával azonos. Ekkor a Schrödinger egyenletből levezethető a molekula forgási energiája:

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (J=0, 1, 2, \dots) \quad 25.$$

Ahol J az un. **rotációs kvantumszám**, melynek értéke nulla és valamilyen pozitív egész szám lehet. Ebből látható, hogy a merev rotátorként kezelt kétatomos molekula lehetséges energia értékei olyan diszkrét sorozatot képeznek, melyben az energianívók magassága a rotációs kvantumszámmal négyzetesen növekszik (64. ábra).



64. ábra A merev rotátor energianívói

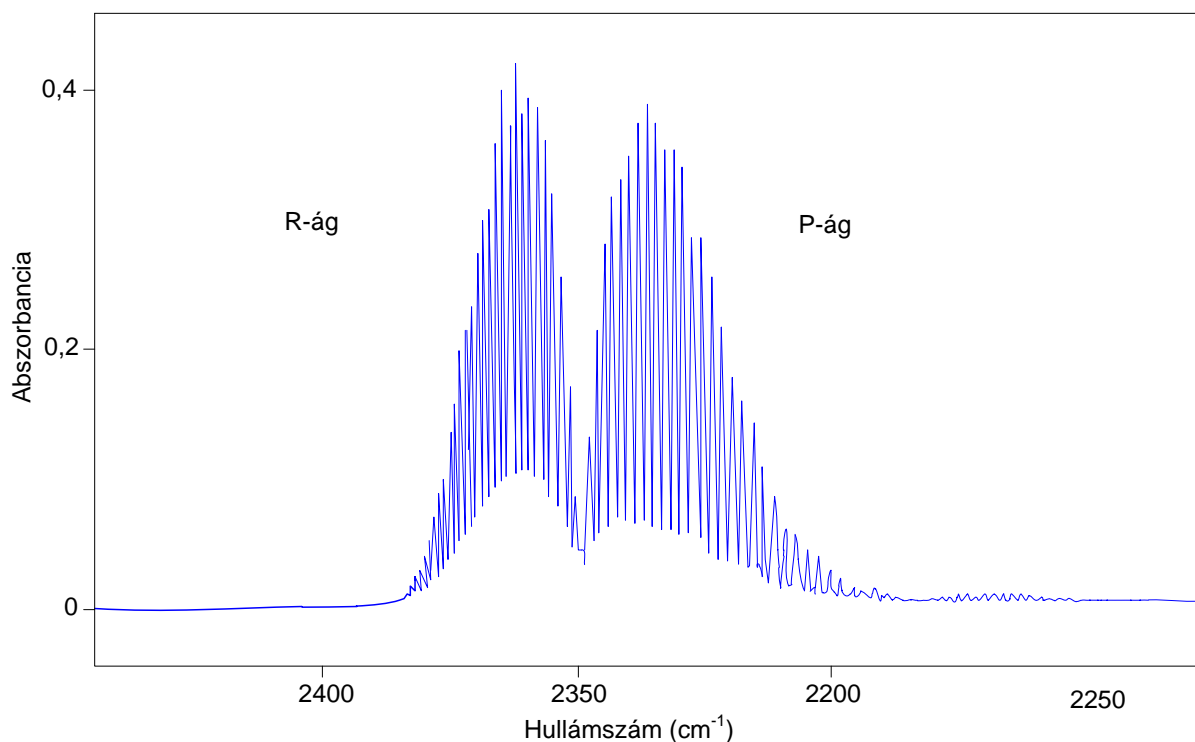
A kiválasztási szabályok szerint energia átmenetek csak olyan nívók között jöhetnek létre, melyek rotációs kvantumszámai csak egy egységgel térnek el egymástól, vagyis $\Delta J = \pm 1$. Így pl. a $J=3$ nívóról a $J=4$ és a $J=2$ nívóra lehet átlépni (az előbbi energia felvételt, az utóbbi energia leadást jelent). Fényelnyelés (abszorpció) esetében csak a magasabb energiájú állapotba jutás ($J=4$) jöhet szóba. A forgási spektrum lehetséges vonalainak hullámszáma a következőképpen adható meg:

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) \quad 26.$$

Ahol B az un. rotációs állandó:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \quad 27.$$

A merev rotátor színekepe tehát a $J=0, 1, 2, \dots$ forgási kvantumszámoknak megfelelően $\tilde{\nu}=2B, 4B, 6B, \dots$ hullámszámú, vagyis egymáshoz képest azonos távolságú vonalokból áll, s két szomszédos vonal egymáshoz való távolsága $2B$. A rotációs állandó a spektrumból meghatározható, melynek ismeretében a tehetetlenségi nyomaték, s abból a redukált tömeg segítségével a kötéstávolság kiszámítható. Tiszta rotációs színekek csak a távoli infravörös és a mikrohullámú tartományban jelentkezhetnek. Az analitikai tartományban rezgési-forgási színekek regisztrálhatók, mivel a molekula rezgése és forgása egyidejűleg megy végbe. Infravörös sugárzás elnyelése esetén a rezgési kvantumszám $v=0$ -ról $v=1$ -re változik, miközben a forgási kvantumszám változása $\Delta J=\pm 1$ lehet. A $\Delta J=+1$ átmenet a rezgési-forgási finomszerkezet **R-ágának**, a $\Delta J=-1$ a színekép **P-ágának** felel meg. Ha a rezgés a lineáris molekula tengelye irányába történik, az indukált dipólusmomentum a molekula tengelyével párhuzamos, a spektrumban az un. **párhuzamos sávok** jelennek meg. Ilyenkor a $\Delta J=0$ átmenet tiltott, így a színeképben az un. **Q-ág** nem jelenik meg. A szén-dioxid antiszimmetrikus vegyértékrezgéséhez tartozó párhuzamos sáv szerkezete a 65. ábra grafikonján látható.



65. ábra A CO₂ antiszimmetrikus vegyértékrezgéséhez tartozó párhuzamos sáv szerkezete.

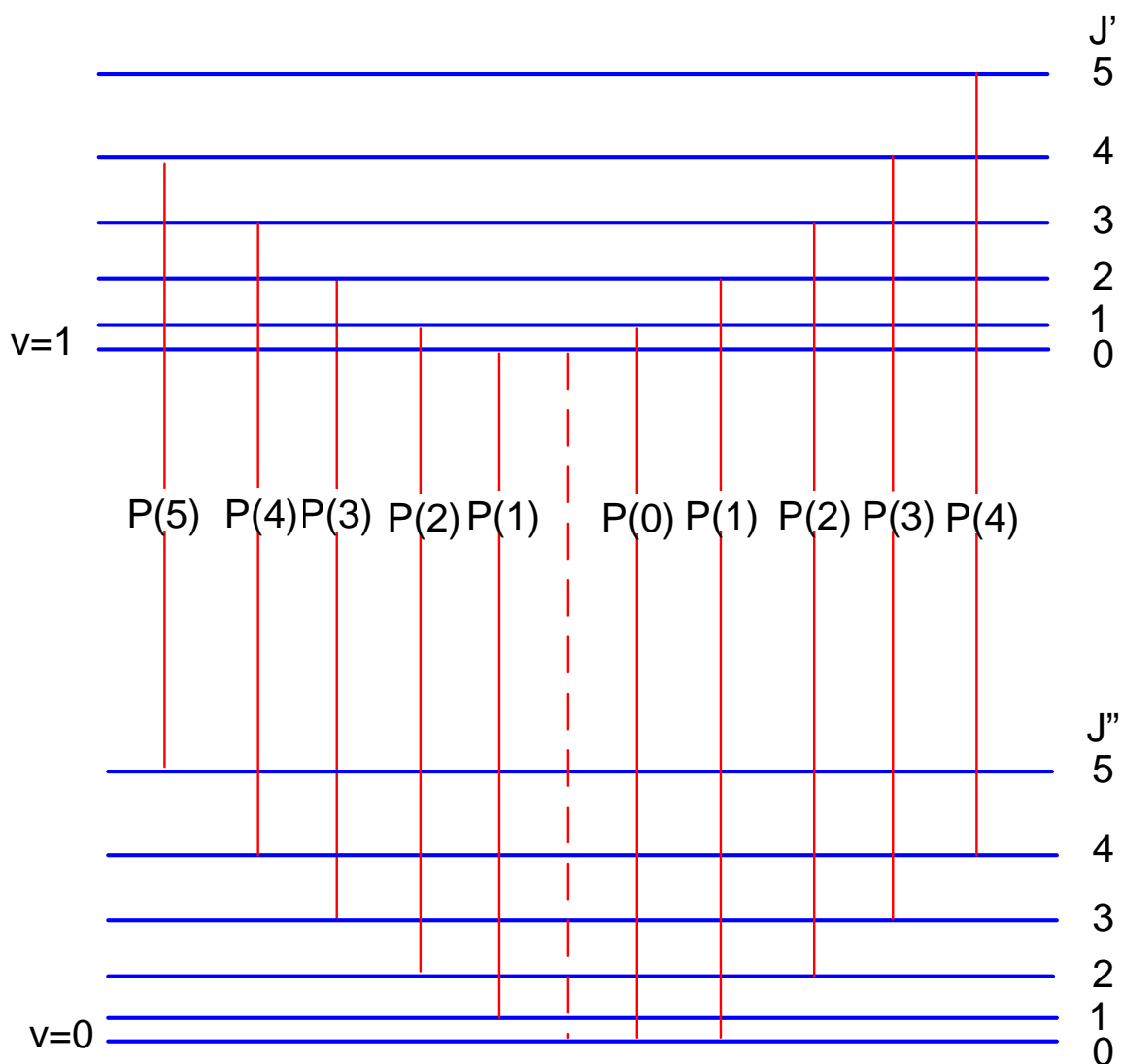
Látható, hogy a sáv két vonalcsoporthból (R- és P-ágakból) áll, s mindkét ág vonalai közel azonos távolságra helyezkednek el. A színekép finomszerkezetét merev rotátor közelítésben az alábbiakban adhatjuk meg:

$$\text{R-ág: } R(J) = \tilde{\nu}_0 + 2B(J+1) \quad J=0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\text{P-ág: } P(J) = \tilde{\nu}_0 - 2BJ \quad J=1, 2, \dots$$

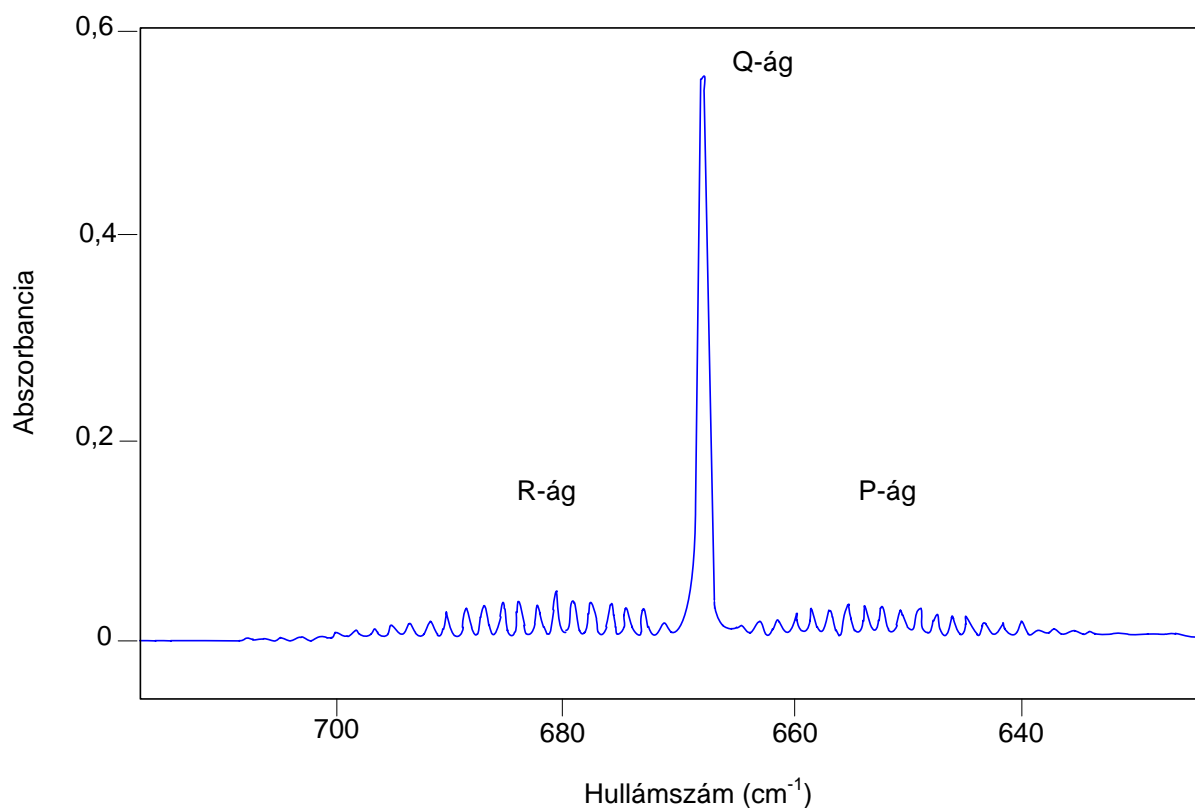
ahol $\tilde{\nu}_0$ a tiszta rezgési átmenet helyét jelzi.

A rezgési-forgási sáv vonalainak leszámaztatása a 66. ábra alapján értelmezhető. Energia elnyelés hatására az R-ág esetén az alapállapot ($v=0$) adott forgási kvantumszámú szintjéről a gerjesztett rezgési állapot ($v=1$) eggyel nagyobb forgási kvantumszámú szintjére jutunk el ($\Delta J=+1$). A P-ág esetében pedig az alapállapot adott forgási kvantumszámú szintjéről a gerjesztett állapot eggyel kisebb forgási kvantumszámú szintjére jutunk ($\Delta J=-1$). A szaggatott vonal a tiltott átmenetet ($\Delta J=0$) jelöli. Helyes lépték esetén az átmenetet jelző vonalak hosszúsága a megfelelő vonalak hullámszámát adja meg.



66. ábra A rezgési-forgási színek sávjainak leszámaztatása

Ha a rezgés a molekula tengelyére merőlegesen történik, az átmeneti dipólusmomentum merőleges a molekula tengelyére. Ilyenkor a színekben az ún. **merőleges sáv** jelenik meg. Ekkor a $\Delta J=0$ átmenet is megengedett, s a sávrendszer közepén egy intenzív Q-ágot látunk, melyet a párhuzamos sávokkal analóg R- és P-ágak vesznek körül (67. ábra).



67. ábra A CO₂ molekula deformációjához tartozó merőleges sáv szerkezete

A szabályos hullámszám-intervallumban jelentkező keskeny sávok szélessége a mérési körülményektől is függ. Az ún. **Doppler-kiszéledést** a fényforrás irányából a megfigyelés irányába mozgó molekulák okozzák. Az ún. **ütközési kiszéledést** nagyobb nyomáson a molekulák gyakori ütközése okozza. A nyomás vonalszélesítő hatása felhasználható arra is, hogy zárt térben lévő gázok nyomását az infravörös spektrumból meghatározzuk.

13.2. Az FTIR gázspektroszkópia gyakorlati alkalmazásának lehetőségei.

Gázok IR spektroszkópiai analízise legtöbbször zárt küvetákban (gázcellában) történik. A gázküvetta a legegyszerűbb esetben egy 3-5 cm átmérőjű, 10-20 cm hosszúságú üvegcső, melynek két végére az infravörös sugárzást áteresztő (KBr, CsI) ablakokat szerelnek fel. Egy – a cella oldalához kapcsolódó – csiszolatos csap segítségével a levegőt kiszivattyúzzák, majd az evakuált küvetát a vizsgálandó gázmintával töltik fel. Ezt a mintavételi technikát **statikus mintavétel**nek nevezzük. Az ún. **folyamatos mintavétel** esetén a vizsgálandó gázt folyamatosan áramoltatjuk a gázküvetán keresztül. Viszonylag nagy koncentrációjú (50-100 ppm) gázkomponensek esetén a rövid (10-20 cm) fényúthosszú cellák alkalmazása elegendő, míg nyomnyi mennyiségű szennyezők kimutatása céljából a fényút jelentős növelésére van szükség. A gyakorlatban az ún. **multireflexiós cellák** terjedtek el, melyek optikai úthossza több száz méter is lehet (a cella két végén elhelyezett tükrök segítségével a belépő fénynyaláb a cellából való kilépés előtt többször is áthalad a mintán). Egy vertikális és egy horizontális elrendezésű

multireflexiós gázcellákkal felszerelt FTIR spektrométer fényképe az alábbi ábrán látható (68. ábra).



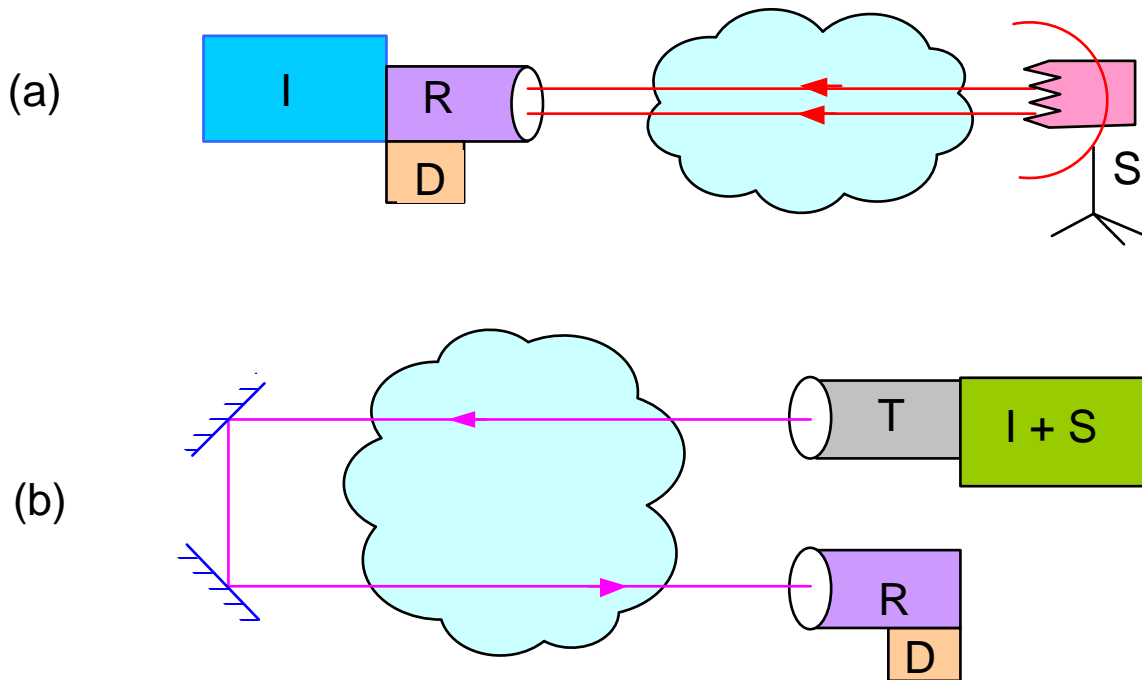
68. ábra Egy vertikális (25,7 m úthosszú) és egy horizontális (360 m úthosszú) gázcellával felszerelt korszerű FTIR spektrométer (Pannon Egyetem Analitikai Kémia Tanszék)

Az utóbbi időben elterjedtek a terepen való mérésre alkalmas, un. **nyílt fényutas** berendezések. Ebben az esetben a minta a fényforrás és a detektor között lévő (nyitott) légréteg. Az un. **aktív módszer** esetében a méréshez mesterséges fényforrást használunk, míg a kevésbé elterjedt un. **passzív módszer** alkalmazása során külső fényforrásra nincs szükség. A gyakorlatban szélesebb körben alkalmazott aktív mérés **mono- és bistatikus** geometriai elrendezésben valósítható meg (69. ábra).

A bistatikus elrendezés esetén a fényforrás és a detektor a mérőrendszer két végén helyezkedik el. A monostatikus elrendezés esetén egy **retroreflektor** tükör juttatja vissza az infravörös fénynyalábot a detektorba. Mindkét elrendezés esetén a berendezés fontos elemei a fény kibocsátását és összegyűjtését végző optikai teleszkópok, az interferométer és a detektor, valamint a berendezés működtetését, az adatok gyűjtését, tárolását és feldolgozását végző számítógép.

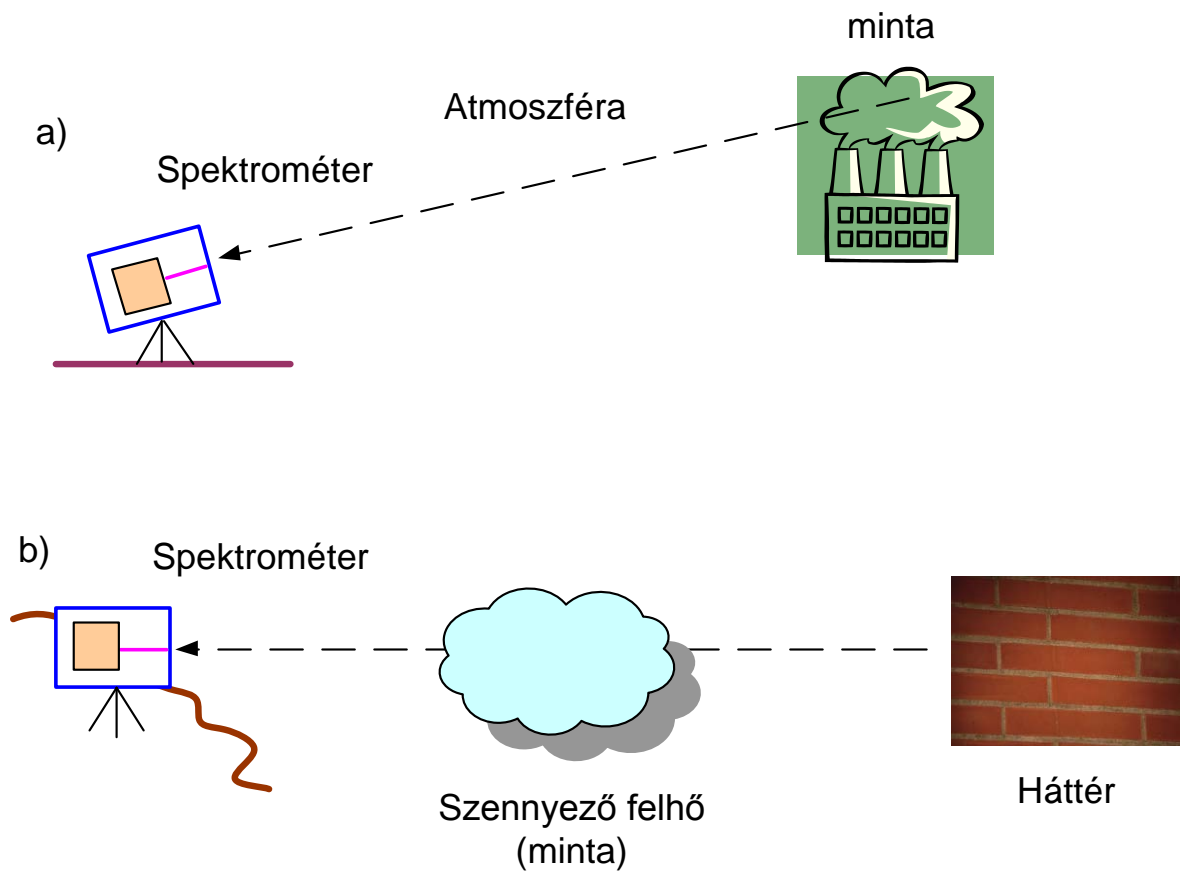
A passzív nyílt fényutas detektálás elvét a 70. ábra rajzai szemléltetik. Ebben az esetben a fényforrás gyakorlatilag maga a mérendő minta, pl. egy meleg füstgáz (emisszió), vagy a mintagáz mögött elhelyezkedő – a mintánál melegebb – objektum (abszorpció). A nyílt fényutas módszernél a minta a fényforrás és a detektor között elhelyezkedő légréteg. Ily módon mintavételre nincs szükség, a mérések in situ végezhetők. Ennek a technikának fontos szerepe van a területi légszennyező

források vizsgálatában. A zárt fényutas módszer esetében a mérési körülmények (hőmérséklet, nyomás) jobban ellenőrizhetők, így nagyobb pontosság érhető el.



69. ábra Az aktív nyílt fényutas módszer elve. a: bistatikus, b: monostatikus elrendezés

Rövidítések: I – interferométer; S – IR fényforrás; T – transzmitter optika; R – fogadó optika; D – detektor



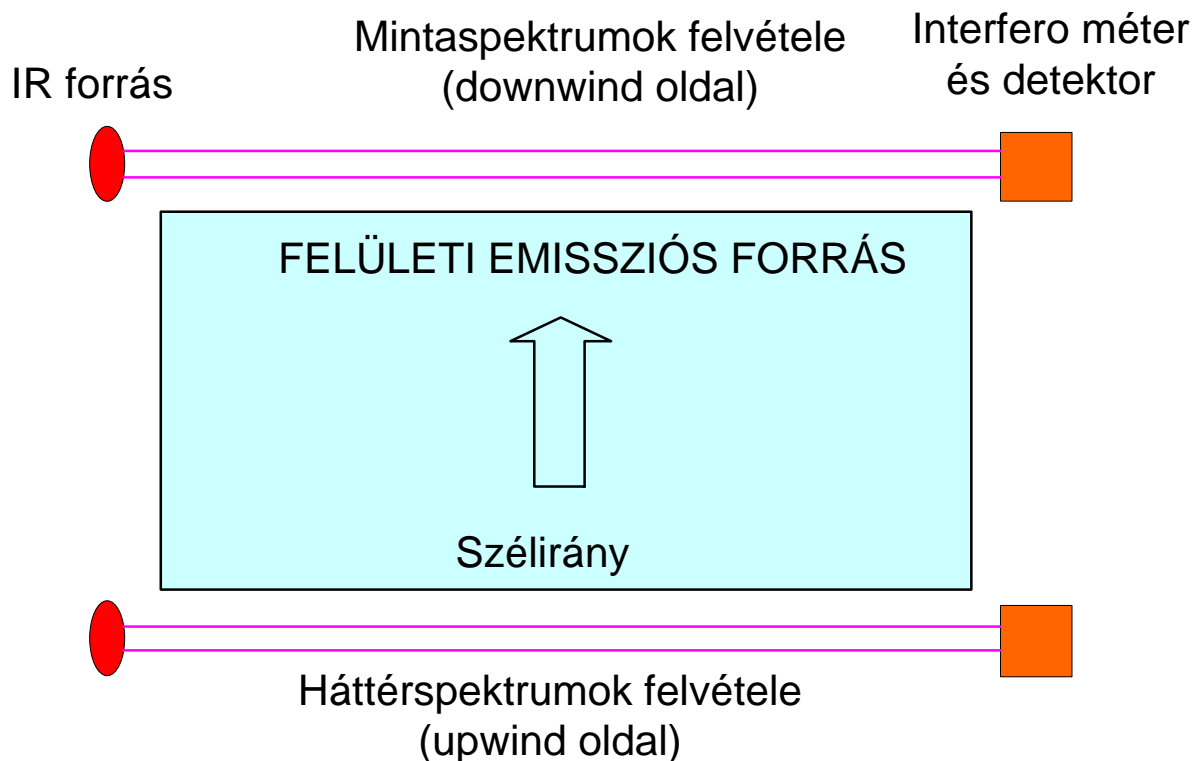
70. ábra A passzív nyílt fényutas detektálás elve. a: emissziós, b: abszorpciós elrendezés.

Tekintettel arra, hogy az FTIR spektrométerek egysugaras készülékek, a minta spektruma mellett a háttér spektrumot is regisztrálni kell. A pontos mennyiségi meghatározáshoz jó minőségű háttér spektrumra van szükség, mely a meghatározandó komponenseknél lényegesen nagyobb koncentrációban jelen lévő víz és szén-dioxid zavaró sávjainak megjelenése miatt nehézségbe ütközik. Zárt küvetában történő vizsgálat esetén a háttér spektrum felvétele rutin méréseknél nem okoz nehézséget. A gázküvetta levákuozása, majd inert gázzal, vagy száraz levegővel való feltöltése után megfelelő háttér spektrum regisztrálható.

Környezeti méréseknél – ha a szennyező forrás kis területen helyezkedik el – az ún. **upwind/downwind módszer** alkalmazható. Ilyenkor a szennyező forrás szélirány felőli oldalán vesszük fel a háttér spektrumot, majd a másik oldalon a minta spektrumot (71. ábra).

	Zárt fényutas	Nyílt fényutas	Mindkettő
Előnyök	<p>A fényút szabadon választható</p> <p>Egyszerű, jól reprodukálható mérések</p> <p>Alacsony kimutatási határok</p> <p>Állandó körülmények, hosszú mérési idő</p> <p>Hőmérséklet, nyomás folyamatosan ellenőrizhető</p> <p>Referencia és háttér spektrumok felvétele egyszerűbb</p>	<p><i>In situ</i> mérés</p> <p>Könnyen adszorbeálódó és reaktív vegyületek mérhetők</p> <p>Folyamatos adatszolgáltatás lehetséges</p> <p>Vonalra átlagolt koncentrációk: ún. felületi légszennyező-források vizsgálhatók</p> <p>Mérések végezhetők veszélyes helyeken (pl. vulkánok)</p>	<p>Multikomponenses analízis</p> <p>Viszonylag olcsó</p> <p>Gyors</p>
Hátrányok	<p>Idő telik el a mintavétel és a mérés között</p> <p>Könnyen adszorbeálódó és reaktív komponensek nem mérhetők, illetve hibás koncentráció értékek adódhatnak</p> <p>Falhatás</p> <p>Memória effektus</p>	<p>A fényút korlátozódik a szennyező felhő méretére</p> <p>Időigényes optikai beállítás minden mérőhelyen</p> <p>Időjárás függés</p> <p>A hőmérséklet és nyomás nehezen ellenőrizhető</p> <p>Hosszú fényútnál kis jel/zaj viszony</p> <p>Kalibráció nem lehetséges a mintaspektrum felvételénél használt teljes fényúton</p> <p>A mérések nehezen reprodukálhatók</p>	<p>Képzett szakember szükséges</p>

13. táblázat A zárt és nyílt fényutas módszerek összehasonlítása



71. ábra Felületi légszennyező forrás vizsgálata upwind/downwind háttérspektrum felvételi technikával

Amennyiben a mérések során a vízgőz és a szén-dioxid koncentrációja nem változik meg jelentősen, a színekben a zavaró sávok – a fényút azonossága miatt – nem jelennek meg. Az emissziós forrásból származó gázok a szél által a „downwind” oldalra kerülnek, így ideális esetben csak ezek detektálhatók a különbségi spektrumban.

Ha a mérések helyszínén a retroreflektort, vagy a fényforrást olyan közel visszük a teleszkóphoz, hogy a fényútban csak minimális legyen a detektálni kívánt gázok koncentrációja, akkor az ún. **rövid fényutas háttérspektrum** felvételi módszert alkalmazzuk. Ha vízgőz és szén-dioxid elnyelési sávjai „fizikailag” nem kompenzálhatók ki, akkor szoftveres módszereket kell alkalmazni. A rendelkezésre álló adatbázisok (HITRAN, GEISA) adataiból olyan mesterséges spektrumok hozhatók létre, amelyekben a célnak megfelelően változtatni tudjuk a vízgőz és a szén-dioxid koncentrációját, s figyelembe vehetjük a hőmérséklet és a nyomás hatását.

Az FTIR spektroszkópia széles körben alkalmazható gázanalitikai vizsgálatokra a környezetvédelemben, valamint különféle technológiai folyamatokban. A 14. táblázat a legfontosabb alkalmazási területeket foglalja össze.

Alkalmazási Terület

Vulkáni gázok
Repülőgép, turbina hajtógázok
Autó kipufogó-gázok
Erőműi emisszió
Olajfinomító, gázerőmű kibocsátása
Szennyvíz-telepek szennyező gázai
Biomassza égetés, egyéb lángok égéstermékei
Mezőgazdasági tevékenységből származó gázok
Egyéb ipari emisszió
Városi légszennyezés
Beltéri, munkahelyi levegő (számítógépes tomográfia)
Ipari folyamatokban mérhető gázok

14. táblázat Az FTIR gázspektroszkópia alkalmazási területei

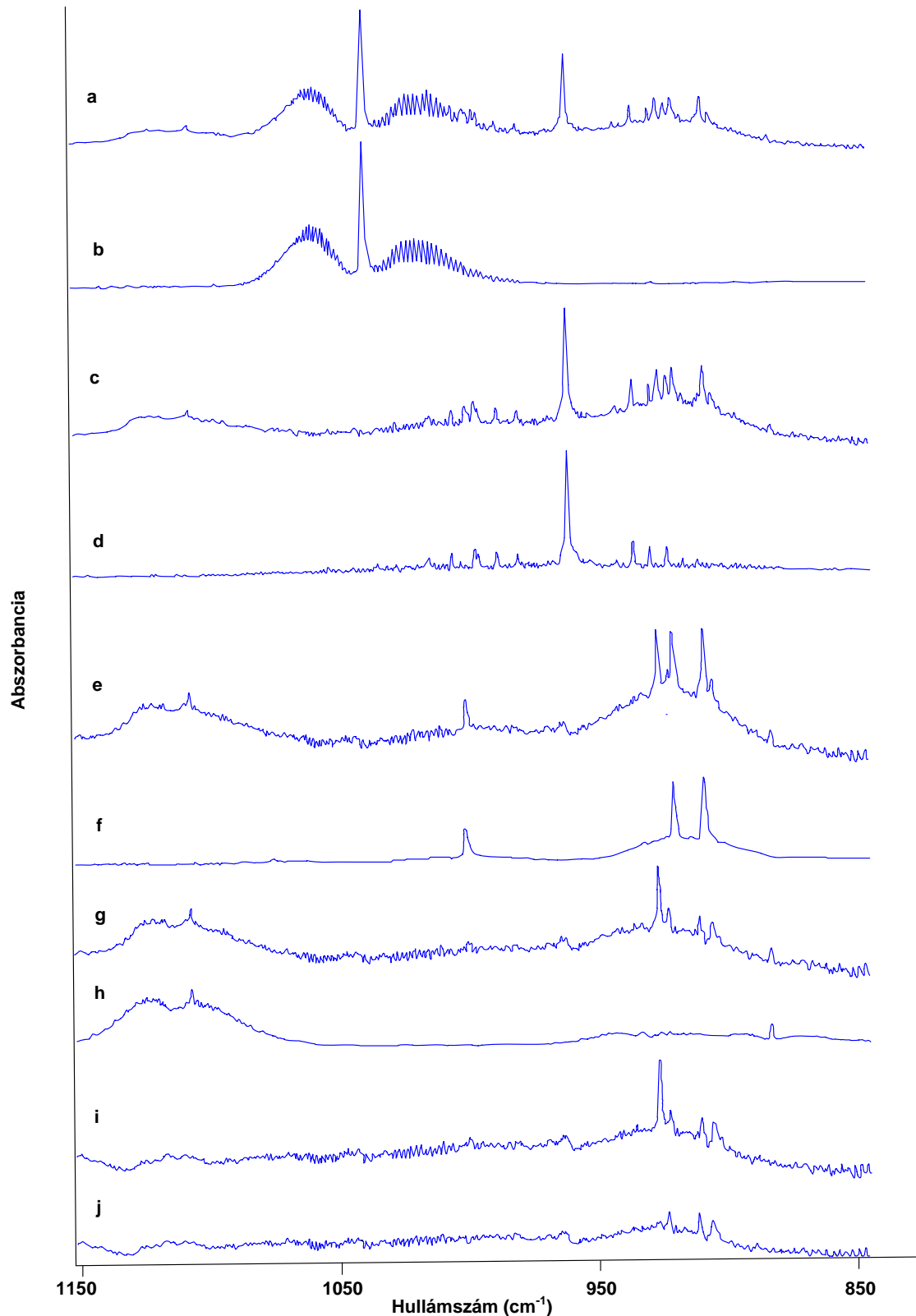
13.3. Minőségi analízis

Megfelelő felbontás ($0,1-0,5 \text{ cm}^{-1}$) esetén a komponensek jellegzetes forgási finomszerkezettel rendelkeznek, melynek segítségével a minőségi azonosítás egyszerűen elvégezhető. Ha többféle anyagot egymás jelenlétében szeretnénk azonosítani, akkor a számítógép segítségével az egyes komponensek sávjait addig vonjuk ki az abszorbancia spektrumból, amíg gyakorlatilag egy zajos alapvonalat nem kapunk. Ma már olyan módszerek (pl. mesterséges neurális hálózatok) állnak rendelkezésre, amelyek a minta spektrumában lévő komponenseket automatikusan felismerik. A spektrális kivonás akkor automatizálható, ha kis maximális abszorbanciájú ($0,1-0,2$ abszorbancia egység) sávokat, alacsony zajszintű, folyékony nitrogén hűtésű félvezető detektort, s zajmentes referencia spektrumot alkalmazunk.

13.4. Mennyiségi analízis.

A mennyiségi meghatározás alapja a Lambert-Beer törvény. A koncentrációt az abszorbancia színeképben megjelenő sávok magasságából, illetve a sáv alatti terület nagyságából határozzuk meg. Sok esetben célszerű saját spektrum-adatbázist létrehozni, melynek előnye, hogy ezek a minta spektrumokkal azonos körülmények között készülnek. A színeképi kivonás a rendelkezésre álló korszerű szoftverek (pl. QASoft) segítségével interaktív módon is elvégezhető. Ebben az esetben a koncentráció közvetlenül meghatározható. A színeképkivonásos módszert cigarettafüst spektrumának kiértékelése során a 38. ábra szemlélteti.

A gázspektrumok értékelésére alkalmazott – a legkisebb négyzetek módszerén alapuló – mennyiségi elemzési technikák közül az ún. **CLS (classical least squares)** módszer a legegyszerűbb. Ennek az a lényege, hogy a tiszta komponensek referencia spektrumának lineáris kombinációjával létrehozott spektrumot addig illesztjük a mintaspektrumhoz, amíg a különbség négyzetösszege minimális nem lesz. A módszer alkalmazása során meg kell adni a mintában lévő komponenseket és azok elemzési sorrendjét, spektrális tartományát, az egyes komponensek zérus helyét (ahol nincs elnyelés), valamint a fényút hosszát. A komponensek koncentrációját a program automatikusan megadja.



72. ábra Cigarettafüst spektrumának értékelése az ujjlenyomat tartományban, színekpikvonasos módszerrel.

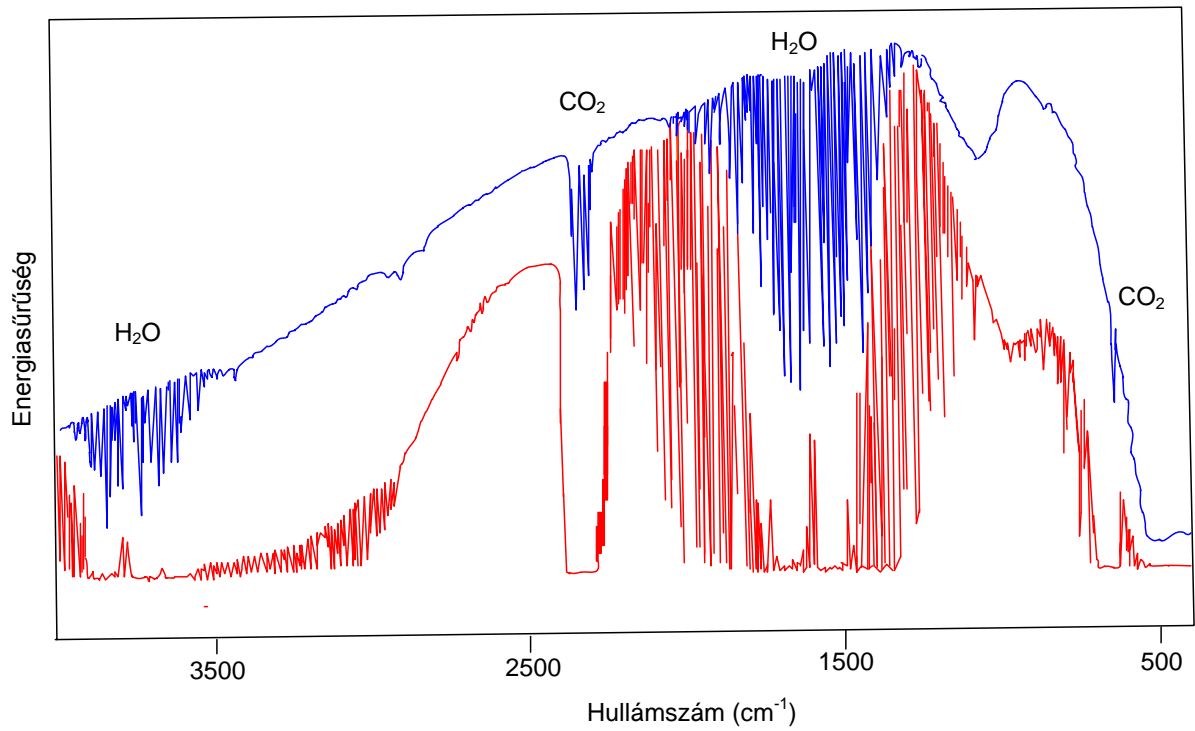
a – az eredeti mintaszínekép, b – metanol referencia, c – mintaszínekép (kiterjesztett abszorbancia skálával), metanol kivonása után, d – etilén referencia, e – mintaszínekép (kiterjesztett abszorbancia skálával), az etilén kivonása után, f – izoprén referencia, g – mintaszínekép (kiterjesztett abszorbancia skálával), izoprén kivonása után, h – acetaldehid referencia, i – mintaszínekép (kiterjesztett abszorbancia skálával), acetaldehid kivonása után, j- mintaszínekép, propilén kivonása után

Nyílt fényutas méréseknél a mintakomponens koncentrációja a fényút teljes hosszán nem azonos. Ezért a koncentráció megadásánál sok esetben ppm helyett ppm x m egységet használunk. Így pl. 100 ppm x m koncentráció 100 méteres fényútban 1 ppm átlagos koncentrációt jelent. Ez a gyakorlatban jelenthet egy 1 ppm koncentrációjú, 100 m hosszúságú homogén gázfelhőt, de jelentheti azt is, hogy a 100 m hosszúságú fényút egy 1 m hosszú, 100 ppm szennyező anyag koncentrációjú gázfelhőn halad át.

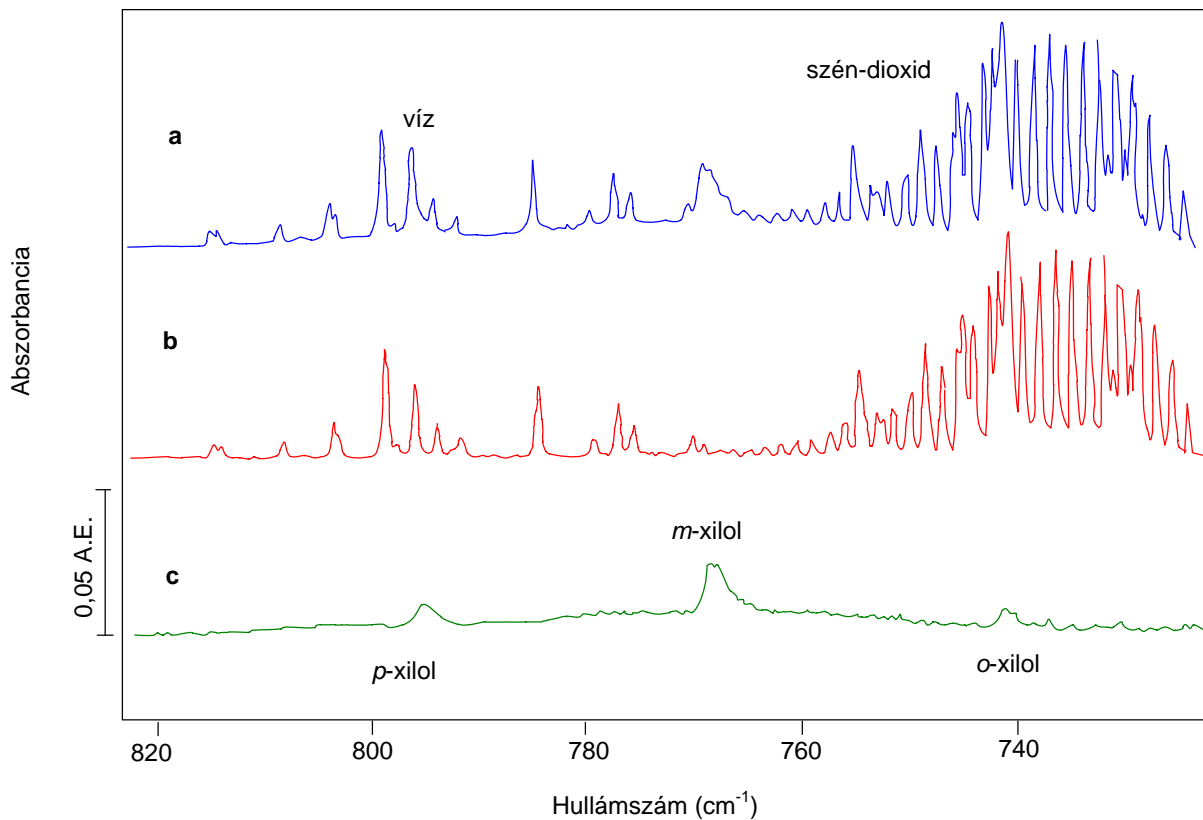
13.5. A vízgőz és a szén-dioxid zavaró hatásának kiküszöbölése

Laboratóriumi körülmények között a kimutatási határ növelése a fényút növelésével érhető el. Ezzel együtt azonban a levegőben jelen lévő vízgőz és szén-dioxid elnyelése is megnövekszik, megnehezítve azon komponensek kimutatását, melyek infravörös színeke a víz vagy a szén-dioxid sávok spektrális tartományába esik (pl. benzol, NO₂, SO₂, stb.). Amíg pl. egy 10 cm hosszúságú gázcellában lévő levegő a teljes spektrális tartományban átereszt, addig egy 360 m úthosszon regisztrált spektrum néhány tartományában az elnyelés gyakorlatilag 100 %-os (73. ábra). Ha a kis koncentrációban jelen lévő szennyezők sávjait láthatóvá szeretnénk tenni (s mennyiségi meghatározást szeretnénk végezni), a vízgőz és a szén-dioxid elnyelési sávjait el kell távolítani a spektrumból. Ha a háttér és a minta spektrumában a víz és a szén-dioxid azonos koncentrációban van jelen, az abszorbancia színeképpen a zavaró sávok nem jelennek meg. Ez az ideális feltétel azonban a gyakorlatban csak ritkán teljesül. Ezért egy evakuált gázküvetéről felvett színeképet használunk háttérként, majd az abszorbancia spektrumból a vízgőz és a szén-dioxid sávjait színeképi kivonással távolítjuk el. Nagy koncentrációk esetében azonban ez a módszer nem tökéletes, mivel a nagymértékű elnyelés miatt a Lambert-Beer törvény nem lesz érvényes (a koncentráció – abszorbancia összefüggés nem lineáris). Ily módon a kivonás során az intenzívebb sávok már a negatív tartományban lesznek, amikor a kisebb abszorbanciájú sávok kivonása éppen megfelelő.

A zavaró hatások kiküszöbölésére sok esetben praktikusabb lehet az ún. **árnyékspektroszkópi**ai módszer. A módszer minden olyan anyag esetében alkalmazható, amely UV-fény hatására levegőn oxidálódik. Ide sorolható a szerves légszennyezők nagy része. A vizsgálat során a mintában lévő szerves anyagokat fotolízisre alkalmas gázcellában UV-fénnyel besugározva oxidáljuk, így ezek elnyelési sávjai a spektrumból eltűnnek. Ugyanakkor a víz és a szén-dioxid mennyisége a teljes oxidáció során csak elhanyagolható mértékben növekszik. Ha az UV-fénnyel való besugárzás előtt, valamint az utána felvett egysugaras színeképeket az evakuált gázcella színeképeivel osztjuk, majd egymásból kivonjuk, az árnyékspektrumot kapjuk, amelyen csak az elreagált gázok sávjai láthatók. Az árnyékspektroszkópia alkalmazásának lehetőségeit mutatja a 74. ábra.



73. ábra Levegőminta egysugaras színekpe 10 cm (felső görbe) és 360 m (alsó görbe) úthosszú gázcellában.



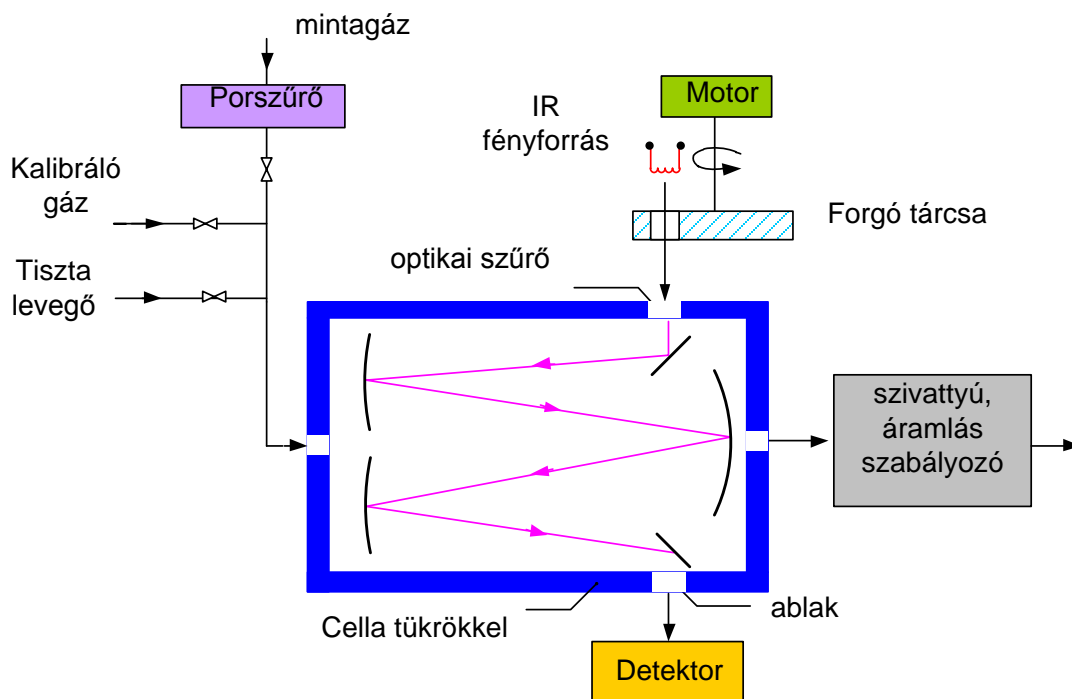
74. ábra Az árnyékspektrum előállítására xilolokat tartalmazó levegőminta esetén

a: a minta spektruma; b: a minta spektruma UV-besugárzás után; c: az árnyékspektrum

Az o-, m- és p-xilol tartalmú levegőminták spektrumának PAPA-gázcellában való felvétele után a mintát 3 percig UV-fénnyel besugározták (az UV fényforrásként szolgáló nagynyomású Hg-gőz lámpa 254 nm (90%) és 185 nm (10%) hullámhosszúságú fényt bocsát ki). A spektrum ismételt felvétele után, kivonással előállított árnyékspektrumban (74. ábra c görbe) csak a három xilol izomer sávjai jelennek meg. A spektrumból a szennyezők koncentrációja már egyszerűen kiszámítható. A módszer alkalmazásának legfőbb korlátja az, hogy nehezen oxidálható gázok (pl. metán) esetében nem alkalmazható.

13.6. Folyamatos működésű infravörös gázanalizátorok

A környezetvédelemben alkalmazott folyamatos üzemű, automatikus infravörös gázanalizátorok tipikus példája a szén-monoxid analízátor (75. ábra). A vizsgált levegő átvezetése a mérőcellán kb. 1 dm³/perc sebességgel történik. Az izzószálas fényforrásból származó infravörös sugárzásból az interferencia szűrő csak a 2140 cm⁻¹ hullámszámú komponenst engedi be a mérő cellába. A fényforrás és a szűrő között lévő forgó tárcsa a fényút periodikus blokkolásával a detektor sötétáramát állítja elő. A cellán áthaladó infravörös sugárnyaláb a fényút növelése céljából a cellában elhelyezett tükrökön többször reflektálódik, majd a fotóvezetési PbSe detektorra jut. A berendezés az átszívott levegő szén-monoxid koncentrációját a Lambert-Beer törvény alapján a 0.05-200 ppm koncentráció tartományban kb. 2% relatív hibával határozza meg.



75. ábra Infravörös szén-monoxid analízátor elvi vázlata

14. Turbidimetria, nefelometria

A **turbidimetria** és a **nefelometria** kolloid oldatok fényszórásának mérésén alapuló optikai analitikai módszerek, melyek segítségével pl. vizek, szennyvizek zavarossága határozható meg. Egy vizes oldatban szuszpendált kolloid részecskén adott hullámhosszú sugárzás rugalmas, vagy rugalmatlan szórást szenved. A **rugalmas szórás** akkor következik be, ha a sugárzást a részecske elnyeli, majd energia veszteség nélkül kisugározza. Ha az elnyelés és a kisugárzás során energiaváltozás történik, **rugalmatlan szórásról** beszélünk. A turbidimetria és a nefelometria a rugalmas szórás jelenségét alkalmazza analitikai információ szerzés céljából. Ha a szóró részecske átmérője kisebb, mint a hullámhossz 5%-a, akkor az ún. **Rayleigh szórásról** beszélünk. Ekkor a szórt sugárzás a részecske körül szimmetrikus eloszlású, s intenzitása a frekvencia negyedik hatványával arányos. Nagyobb részecskeátmérő esetén a szórt sugárzás a fellépő interferencia miatt már nem lesz szimmetrikus eloszlású.

A turbidimetriás vizsgálat során a zavarosodást okozó kolloid méretű csapadék koncentrációját UV-VIS spektrofotométer segítségével határozzuk meg, az abszorbancia méréssel analóg módon. A mintát a berendezés küvettájába helyezve lemérjük a transzmittanciát (a fényforrás és a detektor egy vonalban helyezkedik el). Az abszorbancia és a szuszpendált szilárd anyag koncentrációja közötti összefüggés a Lambert-Beer törvényhez hasonló:

$$A = -\lg T = kcb$$

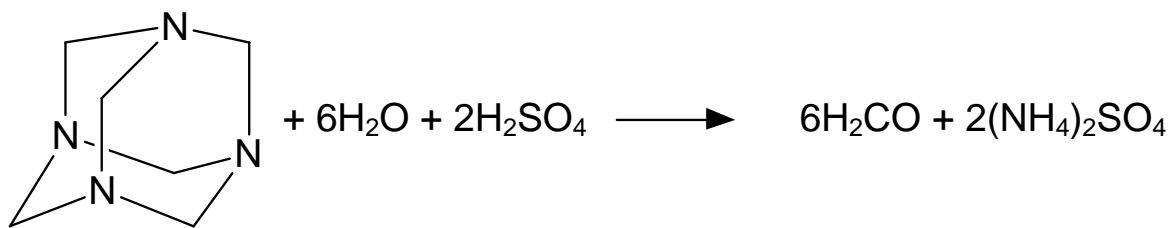
Ahol **k** a szóró részecske méretétől és alakjától, valamint a hullámhossztól függő állandó, melyet kalibrálással határozunk meg. A turbidimetriás módszer akkor is alkalmazható, ha a részecskeátmérő nagy.

Kis koncentráció (90%-nál nagyobb transzmittancia) esetén a nefelometriás technikát alkalmazzuk. A szórt intenzitást a fluorimetriás mérésekhez hasonlóan a beeső fény irányára merőleges irányban mérjük. A szórt intenzitás (I) és a szilárd anyag koncentrációja között a következő összefüggés áll fenn:

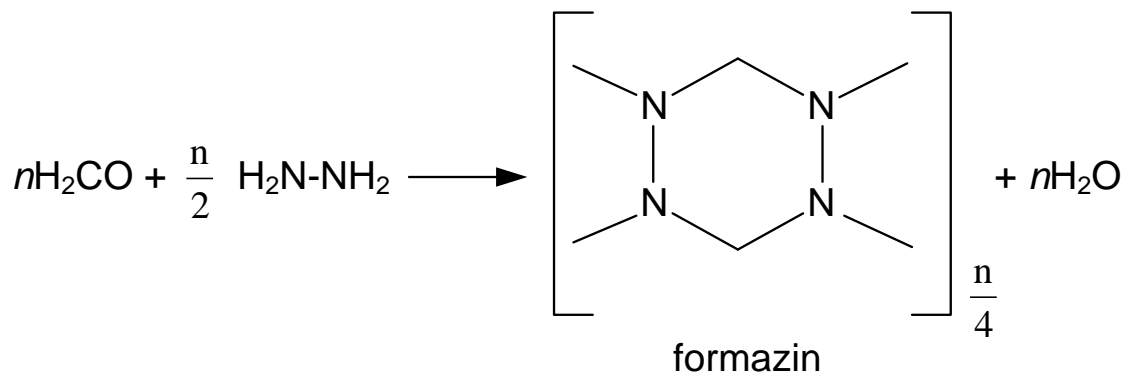
$$I = kI_0c,$$

ahol **k** kísérletileg meghatározható empirikus állandó, I_0 pedig a beeső fény intenzitása. A turbidimetriás vizsgálat során olyan hullámhosszú beeső sugárzást kell választani, amit a részecskék nem abszorbeálnak. A nefelometriás mérések során az egyetlen kritérium az, hogy a beeső fény ne okozzon fluoreszcenciát (akár fehér fény is lehet).

Mindkét módszer esetében a mennyiségi analízis a berendezés kalibrálásával történik. A kalibrációs standardok elkészítésénél ügyelni kell arra, hogy a minta és a standard azonos szemcseméret eloszlású legyen. Kalibrációs célra pl. széles körben alkalmazzák a formazint. Hidrazin-szulfát (10 g/dm^3) és hexametilén-tetramin (100 g/dm^3) reakciójával olyan kolloid polimer állítható elő, melynek zavarossága 4000 NTU (nefelometriás turbiditás egység). Ezt az oldatot hígítva (a 0 – 100 NTU tartományban) kalibrációs görbék felvételére használhatjuk. A lejátszódó reakció egyenlete a következő:



hexametilén - tetramin



76. ábra Turbidimetria és nefelometria kallibrációs reakciói

Ezzel a módszerrel pl. üdítőitalok, sörök zavarosságát mérik. A módszer rosszul oldódó csapadékot adó kationok és anionok kis koncentrációban való meghatározására is alkalmas.

Meghatározandó ion	Csapadékképző reagens	Kolloid csapadék
Ag^+	NaCl	AgCl
Ca^{2+}	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	CaC_2O_4
Cl^-	AgNO_3	AgCl
CN^-	AgNO_3	AgCN
CO_3^{2-}	BaCl_2	BaCO_3
F^-	CaCl_2	CaF_2
SO_4^{2-}	BaCl_2	BaSO_4

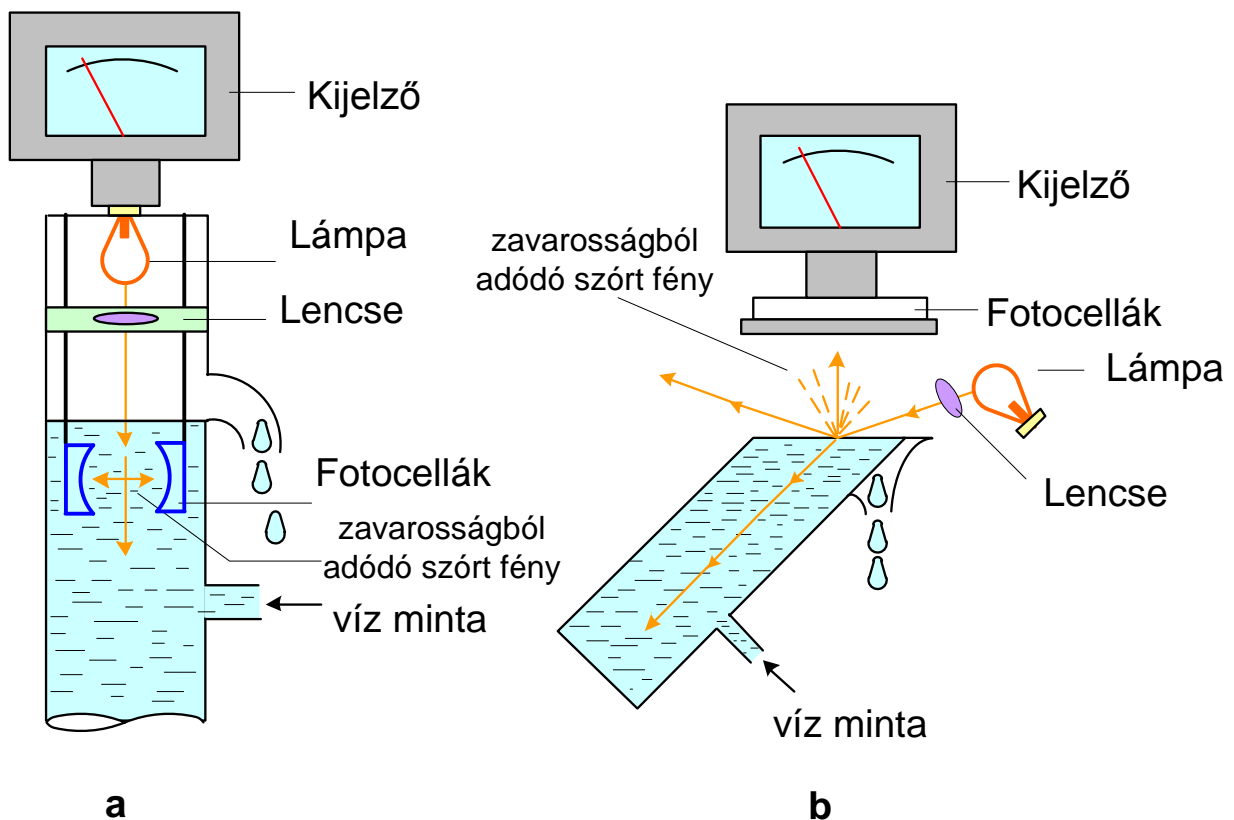
15. táblázat Kis koncentrációban jelen lévő ionok meghatározása turbidimetriás/nefelometriás módszerrel

Szulfát-ionok meghatározása pl. mind turbidimetriás, mind nefelometriás módszerrel elvégezhető $\lambda=420$ nm hullámhosszú sugárzás segítségével. A vízmintához sósavat, nátrium-kloridot, glicerint és izopropil alkoholt adnak. A savas oldat és a nagy ionerősség megakadályozza a mikrokristályos részecskék képződését, az alkohol és a glicerint stabilizálja a szuszpenziót. A mennyiségi meghatározás szulfát-tartalmú törzsoldatból, kalibrációs görbe felvételével végezhető el.

Felszíni vizek, ivóvizek zavarosságát szerves és szervetlen eredetű oldhatatlan anyagok, mikroorganizmusok, planktonok okozzák. A zavarosság mértékét turbidimetriás méréssel határozzák meg. A zavarosság számszerű értékének meghatározása desztillált vízben szuszpendált, különböző koncentrációjú szilícium-

dioxid törzsoldatokkal való összehasonlítás alapján történik. A minta zavarosságát kalibrációs görbe alapján, $\text{mg SiO}_2/\text{dm}^3$ egységben adják meg.

Vizek lebegőanyag-talmának folyamatos mérésére a nefelometriás módszer terjedt el. A 77. ábra A része szerinti merőleges mérési elrendezés viszonylag nagyobb koncentráció tartományban használható, de a szemcseméret változásra kevésbé érzékeny. Gondot okoz ugyanakkor a fotocella ablakok elszennyeződése, mely mérési hibát okoz. A 77. ábra B része szerinti berendezés nagy érzékenységgű, néhány század NTU tartományba eső mérést tesz lehetővé. A túlfolyó víz felületére kis szöggel belépő keskeny fénynyaláb egy része a detektor irányába szóródik, ha a vízben kolloid méretű részecskék vannak jelen. Ezekkel a berendezésekkel ivóvizek, szennyvizek, ipari és kazántápvizek turbiditása folyamatosan mérhető.



77. ábra Nefelometriás zavarosság mérő berendezések