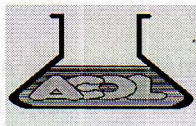


III.

Atomabszorpciós spektroszkópia

Kiegészítő segédanyag az ACOL



Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

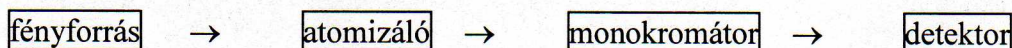
oktatóprogram használatához

Bevezetés

Az alap állapotú atomok képesek megfelelő hullámhosszúságú fény elnyelésére. Ha az ún. atomgőzt a benne jelenlevő elemek jellemző színképvonalához tartozó hullámhosszúságú fényrel sugározzuk be, a vonal helyén éles abszorpció történik. Monokromatikus fény használatakor a fényelnyelés mértéke arányos az atomok számával. Érvényes a Lambert-Beer törvény, vagyis $\log(I_0/I) = \epsilon \times c \times l$, ahol I_0 a besugárzó, I az elnyelt fény intenzitása, ϵ a moláris abszorpciós koefficiens, c a koncentráció, l az optikai úthossz.

Az atomgőz létrehozására két módszer használatos: az egyik a lánggal történő atomizálás (FAAS – flame atomic absorption spectrometry), a másik az elektrotermikus energiával történő atomizálás. Az utóbbi módszer alkalmazásakor a minta egy grafitból készült küvetében párolog el (GF-AAS – graphite furnace atomic absorption spectrometry). Mindkét módszer elve hasonló, a vizsgálandó elemet tartalmazó oldatot a lángba porlasztjuk, illetve a grafitkemencébe injektáljuk, ahol az anyag a termikus energia hatására deszolvatálódik, gőzzé alakul, majd atomjaira disszociál. Az atomgőzön olyan monokromatikus, állandó intenzitású fénysugarat bocsátunk át, amelynek hullámhossza a meghatározandó elem rezonanciavonalának hullámhosszával egyezik meg. A készülék méri az intenzitást, csökkenését, amely arányos az anyag koncentrációjával. Az elem ismeretlen koncentrációját kalibráló oldatok segítségével határozzuk meg.

A műszer felépítése a következő:



Fényforrás:

A módszer kis félértékszélességű fény felhasználását követeli meg. A klasszikus spektroszkópiai műszerekben használatos monokromátorok, gyenge felbontóképességük miatt, alkalmatlanok az atomabszorpciós mérés kivitelezéséhez szükséges sugárzás előállítására, amennyiben folytonos spektrumú lámpát használunk. Az utóbbi időben lehetőség nyílt nagy felbontású monokromátorok (double-échelle monochromator - DEMON) felhasználására is. Legelterjedtebb az ún. vajtkaód lámpák használata. Ezekben a lámpákban a katód a vizsgálandó fémről, esetleg fémekből készül, az anód volfrám, a lámpa kisnyomású nemesgázzal (általában argonnal) van töltve. Feszültséget kapcsolva az elektródok közé kisülés jön létre, az elektronok ionizálják az argont, az argonionok a katódba csapódva onnan atomokat löknek ki

(katódporlasztás), majd gerjesztik azokat. A gerjesztett atomok relaxációjakor a rájuk jellemző spektrumot sugározzák. A kapott vonalak félértékszélessége ezrednanométeres nagyságrendű, ezért a vájtkatód lámpákhoz nem kell monokromátort használni. Elterjedőben van az ún. elektródnélküli kisülési csövek (EDL-lámpák) használata is. Minden elem mérésére külön lámpát kell használnunk, bár a gyártók kínálnak kombinált (kettő, vagy több elem mérésére) alkalmas lámpákat is.

Monokromátor:

A műszerben használatos monokromátor szerepe az, hogy csak a kiválasztott színképvonalat és környezetét engedje a detektorba (félértékszélessége kb. 0,5 nm). Más hullámhosszú sugárzás sem a lámpából, sem az atomizálóból nem juthat a detektorba.

Atomizáló:

A két technika különbözik az atomizáló felépítésében és ebből számos más különbség is adódik. A lángtechnika jellemzői: a mintát a lángba porlasztjuk, a jel folyamatos, a kiértékelés általában a csúcsmagasság alapján történik, jelentős mennyiségű a mintafelhasználás ($\approx 2-5 \text{ cm}^3/\text{perc}$), kicsi a mérések szórása, a mérendő atomok tartózkodási ideje a fényútban msec nagyságrendű, a kimutatási határ a $\mu\text{g/g}$ (ppm) tartományban van. A grafitkemencés módszernél egyszerre 10-20 μl oldatot viszünk a grafitcsőbe és egy ún. hőmérsékleti programot alkalmazva atomizálunk (melyet itt nem részletezünk). A jel tranziens jellegű, a kiértékelés a csúcs alatti terület alapján történik, a mintafelhasználás nagyon kicsi, a mérések közötti szórás nagyobb, miután külön injektálások történnek. A minta a fényútban jelentősen hosszabb ideig (4-5 sec) tartózkodik, ebből következik a nagyságrendekkel alacsonyabb kimutatási határ: ng/g (ppb) tartomány.

Lángok:

Az égőfejek kialakításakor a főszempont az, hogy a fény minél hosszabb utat tegyen meg a lángban. A láng hőmérsékletét az éghető és az égést tápláló gáz megválasztásával szabályozhatjuk. Használunk acetilén-levegő (2400-2700°K), hidrogén-levegő (2300-2400°K), hidrogén-oxigén (2800-3000°K), acetilén-dinitrogén-oxid (3000°K) lángokat. Ha az éghető gáz mennyisége nagyobb, mint az égést tápláló gázé akkor redukív, ha az égést táplálóé a nagyobb, akkor oxidatív lángról beszélünk. Ha a gázt egyenlő mennyiségben alkalmazzuk, a láng sztöchiometrikus.

Detektor:

Detektor régebben fotocellát, ma általánosan fotoelektronsokszorozót alkalmaznak. A legújabb készülékekben már félvezető alapú CCD (charge coupled device) nagyfelbontású detektor van.

Kalcium meghatározása folyóból vett vízmintából

1.rész: Előkészítés

A feladatunk a kalcium meghatározása folyóvíz mintából. **Hogyan kezdenénk hozzá a munkához?**

- standard oldatok készítésével
- a kalcium méréséhez szükséges műszerparaméterek kikeresésével
- a készülék bekapcsolásával

Segítség: Mielőtt nekifognánk a munkának, célszerű a gépkönyvből a kalcium méréséhez szükséges paramétereket megnéznünk.

A kalcium meghatározásához a következő paramétereket találjuk:

Hullámhossz	422.7 nm
Résszélesség	0.5 nm
Lámpaáram	3 mA
Láng összetevők (éghető-égetést tápláló)	acetilén-levegő
Láng típusa	sztochiometrikus
Méréstartomány	0-20 mg/l

Jegyezzük fel ezeket az adatokat a jegyzőkönyvbe!

A meghatározáshoz kalibráló oldatsorozatot készítünk. A rendelkezésre álló törzsoldat kalcium-koncentrációja 100 mg/l. A méréstartomány alapján a következő lehetőségek közül **melyik koncentráció-sorozatot készítenénk el?**

- 5 kalibráló oldat (0, 10, 20, 30, 40 mg/l)
- 3 kalibráló oldat (0, 10, 20 mg/l)
- 8 kalibráló oldat (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 mg/l)
- 5 kalibráló oldat (0, 5, 10, 15, 20 mg/l)

Segítség: A maximális koncentráció, vagyis az az érték, ameddig a kalibráló görbe lineáris, 20 mg/l. Ahhoz, hogy értékelhető egyenest kapjunk legalább öt pontot célszerű választani.

Mennyi legyen az egyes kalibráló oldatok térfogata?

- 1000 cm³
- 100 cm³
- 1 cm³

Segítség: A kalibráló oldatok térfogata ne legyen sem túl nagy, sem túl kicsi. Stabil abszorbancia-érték méréshez szükséges oldattérfogat 5-10 cm³. Az oldat térfogata legyen elegendő megfelelő számú párhuzamos méréshez is.

Hogyan készítsük el a 10 mg/l koncentrációjú kalibráló oldatot?

- Bürettából adagoljunk 10,0 cm³-t a kalcium-törzsoldatból egy lombikba és adjunk hozzá 90 cm³ desztillált vizet.
- Pipetázzunk 10,0 cm³ törzsoldatot egy 100 cm³-es mérőlombikba és töltsük jelre desztillált vízzel.
- Pipetázzunk 10,0 cm³ törzsoldatot egy 50 cm³-es mérőlombikba és töltsük jelre desztillált vízzel.

2. rész : Műszer előkészítése a méréshez

Az elkészített kalibráló oldatok kalciumiont, a hozzá tartozó aniont és vizet tartalmaznak. A folyóból vett vízmintában viszont sok egyéb szerves és szervetlen anyag is jelen lehet, néha nagy koncentrációban. Ezek az anyagok befolyásolják a kalcium meghatározását, különböző zavaró hatások (ún. interferenciák) léphetnek fel. A további munka során a zavaró hatások kiküszöbölésével is foglalkoznunk kell.

a) Műszerparaméterek beállítása:

Természetesen a gépkönyvben található beállítások nem vonatkozhatnak minden mintára, amelynek meghatározását el kell végezzük. A következőekben néhány műszerparaméter megváltoztatásának hatását vizsgáljuk.

A készüléket és a lámpát már bekapcsoltuk és a stabilizációjukhoz szükséges idő eltelt. **Mi a következő lépés?**

- ellenőrizzük, hogy a kalcium vonalán megfelelő intenzitás jut-e a detektorba
- begyűjtjük a lángot (acetilén/levegő típusú lángot használunk)
- injektáljuk a legmagasabb koncentrációjú standardot.

Segítség: csak ebben a sorrendben dolgozhatunk. Ameddig nincs megfelelő intenzitású detektorjel, addig addig nincs értelme továbbhaladnunk.

A lépések a következők:

1. beállítjuk a lámpát manuálisan
2. beállítjuk a lámpaáramot
3. kiválasztjuk a megfelelő hullámhosszt.

Gyakran szükséges a lámpa további manuális állítása a maximális intenzitás eléréséhez.

Az előbbieken feljegyeztük a gyártó által engedélyezett **lámpaáramot**, illetve a **hullámhosszt**, **állítsuk be ezeket az értékeket**.

b) Lámpa beállítása:

Láthatjuk, hogy a lámpa elmozdítása milyen hatással van a transzmittanciára (T%). **Állítsuk be** (balra-jobbra nyilak segítségével) **az ideális értékre** (a maximális áteresztésre)! (Beállítás után az „F” gomb megnyomásával haladhatunk tovább!)

c) Hullámhossz beállítása:

Megvizsgáljuk, hogy a beállított hullámhossz értéken kapjuk-e a maximális transzmittancia értéket. Ezt **ionmentes víz porlasztásával** („Z” gomb megnyomásával) végezzük.

Ezután a **maximális Ca koncentrációjú (20mg/l) oldattal** („S” gomb megnyomásával) a maximális abszorbancia értéket állapítjuk meg.

A hullámhosszt a 422,7 nm érték körül állíthatjuk be a balra-jobbra nyilak segítségével. A program minden hullámhossz beállítása után egy abszorbancia-értéket ad, **állapítsuk meg a maximumot!** (Beállítás után az „F” gomb megnyomásával haladhatunk tovább!)

Segítség: 422,9 nm-nél találjuk az optimális értéket, ami a monokromátor pontatlanságából következhet. Megfigyelhetjük, hogy az optimális hullámhossztól való csekély mértékű eltérés drámai csökkenést jelent az abszorpciós jelben, aminek oka a mérővonal (a Ca lámpából származó emissziós vonal) extrém mértékű élessége. 0,6 nm eltérés esetén már nincs érzékelhető elnyelés.

d) Lámpaáram hatása:

Az előzőkhöz hasonlóan *megvizsgáljuk a lámpaáram hatását az abszorbanciára.*

Segítség : Alacsony lámpaáram magasabb jel-zaj aránnyal jár együtt, de a lámpaáram növelése csak egy bizonyos szintig javítja a jelet, viszont csökkenti a lámpa élettartamát. Azt a minimális áramot célszerű használni, ami még elfogadható jelet ad.

e) Résszélesség változtatásának hatása:

A lámpa térbeli állítása, a lámpaáram és a hullámhossz beállítása után a résszélesség beállítása következik. A *résszélesség változásának hatását vizsgálhatjuk az abszorbanciára.* A standard oldatok injektálása előtt nulláznunk kell a készüléket. A „W” billentyűvel vizet, „S”-sel standard oldatot injektálunk, „Z” gombbal nulláznunk. (Beállítás után az „F” gomb megnyomásával haladhatunk tovább!)

Segítség: Túl nagy rést nem használhatunk, mert akkor más hullámhosszú sugárzás is bejuthat a detektorba, egyrészt a lámpából, másrészt az atomizáló térből.

f) Láng beállítása:

A következőekben foglalkozunk a **lánggal**.

A két fontos paraméter a **láng pozícionálása és összetételének megváltoztatása.**

A szimuláció szerint változtathatjuk a **láng helyzetét** az elemző sugárhoz képest. A fel/le nyilak segítségével változtatjuk a égő magasságát és mérjük az abszorbanciát. **Állapítsuk meg az optimális magasságot.** (Beállítás után az „F” gomb megnyomásával haladhatunk tovább!)

A következőekben a bal/jobbs nyilak segítségével a láng (égő) forgatását végezhetjük. **Figyeljük meg a hatást!** (Beállítás után az „F” gomb megnyomásával haladhatunk tovább!)

Segítség: Előfordul, hogy az érzékenységet (érzékenységen az 1%-os abszorpcióhoz tartozó tömeget, ritkábban koncentrációt értjük) csökkentenünk kell, erre egy lehetőség az égő elforgatása, így csökken az optikai úthossz.

g) Láng összetétele:

A **láng összetétele** szempontjából három típust különböztetünk meg: (i) redukív (az égő gázban gazdag), (ii) sztöchiometrikus, (iii) oxidatív (az égést tápláló gázban gazdag) gázokat. Az összetétel változtatásával hatást gyakorolunk az atomizációs folyamatokra.

A következőekben az acetilén mennyiségét változtathatjuk a nyilak segítségével, **figyeljük meg az abszorbancia változását** és **keressük meg az optimális arányokat!** (Beállítás után az „F” gomb megnyomásával haladhatunk tovább!)

Segítség: A szimulációkból látható, hogy az enyhén redukív láng adja a legelőnyösebb értéket. A láng összetételének megváltoztatása eredményezheti a mérendő elem termikusan stabil formáinak kialakulását, melyek atomizációs hatásfoka rossz. Ez egyrészt csökkenti a mérendő elem mérhető mennyiségét, másrészt a képződő szemcsék fizikai zavarást (fényszóródást) okozva az abszorbancia csökkenését eredményezik.

h) Porlasztás sebessége:

Az utolsó paraméter, melyet vizsgálunk, a **porlasztás sebessége**. A nyilak segítségével változtathatjuk a porlasztás sebességét és **figyeljük az abszorbancia változását.** (Beállítás után az „F” gomb megnyomásával haladhatunk tovább!)

Segítség: A szimulációkból látható, hogy a porlasztás sebességének növelésével egy ideig nő az abszorbancia, majd maximumot mutat és tovább már nem változik jelentősen. A mérések szempontjából jelentőséggel bír, hogy gyakran kis mennyiségű minta áll rendelkezésre, tehát nem célszerű a porlasztási sebességet nagy értéken tartani.

3. rész: Kalcium meghatározása
a) folyóból vett vízmintából

A méréshez a következő oldatok állnak rendelkezésre:

- standard oldatsorozat (5-10-15-20 mg/l),
- 0 mg/l kalciumtartalmú ionmentes víz
- minta (folyóvíz minta),
- minta (folyóvíz minta) kétszeres hígítása.

Injektáljuk az oldatokat és jegyezzük fel az abszorbancia-értékeket!

Ábrázoljuk a kalibráló görbét és értékeljük ki a mérést!

A kalibráló görbe segítségével **határozzuk meg a folyóvíz minta kalcium-tartalmát!**

Jegyzőkönyv

Kalcium meghatározása folyóból vett vízmintából

A jegyzőkönyvben szerepeljen:

- a kalcium meghatározásához szükséges műszerparaméterek,
- a kalibráló koncentráció-sorozat,
- a kalibráló oldatsor elkészítésének módja,
- az optimalizált műszerparaméterek:
 - pontos hullámhossz,
 - lámpaáram,
 - résszélesség,
 - égőfej beállítása,
 - lángösszetétel,
 - porlasztási sebesség,
- a mérési adatok,

KONCENTRÁCIÓ	ABSZORBANCIA

- a kalibráló görbe,
- a folyóvíz minta kalcium-tartalma.