

# Atomspektroszkópiás módszerek

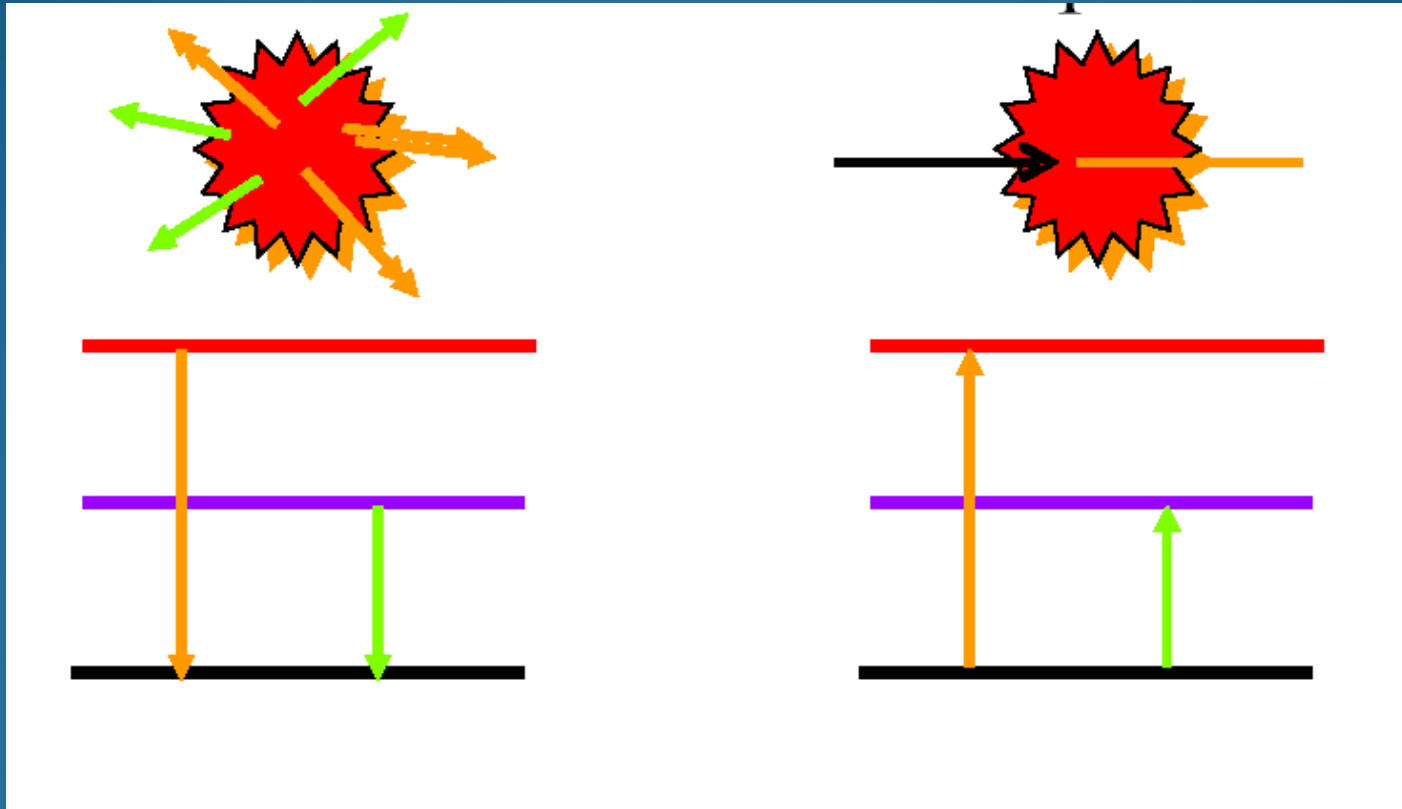
*Dr. JUVANCZ ZOLTÁN*  
*Óbudai Egyetem*  
*Dr. FENYVÉSI ÉVA*  
*CycloLab Kft*

# Atom- és molekula-spektroszkópiás módszerek

Módszer	Elv	Vizsgált anyag típusa
Atom abszorpciós spektrofotometria (AAS)	A	szervetlen
Lángfotometria	E	szervetlen
Induktívan kapcsolt plazma gerjesztés (ICP)	E	szervetlen
Röntgen Fluoreszcencia spektroszkópia (XRF)	E	szervetlen
Ultraibolya és látható spektroszkópia (UV-VIS)	A	szerves
Infravörös spektroszkópia (IR)	A	szerves
Fluoreszcencia spektroszkópia (FI)	E	szerves

Jelmagyarázat: **E** emisszió; **A**, abszorpció

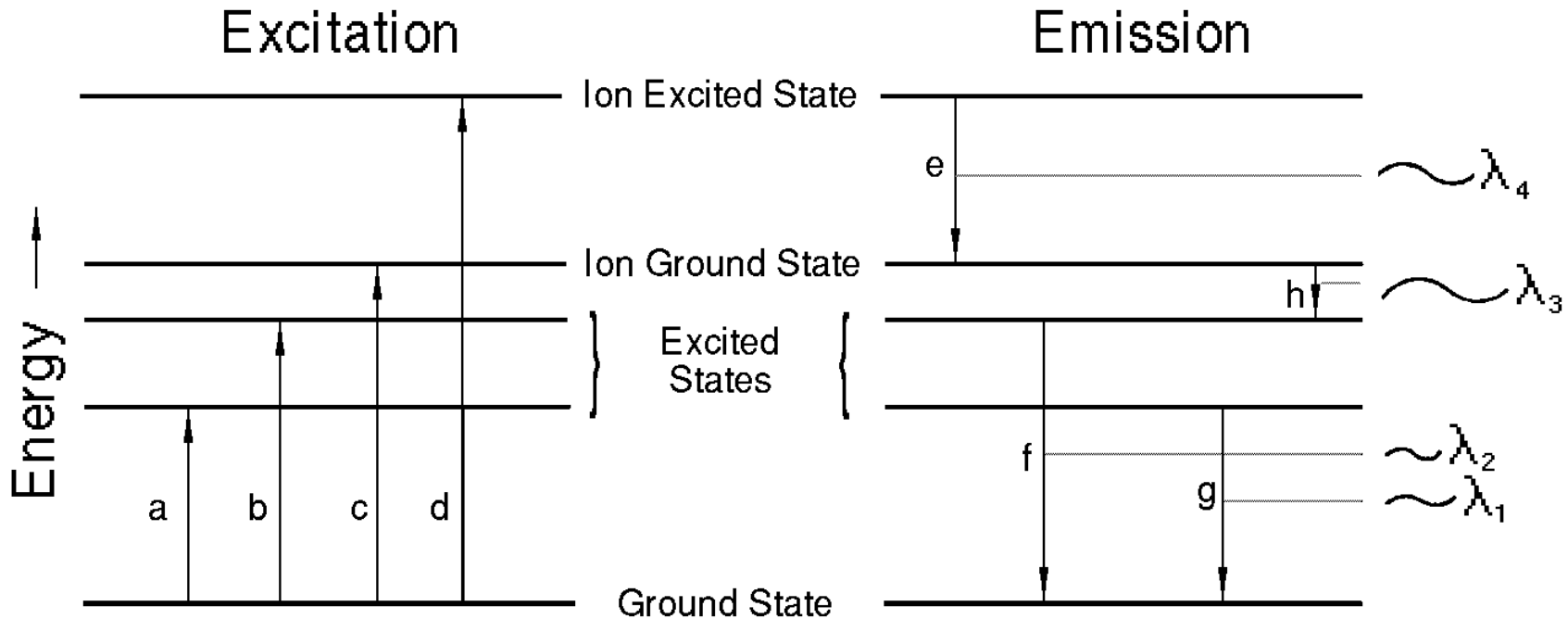
# Az abszorpció és emissziós módszerek összehasonlítása



Emissziónál a gerjesztett atomok bocsátják ki az energiát.

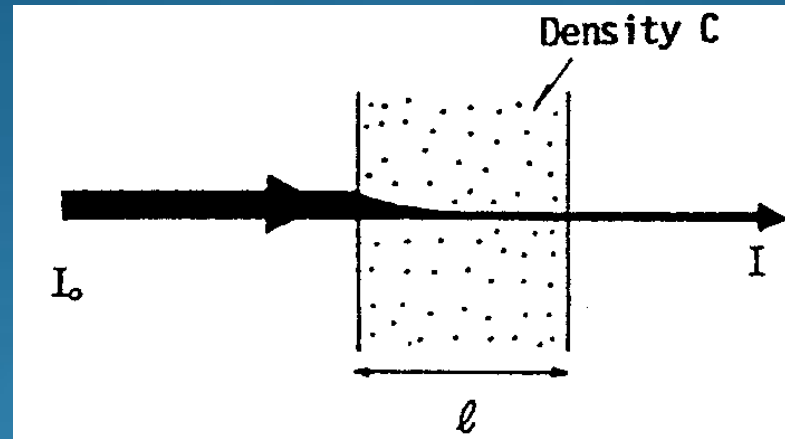
Abszorpciónál a fény gerjeszti az atomokat

# Elektronok gerjesztése és energia leadása



AAS az alapállapotból a gerjesztett állapotba kerülő elektronok energiaelnyelését, fényabszorpcióját méri. Az ionizációs energiáknál kisebb energiatartalom (UV-VIS) a mérés ideális tartománya.

# Fényabszorpció elve



- A fény ( $I_0$ ) egy része elnyelődik az elemek gőzében így csökken a fényintenzitás ( $I$ ), miközben az elemek nyugalmi állapotból gerjesztett állapotba jutnak.
- A fényelnyelés mértéke függ az elemek fajtájától, az elemek gőzének sűrűségétől és az optikai úthosszról.

# A fényabszorpció egyenlete

Lambert-Beer törvény

$$A = -\log I / I_0 = k * l * c$$

A: Abszorpció (E)

I: Kimenő fényintenzitás

$I_0$ : Bemenő fényintenzitás

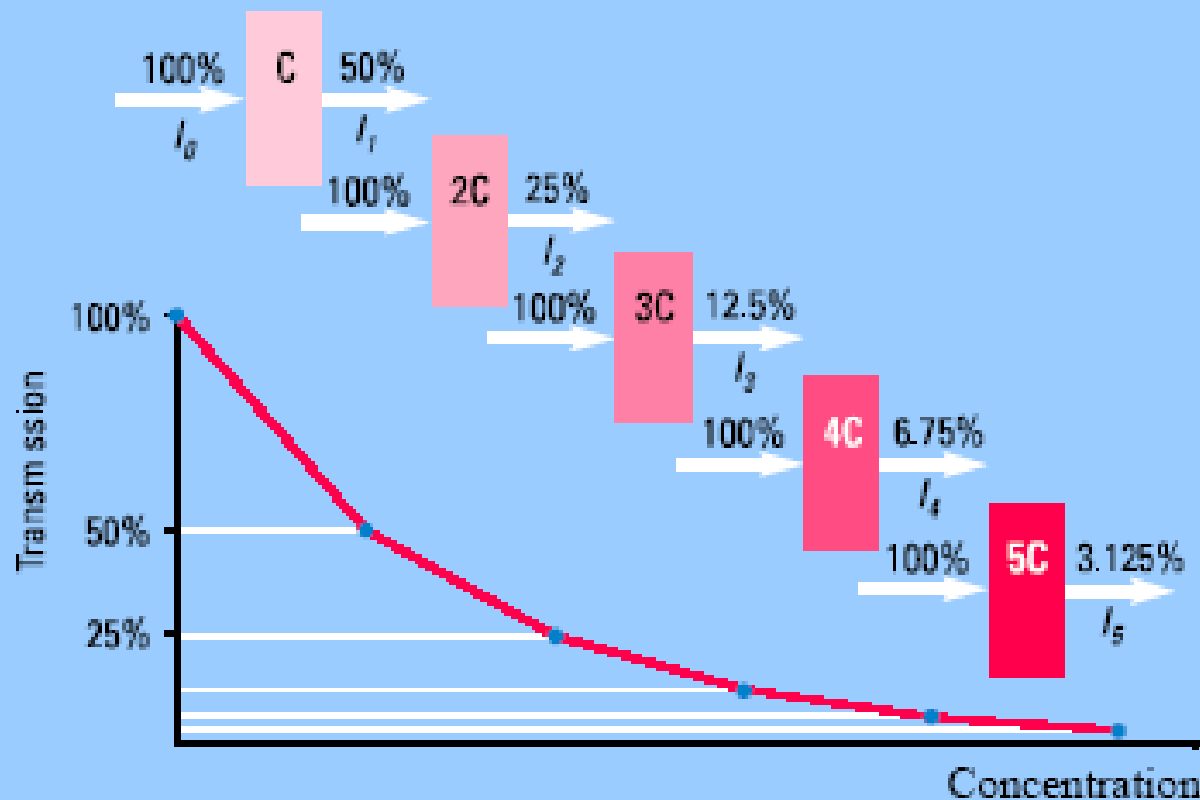
k: abszorpciós együttható (mol/l)

c: koncentráció

l: optikai úthossz

$A = 2 - \lg T$  T: (áteresztőképesség, transzmittancia)

# Áteresztőképesség (T) -- koncentráció

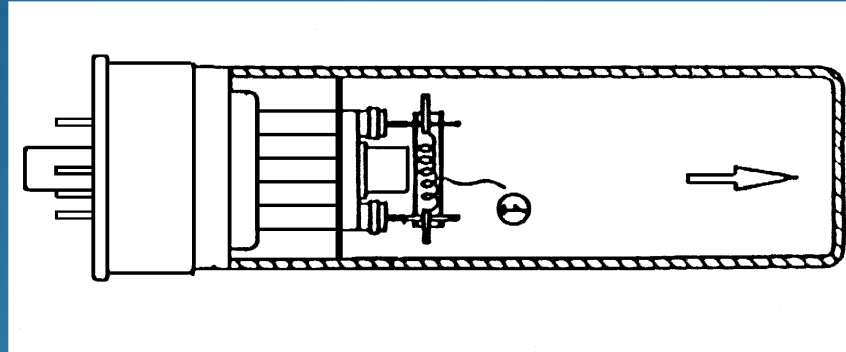


# Atom abszorpciós spektroszkópia (AAS)

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



# Fényforrás



- A lámpa inert gázzal töltött (Ne, Ar).
- Katód elemre jellemző fém, anód, wolfram).
- Gerjesztés:  $\text{Ar}^+ \Rightarrow \text{M}^0 \Rightarrow \text{M}^* \Rightarrow \text{M}_0 + \lambda$

Modern készülékekben programozott lámpacsere, és kalibrációs görbe felvétel komponenstől függően.

# AAS alkalmazási köre

AA-6200 Software ✕

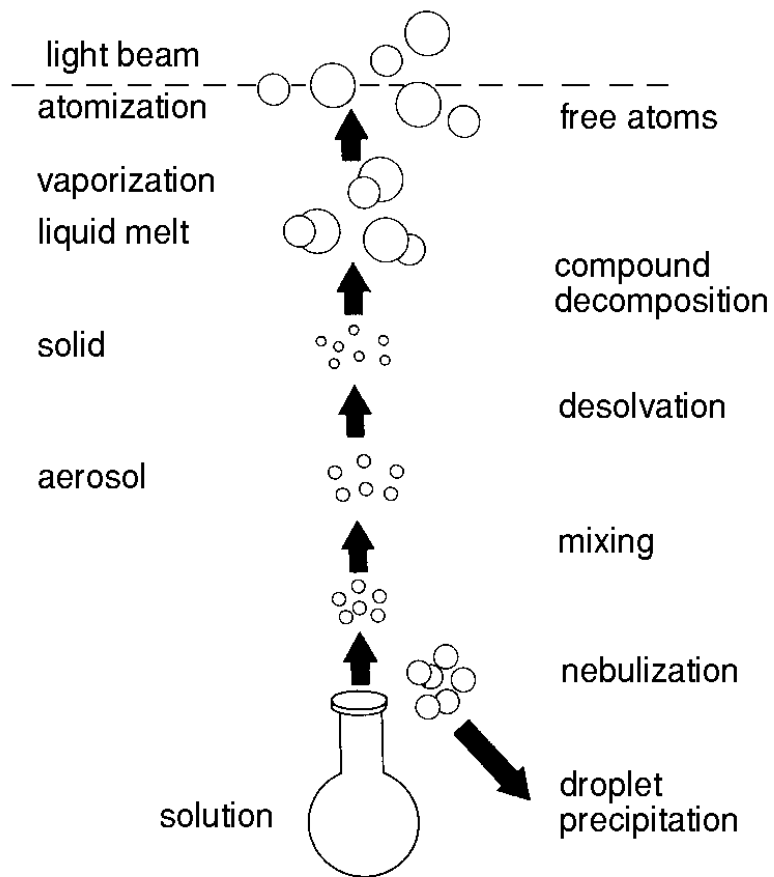
Periodic Table | Element List

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8					1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0
H				■								■						He	
Li	Be			Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>				N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>					B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg			Color codes denote flames used in AA analysis.										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

■ Hg is analysed by cold vapor method.

OK | Cancel | Apply | Help

# Lánggerjesztés folyamata



# Használt lángok

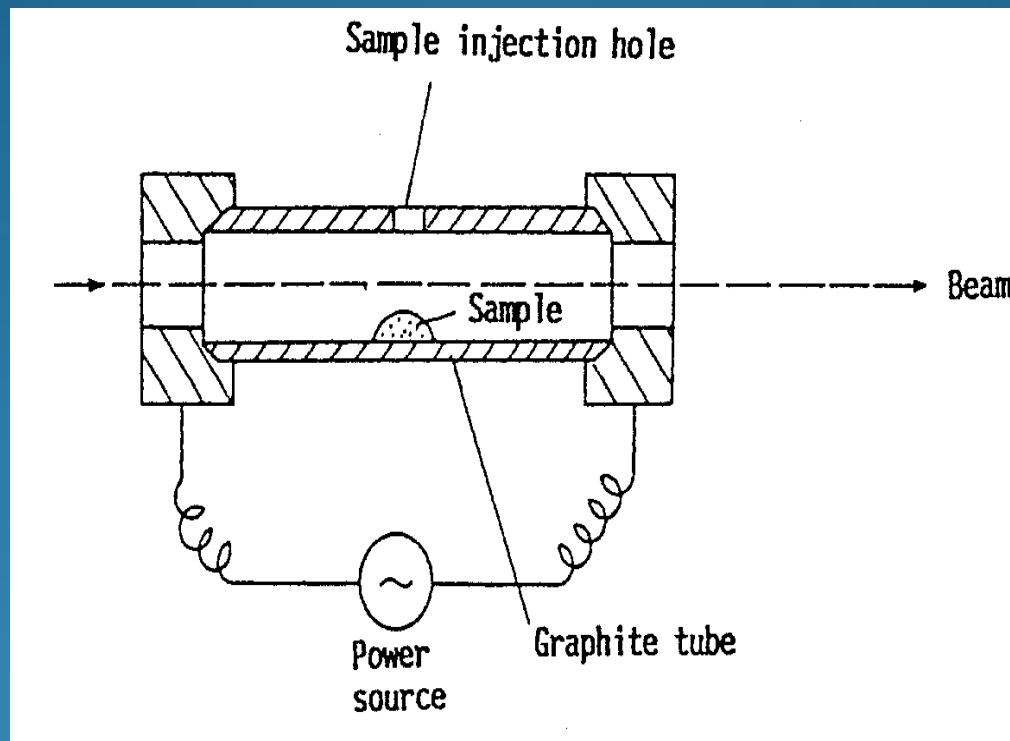
Éghető gáz	Oxidálószer	Hőmérséklet ( K)
Hidrogén	Levegő	2000-2100
Acetilén	Levegő	2100-2400
Hidrogén	Oxigén	2600-2700
Acetilén	Nitrogén-oxidok	2600-2800

Kis koncentrációknál háttérkorrekciót kell használni.

# Lánggerjesztéses AAS jellegzetes adatai

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

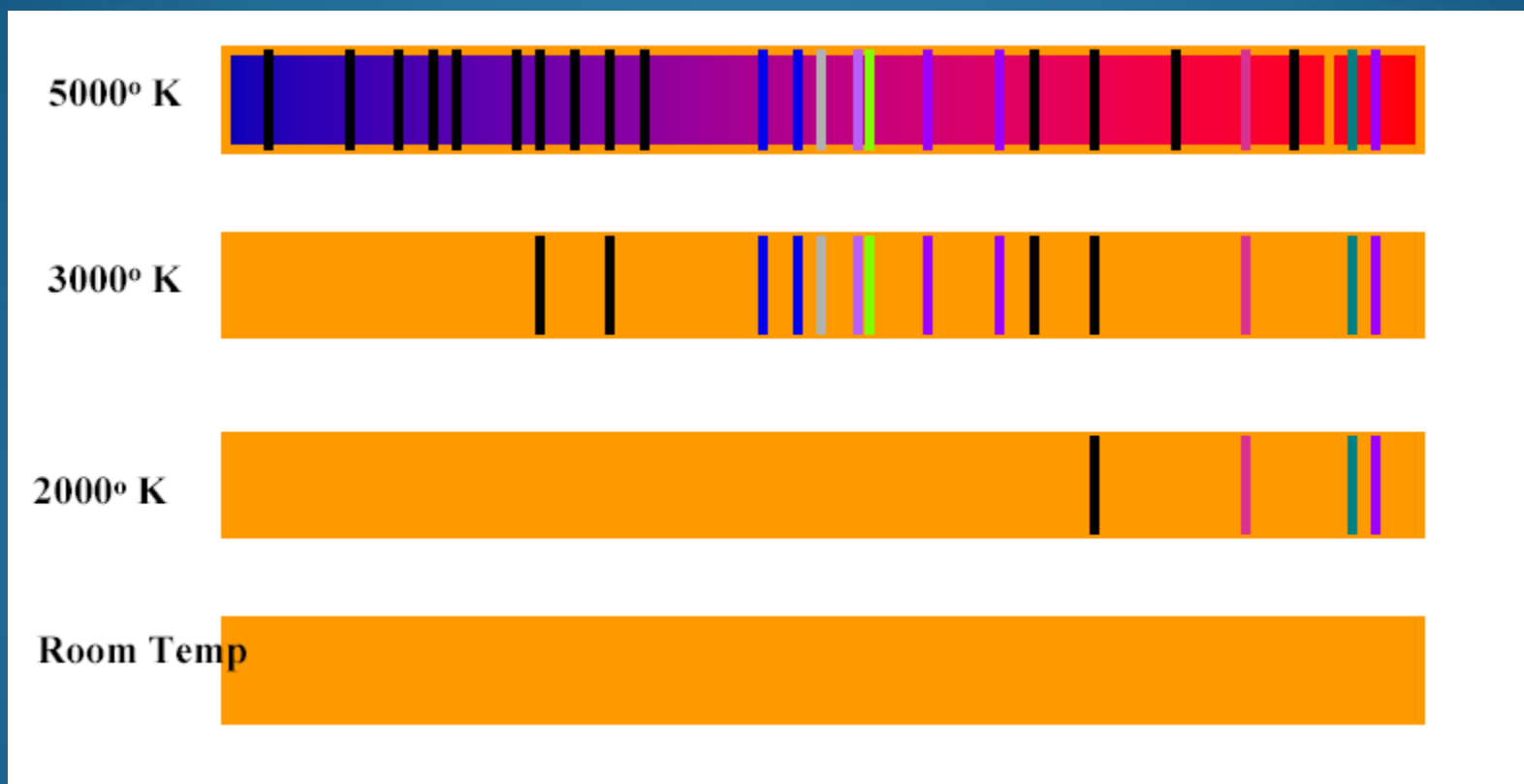
# Grafitkemencés gerjesztés



# Grafitkemencés gerjesztés jellegzetes adatai

Elem	Hullámhossz (nm)	Kimutatási határok ( $\mu\text{g/l}$ )
As	193.7	0.03
As	197.2	0.035
As	189.0	0.04
Bi	223.1	0.05
Hg	253.7	/
Sb	206.8	0.20
Se	196.0	0.10
Sn	286.3	0.15
Te	214.3	0.10

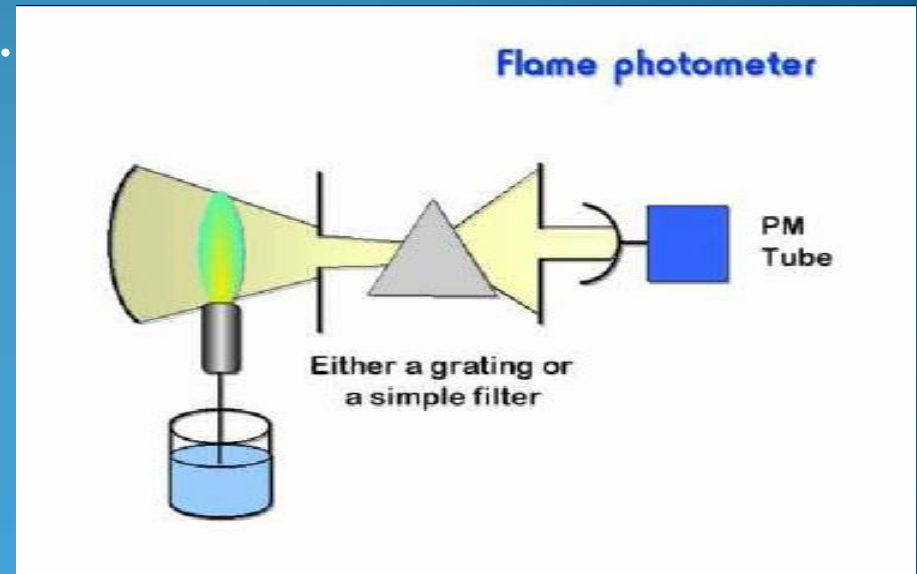
# Magasabb hőmérsékleten intenzívebb az energia kisugárzás





# Lángfotometria

- Emmisziós színeképelemzési módszer, amely során a vizsgált anyag gerjesztése gázlánggal történik.
- A gerjesztett anyag (molekula, ion) által kibocsátott fény hullámhossza a molekula szerkezetével, a kibocsátott fény intenzitása a molekula koncentrációjával arányos.



# Emisszió alapegyenlete

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

$I_{\text{em}}$  : Emisszió intenzitása

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

$h$ : Planck állandó

$\nu_{ji}$  : Kisugárzott fény frekvenciája

$N_j$ : Gerjesztett molekulák száma  
(arányos a koncentrációval)

# Az emisszió intenzitása korlátozott körülmények közt arányos a koncentrációval

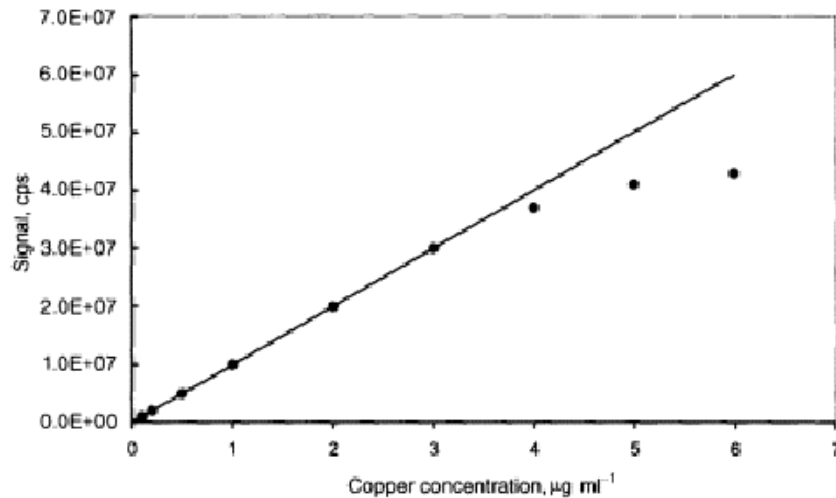


Figure 1.3

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

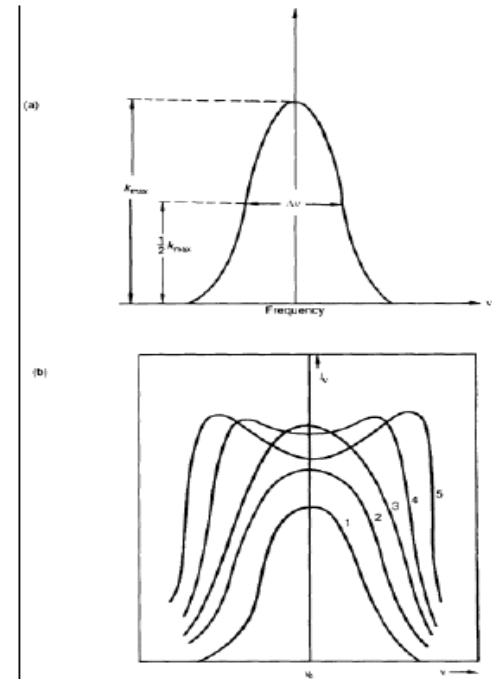


Figure 4.2

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

Magasabb koncentráció tartományokban a linearitás nem érvényes az önabszorpció miatt

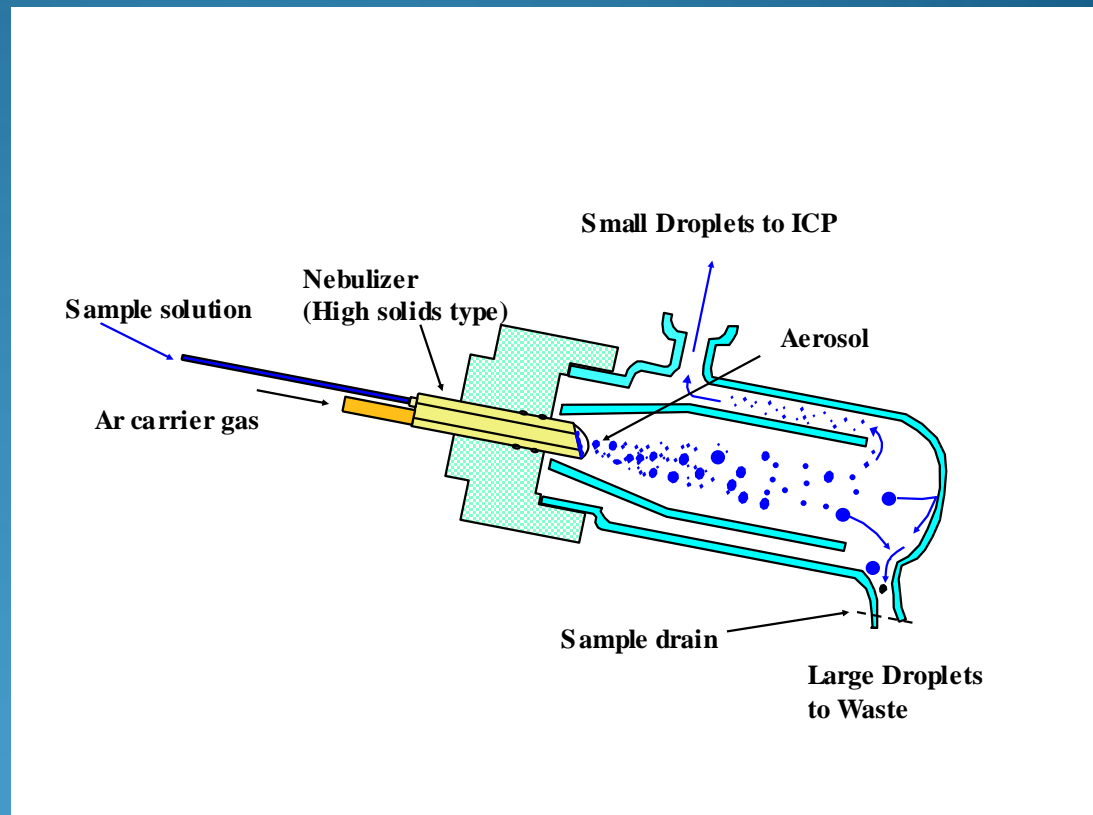
# Lángfotometria alkalmazásai

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

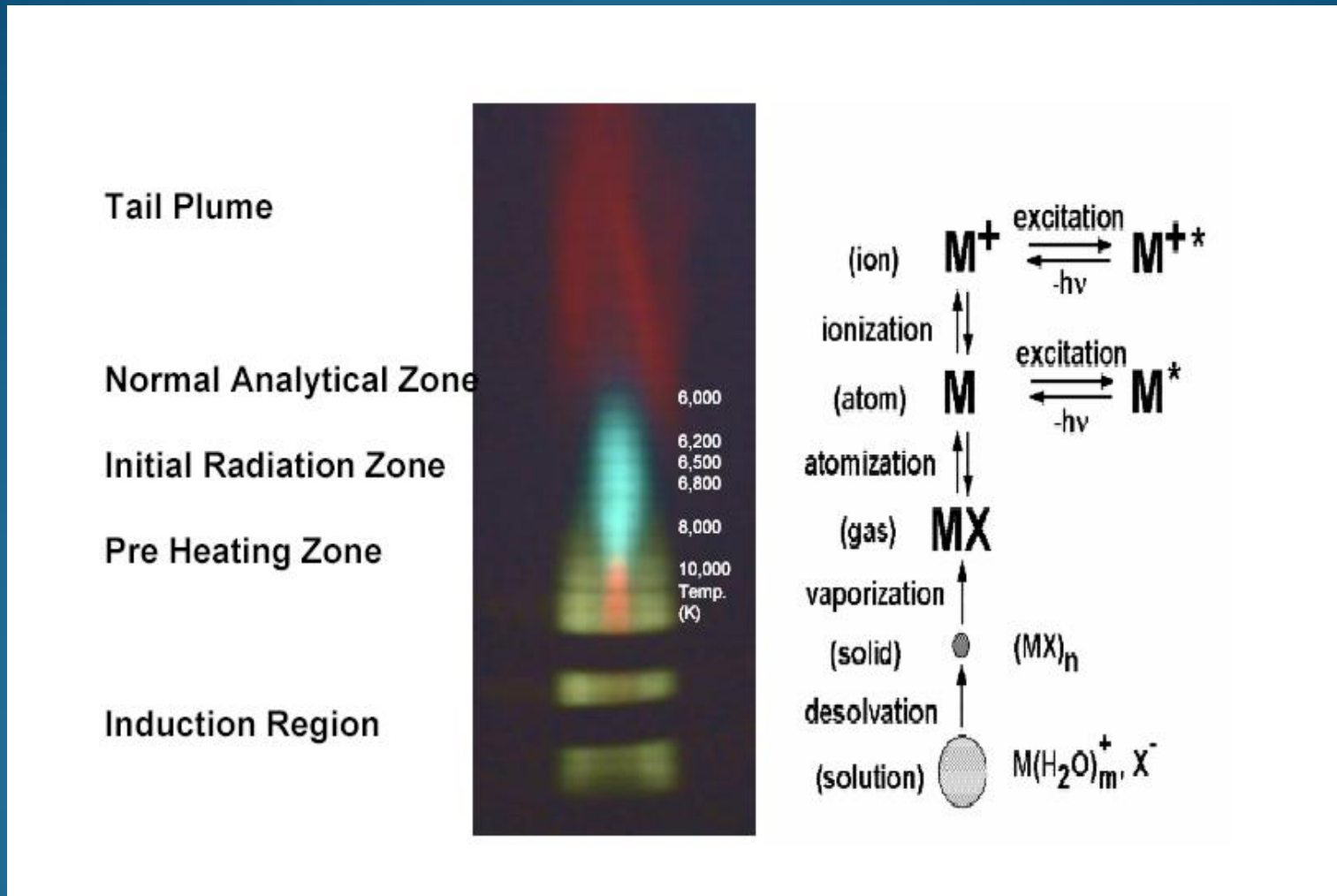
# ICP

- A plazma magas hőmérsékletű (7000-8000 K) részben ionizált gáz, amely atomizált állapotba hozza a minta összetevőit.
- ICP gyakorlatában a plazmát rádiófrekvenciás generátorral (1-5 kV, 2,7 Mhz) állítják elő rendszerint argon gázban. Az argon ionok rezgésük miatt felmelegszenek, és energiájukat átadják a minta komponenseinek.

# Minta beinjektálás

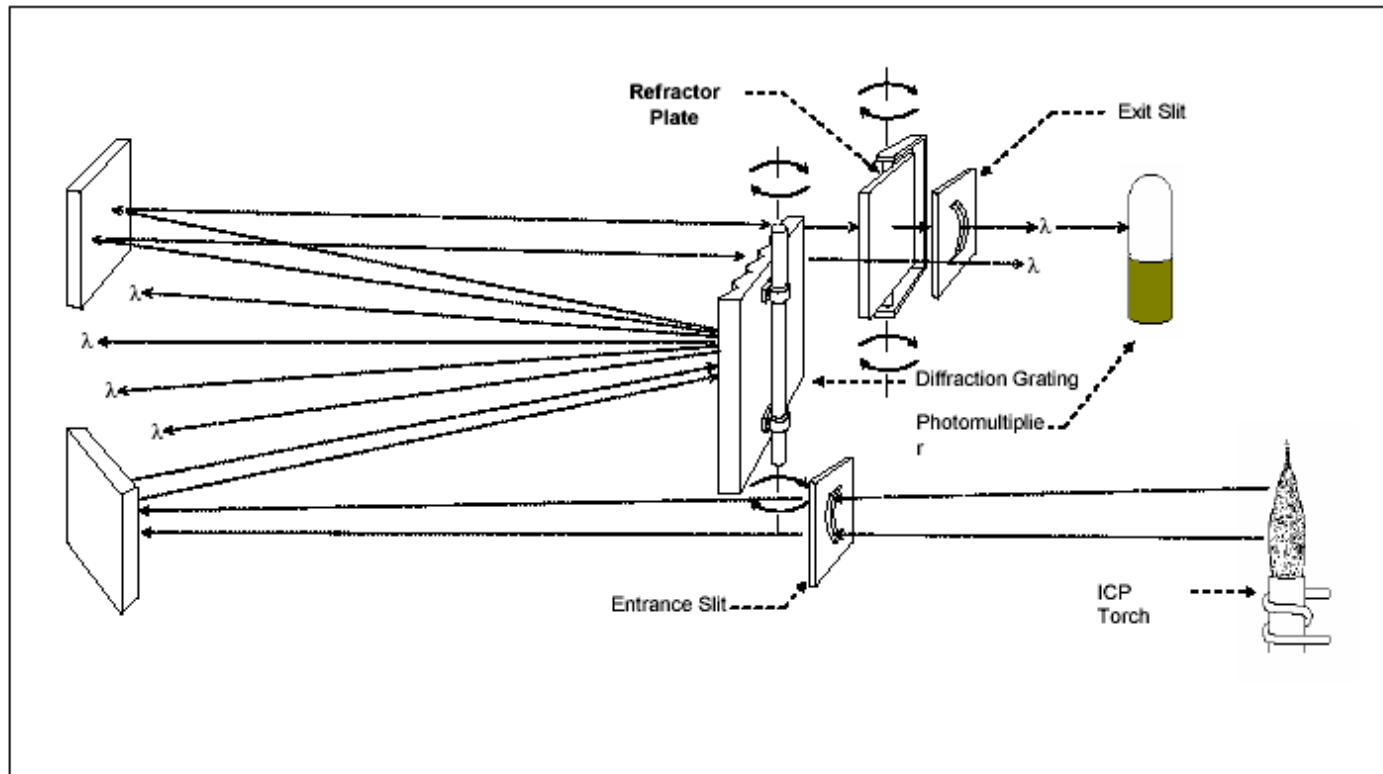


# Plazma szerkezete



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

# Egydimenziós optikai ICP elrendezése

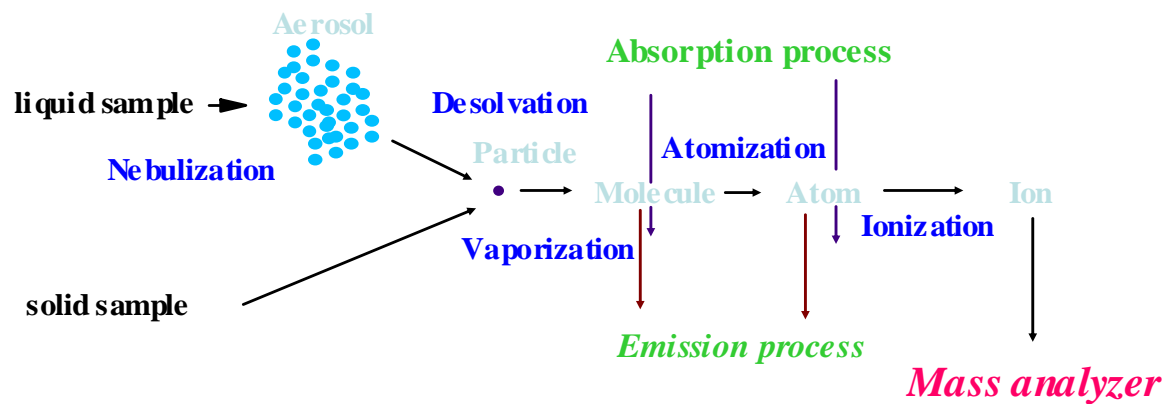




# ICP-MS működési elve

## Processes in ICP-MS

Nebulization    Desolvation    Vaporization    Atomization    Ionization



# ICP-MS kimutatási határai

## Agilent 7500 3 Sigma Detection Limits

These values are dependant on the user's lab environment and quality of available reagents. As such they can not be guaranteed in a user's lab. Values apply to 7500a and 7500i except where stated.

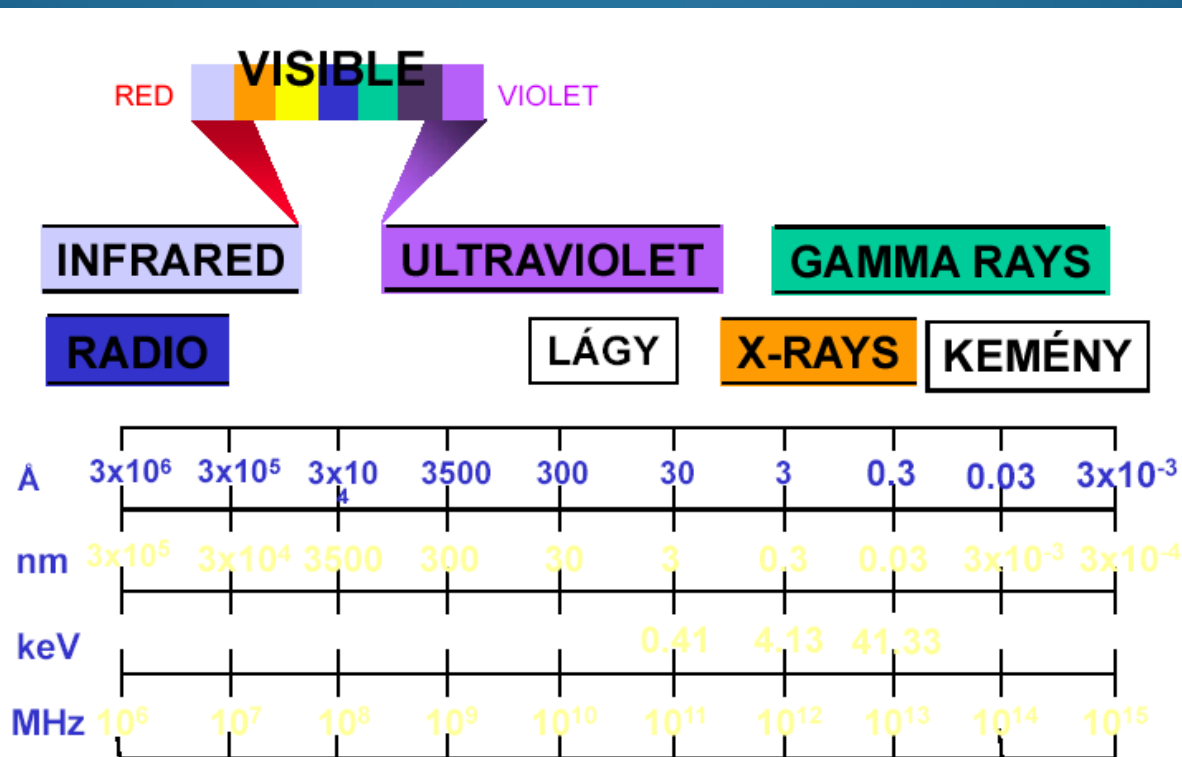
H																	He
Li 0.8 *0.05	Be 0.2											B 4	C	N	O	F 100 (2)	Ne
Na 50 *0.04	Mg 1 *0.04											Al 5 *0.04	Si 500	P 40	S >1000	Cl >1000	Ar
K 1000 *0.2	Ca 1000 *0.5	Sc 3	Ti 4	V 1	Cr 2 *0.08	Mn *0.2	Fe 1000 (1) *0.3	Co 1 0.3	Ni 6 *0.1	Cu 6 *0.02	Zn 1 *5	Ga 1	Ge 1	As 2	Se 20	Br 100	Kr
Rb 0.1	Sr 0.1	Y 0.1	Zr 0.1	Nb 0.1	Mo 0.3	Tc	Ru 0.3	Rh 0.1	Pd 0.4	Ag 0.1	Cd 0.4	In 0.1	Sn 0.2	Sb 1	Te 1	I 1	Xe
Cs 0.1	Ba 0.4	LA	Hf 0.2	Ta 0.1	W 0.3	Re 0.3	Os	Ir 0.3	Pt 0.5	Au 0.2	Hg 1	Tl 0.1	Pb 0.3	Bi 0.1	Po	At	Rn
Fr	Ra	AC	<p>All data obtained in DI Water with trace HNO3 added, using 3 sec/mass integration time Standard pneumatic nebuliser used.</p> <p>* Denotes data obtained in a Class 1000 cleanroom, using 7500s with ShieldTorch, cool plasma conditions (1) Standard 7500a used. Fe DL is 250ppt with T-mode fitted. (2) Using co-precipitation technique. See app note 5968-8232E</p>														

LA	La 0.07	Ce 0.08	Pr 0.06	Nd 0.08	Pm	Sm 0.1	Eu 0.1	Gd 0.1	Tb 0.07	Dy 0.2	Ho 0.07	Er 0.2	Tm 0.03	Yb 0.2	Lu 0.04
AC	Ac	Th 0.03	Pa	U 0.03	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

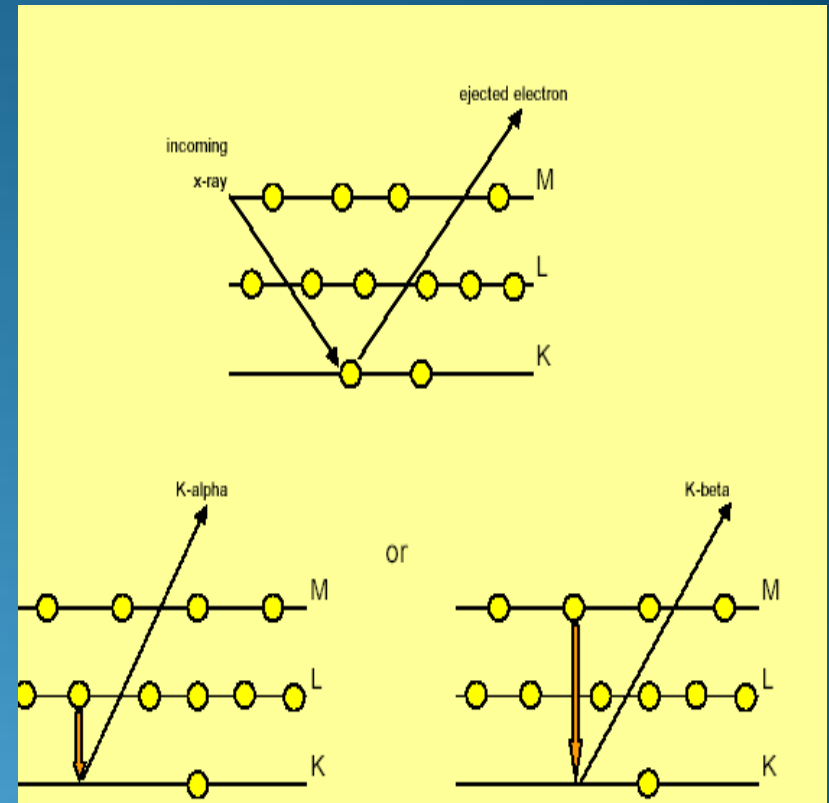
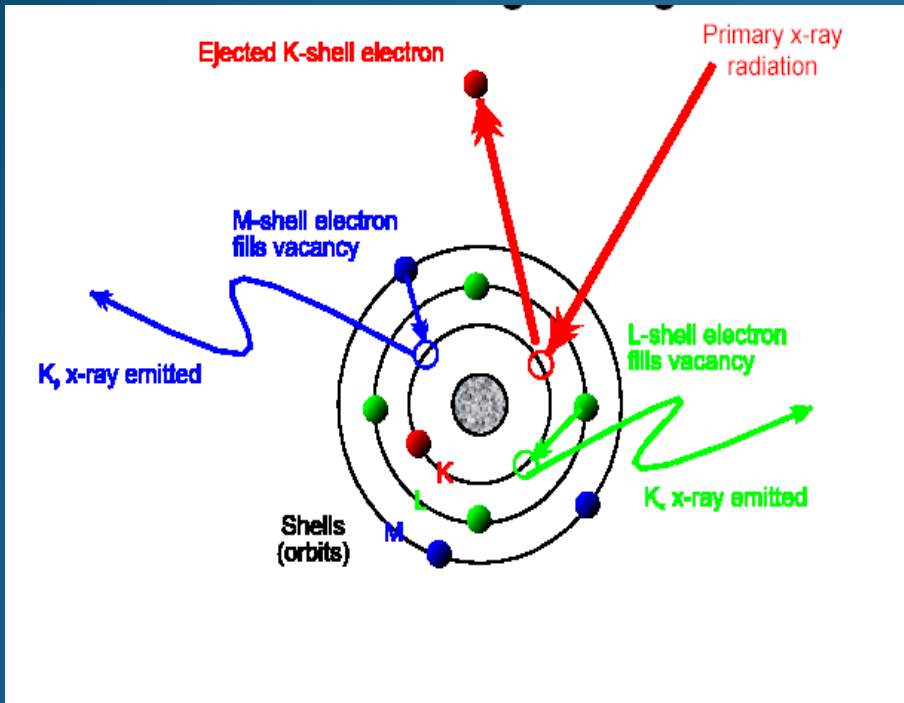
# Röntgen fluoreszcens spektroszkópia

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

# Röntgen sugárzás jellemzői

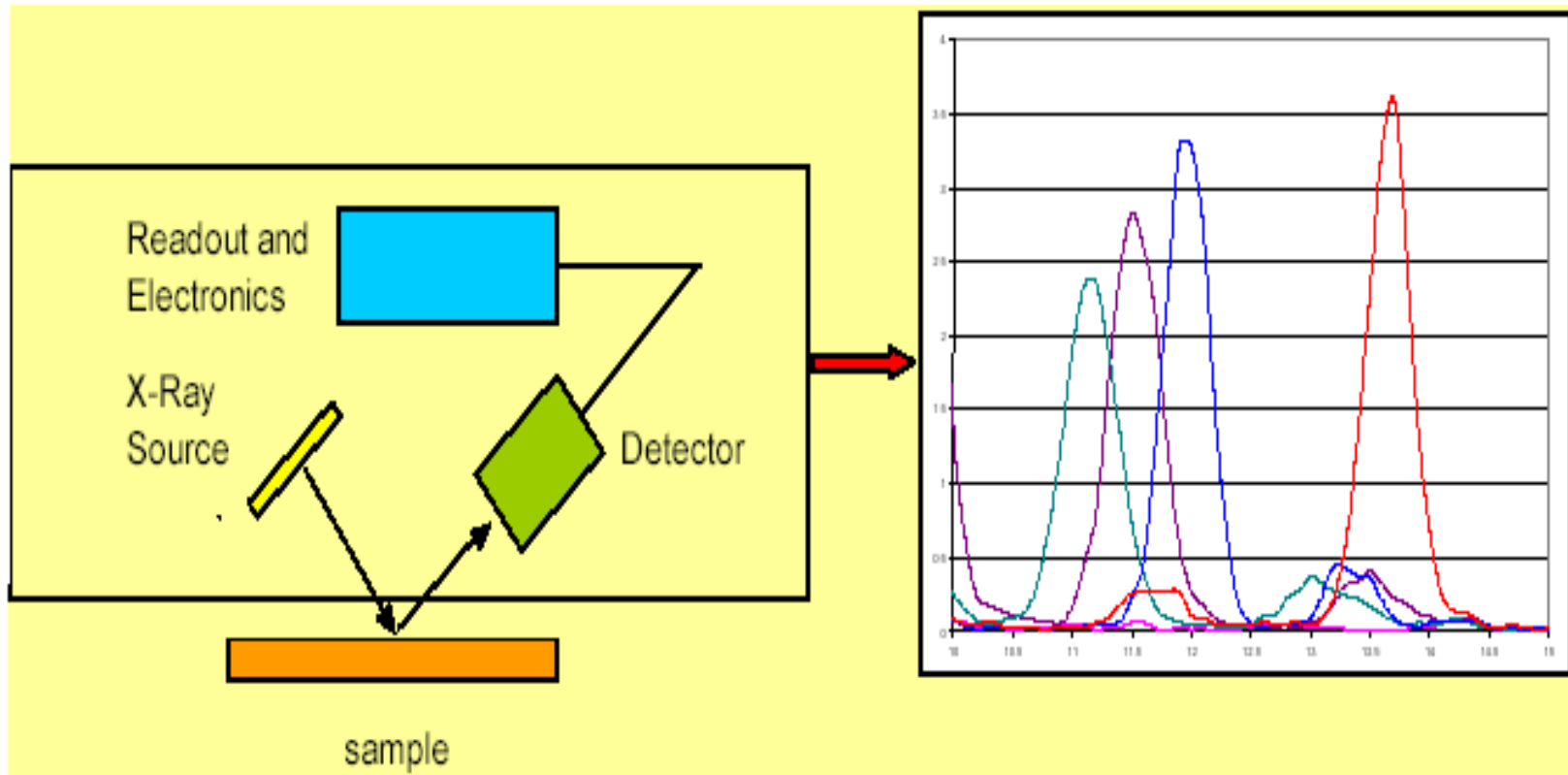


AZ ELEKTROMÁGNESES SUGÁRZÁS SPEKTRUM RÉSZLETE

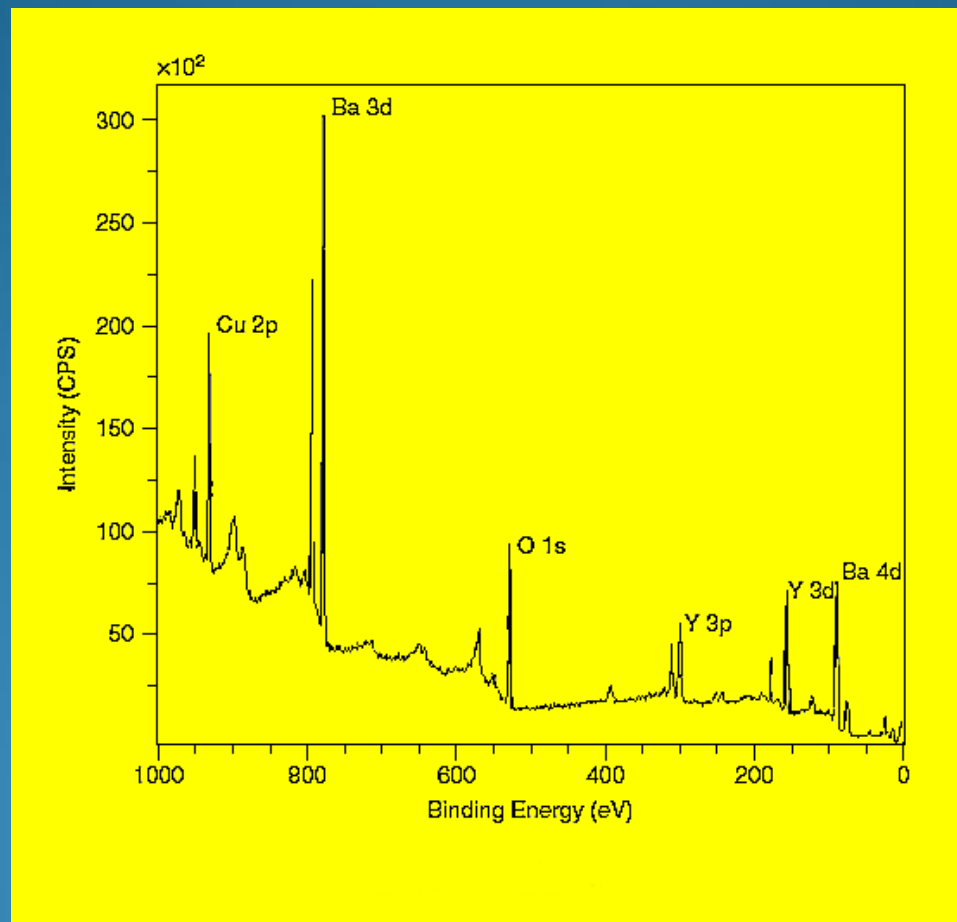


XRF főleg az alsó pályákról kilökött elektronok helyettesítéséből származó sugárzást méri.

# XRF készülékek vázlatja



# XFR korrigált spektrum



# XRF analízisre alkalmas elemek

H 1		IIA																III A						He 2
0.062	0.193	B 5		C 6		N 7		O 8		F 9		Ne 10		Ar 18	Kr 36	Xe 54	Rn 86							
1.04 1.07	1.25 1.30	Al 13		Si 14		P 15		S 16		Cl 17		Ar 18		Kr 36	Xe 54	Rn 86								
IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		Group VIII		IB		IIB								
3.31 3.59	3.69 4.01	4.09 4.46	4.51 4.93	4.96 5.43	5.41 5.43	5.90 6.49	6.40 7.06	6.93 7.66	7.43 8.26	8.06 8.90	8.64 9.57	9.25 10.26	9.89 10.98	10.54 11.73	11.22 12.60	11.82 13.29	12.66 14.11							
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36							
13.39 14.66	14.16 15.83	14.86 16.74	15.77 17.87	16.81 18.62	17.48 19.61	18.41 19.61	19.26 21.66	20.21 23.72	21.18 23.82	22.16 24.94	23.17 26.99	24.21 27.27	25.27 28.46	26.38 29.72	27.47 30.99	28.61 32.29	29.89 33.64							
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54							
1.69 1.76	1.81 1.87	1.82 2.03	2.04 2.12	2.17 2.26	2.29 2.45	2.42 2.54	2.56 2.68	2.70 2.83	2.84 2.96	2.98 3.15	3.13 3.32	3.29 3.46	3.44 3.66	3.61 3.84	3.77 4.03	3.94 4.22	4.11 4.42							
30.97 34.98	32.19 36.26	55.76 65.21		57.92 65.21	58.91 67.23	61.13 69.30	62.99 71.49	64.89 73.55	66.82 75.74	68.79 77.97	70.82 80.26	72.86 82.58	74.96 84.92	77.10 87.59	79.30 89.81	81.53 92.32	83.89 94.84							
Cs 55	Ba 56	Hf 72		Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86							
4.29 4.62	4.47 4.63	7.90 9.92		8.15 9.34	8.40 9.67	8.66 10.01	8.91 10.26	9.16 10.21	9.46 11.07	9.71 11.44	9.99 11.82	10.27 12.21	10.56 12.61	10.84 13.02	11.13 13.44	11.42 13.87	11.72 14.32							
86.12 97.48	88.46 100.14	12.03 14.77		12.34 15.23		12.65 15.71		12.97 16.26		13.29 19.70		13.61 17.22		13.95 17.74		14.28 18.28								
Fr 87	Ra 88	Ac 89		Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103							



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

Lanthanides 57-71		33.44 37.80	34.72 39.26	36.02 40.75	37.36 42.27	38.65 43.96	40.12 45.40	41.53 47.03	42.99 48.72	44.47 50.39	45.99 52.18	47.53 53.93	49.10 55.89	50.73 57.56	52.36 59.35	54.06 61.20
	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	
Actinides 89-103		90.99 102.85	93.33 105.59	95.85 108.41	98.43 111.29	101.00 114.18	103.65 117.15	106.36 120.16	109.10 123.24	111.90 126.36	114.75 129.54	117.65 132.78	120.60 136.08			
	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	
	12.65 15.71	12.97 16.26	13.29 19.70	13.61 17.22	13.95 17.74	14.28 18.28	14.62 18.83	14.96 19.50	15.31 19.97	15.66 20.58	16.02 21.17	16.39 21.79				



# Kézi XFR mérőkészülék



# Előzetes szennyeződés felmérése fúrólukban (geoprobe)

