

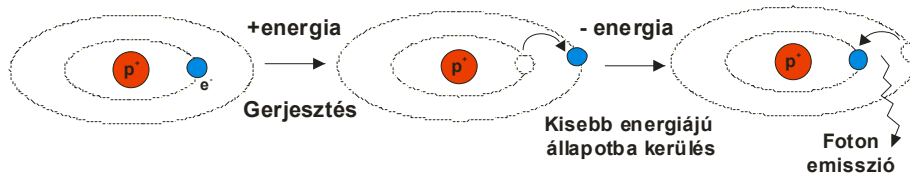
Induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria

Az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES) széles körben elterjedt analitikai módszer. Az irodalomban az induktív csatolású atom emissziós spektrometria (ICP-AES) kifejezést is használják. Ez a technika napjaink egyik igen érzékeny, elterjedten alkalmazott nyomelem-analitikai módszere.

Az első ICP-OES készülékek 1974-ben jelentek meg a piacon¹. Az eltelt több mint 30 év alatt a készülékek jelentős fejlődésen mentek keresztül. Legnagyobb változást a számítógépes rendszerek, szoftverek, valamint az új detektálási módszerek jelentették, ezért elsősorban az újdonságokra, ill. az új lehetőségekre helyezük a hangsúlyt.

Az atom- és ionspektrumok jellemzői

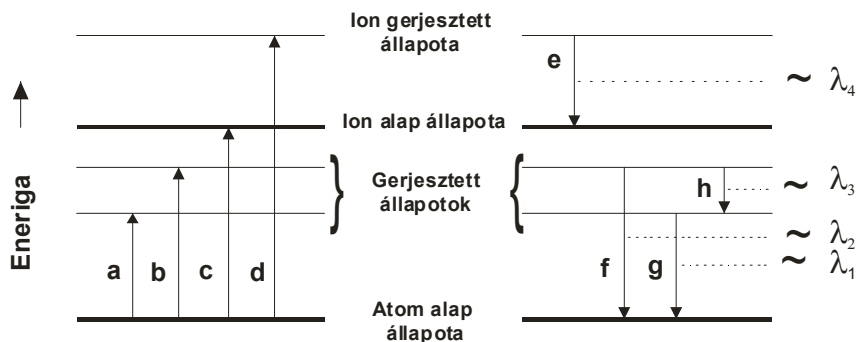
A ICP-OES technika megértését megkönnyíti, ha áttekintjük az emissziós spektrumok keletkezését. Egy atom szerkezetét legegyszerűbben a Bohr-féle atom modellel írhatjuk le. Eszerint az atom egy diszkrét pályákon keringő elektronokkal körülvett atommagból áll. Minden egyes atomnak számos pályája van, melyen az elektronok megtalálhatók. Minden elektronpálya meghatározott energiaszinttel rendelkezik. Általánosságban elmondható, hogy minél távolabb helyezkedik el egy elektronpálya az atommagtól, annál nagyobb energiaszint jellemzi. Ha az atom energiát nyel el, az elektronok magasabb energiájú pályára léphetnek. Alacsonyabb energiájú állapotba pedig úgy kerülnek vissza, hogy az atom adott energiájú fotonot bocsát ki (1. ábra).



1. ábra. Az atom gerjesztése és a gerjesztett állapot megszűnése foton kibocsátása közben

Ha egy atom elektronjai közelebb helyezkednek el az atommaghoz és alacsonyabb energiájú pályán vannak, az atom a számára leginkább kedvező stabil állapotban, *alapállapotban* van. Ha elektromágneses sugárzás hatására, vagy más részecskével való ütközés miatt az atom többlet energiát kap, akkor az atomnak vagy a kinetikai energiája nő meg (gyorsabban mozog), vagy az atom elnyeli az energiát és *gerjesztett állapotba* kerül (az elektronok távolabb, nagyobb energiájú pályákon helyezkednek el). Ebben az állapotban az atom kevésbé stabil és könnyen visszajuthat alapállapotba. A visszajutás mindenképpen energiavesztéssel jár. Az energiát ütközés révén az atom más részecskének adja át, vagy fotonok formájában kibocsátja.

Ha az atomnak között energia kellően nagy, akkor az elektron teljesen eltávolodik az atomtól egy pozitív töltésű iont hagyva maga után. Ezt a folyamatot *ionizációnak* hívjuk, az ehhez szükséges energiát pedig *ionizációs energiának*, mely minden egyes elem esetében különböző. A fent említett gerjesztési folyamat az ionok esetében is végbemehet (2. ábra).



2. ábra. Alapállapotú atom és ion, ill. gerjesztett állapotú atom és ion energia szintjei, a hozzájuk tartozó (λ) színképvonalakkal

Az egyes elektronpályák energiájának különbsége és a hullámhossz közötti kapcsolatot Planck írta le

$$E = h \cdot \nu$$

Ahol E a két szint közötti energiakülönbség, h a Planck állandó és ν a sugárzás frekvenciája. Az egyenlet másként is felírható:

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

Ahol λ a sugárzás hullámhossza, c a fény sebessége vákuumban.

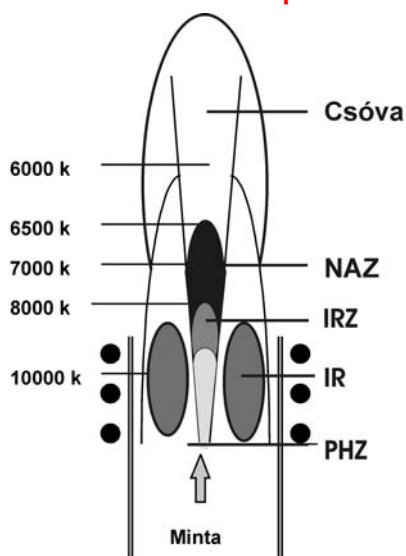
Minden egyes elemnek sajátos, rá jellemző energiaszint készlete van, ezáltal egyedi a hozzá rendelhető emissziós hullámhosszak (színkép) összetétele is. Ez az, ami alkalmassá teszi az atomemissziós módszereket az elemvizelésre.

Az atomemissziós elemzésnél leggyakrabban az ultraibolya-látható (UV/VIS) tartományt használják (160-800 nm).

ICP-OES készülékek működése és felépítése

Az ICP-OES készülékek legfontosabb egységei: (1) mintabevivő rendszer, (2) induktív csatolású argonplazma és nagyfrekvenciás (RF) generátor, (3) spektrométer és detektor, (4) vezérlő és adatfeldolgozó elektronika és szoftver. A mintaoldatból a porlasztórendszerben aeroszol keletkezik. Ez az aeroszol jut a mintagázzal a plazma középpontjában végighúzó csatornába. A nagy hőmérsékleten a minta elpárolog, atomizálódik, ill. ionizálódik. A gerjesztett állapotú atomok és ionok által kibocsátott fény hordozza az analízishez szükséges információt. A spektrométer által létrehozott spektrumban színképvonalak azonosíthatók, melyek hullámhossza a minőségi, intenzitása a mennyiségi analízist teszi lehetővé.²

Axiális és radiális leképezés

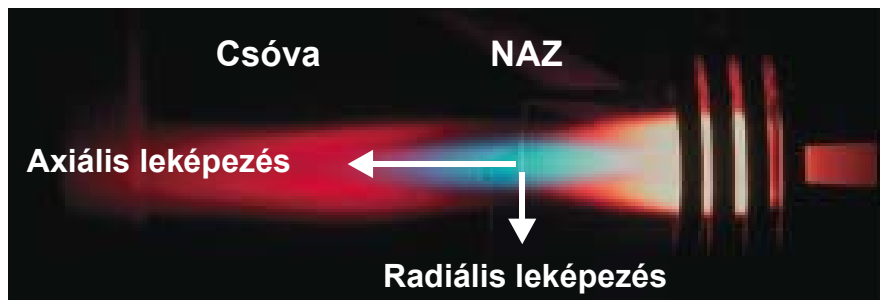


A plazma különböző hőmérsékletű részei az 3. ábrán láthatóak. A legforróbb terület a tekercs mágneses erőterének középpontjában található, toroid alakú indukciós régió (IR). A mintaaeroszol ennek középpontjában halad át. Az aeroszol víztartalma az előhevülési régióban (PHZ) elpárolog, a szilárd aeroszol megolvad és gőzzé válik. A vegyületek túlnyomó többsége szétesik ezen a hőmérsékleten és a minta atomos állapotba kerül. A gerjesztett atomok és ionok emissziója a kezdeti radiációs zónában (IRZ) és a normál analitikai zónában (NAZ) megy végbe. A csóva fényét a plazmát elhagyó részecskék emissziója hozza létre.

3. ábra. Az induktív csatolású plazma szerkezete

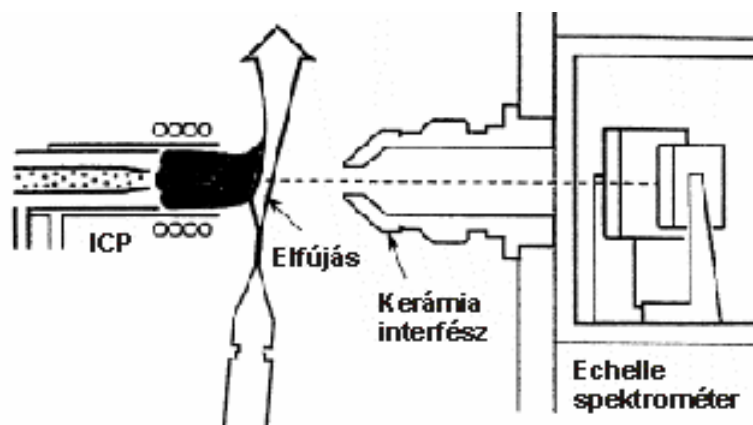
A plazma különböző hőmérsékletű zónáit itrium oldat bejuttatásával tehetjük láthatóvá. A készülék ellenőrzésekor, ill. az optimális működési körülmények meghatározásánál ez fontos diagnosztikai eljárás.

A plazma fényéből a normál analitikai zóna (NAZ) hordozza az analízis szempontjából értékes információt. Ezt a fényt kell a spektrométerbe juttatni. Két lehetőség közül választhatunk. Radiális leképezésnél a plazmát oldalirányból figyeljük meg. Ennek következtében az indukciós régió által emittált fény is bekerül a spektrométerbe. A háttérsugárzás emiatt jelentős. Axiális leképezésnél a plazmát tengelyirányból figyeljük meg (4. ábra).



4. ábra. A plazma szerkezetét itriummal tehetjük láthatóvá. A gerjesztett itrium ionok emissziója kék színnel rajzolja ki az analitikai zónát (NAZ). A plazmába lépő, ill. a plazmát elhagyó gerjesztett itrium atomok vörös színt bocsátanak ki.

Az indukciós régió fényét ki lehet takarni, ez jelentős háttérsugárzás csökkenést eredményez. Radiális leképezésnél az előhevülési zónában és a csóvában végbemenő folyamatok nem zavarják. Axiális leképezésnél gondot jelenthet az előhevülési zónában széteső molekulák emissziója, ill. a csóvában megjelenő alapállapotú atomok abszorpciója (önabszorpció). Ez utóbbi a kalibrációs görbe visszahajlását, az elemzési tartomány csökkenését eredményezi.



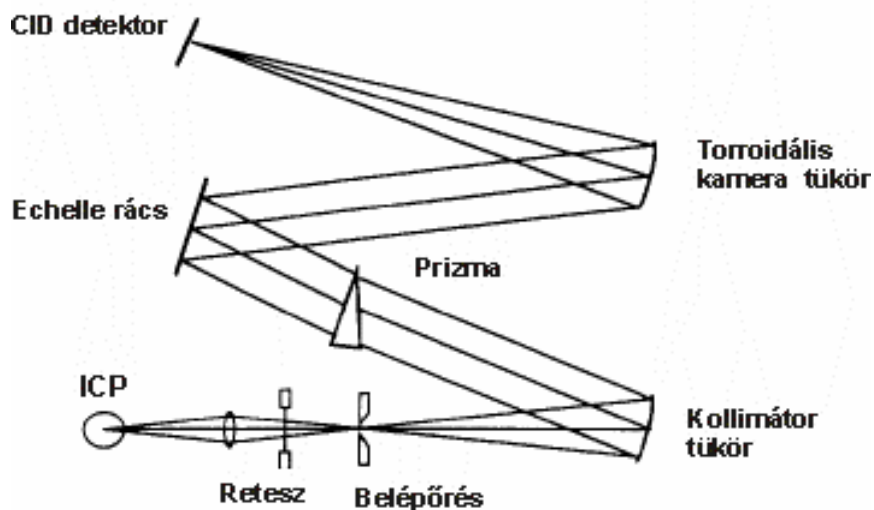
5. ábra. A plazma csóvájának elfújása

Ezt a problémát a gyártók különböző megoldásokkal küszöbölték ki. A csóvát axiális leképezésnél elfújják (vö. Perkin Elmer, 5. ábra), elszívják (vö. Thermo) vagy speciális optikai plazma interfészt (vö. Spectro) alakítanak ki.

Komplikált mintamátrixokhoz (pl. geológiai minták, ötvözetek, hulladékok) radiális készülékeket ajánlanak. Ezeknél a plazma függőleges helyzetű, a plazmaéggő rövid. Előnye a technikának a robusztusság. A plazmaéggő élettartama hosszabb, a gázfogyasztás kisebb (nincs elfújáshoz használt gáz).

Az axiális készülékeknél a plazma vízszintesen helyezkedik el. Előny az érzékenység, a radiális készülékeknél kb. egy nagyságrenddel érzékenyebbek. Hátrányként a mátrixhatásokra való érzékenységet említik. A plazmaéggő élettartama rövidebb, bizonyos készülékek gázfogyasztása lényegesen nagyobb, mint a radiális készülékeké.³

Az axiális leképezésű készülékeket általában alkalmassá teszik radiális módban való mérésre is. A plazma fényét két különálló optikai rendszerbe (vö. Unicam) képezik le (szimultán módszer), vagy periszkóp segítségével váltogatják a radiális-axiális leképezést (szekvens módszer).

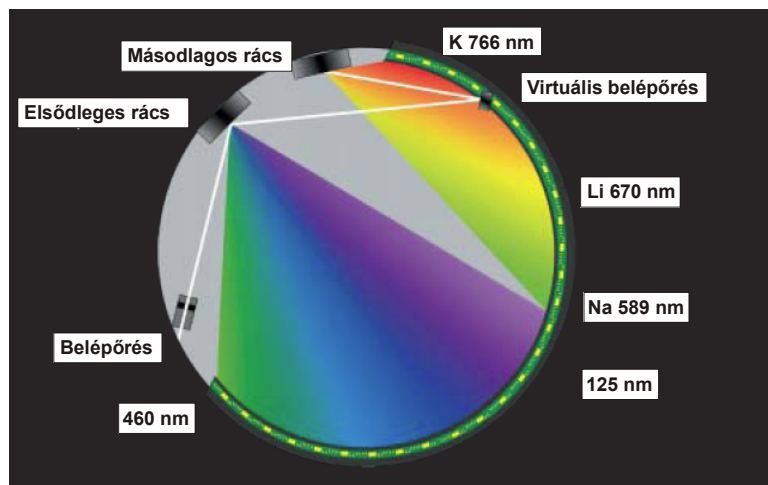


6. ábra. Az echelle spektrométer felépítése

Spektrométerek felépítése

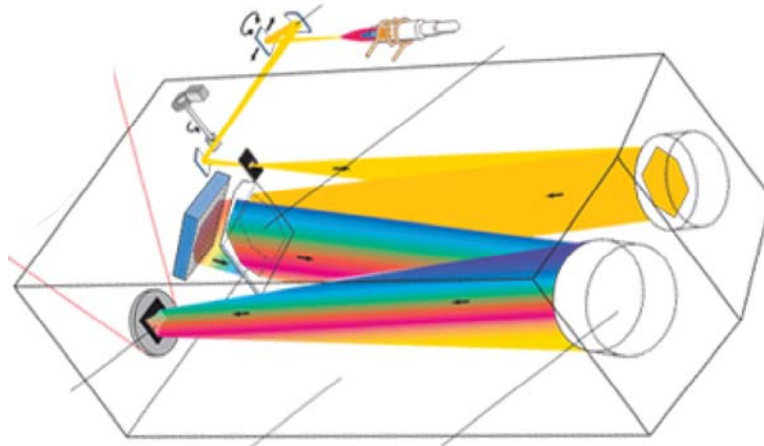
A CCD és CID detektorokat csak bizonyos meghatározott méretben gyártják, korlátozott térbeli felbontással. Ez azt jelenti, hogy megfelelő optikai elrendezést kell kialakítani, hogy a detektor lehetőségeit maximálisan kihasználják. A tradicionális spektrométerek egydimenziós diszperziójával szemben a szilárdtest detektoros készülékeknél a kétdimenziós diszperziójú rendszerek terjedtek el. Az echelle rácsos spektrométerek (6. ábra) a rács mellett prizmat, ill. még egy rácsot tartalmaznak, a fényt két egymásra merőleges irányban bontják fel (cross dispersion)⁴.

A Paschen-Runge típusú spektrométereket hosszú éveken át sikerrel alkalmazták az ICP-OES készülékek gyártói. A reflektáló felületek minimálisak, csekély a fényvesztés, az első rendű, nagy fényerejű spektrumokat hasznosítják. A CCD detektorok elterjedésével ez az optikai elrendezés lassan kiment a divatból. A Spectro cég megtartotta a Paschen-Runge elrendezést és a detektáláshoz lineáris CCD detektorokat fejlesztettek ki, melyeket Rowland-körben helyeztek el (7. ábra).



7. ábra. Paschen-Runge típusú spektrométer

Hasonlóan klasszikus megoldásnak számít a Czerny-Turner típusú optikai elrendezés, melyet elsősorban monokromátoroknál alkalmaztak (8. ábra). A Jobin-Yvon cég ezt a rendszert kombinálta a CCD detektálással, elmosva a polikromátorok és monokromátorok között húzódó határt. Ez a spektrométer a teljes spektrális tartományt több részletben veszi fel.



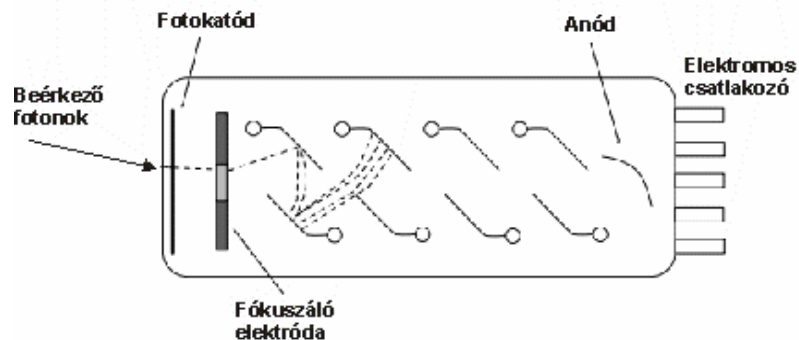
8. ábra. Czerny-Turner típusú spektrométer

Detektálás

Az atom emissziós technikáknál a fény intenzitásának mérésének módja alapvetően meghatározza, hogy milyen kimutatási határt és dinamikus tartományt érhetünk el. Az ideális detektorral szembeni követelmények a következők: széles spektrális tartományban legyen jó a kvantumhasznosítási tényezője, kicsi legyen a kiolvasási zaja, a dinamikus tartománya legalább hat nagyságrendet fogjon át, legyen közvetlen elektronikus kiolvasása, nagy felbontású legyen (nagy számú fényérzékelőből épüljön fel), ne legyen kommunikáció, ill. kölcsönhatás az egyes fényérzékelő elemek között, ne legyen a kiolvasásnak holtideje, és ne legyen túl költséges a detektor üzemeltetése.

Fotoelektron sokszorozó (PMT)

A fotoelektron-sokszorozók (PhotoMultiplier Tube, PMT) az ultraibolya, látható és közeli infravörös tartományban használható, nagyon érzékeny detektorok (7. ábra). Ezek a detektorok megsokszorozzák a fotonok által keltett elektronokat. Érzékenységük lehetővé teszi egyetlen foton észlelését is. A fotoelektron-sokszorozókat üveg vákuumcsövekből készítik, melyben egy fotokatód, 8-24 dinóda és egy anód kap helyet. Az egymást követő dinódáknak egyre pozitívabb az elektromos potenciálja, így az egyikből kilépő elektron gyorsulva jut a következőhöz. Az eredeti fotonok a fotokatódból elektront ütnek ki fotoeffektusal. Ezeket az elektronokat fókuszáló elektródával az első dinódára irányítják, melybe becsapódva az elektromos térrel felgyorsított elektron több elektron kilökődését váltja ki (másodlagos emisszió). Hasonló sokszorozás miatt az egymást követő dinódákhoz egyre több elektron jut el. Végül az elektronok az anódra jutnak. Az analitikai jel egy éles feszültségcsúcs formájában jelentkezik. Minél több dinódát alkalmazunk, annál nagyobb lesz az erősítés, viszont a jelet annál nagyobb késéssel kapjuk meg az anódon.



9. ábra. A fotoelektron-sokszorozó (PMT) felépítése

A fotoelektron-sokszorozót hosszú időn keresztül sikeresen alkalmazták az atomemissziós spektrométerek detektoraként. Lehetővé tette az elemek szekvenciális, ill. szimultán meghatározását. A kalibrációs tartomány átlagosan hat nagyságrendet fogott át. A PMT egycsatornás jellege, mérete, az optikai elrendezés korlátai megszabták a vizsgálható színképvonalak számát. Általában elemenként egy színképvonal, ill. a vonal szűk környezete volt detektálható. Napjainkban az ICP-OES

készülékek gyártásánál a fotoelektron-sokszorozó elveszítette korábbi jelentőségét, helyét a töltésátviteli eszközök vették át.

Szimultán detektálás töltésátviteli eszközökkel

A fotoelektron-sokszorozók megjelenése előtt a spektrumokat fotografikus filmekre, lemezekre rögzítették (spektrográfia). Ezzel a módszerrel csaknem a teljes spektrális tartományban rögzíteni lehetett az emissziós spektrumokat. Hátrányaként említik a módszernek a fotólemezek előhívásának és kiértékelésének szakértelem- és időigényét, valamint a kalibrációval átfogható szűk koncentrációtartományt. A fotoelektron-sokszorozók megjelenése az elemzési idő csökkenésével és az érzékenység növekedésével járt, de jelentős információvesztés is fellépett, hiszen az analízishez a több ezer színképvonalból csupán néhányat lehetett felhasználni.

A kétdimenziós detektorok megjelenése tulajdonképpen visszatérést jelentett a kezdeti rendszerekhez. A digitális spektrográfia kifejezés találóan jellemezte az új analitikai fejlesztési irányt. A cél az emissziós spektrum minél tökéletesebb rögzítése, az információ megtartása, a megfelelő érzékenység és dinamikus tartomány mellett.

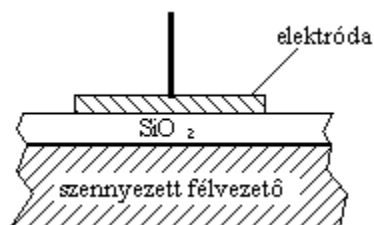
A töltés átviteli eszközök (**C**harge **T**ransfer **D**evice, CTD) megjelenése forradalmasította az optikai emissziós spektrometriát. Ezek a detektorok az emissziós spektrumról a fényképezési technikához hasonló, de digitális képet alkotnak. A CTD detektorokat két nagy csoportba sorolják, melyek a töltés csatolt eszközök (**C**harge **C**oupled **D**evice, CCD) és a töltés injektálásos eszközök (**C**harge **I**njection **D**evice, CID). Mindkét detektort hűtik, hogy a sötétáramot (a hőmérséklet hatására generálódó töltéseket) minimális szinten tartsák. Ezek a detektorok másodperceken át képesek a jel integrálására anélkül, hogy a sötétáramzaj rontaná a meghatározást. A detektorokat sokféle formában és méretben gyártják (egyedi elem, lineáris detektorsor, négyzet alakú felület, stb.). Az alapvető különbség a két detektor között abban rejlik, ahogy kiolvassák a fény hatására keletkezett töltéseket.

Töltés csatolt eszközök (CCD)¹

A CCD-t a fényt digitális képpé alakító elektronikus eszközt 1969-ben fejlesztette ki Willard Boyle, és George Smith az AT&T Bell Labs-nál. A laboratórium éppen egy képtelefonon és félvezető buborékmemória kifejlesztésén dolgozott. A kettőt összekötve alkották meg az általuk töltés-buborék eszköznek (Charge „Bubble” Devices) nevezett eszközt. A CCD töltést tudott végigvinni egy félvezető felületén. Mivel memóriaeszközként kezdte pályafutását, csupán bemeneti regiszteren keresztül kapott töltést. Azonban hamar világossá vált, hogy fotoeffektussal is fel lehet tölteni az egyes elemeit, így kép hozható létre. 1970-ben a Bell kutatói már egyszerű lineáris eszközökben is képesek voltak képet létrehozni; megszületett a CCD. Több cég, többek között a Fairchild Semiconductor, az RCA és a Texas Instruments is beszállt a fejlesztésbe és a programok készítésébe. A Fairchild volt az első a kereskedelmi eszközök terén, 1974-ben egy lineáris 500 elemes, és egy kétdimenziós 100 x 100 pixeles eszközzel.

Fém-oxid-félvezetők felhasználásával olyan eszközöket hoztak létre, melyek ún. MOS (**M**etal **O**xide **S**emi-conductor) alapú kondenzátorokat használtak föl analóg jelek, különböző nagyságú töltéscsomagok tárolására. Ezekből a kis tárolókból több ezer darabot tudtak elhelyezni egy parányi félvezető-lapocskán, s ezeket egy kiolvasó áramkörrel összekötve memóriaegységeket, optikai érzékelőket alkottak.

Egy ilyen kis tároló három alapvető részből áll: szennyezett félvezető alapréteg, szigetelő zóna (általában szilícium-dioxid), elektróda (10. ábra).



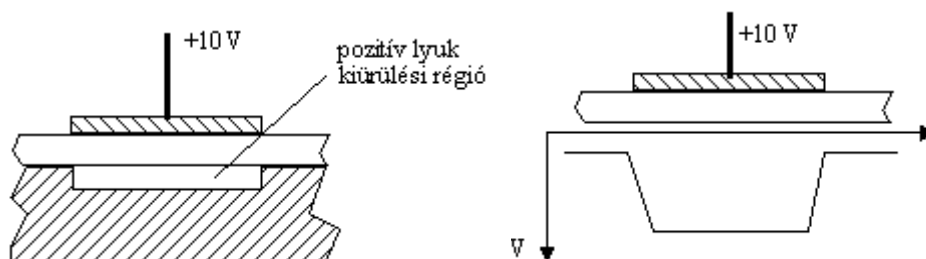
10. ábra. Egy MOS tárolóegység szerkezete

A szilícium alapréteg vezetési tulajdonságát a tiszta Si kristály szennyezésével tudják befolyásolni. A szilícium négy vegyértékelektronnal rendelkezik. Ha a kristály kialakításakor három vegyértékelektronnal rendelkező atomokat (pl. gallium) juttatunk a szilíciumok közé, akkor ezek

¹ Fűrész Gábor, <http://ccd.mcse.hu/ccdalap> ismertetőjének felhasználásával.

kapcsolódásakor csak három teljes értékű kötés alakul ki. A szabadon maradt elektron mellett egy, a környezethez képest "pozitív töltésű lyuk" jelenik meg. Ekkor beszélünk P-típusú, pozitívan szennyezett kristályról. Ha nem három, hanem öt külső elektronnal rendelkező atomokkal szennyezzük a kristályt (pl. arzén), akkor kialakul mind a négy teljes értékű kötés, de marad egy szabad, "fölösleges" elektron. Ekkor *N-típusú*, negatív szennyezésről beszélünk. A szennyezésre azért van szükség, hogy a kristályrácson belül elektromos vezetés jöhessen létre. Egy P-típusú félvezetőben egy elektron áramlása (megfelelő mozgatóerő, pl. elektromos mező hatására) úgy képzelhető el, hogy "helyet cserélget" a pozitív lyukakkal. Ha egy P-típusú egységet veszünk, és az elektródára pozitív feszültséget kapcsolunk, akkor a félvezető rétegben a Si-SiO₂ határreteg közeléből eltávolodnak a pozitív lyukak az elektródára kapcsolt pozitív feszültség taszítása miatt. Ezt a kb. 3-6 m vastagságú zónát pozitív lyuk kiürülési régióknak nevezzük (11. ábra).

A kristály kovalens kötésben lévő elektronjai ugyanis szabadabbá válhatnak az egymással való ütközéseik közben szerzett plusz energiával. (Ez természetesen nagyobb hőmérsékleten valószínűbb, mert akkor több ütközés zajlik le.) Ilyenkor elektron-lyukpárok keletkeznek, amelyek szétválasztódnak az elektromos mező hatására, és az elektronok fölgyülemlenek közvetlenül az elektróda "alatt", az ún. inverziós rétegben. Ez előbb-utóbb egyensúlyi állapotot eredményez. Az ezt kialakító effektust sötétáramnak nevezzük, mely néhány másodperc vagy néhányszor tíz másodperc alatt zajlik le. A kiegyenlítőidési idő erősen függ a hőmérséklettől, és a félvezető anyagi minőségétől.



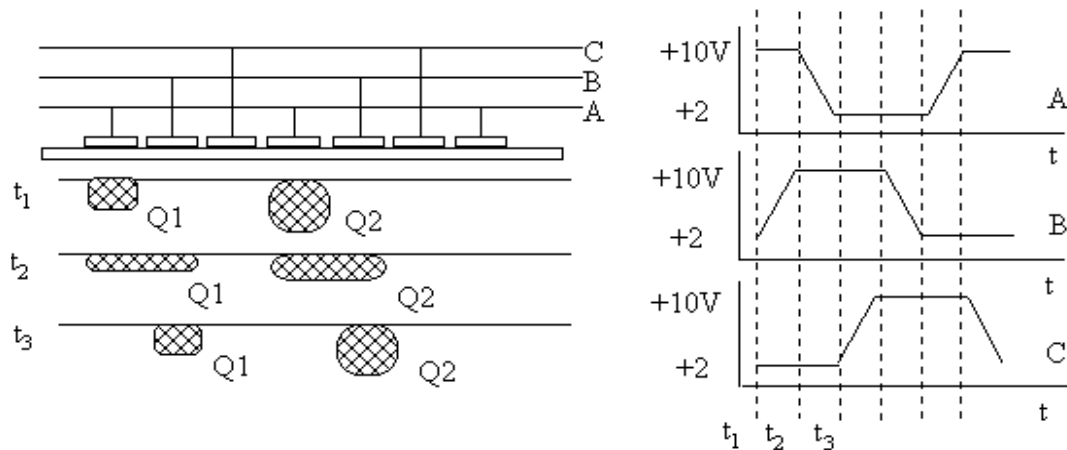
11. ábra. A pozitív lyuk kiürülési régió elhelyezkedése a félvezető alaprétegben és a feszültség "eloszlása" az elektróda alatt.

A fényérzékelésre használt eszköz azonban csak az "egyensúlytalan" állapotban képes ellátni feladatát, amikor is a beérkező fotonok hatására szakadnak fel a kötések a kristályban. A fotoeffektus hatására a beérkezett fény mennyiségével arányos nagyságú töltés halmozódik fel az inverziós rétegben. Az összegyűlt töltés nagyságát megmérve következtethetünk a beérkezett fény mennyiségére. Azonban a mérés csak akkor lesz pontos, ha a megvilágítás ideje alatt (ez az ún. integrációs idő, ami a hagyományos expozíció megfelelője) a töltéscsomaghoz hozzáadódó sötétáram-elektronok száma elhanyagolható. Ezért szükséges a kiegyenlítőidési idő elnyújtása, azaz a sötétáram csökkentése, melynek legjobb módja a hűtés.

Az integráció alatt összegyűlt töltés megmérésehez az elektronokat el kell juttatni egy megfelelő kiolvasó-egységhez. Ha azonban az elektródára kapcsolt feszültséget megszüntetjük, akkor az elektronok rekombinálnak a pozitív lyukakkal. Ezt a problémát oldja meg a töltéscsatolás. Ha egymás mellé több elektródát helyezünk el, és megfelelően változtatjuk az ezekre kapcsolt feszültséget, úgy a töltéscsomag mozgathatóvá válik. Ez technikailag több módon is megoldható, így megkülönböztetünk kettő-, három- és négyfázisú eszközöket.

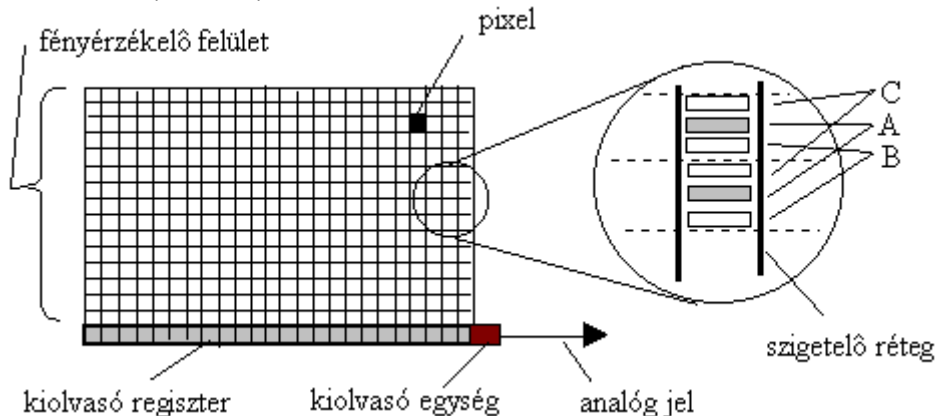
Háromfázisú töltéscsatolásnál minden harmadik elektróda van összekötve. Ha ezeken a feszültségeket a 12. ábra jobboldali diagramja szerint változtatjuk, akkor az egyes töltéscsomagok balról jobbra mozognak.

A kezdeti (t_1) időpillanatban a töltések csak az A-jelű elektródák alatt találhatók, mivel mellettük, a B és C elektródák alacsonyabb feszültség van. A t_2 időpont eléréséig B-re is fokozatosan a magasabb feszültséget kapcsolunk. Így az elektronokat tartalmazó "potenciálgödör" kiszélesedik, majd az A-n csökkentve a feszültséget ismét egy elektródányi területen helyezkednek el a töltések, de ekkor már B alatt (t_3). Ezt a folyamatot ismételve a töltések lépésenként 99,999 %-os hatásfokkal léptethetők el a kiolvasó egységig.



12. ábra. A töltéscsomagok mozgása egy háromfázisú eszközben, és az egyes fázisok feszültség-idő grafikonja

A kiolvasás úgy történik, hogy egy nagyon pontos referenciafeszültséggel kalibrált kondenzátorra léptetnek egy töltéscsomagot, majd annak kisütése során mért feszültségből levonva a referenciafeszültséget megkapják az analóg jelet, mely arányos a beérkezett fotonok számával. Gyakran alkalmazzák az "egybeolvasást", amikor 2-5 töltéscsomagot léptetnek föl egymás után a kiolvasó kondenzátorra, és azok együttes töltésmennyiségét mérik. A CCD chip felépítésekor a MOS tárolóegységekből, és az azokhoz kapcsolódó töltésléptető elektródákból helyeznek el egymás mellett több darabot. Ezeket egy kis téglalap (négyzet) alakú szilíciumlapkára telepítik, és hozzákapcsolnak egy kiolvasó áramkört (13. ábra).

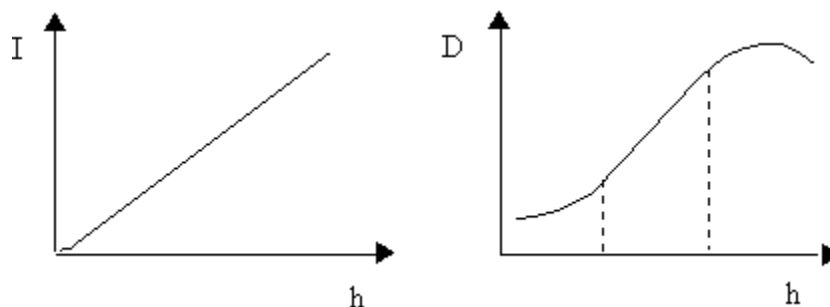


13. ábra. Egy CCD chip fényérzékelő felületének vázlatja

A mozaik egy elemét, ami a végül számítógép segítségével megjelenített kép egy pontja lesz, nevezzük pixelnek (az angol picture element, képelem szavak rövidítése). Egy oszlopon belül a pixelek nincsenek egymástól ténylegesen elszigetelve, mint ahogy az egyes oszlopok egymástól SiO_2 réteggel, hiszen ekkor lehetetlen lenne a töltésléptetés. Az egymás "alatti" pixeleket ezért elektromos tér segítségével választják el egymástól. Maradva a háromfázisú példánknál a 10. ábra kinagyított részletén látható az egy képelemhez tartozó három elektróda. Ezek közül az A-jelűn pozitívabb feszültség van, mint B-n és C-n Így az elektronok A felé áramlanak az integráció (megvilágítás ideje) alatt, a másik két elektróda szigetelőként szolgál. A kép kiolvasásakor a 10. ábra szerint történik az összegyűlt töltések léptetése. Egy léptetés során minden sor eggyel lejjebb kerül, a legalsó sor pedig a kiolvasó regiszterbe. Ez egy olyan speciális sor, melyben a már ismert módon, de oldalirányban lehet mozgatni a töltéseket a kiolvasó egységig.

Miután a kiolvasó regiszter kiürült, jöhet a következő sorléptetés. A közben eltelt idő alatt azonban a még ki nem olvasott sorok továbbra is fényt kapnak, de már nem azon a helyen, ahol az integráció alatt. Ennek elkerülésére sok chipet dupla mozaikfelülettel készítenek (vagy mechanikus zárszerkezetet építenek a kamerába). Ennél a megoldásnál az érzékelő-felület egyik részét egy alumínium-maszkkal takarják el, és az integráció végén erre a fénytől védett tárolóra léptetik a töltéseket (frame transfer). Mivel a sorokat egyszerre lehet léptetni, ez viszonylag rövid időt vesz igénybe, ezután történhet a kiolvasás.

A linearitás nagyon fontos sajátossága a detektoroknak. Elvárás, hogy a detektor a megvilágítással arányos jelet adjon. Ez a CCD teljes működési tartományára teljesül, míg a fotoemulzióknál csak annak egyharmadára. Ez jól látható a 14. ábrán, ahol a CCD-k és a fotoanyagok jelleggörbéjét hasonlítjuk össze. Előbbinél a kiolvasott, analóg jel nagyságát (I), utóbbinál a feketedést (denzitás) (D) tüntettük fel a megvilágítás (h) függvényében.



14. ábra. A CCD és a fotoemulzió által detektált jel nagysága különböző megvilágításokra

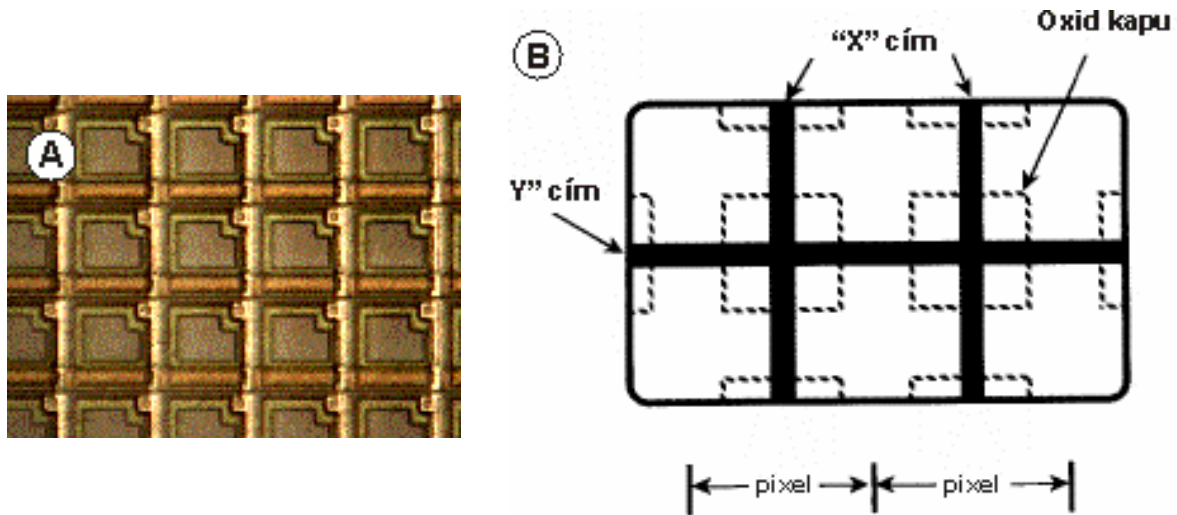
Az intenzitáshelyesen egyszerre megjelenített legfényesebb és leghalványabb képpontok fényességaránya a fotográfiában 100 körüli. A CCD-k esetében ugyanez az érték mintegy 10000. Utóbbi esetben felső határt szab a pixelek telítődése, azaz csak véges számú elektront tartalmazhat egy képelem. Ha ezt a határt túlléptük, a töltések "átfolyanak" a szomszédos pixelekbe (blooming effektus). Léteznek olyan technikai megoldások, ahol ezt a jelenséget csökkenteni tudják a pixelek közötti "elvezető csatornákkal" (antiblooming gate technika.)

Az érzékelő felületének nagyságát a pixelméret és a pixelszám határozza meg. Ez általában néhány tized és pár cm^2 között mozog, a legnagyobbaké is csak 36 cm^2 , ami szintén elmarad az óriási, több száz cm^2 -es fotólemezekétől. Szinte csak ezen a két területen van hátránya a CCD-knek a hagyományos technikával szemben. $15 \mu\text{m}$ -es, átlagos pixelmérettel számolva a felbontás 66 vonal/mm, ami elmarad néhány, akár 300-400 vonal/mm-es felbontást elérő fotoemulzióktól, ráadásul a valódi felbontás ennél rosszabb. A kép legkisebb rögzíteni kívánt részleteinek legalább két-két pixelre kell esniük (Shannon-féle mintavételezési tétel), különben ezek egybeesnek.

Az elektronok nem csak fotonok hatására, hanem a hőmozgás miatt is elszabadulhatnak (sötétáram), és ez a filmeknél ismert "alapfátyol"-hoz hasonló jelenséget hoz létre a képen. Ennek értéke, eloszlása azonban teljesen véletlenszerű, erősen függ a hőmérséklettől. Az integrációs idő alatt ezek a "zavaró" elektronok is folyamatosan gyűlnek. Az egyes pixelek érzékenysége is különböző, így a rögzített kép egyes pontjainak relatív fényessége is megváltozik. Ez a két hatás azonban, mint látni fogjuk, nagyon egyszerű eljárásokkal jelentősen csökkenthető. Nem küszöbölhető ki azonban a gyártás során keletkezett pixelhibák. Gyakran előfordulnak érzéketlen, "halott" képelemek, ezek legrosszabb esetben az egész chipet használhatatlanná tehetik.

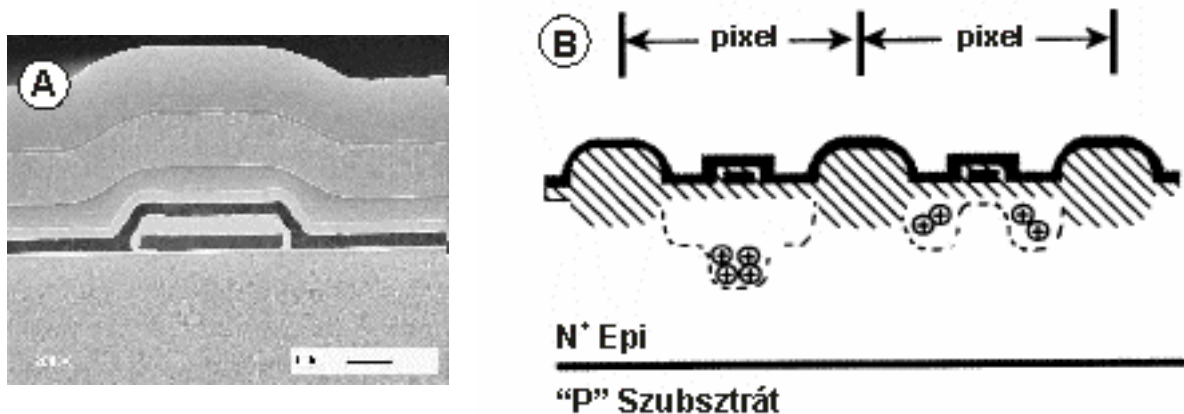
Töltés injektálásos detektorok (CID)

Az 1970-es években fejlesztették ki a CID detektort. Ezek olyan sokcsatornás detektorok, melyek olyan összetett információt adnak, mint a fotografikus film. Az első detektorokat a CID Technologies Inc. hozta forgalomba, ipari, tudományos és katonai célokra. Ez egy kétdimenziós detektor, amit fénoxid félvezető felhasználásával állítanak elő. A detektor tág hullámhossz-tartományban (a lágy röntgensugárzástól a közeli infravörös tartományig) használható. A detektor kvantumhasznosítási tényezője lényegesen jobb, mint a PMT fotokatódhoz használt anyagoké. A CID detektorokra az alacsony háttérzaj jellemző ($<0,08$ fotoelektron/s) és nem érzékenyek az ionizáló sugárzásokra sem.



15. ábra. A CID pixelek felülnézeti képe (A) és címzése (B)

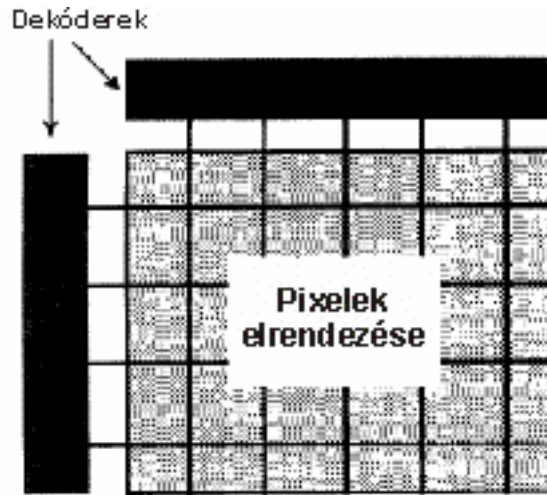
A képképző detektorok fényérzékeny elemekből (pixelek) állnak, melyekhez meghajtó (driver) és kiolvasó (readout) elektronika csatlakozik. A vizsgálandó képet (image) a detektor felületére vetítik. A fény behatol a felületbe és ott intenzitásával arányos töltés változást okoz. A töltéseket összegyűjtik, és a térbeli integritást megőrizve a pixelen belül tartják. A kiolvasott elektromos jel (a töltés) arányos a pixelre jutott fotonok mennyiségével. A CID pixelek koordinátáit (15. ábra) két egymásra merőleges, egymástól elektromosan elszigetelt polyszilikon elektród metszéspontja határozza meg és egy vékony oxidkapu, melyet az epitaxiális réteg fölött helyeztek el.



16. ábra. A pixelek keresztmetszeti képe (A) és szerkezete (B)

Az egyik elektródot (X) az oszlopok, a másikat (Y) a sorok címzésére használják. A vékony oxidkapu fölötti régió a pixel aktív töltéstároló része. Ha potenciált kapcsolunk az elektródok egyikére, az aktív terület töltése a fotonok hatására megfordul. Ha V_1 feszültséget kapcsolnak az oszlopelektrodra és V_2 -t a sorrelektrodra ($|V_1| > |V_2|$), akkor a töltés elsősorban a nagyobb potenciálú elektród alatt fog összegyűlni (14. ábra). Ha az oszlop potenciálja összeomlik (nullává tesszük), az összegyűlt töltés a sor elektródra vándorol át. A vastag oxid régió izolálja a pixeleket és gátolja a töltések mozgását. Az alatta lévő epitaxiális (N^+) réteg összegyűjti az injektált, ill. túlsordult jeleket.⁵

Kiolvasáskor az egyik elektród a „drive” (vezérlő) a másik a „sense” (érzékelő). Az oszlopelektrod potenciálját nullára vezérelve (drive to zero) a töltéseket átvizsgálja a sor elektródra. A sorrelektrod kapacitását, feszültségét vagy áramát érzékeli (sense), ez lesz a jel.



17. ábra. CID képalkotó rendszer

A töltés injektálás (charge injection) a kiolvasástól elkülönült folyamat, akkor következik be, mikor a sor- és oszlopelektrodokat egyidejűleg viszik nulla potenciálra. A szabaddá vált töltéshordozók diffúziós folyamatok révén vertikálisan az epitaxiális rétegbe kerülnek, majd a szilícium rétegben rekombinálnak. A töltés injektálást követően az elektród potenciálokat visszaállítják a kezdeti értékre és a pixel visszatér a fény-integrálás üzemmódba. A CID detektor lehet egy sor pixel (array), vagy felület (17. ábra). A CID detektorokra a nondestruktív pixel kiolvasás (**NonD**estruktív **R**ead**O**ut, NDRO), a besugárzással szembeni tolerancia és az antiblooming jellemző. Kétdimenziós töltésátviteli eszköz, a fény hatására a felső rétegben létrejött töltések az alsó rétegben gyűlnek össze.

Mintaoldat	CCD	CID
100 $\mu\text{g/ml}$ egyszerű mátrix		
10 ng/ml egyszerű mátrix		
10 ng/ml komplex mátrix		

18. ábra. A CID és CCD detektorok összehasonlítása a réz 327,4 nm vonalának környezetében. A töltésszétterjedés jelensége jól megfigyelhető a CCD detektornál komplex mátrix esetében.

Töltés csatolt detektorok, CCD és CID összehasonlítása

A CID kiolvasási mechanizmusa jelentősen különbözik a CCD-től. A CCD-nél a töltést a pixelekről egy vagy több kimenetre (output portra) exportálják, tehát a keletkezés helyéről (a pixelekről) más helyre viszik át az információt. Ezért a kiolvasás destruktív, a kiolvasás törli a szenzorban tárolt képet. A besugárzásnak megfelelően az expozíciós időt növelve vagy csökkentve a pixeleknek ismét töltést kell integrálniuk, és újra ki kell őket olvasni. A környezeti hatásokat (pl. RFI, EMI, nukleáris hatások) is kompenzálni kell, melyek a jelszint mérését torzíthatják.

A CID technikánál az érzékelés, átvitel és kiolvasás is a térben izolált pixelekben történik. A kiolvasás nondestruktív, mert a töltés a jelszint meghatározását követően is érintetlenül marad meg a pixelben. A töltés injektálás és a pixel törlése különálló kontrollált folyamat. A nem destruktív kiolvasás a CID detektorok egyik fontos sajátja. Ez teszi lehetővé, hogy az integrálási idő a képképzés közben is folyamatosan monitorozható, az expozíciós idő a mérés közben optimálható. A pixelek kiolvasási zaja Gauss eloszlású, ezért a zaj az ismételt kiolvasások számának négyzetgyökével csökken. A jelgyűjtés monitorozása és adatgyűjtés kontrollálása jelentősen megnöveli a CID működésének dinamikus tartományát. Az NDRO lehetővé teszi különböző integrációs idők alkalmazását egyetlen expozíció alatt is. Nincs szükség előzetes ismeretre az optimális integrálási idő megállapításához, mert ezt a rendszer maga állapítja meg az analízis során. Ennek köszönhetően a dinamikus tartomány meghaladja a 10^7 nagyságrendet. A többi szilárdtest detektor esetében többszöri expozíció szükséges a dinamikus tartomány kiterjesztéséhez.

Intenzív megvilágításnál a CCD rendszereknél töltésszétterjedés (blooming) jelentkezik. Ekkor a nagy fényintenzitás hatására az adott pixelen jelentkező töltés túlsordulás miatt a diffúzió laterálisan átjuttatja a töltéseket szomszédos pixelekre, amit a szenzor jelként „észlel”. Ez kép torzulásához vezet. A CID szenzorokat az N^+ epitaxiális réteg fölött alakítják ki, mely alatt a P-csatorna szubsztrát található. Az a töltés túlterhelés, ami nem tartható a pixelen belül, vertikálisan diffundál a szubsztrátba, ahol rekombinálódik, ezért nincs képtorzulást okozó laterális diffúzió. A CID kontrasztos képet hoz létre, mert a túlterhelt pixel nincs hatással környezetére, ezért a szomszédos pixelek tartalma zavartalanul kiolvasható. A CID detektoroknál a pixel töltés telítését 1000-szeresen meghaladó expozíció sem idézi elő CCD-re jellemző „blooming” hatást.⁶

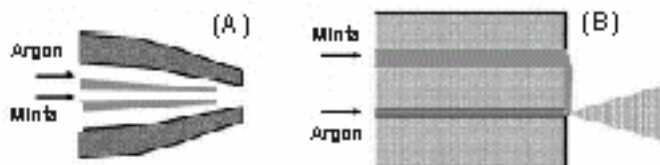
A CID pixelek önállóan címezhetők, és véletlen hozzáférésű dekóderek (random access decoder) csatlakoztatók a perifériákhoz. Definiálhatók ún. pixel csoportok (subarray) is. Ez szelektív képfeldolgozást tesz lehetővé, azaz a szenzor adott pixeleinek, pixel csoportjainak tartalmát különböző időpontokban lehet kiolvasni. Az egyes CID pixelek úgy működnek, mintha egyedileg vezérelt fotoelektron-sokszorozók (PMT) volnának. Olyan, mintha többszáz ezer nagyhatékonyságú PMT-t integrálnának egyetlen szilícium félvezetőre. Ez igen jelentős áttörést jelentett az analitikai atomspektroszkópiában.

A CCD detektorok előnye az érzékenység. Általában kisebb a kiolvasási zajuk és jobb a kvantumhasznosítási tényezőjük, mint a CID detektoroké. Ezen kívül olcsóbbak és nagyobb méretben is hozzáférhetők. Hátránya a CCD-nek, hogy a töltést a teljes CCD-ről ki kell olvasni, akkor is, ha csak kis részletére van szükség az információnak. A kiolvasási idő jelentősen csökkenthető, ha csak azon az elemek információ tartalmát digitalizálják, melyekre szükség van, a többi töltést pedig egyszerűen törlik. A CCD kiolvasása destruktív, a kiolvasással a detektorban tárolt információ törlődik.

További hátránya a CCD-nek, hogy erős megvilágítás esetén a fotonok által generált töltés átterjed a szomszédos érzékelő cellákra (pixelekre) is. Ez kifejezetten kellemetlen az ICP-OES technikánál, ahol nagy fény intenzitású emissziós vonalak mellett kell kis intenzitást (háttér) mérni. A CCD gyártók többféle megoldást találtak a jelenség megszüntetésére. Ezek a keletkező töltéseket elvezetik a detektor elemről, mielőtt a töltés túlsordulna, és átterjedne a szomszédos elemekre.

Mintabevitel

Az ICP-OES technika egyik jelentős fejlesztési területe a mintabevitel. Rutinalkalmazásoknál a mintaoldat porlasztásával előállított aeroszolt juttatjuk a plazmába. Sokféle porlasztó típus áll rendelkezésre, ezek közül hármát (talán a legelterjedtebben használtakat) említünk meg, a Meinhard (koncentrikus)-, a V-groove és az ultrahangos porlasztót (19. ábra).

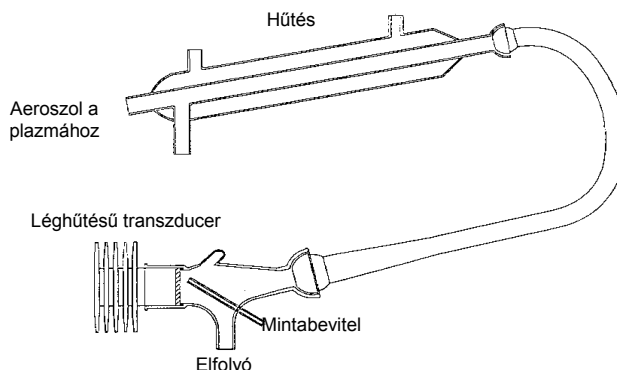


19. ábra. Meinhard-féle (A) és V-groove (B) porlasztók

A Meinhard-féle porlasztónál a mintaoldat egy középső kapillárison áramlik, az argon a kapilláris körüli gyűrű alakú résen halad keresztül nagy sebességgel. A porlasztót az oldatban esetlegesen előforduló szemcsék könnyen eltömíthetik. A V-groove porlasztó ezt a hátrányt kiküszöböli. Itt a minta az argonnal párhuzamosan elhelyezett kapillárisban halad, felülről lefelé folyik egy V-alakú mélyedésben.

Így keresztezi az argon útját. Ezenél a porlasztóknál a mintagáz sebességének jelentős hatása van a porlasztási hatásokra.

Az ultrahangos porlasztóknál az aeroszol úgy keletkezik, hogy a folyadék vékony kapillárison keresztül áramolva végigfolyik egy ultrahangos frekvenciával rezgő fémlapon. A mintagáz ennél a porlasztónál elsősorban a képződött aeroszol elszállítását végzi, a porlasztási hatásokra nincs jelentős hatással.



20. ábra. Ultrahangos porlasztás

A képződött nagymennyiségű aeroszol víztartalma jelentősen lehűtené és kioltaná a plazmát, ezért az aeroszolt deszolvatáló egységen vezetik keresztül (20. ábra). Az aeroszolt először felhevítik (140-150°C-ra), majd hirtelen lehűtik (0-2°C-ra). A plazmába száraz aeroszol jut.

Információnyerés

Az ICP-OES készülékkel történő mérés során azonnal információt kaphatunk a minta minőségi és mennyiségi jellemzőiről. *Kvalitatív információt* (milyen elemek vannak jelen a mintában, az adott elemekre jellemző, általuk kibocsátott fény hullámhosszából nyerhetünk. Általában minden elem esetében legalább három spektrális vonalat vizsgálnak, annak érdekében, hogy megbizonyosodjanak az adott elem tényleges jelenlétéről. A mérés során előfordulhatnak más elemek emissziójából származó zavarások is, melyek bizonytalanná tehetik a vizsgált elem jelenlétét. Szerencsére azonban az adott elemhez tartozó emissziós vonalak viszonylagosan nagy száma elkerülhetővé teszi a zavaró hatásokat, lehetséges a megfelelő vonal kiválasztása. *Kvantitatív információhoz* kalibrációs görbék segítségével juthatunk. Az ICP-be standard oldatokat, vagyis a vizsgálandó elem ismert koncentrációjú oldatait bejuttatva detektálható az adott oldatban lévő elem intenzitása. A kapott intenzitás értékeket a koncentráció értékek függvényében ábrázolva és a pontokra egy origóból kiinduló görbét illesztve megszerkeszthető a kalibrációs görbe. Erről az elemzendő mintára kapott jel segítségével leolvasható annak elem koncentrációja.

A modern méréseknél nem szükséges ilyen jellegű görbék kézzel történő megszerkesztése, mivel a szoftverek lehetővé teszik ezek gyors és pontos szerkesztését, a kapott görbékét azonban minden egyes elem esetében le kell ellenőrizni az esetlegesen nagyobb eltérést mutató pontok kiiktatásával. Mivel a kalibrációs görbék általában négy- és hat nagyságrenden keresztül lineárisak, ezért a műszer kalibrálását a rutin mérőprogramok esetében elegendő egy vagy két standard oldat illetve egy vakoldat segítségével elvégezni.

Teljesítőképesség

Az ICP-OES módszerrel elérhető *kimutatási határ* értékek az egyes elemek esetében igen jók, általában ppb (:g/l) nagyságrendűek. Általában ajánlott értékek az analitikában: durva mennyiségi meghatározásnál az elem koncentrációja legalább ötször nagyobb legyen a kimutatási határnál, míg pontos mennyiségi meghatározásnál több mint százszor nagyobb legyen ez az érték a kimutatási határnál. Vannak azonban elemek, melyeknél nem lehet ICP-OES-sel nyomelemezni. Ezek három csoportba sorolhatók. Az első csoportot azok az elemek alkotják, melyek a mintán kívül más forrásokból is bejuthatnak a plazmába, ilyen például az argon ICP-nél az argon elem, melyet ezáltal nem lehet nyomelemezni. Ezen kívül számos esetben az alkalmazott argon gáz szén-dioxiddal szennyezett. Valamint, ha víz az oldószer, akkor sem a hidrogén, sem az oxigén nem tekinthető

nyomelemnek. A plazmába bejutó levegő pedig igen nehéz – ill. lehetetlenné - teszi a hidrogén, a nitrogén, az oxigén és a szén meghatározását. A második kategóriába azok az elemek sorolhatók, melyek atomjainak igen magas a gerjesztési energiája, mint a halogének (klór, bróm, jód). A harmadik csoportot alkotják az ember által létrehozott, ún. mesterséges elemek, melyek olyannyira radioaktív vagy rövid-életűek, hogy kizárólag gamma spektrometrián vizsgálhatóak.

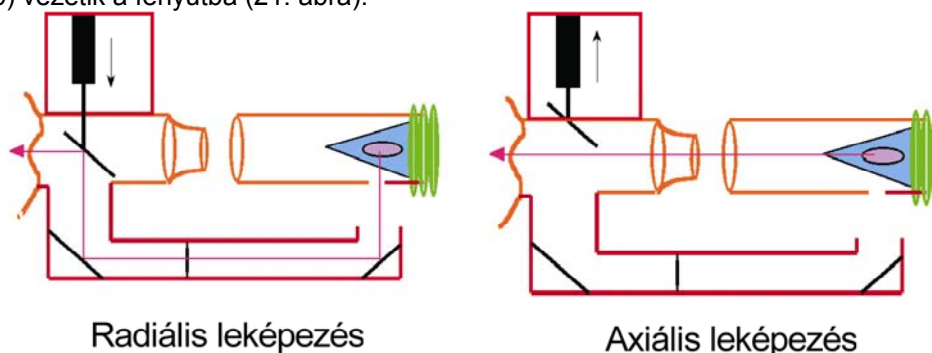
Az ICP-OES lineáris kalibrációjának felső határa általában 10^4 - 10^6 -szerese a kimutatási határnak egy adott emissziós vonalnál. Az emissziós vonal *lineáris dinamikus sora* (LDR) a kimutatási határtól a felső határig tartó koncentráció sor. A hosszú LDR-eknek alapvetően két előnyük van: egyrészt megkönnyítik a műszer kalibrációját, másrészt kevesebb mintahígítást kell alkalmazni. A *precizitás* és a *pontosság* tekintetében az ICP-OES technika igen előnyös tulajdonságokkal bír. A pontosság tökéletesítése érdekében a zavaró hatásokat csökkentő modern kompenzációs technikákat vetettek be, míg nagyobb precizitás a mérési körülmények optimalizálásával - hosszabb mérési idő, speciális jelkiegyenlítő eljárások stb. - érhető el. Mai ismereteink szerint az atomspektrometriában az ICP-OES produkálja a legkevesebb *zavaró hatást* a mérés során. A kémiai zavaró hatásokat a plazma igen magas hőmérséklete szünteti meg, a fizikai zavaró hatásokat a módszer multielemes képessége kűszöböli ki, míg a spektrális zavaró hatások előfordulása jelenti ennek a módszernek a legtöbb hibáját. Azonban ezek is csökkenthetők nagy-felbontású spektrométerek, fejlett háttérkorrekciós technikák alkalmazásával.

Egy modern ICP-OES készülék ismertetése

A következőkben egy viszonylag új, modern technikai alkalmazásokat magában foglaló készüléken (Iris Intrepid II Duo, Thermo) mutatjuk be az ICP-OES berendezések felépítését.

Axiális és radiális leképezés

A vízszintes helyzetű plazma axiális leképezése közvetlenül történik. A rekombinációs zónát ennél a készüléknél elszívó rendszer távolítja el. Az elszívást a laboratóriumi elszívórendszer működteti, de az áramlási sebességet a készülék kontrollálja. Radiális leképezésnél az analitikai zóna fényét tükrök (periszkóp) vezetik a fényútba (21. ábra).



21. ábra. Radiális és axiális leképezés sugármenete

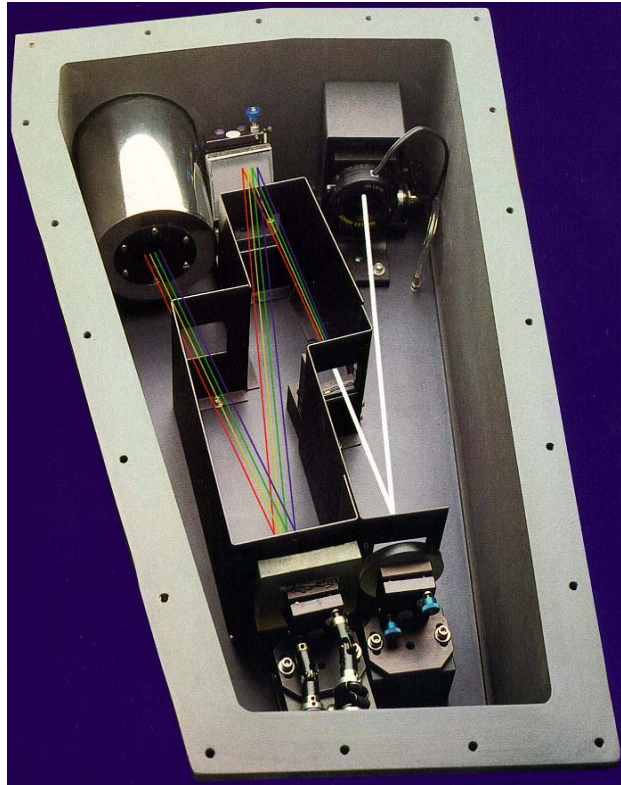
Automatikus üzemmódban a kis hullámhosszak (280 nm alatt) mérése axiális leképezéssel, a nagy hullámhosszak (280 nm felett) mérése radiális leképezéssel történik. Lehetőség van arra is, hogy a kiválasztott vonalak intenzitását axiális vagy radiális, ill. mindkét módon meghatározzuk.

Spektrométer felépítése

A fény felbontása echelle-típusú spektrométerrel történik. A spektrométer állandó hőmérsékletét termosztálás biztosítja, a gyárilag ajánlott hőmérséklet $35 \pm 0,1$ °C. Argon öblítés teszi lehetővé a vákuum ultraibolya tartományba eső vonalak használatát. A méréstartomány alsó határa 160 nm.

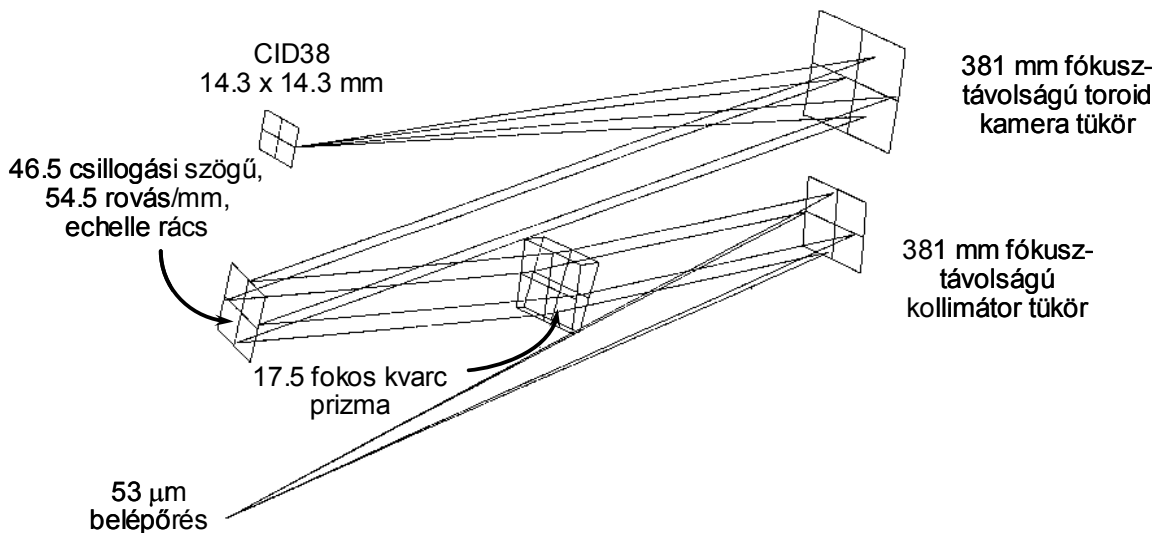
Az argonban található oxigén nyomokat elnyelő töltettel távolítják el. A plazma bekapcsolása előtt legalább egy órával el kell kezdeni az öblítést. Hátránya a készüléknek, hogy az öblítőgáz be és kikapcsolását nem oldották meg időkapcsolóval, nem lehet a műszak kezdete előtt automatikusan elindítani. Működés szempontjából optimális lenne a folyamatos, állandó öblítés, melynek hatása a 170 nm alatti színekvonalak intenzitás növekedésében szembetűnő.

A spektrométer felépítését a 21. ábrán, a sugármenetet és a fontosabb adatokat a 20. ábrán foglaltuk össze.

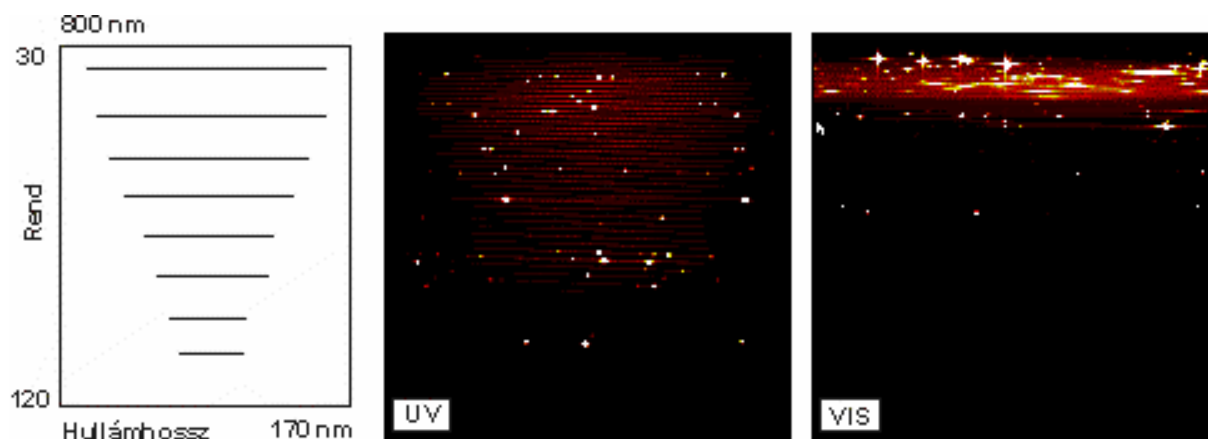


22. ábra. A spektrométer felépítése

A teljes spektrumot csak egy viszonylag nagy méretű detektorra lehetne leképezni. Ekkor viszont a detektor kihasználtsága nem lenne jó, mert viszonylag nagy felületet foglalnának el olyan részletek, melyek nem tartalmaznak vonalakat. A spektrumot ezért két részletben vetítik a detektorra (23. és 24. ábra), melyeket egyszerűség kedvéért UV és VIS megnevezéssel lehet a programban beállítani (a megnevezés kissé pongyola, mert a VIS tartomány egyrésze 350 nm alá esik).



23. ábra. A spektrométer fontosabb adatai



24. ábra. Hullámhosszak és rendek, az UV és VIS spektrumok a detektoron

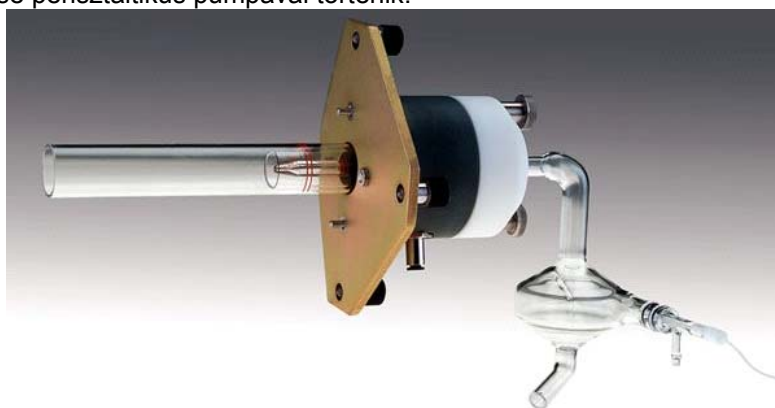
Figyelembe véve, hogy a teljes hullámhossz tartományt két mérésből lehet meghatározni, és a méréseket axiális- és radiális leképezéssel is el lehet végezni, a maximális mérési idő az integrációs időtartam négyszeresét is elérheti.

CID detektor

A töltés injektálásos detektor (CID) a (22. ábra bal felső sarkában látható ezüstszínű henger) hőszigetelt védőburkolatban helyezkedik el. A detektor felületét külön védő argon öblíti 2 l/min áramlási sebességgel. Mivel a detektor üzemelési hőmérséklete -40°C , igen fontos, hogy távol tartsuk a rendszertől a vizet. Az optikai egység argon öblítésének csak a meglétét ellenőrzi elektronika, időtartamát az operátoroknak kell figyelemmel kísérniük. A detektort a felületére lecsapódó vízpára, ill. jég maradandóan károsíthatja. Ennek elkerülése érdekében a gázöblítést a mérés megkezdése előtt min. 1 órával el kell kezdeni. Biztonsági okokból a detektor hűtésének be- és kikapcsolását a plazma bekapcsolásához, ill. kikapcsolásához köthették. A detektor aktuális hőmérsékletét kijelzőn ellenőrizhetjük. Az öblítőgáz kikapcsolása előtt ellenőrizni kell, hogy a detektor hőmérséklete fagypont feletti legyen.

Pneumatikus és ultrahangos porlasztás

A készülék koncentrikus (Meinhard-típusú) és V-groove porlasztóval, valamint Cetac 5000AT+ ultrahangos porlasztóval rendelkezik. A mintaoldat felszívási sebessége és a porlasztógáz nyomása szoftveresen szabályozható. A mintagáz áramlási sebessége nem tartozik a készülék által mért paraméterek közé. A mintaoldat áramlási sebességét a szoftver kiszámítja, ha megadjuk a pumpacső színekódját. A pneumatikus porlasztók ciklon-kamrához csatlakoztathatók. Esetünkben a lecsapódott folyadék elvezetése perisztaltikus pumpával történik.



25. ábra. Plazmaégő, ködkamra és porlasztó elrendezése

A porlasztók cseréje a könnyen oldható gázcsatlakozó miatt egyszerű. Pneumatikus porlasztásnál a mintagázt nedvesítjük. Az ioncserélt vízzel feltöltött gázmosó a készülék oldalán, kívül található. Az ultrahangos porlasztó csatlakoztatása hajlított üvegcsővel történik. Ehhez a porlasztókamrát el kell távolítani, és a mintagáz csatlakozóját át kell kötni.

Az ultrahangos porlasztó viszonylag nagy mérete miatt az ICP-OES készülék mellett helyezhető el. A mintabevitel kézi adagolással és automata mintaváltóval is megoldható. A mintaoldat vezetéséhez használt kapilláris hossza a távolság miatt kicsit megnöveli az öblítési időt. Ezt ellensúlyozza a gyors öblítés lehetősége.

Az ultrahangos porlasztó érzékeli a minta összetételének változásait, és ennek megfelelően automatikusan változtatja a transzducer tápfeszültségét.

Ez a funkció védi a porlasztót az ún. „szárazonfutástól”, és elősegíti az egyenletes és konzisztens aeroszol képződését.



26. ábra. Cetac 5000AT+ típusú ultrahangos porlasztó

A gyártó adatai alapján az ultrahangos porlasztás 5-25-szörös jelnövekedést eredményezve jelentősen csökkenti a kimutatási határokat. ICP-OES rendszerekkel a grafitkemencés AAS méréstartományja is könnyen elérhetővé válik. A hosszútávú stabilitás 0,40% RSD (10 h, 500 ug/l Pb) igen kedvező. A jel beállása igen gyors, 12 s-al a minta transzducerre kerülését követően eléri a maximális értéket. A minta kiöblítésre általában 25 s elegendő. A mintaoldatok közegeként 1% salétromsavat és 2,0 ml/min felszívási sebességet ajánlanak.



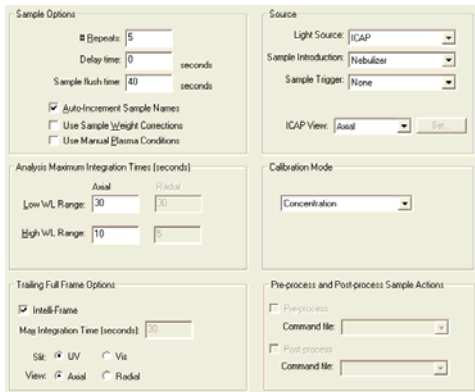
27. ábra. Ultrahangos porlasztó ködkamrája

A mintaadagolás sebességét 0,5-2,5 ml/min, a mintagáz sebességét 0,5-1,5 L/min tartományban változtathatjuk. A deszolvatáló egység fűtése 120 és 160°C, hűtése -20 és +10°C között állítható. A gyártó által javasolt érték 140°C/2°C.

Gázfelhasználás

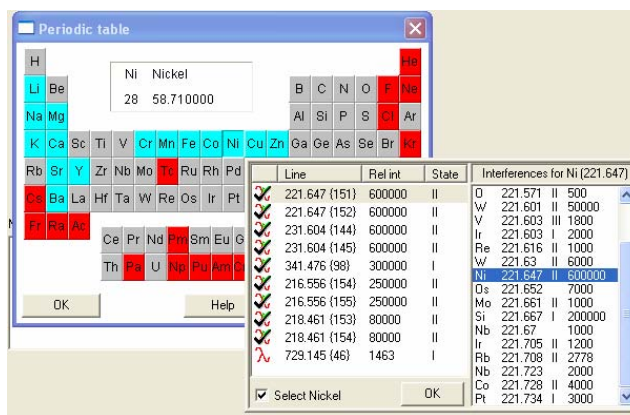
A készülék argon felhasználása a plazmagáz, a segédgáz és a mintagáz mellett az optikai egység, a fényút és a detektor öblítéséből tevődik össze. Az optika öblítésére összesen 8 l/min gáz fogy.

Az ICP-OES készüléket vezérlő program fontosabb részletei



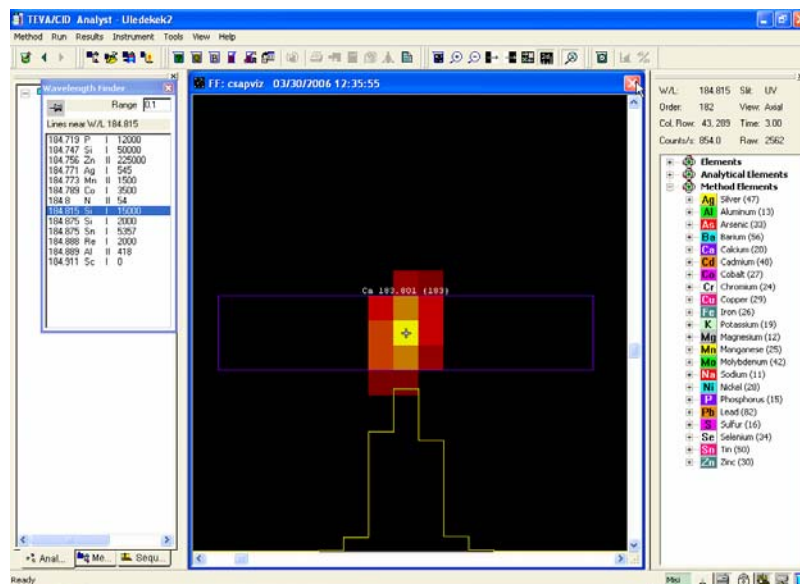
Iris Intrepid XSP Duo spektrométer 32 bites szoftvert használ, ami biztosítja a megfelelő analitikai teljesítményt és megnövelt felbontást. A mérésadatok gyűjtése SQL adatbázisba történik. Az összes fontosabb mérési paraméter szoftveresen állítható. A mérőmódszer készítését jól áttekinthető menüpontok segítik.

28. ábra. Mérések számának, az axiális, radiális, ill. automatikus leképezés és az integrációs időknek a beállítása

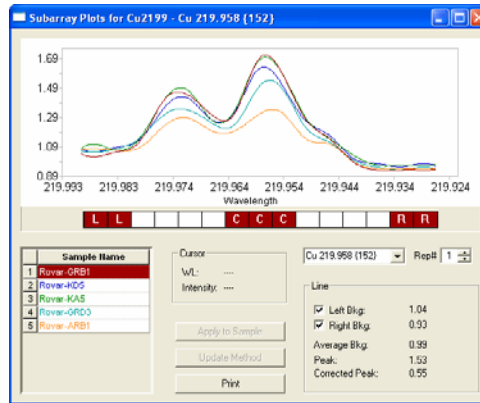


1. ábra. Elemzõvonalak és spektrum könyvtár

A színképvonalak kiválasztásakor a spektrális zavarást okozó vonalak automatikusan megjelennek. A spektrumrészletek (subarray) minden egyes mérésnél hozzáférhetõek. A háttérpozíciókat utólagosan, a mérést követõen is meg lehet változtatni. Ekkor a szoftver a kalibrációs függvényeket is újraszámítja (post process).

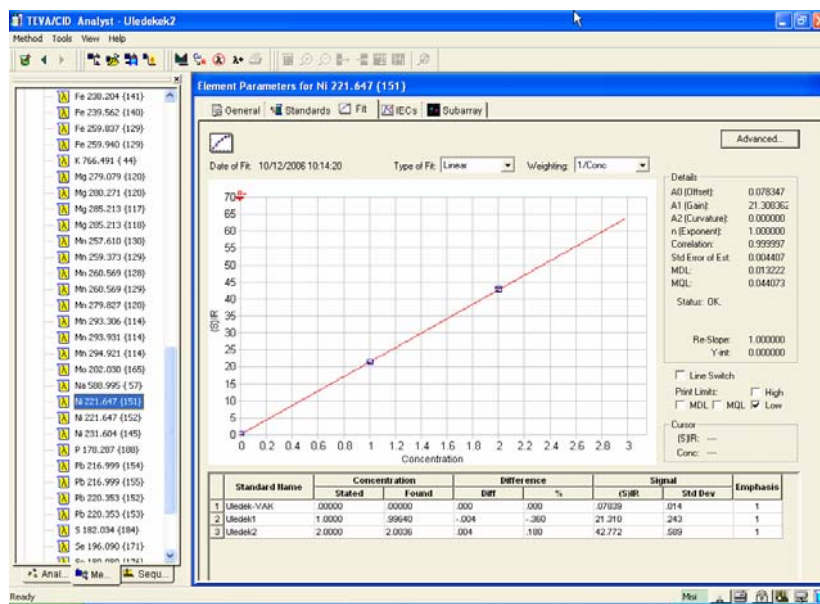


30. ábra. A színképvonal digitális képe. A téglalap (subarray) a tárolt pixeleket határolja



31. ábra. Példa a spektrumrészletre (subarray) és a spektrális zavarásra

Fontos, hogy a spektrumokat, a vonal közvetlen környezetét (31. ábra) minden egyes mintánál tárolni tudjuk. A spektrális zavarások ezért könnyen észrevehetőek.



32. ábra. Kalibráció

Annny kalibrációs egyenest (esetleg polinomot) kell illeszteni, ahány színképvonalat használunk. Ha egy elemet több vonalon is meghatározunk, akkor is el kell végeznünk a vonalankénti kalibrációt.

Sample Report
Report Author: Mihály Braun
Printed: 11/9/2006 11:00 am

BCR 144/I
Acquire Date: 29-May-2006 5:03 pm Sample Type: Unknown

Elem	Avaj	Units	StdDev	%RSD
Ag	0.118	mg/l	0.0166	141.1729
Al	37.08	mg/l	0.5522	1.4868
As	-0.402	mg/l	0.0009	2.2002
Ba	1.999	mg/l	0.0073	0.3675
Ca	156.7	mg/l	0.2715	0.2647
CD	0.045	mg/l	0.0005	10.6506
Co	0.092	mg/l	0.0004	0.4443
Cr	1.596	mg/l	0.0089	0.4336
Cu	2.581	mg/l	0.0080	0.3131
Fe	166.2	mg/l	0.5157	0.3103
K	3.188	mg/l	0.3469	10.8822
Mg	15.66	mg/l	0.0623	0.4042
Mn	1.266	mg/l	0.0070	0.5117
Mo	0.412	mg/l	0.0024	5.8713
Na	5.284	mg/l	0.0305	0.5778
Ni	3.376	mg/l	0.0122	0.3620
P	255.4	mg/l	0.7208	0.2056
Pb	2.058	mg/l	0.0080	0.3872
S	26.50	mg/l	0.0179	0.0672
Se	-0.402	mg/l	0.0005	1.2373
Sn	3.366	mg/l	0.0028	0.8422
Zn	11.58	mg/l	0.0381	0.3289

33. ábra. Az eredmények közlése

Az eredményeket mg/l vagy ug/l egységben kapjuk meg. A mért koncentráció minden esetben a mintaoldatra vonatkozik. Ha szilárd mintákat vizsgálunk, akkor a hígítással és a minta tömeggel is számolnunk kell. A mérési eredmények standard deviációját és a módszer kimutatási határát is meg szokás adni.

- 1 Montaser, A., Golightly, D.W. (eds): Inducively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry. WCH 1987 pp1-660.
- 2 Boss, Ch., Fredeen, K.J. Concepts, instrumentation, and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. 1997 Perkin Elmer Corporation, U.S.A
- 3 Brenner, I.B., Zander, A.T. *Spectrochimica Acta Part B* 55 (2000) 1195-1240.
- 4 Luan, Sh., Schleicher, R.G., Pilon, M.J., Francis D. Bulman, F.D., Coleman, G.N. *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001) 1143-1157.
- 5 Wentink, R. Carbone, J. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 347 (1994) 552-528.
- 6 Sweedler, J.V., Jalkian, R.D., Pomeroy, R.S., Denton, M.B. *Spectrochimica Acta* 44B, 7 (1989) 683-692.