

1. BEVEZETÉS

A kémiai analízis optikai módszerei nagy módszercsaládot alkotnak. Közös jellemzőjük, hogy a vizsgálati anyag és az optikai sugárzás (fény) valamilyen kölcsönhatását használják fel az anyagösszetétel megállapítására. Optikai sugárzásnak nevezzük az elektromágneses sugárzás azon részét, amely a fizikai optika eszközeivel és módszereivel vizsgálható. Az optikai módszerek egyik csoportjában a fényt nem bontjuk fel hullámhossz szerint (pl. refraktometria, polarimetria). Az optikai módszerek másik csoportjában azonban a fény hullámhossz szerinti felbontására is sor kerül, ezeket összefoglalóan *optikai spektroszkópiai módszereknek* nevezzük. Mi most csak az utóbbi módszerekkel kívánunk foglalkozni. Az optikai spektroszkópiai módszereket két fő csoportra oszthatjuk: az *atomspektroszkópiai* és a *molekulaspektroszkópiai* módszerekre. Ezt a felosztást analitikai szempontból az indokolja, hogy az előbbi módszerekkel az anyagok elemi összetétele, az utóbbiakkal pedig a molekulaösszetétel határozható meg. Az ilyen felosztásnak további alapja az is, hogy a kétféle módszercsoportnak meglehetősen eltér az elméleti ismeretanyaga.

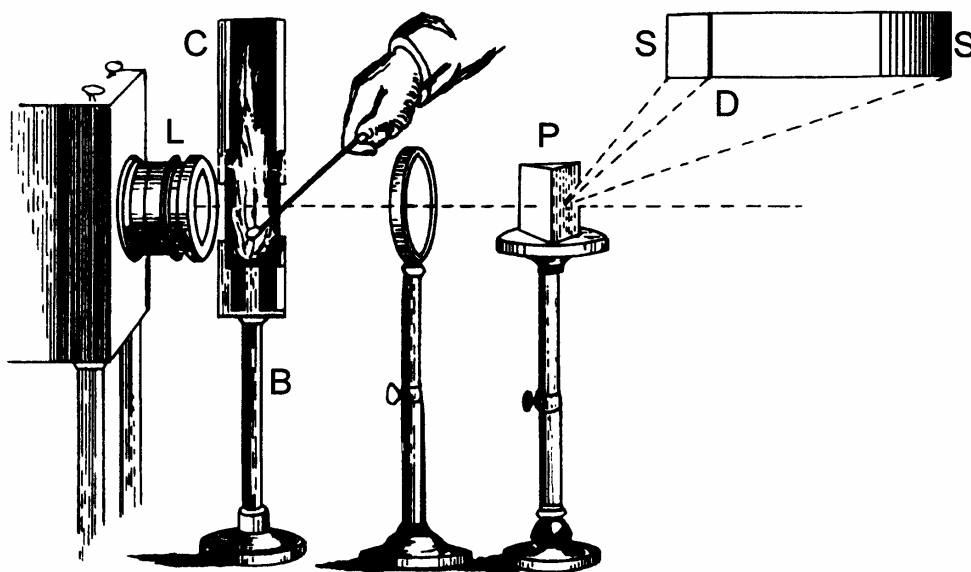
2. AZ ATOMSPEKTROSKÓPIA KIALAKULÁSA

Lángszínezést *Marggraf* már 1758-ban alkalmazott a nátrium- és a káliumsók megkülönböztetésére. A 18. század végétől az atomok spektrumának vizsgálata a fizikusok érdeklődését is erősen lekötötte. *Wollaston* 1802-ben figyelt fel arra, hogy a Nap spektrumában fekete vonalak észlelhetők, de ennek a jelenségnek nem tulajdonított különösebb jelentőséget, és nem is foglalkozott vele részletesen. Ezeket a vonalakat ma *Fraunhofer*-féle vonaloknak nevezzük. *Fraunhofer* építette az első mai értelemben vett spektroszkópot, és 1815-től kezdve részletesen vizsgálta a Nap spektrumában észlelhető vonalakat. Mintegy 576 vonalat ismert fel. Ezeket a vonalakat az A, B, C, D, E ... a, b, c, d, e ... betűkkel jelölte. (Ebből a jelölésből maradt ránk például a nátrium közismert sárga vonalának nátrium-D elnevezése.) *Fraunhofer* arra is rájött, hogy az alkohol lángjába helyezett nátrium spektrumában ugyanott jelenik meg a sárga D-vonal, ahol a Nap színekében ez a vonal hiányzik. *Herschel* 1822-ben már megállapította, hogy a lángba helyezett különböző sók spektrumának vizsgálata módot ad arra, hogy az anyagot egyértelműen fel lehessen ismerni. Tulajdonképpen ezzel vette kezdetét a spektrálanalízis.

Bunsen az ásványvizek sóinak elemzésére szintén a lángszínezést használta fel. A *Bunsen*-égitő abból a célból fejlesztette ki, hogy színtelen gázlánggal tudjon vizsgálni. (*Bunsen* újítása abban volt, hogy levegőt vezetett az éghető gázhoz, mielőtt az égni kezdett.) *Kirchhoff* és *Bunsen* 1859-ben megjelent közös cikke nagy lendületet adott a különböző anyagok spektrumának vizsgálatához, mivel megadták a spektrumra vonatkozó addigi ismeretek értelmezését: ha az egyes gázok vagy gőzök atomjaival energiát közlünk, akkor azok rájuk jellemző vonalas spektrumot bocsátanak ki (1. ábra). Ugyanezek az atomok viszont képesek a kibocsátott fény hullámhosszával egyező hullámhosszal rendelkező fényt elnyelni. Így jelennek meg az izzó szilárd testek és folyadékok által kibocsátott folytonos színekben az abszorpciós vonalak (*Fraunhofer*-féle vonalak a Nap színekében).

Ez a felismerés meggyorsította az új elemek felfedezésének ütemét. 1861-ben ilyen módon fedezték fel például a céziumot és a rubídiumot, valamint 1866-ban a héliumot is a Nap spektrumában. (A Földön ekkor még nem találtak ezzel az elemmel, és ezért is nevezték el a Nap görög neve (*helios*) után héliumnak.)

1928-ban készítette el *Lundegardh* azt a lángspektrográfot, mely alkalmas volt az elemek nemcsak minőségi, de mennyiségi meghatározására is. Összekapcsolta illetve továbbfejlesztette a már előtte is ismert porlasztási technikát, acetilén-levegő lángot és spektrográfiát. A fotoelektronsokszorozók megalkotása után (*Bay Zoltán*, 1938) az 1950-es években megjelentek az első fotoelektromos detektálási rendszerű emissziós spektrométerek. Az első atomabszorpciós spektrofotométert az ausztrál *Walsh* és munkatársai építették meg 1957-ben. E készülékek alkalmazása a kutatásban, az iparban, a klinikai, vízügyi és környezetvédelmi laboratóriumokban széleskörű. (Városunkban is több tíz lángspektrométer van jelenleg is használatban.)



1. ábra

Kirchhoff és Bunsen által használt kísérleti összeállítás a nátrium spektrumának vizsgálatához. A folytonos sugárzású fényforrás fényét az L lencse segítségével Bunsen-égő lángjába fókuszálták, a lángba egy spatulával NaCl-ot vittek. A lángot elhagyó fényt a P prizmával bontották összetevőire, majd az S ernyőn figyelték meg a kapott spektrumot. A nátrium D-vonala fekete vonalként jelent meg a folytonos színekben.

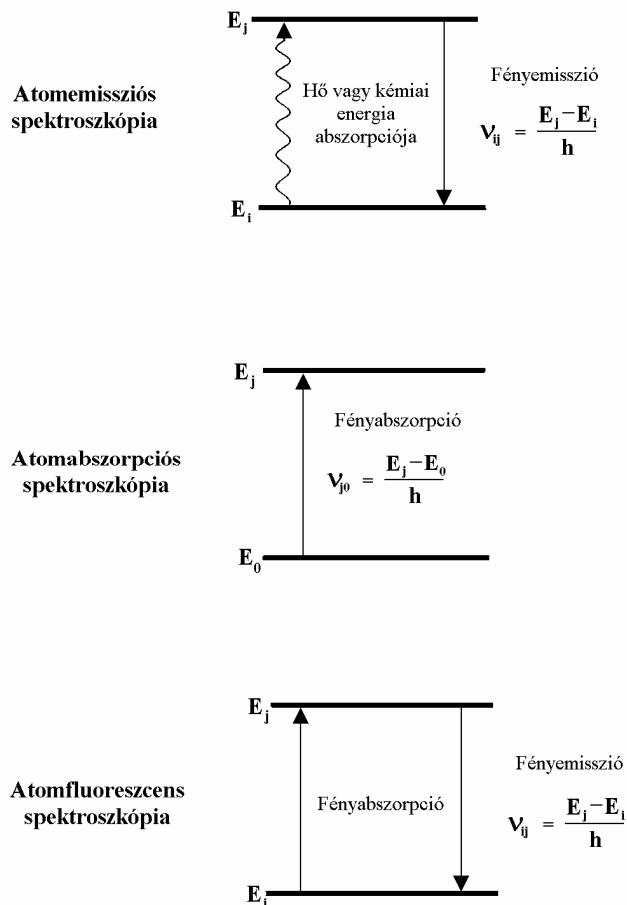
A lángspektrometria három alapvető módszert foglal magába (2. ábra).

Amennyiben gerjesztett molekulák, gerjesztett atomok, esetleg gerjesztett ionok által kisugárzott molekulásávok illetve atom- és ionvonalak intenzitását mérjük, *lángemissziós spektrometriáról* (FES) beszélünk.

Ha a lángon olyan hullámhosszúságú fénynyalábot bocsátunk keresztül, melyet az alapállapotú atom képes abszorbeálni, és mérjük az így bekövetkezett fényintenzitás-csökkenést, akkor *lángatomabszorpciós spektrometriáról* (FAAS) van szó.

Ha az alapállapotú atomokat ugyancsak külső fénnel sugározzuk be, de nem a részecskék által abszorbeált, hanem az abszorpciót követően adott hullámhosszon kisugárzott vonalak intenzitását mérjük, akkor ez a módszer az *atomfluoreszcens spektrometria* (AFS).

A három módszer közül a legnagyobb jelentősége a lángatomabszorpciós spektrometriának van. Jóval szűkebb területen alkalmazható a lángemissziós spektrometria. Az atomfluoreszcens módszer ugyan igen érzékeny, de csak néhány elem meghatározásánál vetekszik a FAAS teljesítőképességével, emiatt viszonylag kevésbé elterjedten használatos. Az utóbbi időben egyre nagyobb jelentőséget kap viszont a lángnélküli atomizáló módszer (grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria (GFAAS)), mely nagyon érzékeny és kis mintaigényű.



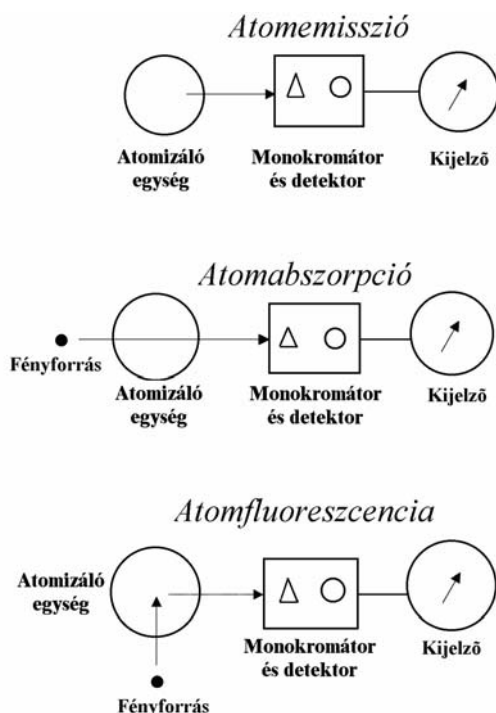
2. ábra

A FES, FAAS és AFS módszerek elve

3. A LÁNGSPEKTROMÉTEREK FELÉPÍTÉSE

A lángspektrométerek legtöbb részegysége azonos vagy igen hasonló, ezért a kereskedelmi atomabszorpciós készülékek használhatók lángemissziós spektrométerként is (3. ábra). A FES-nél a vizsgált részecskéket (gerjesztett atomokat) pusztán a láng segítségével állítjuk elő, de a FAAS-nél és az AFS-nél külső fényforrást használunk az alapállapotú atomok gerjesztéséhez. A FAAS-nél a fényforrás fénye (pontosabban annak az alapállapotú atomok által el nem nyelt része) közvetlenül a fényfelbontó egységre, a monokromátorra jut (a fényforrás, a láng és a monokromátor egy vonalban van), az AFS-nél viszont a fényforrás fénye közvetlenül nem juthat a monokromátorra, és itt csak az "újra" emittált fényt mérhetjük.

Az újabb készülékekben a fény felbontását végző egység (monokromátor) a diffrakciós rács, a fény detektálása pedig fotoelektronsokszorozóval történik. A spektrométerek jelkiolvasó/kijelző egységei nagyon különbözőek lehetnek (analóg vagy digitális kijelzők, grafikus "rekorderek") de az újabb készülékek szinte mindegyike számítógépes jelfeldolgozást és kijelzést alkalmaz.



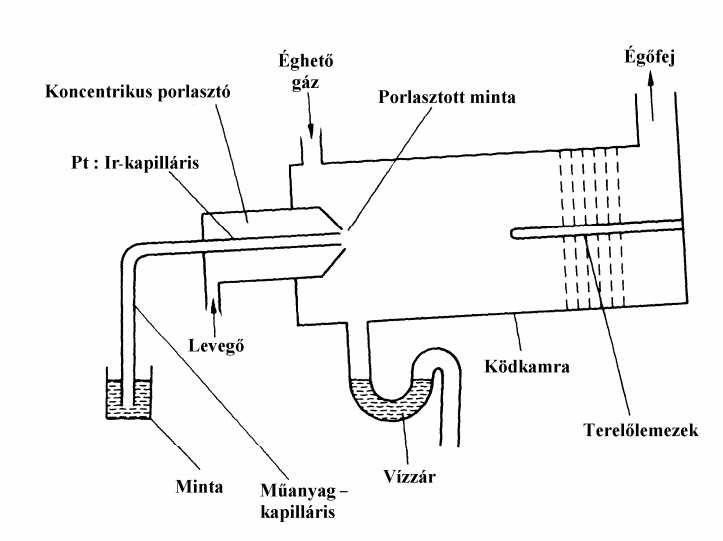
3. ábra

Az atomspektrometriás módszerekhez használt készülékek elve

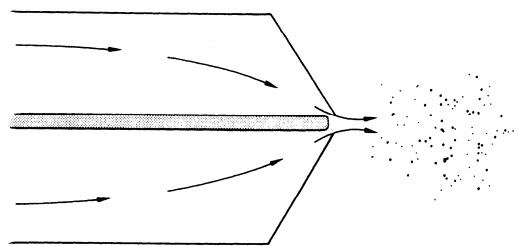
3.1 Mintabevitel

A mintabevitel célja (a többnyire folyadék halmazállapotú) minta jól reprodukálható, nagy hatékonyságú bevitele a lángba úgy, hogy a zavaró hatások minél csekélyebbek maradjanak (a folyadékot finom aeroszolként kell bejuttatni a lángba). A mintabevitel leggyakrabban porlasztás segítségével történik. A porlasztás során keletkező kis méretű cseppek a láng növekvő hőmérsékletű zónáin áthaladva fokozatosan átalakulnak. Fontos, hogy a kellően kis cseppek ($> 5\mu\text{m}$) lehetőleg azonos méretűek legyenek, hogy a keletkező cseppek minél nagyobb részének deszolvatálódása, és ezt követően az alap-, ill. gerjesztett állapotú atomok képződése a láng azonos magasságú részében történjen.

Az oldatok porlasztására az indirekt *pneumatikus porlasztás* a leggyakrabban alkalmazott módszer, melynek hatásfoka kb. 10 %. A 4. ábrán egy előkevert lángokhoz használt, tipikus pneumatikus porlasztórendszer felépítése látható. A minta egy műanyag kapillárison jut be a porlasztóba. Az ábrán bemutatott koncentrikus porlasztóban a kapillárisból kilépő folyadékmintát körülveszi az égést tápláló gáz (levegő). Ez a nagy sebességű gáz, kilépve a porlasztófej elején található keskeny nyíláson nyomáscsökkenést okoz a kapillárisban, mely a folyadék felszívását eredményezi. A nagy sebességű gáz emellett apró cseppekre tördeli a folyadékot, és így aeroszolt kapunk. Ez utóbbi jelenséget nevezik Venturi hatásnak (5. ábra).

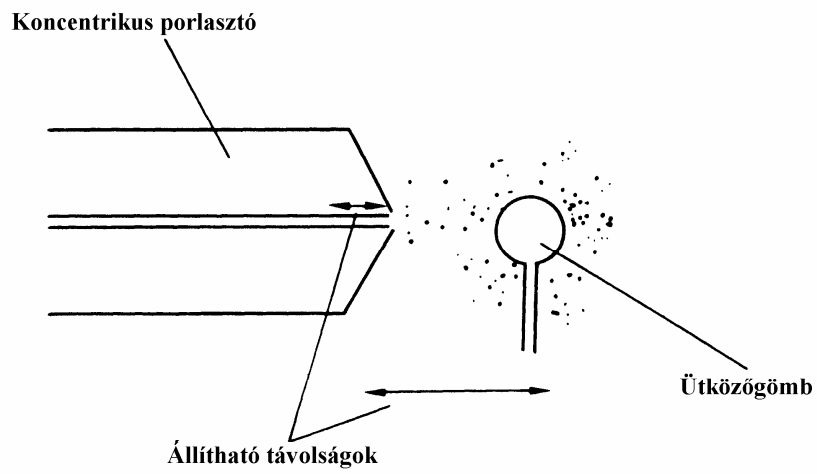


4. ábra
A koncentrikus pneumatikus porlasztórendszer felépítése



5. ábra
A Venturi hatás

A porlasztó kapillárisának helyzete egy csavar segítségével állítható, így módon optimálható a folyadék felszívási sebessége és a képződő cseppek mérete. A képződő primer aeroszol cseppméreteloszlását tovább finomítja a porlasztófejjel szemben elhelyezett ütközőgömb (szekunder aeroszol). Az aeroszol nagyobb cseppei nekicsapódnak az ütközőgömbnek, a kisebb cseppek viszont ki tudják azt kerülni (6. ábra). Az így kapott aeroszol áthaladva a ködkamrán az égőfejen keresztül jut a lángba. A ködkamrában lecsapódott folyadék egy vízzárral ellátott csövön keresztül távozik el.



6. ábra

Az ütközőgömb szerepe a szekunder aeroszol kialakításában

3.2 Égők és lángok

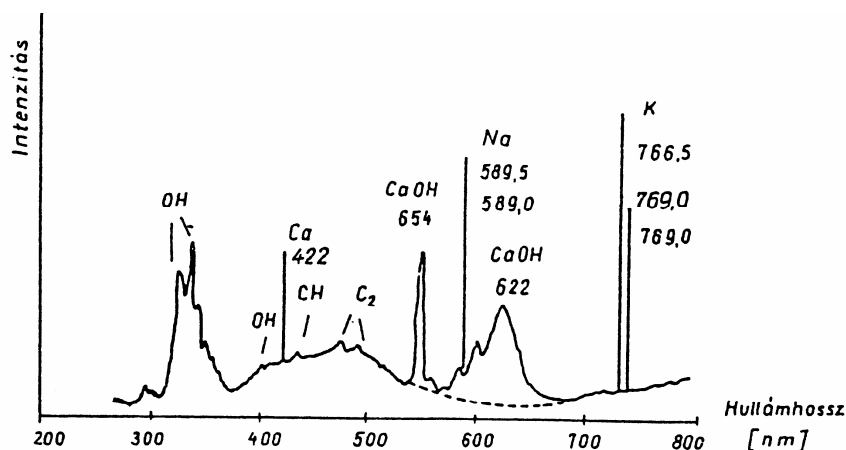
Az első spektrométerek *Meker-égők*et alkalmaztak. Ezek az égők tulajdonképpen olyan csövek, melyek tetejét egy sok lyukból álló lap fedi. Alkalmazásuk kis sebességgel égő lángokhoz megfelelő. Jelenleg a *réses égők* a leggyakrabban használatos égők. A 10 cm hosszú rés különösen a levegő/acetilén lángot alkalmazó abszorpciós mérésekhez előnyös. A réses égők tervezésében a rés szélessége, hossza és a fémtest hővezetése alapvető fontosságú.

A legáltalánosabban használt lángok hőmérséklete 2200-3300 °C tartományba esik (1. táblázat). E hőmérséklettartományban gyakorlatilag csak $E < 4.5$ eV gerjesztési energiájú színekvonalak gerjeszthetők. A lángszínekpekben ily módon a fémek elemeknek csak a kis gerjesztési energiájú, 275 nm-nél nagyobb hullámhosszú atomvonalai (elsősorban alapvonalak) találhatóak meg.

A lángból származó fényemisszió összetett. A leggyakrabban használt acetilén/levegő láng használata esetén az emissziós spektrum a következőkből tevődik össze:

- a láng alapsugárzásából (az oldószerből, általában vízből származó OH gyökök és a lánggázokból keletkező CH, C₂ stb. gyökök sávjaiból),
- a lángban gerjesztett atomok színekvonaláiból és a molekulák sávjaiból.

A nátriumot, káliumot és kalciumot tartalmazó acetilén-levegő láng egyszerűsített emissziós spektrumát mutatja be a 7. ábra.



7. ábra

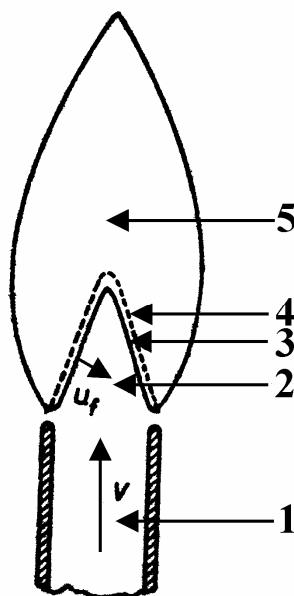
Acetilén-levegő láng emissziós spektruma Na, K és Ca jelenlétében

1. táblázat

A lángspektrometriában alkalmazott, sztöchiometrikus gázelegyű lángokkal elérhető maximális lánghőmérsékletek.

| Elegypár | °C |
|--|------|
| Szénhidrogén (metán, propán-bután) - levegő | 1900 |
| Acetilén - levegő | 2300 |
| Hidrogén - oxigén | 2700 |
| Acetilén - dinitrogén-oxid | 3000 |
| Dicián - oxigén | 4500 |
| Szénszubnitrid (C ₄ N ₂) - ózon | 5300 |

A lángokat többféle szempont szerint osztályozhatjuk. Az egyik felosztás az éghető és az égést tápláló komponens elegyedési módja szerint történik: ha a gázok az égés előtt összekeverednek, mint pl. a Bunsen égőben, akkor *előkevert* lángokról beszélünk, ha az égést tápláló oxigén a lángot körülvevő levegőből jut be a lángba, akkor a lángot *diffúziós* lángnak nevezzük (ilyen pl. a gyertya lángja).



8. ábra

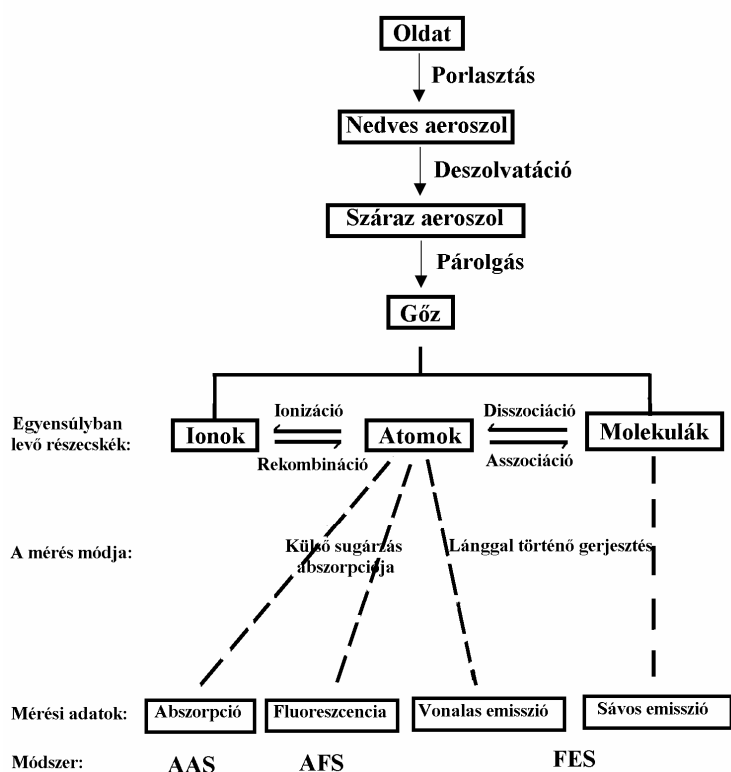
A Bunsen-láng vázlatos rajza

1 az égő szája; 2 az előmelegedési zóna; 3 a reakciózóna; 4 a belső égési zóna; 5 a külső égési zóna, v a gázkeverék áramlási sebessége, u_f a láng égési sebessége

Megkülönböztetjük a lángokat a komponensek áramlási sebessége és az égés sebessége szerint is, így *lamináris* lángoknak nevezzük azokat a lángokat, amelyeknél az áramlást jellemző Reynolds-szám (Re) kisebb mint 2300. Nagyobb Re szám esetén, vagyis nagyobb égési sebesség esetén a láng *turbulens*. Stacionárius, álló láng akkor jön létre, ha a gázok áramlási sebessége (v) azonos az égés ellentétes irányú sebességével (u_f), ha ennél nagyobb, a láng "elszáll", ha kisebb, "visszaég".

3.3 A lángban végbemenő folyamatok

A folyadékcseppből először elpárolog az oldószer, és szilárd aeroszolrészecske (mikrométerű sókristály) keletkezik, mely a következő lépésben elveszíti kristályvizét (ha ezzel rendelkezett), majd megolvad és elpárolog, vagyis molekulagőz képződik. A láng nagyobb hőmérsékletű zónáiban végbe megy a molekulák termikus disszociációja: alapállapotú atomok keletkeznek (az atomabszorpciós elemzésekhez csak ezek a részecskék hasznosak!). Természetesen, ha a lánghőmérséklet lehetővé teszi, a termikus folyamatok tovább mennek, az alapállapotú atomokkal egyidejűleg a lángban gerjesztett atomok, sőt ionok is jelen lesznek (ezek a gerjesztett részecskék csak az atomemissziós elemzésekhez hasznosak!).



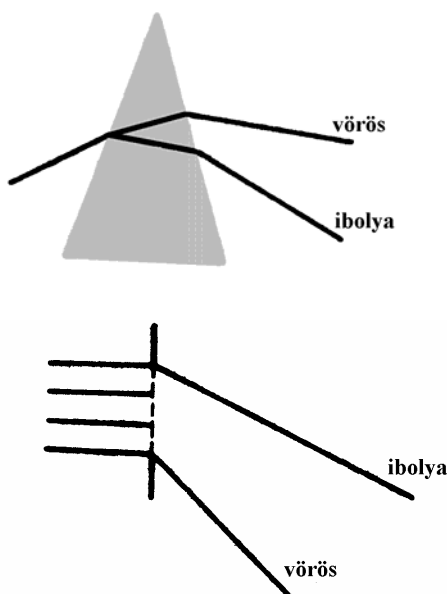
9. ábra
A lángban végbemenő folyamatok

3.4 A fény felbontása

A lángot elhagyó fényt megfelelő optikai berendezésen keresztül vezetjük a detektáló egységhez. A láng alapsugárzása, illetve a jelenlevő más fémek emissziója miatt ugyanis közvetlen fényméréssel nem kaphatunk helyes eredményeket. Az optikai berendezés segítségével igyekszünk a zavaró sugárzásokat kiiktatni, s csupán a vizsgált fémre jellemző, közel monokromatikus fénysugarat engedjük a detektorba jutni. Míg korábban különböző *színszűrőkkel* igyekeztek megoldani ezt a feladatot, ma már gyakorlatilag csak *monokromátorok*at használnak. A monokromátorok kb. 0.01-1 nm szélességű keskeny hullámhossz-tartományt képesek elkülöníteni egy széles (190-800 nm) színektartományon belül. A monokromátorok két fő típusa a *prizma* és az *optikai (diffrációs) rács*. A vizsgálathoz szükséges hullámhosszt a prizma vagy a rács forgatásával választják ki. A rés szélességének növelésével a fényintenzitás ugyan nő, de a spektrális tisztasága csökken.

A *prizma* anyaga UV-tartományban kvarc, láthatóban üveg. A prizmás monokromátorok előnye, hogy fénydús spektrumot adnak; hátrányuk viszont, hogy felbontóképességük kicsi.

Az *optikai rács* olyan üveg-, kvarc- vagy tükröző fémfelület, amelyen egymáshoz közel eső, egymástól egyenlő távolságra levő (1000-4800 vonás/mm) párhuzamos rovátkák (karcolatok) vannak. A karcolatok köze fényáteresztő rés, a karcolat maga a fényt át nem eresztő akadály. A nagyszámú karcolat miatt igen éles maximumokkal rendelkező elhajlási interferenciaképet kapunk (Huygens-elv). A fehér (vagyis kevert) fényel megvilágított rács a különböző hullámhosszúságú sugarakat különbözőképpen téríti el. Az egyes hullámhosszaknak, vagyis a színeknek más és más irányba eső éles vonalak felelnek meg, azaz a rács - akár a prizma - homogén színekre bontja a fehér fényt. A 10. ábra a prizmával és a ráccsal előállított diszperziós, illetve diffrációs színek néhány színének sugármenetét mutatja. Optikai rácsként ma már szinte kizárólag tükröző fémfelületet használnak (lásd 11.a és b ábrákban). A 2. táblázat pedig a különböző színekhez tartozó hullámhosszakot tartalmazza.



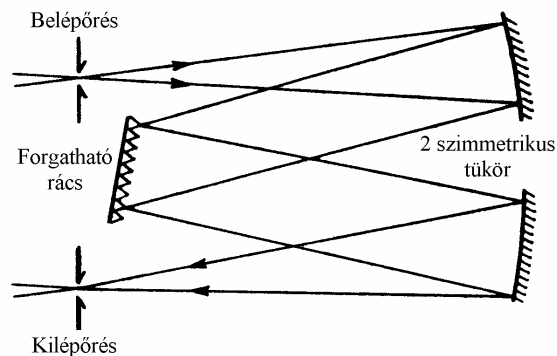
10. ábra

A prizmával és a ráccsal előállított spektrum néhány színének sugármenete

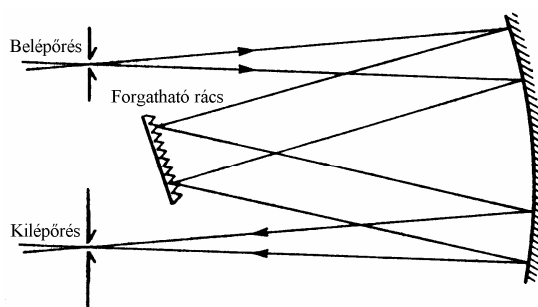
2. táblázat
Különböző színárnyalatokhoz tartozó hullámhosszak

| Színárnyalat | Hullámhossz (nm) |
|--------------|------------------|
| Vörös | 720 |
| Narancsvörös | 656 |
| Narancs | 600 |
| Sárga | 589 |
| Zöld | 495 |
| Zöldeskék | 490 |
| Kék | 410 |
| Ibolya | 396 |

Ma már az optikai rácsokat többnyire nem szimmetrikus karcolatokkal, hanem ún. echelette karcollással látják el, a fényerősség növelése érdekében. Az optikai rács alaptípusai: a) síkrács lencsékkel vagy tükrökkel kombinálva (pl. Czerny-Turner- vagy az Ebert-elrendezés), b) konkáv rács (pl. Paschen-Runge-elrendezés), c) prizma és rács kombinációja.



11.a ábra
A Czerny-Turner Ebert-elrendezés

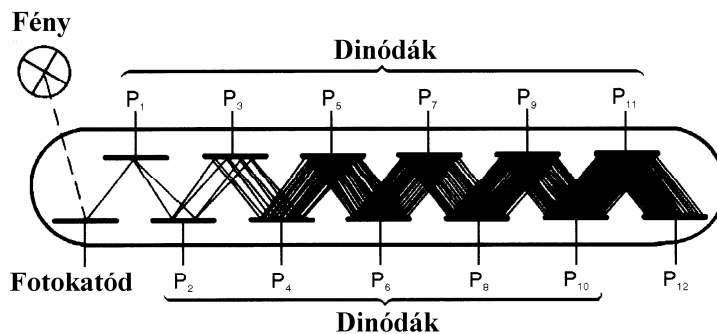


11.b ábra
Az Ebert-elrendezés

3.5 Detektor

A monokromátoron keresztüljutott fény erősségét különböző mérőműszerekkel mérhetjük. A lángfotometriás módszerek kialakulásának első éveiben használatos fotográfias fénymérés a gyakorlatból mára már teljesen kiszorult, helyettük manapság kizárólag fotocellát vagy fotoelektron-sokszorozót alkalmaznak. A *fotoelektron-sokszorozók* erősítési faktora (az anódra érkező elektronok száma osztva a katódot elhagyó elektronok számával) a 10^{10} értéket is elérheti. Ez azt jelenti, hogy elektronok-sokszorozóval olyan kis intenzitású fény is észlelhető, amely a legérzékenyebb fotográfiai emulzió is csak több órás expozíció esetén hoz létre mérhető feketedést.

A fotoelektron-sokszorozók működésének elve az, hogy a K katódra érkező fotonok külső fényelektromos hatással elektronokat váltanak ki, amelyek a katód és a P1 dinód közötti feszültségesés hatására a dinód felé áramlanak. A P1 dinód felületén a beeső elektronok szekunder elektronemissziót hoznak létre, amelynek intenzitása nagyobb, mint a primer elektronáramé. Ez a folyamat a következő dinódokon (P2-P11) megismétlődik, egészen az anódig (A). Az elektronok száma exponenciálisan növekszik a dinódák számával (12. ábra).



12. ábra

Fotoelektron-sokszorozós detektáló rendszer vázlata

4. LÁNGEMISSZIÓS SPEKTROMETRIA (FES)

A lángemissziós spektrometria tulajdonképpen a minőségi analízisből ismert lángfestési próbának a mennyiségi analitikai alkalmazása. Mint azt korábban említettük, már az alkimisták is tudták, hogy egyes anyagok a színtelen (borszesz) lángot jellemző módon színezik. Egyes elemek atomjai különösen könnyen párolgó vegyületük alakjában, már a gázláng néhány száz °C fokos hőmérsékletén gerjednek, ionizálódnak, és a felvett hőenergiát jellemző hullámhosszúságú - tehát jellemző színű - fény alakjában sugározzák vissza. Különösen az alkáli- és alkáliföldfémeknek van meg ez a tulajdonsága, más elemek atomjai azonban csak jóval nagyobb - esetleg csak több ezer fokos hőmérsékleten gerjednek. Ha egy szilárd anyag vizsgálatánál az anyagot sósavval nedvesítjük meg, és kb. 1 mm átmérőjű karikára görbített végű platina huzalra tapasztva nem világító gázlángba helyezzük, megfigyelhetünk valamely fellobbanó színt. Sokkal pontosabbá tehetjük a vizsgálatot, ha nem szabad szemmel, hanem kis kézi spektroszkóppal észleljük és figyeljük meg a lángfestést. Ebben az esetben a készülék látóterében megjelenő színes vonalak hullámhossza is megállapítható a látható színek tartományban (400 és 800 nm között).

A lángemissziós vizsgálatok elméleti alapja, hogy amikor egy atom egy energiakvantumot elnyel, *gerjesztett állapotba* kerül. Ha a gerjesztett atom visszatér az alapállapotba, fényt bocsát ki. Amikor például üveget hevítünk gázlángban, a sárga fény úgy jön létre, hogy a gerjesztett nátriumatomok visszajutnak az alapállapotba. A kibocsátott fény energiájából kiszámolható a fény frekvenciája vagy hullámhossza:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

A h arányossági tényező a Planck-féle állandó ($6.63 \cdot 10^{-34}$ Js), ν a fény frekvenciája, λ a fény hullámhossza, c a fény sebessége vákuumban ($\approx 3 \cdot 10^8$ m/s).

Az atomok gerjesztési energiája és a kibocsátott fény hullámhossza az atomok minőségére jellemző. A gerjesztett állapotban levő atomok száma a hőmérséklettel exponenciálisan nő, a nagy gerjesztési energiájú atomok kis hányada lesz csak gerjesztett állapotban a láng hőmérsékletén. A gerjesztett állapot élettartama csupán 10^{-8} s nagyságrendű, ennek elteltével az atom spontán emittál egy fotont. A lángemissziós spektrometriás elemzések során a mintaoldatot lángba porlasztjuk és az emittált fény erősségét (intenzitását) mérjük. Az így mért emisszió alapján, ismert koncentrációjú oldatokkal nyert összehasonlító görbék segítségével meghatározhatjuk az ismeretlen minta koncentrációját.

Nagyobb mintakonzentrációk esetén fellép az önabszorpció jelensége is: a láng belsejében levő atomok által emittált fény egy részét a láng külső (alacsonyabb hőmérsékletű) részén található gerjesztetlen fématomok elnyelik, majd a tér minden irányába kisugározzák, így a detektor irányába kevesebb fény jut, a mért emisszió tehát kisebb.

A lángemissziós spektrometria gyors és olcsó módszer, amely elsősorban a könnyen gerjeszthető alkálifémek, alkáliföldfémek elemzéséhez alkalmas. A többi elem a láng viszonylag alacsony hőmérséklete miatt kevésbé gerjeszthető. Az alacsony hőmérséklet miatt viszont különösen a könnyen ionizálódó alkálifémek esetén ez a módszer igen érzékeny, mivel a nagyobb hőmérsékletű sugárforrásokban (pl. plazmában) a gerjesztett atomhányad csökken a nagymérvű ionizáció hatására. Napjainkban különösen az orvosi diagnosztikában terjedt el, a vér illetve más testnedvek nátrium, kálium tartalmának vizsgálatához. A módszer alkalmazási területe magasabb hőmérsékletű lángok használatával (acetilén/dinitrogén-oxid) jelentősen kiterjeszhető.

5. LÁNGATOMABSORPCIÓS SPEKTROMETRIA (FAAS)

Az atomabszorpciós módszer alapállapotú, szabad atomok fényelnyelésének mérésén alapuló mennyiségi analitikai eljárás. Az alapállapotú atomok elektromágneses sugárzás (fény) hatására gerjesztődnek (elektrongerjesztés), miközben a gerjesztési energiának megfelelő hullámhosszúságú fotont elnyelnek. Az atomok abszorpciós spektruma (amint az emissziós spektruma is) vonalas szerkezetű, a vonalak pontosan meghatározott hullámhossznál jelentkeznek és nagyon kicsi, megközelítőleg 0.001 nm a félértékszélességük. Az atomok ilyen típusú abszorpciós spektruma adja az atomabszorpciós módszer nagy szelektivitását. Egy adott elem legjobb vonalának hullámhosszán a többi atom elnyelésének nagyon kicsi a valószínűsége, ez azt eredményezi, hogy összetett, sok elemet tartalmazó rendszerek is elemezhetők az elemek kémiai elválasztása nélkül. Ez a lehetőség nagy előnyt jelent a molekulák fényelnyelésének mérésén alapuló spektrometriás módszerekkel szemben, ahol a sávós abszorpció következtében nagy az optikai zavarás valószínűsége és általában csak elválasztási módszerek alkalmazásával lehet összetett rendszereket elemezni.

Az atomabszorpciós módszer az atomforrásban kialakuló szabad atomok koncentrációját méri. Az elemzendő fém vonalán észlelt fényintenzitás csökkenés és a fém szabad atom koncentrációja közötti összefüggés a Lambert-Beer törvénnyel írható le.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = a \cdot c \cdot l$$

ahol A = abszorbancia

I_0 = a fény intenzitása az abszorpció előtt

I = a fény intenzitása az abszorpció után

a = abszorpciós koefficiens (anyagi minőségtől függő állandó)

c = az atomizáló tér (láng) egységnyi térfogatában levő alapállapotú, szabad atomok száma

l = az az úthossz, amit a sugárnyaláb az atomizáló térben megtesz

Az abszorbancia tehát lineáris összefüggésben van a térfogategységben jelenlevő alapállapotú, szabad atomok számával. A lángban képződő alapállapotú atomok száma pedig arányos a megfelelő oldatkoncentrációval. Kétszer akkora oldatkoncentráció kétszer akkora alapállapotú atomkoncentrációt szolgáltat az atomizálótérbe. (A helyes elemzés további feltétele persze, hogy a kalibráló oldat és a mintaoldat mintabeviteli és atomizációs körülményei azonosak legyenek.)

Magas hőmérsékleten az atomok egy része gerjesztődik, sőt egy része ionizálódik is. A statisztikus mechanika szerint az alap- és gerjesztett állapotban levő atomok számának aránya a hőmérséklet függvényében a következő összefüggés szerint változik:

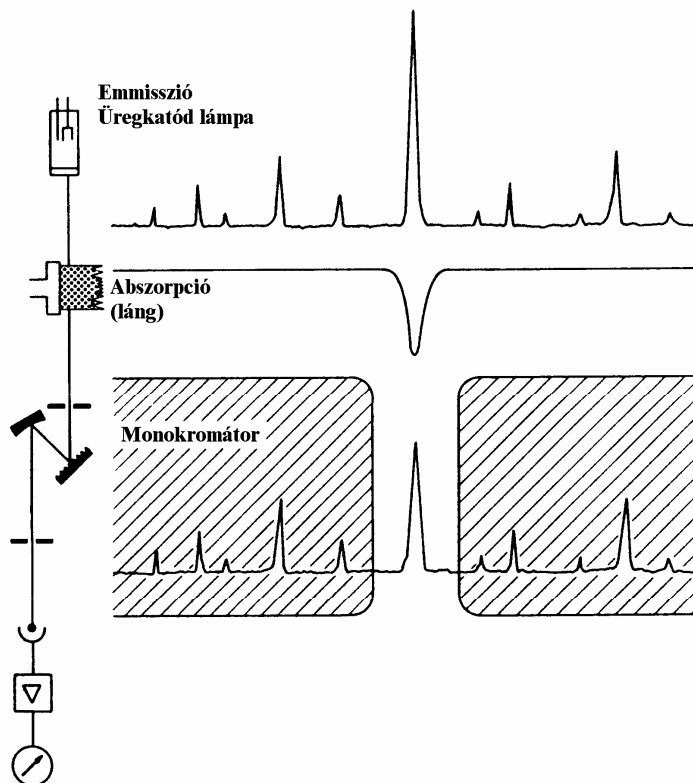
$$\frac{N_q}{N_0} = \frac{g_q}{g_0} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

ahol N_q a gerjesztett, N_0 az alapállapotban levő atomok száma; g_q és g_0 a kétféle állapothoz tartozó statisztikus súly; k a Boltzmann-állandó; T az abszolút hőmérséklet.

Az egyenlet alapján kiszámítható a gerjesztett és az alapállapotban levő atomok számaránya a lángban 2000-3000°C-on, s megállapítható, hogy a gerjesztett atomok száma elhanyagolhatóan kicsi az alapállapotban levő atomokéhoz képest. Ez kedvező körülmény az atomabszorpciós mérések szempontjából.

Ahhoz, hogy atomabszorpciós méréseket végezhessünk, a mérendő elem karakterisztikus, éles vonalas színeképét létrehozó sugárforrás fényét át kell bocsátani a lángon, amelybe a mintaoldatot finom permet formájában porlasztjuk be. A színeképnek azt a szűk tartományát, amelyben az elem rezonanciavonala van, monokromátorral választjuk el a színekép többi részétől. A kiválasztott rezonanciavonal a

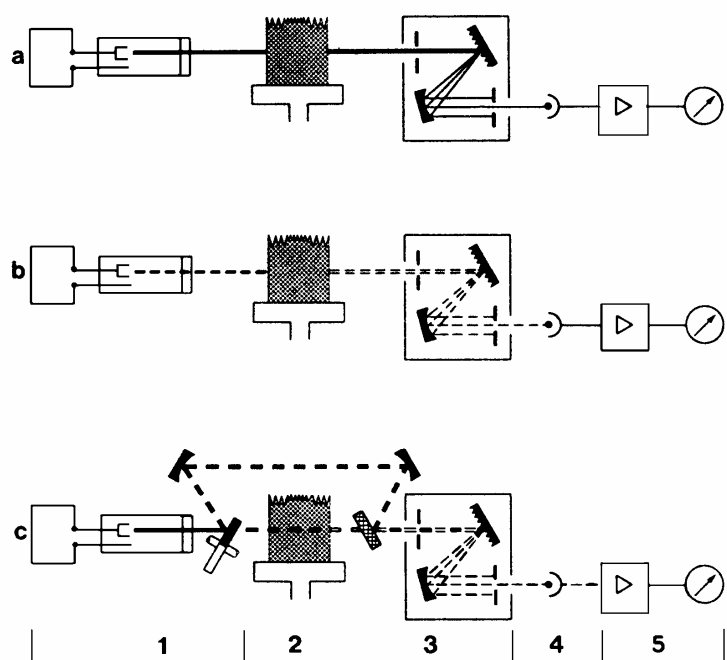
fényérzékelő detektorba (pl. fotoelektron-sokszorozóba) jut, amelynek kimenő jelét erősítik. Az atomabszorpciós spektrométer elvi felépítése a 13. ábrán látható.



13. ábra

Az atomabszorpciós spektrométerek felépítése

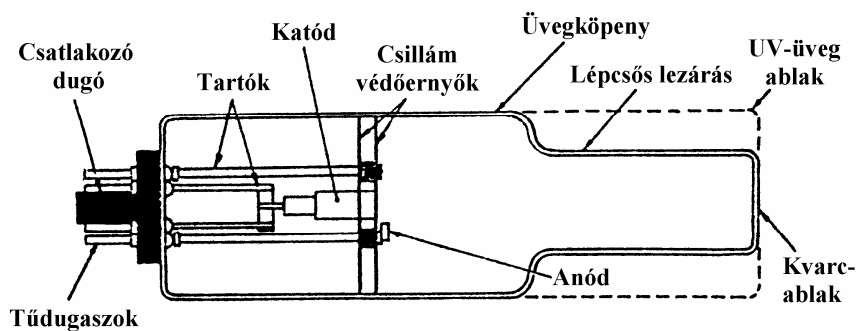
Az abszorpciós mérés során a lángban (atomforrásban) keletkező emissziót célszerű kirekeszteni, ami a fényforrás fényének modulálásával (a fény adott frekvenciával történő szaggatásával, vagy impulzusszerű megvilágítással) és a megfelelő jelfeldolgozással oldható meg (14.b ábra). Így az üregkatódból származó jelet a detektor erősítő rendszerében váltóáramú jelként dolgozhatjuk fel, ellentétben a lángból származó sugárzás egyenáramú jelével. Utóbbi jelet így alkalmas áramköri megoldással (pl. kondenzátorral) elválaszthatjuk, kiszűrhetjük a váltóáramú hasznos jel mellől. Ennek megvalósítása alapján egyfényutas és kétfényutas készülékeket különböztetünk meg (14.b és 14.c ábrák)



14. ábra

Az egy- (a, és b), illetve kétfényutas (c), atomabszorpciós spektrométerek felépítése (1: sugárforrás, 2: láng, 3: monokromátor, 4: detektor, 5: adatfeldolgozó, kijelző egység)

Az atomabszorpciós méréshez olyan fényforrásra van szükség, amely intenzív vonalas spektrumot ad, és az emittált vonalak félértékszelessége csekély. Ilyen fényforrás az *üregkatódlámpa*, mely egy speciális kisülési cső. A katód a meghatározandó elemről készült, hengeres alakú test. A kisülés a katód és anód közé kapcsolt kb. 300-400 V feszültség hatására jön létre a katód elektronemissziója révén. Az elektromos erőterben felgyorsuló elektronok a nemesgáz töltőgáz lavinászerű ionizációját idézik elő. A nagy sebességgel mozgó nemesgáz ionok becsapódnak a katód felületére és fématomokat szakítanak ki a katódból (katódporlasztás). Így keletkeznek a meghatározandó elem szabad atomjai, melyek a nagysebességű nemesgáz ionokkal ütközve gerjesztődnek és az elemre jellemző vonalas spektrumot emittálnak. Az üregkatódlámpák általában egyelemesek, tehát minden újabb elem meghatározásánál cserélnünk kell a fényforrást.



15. ábra

Az üregkatódlámpa felépítése

Az atomabszorpciós spektrometriás módszerrel minden olyan elem meghatározható, amelynek rezonanciavonala a spektrum azon területére esik, amelyet a spektrofotométerrel mérni lehet, és amely atomos állapotba hozható az abszorpciós térben. A legtöbb készülék az UV és látható (190-800 nm) tartományban használható. A nemesgázok, halogének és C, H, N, O, S, P nem határozható meg, mivel ezek rezonanciavonala 190 nm-nél kisebb. Azok az elemek, amelyeknek oxidja nem bomlik el a láng hőmérsékletén, illetve amelyeknek a lángban oxidja vagy hidroxidja keletkezik, nehezen határozható meg.

6. ZAVARÓHATÁSOK

Spektrális zavaróhatások (ún. additív zavaróhatások). Ide tartoznak a készülék optikai elrendezéséből, felbontóképességének korlátozott voltából, vonal egybeesésből (koincidenziából) származó zavaróhatások. Ezeket a zavaróhatásokat nagyobb felbontóképességű, más optikai elrendezésű, nagyobb teljesítőképességű készülékkel, vagy a módszer megváltoztatásával (Pl. FES helyett FAAS alkalmazásával) lehet csökkenteni, vagy kiküszöbölni.

Fizikai zavaróhatások (ún. arányos zavaróhatások). A mintaoldat fizikai sajátságainak (viszkozitás, felületi feszültség, gőznyomás, hőmérséklet) megváltozása jelentősen megváltoztathatja a mért jelet, mivel ezek a sajátságok hatással vannak a folyadékporlasztásos mintabevitel hatékonyságára. Ugyancsak fizikai zavaróhatásnak számít a lángban keletkező sórészecskéken történő fényszóródás, emiatt kerülendő a nagy (1-2 %-nál nagyobb) összes sókoncentrációval bíró oldatok elemzése.

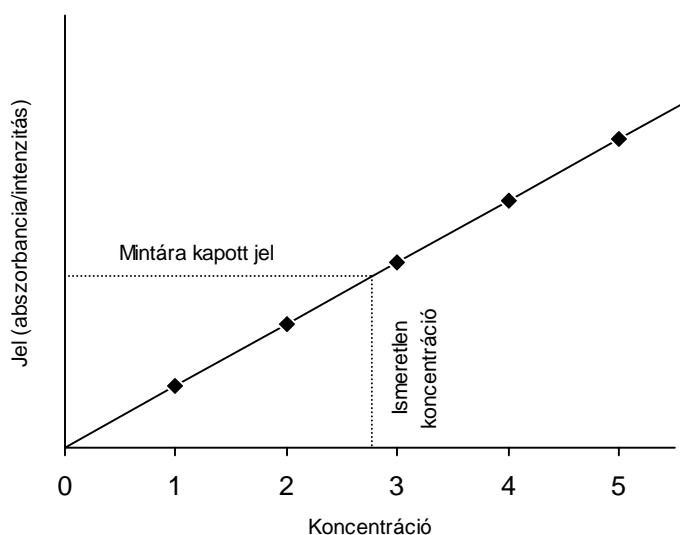
Kémiai zavaróhatások (ún. exponenciális zavaróhatások). *Gázfázisú kémiai zavarás* akkor jelentkezik ha a komponensek (atomok, ionok, gyökök) gőz, ill. gáz állapotba jutásuk után fejtik ki egymásra hatásukat. Ide sorolható a fémeknek a láng gyökeivel (O, H, OH) történő vegyületképződése, a disszociációs és ionizációs egyensúlyok eltolódása, melyek erősen befolyásolhatják a vizsgált részecsketípus koncentrációját. *Kondenzált fázisú kémiai zavarás* akkor jelentkezik, ha a komponensek közötti kölcsönhatás a minta gőzzé alakulása előtt, már a bepárlódás során a folyadékcseppben, szilárd- vagy olvadékfázisban kialakul. Ennek a zavaróhatásnak tipikus példája a minta komponenseiből nehezen párologó, magas hőfokon disszociáló vegyületek képződése (pl. PO_4^{3-} , Al^{3+} , SiO_3^{2-} , Ti^{4+} ionok zavaróhatása alkáliföldfémekre és ritkaföldfémekre). A kémiai zavaróhatások tehát a fényemisszióra képes gerjesztett ionok (FES-nél), illetve a fényt elnyelni képes alapállapotú atomok (FAAS-nál) koncentrációját csökkentik.

7. KIÉRTÉKELÉSI MÓDSZEREK

A lángspektrometriában leggyakrabban az összehasonlító és a standard addíciós kiértékelési módszereket használjuk.

Az *összehasonlító módszer* nagyszámú, azonos típusú minta sorozatelemzéséhez alkalmazható. Az összehasonlító oldatsorozat (standardok) a vizsgálandó elemeket növekvő koncentrációban tartalmazza. Emellett a standardok a mintában jelenlevő egyéb komponenseket (kationokat, anionokat, szervesanyagot, oldószert) is tartalmazhatják átlagkoncentrációban. Mivel az így nyert hitelesítő oldatsorozat összetétele körülbelül azonos a mintáéval, a fellépő zavaróhatások is közel azonos mértékűek lesznek. Az oldatsorozat tagjai leggyakrabban egy pontos koncentrációjú törzsoldat megfelelő hígításai.

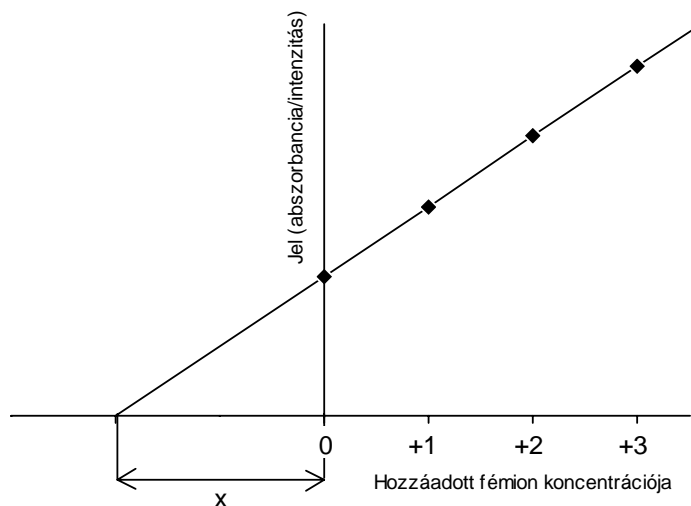
A módszer csak azonos típusú és nem nagyon ingadozó összetételű minták esetén szolgáltat analitikailag megbízható eredményeket. Nagy hibával határoznánk meg pl. kalciumot, ha vérszérumhoz, vízmintához vagy kőzetből készült oldatokhoz azonos összetételű kalcium hitelesítő oldatsorozatot használnánk. Az említett mintákban nemcsak a kalcium mellett jelenlevő komponensek koncentrációja különbözik szélsőségesen, hanem a fellépő zavaróhatások típusa is más-más lehet. Összehasonlító kiértékelési módszerrel kapott tipikus kalibrációs diagramokat láthatunk a 16. ábrán.



16. ábra

Az összehasonlító kiértékelési módszer

A *standard addíciós módszer* elsősorban az ún. exponenciális zavaróhatások fellépése esetén alkalmazzuk abban az esetben, ha nem tudjuk pontosan a zavaróhatás okát, vagy nem ismerjük a zavaró komponensek minőségét, ill. koncentrációját. A módszer lényege, hogy a mintaoldatot 3-5 egyenlő részre osztjuk. Az egyes részletekhez a vizsgálandó fémion növekvő koncentrációjú részleteit adjuk azonos térfogatban (a különböző mértékű hígulás kiküszöbölése érdekében). Az első részlethez nem adunk fémion tartalmú oldatot, így ez a részlet az eredeti fémion mennyiségét tartalmazza (ez az ismeretlen, az addíciós tagok ún. +0 tagja), a többi tagokhoz ismert növekvő mennyiségű fémion tartalmú oldatot adunk. A kapott értékeket a 17. ábrán látható módon kell ábrázolni. A kapott értékeket (emissziós intenzitás, vagy abszorbancia) összekötő egyenes az origón túl metszi az abszcisza tengelyt. A tengelymetszet és az origótól balra levő távolságot ugyanolyan koncentráció-léptékben ábrázolva, mint a jobb oldalon, a tengelymetszetből megkaphatjuk az ismeretlen minta fémtartalmát. A módszer alkalmazhatóságának feltétele, hogy a mérési pontok egyenessel közelíthetők legyenek. A standard addíciós módszernek, azonban sok mintára történő elvégzése a mérést igen munkaigényessé teszi, így sorozatmérésre gyakorlatilag nem alkalmazható. Ugyancsak nehézségbe ütközik a módszer használata, ha a rendelkezésre álló mintaoldat térfogata korlátozott (1-2 mL). Bonyolult (főleg szervesanyag mátrixú) minták esetén azonban gyakran használjuk.



17. ábra
A standard addíció módszere

8. A GYAKORLATON ELVÉGZENDŐ FELADATOK

8.1 Lángemissziós spektrometriás elemzések

1. Csapvíz Na-ion tartalmának meghatározása összehasonlító kalibrációs módszerrel

Kalibráló oldatsorozat: A rendelkezésre álló 25 mg/L koncentrációjú Na⁺ törzsoldatból készítsen 1, 2, 3, 4 és 5 mg/L koncentrációjú standardoldatokat 25 mL-es mérőlombikokba.

Minta: 0.5-1 percig engedjen szabadon vizet a csapból, majd egy kisebb főzőpohárba engedjen kb. 20 mL csapvizet. A vízmintából készítsen 10- és 20-szoros hígítást 25 mL-es mérőlombikokba, de őrizze meg elemzéshez az eredeti vízminta maradékát is (hígítatlan minta).

Feladat: Adja meg a csapvíz Na⁺-tartalmát mg/L egységben.

2. Csapvíz Na-ion tartalmának meghatározása standard addíciós kalibrációs módszerrel

Minta: 0.5-1 percig engedjen szabadon vizet a csapból, majd egy kisebb főzőpohárba engedjen kb. 20 mL csapvizet. A vízminta 10-szeres hígítású oldatait használja az elemzésekhez, ezért mérjen be 2.5-2.5 mL térfogatú csapvizet a négy 25 mL-es mérőlombikba (későbbi kalibrációs oldatsorozat).

Kalibráló oldatsorozat (standard addíciós tagok): A rendelkezésre álló 25 mg/L koncentrációjú Na⁺-törzsoldatból olyan térfogatokat mérjen ki (az előbb előkészített) három mérőlombikba, hogy azok feltöltés után a minta eredeti (ismeretlen) Na-koncentrációjához képest rendre +1, +2 és +3 mg/L koncentrációnyival tartalmazzanak többet. A negyedik mérőlombikhoz ne adjon Na⁺-ot, így ez lesz maga a meghatározandó minta („+0” tag). Töltse jelig a mérőlombikokat.

Feladat: Adja meg a csapvíz Na⁺-tartalmát mg/L egységben.

3. Béres Csepp[®] Na-ion tartalmának meghatározása összehasonlító kalibrációs módszerrel

Kalibráló oldatsorozat: A rendelkezésre álló 25 mg/L koncentrációjú Na⁺-törzsoldatból készítsen 1, 2, 3, 4 és 5 mg/L koncentrációjú standardoldatokat 25 mL-es mérőlombikokba.

Minta: A Béres Csepp[®]-ből készítsen 10- és 50-szeres hígítást 25 mL-es mérőlombikokba.

Feladat: adja meg a gyógykészítmény egyetlen cseppjének (55 µL) Na⁺-tartalmát µg egységben.

4. Ismeretlen minta Na-ion tartalmának meghatározása összehasonlító kalibrációs módszerrel

Törzsoldat: 25 mg/L Na⁺

Kalibráló oldatsorozat: A rendelkezésre álló 25 mg/L koncentrációjú Na⁺-törzsoldatból készítsen 1, 2, 3, 4 és 5 mg/L koncentrációjú standardoldatokat 25 mL-es mérőlombikokba.

Minta: a számozott kémcső teljes (ismeretlen Na⁺) tartalmát öntse 100 mL-es mérőlombikba, majd töltse jelig. (Ismeretlent mindenki külön kap, de a kalibráló oldatsorozatot a csoport közösen készíti el.)

Feladat: adja meg a kémcsőben levő oldat összes Na⁺-tartalmát µg egységben.

8.2 Lángatomabszorpciós spektrometriás elemzések

5. Csapvíz Ca-ion tartalmának meghatározása összehasonlító kalibrációs módszerrel

Kalibráló oldatsorozat: A rendelkezésre álló 50 mg/L koncentrációjú Ca^{2+} -törzsoldatból készítsen 2, 4, 6, 8 és 10 mg/L koncentrációjú standardoldatokat 25 mL-es mérőlombikokba.

Minta: 0.5-1 percig engedjen vizet a csapból, majd egy kisebb főzőpohárba engedjen kb. 20 mL csapvizet. A vízmintából készítsen 10- és 50-szeres hígítást 25 mL-es mérőlombi-kokba, de őrizze meg elemzéshez az eredeti vízminta maradékát is (hígítatlan minta).

Feladat: Adja meg a csapvíz Ca^{2+} -tartalmát mg/L egységben.

6. Ismeretlen minta Cu-ion tartalmának meghatározása standard addíciós kalibrációs módszerrel

Minta: a számozott kémcső teljes (ismeretlen Cu^{2+}) tartalmát öntse 100 mL-es mérőlombikba, majd töltsé jelig.

Kalibráló oldatsorozat (standard addíciós tagok): A rendelkezésre álló 25 mg/L koncentrációjú Cu^{2+} -törzsoldatból olyan térfogatokat mérjen ki (az előbb előkészített) három 25 mL-es mérőlombikba, hogy azok a mintaoldattal való feltöltés után a minta eredeti (ismeretlen) Cu-koncentrációjához képest rendre +1, +2 és +3 mg/L koncentrációnyival tartalmazzanak többet. Ezt követően töltsé jelig a 25 mL-es mérőlombikokat a 100 mL-es mérőlombik tartalmával. A 100 mL-es mérőlombikban megmaradt oldat a meghatározandó minta („+0” tag).

Feladat: adja meg a kémcsőben levő oldat összes Cu^{2+} -tartalmát μg egységben.

7. Béres Csepp[®] Cu-ion tartalmának meghatározása standard addíciós kalibrációs módszerrel

Minta: a Béres Csepp[®] minta 100-szoros hígítású oldatait használja az elemzésekhez, ezért mérjen be 0.25-0.25 mL térfogatú Béres Csepp[®]-et a négy 25 mL-es mérőlombikba (későbbi kalibrációs oldatsorozat).

Kalibráló oldatsorozat (standard addíciós tagok): A rendelkezésre álló 25 mg/L koncentrációjú Cu^{2+} -törzsoldatból olyan térfogatokat mérjen ki (az előbb előkészített) három 25 mL-es mérőlombikba, hogy azok a mintaoldattal való feltöltés után a minta eredeti (ismeretlen) Cu-koncentrációjához képest rendre +1, +2 és +3 mg/L koncentrációnyival tartalmazzanak többet. Ezt követően töltsé jelig a 25 mL-es mérőlombikokat. A negyedik mérőlombikhoz ne adjon Cu^{2+} -t, így a feltöltés után kapott oldat lesz maga a meghatározandó minta („+0” tag).

Feladat: adja meg a készítmény egyetlen cseppjének (55 μL) Cu^{2+} -tartalmát μg egységben.

8. Béres Csepp[®] Cu-ion tartalmának meghatározása összehasonlító kalibrációs módszerrel

Kalibráló oldatsorozat: A rendelkezésre álló 25 mg/L koncentrációjú Ca^{2+} -törzsoldatból készítsen 1, 2, 3, 4 és 5 mg/L koncentrációjú standardoldatokat 25 mL-es mérőlombikokba.

Minta: A Béres Csepp[®]-ből készítsen 20-, 50- és 100-szoros hígításokat 100 mL-es mérőlombikokba.

Feladat: adja meg a készítmény egy cseppjének (55 μL) Mn^{2+} -tartalmát μg egységben.

8.3 Általános utasítások a gyakorlat végrehajtásához, az eredmények kiértékeléséhez:

1. Az oldatok hígítása 0.1 mol/L koncentrációjú salétromsavval történjen. Ugyanez az oldat jelenti az ún. vakoldatot is. Az elemzésnél mérje meg a vakoldatot is, a jel 10 egymást követő leolvasása szükséges a kimutatási határ megadásához (vakoldat szórása).
2. A standardoldatok elkészítéséhez használja az ún. hígítási egyenletet: $c_1 V_1 = c_2 V_2$, ahol, c_1 a törzsoldat koncentrációja, V_1 a törzsoldatból bemérendő térfogat, c_2 a készítendő standardoldat koncentrációja, V_2 pedig a készítendő standardoldat térfogata.
3. Az oldatokat elkészítésük után alaposan rázza össze és tartsa a mérőlombikot lezárva. A mérőlombikot újra össze kell rázni közvetlenül azelőtt, hogy az oldatot a spektrométerbe juttatnánk.
4. Az oldatok elemzésének sorrendje: először a vakoldat és a standardoldatok növekvő koncentrációban, majd ezt követően a minták (ha vannak hígítások, először a leghígabbat mérjük).
5. Ne felejtse számolni az esetleges hígításokkal, a megfelelő koncentráció/mértékegységekben adja meg az eredményt!
6. Számolja ki és adja meg a vizsgált elem esetén az analitikai érzékenységet, kimutatási határt, és egy szabadon választott standardoldatra a szórást (a csoport tagjai különböző tagokra számolják ki a szórást).

A jegyzőkönyvre kapott jegyet legalább egy-egy érdemjeggyel csökkentik:

1. a kapott eredmény több, mint 10%-os eltérése a valódi értéktől
2. számítási hiba
3. nem megfelelő mértékegység
4. kalibrációs grafikon tengelyei feliratának hiánya
5. nem megfelelően elkészített jegyzőkönyv (lásd az útmutatót)

Gyakorlati jegy: a ZH-ra, a jegyzőkönyvre és a gyakorlat végrehajtására kapott érdemjegyek közül a legkisebb.

8.4 Útmutató az analitikai gyakorlaton elkészített jegyzőkönyv elkészítéséhez

Gyakorlat címe (Név, szak, dátum)

ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÓ

Az a jó elméleti összefoglaló, amit a hallgató a téma részletesebb elméleti leírásának (silabusz) alapos áttanulmányozása után szűr le magának és ír le nagyjából egy oldal terjedelemben. Kevés értelme van egy olyan (akár hosszú oldalakon keresztül hőmpölygő) összefoglalásnak, ami csupán néhány válogatott fejezetből kiálló fontosabb mondatokat, bekezdéseket tartalmazza.

Mivel az analitikai meghatározások végrehajtása általában nagy körültekintést, gondos, precíz munkavégzést kíván meg, elvárható, hogy mindezeket a jegyzőkönyv küllemében is sugározza (füzet, lap minősége, írás olvashatósága, a szöveg stílusa, nyelvtani helyessége). Az elméleti összefoglaló tartalmazhat egymással szorosan össze nem függő témaköröket is, ezért fontos a megfelelő tagolás alkalmazása, a jelentősebb kulcsszavak kiemelése (például nyomtatott betűk használatával, (nem szabadkézi!) aláhúzással, színes ceruza alkalmazásával).

A GYAKORLATON ELVÉGZENDŐ FELADAT

Feladat:

Soroljuk fel a gyakorlaton kapott konkrét feladatokat, kérdéseket. Ezek pontos, szó szerinti rögzítése szükséges. Ha írásban kapjuk a feladatot, azt pontosan másoljuk be a jegyzőkönyvbe.

Mérési paraméterek:

Minden fontosabb mérési paramétert adjunk meg. A lángspektrometriás gyakorlaton ezek az alábbi paraméterek:

Készülék típusa: (Unicam SP1900)

Láng: (pl. acetilén/levegő, pl. sztöchiometrikus lángösszetétel)

Égőfej: (FES-nél Méker-égő, FAAS-nél réses égő)

Hullámhossz: (pl. réz esetén 324.8 nm)

Égőmagasság: (pl. 15 mm)

Rendelkezésre álló eszközök, standardok, minták, mintaelőkészítés:

Az oldatkészítésekhez használt mérőlombikok, pipetták, standardok felsorolása. Itt kell szerepelniük az oldatkészítésnél végzett egyszerűbb számolásoknak is.

MÉRÉSI EREDMÉNYEK

A mérési adatokat foglaljuk táblázatba, ügyeljünk arra, hogy a mérési eredmények mértékegységeit is mindig feltüntessük.

| Minta (vak, standard, ism.) | Jel (relatív abszorbancia/intenzitás) | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|---|---|---|---|-------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | átlag | átlag-vak |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

A KAPOTT EREDEMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

Ez a rész tartalmazza valamennyi számítást (ne dolgozzunk cetlikre!). A kalibrációs görbét milliméterpapíron is megrajzolhatjuk, vagy számítógép MS Excel 4.0 programjával is megrajzoltatható, kinyomtatható (a mérési pontokra húzott egyenes vagy görbe egyenletéből az ismeretlen koncentráció kiszámolható). A kalibrációs görbét tartalmazó lap is legyen egyike a számozott mellékleteknek. Adjunk címet a kalibrációs diagramnak, és pontosan adjuk meg a tengelyeket (pl: „Na koncentráció, mg/L”).

Számolja ki és adja meg a vizsgált elem esetén az analitikai érzékenységet, kimutatási határt, és egy szabadon választott standardoldatra a szórást.

$$\text{Analitikai érzékenység (S):} \quad S = \frac{x_2 - x_1}{c_2 - c_1}$$

ahol x az oldatra kapott jel nagysága (abszorbancia/intenzitás)
 c az oldat koncentrációja

$$\text{Szórás (s): } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

ahol \bar{x} egy c koncentrációjú n ismétléssel kapott oldatra kapott $x_1 \dots x_n$ jelek átlaga

$$\text{Kimutatási határ (D): } D = \frac{3s}{S}$$

A kimutatási határnál szereplő szórás (s) a vakoldatra kapott válaszjelekből számolt szórás.

A gyakorlatnál feltett kérdéseket precízen, egész mondattal válaszolja meg, a minta ismeretlen koncentrációját egyértelműen, a kért mértékegységben adja meg. A mellékleteket (kalibrációs diagramok, mérési jelek) a jegyzőkönyv végén kell rögzíteni (ragasztással vagy tűzőgéppel).

DISZKUSSZIÓ, TAPASZTALATOK

Itt rögzítsük a gyakorlat során fontosnak tartott tapasztalatokat, értelmezzük a kapott eredményt (pl. reális lehet-e?). Itt jegyezzük meg az esetleges rendkívüli eseményeket a mérés során (pl. problémák a készülék valamely egységével, utólagosan észlelt hibák az oldatok elkészítésekor)

Jó jegyzőkönyvnek az tekinthető, amelynek alapján egy mérést akár évekkel később is reprodukálni lehet, s nem csupán a jegyzőkönyv készítője, de mások által is. A jegyzőkönyv elkészítése fontos, elengedhetetlen része az analitikai munkának.

ZH kérdések

(FES, FAAS)

1. Lángspektroszkópiai módszerek elve (emisszió, abszorpció, fluoreszcencia). Az egyes módszerek és készülékek mérési elve
2. Milyen folyamatok játszódnak le, ha egy fémsó-oldatot a lángba juttatunk? Milyen típusú részecskéket használhatunk fel lángemissziós, ill. atomabszorpciós méréshez?
3. Milyen részekből állnak a FES készülékek? Mi az egyes egységek funkciója?
4. Milyen részekből állnak a FAAS készülékek? Mi az egyes egységek funkciója?
5. Jellemezze a lángspektrometriában használatos lángokat!
6. Hogyan történik a folyadékminta bevitele a spektrométerbe?
7. Az üreghatárolólámpa felépítése, a szaggató szerepe.
8. Hogyan történik a megfelelő hullámhosszúságú fény kiválasztása (fényfelbontás)? Mi a fényfelbontó eszközök működési elve?
9. Hogyan történik a spektrométerekben a fény detektálása?
10. Milyen zavaróhatások lépnek fel a lángspektrometriában?
11. Jellemezze a leggyakrabban használatos kiértékelési módszereket!