

Nagyteljesítményű elemanalitikai, nyomelemanalitikai módszerek

1. Atomspektroszkópai módszerek

1.1. Atomabszorpciós módszerek, AAS

1.1.1. Láng-atomabszorpciós módszer, L-AAS

1.1.2. Grafitkemence atomabszorpciós módszer, GK-AAS

1.1.3. Higanyhidrid atomabszorpciós módszer

1.2. Atomemissziós módszerek

1.2.1. Induktív csatolású optikai emissziós módszer, ICP-OES

2. Tömegspektroszkópiás módszerek, MS

2.1. Induktívcsatolású tömegspektrometriás módszer, ICP-MS

Analitikai jellemzők

(Elemanalízis/Atomspektroszkópia, Dr. Bezur László BME ÁAKT)

- Azonosság
- Szelektivitás
- **Kimutatási határ**
- **Meghatározási határ**
- **Koncentráció tartomány** (dinamikus konc. tart.)
- Kalibrációs függvény (linearitás, kalibrációs függvény illeszkedés)
- Pontosság (visszanyerés)
- Precizitás (ismétlőképesség, reprodukálhatóság)
- Robosztusság

Határérték és a módszer kimutatási határának kapcsolata

A kimutatási határ koncentráció statisztikai definíciója:

$$c_L = \frac{3s}{S}$$

ahol

c_L , a kimutatási határ ;

s , a vakérték jelének szórása

S , a kalibrációs függvény

Értelmezés és alkalmazás:

A kimutatási határ koncentrációnál (c_L) végezve méréseket a készülékkel 33% relatív szórást (*RSD*) várhatunk.

Határérték és a módszer kimutatási határának és meghatározási határának kapcsolata

- Ha a koncentrációt $2x$, $3x$, $6x$ nagyobbra választjuk ($2c_L$, $3c_L$, $6c_L$) a *relatív szórás* $1/2$, $1/3$, $1/6$ részére, $33/2=16,5\%$, $33/3=11\%$, $33/6=5,5\%$ csökken
- Tehát a kimutatási határ ismeretében becsülhetjük egy adott *RSD* eléréséhez szükséges koncentrációt (elem, módszer, készülék)
- A kimutatási határból származtatott, adott *RSD*-hez tartozó koncentráció a meghatározási határ
- Honnan vesszük a kimutatási határokat?
 - irodalomból
 - készülék specifikációból
 - saját mérésekből
- A kimutatási határokat és meghatározási határokat elsődlegesen a készülékkel mért oldatra vonatkoztatjuk

A készülék kimutatási határok és meghatározási határok átszámítása az eredeti mintaállapotra

- Az esetek többségében valamilyen minta-előkészítési műveletet követően történik az elemzés
- A műszerrel ténylegesen elemzett mintaoldat készítés során a minta koncentrációja változik egy V/m faktorial (V , a mintaoldat térfogata, m , a bemért minta tömege
- Az elemzési eredmény számítása:

$$c_{\text{minta}} = \frac{c_{\text{oldat}} \cdot V}{m}$$

- **A mintára vonatkoztatott kimutatási határ számítása:**

$$c_{L(\text{minta})} = \frac{c_L \cdot V}{m}$$

A különböző elemanalitikai módszerek jellemző (3σ) kimutatási határai (I)

DL1

Elem	Láng-AAS (FAAS)	GK-AAS (GFAAS)	ICP-OES radiális	ICP-OES axiális	ICP-MS
	µg/l (ppb)	µg/l (ppb)	µg/l (ppb)	µg/l (ppb)	ng/l (ppt)
Ag	2	0,05	2	0,5	0,01-01
Al	30	0,25	6	1,5	0,1-10
As	300	0,33	12	2	1-10
Au	8	0,15	6	0,6	0,01-0,1
B	500	43	0,5	0,2	10-100
Ba	20	0,4	0,2	0,04	0,01-0,1
Be	1	0,025	0,2	0,06	0,1-1
Bi	50	0,3	18	2	0,01-0,1
C			50		
Ca	1	0,04	0,03	0,03	1-100
Cd	1,5	0,02	1	0,1	0,01-0,1
Ce	100000		8		0,01-0,1
Co	5	0,5	2	0,5	0,1-1
Cr	6	0,025	2	0,4	0,1-1
Cs	4	0,3	3200		0,01-0,1
Cu	3	0,07	2	0,3	0,1-1
Dy	40	1,8	0,3		0,01-0,1
Er	35	3,8	0,7		0,01-0,1
Eu	1,5	0,8	0,3		0,01-0,1
Fe	6	0,06	1	0,3	0,1-100
Ga	65	23	7		0,1-10
Gd	2000		3		0,01-0,1
Ge	100	0,5	10		1-10
Hf	2000		4		0,01-0,1
Hg	145	18	9	1,2	1-10
Ho	60		0,5		0,01-0,1
In	40	0,3	18		0,01-0,1
Ir	500	4	4		0,01-0,1
K	2	0,02	6,5	0,5	0,1-100
La	2000		0,02		0,01-0,1
Li	2	0,1	1		0,01-1
Lu	300		0,05		0,01-0,1
Mg	0,3	0,01	0,1	0,03	0,1-1
Mn	2	0,03	0,3	0,05	0,1-1
Mo	20	0,14	4	0,5	0,01-0,1

DL 2

A különböző elemanalitikai módszerek jellemző (3 σ) kimutatási határai (II)

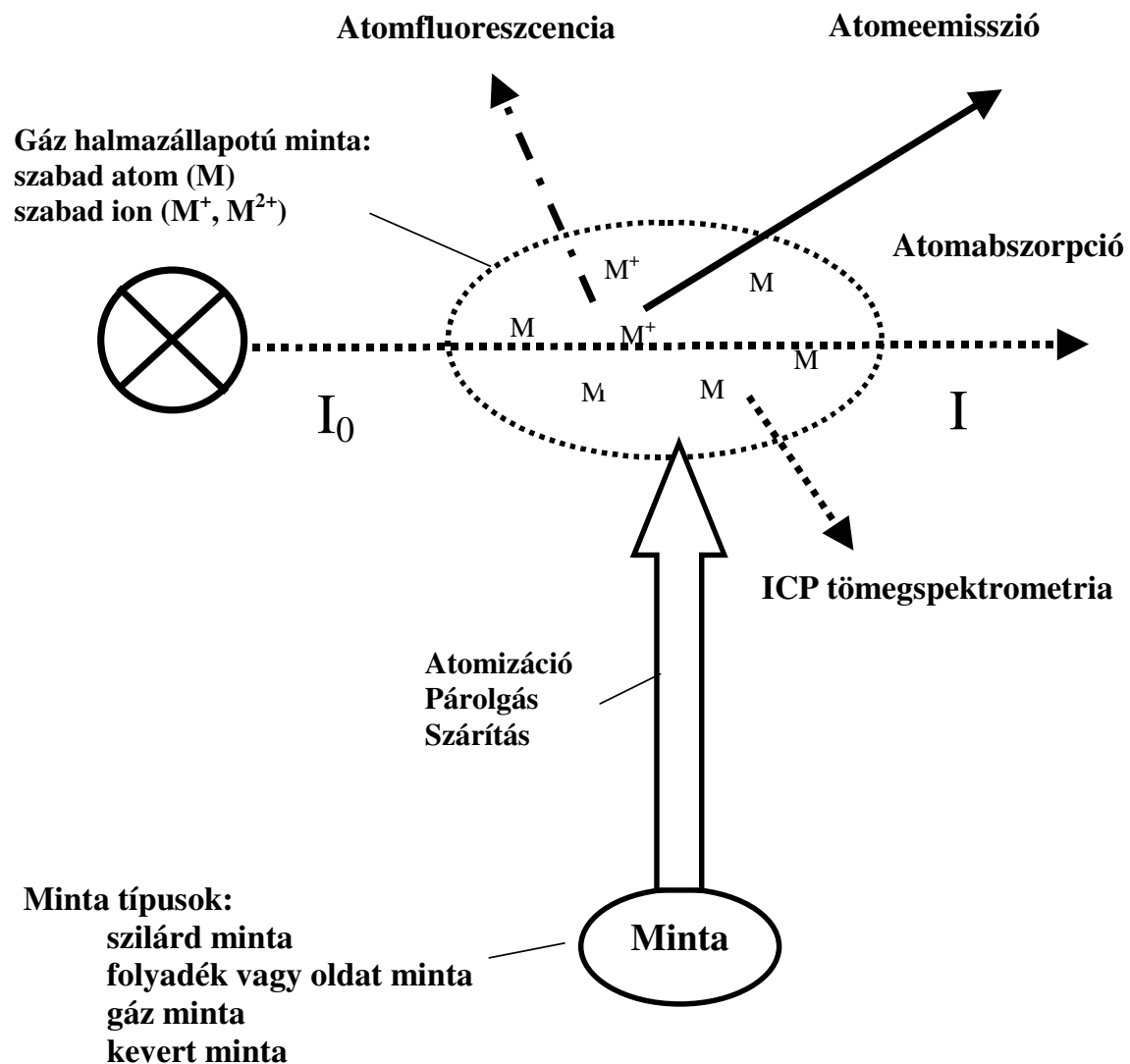
Elem	Láng-AAS (FAAS)	GK-AAS (GFAAS)	ICP-OES radiális	ICP-OES axiális	ICP-MS
	$\mu\text{g/l}$ (ppb)	$\mu\text{g/l}$ (ppb)	$\mu\text{g/l}$ (ppb)	$\mu\text{g/l}$ (ppb)	ng/l (ppt)
Na	0,3	0,05	1	0,2	0,1-100
Nb	2000		4		0,01-0,1
Nd	850		2		0,01-0,1
Ni	10	0,24	6	0,4	0,1-10
Os	100		5		0,01-0,1
P	4000	100	18	13	>1,000
Pb	10	0,04	14	1	0,01-0,1
Pd	10	0,5	2		0,01-0,1
Pr	5000		0,8		0,01-0,1
Pt	75	4,5	20		0,01-0,1
Rb	5	0,06	35		0,01-0,1
Re	800		11		0,01-0,1
Rh	3	0,4	5		0,01-0,1
Ru	100	0,75	4		0,01-0,1
S			20	28	>1,000
Sb	40	0,35	18	2	0,01-0,1
Sc	30		0,2	0,05	1-10
Se	500	0,65	20	5	1-100
Si	200	0,8	5	2	>1,000
Sm	750		7		0,01-0,1
Sn	95	0,6	0,1	0,01	0,01-0,1
Sr	2	0,1	0,1	0,01	0,01-0,1
Ta	1500		9		0,01-0,1
Tb	700	0,2	5		0,01-0,1
Te	30	0,5	27		1-10
Th			17		0,01-0,1
Ti	70	1,6	0,6	0,09	0,1-1
Tl	20	0,75	16	3	0,01-0,1
Tm	20		1,5		0,01-0,1
U	40000		3,5	0,4	0,01-0,1
V	50	0,7	2	0,5	0,01-10
W	750		17		0,01-0,1
Y	350		0,2		0,01-0,1
Yb	4	0,15	0,3		0,01-0,1
Zn	1,0	0,0075	1	0,06	0,1-10
Zr	1500		0,8		0,01-0,1

Atomspektroszkópiai módszerek alapjai

- A mintában található elemeket atomizáljuk, azaz speciális körülmények között, szabad atomos gőz állapotba hozzuk
- A szabad atomos állapotú elemek meghatározása az elektrongerjesztés felhasználásával történik
- Az elem külső elektronját termikusan vagy elektromágneses sugárzással (fényel, fotonokkal) gerjesztjük,
- Az elektrongerjesztés 3-20 pm (pikométer= 10^{-12} m) szélességű vonalakat tartalmazó, vonalas atomspektrumokat eredményez,
- A spektrumvonalak hullámhossza az adott elem elektron-szerkezetére visszavezethető gerjesztési energiákból adódik, ezért nagyon pontosan azonos.

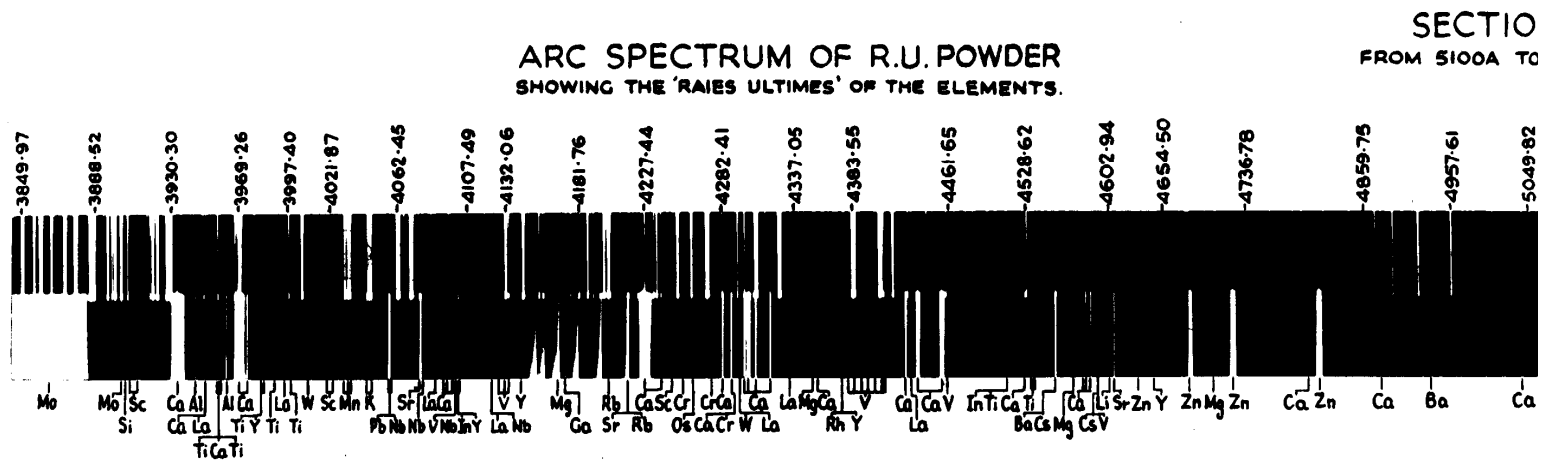
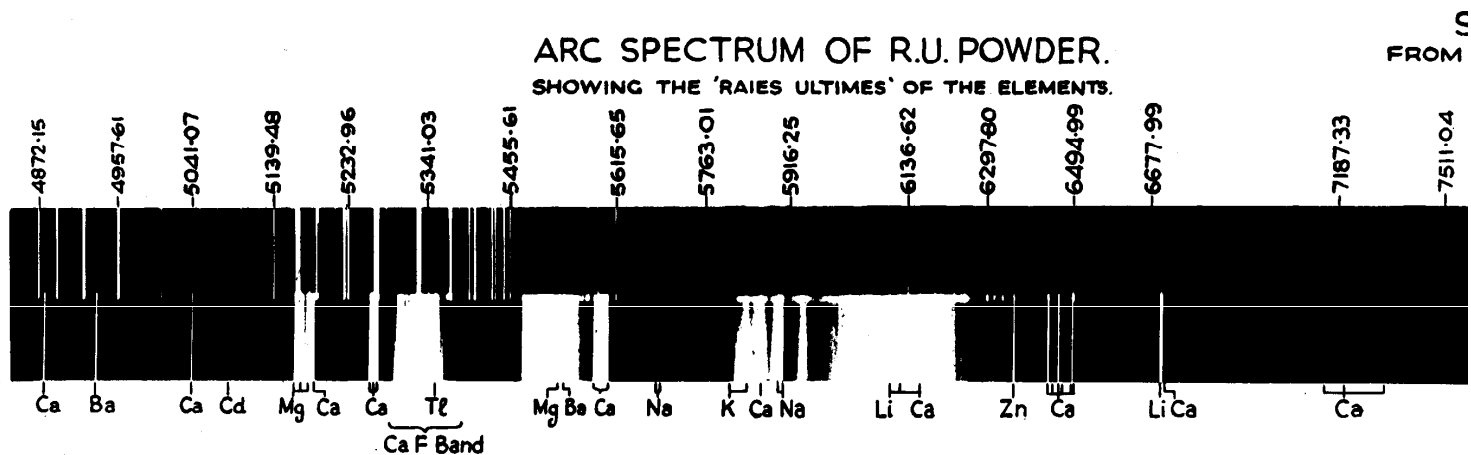
Atomspektroszkópiai módszerek alapjai

(Elemanalízis/Atomspektroszkópia, Dr. Bezur László BME ÁAKT)



Spektrográffal fotolemezre felvett emissziós spektrum

(Elemanalízis/Atomspektroszkópia, Dr. Bezur László BME ÁAKT)



Az atomspektroszkópia elv alkalmazásának előnyei és hátrányai

Előnyök

- Az atomspektroszkópia elv alkalmazásával elvileg az összes elem vizsgálható, vonalas jellegű (5-20nm szélességű sp.vonalak) felhasználásával
- A spektrumok az atom elektronszerkezetének „leképezései” ezért mindig azonosak, a sp.vonalak hullámhossza nagyon pontosan azonos
- A különböző elemek spektrumai egyszerre jelennek meg, az elemek egyidejűleg is mérhetők (szimultán multielemes módszer)
- Az elemek kimutatási határai kedvezőek, nyomelemzésre is alkalmas
- Széles koncentráció átfogás, 5-6 nagyságrend (nyomelem és főalkotó egyszerre elemezhető)
- Az 70-80 elem egyidejű, szimultán meghatározására képes.
- 1-2 min. egy-egy minta elemzése, nagy mintaszám, elemszám
- A kimutatási határok kedvezőek, de nem minden feladatra elégségesek

Hátrányok

- A spektrumvonalak átlapolása bizonyos esetekben előfordul
- Háttérkorrekció szükséges
- A készülékek ára nagyobb, üzemeltetése drágább (argon)

Nagyteljesítményű elemanalitikai, nyomelemanalitikai módszerek a környezetanalitikában

1. Atomspektroszkópiai módszerek

1.1. Atomabszorpciós módszerek, AAS

1.1.1. Láng-atomabszorpciós módszer, L-AAS

1.1.2. Grafitkemence atomabszorpciós módszer, GK-AAS

1.1.3. Higany-hidrid atomabszorpciós módszer

1.2. Atomemissziós módszerek

1.2.1. Induktív csatolású optikai emissziós módszer, ICP-OES

2. Tömegspektroszkópiás módszerek, MS

2.1. Induktívcsatolású tömegspektrometriás módszer, ICP-MS

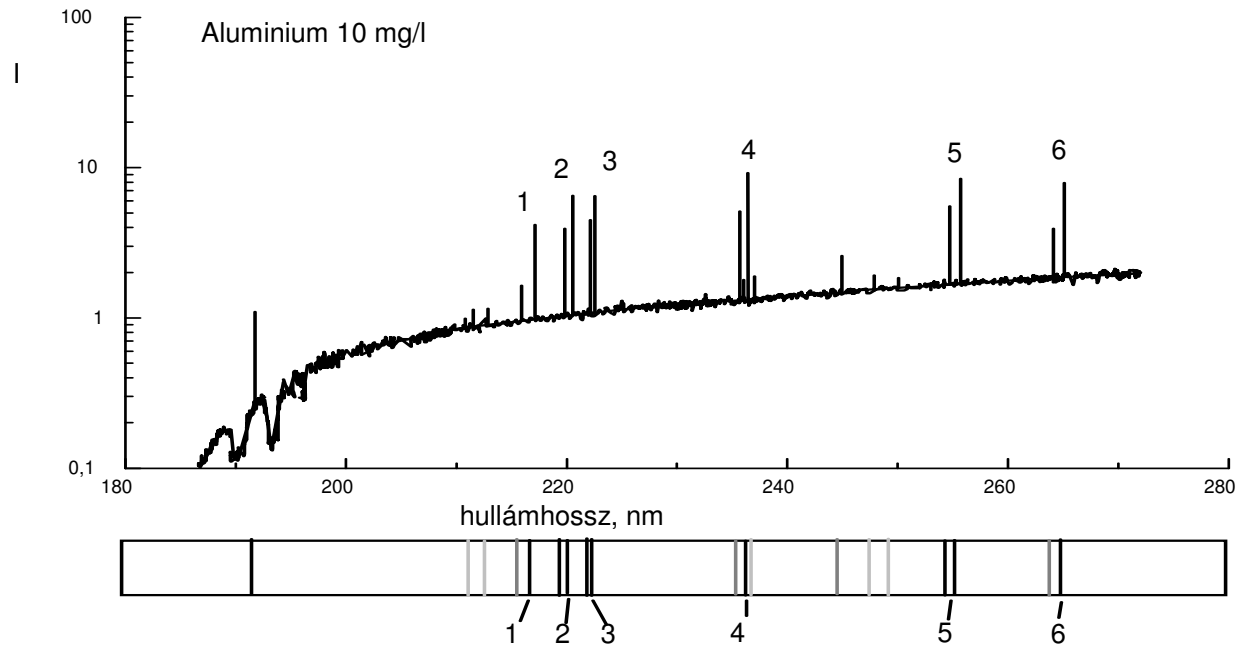
ICP-OES módszerrel mérhető elemek

Élelmiszerek makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)

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

ICP-OES Spektrum, Al

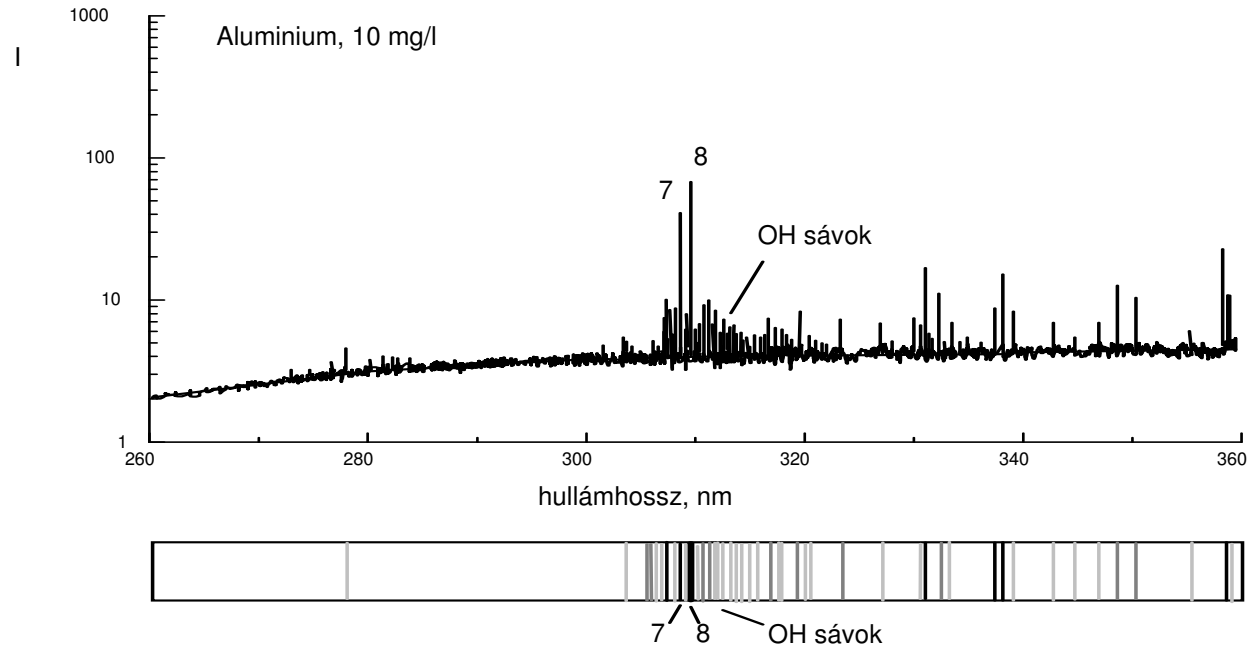
Élelmiszerek makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



1	Al I	217,407 nm	4	Al I	237,312 nm
2	Al I	221,006 nm	4	Al I	237,335 nm
3	Al I	226,910 nm	5	Al I	257,510 nm
3	Al I	226,922 nm	6	Al I	266,039 nm

ICP-OES Spektrum, Al

Élelmiszerek makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



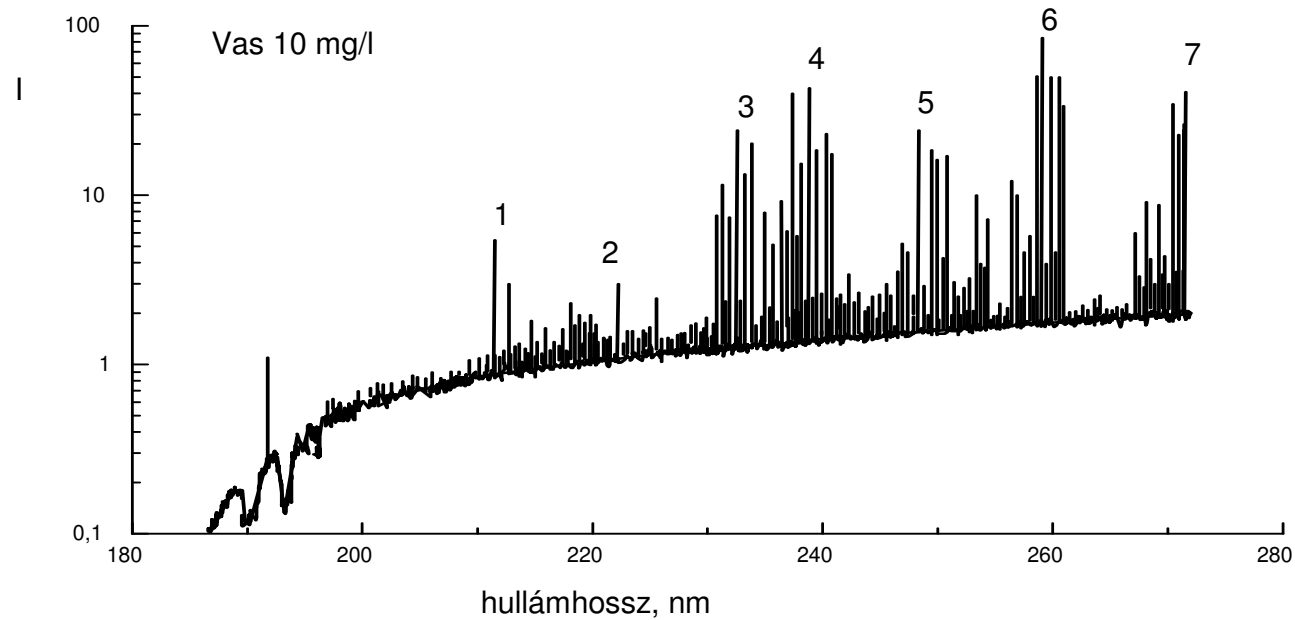
7 Al I 308,215 nm

8 Al I 309,271 nm

8 Al I 309,284 nm

ICP-OES Spektrum, Fe

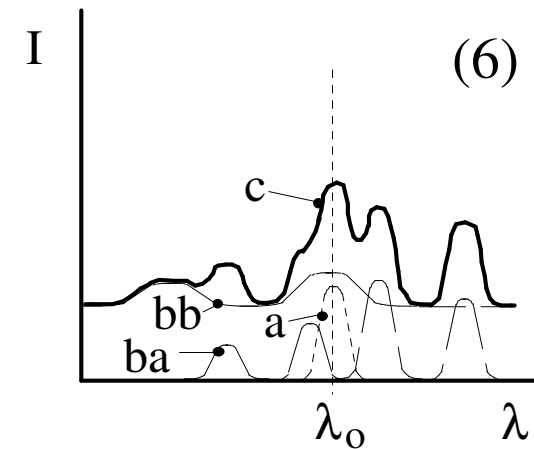
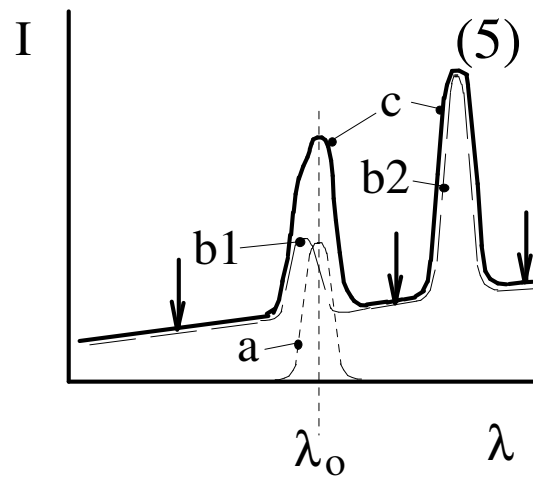
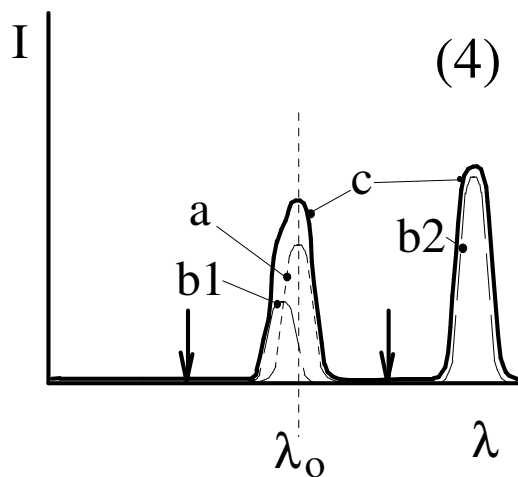
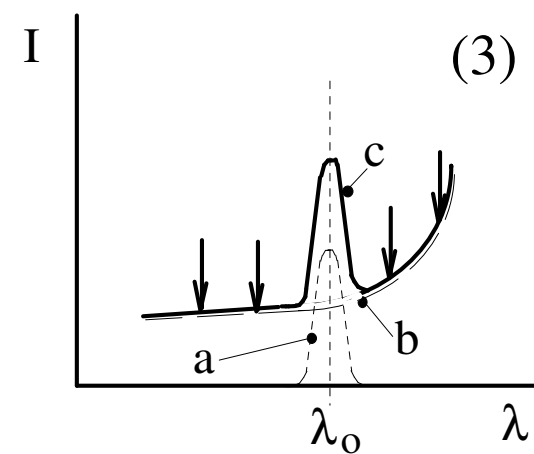
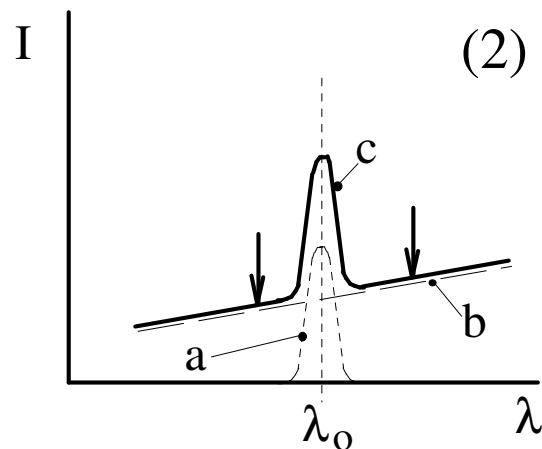
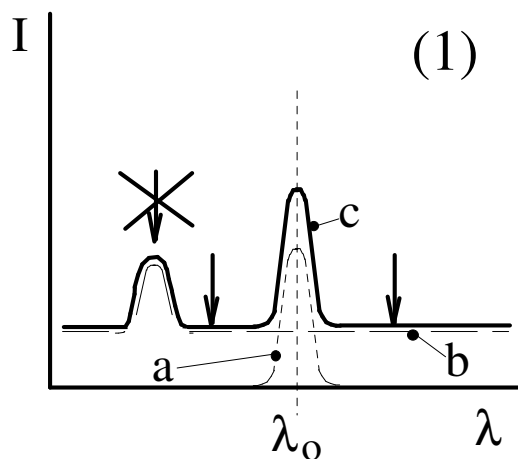
Élelmiszerek makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



1	Fe I	216,677 nm	5	Fe I	248,327 nm
2	Fe II	227,992 nm	6	Fe II	259,940 nm
3	Fe II	234,349 nm	7	Fe II	274,932 nm
4	Fe II	239,562 nm			

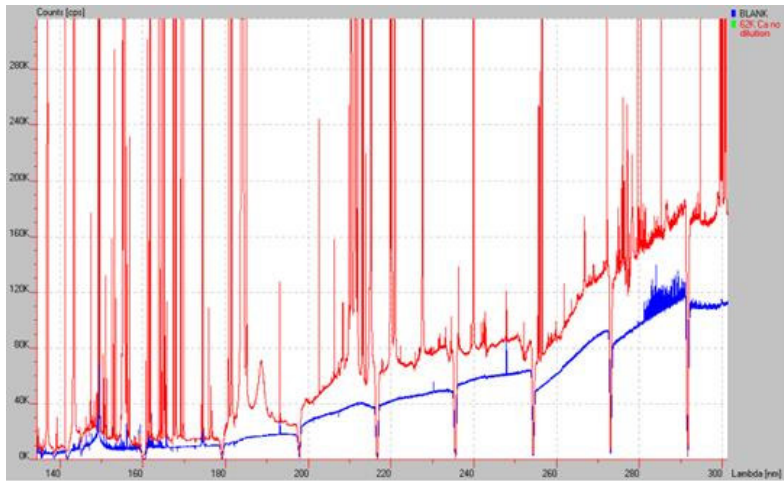
ICP-OES háttérkorrekció alapesetei

Élelmiszerek makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)

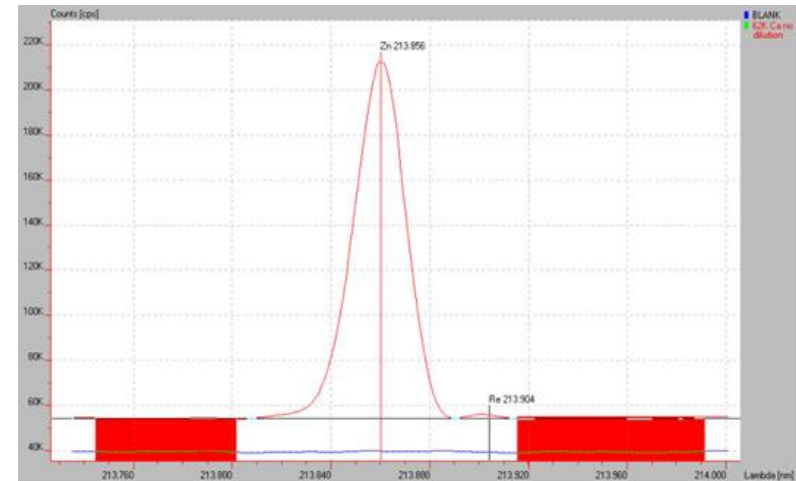


ICP-OES háttérkorrekció korszerű műszeren

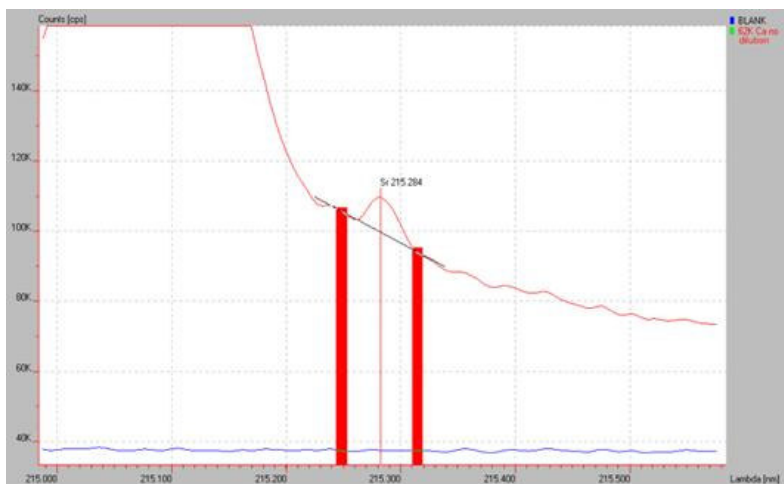
Élelmiszerek makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



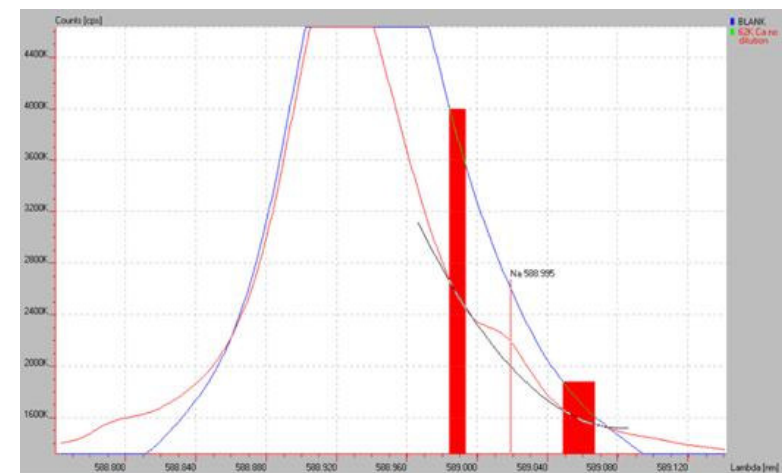
6% Ca spektrum



Zn 213,8 nm , 6% Ca



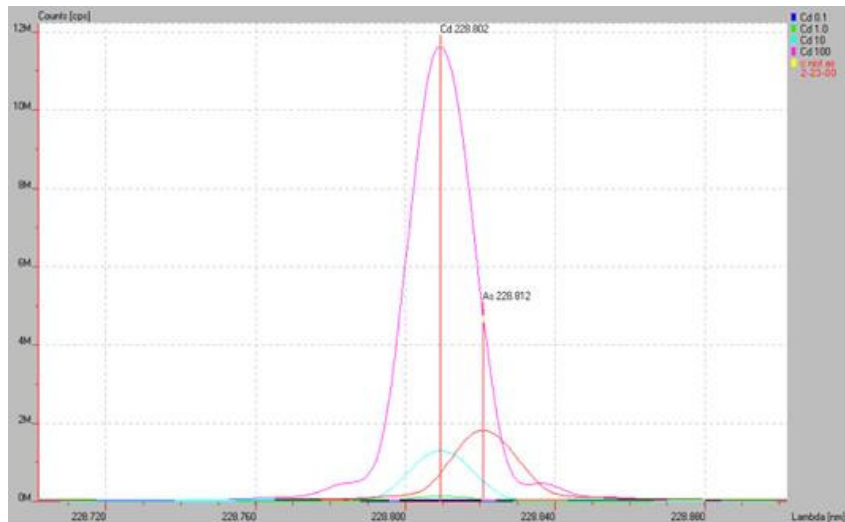
Sr 215,284 nm, 6% Ca



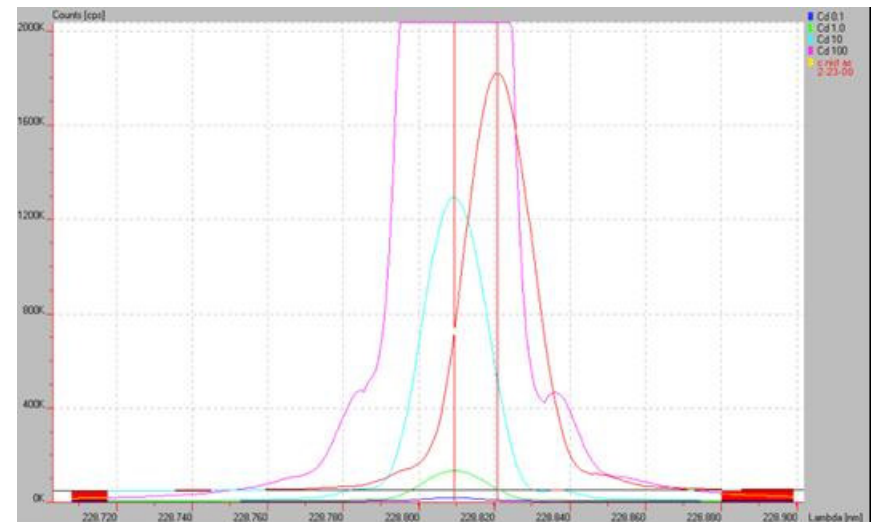
Na 589,995 nm, 6% Ca

ICP-OES háttérkorrekció, vonalátlapolás vizsgálata

Élelmiszerek makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



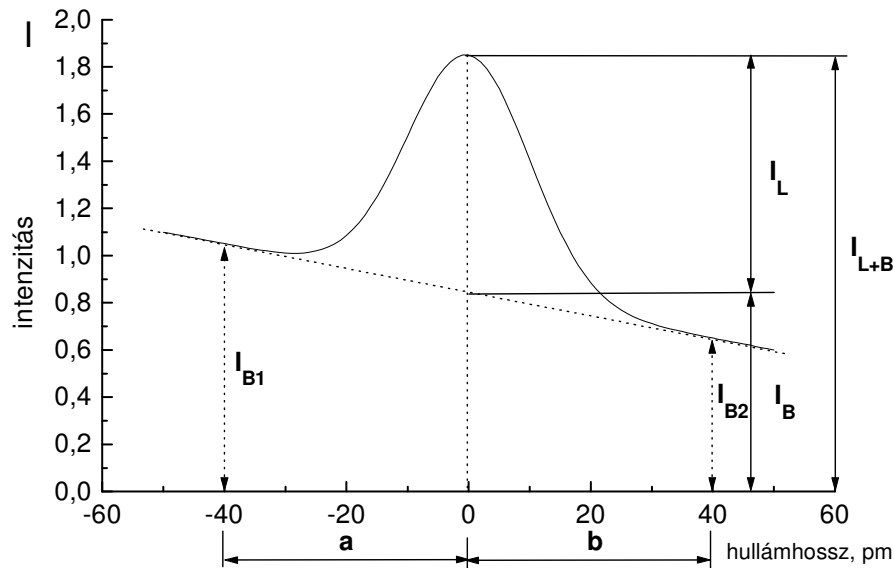
Cd 229,802 nm (0,1; 1; 10; 100 ppm) ,
As 228,812 nm



Cd 229,802 nm (0,1; 1; 10; 100 ppm) ,
As 228,812 nm

ICP-OES háttérkorrekció számítása

Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



$$I_B = \frac{bI_{B1} - aI_{B2}}{a + b}$$

$$I_L = I_{L+B} - I_B = I_{L+B} - \frac{bI_{B1} - aI_{B2}}{a + b}$$

ICP-OES, vonalzavarás numerikus korrekciója

Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)

$$I_L = I_{L+Z} - \sum_{1}^n S_i B_i$$

I_L az elemzővonal korrigált intenzitása,

I_{L+Z} a teljes intenzitás az elemzővonal hullámhosszán,

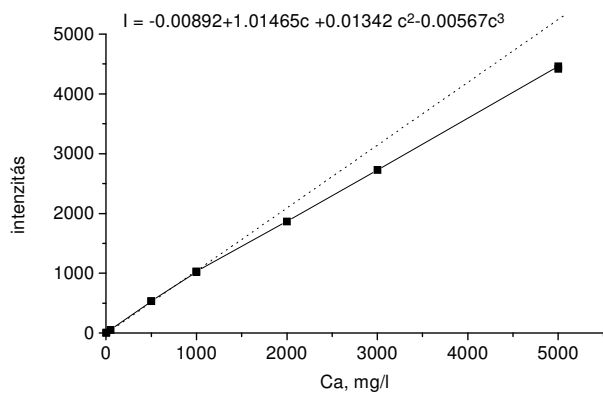
S_i az i -edik zavaró elem (a vizsgált elem vonalán mért) kalibrációs egyenesének meredeksége,

B_i az i -edik zavaró elem koncentrációja,

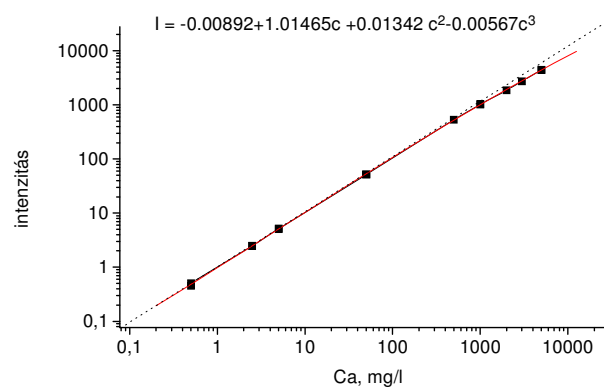
n a zavaró elemek száma.

ICP-OES kalibrációs görbék és kiértékelő görbék

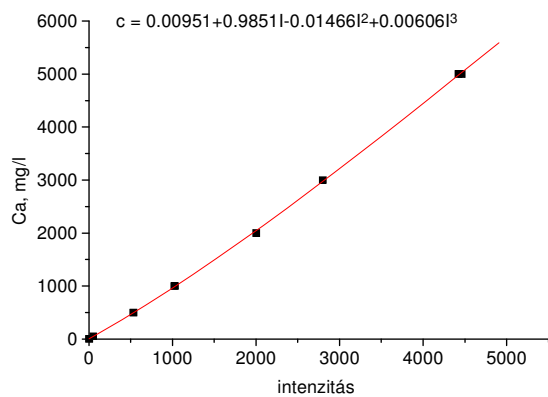
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



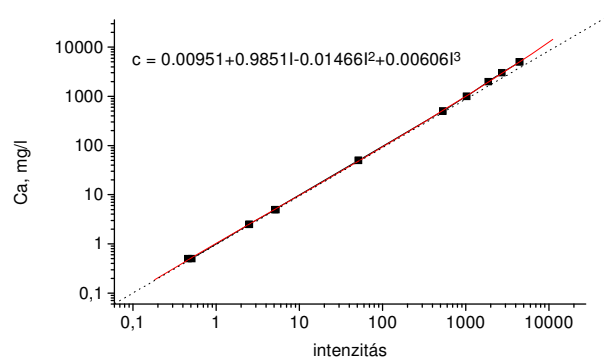
A



B



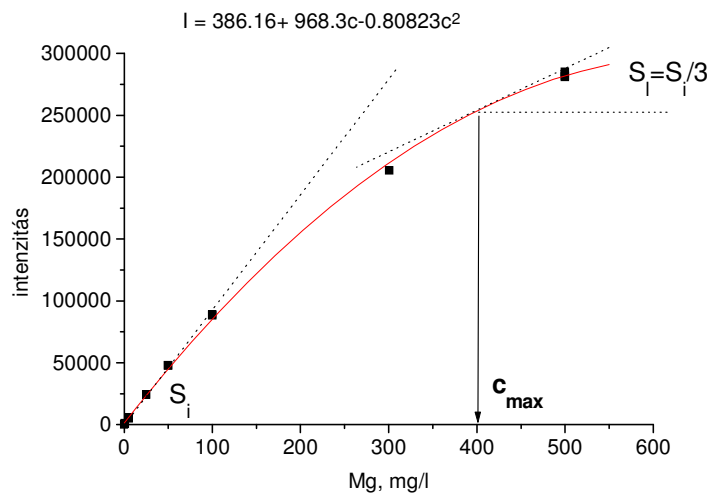
C



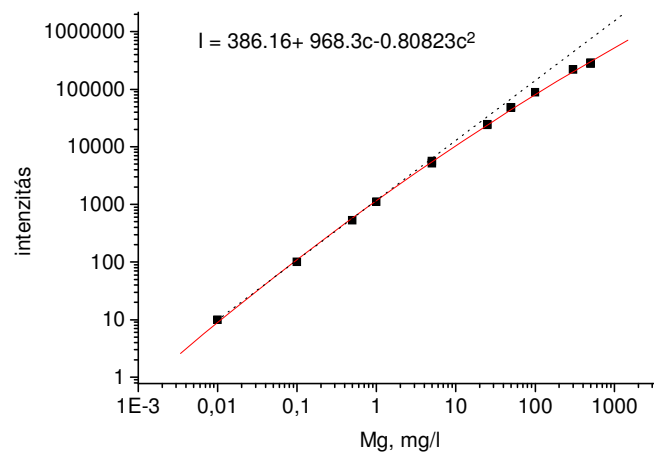
D

ICP-OES kalibrációs görbék és kiértékelő görbék, Mg

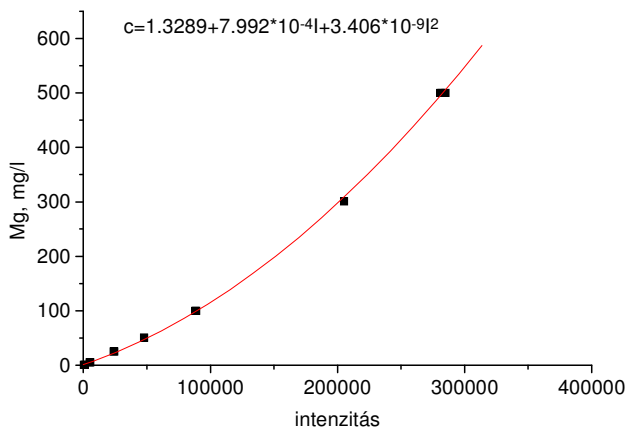
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



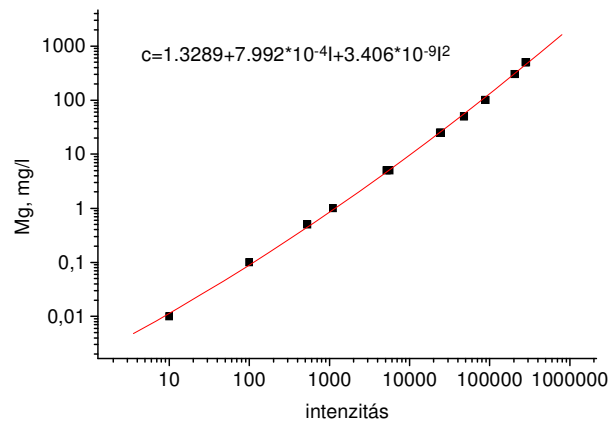
A



B



C



D