

Elektroanalitikai módszerek

.

1. A potenciometria definíciója, fajtái

A potenciometria az elektródpotenciálok mérésén alapuló elektroanalitikai eljárás, amelynél a mérendő komponens meghatározására a vizsgálandó oldatban elhelyezett **indikátorelektrodon** kialakuló potenciáljelet (elektródpotenciál változást) használjuk.

A mérendő komponens aktivitását (koncentrációját) meghatározhatjuk :

- közvetlenül az elektródpotenciál értékéből (**direkt potenciometria**),
- közvetve egy kémiai reakció segítségével (**indirekt potenciometria**, potenciometriás titrálás). Ez esetben az indikátorelektrod potenciájának változását a titrálás végpontjának jelzésére használjuk.

Az analitikai galványcella felépítése (lásd 1. ábra) :

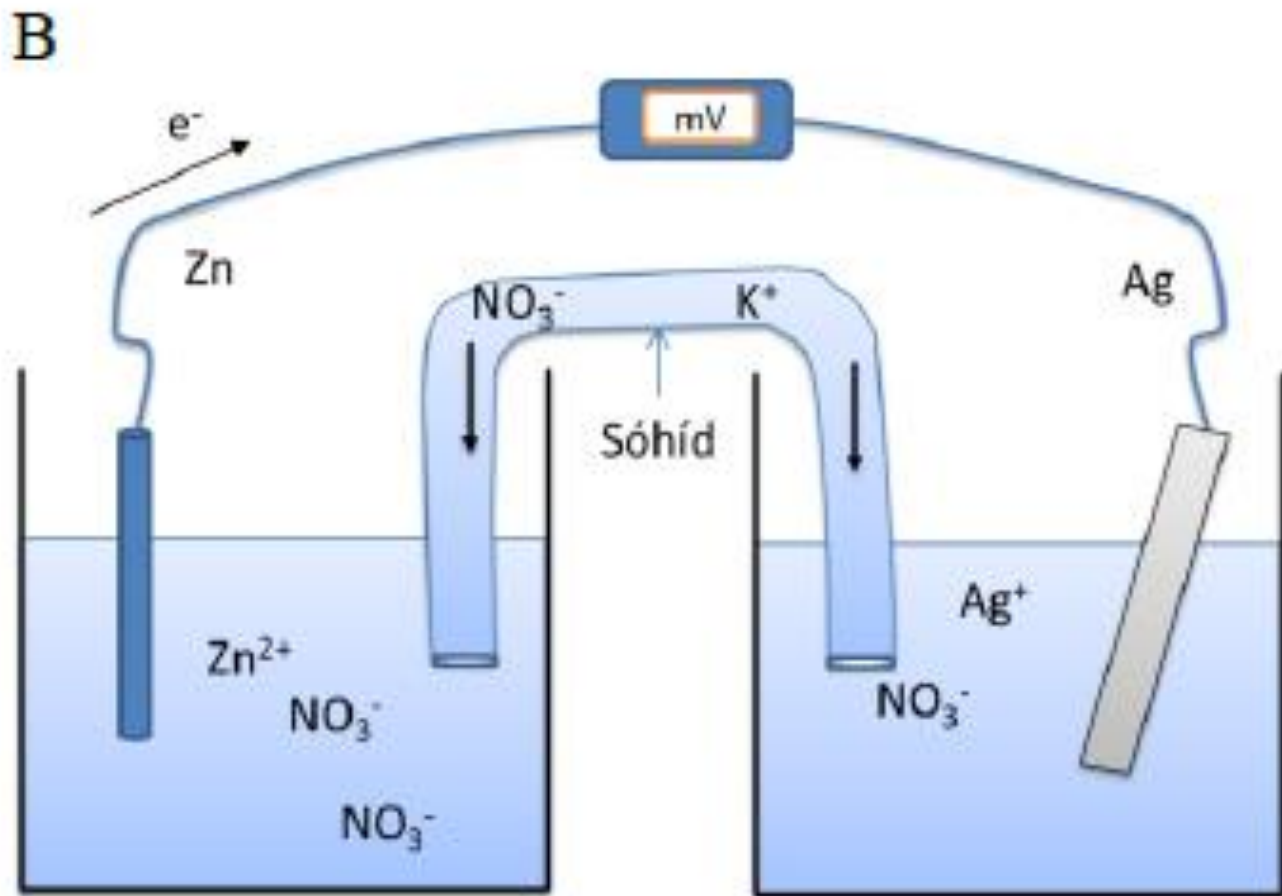
- mérő (indikátor) elektród
- összehasonlító (referencia) elektród
- áramkulcs (sóhíd)
- feszültségmérő műszer (voltmérő)

1. ábra. Közönséges galváncella felépítése

Anód (-): oxidáció: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Katód (+): redukció: $\text{Ag} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

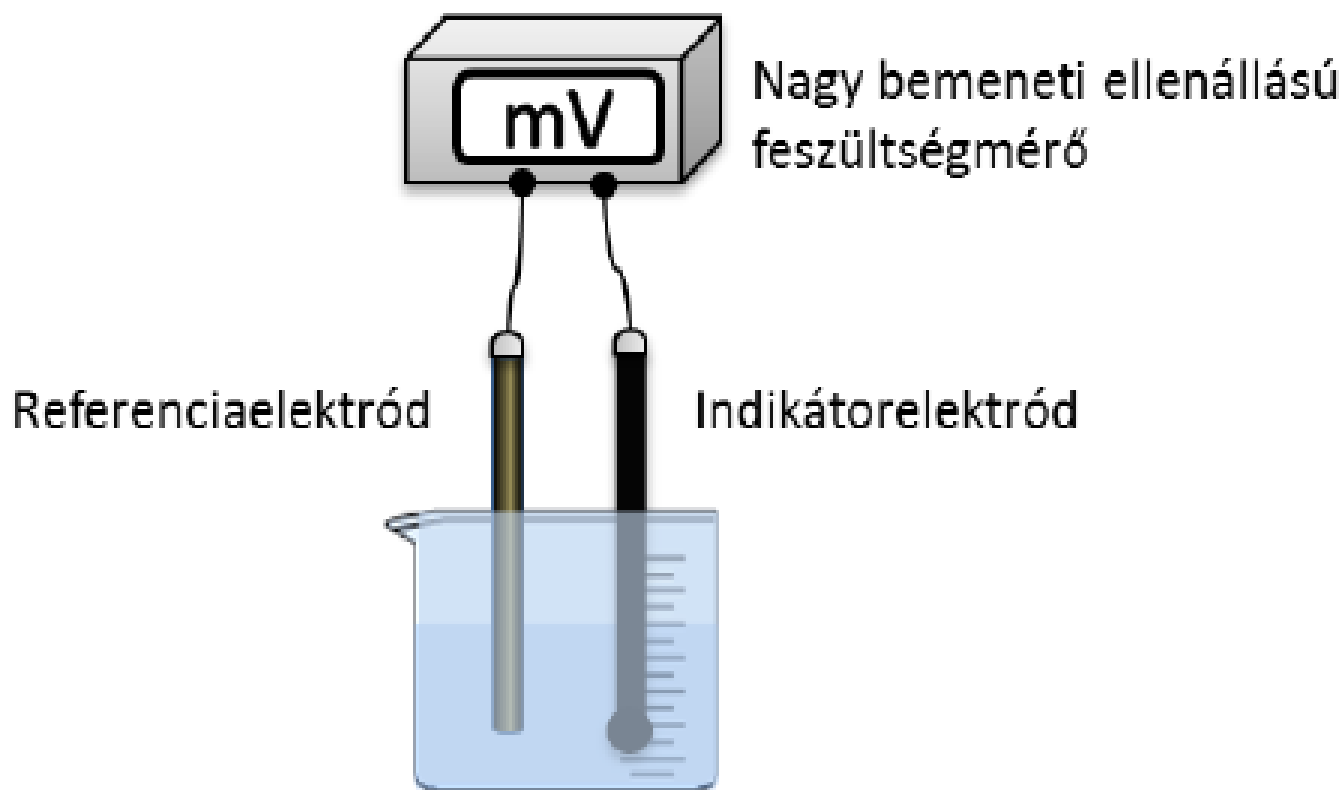
A cella feszültsége: $E_{\text{cella}} = E_{\text{katód}} - E_{\text{anód}}$



2. ábra. Potenciometriás (analitikai) mérőcella

A cella potenciálja(elektromotoros erő): $=E_{\text{cella}} = E_{\text{katód}} - E_{\text{anód}} + E_{\text{diff.}}$

$E_{\text{diff.}}$: diffúziós potenciál



1.1. A potenciometriás galváncella jellemzői

- Közel $I = 0$ áramerősség mellett dolgozunk (nagy bemeneti ellenállású voltmérőt használunk). Ilyen körülmények között gyakorlatilag nincs elektródfolyamat, a cella szinte nem termel áramot, így a mérés során a mérendő ion koncentrációja gyakorlatilag állandó.
- Az egyik elektród (referencia) potenciálja állandó, így a cella potenciáljának változását az indikátorelektród potenciáljának változása eredményezi, ami arányos az oldatban lévő valamelyik mérendő ion koncentrációjával (aktivitásával):

$$E_{\text{ind.}} = E^0 + (R \cdot T / z \cdot F) \cdot \ln a_i \quad (\text{Nernst-egyenlet})$$

ahol

$$R \cdot T / F \ln a_i = 0,059 \cdot \lg a_i$$

a_i : a mérendő ion aktivitása

z : a töltésszám változása

R : gázállandó ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : abszolút hőmérséklet

F : Faraday állandó (96500 C)

2. Potenciometriás elektródtípusok

2.1. Elektroncsere-egyensúly alapján működő elektródok

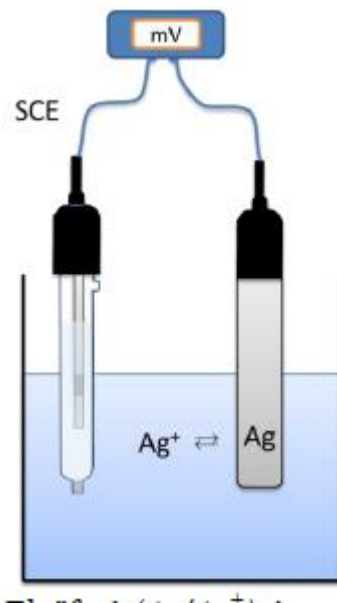
2.1.1. Elsőfajú elektródok (pl. Ag elektród)

A fém (indikátorelektrod) saját ionjait tartalmazó elektrolit oldatába merül, a referenciaelektrod: SCE (Saturated Calomel Electrode)

Az elektródreakció: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$ (szilárd)

Az elektródpotenciál: $E = E^0 + (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln a_{\text{Ag}^+}$

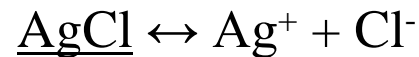
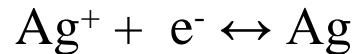
Alkalmazásuk: mivel a legtöbb fém redoxi érzékeny, komplex mintákban előfordulhat, hogy a az elektródpotenciál nem csak a sajátion-aktivitás függvénye, így néhány kivételtől eltekintve (Ag, Cu) indikátorelektrodként nem alkalmazhatók, viszont **minden másodfajú ill. ionszelektív elektród részét képezik.**



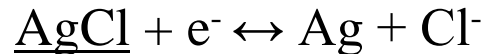
2.1.2. Másodfajú elektródok (pl. Ag/AgCl elektród)

A fém saját, szilárd halmazállapotú rosszul oldódó sójával érintkezik (a felülete ezzel van bevonva) és így merül egy olyan oldatba, amely tartalmazza a rosszul oldódó só anionját. Az elektród potenciálját a rosszul oldódó só anionja határozza meg.

Az elektródreakciók:



A bruttó reakció:



Az elektródpotenciál:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}}^0 + (R \cdot T/n \cdot F) \cdot \ln a_{\text{Ag}^+} = \\ &E_{\text{Ag}}^0 + (R \cdot T/n \cdot F) \cdot \ln (L_{\text{AgCl}}/a_{\text{Cl}^-}) \\ &\mathbf{E_{\text{Ag/AgCl}}^0 - (R \cdot T/n \cdot F) \cdot \ln (a_{\text{Cl}^-})} \end{aligned}$$

ahol
$$E_{\text{Ag/AgCl}}^0 = E_{\text{Ag}}^0 + (R \cdot T/n \cdot F) \cdot \ln L_{\text{AgCl}}$$

Alkalmazásuk:

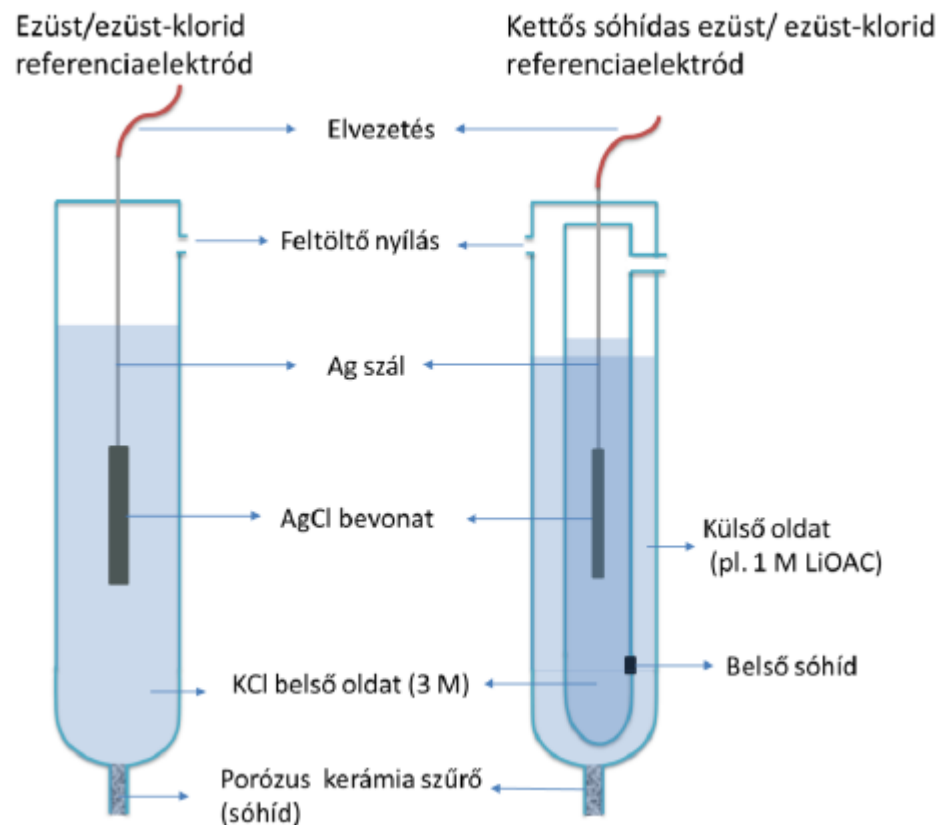
Elsősorban referencia elektródként a potenciometriás mérőcellákban.

Ag/AgCl másodfajú elektród, mint referenciaelektród

Jellemzői:

- a rosszul oldódó csapadékkal (AgCl) bevont fém (Ag) a **csapadék anionját** (Cl^-) **nagy koncentrációban** tartalmazó oldatba merül (3 M KCl)
- a csapadék anionját (Cl^-) nagy koncentrációban tartalmazó oldat a rosszul oldódó sóra (AgCl-ra) nézve telített

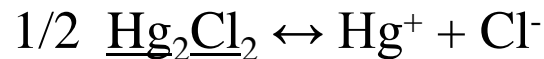
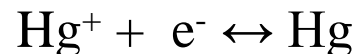
Az elektródpotenciál: $E = E^0_{\text{Ag/AgCl}} - (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln (a_{\text{Cl}^-}) = \text{állandó}$



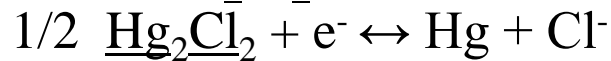
Kalomel elektród: Hg/Hg₂Cl₂ másodfajú elektród, mint referenciaelektrod

SCE: Saturated Calomel Electrode

Az elektródreakciók:



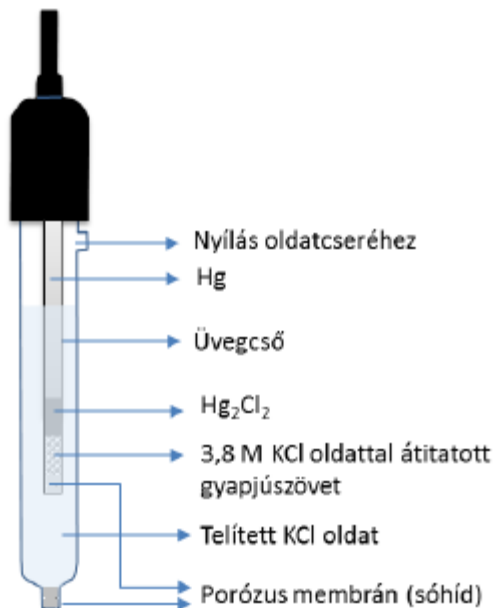
A bruttó reakció:



Az elektródpotenciál:

$$E = E^0_{\text{Hg}} + (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln a_{\text{Hg}^+} =$$
$$E^0_{\text{Hg}} + (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln (L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} / a_{\text{Cl}^-})$$
$$E^0_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln (a_{\text{Cl}^-})$$

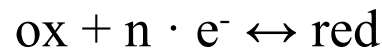
ahol $E^0_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E^0_{\text{Hg}} + (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$



2.1.3. Redoxi elektródok (pl. Pt, Au, C elektród)

Olyan elektromosan vezető, inert (kémiai reakcióba nem lépő) anyagok, amelyek egy redoxi rendszer mindkét komponensét tartalmazó oldatba merülve potenciáljukat a két komponens koncentrációjának megfelelően változtatják.

Az elektródreakciók:



Az elektródpotenciál:
(Nernst-Peters egyenlet)

$$E = E^0_{\text{ox/red}} + (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln (a_{\text{ox}} / a_{\text{red}})$$

Példa:



$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + (R \cdot T / F) \cdot \ln (a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}})$$

Alkalmazás: redoxi titrálások indikátor elektródjaként (indirekt potenciometria)

2. Potenciometriás elektródtípusok

2.2. Ioncsere-egyensúly alapján működő elektródok (ionszelektív elektródok, membrán elektródok)

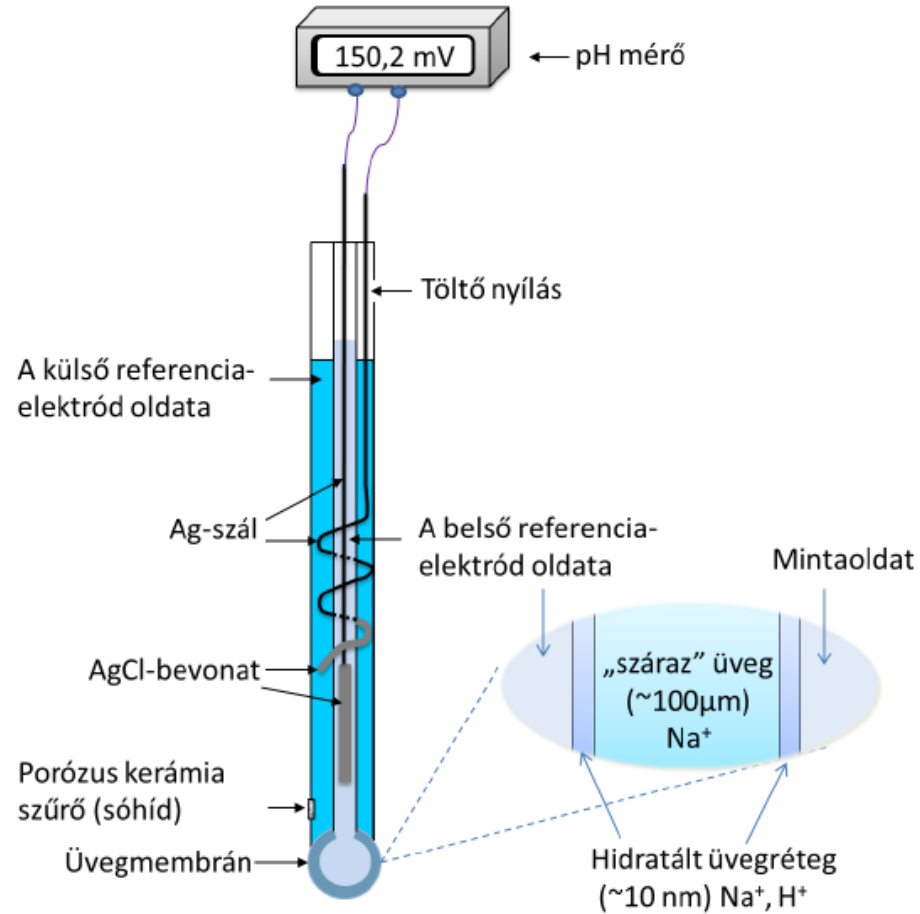
Érzékelő részük az ionszelektív membrán.

Az elektródok potenciálját a membrán-oldat határfelületeken (a membrán mindkét oldalán) beálló ioncsere-egyensúly határozza meg: az adott ion kémiai potenciálja más a membránban, mint az oldatban, a kiegyenlítődés ionvándorlással, ez pedig töltésszétválással jár. Így alakul ki a fázishatár -potenciál a membrán-referenciaoldat ill. a membrán-mintaoldat határfelületen, melyek ellentétes előjelűek.

A két fázishatár -potenciál különbsége a **membránpotenciál**. Mivel a membrán-referenciaoldat fázishatár -potenciál állandó (állandó koncentrációjú referenciaoldat), a membránpotenciál csak mintaoldat mérendő ionjának koncentrációjától függ:

$$E_{\text{membrán}} = E_{\text{FH,mintaoldat}} - E_{\text{FH,ref.oldat}}$$

2.2.1. A pH-szelektív üvegelektrod



Az üvegelektrod felépítése

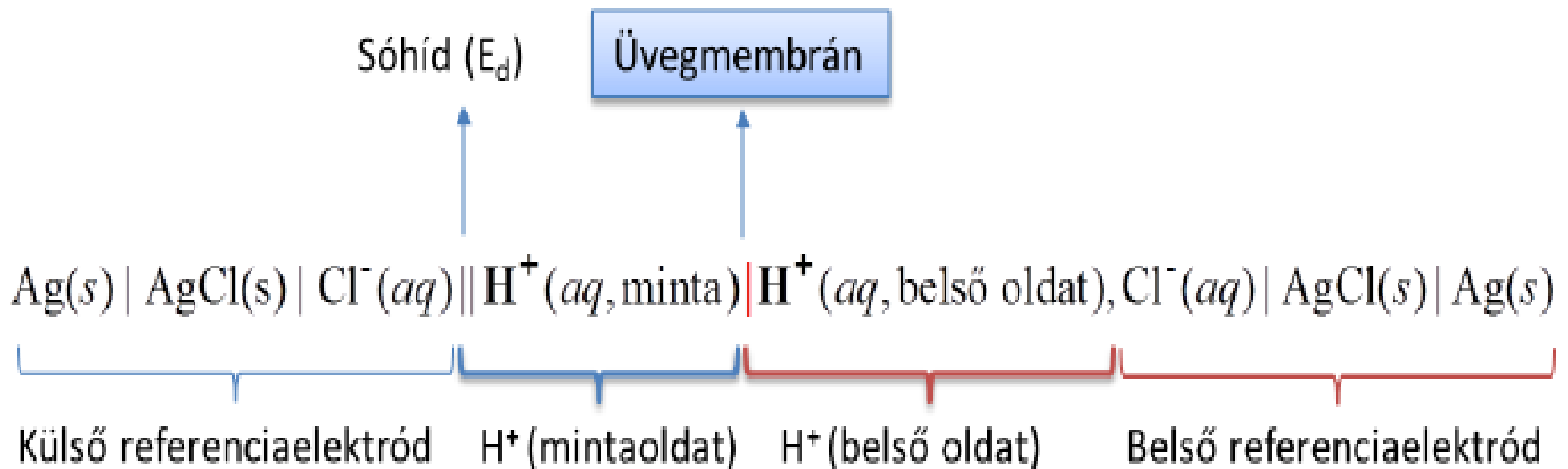
Belső referencia elektród: áll. potenciálú Ag/AgCl másodfajú elektród

Belső oldat (ref. oldat): áll. H^+ -koncentrációjú (pufferolt) és áll. Cl^- koncentrációjú (1 M KCl,)oldat

H^+ -ionszelektív üvegmembrán: mindkét oldalán hidratált, spec. összetételű üveg

Mintaoldat: az ismeretlen H^+ -koncentrációjú (mérendő) oldat

Külső referencia elektród: áll. potenciálú Ag/AgCl másodfajú elektród

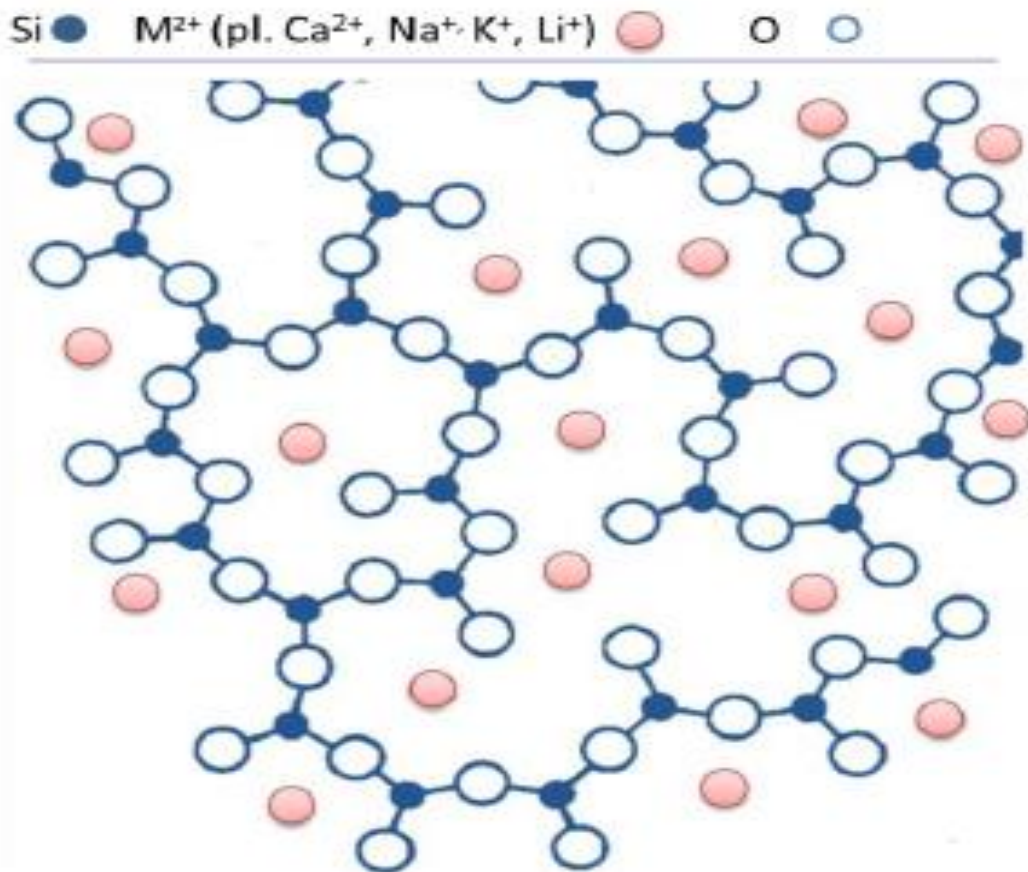


Az üveghártya felépítése, előkezelése:

Háromdimenziós szabálytalan szilikát váz, melynek negatív töltéseit (SiO_3^{2-}) mozgékony alkálifém és alkáli földfém ionok kompenzálják.

A mobilis pozitív töltések miatt a az üveg kationcserélő tulajdonságú, az ioncserét és az ionos vezetést nagymértékben segíti a membrán hidratálása.

A **hidratálás** során a membránt tömény savban áztatják, melynek hatására mindkét külső, kb. 10 nm –es rétegében a fémionok H^+ ionra cserélődnek.



A pH-szelektív üvegelektrod potenciálja

Az üvegelektrod potenciálját egy nernsti típusú egyenlet írja le:

$$E_{\text{üveg}} = E^0 + S \cdot \lg a_{\text{H}^+} = E^0 - S \cdot \text{pH}$$

ahol E^0 tartalmazza az összes konstans potenciálszármazékot:

$$E^0 = E_{\text{belső ref. elektród}} + E_{\text{külső ref. Elektród}} + E_{\text{FH, belső}} + E_{\text{diff.}}$$

S , meredekség, (ha $S = 0,059 \text{ V}$ nernsti meredekség)

Gyakorlati pH-mérés:

Az üvegelektrodot két, ismert pH-jú pufferoldat (amelyek közrefogják a mérendő oldat pH-ját) segítségével kalibráljuk: megállapítjuk E^0 és S értékét.

A kalibrált elektróddal megmérjük a az ismeretlen oldat pH-ját.

2.2.2. Csapadék alapú ionszelektív (membrán) elektródok

Érzékelő részük egy vízben rosszul oldódó, egy- vagy polikristály formájában előállított só (csapadék).

Az elektród potenciálját (az üvegelektrodnál leírt módon) a membrán két oldalán kialakult fázishatár-potenciálok különbségeként számítható membránpotenciál határozza meg.

Mivel a ref.oldat-membrán fázishatár-potenciál állandó, a membránpotenciál csak a mintaoldat és a membrán között kialakuló fázishatár-potenciáltól függ, ami viszont a mintaoldat koncentrációjának függvénye:

Az elektród potenciálját leíró egyenlet :

$$E = E^0 \pm S \cdot \lg a_{\text{ion}}, \quad \text{előjel: } + \text{ kation, } - \text{ anion}$$

ahol E^0 tartalmazza az összes konstans potenciáltagot:

$$E^0 = E_{\text{belső ref. elektród}} + E_{\text{külső ref. Elektród}} + E_{\text{FH, belső}} + E_{\text{diff.}}$$

S , meredekség, (ha $S = 0,059 \text{ V}$ nernsti meredekség)

Példa: Fluorid-ion szelektív elektród

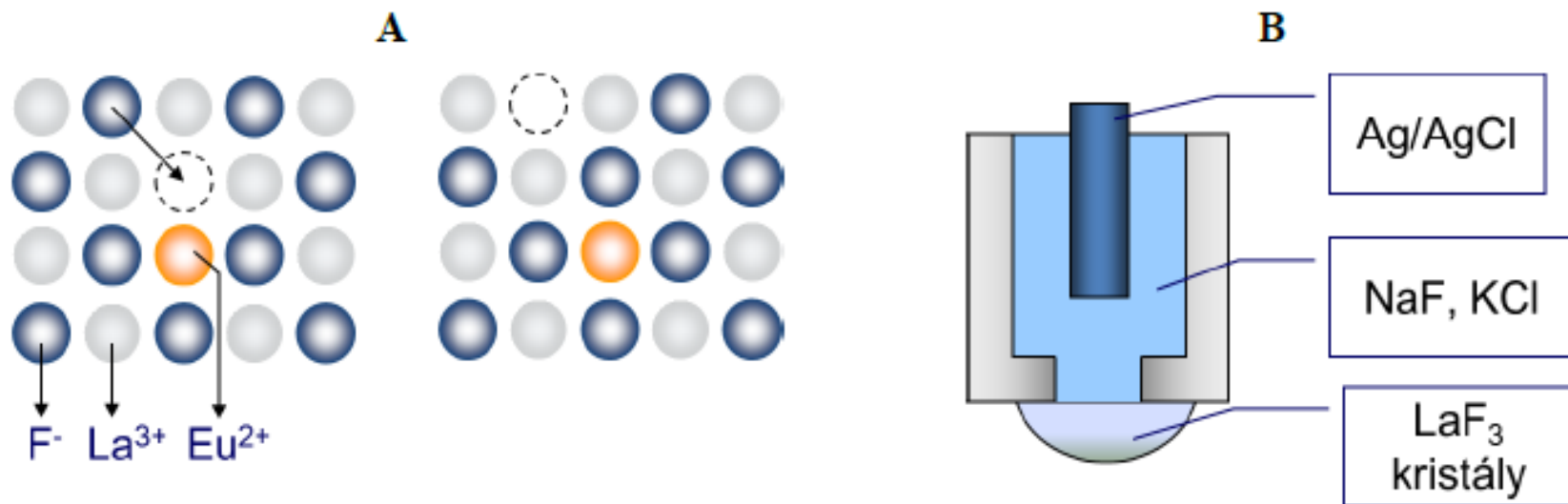
Ionszelektív membrán: LaF_3 kristály, melyet EuF_2 -al adalékolnak, így a kristályban hibahelyek keletkeznek, amelyek lehetővé teszik a F^- ionok vándorlását

Belső oldat: nagy F^- koncentrációjú, telített KCl oldat

Belső ref. elektród: Ag/AgCl másodfajú elektród

Külső ref. elektród: Ag/AgCl másodfajú elektród

Elektródpotenciál: $E_{\text{fluorid}} = E^0 - S \cdot \lg a_{\text{F}^-}$



4. A potenciometriás mérés technika alkalmazásai

4.1. Direkt potenciometria

- pH mérés
- egyéb ionok mérése ionszelektív üvegelektóddal (Na^+ , NH_4^+)
- anionok, kationok mérése csapadék alapú ionszelektív membrán-elektrodokkal (F^- , Cl^- , Br^- , S^{2-} , SCN^- , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+})
- gázok (CO_2 , NH_3 , SO_2) mérése gázelektrodokkal
- klinikai vizsgálatok (vér-, vizelet analízis: pH, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^-)

4.2. Indirekt potenciometria (potenciometriás titrálás)

- A potenciometria a titrálás végpontjának jelzésére szolgál.
- Megfelelő indikátorelektrodok alkalmazásával
 - sav- bázis titrálások (ionszelektív üvegelektód)
 - redoxi titrálások (redoxi elektrod, Pt vagy C)
 - csapadékos titrálások (megfelelő csap. alapú elektr.)
 - komplexometriás titrálások (megfelelő csap. alapú elektr.)

Potenciometriás titrálás

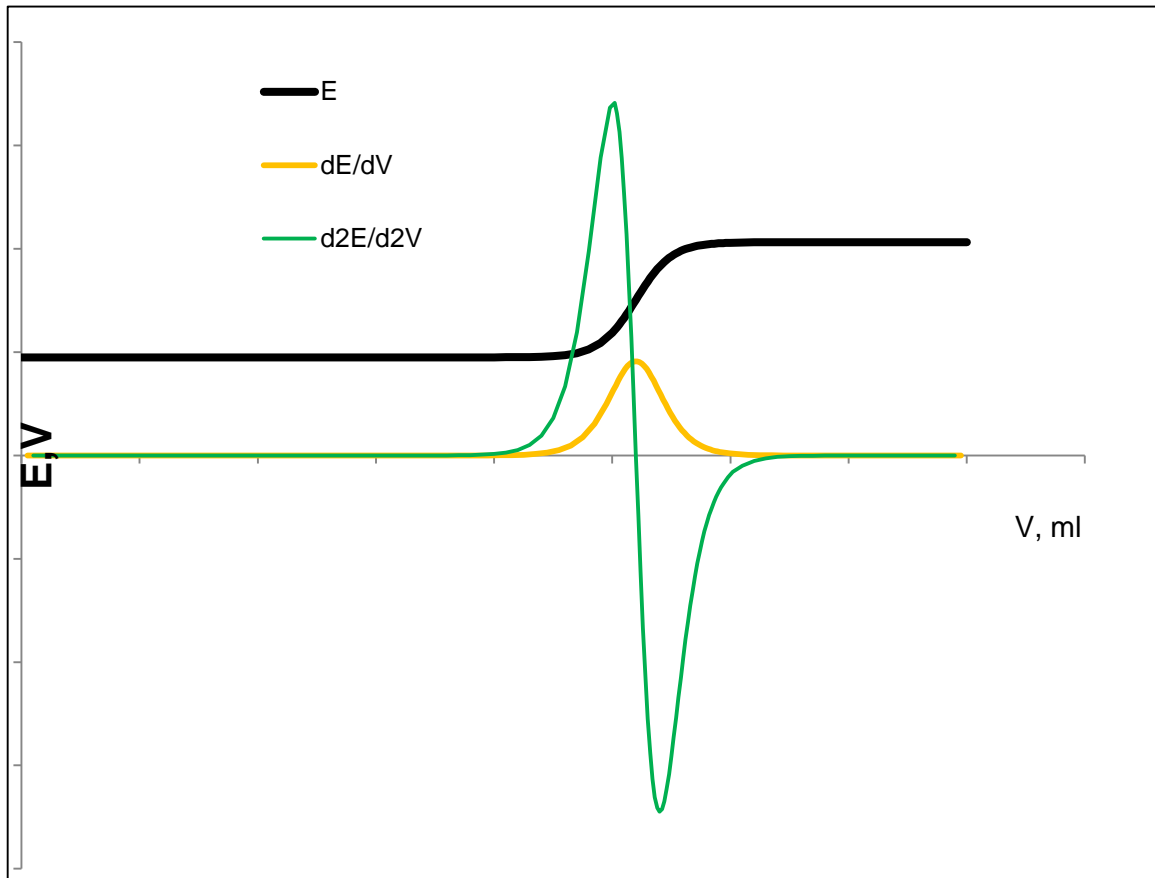
Példa: Fe^{2+} meghatározása cerimetrián

Titrálási reakció: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$

Indikátor elektród: Pt

Ref. elektród: kalomel

Mérőoldat: $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$



ATOMSPEKTROSZKÓPIAI MÓDSZEREK

.

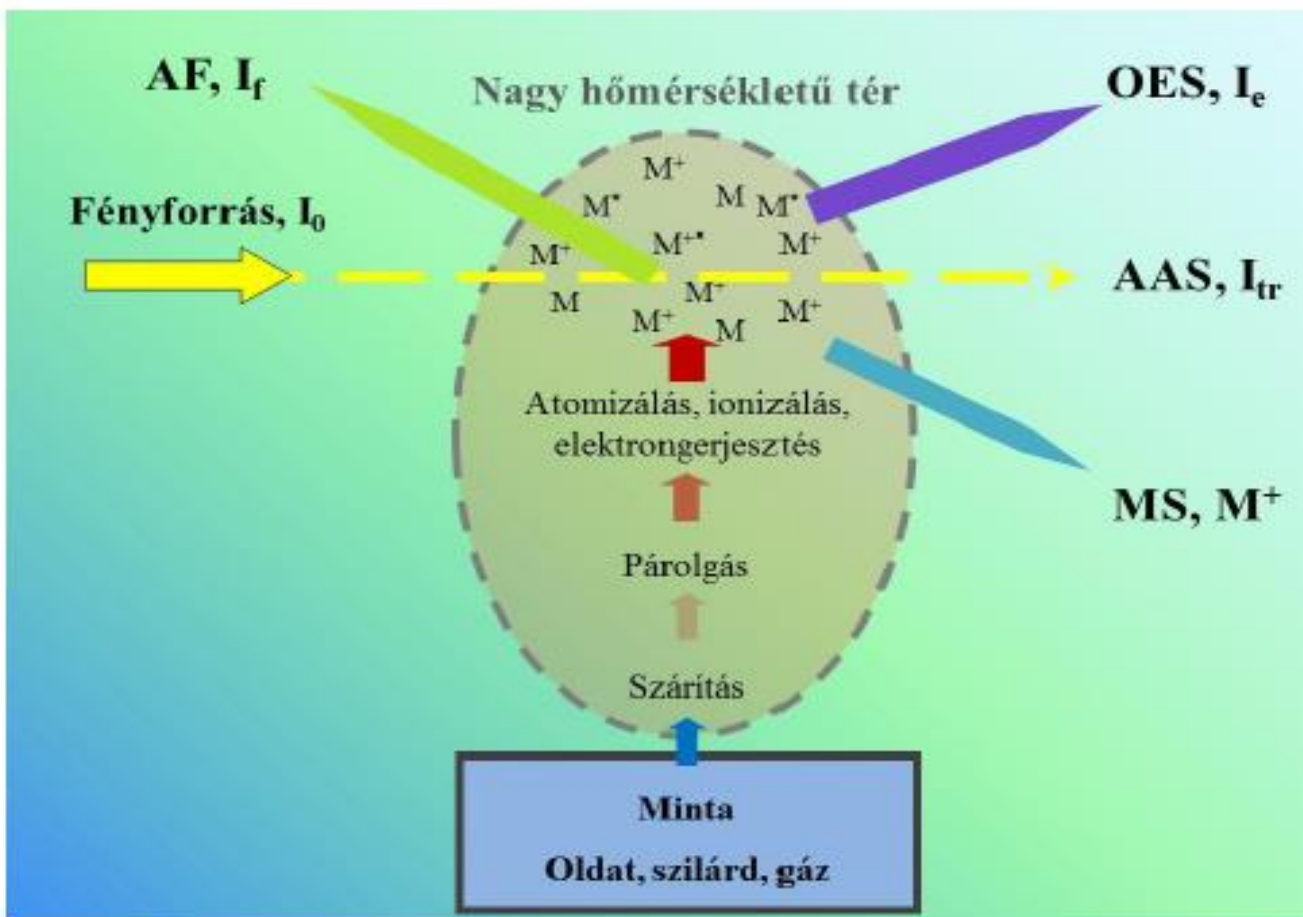
1. Az atomspektroszkópai módszerek felosztása

- Az analitikai információt szabad atomok (atomos gáz) ill. szabad ionok (ionizált atomos gáz) elektrongerjesztéséből származó kis szélességű vonalakból álló (0.005-0.02 nm) atomspektrum hordozza.

Az analitikai információ származhat:

- 1.1.** Termikusan (nagy hőmérsékletű terekben), kémiai úton, vagy elektron- ill. ionütközéssel gerjesztett szabad atomok ill. szabad ionok spontán fotonemissziójából (**atomemissziós módszer, AES**, Atomic Emission Spectroscopy, pl. F-AES, ICP-OES, HG-AES).
- 1.2.** Szabad atomok fotonabszorpciójából (**atomabszorpciós módszer, AAS**, Atomic Absorption Spectroscopy, F-AAS, GF-AAS, CV-Hg-AAS, HG-AAS).
- 1.3.** Szabad atomok fotonokkal történő gerjesztését követő emissziójából (**atomfluoreszcenciás módszer, AFS**, Atomic Fluorescence Spectroscopy, pl. CV-Hg-AF, HG-AF).
- 1.4.** Szabad ionok tömegének meghatározása **alapján(tömegspektrometriás módszer, MS**, Mass Spectrometry, pl. ICP-MS)

1. ábra. Szabad atomok (ionok) előállítása és meghatározási lehetőségei



2. Minőségi analízis:

Alapja a vonalas spektrum.

A vonalak helye (λ) és intenzitásaránya egyértelműen meghatározza az adott elemet (specifikus módszer).

A vonalak hullámhossza az atom elektronpálya-energia értékeiből vezethető le, így a hullámhosszak megbízhatósága nagy.

Egy elektronátmenet energiakülönbsége:

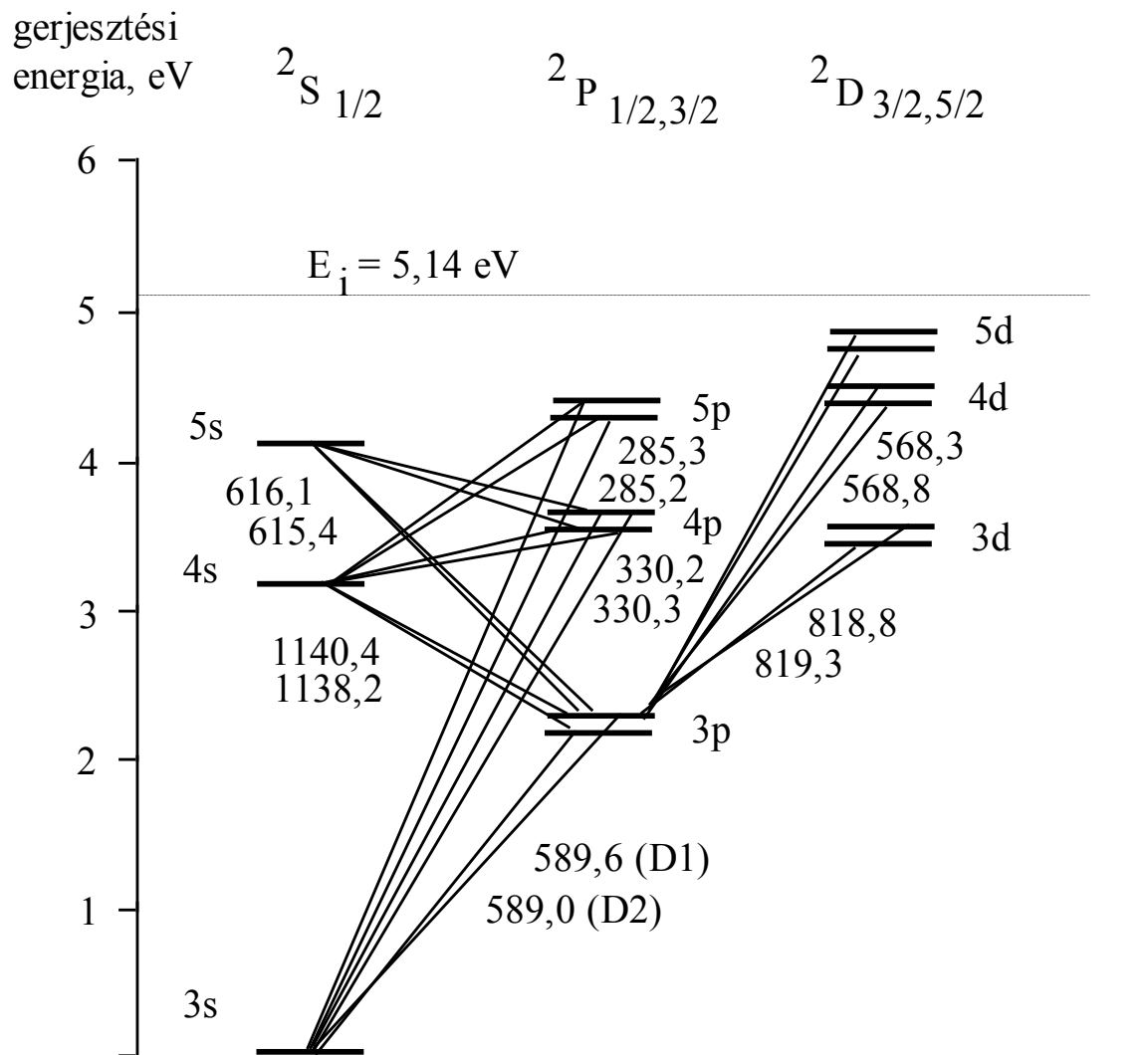
$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

ahol:	E (J)	a foton energiája
	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	Planck-állandó
	$\nu \text{ (s}^{-1}\text{)}$	a sugárzás frekvenciája
	$\lambda \text{ (m)}$	a sugárzás hullámhossza
	$c \text{ (m/s)}$	a hullám terjedési sebessége

2. ábra. A nátrium termvázlata

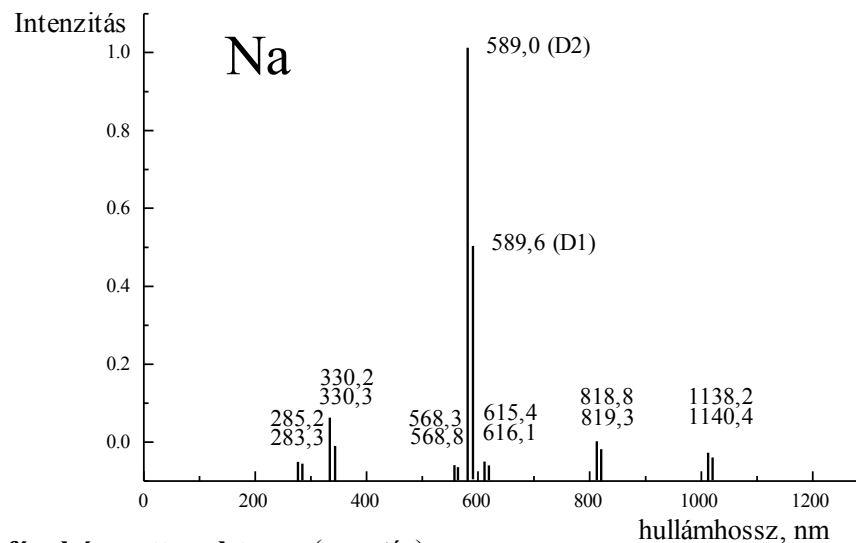
Elektronkonfiguráció: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$

termvázlat

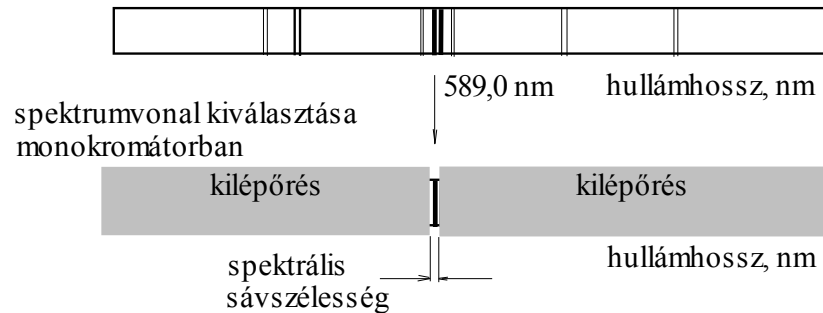


3. ábra. A nátrium regisztrált és fényképezett spektruma

regisztrált spektrum



fényképezett spektrum (negatív)



3. Mennyiségi analízis (koncentráció meghatározás):

AES: $I_e = k \cdot c$ (Lomakin-Scheibe törv.)

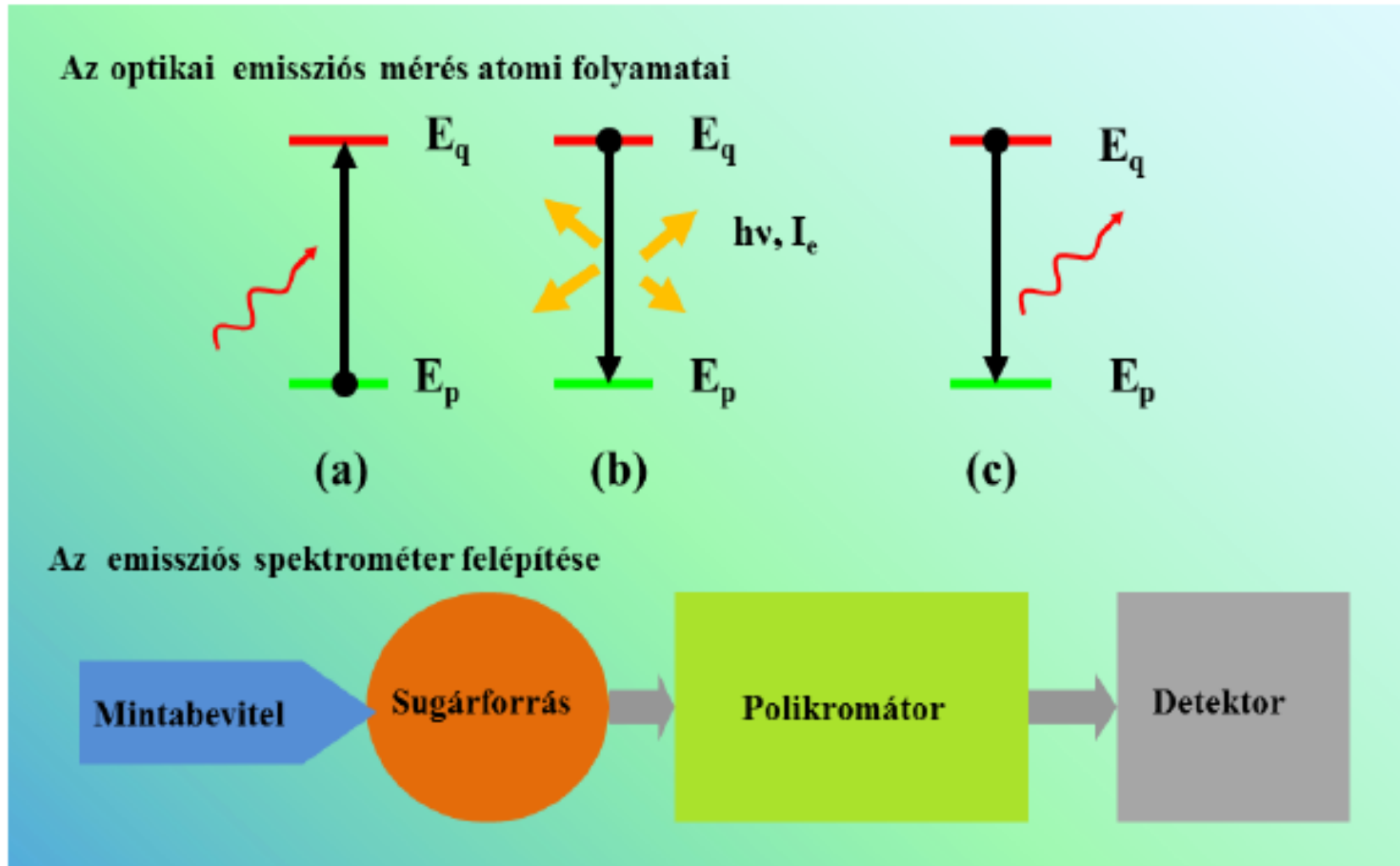
AAS: $A = -\lg T = -\lg I_{tr} / I_0 = k_a \cdot c$ (Lambert-Beer törv.)

AFS: $I_f = k_f \cdot I_0 \cdot c$

ahol:	I	a sugárzás intenzitása
	k	állandó
	c	a minta koncentrációja
	T	transzmittancia
	A	abszorbancia

4. Atomemissziós módszerek (AES)

4. ábra. Az AES mérés atomi folyamatai és mérési elrendezése



4.1. Az atomemissziós módszerek csoportosítása

Sugárforrások (a csoportosítás alapja): a sugárforrásokban a minta atomizálása (ionizálása) és a szabad atomok (ionok) gerjesztése történik.

4.1.1. Lángok: stacioner, lamináris lángok

diffúziós (H₂-Ar-levegő)

előkevert

- levegő-propán, 1900 °K

- acetilén-levegő, 2300 °K

- acetilén-dinitrogén-oxid, 2800 °K :

- sztöchiometrikus ($C_2H_2 + 5N_2O = 2CO_2 + H_2O + 5N_2$)

- oxidáló (N₂O felesleg)

- redukáló ($C_2H_2 + 2N_2O = 2CO + H_2 + 2N_2$)

Meghatározható anyagok: levegő-propán: alkáli fémek (Li, Na, K)

levegő-acetilén: + alkáli földfémek (Ca, Mg, Sr, Ba)

acetilén-N₂O : kb. a fémek 70%-a

Kimutatási határok:

Li, Na, Ca, Mg : 1 µg/l (1 ppb)

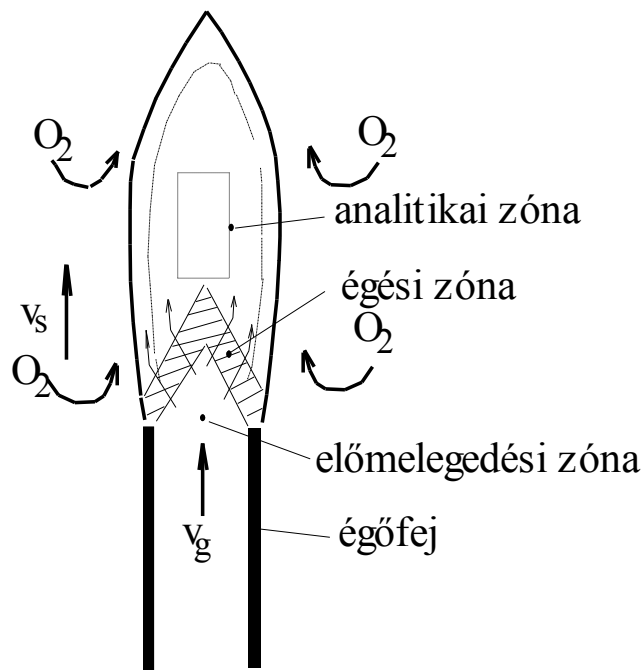
Ag, Cu, Fe : 10 µg/l (10 ppb)

Zr : 1500 µg/l (1.5 ppm)

Ce : 10⁵ µg/l (100 ppm)

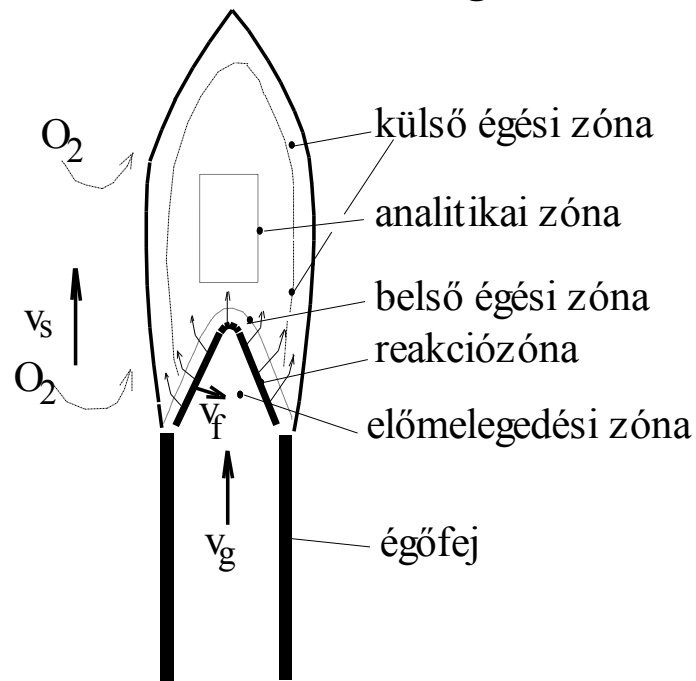
5. ábra. Diffúziós és előkevert láng szerkezete

lamináris, diffúziós láng



hidrogén-argon gázelegy
+
minta-aeroszol (frakció $< 10\mu\text{m}$)
a porlasztókamrából

lamináris, előkevert láng



acetilén-levegő gázelegy
+
minta-aeroszol (frakció $< 10\mu\text{m}$)
a porlasztókamrából

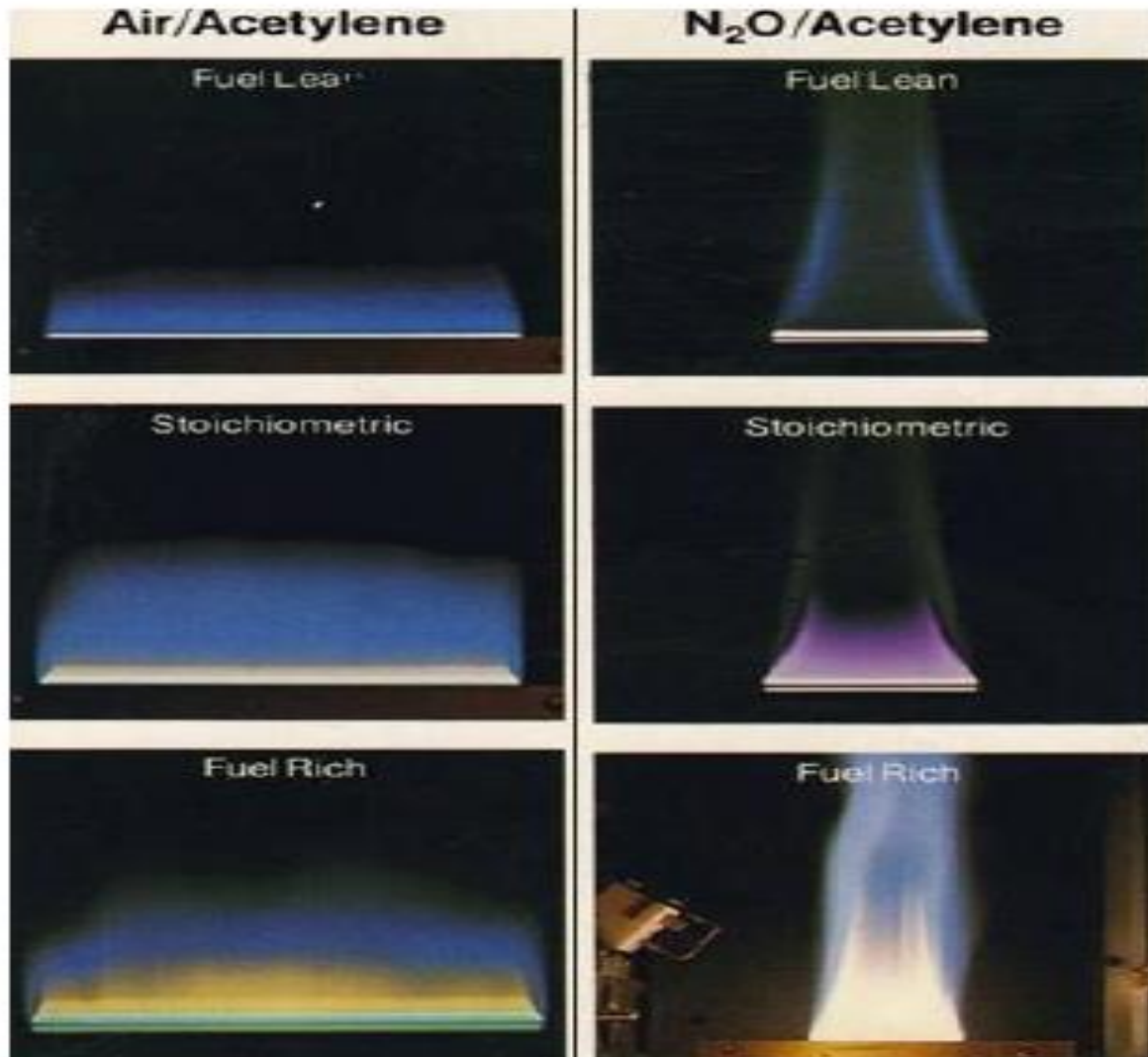
jelölések: v_g lineáris gázsebesség
 v_f fundamentális lángsebesség

v_s a lánggázok és a minta
lineáris sebessége

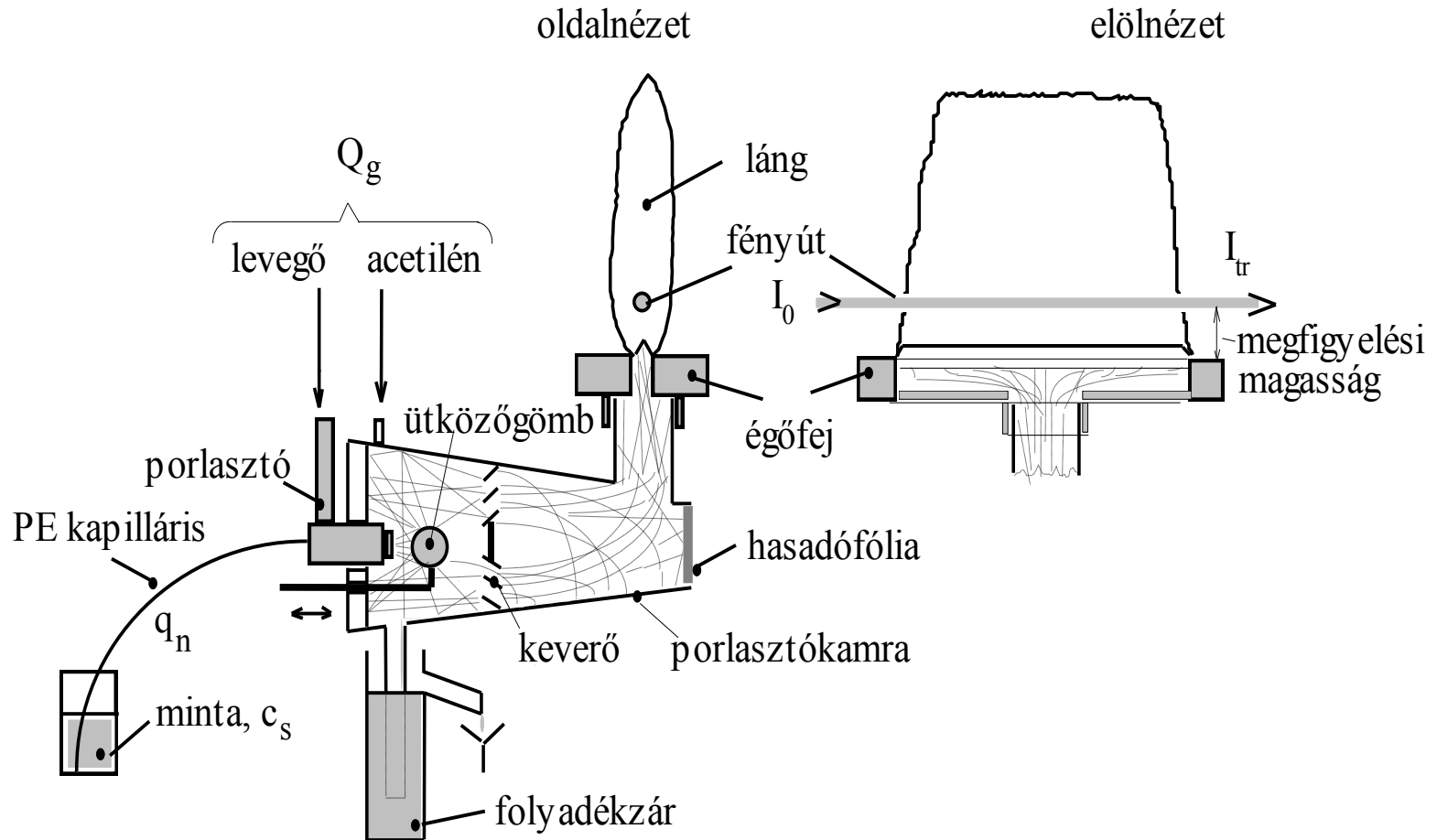
5.1. ábra. Különböző összetételű levegő-acetilén ill. levegő-N₂O lángok képe

fuel lean: éghető anyagban szegény (oxidáló)

fuel rich: éghető anyagban gazdag (redukáló)

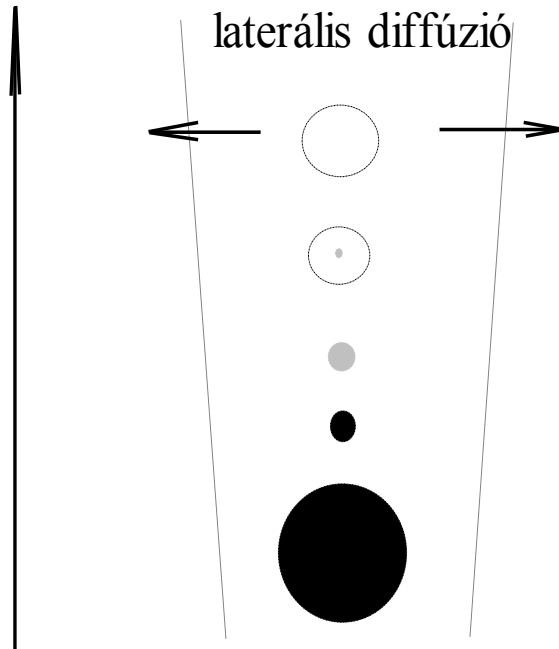


6. ábra. Mintabevitel a lángokba



7. ábra. Folyadékcseppek atomizációjának lépései

konvekció



szabad atomok ionizációja
atomizáció, molekulák disszociációja
szabad atomok keletkezése

szublimáció, párolgás
molekuláris gőz keletkezése

olvadék keletkezése

szilárd maradék képződése
 ϕ 0,05 μm

oldószer elpárolgása
oldatcsepp belépése, ϕ 5 μm

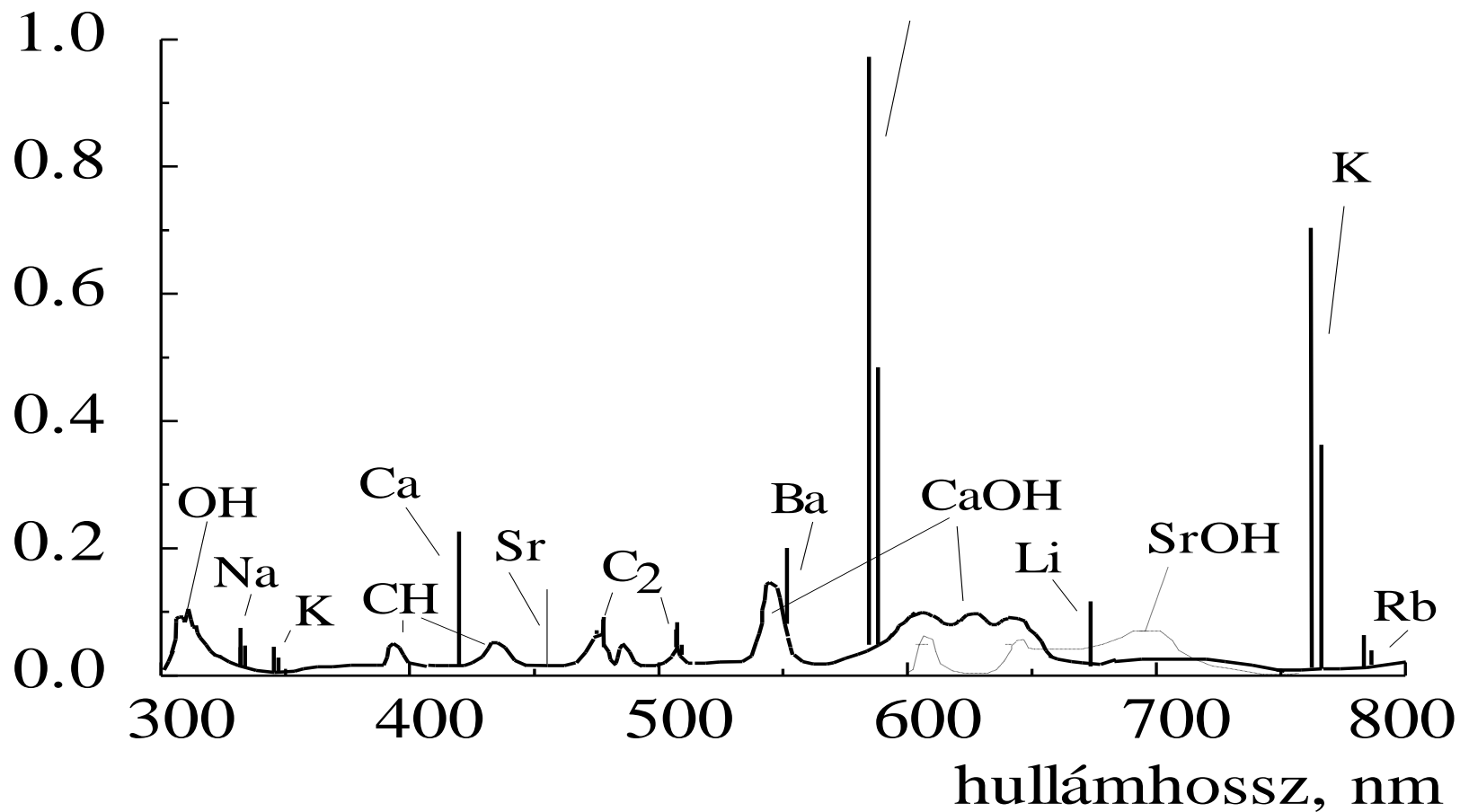
a minta haladása a forrásban

v_s (láng) = kb. 10 m/s

v_s (ICP) = kb. 1 m/s

8. ábra. Alkáli- és alkáliföldfémek emissziós spektruma levegő-acetilén lángban

intenzitás



4.1.2. Plazmák

4.1.2.1. Egyenáramú ív (4000 - 6000 °K)

Meghatározható anyagok: az összes fém (szelektív párolgás)
Kimutatási határok: 0.1 – 1 ppm : Ag, Mg, Cu, Mn
1-10 ppm: Na, Ca, Fe, Ni, Si, Ti, V

4.1.2.2. Váltóáramú ív (szikra): 30000 - 5000 °K

Meghatározható anyagok: az összes fém és nem fém
Kimutatási határok: hasonló, mint az egyenáramú ív

4.1.2.3. Induktív csatolású plazma (6000 - 8000 °K)

(Inductively Coupled Plasma, ICP)

Meghatározható anyagok: az összes fém és nem fém
Kimutatási határok: 1 ppb alatt: Ca, Mg, Sr, Ba, Ti
1 -100 ppb: Na, Ag, Au, Ge, As, Pt

4.1.3. A plazma (a negyedik halmazállapot)

Részben vagy teljesen ionizált állapotú gáz, amely elektronokból, ionokból, atomokból, molekulákból, molekulaionokból és gyökökből áll. A környezet felé semleges (kvázineutrális), mivel a töltések kiegyenlítik egymást, azonban elektromosan vezető. A külső elektromágneses mezőkkel kölcsönhatásban áll, azok segítségével formálható, irányítható.

A plazmákat jellemző paraméterek: ionizáció fok, sűrűség, átlagsebesség, hőmérséklet, nyomás.

Fajtái:

- 1. A sűrűsége alapján:** híg
sűrű
- 2. A hőmérséklete alapján:** termikus (meleg)
hideg

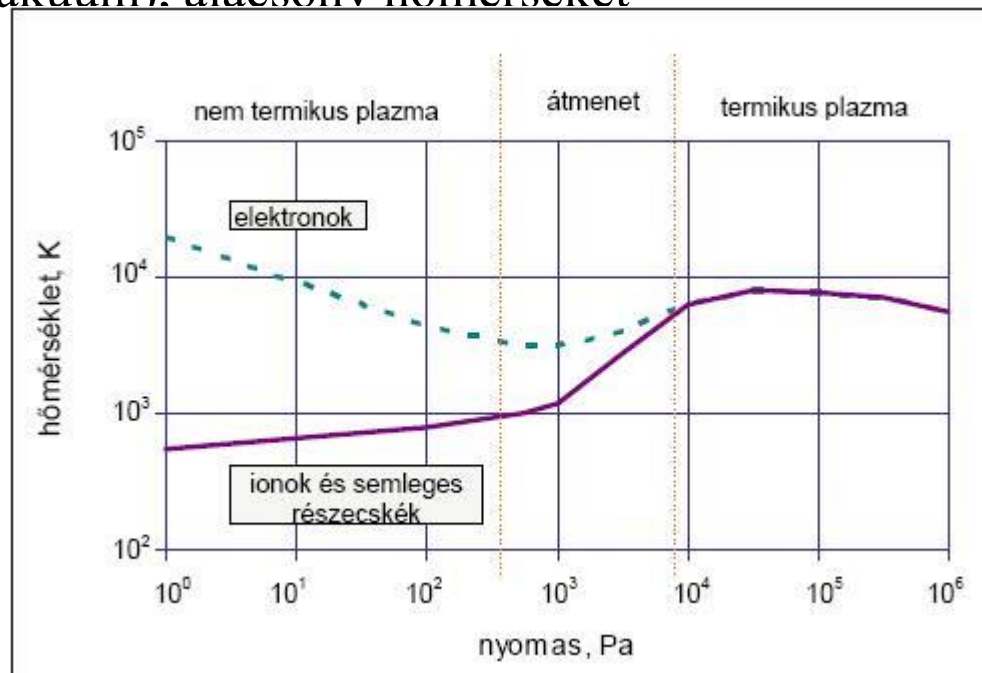
4.1.4. A különböző plazmák tulajdonságai

Termikus (meleg) plazmák: (gyertyaláng, ívfény, ICP, fúziós erőmű)

- bennük a könnyű (elektronok) és a nehéz részecskék (ionok) termodinamikai és kinetikai egyensúlyban vannak
- magas hőmérséklet (min. 1000 K), relatíve nagy nyomás (min. 0.1 bar)
- nagy ionizációfok és elektronsűrűség

Hideg plazmák: (pl. vajtkatódú lámpa, deutérium lámpa, fénycsövek, plazma TV)

- csak a könnyű részecskék (elektronok) forróak (nagy sebességűek), a nehéz részecskék (ionok) hidegek, így nincs termodinamikai egyensúly
- kis nyomás (vákuum). alacsony hőmérséklet



Termikus plazmák

A műszaki megvalósításuk alapján:

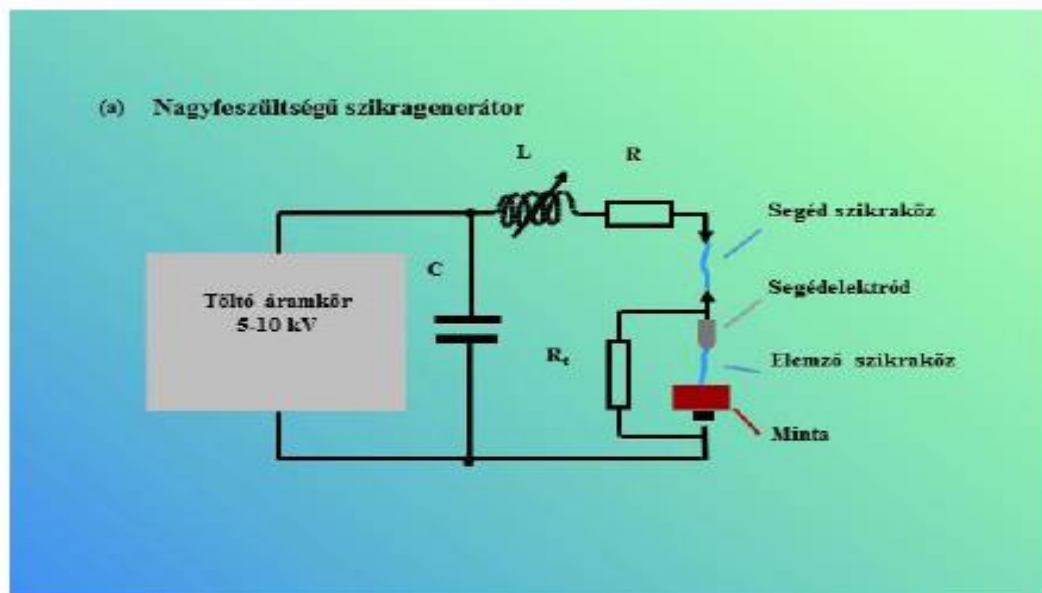
a. Szilárd elektródos ívplazmák (egyenáramú ív, váltóáramú szikra):

- a plazma és az elektródok között fizikai kapcsolat létesül,
- az elektródok (a fizikai kapcsolatnak köszönhetően) folyamatosan fogynak és szennyeznek a plazmalángot,
- előnyük a nagy hatásfok és nagy teljesítmény.

b. Induktív vagy kapacitív kicsatolású plazmaégők:

- fizikai kapcsolat nélkül valósul meg az energiaátadás,
- mivel a rendszer nem tartalmaz fogyó elektródokat, így azok kopása nem okoz üzemleállást, nem szennyeznek a reaktorteret, ezáltal tisztább körülmények biztosíthatók a kémiai reakciókhoz,
- a lineáris gázsebessége nagyságrendekkel kisebbek, mint az ívplazmákban, így magasabb tartózkodási idő biztosítható,
- az ívplazmákéhoz hasonlóan rosszabb hatásfok, valamint az RF generátor bonyolult felépítéséből fakadóan magasabb ár.

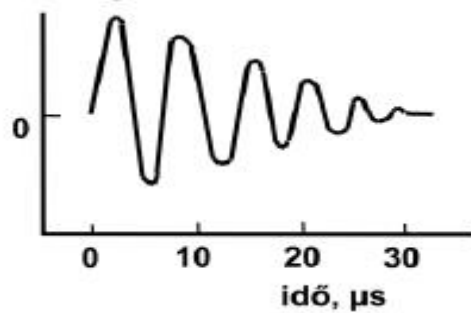
9. ábra. Nagyfeszültségű szikra sugárforrás



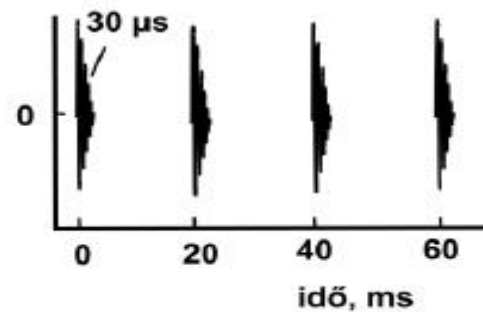
(b) Az áramerősség változása egy kisülésen belül

(c) Az áramerősség változása a kisülési sorozatban

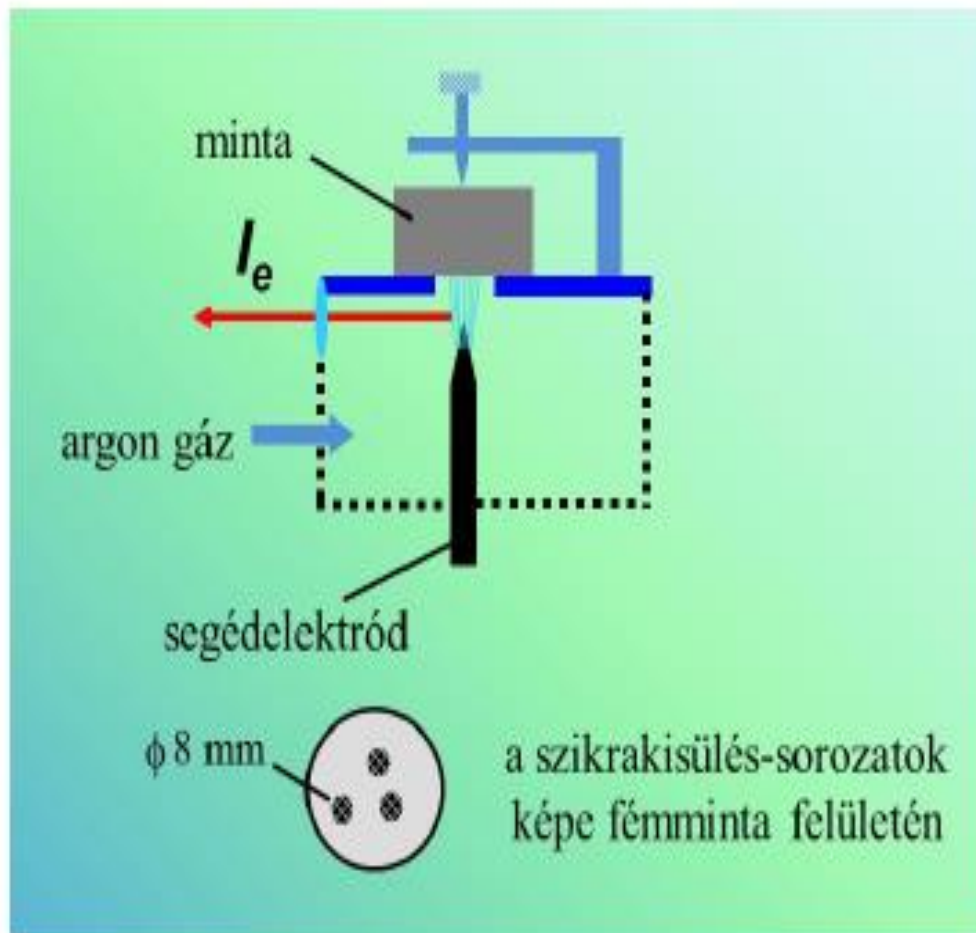
áramerősség



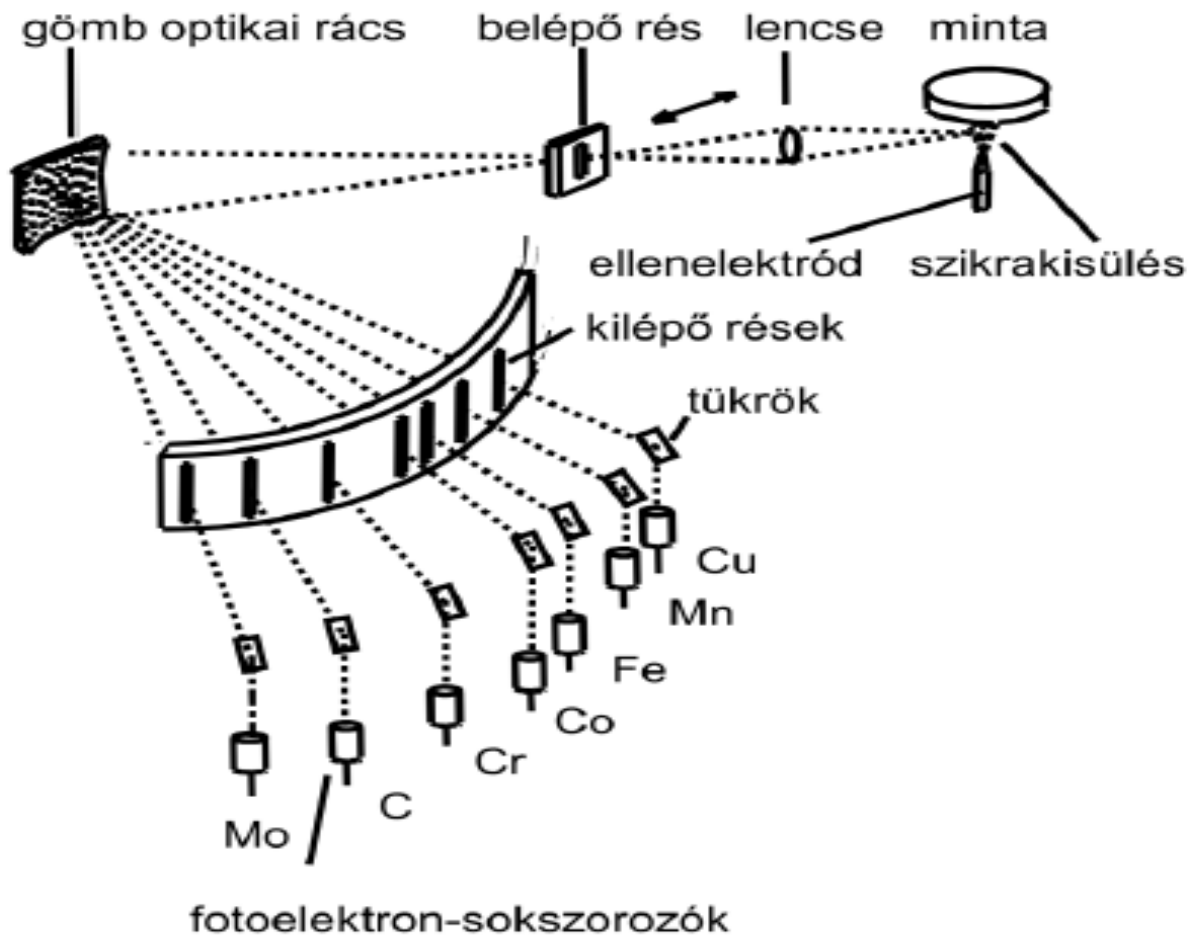
áramerősség



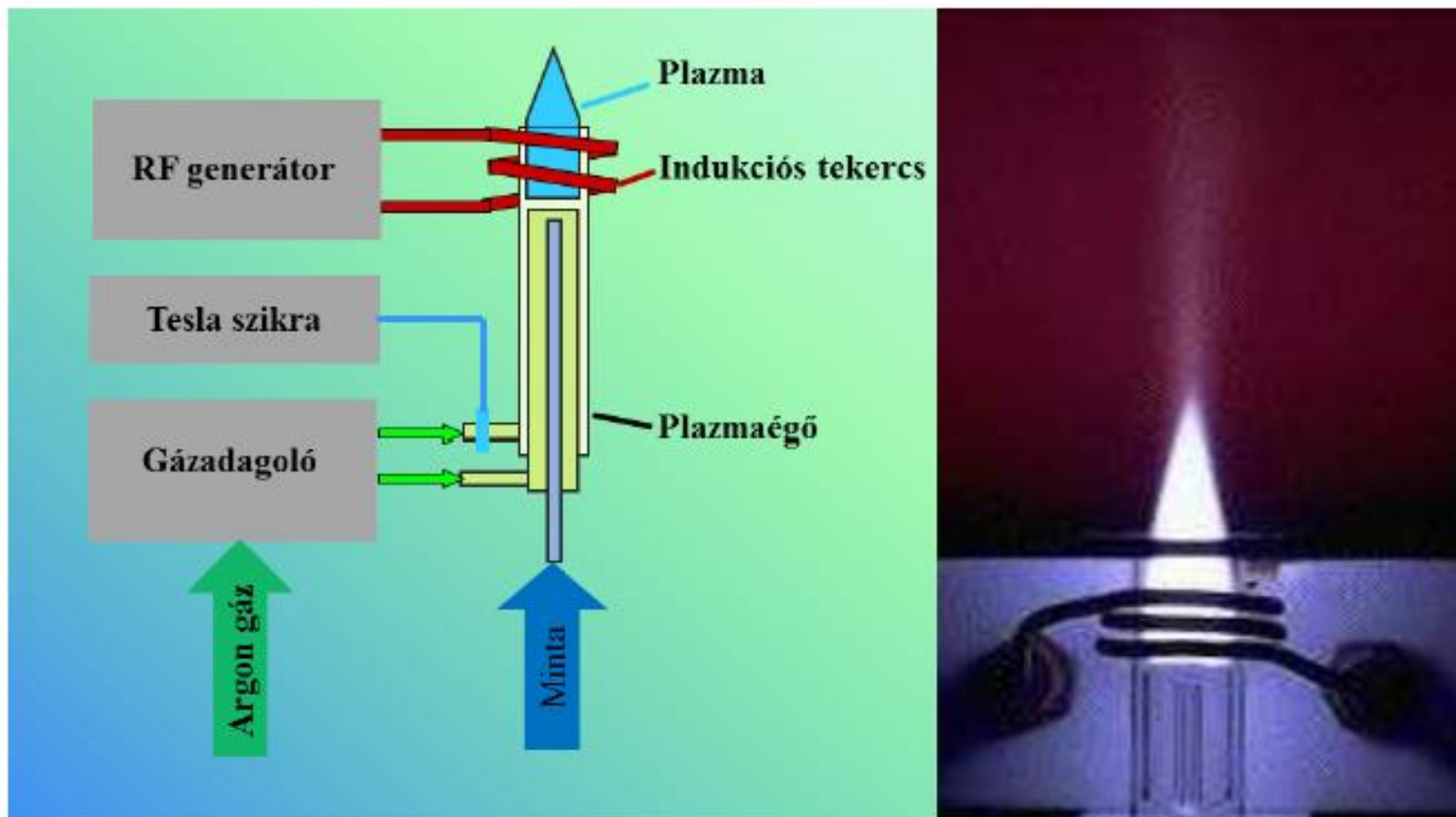
10. ábra. Elektródelrendezés szikra sugárforrásnál és a kisülések nyomai a minták felületén



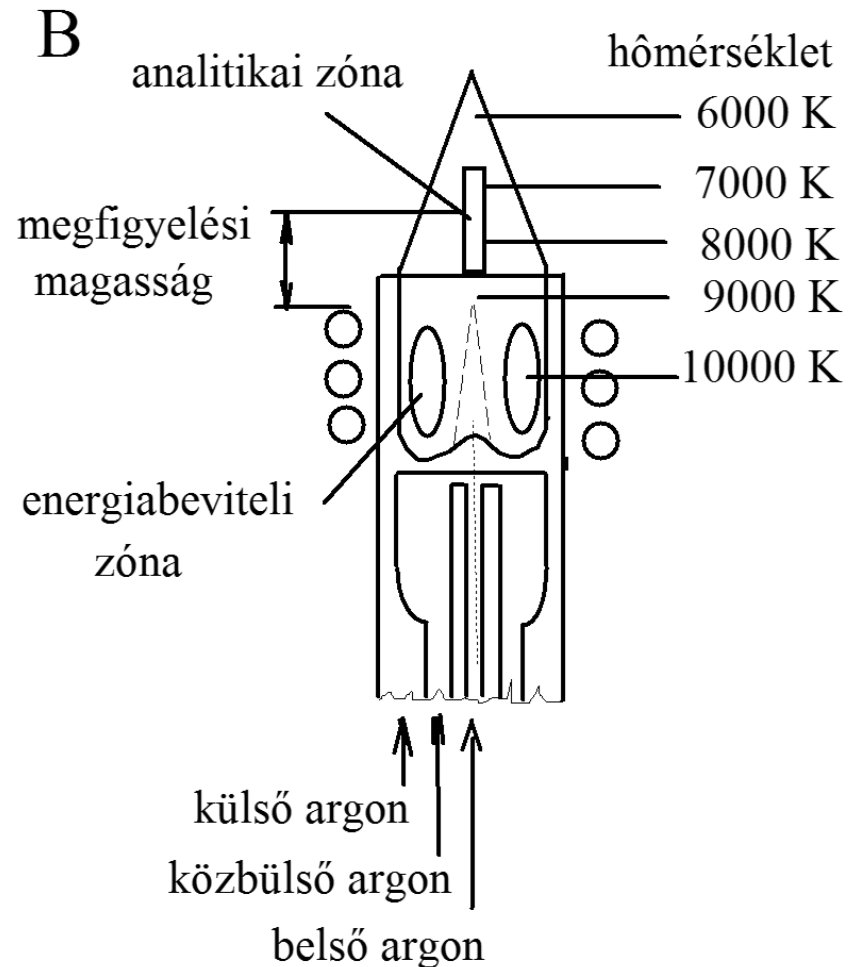
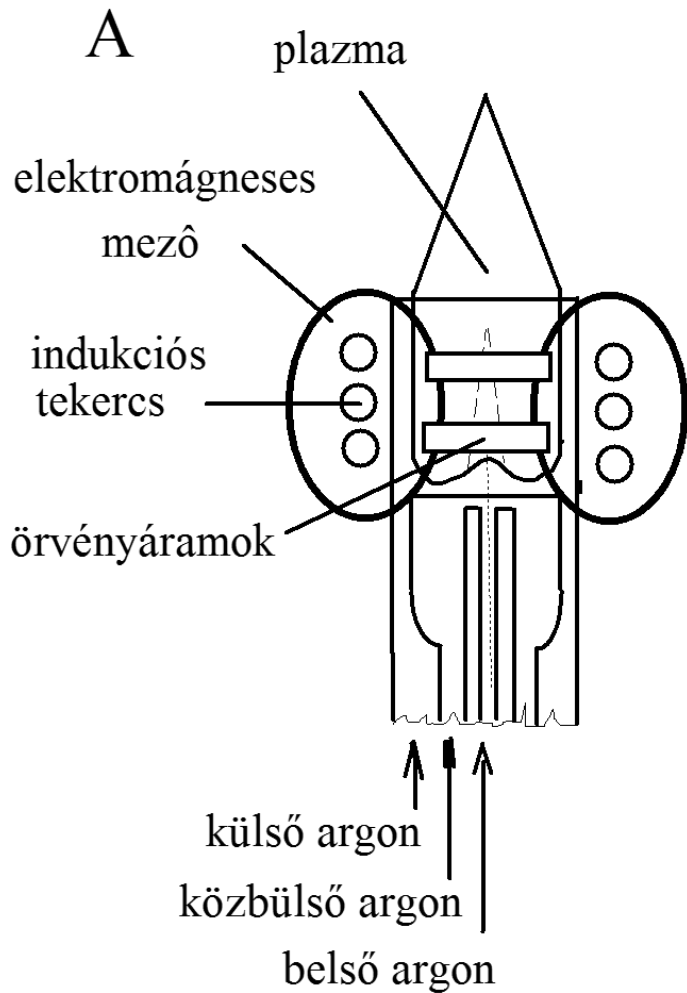
11. ábra. Szikra spektrométer Paschen-Runge elrendezésű polikromátorral



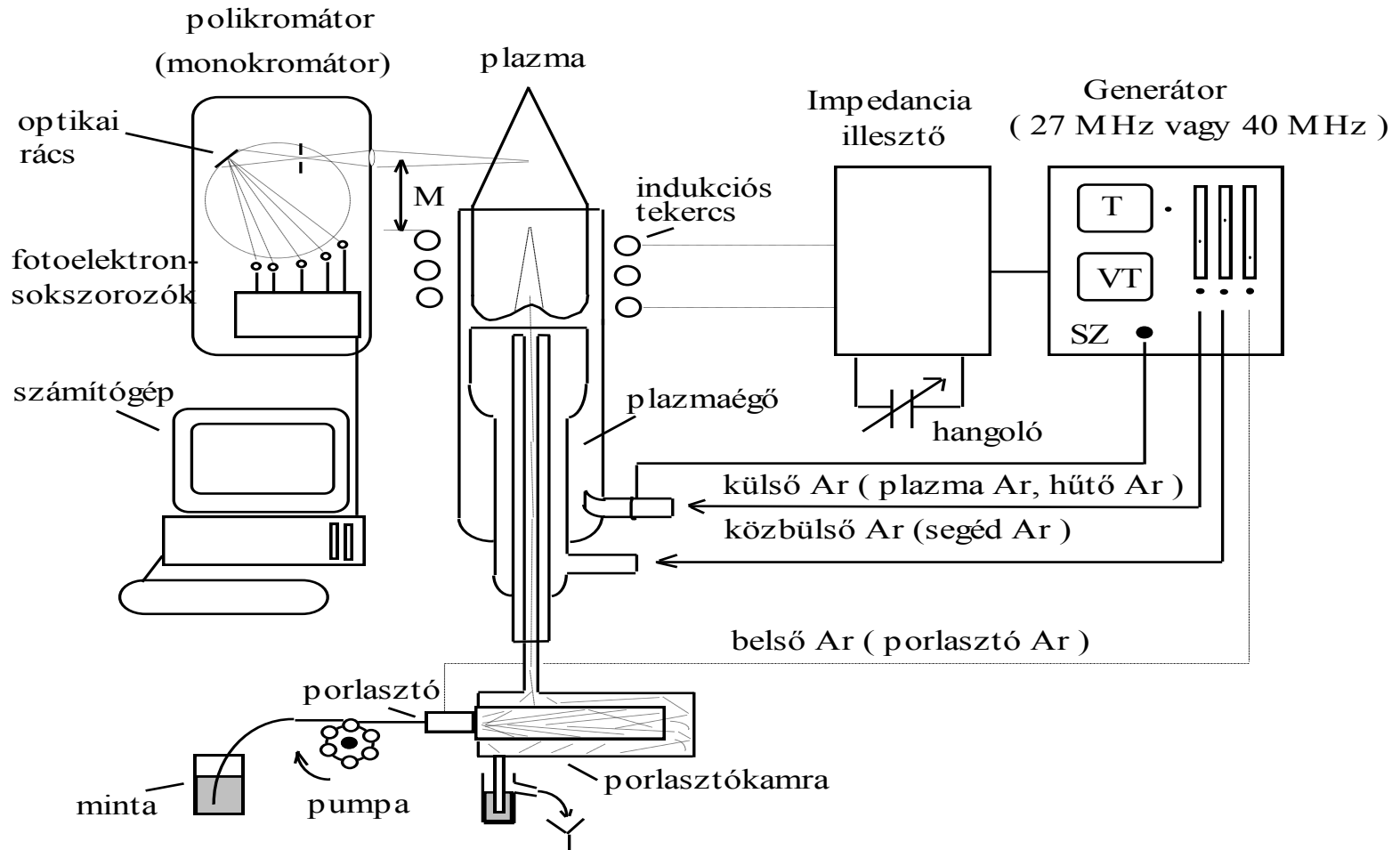
12. ábra. Az induktív csatolású plazma (ICP) sugárforrás főbb egységei



13. ábra. Az induktív csatolású plazmaégő részei (A) ill. a plazma fontosabb zónái és hőmérséklet-eloszlása (B).



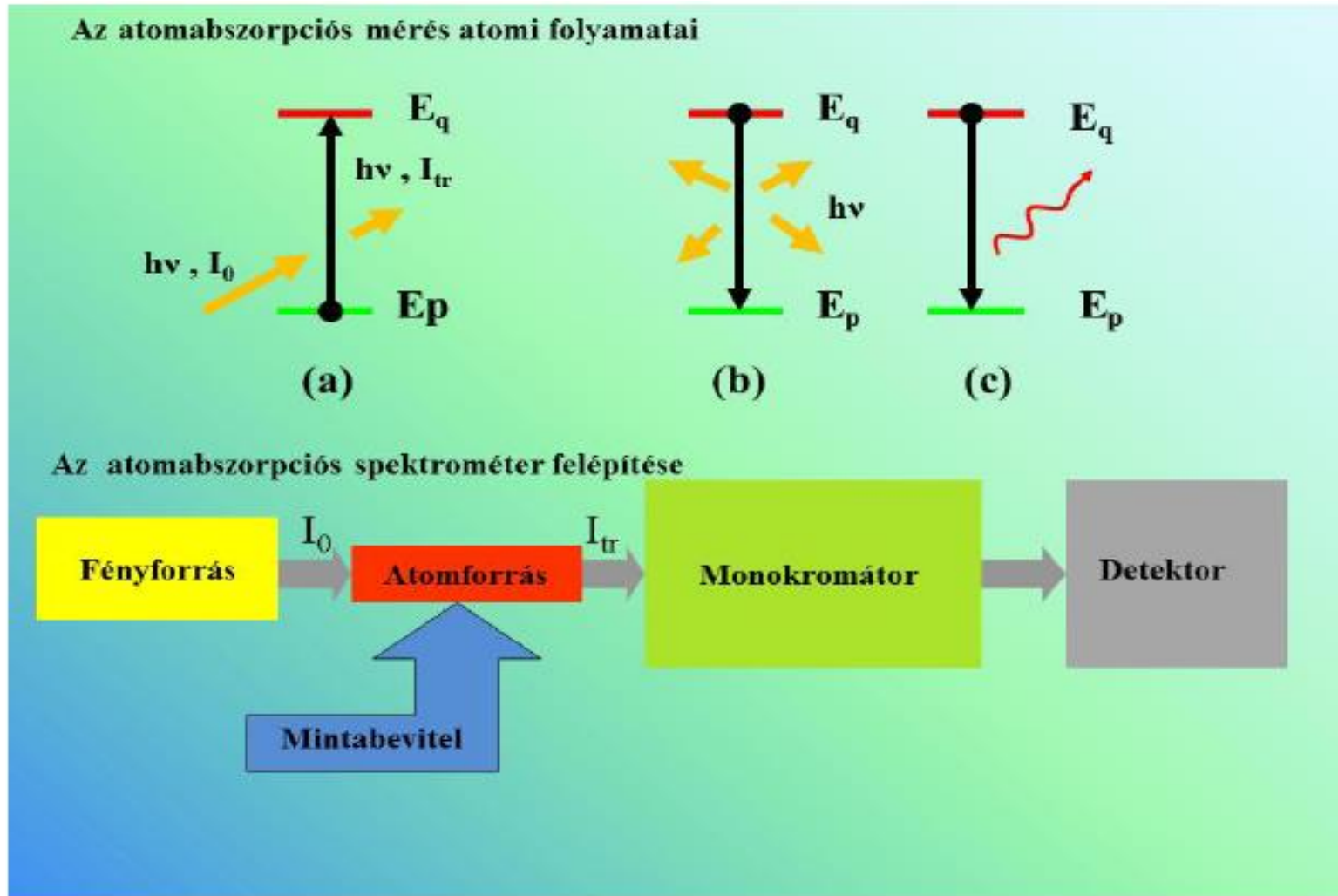
14. ábra. Az ICP-OES készülékek általános felépítése



- M = megfigyelési magasság
- T = becsatolt teljesítmény mérése és beállítása
- VT = visszavert teljesítmény mérése
- SZ = plazmaindító szikra

5. Atomabszorpciós módszerek

15. ábra. Az AAS mérés atomi folyamatai és mérési elrendezése



5.1. Az atomabszorpciós módszerek csoportosítása

Atomforrások (a csoportosítás alapja): feladata a minta molekuláinak szabad atomokká történő átalakítása

5.1.1. Lángok: stacioner, lamináris lángok (ua., mint az AES módszereknél, de a láng csak atomizálásra szolgál)

–**Meghatározható anyagok:**

–

–levegő-propán lángban: alkáli-fémek (Li, Na, K, Rb, Cs)

–acetilén-levegő lángban : + Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Zn, Cd, Cu, Pb, Au,
Pd, Pt

– acetilén-N₂O lángban : + Ca, Sr, Ba, B, Al, V, W, Ti, Si

–**Kimutatási határok:** 1 ppb(pl. Na, Mg) és 1 ppm (Ge, Si, W) között

5.1.2. Elektrotermikus atomizálás

- **Az atomizálás** elektromosan fűtött grafitcsőben történik (GF-AAS) egy hőmérsékletprogram szerint:
 - szárítás (100-150 °C, oldószer eltávolítás)
 - hőkezelés (350-1200 °C, szerves anyagok eltávolítása)
 - atomizálás (1200-2800 °C, a visszamaradt minta atomizálása)
 - tisztítás (2000-2800 °C, a csőben visszamaradt anyagok eltáv.)

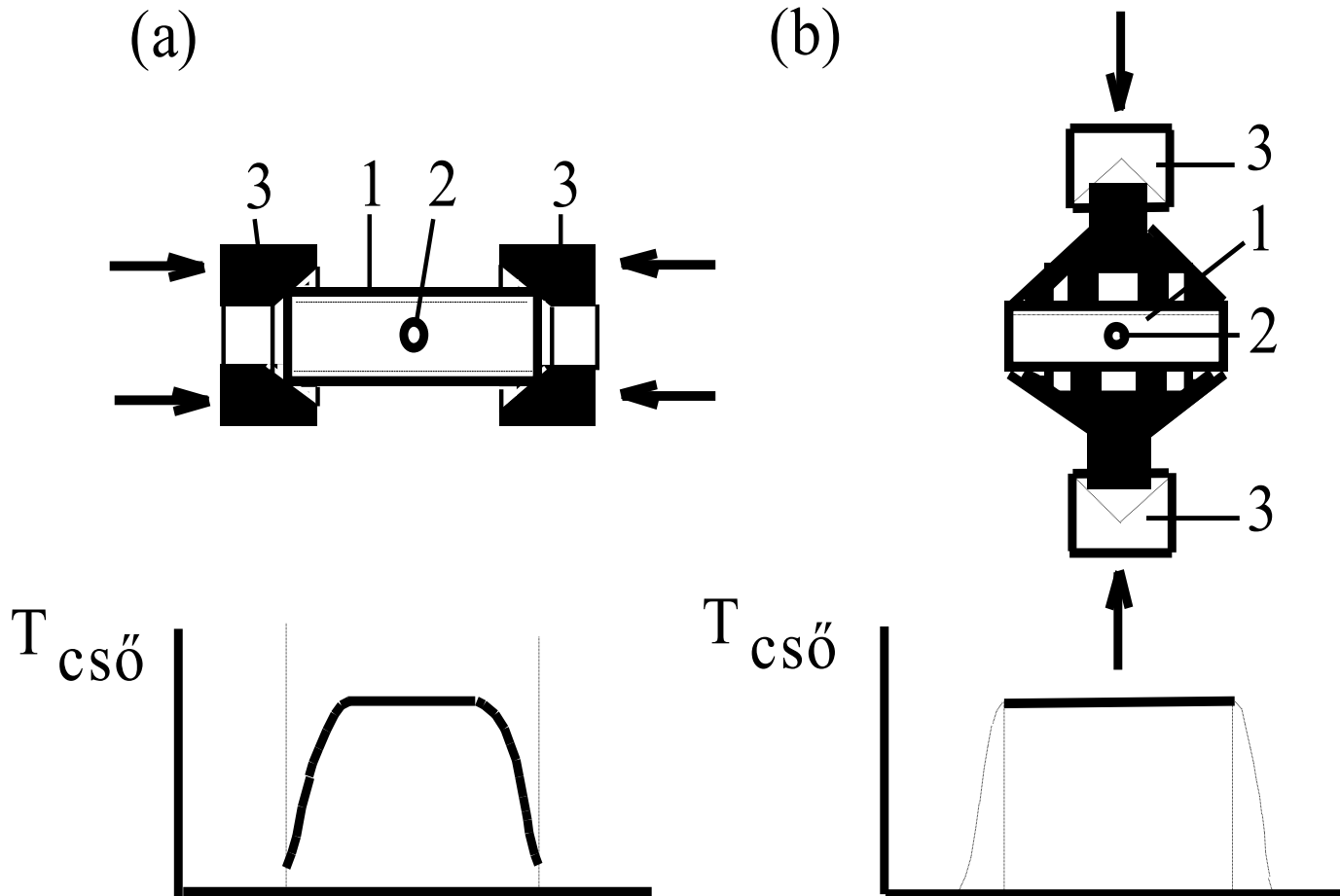
Mintabevitel: diszkrét, oldat (10-20 µl) ill. szilárd formában (5-10 mg)

Jel: tranziens

Kimutatási határok: általában kedvezőbb, mint a láng-AAS-nél, néhány elemre (As, Cd, Pb, Se) 2-3 nagyságrenddel is jobb

Előnye: az atomizálás során a minta kevésbé hígul, mint a porlasztásos mintabevitel esetén

**16. ábra. ETA-AAS: Hosszirányú (a) és keresztirányú (b) fűtés megvalósítása és a cső hőmérséklet- eloszlása:
1: grafitcső-fal, 2: bemérőnyílás, 3: grafit segédelektrodok)**



5.1.3. Kémiai atomizációs módszerek

5.1.3.1 Hg meghatározása (hideg gőzös eljárás, CV = Cold Vaporisation)

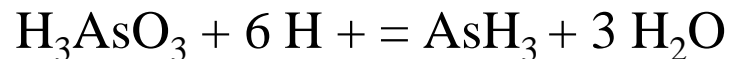
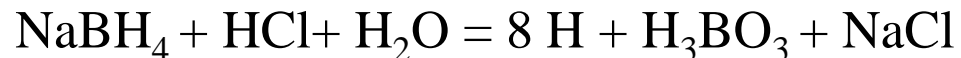
- a Hg-vegyület redukciója (pl. kénsavas közeg, ón-klorid: $\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} = \text{Hg} + \text{Sn}^{4+}$)
- a keletkező atomos Hg gőzt argonnal vagy levegővel a láng atomforrásba visszük

5.1.3.2 Hidrid módszer (HG = Hydrid Generation)

Illékony hidrideket képező elemek (As, Sb, Bi, Sn, Pb, Ge, Se, Te) vegyületeikből Na-tetrahidro-borát segítségével, szobahőmérsékleten gáz halmazállapotba vihetők és így nagyobb hatásfokkal juttathatók be a láng atomforrásba, mint az oldatporlasztásos mintabevitel esetén .

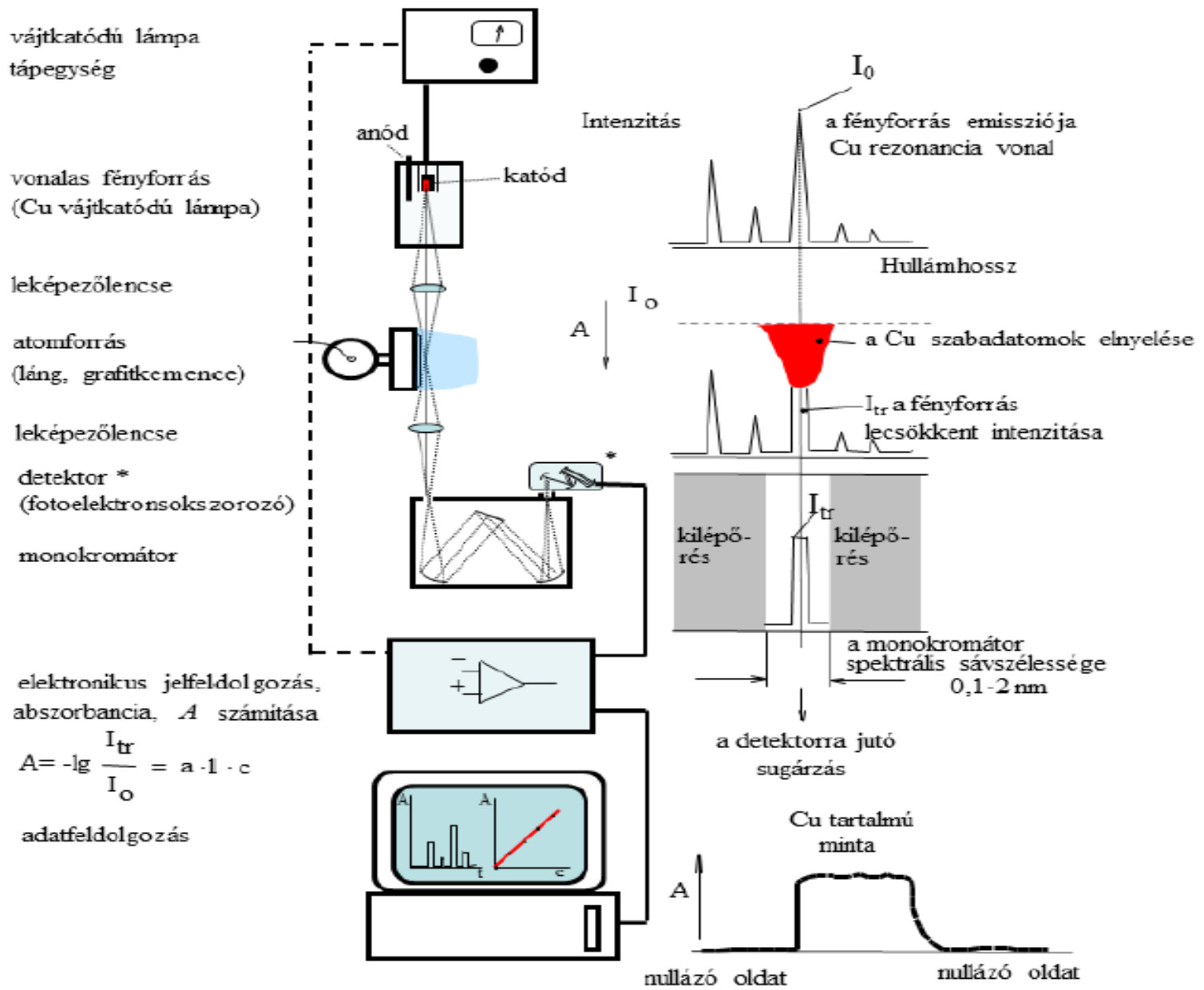
További előny, hogy a hidridek már 900-1000 °C-on atomizálhatók.

Példa: As -hidrid előállítása

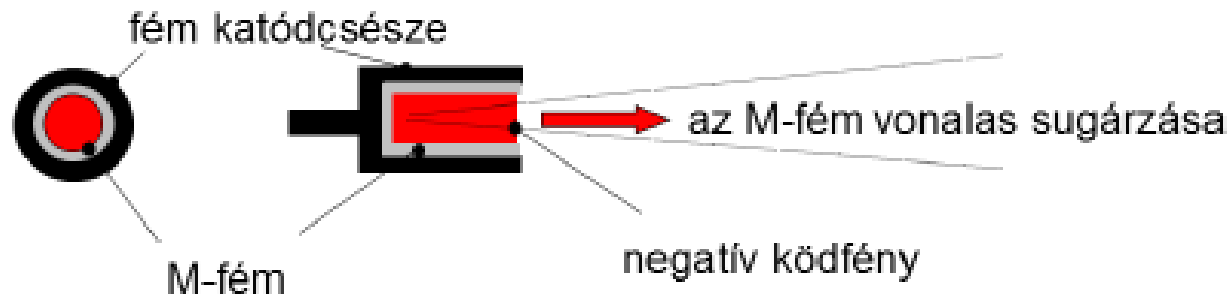
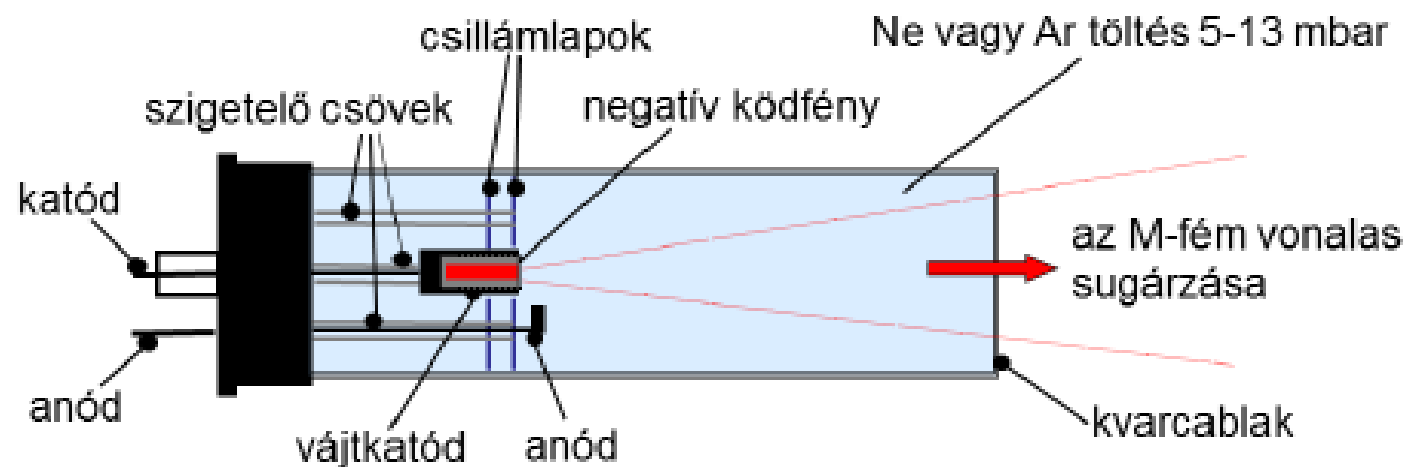


A kémiai atomizációs módszerek ICP sugárforrás (tehát emisszió) esetén is alkalmazhatók!

17. ábra. Az atomabszorpciós készülék felépítése

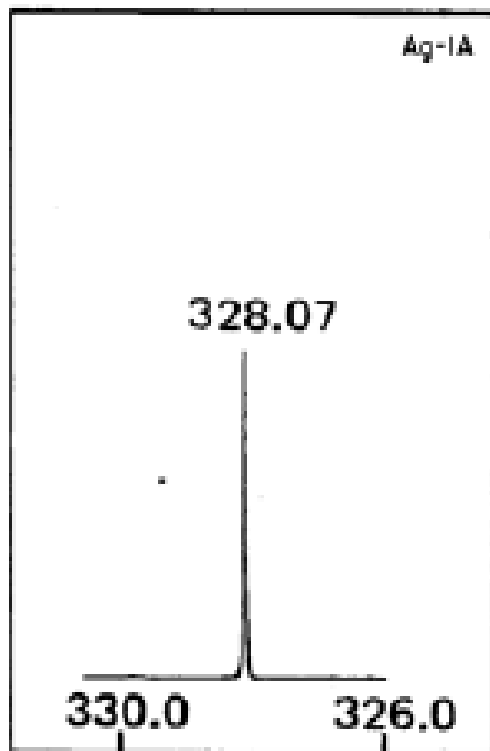


20. ábra. Vájtkatódú lámpa felépítése

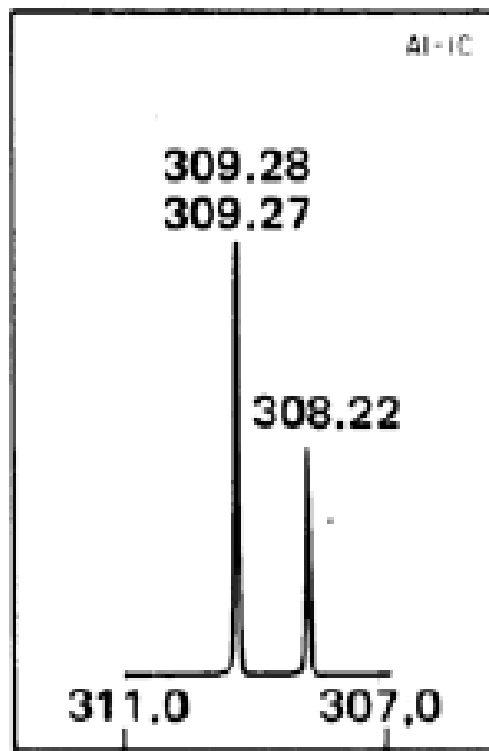


M = az adott VKL-val mérhető elem

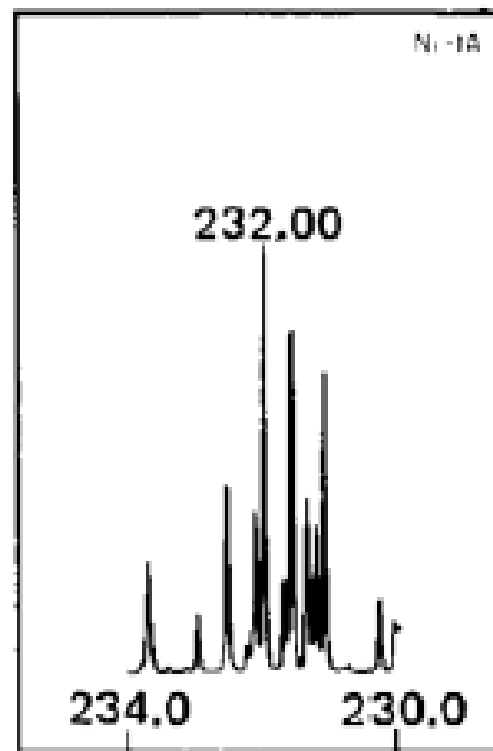
21. ábra. Vájtatódú lámpák vonalas spektruma



Ag 328,07 nm

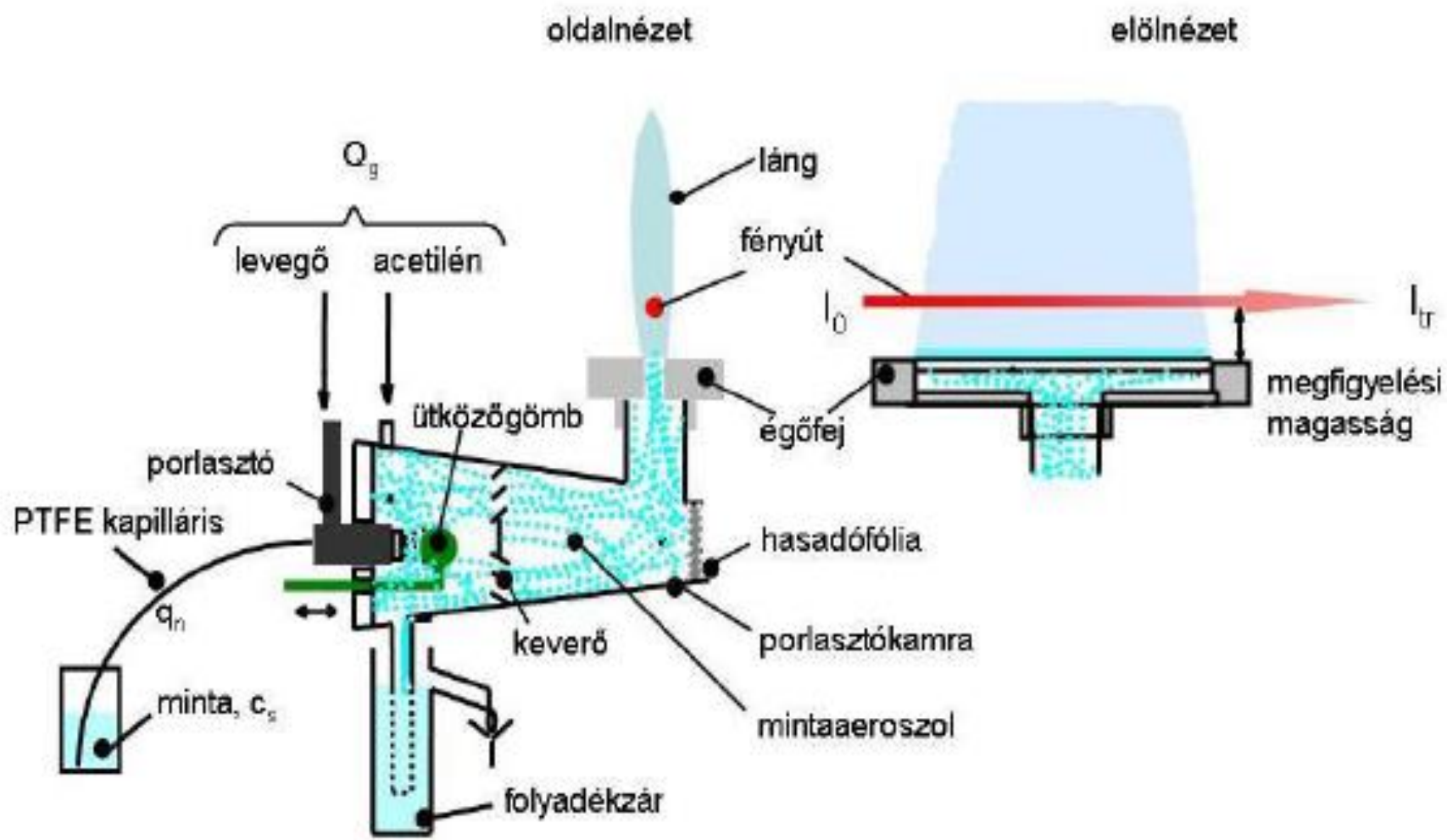


Al 309,28 nm



Ni 232,00 nm

24. ábra. Láng AAS (F-AAS) készülék felépítése



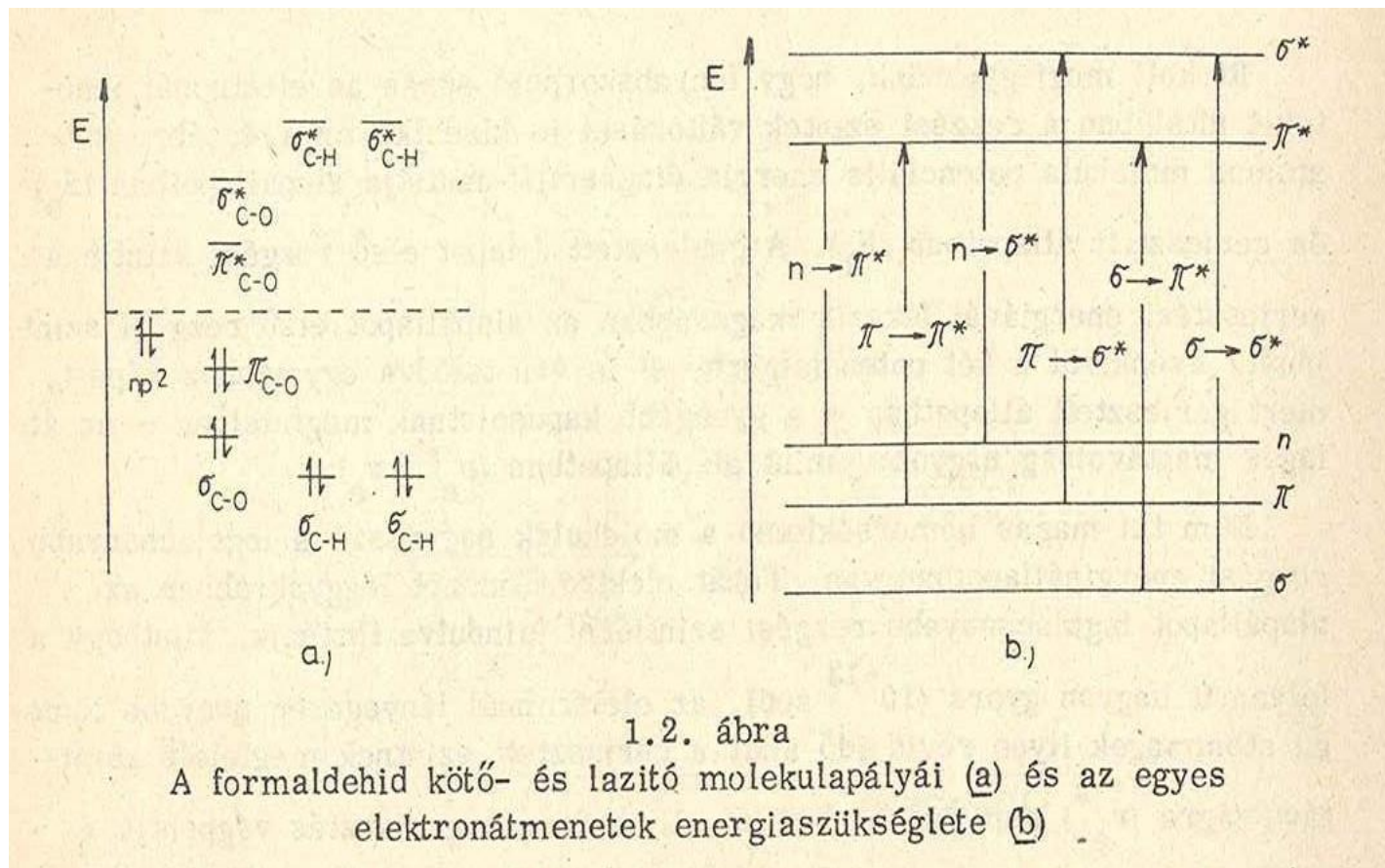
**UV-VIS
MOLEKULASPEKTROSZKÓPIAI
MÓDSZEREK**

.

1. Elektronok gerjesztési lehetőségei a molekulákban

Molekulák létrejöttekor az atompályák kombinációjának következtében a molekulapályák két sorozatához (**kötő ill. lazító**) jutunk. Ha a molekula elektromágneses sugárzást nyel el az alacsonyabb energiájú kötőpályán lévő elektron a magasabb energiájú lazítópályára gerjesztődik.

1. ábra. A formaldehid ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) molekulapályái, ill. elvileg lehetséges elektronátmenetei



1.1. A lehetséges elektronátmenetek jellemzői

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ átmenet

- egyszeres kötésben részt vevő elektron gerjesztésekor jellemző,
- az átmenet gerjesztésére nagy energiájú, távoli ultraibolya sugarak alkalmasak,
- általában nem vizsgálhatóak, mert a gerjesztéshez szükséges sugárzás hullámhossza kisebb, mint 200 nm (itt a levegő oxigénje is gerjesztődik, ill. a molekula széteshet)

$\pi \rightarrow \pi^*$ átmenet

- a telítetlen kettős és hármas kötések tartalmazó vegyületekre jellemző,
- a gerjesztéshez kisebb energia szükséges, mint az egyszeres kötésekénél, így a közeli UV-ben, esetenként a látható tartományban (VIS) gerjeszthető.

$n \rightarrow \sigma^*$ és $n \rightarrow \pi^*$ átmenetek

- nem kötő, magános elektrópárral rendelkező heteroatomot (O, N, S, halogének) tartalmazó vegyületekben lehetségesek:
- $n \rightarrow \pi^*$ átmenet esetében ez az atom kettős kötésben, illetve heteroaromás gyűrűben található (C=O, C=N, piridin),
- $n \rightarrow \sigma^*$ átmenet esetében egyes kötéssel kapcsolódik a molekulához (alkoholok, éterek, alkil/aryl-halogenidek).

1.2. A molekulaszpektrumok sávos jellege

Atomok belső energiájának megváltozása:

$$\Delta E_{\text{atom}} = \Delta E_{\text{elektron}} = h\nu$$

Következmény: vonalas spektrum (0.005-0.02 nm félértékszélességű Gauss görbe-típusú csúcsok) .

Molekulák belső energiájának megváltozása:

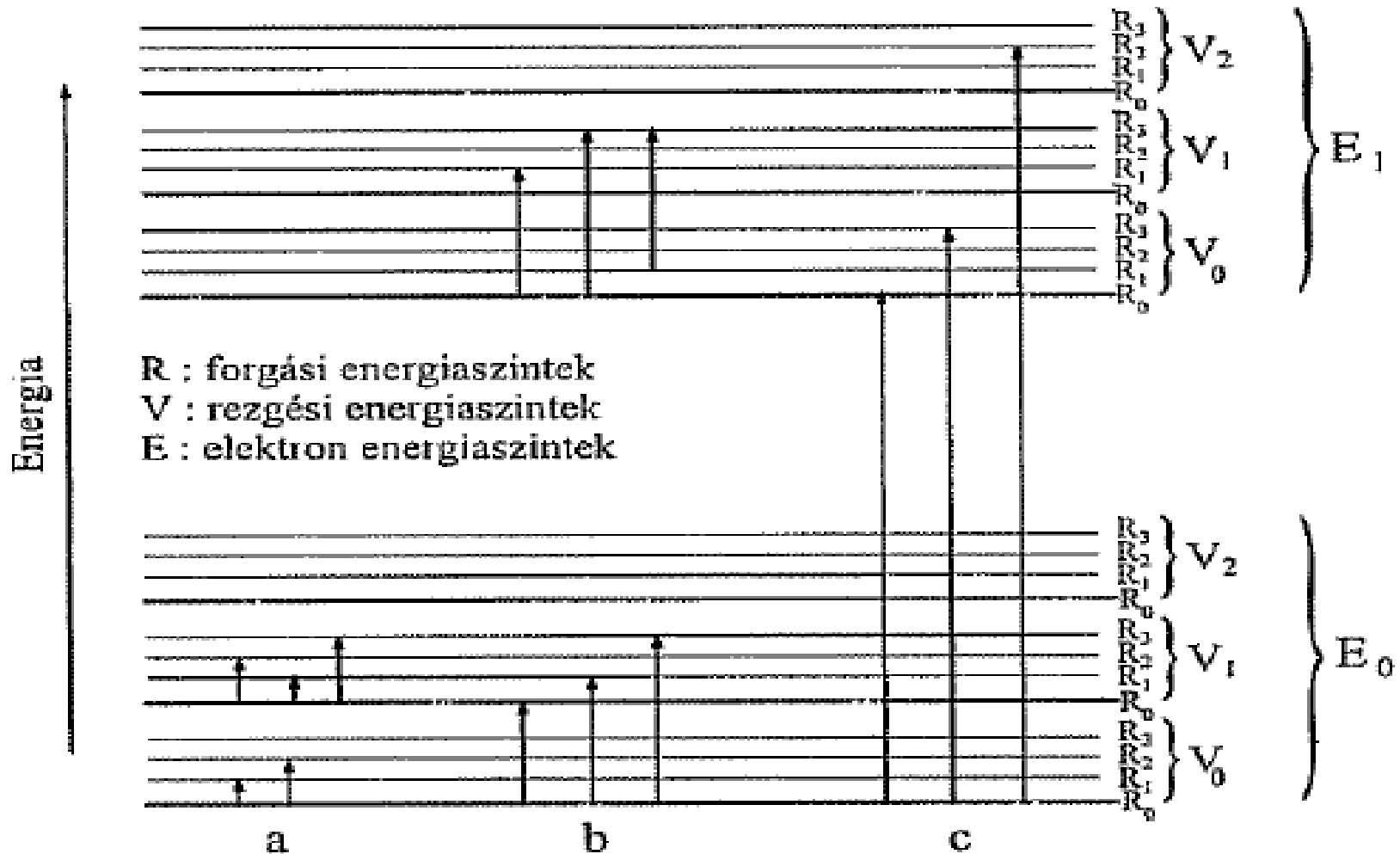
$$\Delta E_{\text{molekula}} = \Delta E_{\text{elektron}} + \Delta E_{\text{rezgési}} + \Delta E_{\text{forgási}} = h\nu$$

Vagyis: egy foton abszorpciója egyidejűleg okozhatja mindhárom állapot megváltozását!

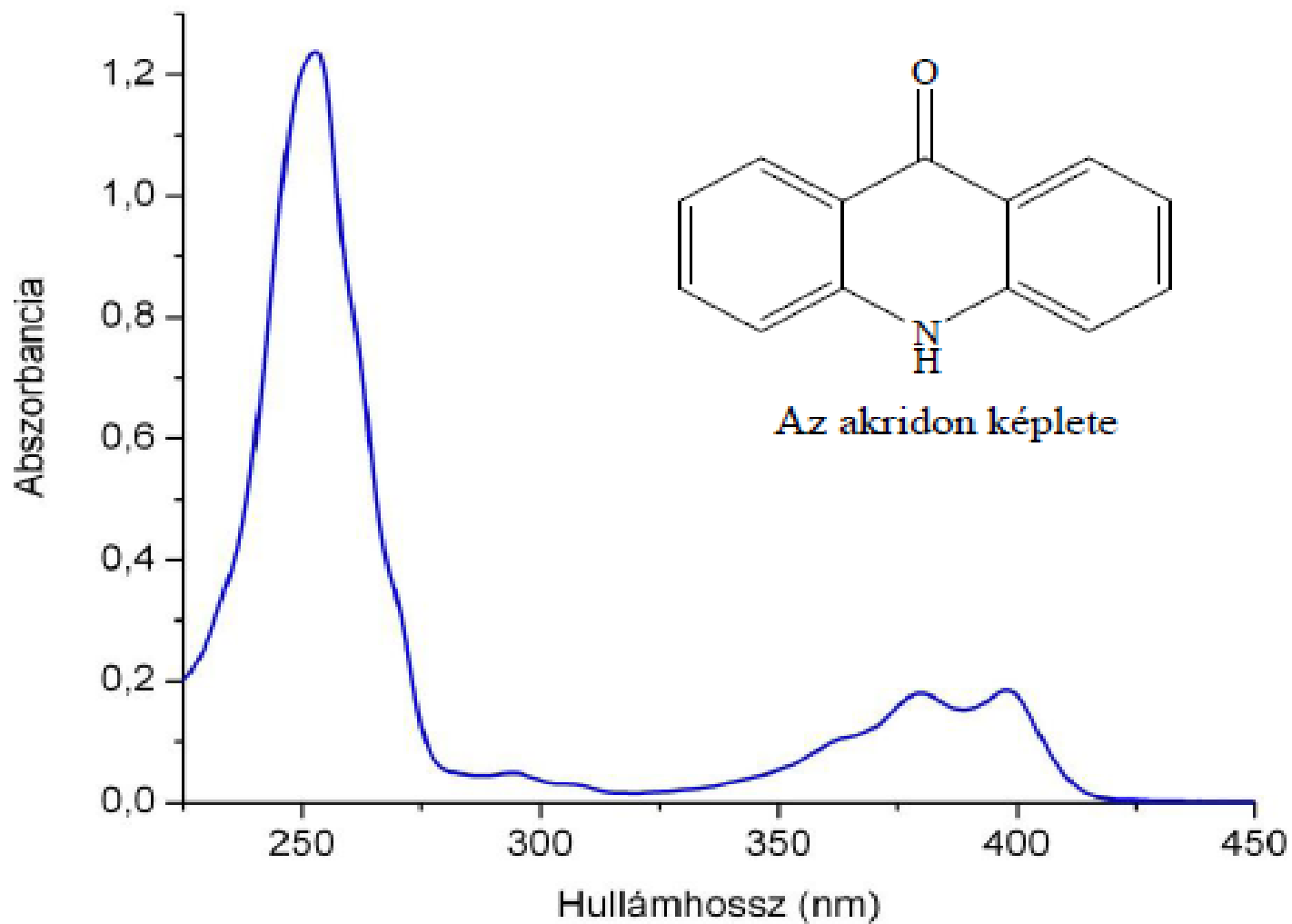
Következmény: sávos spektrum (10-50 nm félértékszélességű Gauss görbe-típusú csúcsok)

$$\Delta E_{\text{elektron}} \sim 10 \cdot \Delta E_{\text{rezgési}} \sim 10 \cdot \Delta E_{\text{forgási}}$$

1. Ábra. Molekulák gerjesztési lehetőségei (az elektron-rezgési-forgási spektrum)



2. ábra. Az akridon sávos spektruma



2. Mennyiségi analízis

2.1. Lambert-Beer törvény: egy adott $\lambda = \text{áll.}$ hullámhosszon, híg oldatokban:

- $A = -\lg T = \varepsilon \cdot l \cdot c$
- $T = I_t / I_0$

ahol	A (-)	abszorbancia
	T (- , vagy %)	transzmittancia
	I_t, I_0	az áteresztett (transzmittált) ill. a beeső fény intenzitása
	c (mol/dm ³)	koncentráció
	l (cm)	optikai úthossz
	ε (dm ³ ·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	moláris abszorpciós koefficiens

Egy adott vegyületnél minden abszorpciós csúcshoz más hullámhossz, ezért más ε tartozik, vagyis minden hullámhosszra más-más LB törvény írható fel!

2. Mennyiségi analízis

2.2. Az abszorbancia additivitása:

Ha egy oldatban egy adott hullámhosszon több komponens is elnyel a mért abszorbancia az egyes komponensek abszorbanciáinak összege:

$$A = \Sigma A_i = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot l \cdot c_2 + \dots + \varepsilon_n \cdot l \cdot c_n$$

Kétkomponensű elegy összetételének meghatározása:

Két olyan hullámhosszon (λ_1, λ_2) mérünk, ahol mindkét komponens elnyel:

1. Először meghatározzuk a tiszta komponensek moláris abszorpciós koefficienseit a két hullámhosszon ($\varepsilon_{11}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{21}, \varepsilon_{22}$),
2. Megmérjük az elegy abszorbanciáját a két hullámhosszon (A_1, A_2)
3. Megoldjuk a 2 db két ismeretlenes (c_1, c_2) egyenletet:

$$A_1 = \varepsilon_{11} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{12} \cdot l \cdot c_2$$

$$A_2 = \varepsilon_{21} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{22} \cdot l \cdot c_2$$

3. UV-VIS spektrofotométerek

A készülékek fő egységei:

1. Fényforrás: folytonos emissziós spektrumot szolgáltató fényforrás (lámpa)

UV-tartomány: deutérium lámpa

Látható tartomány (VIS): wolfram-halogén lámpa

2. Fényfelbontó egység:

optikai szűrő (üvegszűrő vagy interferencia szűrő)

monokromátor (prizmás, optikai rácsos)

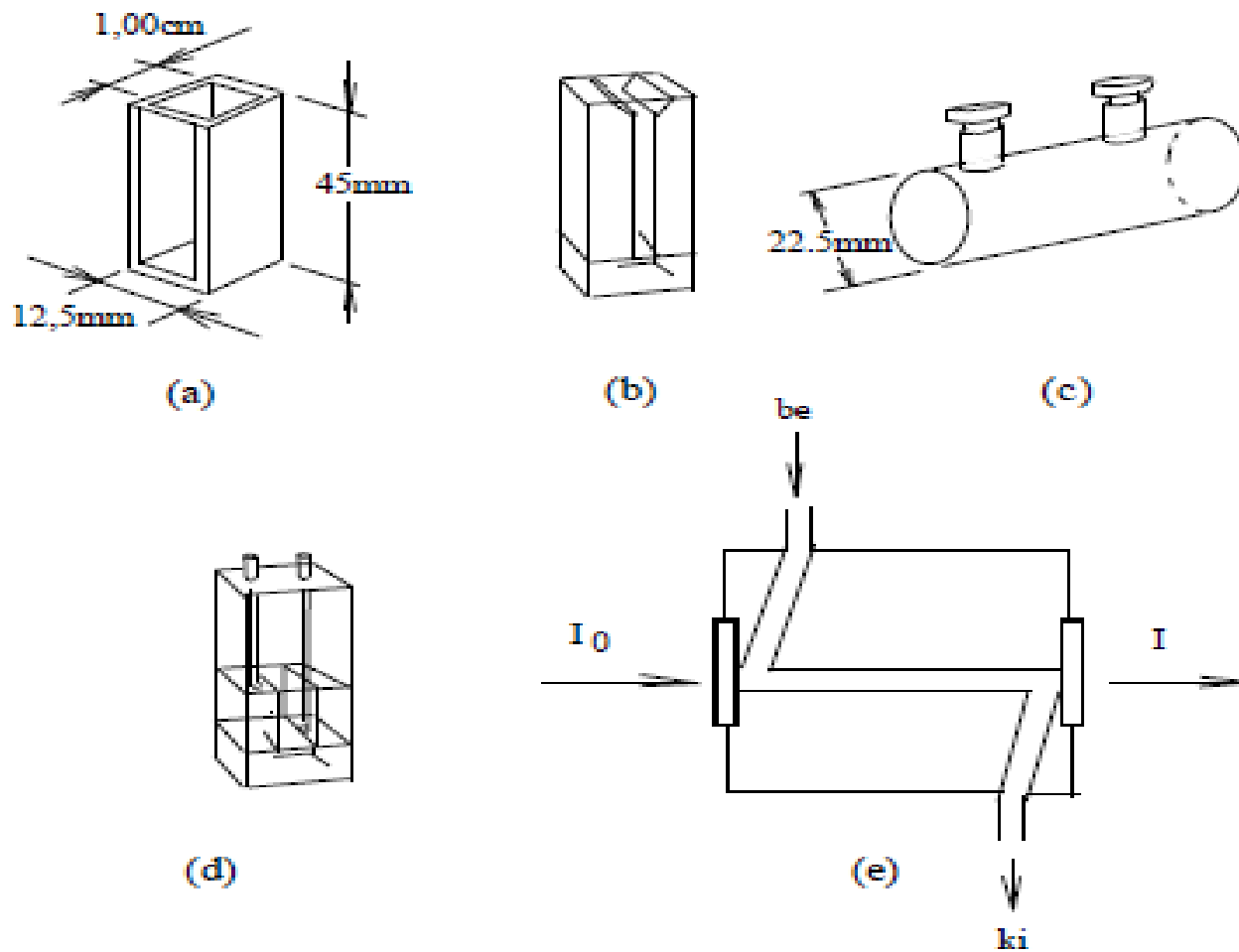
3. Mintatartó: küvetta (folyadék mintákhoz)

speciális gázküvetta (gáz halmazállapotú mintákhoz)

speciális mintatartó szilárd mintákhoz (fóliák, fényvédő krémek, UV-szűrő üvegek vizsgálatához)

A mintatartók anyaga az UV-tartományban kvarcüveg, a látható tartományban kvarcüveg, normál üveg ill. műanyag (plexi).

3. ábra. Különböző folyadéktartó küveták



UV-VIS spektrofotométerek

4. Detektor:

fotocella

fotoelektron sokszorozó

fotodióda

CCD

5. Jelfeldolgozó, kijelző egység:

analóg (mutató) műszer

PC (megfelelő adatfeldolgozó szoftverrel)

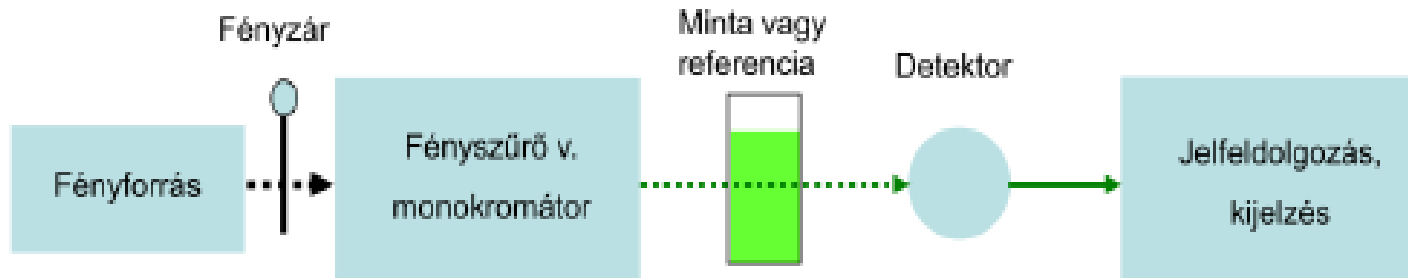
Spektrofotométer típusok:

egy fényutas

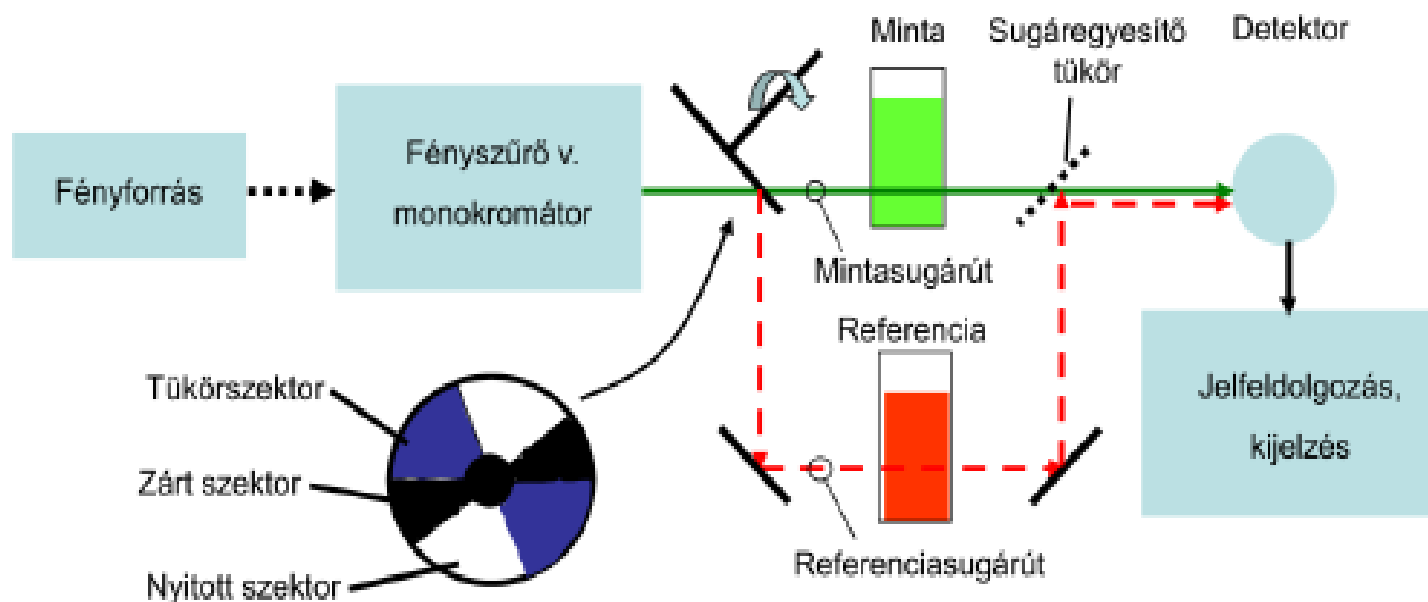
két fényutas – egy detektoros

- két detektoros

4. ábra. Spektrofotométer típusok

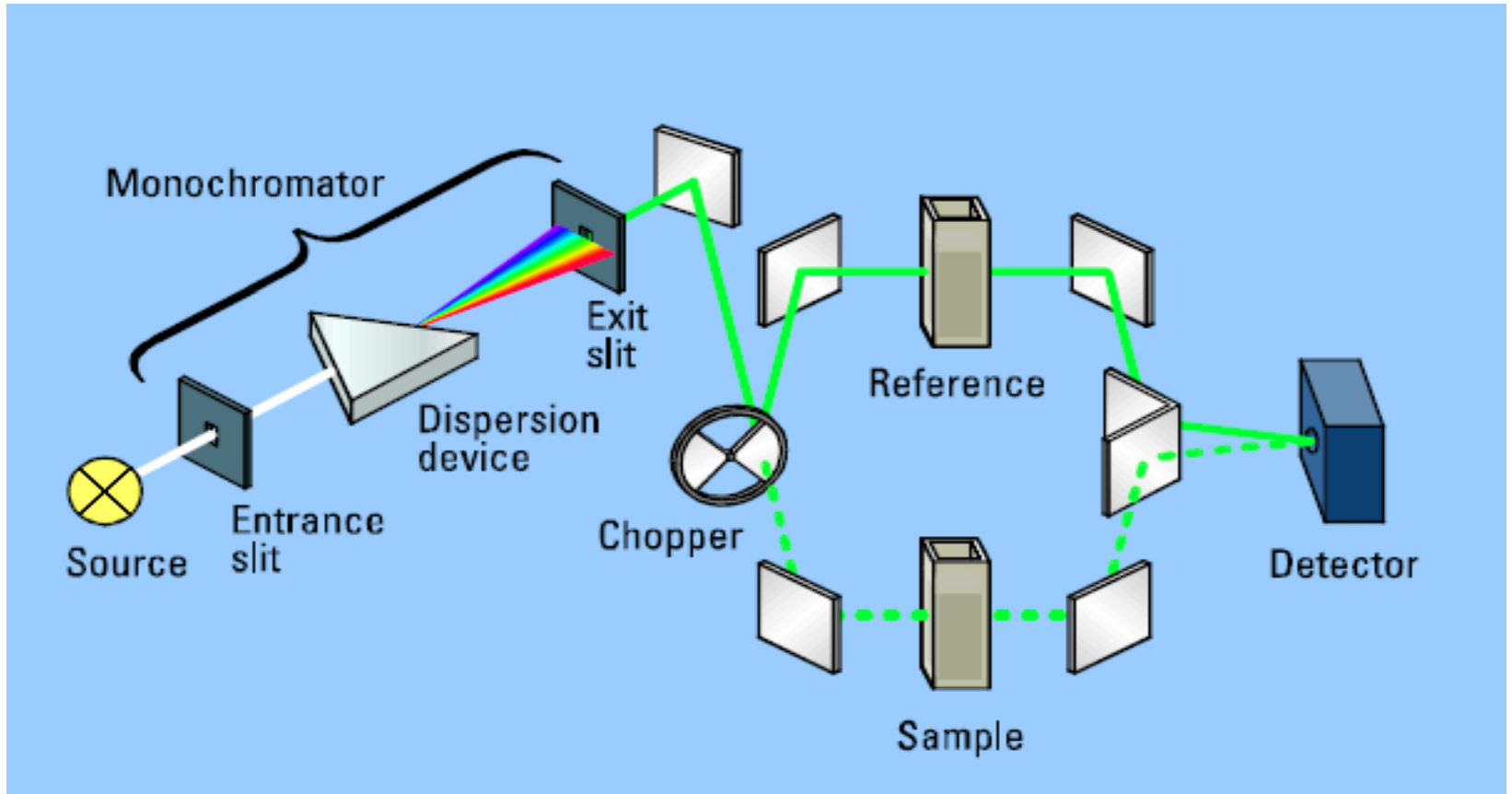


(a) Egysugaras spektrofotométer

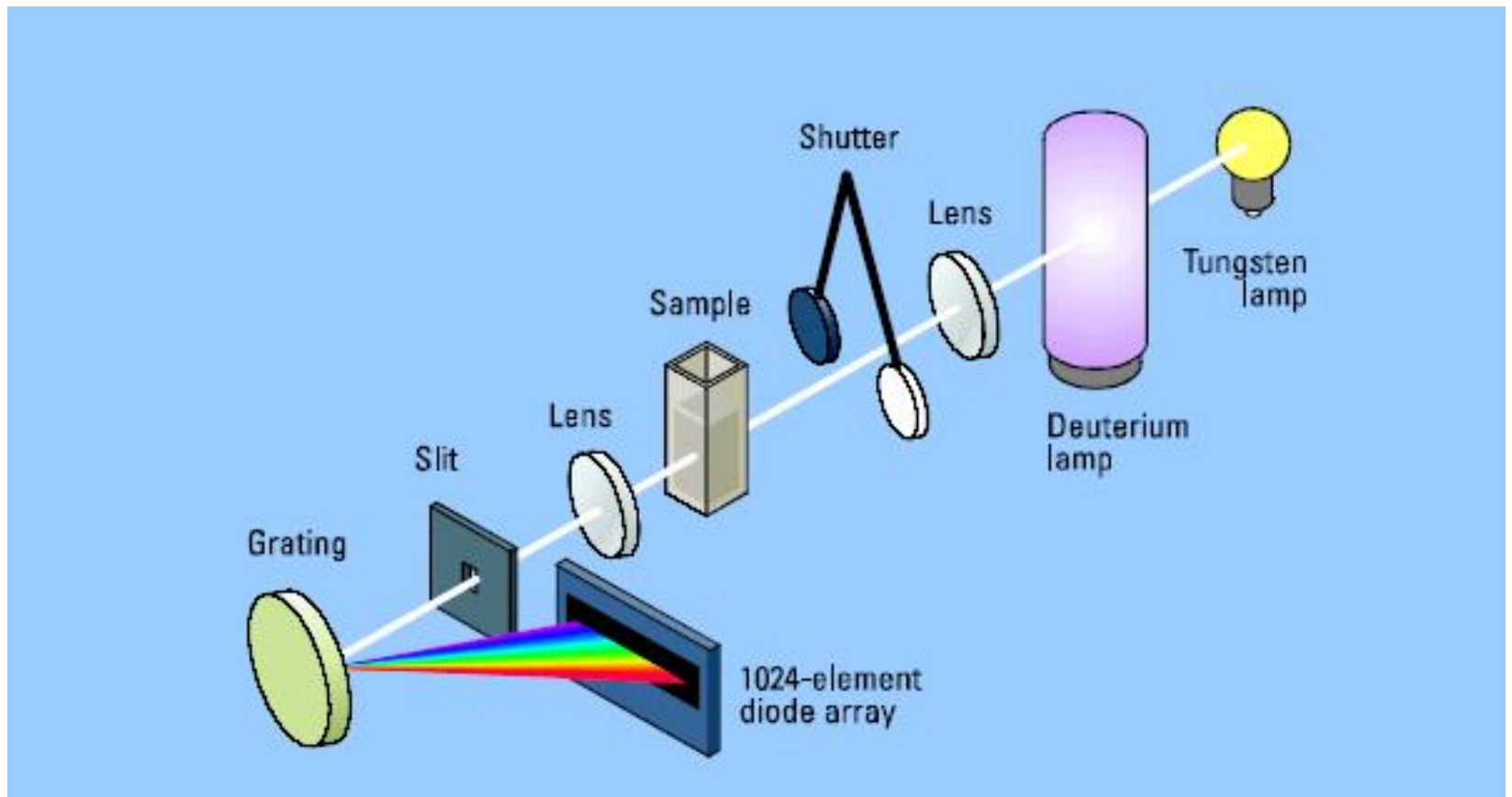


(b) Kétsugaras, egydetektoros spektrofotométer

5.a. ábra Kétsugárutas, egy detektoros spektrofotométer



5.b. ábra. Diódasoros spektrofotométer



4. Alkalmazások

4.1. Minőségi analízis: funkciós csoportok felismerése

A módszer önállóan nem használható szerves vegyületek szerkezetének meghatározására (széles egymást átfedő sávokat tartalmazó spektrum → kevés információ), de más módszerekkel (IR, NMR, MS) együtt alkalmazva hasznos információkat szolgáltat.

4.2. Egyensúlyi állandók meghatározása:

Kromofór csoportot tartalmazó gyenge savak, bázisok (pl. indikátorok) disszociációs állandóinak meghatározása.

4.3. Titrálási folyamatok végpontjelzése:

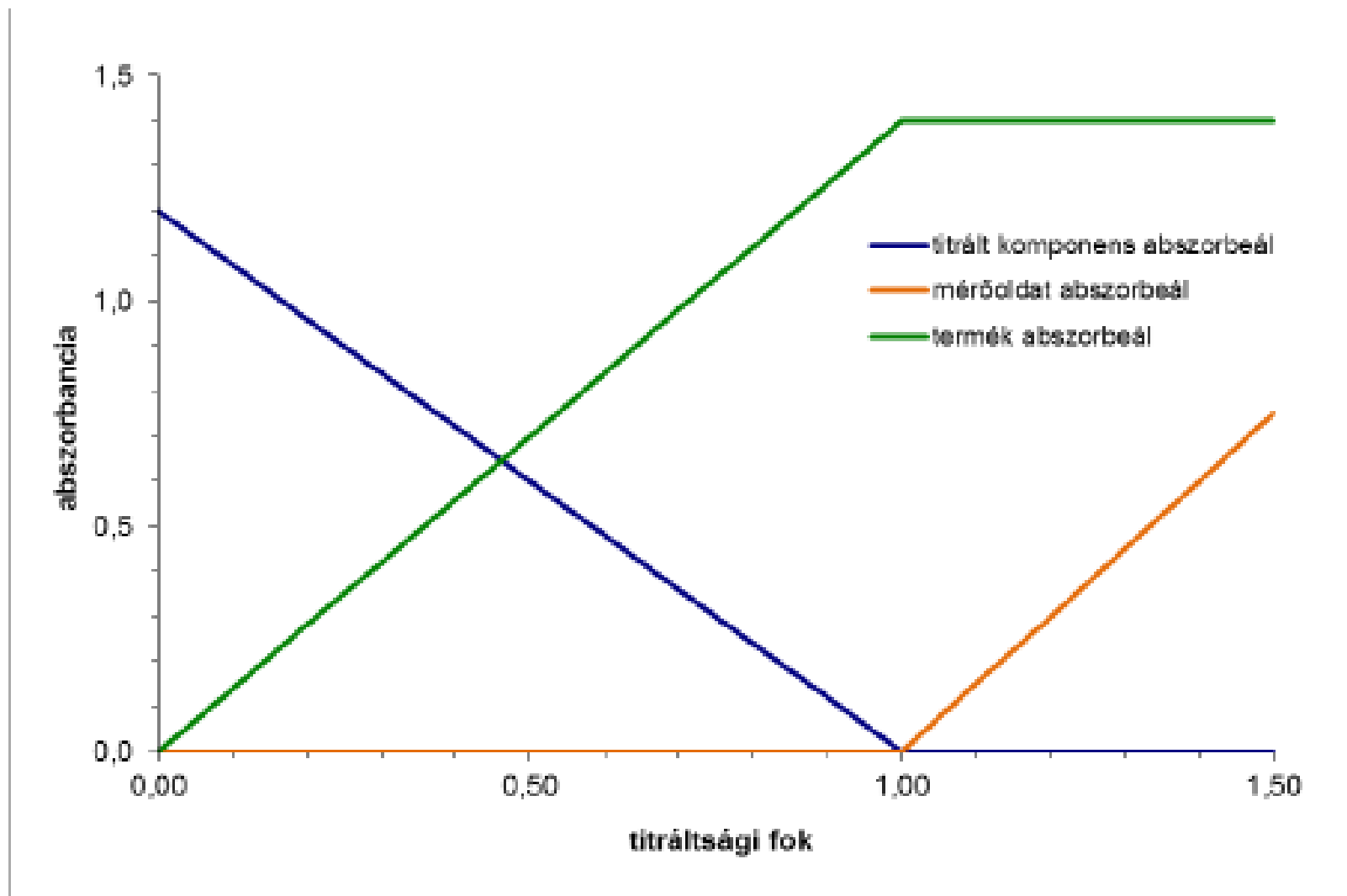
Ha titrálendő vegyület, a reagens vagy a keletkező termék közül valamelyik abszorbeál a végpont fotometriásan jelezhető. Akkor is működik, ha az oldat színes vagy nincs indikátor, vagy az átcsapás rosszul észlelhető (lásd ábra).

4.4. HPLC készülékek detektoraként

diódasoros detektor → háromdimenziós spektrum

4.5. Fémionok mennyiségi meghatározása

6. ábra. Fotometriás titrálási görbék



4.5. Fémionok spektrofotometriás meghatározása

A meghatározás alapja:

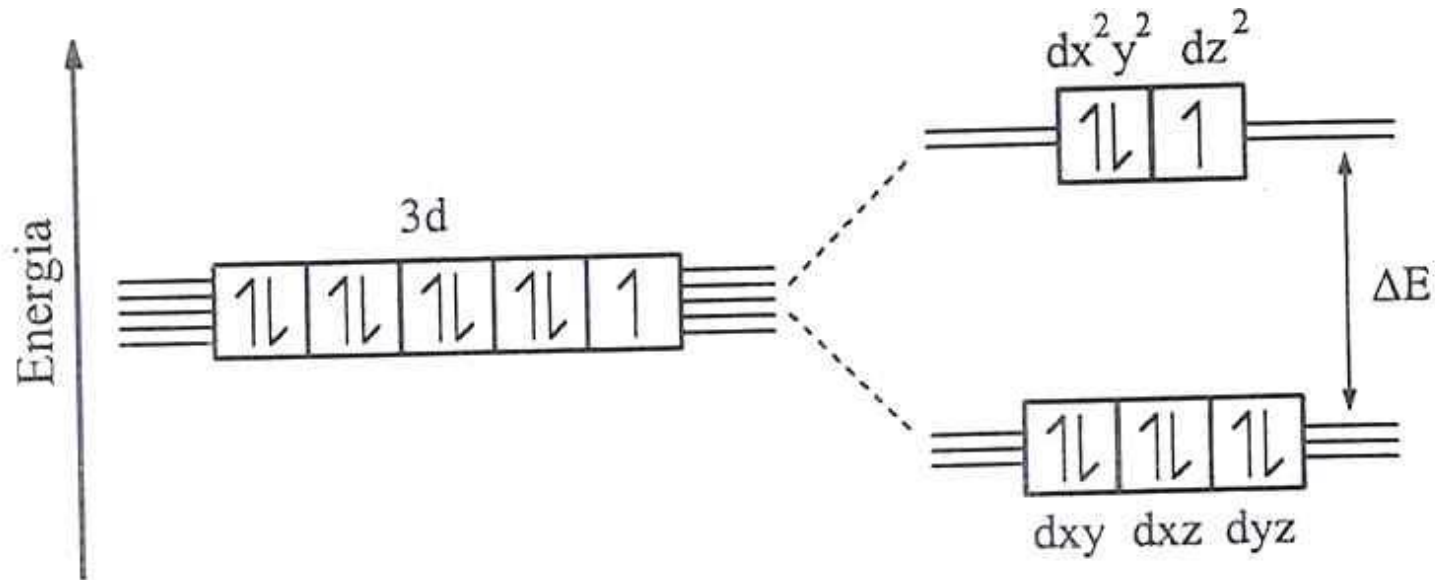
A fémionok szerves ligandumokkal színes komplexeket képeznek. A legtöbb szerves fémvegyület színtelen, viszont a komplexképző ligandum hatására a fémionok ötszörösen degenerált d-atompályái felhasadnak és így létrejön egy, a látható fény fotonjával gerjeszthető d-d átmenet (lásd ábra).

A komplexképzés szelektív, a keletkező komplex stabil és intenzíven abszorbeál (nagy abszorpciós koefficiens), így nagyon érzékeny módszerek ismertek, akár 10^{-5} M koncentrációjú oldatok is mérhetők.

A kationokhoz hasonlóan számos anion (klorid, nitrit, nitrát, foszfát) is meghatározható megfelelő szerves reagensekkel.

Pl.	Fe²⁺:	1-10-fenantrolin,	pH = 4,	$\lambda = 510$ nm
	Fe³⁺:	NH ₄ SCN,	pH = 1,	$\lambda = 490$ nm
		szulfoszalicilsav	pH = 1-4,	$\lambda = 500$ nm

7. ábra. Átmeneti fémek d-elektronpályáinak felhasadása a ligandum hatására



13.4. ábra A d-pályák felhasadása oktaéderez hexaakvo-réz(II)-komplex képződése esetén