

# AZ ELEMENALITIKA KORSZERŐ MÓDSZEREI

Szerkesztette  
ZÁRAY GYULA



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

# TARTALOM

BEVEZETÉS .....	17
1. OPTIKAI ATOMSPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREK ELMÉLETI ALAPJAI ..	19
1.1. Bevezetés .....	19
1.2. Az atomszínképek sajátosságai .....	20
1.2.1. Atomszerkezet és atomszínkép .....	20
1.2.2. Színképparaméterek .....	21
1.2.3. A hidrogénatomok színképe .....	22
1.2.4. A hidrogénizotópok és hidrogénszerű ionok színképe .....	23
1.2.5. A hidrogénvonalak finomszerkezete .....	24
1.2.6. A kvantummechanika elemei .....	24
1.2.7. A kvantumszámok értelmezése és lehetséges értéke .....	26
1.2.8. A többelektronos atomok színképe általában .....	27
1.2.9. Alkáli- és alkálszerű atomok és ionok színképe. Dublett felhasadás ..	30
1.2.10. Kettő és három külső elektronos atomok színképe. Metastabilis szintek ..	31
1.2.11. A színképek vonalsűrűsége .....	34
1.2.12. Rezonáns vonalak és nemrezonáns alapvonalak .....	35
1.2.13. Atomfluoreszcens átmenetek .....	36
1.2.14. Gerjesztési és ionizációs energia. Atomvonalak és ionvonalak .....	37
1.2.15. A vonalak mágneses felhasadása. Normális és anomális Zeeman-effektus .....	38
1.2.16. A spektroszkópiai átmenetek valószínűsége és a szintek statisztikus súlya .....	40
1.2.17. A színkép vonalak kiszélesedése .....	42
1.2.18. A vonalak elméleti intenzitása (emisszió, abszorpció, fluoreszcencia) ..	44
1.2.19. Emissziós és abszorpciós háttérszínképek .....	49
1.3. Nagyhőmérsékletű folyamatok spektroszkópiai forrásokban .....	50
1.3.1. Lángok, grafitcsöves kemencék és indukzív csatolású plazma (ICP) fő paraméterei .....	50
1.3.2. Kondenzált és heterogén fázisú folyamatok .....	57
1.3.3. Homogén gázfázisú folyamatok .....	67
1.3.4. Gőztranszport és tartózkodási idő .....	83
1.4. Irodalom .....	86

2.	ULTRAIBOLYA ÉS LÁTHATÓ ELEKTROMÁGNESES SUGÁRZÁS DETEKTÁLÁSÁRA ALKALMAS SPEKTROMÉTEREK FELÉPÍTÉSE . . . . .	89
2.1.	Monokromátorok . . . . .	89
2.2.	Kísérleti elrendezések . . . . .	94
2.3.	Háttérkorrekció elvégzését biztosító technikai megoldások . . . . .	96
2.4.	Fotodetektorok . . . . .	97
2.4.1.	Az ideális fotodetektor . . . . .	98
2.4.2.	Félvezető fotodetektorok . . . . .	100
2.4.3.	Vákuum fotodetektorok . . . . .	104
2.4.4.	Sokcsatornás fotodetektorok . . . . .	107
2.5.	Jelfeldolgozási technikák fotodetektorokhoz . . . . .	110
2.6.	Irodalom . . . . .	113
3.	MINTAELŐKÉSZÍTÉS ELEMENALITIKAI VIZSGÁLATOKHOZ . . . . .	115
3.1.	Bevezetés . . . . .	115
3.2.	Mintaelőkészítés hibaforrásai . . . . .	116
3.3.	Klasszikus mintaelőkészítési módszerek . . . . .	118
3.3.1.	Oldás . . . . .	118
3.3.2.	Feltárás . . . . .	119
3.3.3.	Savas ömlesztéses feltárás . . . . .	120
3.3.4.	Szerves anyagok roncsolása (mineralizálás) . . . . .	121
3.4.	Modern feltárási módszerek . . . . .	123
3.4.1.	Nagyhőmérsékletű feltárás hagyományos hőközléssel . . . . .	123
3.4.2.	Mikrohullámú sugárzással támogatott feltárási módszerek . . . . .	126
3.4.3.	Szerves eredetű (biológiai) minták hamvasztása . . . . .	128
3.5.	Dúsítási és elválasztási módszerek . . . . .	130
3.6.	Irodalom . . . . .	135
4.	ATOMABSORPCIÓS SPEKTROMETRIA . . . . .	137
4.1.	Az atomabszorpciós mérés elve, a készülék felépítése . . . . .	138
4.1.1.	Az atomabszorpciós mérés elve . . . . .	138
4.1.2.	Az atomabszorpciós készülék felépítése . . . . .	139
4.2.	Atomabszorpciós spektrometriás módszerek . . . . .	152
4.2.1.	A láng-atomabszorpciós spektrometria (FAAS) . . . . .	152
4.2.2.	Elektrotermikus atomabszorpciós spektrometria (ETA-AAS) . . . . .	172
4.2.3.	Hidrid- és más hidegőzős-eljárások . . . . .	178
4.3.	Alkalmazás, az atomabszorpciós spektrometriás módszerek összehasonlítása . . . . .	182
4.4.	Irodalom . . . . .	183
5.	INDUKTÍV CSATOLÁSÚ PLAZMA ATOMEMISSZIÓS SPEKTROMETRIA . . . . .	189
5.1.	Az indukтив csatolású plazma sugárforrás kifejlesztése . . . . .	189
5.2.	Az ICP-sugárforrásban lejátszódó alapvető fizikai folyamatok . . . . .	191
5.3.	Mintabevitel . . . . .	194

5.3.1. Oldatok plazmába vitelére kidolgozott porlasztórendszerek	195
5.3.2. Szilárd minták közvetlen mintabevételi módszerei	206
5.3.3. Gázok plazmába vezetése	215
5.4. Spektrális zavarások	216
5.5. Mátrixhatások	216
5.6. Radiális és axiális irányú leképzést alkalmazó ICP-AES rendszerek analitikai teljesítőképességének jellemzése	218
5.7. Irodalom	220
<b>6. INDUKTÍV CSATOLÁSÚ PLAZMA TÖMEGSPEKTROMETRIA (ICP-MS)</b>	<b>225</b>
6.1. Bevezetés	225
6.2. Az ICP-MS elvi alapjai és a műszer felépítése	226
6.2.1. Az ICP mint ionforrás	226
6.2.2. Ionextrakció és ionfókuszálás	230
6.2.3. Tömeganalízis	237
6.2.4. Az ionok detektálása és a jelek kezelése	250
6.2.5. Vákuumrendszer	254
6.3. Zavaró hatások	255
6.3.1. Nemspektroszkópiai zavarások (mátrixhatások)	256
6.3.2. Spektroszkópiai (spektrális) zavarások	259
6.3.3. A spektrális zavarások kiküszöbölésének lehetőségei	264
6.4. Kalibrációs stratégiák	272
6.4.1. A készülék kalibrálása	273
6.4.2. Analitikai kalibráció	274
6.5. Izotóparányok mérése	277
6.6. Irodalom	279
<b>7. GLIMMKISÜLÉSŰ SUGÁR- ÉS IONFORRÁST ALKALMAZÓ SPEKTROMETRIAI ELJÁRÁSOK</b>	<b>285</b>
7.1. Történeti áttekintés	285
7.2. A glimmkisülésű sugárforrások általános jellemzése	286
7.3. Glimmkisülésű sugárforrások	291
7.3.1. Üregkatódos sugárforrások	291
7.3.2. Grimm-féle síkkatódos sugárforrás	293
7.4. A GD-OES alkalmazási területei	296
7.4.1. Mennyiségi vizsgálatok a fémipar területén	296
7.4.2. Mélységi koncentráció-eloszlások meghatározása	297
7.5. A GD-OES fejlődési irányai a hardver és a szoftver vonatkozásában	300
7.6. Glimmkisülésű ionforrások tömegspektrometriai vizsgálatokhoz	302
7.7. Irodalom	302
<b>8. LÉZERES ELEM ANALITIKAI MÓDSZEREK</b>	<b>305</b>
8.1. A lézer fényforrások működése és használata	306
8.1.1. A lézerműködés alapjai	306

8.1.2.	Lézer fényforrások jellemzőinek befolyásolása kiegészítő optikai elemekkel	310
8.1.3.	A fontosabb lézertípusok jellemzői	312
8.1.4.	A lézer fényforrások használatával kapcsolatos veszélyek	318
8.2.	Lézerek alkalmazása az elemanalitikában	319
8.2.1.	Lézer atomabszorpciós spektroszkópiai módszerek	320
8.2.2.	Lézer atomfluoreszcencia spektroszkópia	325
8.2.3.	Lézer ionizációs spektroszkópiai módszerek	329
8.2.4.	Lézermikropróbás analitikai módszerek	334
8.3.	Irodalom	347
9.	RÖNTGENFLUORESZCENS SPEKTROMETRIA	353
9.1.	A röntgenfluoreszcencia jelensége	354
9.2.	Gerjesztési módok, röntgenforrások	359
9.3.	Detektálási módok	367
9.4.	Röntgenspektrumok kiértékelése	373
9.5.	Mátrixhatások, kvantitatív analízis	376
9.5.1.	A karakterisztikus röntgenintenzitás koncentrációfüggése	376
9.5.2.	Kvantitatív módszerek	380
9.6.	Totálreflexiós röntgenfluoreszcencia spektrometria	390
9.6.1.	A teljes visszaverődés	391
9.6.2.	A totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrométerek egységei	397
9.6.3.	A TXRF-spektrometria gyakorlata	400
9.7.	Mikroszkopikus röntgenfluoreszcencia-analízis	405
9.7.1.	Egyedi részecskék nyomelemanalízise mikro-XRF módszerrel	408
9.7.2.	Háromdimenziós elemanalízis: konfokális mikro-XRF	411
9.8.	Irodalom	413
10.	MŰSZERES NEUTRONAKTIVÁCIÓS ANALÍZIS	417
10.1.	Bevezetés és alapfogalmak	417
10.2.	Az aktivációs analízis elve	419
10.2.1.	Aktiválás	420
10.2.2.	Egyszerű radioaktív bomlás kinetikája	422
10.2.3.	Összetett nukleáris átalakulások kinetikája	426
10.3.	Termikus nukleáris reaktor mint aktivációs neutronforrás	431
10.3.1.	Kutatóreaktorok felépítése	432
10.3.2.	Kutatóreaktorok neutronspektruma	435
10.3.3.	Fluxus és hatáskeresztmetszet konvenciók	438
10.3.4.	Fluxusparaméterek aktivációs mérése	442
10.4.	A radioaktivációs analízis standardizációs módszerei	449
10.4.1.	Abszolút standardizálás	450
10.4.2.	Relatív standardizálás	450
10.4.3.	Komparátor standardizálás	452
10.4.4.	Paraméteres standardizálás	455
10.5.	Prompt- $\gamma$ aktivációs analízis	459

10.5.1. Alapok és standardizálás	459
10.5.2. Különleges besugárzási és mérési technikák	461
10.6. Nukleáris interferenciák korrekciója	464
10.6.1. Hasadási neutronok	465
10.6.2. Maghasadás	467
10.6.3. Másodrendű magreakciók	468
10.7. A $\gamma$ -spektrometria alapjai	469
10.7.1. Az atommag $\gamma$ -sugárzása	469
10.7.2. Annihilációs sugárzás	473
10.7.3. Sokcsatornás $\gamma$ -spektrométerek	474
10.7.4. A $\gamma$ -spektrométerek kalibrálása	483
10.7.5. A $\gamma$ -spektrumok és kiértékelésük	487
10.8. Analitikai protokoll	491
10.8.1. Kalibráció és mintaelőkészítés	491
10.8.2. Besugárzás és mérés	493
10.8.3. A $\gamma$ -spektrumok kiértékelése	495
10.8.4. A neutrontér jellemzői	498
10.8.5. Analitikai és korrekciós számítások	498
10.8.6. Eredmények áttekintése	499
10.9. A neutronaktivációs analízis analitikai jellemzése	500
10.10. Irodalom	502
11. ELEKTROANALITIKAI STRIPPING TECHNIKA	507
11.1. Bevezetés	507
11.2. A stripping technika módszerének elve	509
11.3. A leggyakoribb dúsítási formák	516
11.4. A visszaoldási módszerek	521
11.5. A stripping technika analitikai teljesítőképességéről általában	522
11.5.1. Szelektivitás	522
11.5.2. A módszer érzékenysége és kimutatási határa	523
11.5.3. A módszer pontosságáról és reprodukálhatóságáról	524
11.6. A stripping technika felhasználási területe és felhasználásának módja	525
11.7. A stripping technika műszerezése	526
11.8. Irodalom	529
12. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK SZERVES VEGYÜLETEK SZÉN-, HIDROGÉN-, NITROGÉN-, OXIGÉN-, HALOGÉN- ÉS KÉNTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSÁRA	531
12.1. Történeti áttekintés	532
12.2. Szén és hidrogén meghatározása	533
12.3. Nitrogén meghatározása	536
12.4. Automatizálás	537
12.5. Oxigén meghatározása	541
12.6. Halogének meghatározása	543

12.7. Kén meghatározása .....	546
12.8. Egyéb meghatározások .....	547
12.9. A szerves mikroanalízis jelenlegi szerepe .....	548
12.10. Irodalom .....	549
<b>13. ELEMÉK KÉMIAI FORMÁINAK VIZSGÁLATÁRA ALKALMAS KAPCSOLT MÉRÉSTECHNIKÁK .....</b>	<b>551</b>
13.1. Bevezetés .....	551
13.1.1. Nyomelem-analitika – Speciációs analitika .....	551
13.1.2. Az elemspeciáció és a frakcionálás fogalmi meghatározása .....	553
13.1.3. Megoldandó kérdések a speciációs elemzéseknel .....	555
13.2. Mintavétel speciációs elemzésekhez .....	556
13.2.1. Levegő .....	557
13.2.2. Vizek .....	558
13.2.3. Biológiai anyagok .....	558
13.2.4. Üledékek és talajok .....	559
13.3. Mintaelőkészítési eljárások elemspeciációs vizsgálatokhoz .....	560
13.3.1. A mintaelőkészítés főbb lépései .....	561
13.3.2. Fémorganikus vegyületek mintaelőkészítése .....	563
13.3.3. Szerves arzén- és szelénvegyületek mintaelőkészítése .....	571
13.3.4. Fém-bioligandum-komplexek mintaelőkészítése .....	573
13.4. A speciációs analitika kapcsolt módszerei .....	575
13.4.1. Kromatográfia + Atomspektrometria .....	575
13.4.2. Kifagyasztás és hődeszorpció .....	576
13.4.3. A kapcsoló elemek .....	578
13.4.4. A kapcsolt technikák kimutatási határa .....	580
13.5. Elektroanalitikai módszerek .....	581
13.6. Elemformák és azok speciációs elemzése .....	583
13.6.1. Arzén a környezetben .....	583
13.6.2. Arzénspeciációs módszerek .....	584
13.6.3. Szerves ónformák .....	585
13.6.4. Ónspeciációs módszerek .....	586
13.6.5. A higanspeciáció kérdései .....	587
13.6.6. Higanspeciációs módszerek .....	588
13.6.7. Az ólom speciációs elemzése .....	589
13.6.8. Az alumínium speciációs elemzése .....	590
13.6.9. Krómspeciációs módszerek .....	591
13.6.10. Izotópok speciációs elemzése .....	594
13.7. Irodalom .....	595
<b>14. AZ ELEMANALITIKAI MÓDSZEREK TELJESÍTMÉNYJELLEMZŐI .....</b>	<b>603</b>
14.1. Szelektivitás és/vagy specifikusság .....	605
14.2. Linearitás .....	605
14.3. Érzékenység .....	605
14.4. Torzítatlanság (Pontosság) .....	606

14.5. Precizitás .....	606
14.6. Ismételhetőség és/vagy reprodukálhatóság .....	607
14.7. Stabilitás .....	607
14.8. Kimutatási határ .....	608
14.9. Meghatározási határ .....	608
14.10. Zavartűrőképesség .....	609
14.11. Robosztusság .....	609
14.12. Méréstartomány .....	609
14.13. Példa egy analitikai módszer teljesítményjellemzőinek a meghatározásához .....	610
14.14. Mérési bizonytalanság .....	619
14.15. Az analitikai mérési eredmények megadása .....	620
14.16. Összefoglalás .....	621
14.17. Irodalom .....	622
 TÁRGYMUTATÓ .....	 623