

Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához

**Jegyzet MSc képzésben résztvevő hallgatók
számára**

Galbács, Gábor

Ilisz, István

Felinger, Attila

Csóka, Balázs

Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához: Jegyzet MSc képzésben résztvevő hallgatók számára

Galbács, Gábor

Ilisz, István

Felinger, Attila

Csóka, Balázs

Publication date 2013. március 13.

Szerzői jog © 2012 Szegedi Tudományegyetem, Pécsi Tudományegyetem

TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1 MSc Tananyagfejlesztés

Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz

Tartalom

Előszó	viii
1. Bevezetés	1
2. Mintaelőkészítő módszerek (Ilisz István)	2
1. Energiaközlés mikrohullámú besugárással	2
1.1. Működési elv	2
1.2. Eszközök és módszerek	2
1.3. Jellegzetes alkalmazási területek	3
1.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	4
2. Energiaközlés ultrahangos besugárással	4
2.1. Működési elv	5
2.2. Eszközök és módszerek	5
2.3. Jellegzetes alkalmazási területek	6
2.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	6
3. Modern extrakciós eljárások	6
3.1. Szilárdfázisú extrakció	7
3.2. Szilárdfázisú mikroextrakció	8
3.3. Keverőrudas extrakció	9
3.4. Gőztér analízisen alapuló módszerek	10
3.4.1. Statikus gőztér-extrakció	11
3.4.2. Dinamikus gőztér-extrakció	11
3.5. Ellenőrző kérdések és feladatok	12
4. Kémiai funkcionálizálás	13
4.1. Származékképzés	13
4.2. Molekuláris lenyomatok alkalmazása	14
4.3. Ellenőrző kérdések és feladatok	14
3. Spektrométerek alkatelemei (Galbács Gábor)	16
1. Töltéshordozó részecske források (elektron és ionforrások)	16
1.1. Elektron források	16
1.1.1. Termoemissziós elektronágyú	16
1.1.2. Téremissziós elektronágyú	17
1.2. Ionforrások	17
1.2.1. Elektron ionizációs ionforrás	17
1.2.2. Kémiai ionizációs ionforrás	18
1.2.3. A mátrix-segített lézer deszorpciós ionforrás	18
1.2.4. Induktív csatolású plazma atom- és ionforrás	19
1.3. Ellenőrző kérdések és feladatok	20
2. Elektromágneses sugárforrások	20
2.1. Lézerek	20
2.1.1. Diódlézerek	20
2.1.2. Neodímium szilárdtest lézerek	21
2.1.3. Festéklézerek	21
2.1.4. Gázlézerek	22
2.2. Röntgen és gamma sugárforrások	22
2.2.1. Röntgencső	22
2.2.2. Radioaktív gamma sugárforrások	23
2.2.3. Szinkrotron források	23
2.3. Ellenőrző kérdések és feladatok	23
3. Foton analizátorok és detektorok	23
3.1. Foton analizátorok	23
3.1.1. Monokromátorok	24
3.1.2. Polikromátorok	26
3.2. Foton detektorok	27
3.2.1. A fotoelektron-sokszorozó	28
3.2.2. A fotodióda	28
3.2.3. Töltéscsatolt eszközök	29
3.2.4. A proporcionális számláló	30

3.2.5. A szcintillációs detektor	30
3.2.6. A félvezető kristály detektor	30
3.3. Ellenőrző kérdések és feladatok	31
4. Részecske analizátorok és detektorok	32
4.1. Töltéshordozó részecskék analizálása	32
4.1.1. A kvadrupólus analizátor	32
4.1.2. A repülési idő analizátor	33
4.1.3. Elektromos és mágneses szektor analizátorok	34
4.2. Töltéshordozó részecskék detektálása	35
4.2.1. A Faraday-csésze detektor	35
4.2.2. A channeltron detektor	35
4.3. Ellenőrző kérdések és feladatok	35
5. Optikai szálak	36
5.1. Ellenőrző kérdések és feladatok	37
6. Mintabeviteli rendszerek	37
6.1. A koncentrikus porlasztó	37
6.2. A V-vájtató porlasztó	37
6.3. Az ultrahangos porlasztó	38
6.4. A thermospray porlasztó	38
6.5. Az electrospray porlasztó	39
6.6. A lézer abláció	40
6.7. Ellenőrző kérdések és feladatok	40
4. Szenzorok és miniatürizált analitikai rendszerek (Csóka Balázs)	41
1. Elektroanalitikai jel detektálásán alapuló kémiai szenzorok	41
1.1. Működési elv	41
1.1.1. Szilárd elektrolitos gázszenzorok	41
1.1.2. Kémiaileg érzékenyített tervezérlésű tranzisztorok (Chemically Sensitive Field Effect Transistor-CHEMFET)	41
1.1.3. Vezetőképesség mérésén alapuló gázszenzorok	42
1.2. Eszközök és módszerek	43
1.3. Analitikai teljesítőképesség	47
1.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	48
2. Optikai elvű kémiai szenzorok	48
2.1. Működési elv	48
2.2. Eszközök és módszerek	51
2.3. Analitikai teljesítőképesség	52
2.4. Jellegzetes alkalmazási területek	52
2.5. Ellenőrző kérdések és feladatok	52
3. Tömegváltozás mérésén alapuló kémiai érzékelők	52
3.1. Működési elv	52
3.2. Eszközök és módszerek	54
3.3. Analitikai teljesítőképesség	55
3.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	55
4. Lab-on-a-chip eszközök	55
4.1. Működési elv	55
4.2. Eszközök és módszerek	56
4.3. Analitikai teljesítőképesség	58
4.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	58
5. Elválasztástechnikai módszerek (Ilisz István)	60
1. Kapilláris elektroforézis	60
1.1. Működési elv	60
1.2. Eszközök és módszerek	61
1.3. Analitikai teljesítőképesség és alkalmazások	63
1.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	64
2. Ionkromatográfia	64
2.1. Működési elv	64
2.2. Eszközök és módszerek	64
2.2.1. Ioncsere kromatográfia	66
2.2.2. Ionkizárásos kromatográfia	67
2.2.3. Kétkolonnás (ionelnyomós) rendszerek	67

2.2.4. Egykolonnás (nem ionelnyomós) rendszerek	68
2.3. Analitikai teljesítőképesség és alkalmazások	68
2.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	69
3. Modern folyadékkromatográfia	69
3.1. Királis folyadékkromatográfia	69
3.2. Szuperkritikus folyadékkromatográfia	70
3.3. Hidrofil kölcsönhatáson alapuló folyadékkromatográfia	72
3.4. Héjszerkezetű töltetek alkalmazása	72
3.5. Méretkizárásos kromatográfia	74
3.6. Affinitás kromatográfia	74
3.7. Ellenőrző kérdések és feladatok	75
6. Kvantitatív spektroszkópiai módszerek (Galbács Gábor)	76
1. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-AES)	76
1.1. Működési elv	76
1.2. Analitikai teljesítőképesség	76
1.3. Jellegzetes alkalmazási területek	77
1.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	77
2. Induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS)	77
2.1. Működési elv	77
2.2. Analitikai teljesítőképesség	78
2.3. Jellegzetes alkalmazási területek	79
2.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	79
3. Lézer indukált plazma spektrometria (LIBS)	80
3.1. Működési elv	80
3.2. Analitikai teljesítőképesség	80
3.3. Jellegzetes alkalmazási területek	81
3.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	81
4. Ködkisülési spektrometria (GD-OES/MS)	81
4.1. Működési elv	81
4.2. Analitikai teljesítőképesség	82
4.3. Jellegzetes alkalmazási területek	83
4.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	83
5. Röntgen fluoreszcencia spektrometria (XRF)	83
5.1. Működési elv	83
5.2. Analitikai teljesítőképesség	85
5.3. Jellegzetes alkalmazási területek	85
5.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	86
6. Hangolható diódalézeres abszorpciós spektrometria (TDLAS)	86
6.1. Működési elv	86
6.1.1. Zárt fényutat alkalmazó, direkt abszorpciós elrendezések	86
6.1.2. Nyitott fényutat alkalmazó, direkt abszorpciós elrendezések	87
6.1.3. Hullámhossz-modulációs elrendezés	87
6.2. Analitikai teljesítőképesség	88
6.3. Jellegzetes alkalmazási területek	88
6.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	88
7. Kvantitatív tömegspektroszkópia (MS)	88
7.1. Működési elv	89
7.1.1. Gázkromatográfjal kapcsolott tömegspektrometria (GC-MS)	89
7.1.2. Folyadékkromatográfjal kapcsolott tömegspektrometria (HPLC-MS)	89
7.2. Analitikai teljesítőképesség	90
7.3. Jellegzetes alkalmazási területek	90
7.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	90
7. Kvalitatív és szerkezetvizsgáló spektroszkópiai módszerek (Felinger Attila)	92
1. Kvalitatív tömegspektrometria (MS)	92
1.1. Működési elv	92
1.2. Eszközök és módszerek	92
1.3. Analitikai teljesítményjellemzők	94
1.4. Jellegzetes alkalmazási területek	95
1.5. Ellenőrző kérdések és feladatok	95
2. Raman spektroszkópia	95

2.1. Működési elv	95
2.2. Eszközök és módszerek	96
2.3. Analitikai teljesítőképesség	98
2.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	98
3. Röntgendiffrakció (XRD)	98
3.1. Működési elv	98
3.2. Eszközök és módszerek	99
3.3. Analitikai teljesítményjellemzők	101
3.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	101
4. Mössbauer spektroszkópia	102
4.1. Működési elv	102
4.2. Eszközök és módszerek	102
4.3. Analitikai teljesítőképesség	103
4.4. Jellegzetes alkalmazási területek	104
4.5. Ellenőrző kérdések és feladatok	104
5. Röntgen abszorpciós spektroszkópia (EXAFS, XANES)	104
5.1. Működési elv	104
5.2. Eszközök és módszerek	105
5.3. Analitikai teljesítőképesség	106
5.4. Jellegzetes alkalmazási területek	106
5.5. Ellenőrző kérdések és feladatok	106
6. Cirkuláris dikroizmus spektroszkópia (CD)	106
6.1. Működési elv	106
6.2. Eszközök és módszerek	107
6.3. Analitikai teljesítőképesség	107
6.4. Jellegzetes alkalmazási területek	107
6.5. Ellenőrző kérdések és feladatok	108
8. Felületek és vékonyrétegek vizsgálati módszerei (Csóka Balázs)	109
1. Fotonyalábot használó felületvizsgáló módszerek	109
1.1. Működési elv	109
1.2. Eszközök és módszerek	110
1.3. Analitikai teljesítőképesség	111
1.4. Alkalmazási példák	115
1.5. Ellenőrző kérdések és feladatok	115
2. Ionnyalábot használó felületvizsgáló módszerek	115
2.1. Ionszórásos spektroszkópia	115
2.1.1. Működési elv	115
2.1.2. Eszközök és módszerek	116
2.1.3. Analitikai teljesítőképesség	116
2.2. Szekunder-ion tömegspektrometria	117
2.2.1. Működési elv	117
2.2.2. Eszközök és módszerek	117
2.2.3. Analitikai teljesítőképesség	118
2.3. Részecske indukált röntgen-emisszió	118
2.3.1. Működési elv	118
2.3.2. Eszközök és módszerek	118
2.3.3. Analitikai teljesítőképesség	119
2.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	119
3. Képpalkotó és felületvizsgáló módszerek	120
3.1. Elektronnyalábot használó képpalkotó és felületvizsgáló módszerek	120
3.1.1. Működési elv	120
3.1.2. Eszközök és módszerek	120
3.1.3. Analitikai teljesítőképesség	122
3.1.4. Alkalmazási példák	122
3.2. Pásztázó felületvizsgáló módszerek	122
3.2.1. A pásztázó alagútmikroszkóp működési elve	123
3.2.2. Eszközök és módszerek az STM mikroszkópiában	124
3.2.3. Az atomerő mikroszkóp működési elve	125
3.2.4. Eszközök és módszerek az AFM mikroszkópiában	125
3.2.5. Analitikai teljesítőképesség	126

Illusztrált segédanyag a modern
műszeres analitikai kémia
oktatásához

3.2.6. Alkalmazási példák	127
3.2.7. Ellenőrző kérdések és feladatok	127
9. Automatikus és távoli elemzés (Felinger Attila)	128
1. Automatikus analizátorok	128
1.1. Működési elv	128
1.2. Eszközök és módszerek	128
1.3. Analitikai teljesítőképesség	130
1.4. Jellegzetes alkalmazási területek	130
1.5. Ellenőrző kérdések és feladatok	131
2. Távoli elemző módszerek	131
2.1. Működési elv	131
2.2. Eszközök és módszerek	131
2.2.1. Infravörös távérzékelés	131
2.2.2. LIDAR	132
2.2.3. Hangolható diódazéres abszorpciós spektroszkópia	132
2.2.4. Lézer indukált plazma spektrometria	132
2.3. Ellenőrző kérdések és feladatok	133
3. Folyamatok követése analitikai kémiai módszerekkel	133
3.1. Működési elv	133
3.2. Eszközök és módszerek	134
3.3. Analitikai teljesítményjellemzők	137
3.4. Ellenőrző kérdések és feladatok	137
A. A fontosabb rövidítések jegyzéke	139
B. Irodalomjegyzék	142

Előszó

A jelen digitális tananyag a TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025 számú, "Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz" című projekt részeként készült el.

A projekt általános célja a XXI. század igényeinek megfelelő természettudományos felsőoktatás alapjainak a megteremtése. A projekt konkrét célja a természettudományi mesterképzés kompetenciaalapú és módszertani megújítása, mely folyamatosan képes kezelni a társadalmi-gazdasági változásokat, a legújabb tudományos eredményeket, és az info-kommunikációs technológia (IKT) eszköztárát használja.



A jegyzet szerzői ezúton mondanak köszönetet Galbács Péternek az illusztrációk színvonalas elkészítéséért, Oszkó Albertnek (Szegedi Tudományegyetem) az XPS spektroszkópiáról szóló fejezet három illusztrációjának rendelkezésünkre bocsátásáért és Horváth Krisztiánnak (Pannon Egyetem) alapos lektori tevékenységéért.

1. fejezet - Bevezetés

A jelen digitális segédanyag a hazai egyetemek természettudományos képzéseinek vegyész, környezettudományi és mérnök mesterszakos hallgatói számára készült. Ezeken a szakokon jellemzően a modern műszeres analitikai kémia oktatására nagy óraszámban kerül sor. Tapasztalataink szerint a modern műszeres analitika feldolgozása, megértése a hallgatók számára nem könnyű, mivel ahhoz a kémia mellett jelentős fizikai ismeretanyagra is szükség van, ráadásul a tárgyalt sokféle műszer működését csak elvétve van lehetőség előben bemutatni. A legtöbb esetben a hallgatók számára az is nehézségként jelentkezik, hogy jobbára csak angol nyelvű szakirodalom áll rendelkezésükre (amely probléma egyébként a mesterszakokon általánosnak nevezhető).

A jelen segédanyag létrehozásának célja az volt, hogy megkönnyítsük a vonatkozó műszeres analitikai tananyag megértését a hallgatók számára azáltal, hogy egy képekkel és animációkkal gazdagon illusztrált, és magyar nyelvű magyarázatokkal kiegészített digitális tananyagot adunk közre. Amint azt a segédanyag elnevezés is jelzi, ez az elkészült anyag nem tankönyv, így az érintett részterületeket nem tárgyalja kimerítő részletességgel. Szándékaink szerint ezt a segédanyagot az előadásanyag mellékleteként lehet alkalmazni, kiegészítő információforrásként, a tanulást segítő digitális eszközként.

A segédanyag előzetes ismeretként az olvasótól a BSc (alap)szintű, kötelező fizika, analitikai kémia és fizikai kémia kurzusok anyagának ismeretét feltételezi. Ennek megfelelően nem kerülnek tárgyalásra azon műszeres analitikai módszerek, amelyek kielégítő részletességgel már tárgyalásra kerültek ezeken a korábbi kurzusokon. Így nem tárgyaljuk a termoanalitikai módszereket, a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia és gázkromatográfia alapjait, az UV-Vis és IR spektrofotometriát, az alapvető atomspektroszkópiai és elektroanalitikai módszereket. A tárgyalás során a korszerű, hatékony, sokoldalú, de már rutinszerűen elterjedt, kereskedelmi forgalomban is megtalálható módszerek ismertetésére koncentráltunk, így a még csak kutató laboratóriumokban létező mérés technikák nem kerülnek elő. Bevezető jelleggel tárgyaljuk azonban a korszerű képalkotási módszereket és a kémiai szerkezetvizsgálat legfontosabb módszereit, hiszen ezek ma számos területen megkerülhetetlenek és tárgyalásuk nem is kezdődhet korábban, mint mesterszakon.

A segédanyag szerkezetileg nyolc érdemi fejezetből (2-9. fejezetek) áll, amely fejezetek tartalma nagyjából az egyszerűtől a bonyolultabb, valamint az általánostól a speciális ismeretek felé való haladás elképzelését tükrözi. Az első érdemi fejezet a mintaelőkészítési eljárásokkal foglalkozik. A következő fejezet azoknak az eszközöknek a működési elvét ismerteti, amelyek a későbbi fejezetekben sorra kerülő műszerek fontos alkatelemét képezik. Mivel a modern műszeres analitikai kémia módszereinek többsége spektroszkópiai természetű, ezért ebben a fejezetben elsősorban - de nem kizárólag - spektroszkópiai vonatkozású eszközökkel foglalkozunk. Ezt követi előbb a szenzorok és miniatürizált analitikai rendszerek, majd a korszerű elválasztástechnikai, kvantitatív és kvalitatív spektroszkópiai módszerek tárgyalása. Végül a felületek és vékonyrétegek vizsgálatára alkalmas, továbbá az automatikus és távoli elemzés korszerű módszereinek ismertetése kerül sorra.

Az önálló tanulás segítésére ellenőrző kérdéseket is talál az olvasó minden fejezet végén. Az ezen kérdésekre adandó válaszok minden esetben megtalálhatók a vonatkozó fejezetek szövegében. Szándékaink szerint az ellenőrző kérdéseket a megfelelő kurzusok elektronikus felületén (pl. Coospace) is közzétesszük. Terveink szerint a segédanyaghoz a későbbiekben feladatgyűjtemény is fog készülni, amellyel kimondottan a kurzusokhoz kapcsolódó számolási gyakorlatok munkáját kívánjuk segíteni.

A segédanyag illusztrációs jellegéből adódóan teljességgel lehetővé teszi a szabad bejárású feldolgozást, azonban tartalmi összefüggései miatt inkább javasolható a lineáris feldolgozás, de legalábbis a feldolgozás 2 és 3. fejezettel való kezdése.

2. fejezet - Mintaelőkészítő módszerek (Ilisz István)

1. Energiaközlés mikrohullámú besugárással

Mikrohullámnak az elektromágneses spektrum 300 MHz és 300 GHz közé eső tartományát nevezzük. A mikrohullám analitikai alkalmazásai során a mikrohullámú energiaközlésben rejlő lehetőségeket aknázzák ki. Az analitikai célú alkalmazásoknál teljesítendő követelmények jelentősen eltérnek a háztartásokban megfogalmazott igényektől; a kémiai analízis során vizsgálandó minták tömege lényegesen kisebb, mint a háztartási mikrohullámú készülékben elkészítendő élelmiszereké; igen gyakran mérgező gázok képződésére kell számítani; meg kell akadályozni az illékony komponensek elvesztését; szabályozott hőmérséklet és kontrollált nyomás mellett kell dolgozni, nagy mintaszám feldolgozására kell képesnek lenni. A felsorolt különbségek miatt egy a hétköznapi melegítésre használt mikrohullámú készülék nem alkalmas analitikai alkalmazásra. Ennek megfelelően az analitikai alkalmazásoknak az 1980-as évekig korlátot szabott a megfelelő készülék kifejlesztése.

1.1. Működési elv

Az anyagok viselkedését a mikrohullámú térben elsősorban dielektromos tulajdonságuk határozza meg. A mikrohullámú hőközlés alapja az, hogy az elektromos tér erőt fejt ki a töltéssel rendelkező és permanens dipólusmomentummal rendelkező, illetve polarizálható részecskékre. A mikrohullámú sugárzás alapvetően két eltérő mechanizmuson keresztül képes hőt termelni: a dipólusok polarizációja és ionvezetés révén. A poláris, dipólusos vagy indukálható dipólussal rendelkező molekulák a sugárással összhangban változtatják orientációjukat, azaz a sugárzásban tárolt energiát elnyelik. A dipólusos molekulákat a változó elektromágneses mező forgásra kényszeríti, forgásuk során fellépő dielektromos veszteségek miatt hő fejlődik. A mikrohullámú energiaközlés tehát nem konvektív, hanem úgynevezett belső hőkéltésen alapuló energiaközlés.

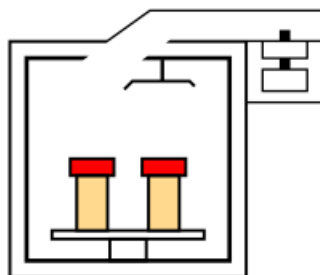
A mikrohullámmal szemben mutatott tulajdonságaik alapján az anyagokat három csoportra oszthatjuk: *a*) reflektív: visszaveri a mikrohullámokat (pl. fémek), *b*) transzparens: átlátszó a mikrohullám számára (pl. kvarc, porcelán, üveg, teflon, hexán, toluol), *c*) abszorptív: elnyeli a mikrohullámú sugárzást (pl. víz, metanol, etanol, acetone).

Az említett különbségek miatt a mikrohullámú melegítés néhány jellemzője:

- „belső hőkéltés”: jóval egyenletesebb hőmérséklet profil az anyag belsejében, mint konvekciós melegítés esetén
- gyors
- alaktalan szilárd minták is melegíthetők
- kis tehetetlenség (a besugárással megszűnésével a hőbevitel is azonnal megszűnik)
- jól szabályozható hőmérséklet
- szelektív melegítés: összetett rendszerek esetén a különböző dielektromos tulajdonságú anyagok eltérő mértékben abszorbeálják a mikrohullámú energiát, így eltérő mértékben melegsznek

1.2. Eszközök és módszerek

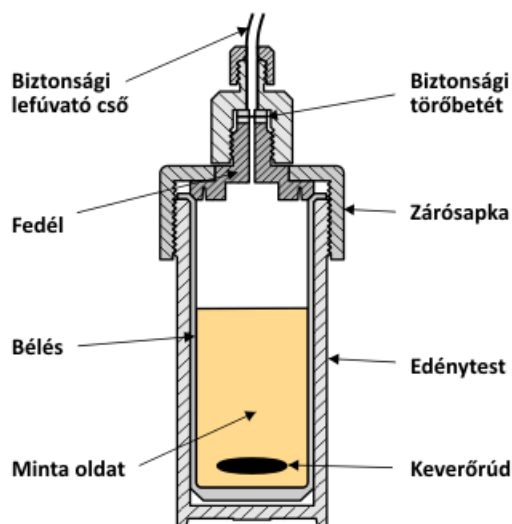
Egy mikrohullámú berendezés vázlatos felépítését az alábbi ábra mutatja be.



A mikrohullámú berendezések általános felépítése

A magnetron egy hengeres kialakítású dióda, amely tipikusan egy adott frekvenciájú (pl. 2450 MHz) mikrohullámú sugárzás előállítására képes. Az antennán keresztül leadott elektromágneses hullámokat a reflektív tulajdonságú hullámvezető továbbítja a kavitásba (rezonátor üregbe), amelyben általában egy sugárzás elosztó (reflektív anyagból készült „keverőlapát”) és legtöbbször a mintát forgató forgótányér biztosítja a berendezésben elhelyezett minták pozíciótól független egyenletes melegítését.

Az analitikai célú mikrohullámú mintaelőkészítő rendszerekben az edényzet általában zárt, a mintakomponensek veszteségének csökkentésére és az emelkedő nyomás okozta reakció sebesség növelésére. Az edényzet anyaga inert, például vastagfalú kvarc, vagy mechanikai szilárdságot kölcsönző kerámia köpennyel ellátott fluoropolimer (PTFE, TFM vagy PFA). Az utóbbi megoldás esetén az elérhető hőmérsékletet a polimer olvadáspontja korlátozza kb. 270-290 °C-ra. Az üzemi nyomás max. 80-130 bar. Ezekből az edényzetekből általában 4-16 db kerül a mikrohullámú térbe. A zárt edényzet belsejében uralkodó hőmérsékletet és nyomást szenzorok folyamatosan követik (pl. bemerülő gázbuborék hőmérő, infravörös sugárzásmérő szenzor, elektronikus nyomásmérők, stb.) és azok jelével szabályozzák. Ez a folyamatos kontroll, valamint további biztonsági elemek (pl. szakadó betétek, szükség esetén működésbe lépő, beépített elszívó berendezés) akadályozzák meg, hogy a zárt edényzet felrobbanjon, vagy a kezelő megsérüljön. A mikrohullámú mintaelőkészítő rendszerek tehát valójában nagynyomású, többpozíciós, automatikus reaktorok.



Analitikai mikrohullámú mintaelőkészítő készülék edényzetének metszeti rajza

1.3. Jellegzetes alkalmazási területek

Az analitikai alkalmazások között leggyakrabban a mikrohullámú besugárzással segített extrakciót (*microwave assisted extraction, MAE*) és az elemanalitikában használatos feltárást (*microwave assisted digestion, MAD*) használják, amelyekre ma már nemzetközi szabványok is léteznek. Ezek az alkalmazások közvetlenül ki tudják használni a mikrohullámú melegítés (energiaközlés) előnyeit, hiszen a kémiai reakciók sebessége a hőmérséklet

emelésével általában nő. A zárt edényzetben a melegítés (és dekompozíció) hatására emelkedő nyomás is elősegíti a reakciók lejárásdát.

A mikrohullámmal segített extrakciót szilárd anyagokból történő oldószeres kioldásra használják, mely során általában 2-20 g száraz, szilárd mintát mérnek be az extraháló edénybe, melyhez 30 ml-nél nem több szerves oldószert adagolva végzik el az extrakciót. A megfelelő nyomás és hőmérséklet elérését (1-2 perc) követően tipikusan 10-20 percig tart az extrakció. A rendszer lehűlését követően általában a szilárd szennyezők eltávolítását célzó szűrés, és a koncentráció növelését eredményező bepárlás előzi meg az analízist. Összevetve a hagyományos hőközlésen alapuló módszerekkel (pl. Soxhlet-extrakció) elmondható, hogy a mikrohullámmal segített extrakció előnyei között mindenképpen említést érdemel a lényegesen rövidebb extrakciós idő (mely során ugyanolyan vagy akár nagyobb mértékű kinyerés érhető el), a kisebb oldószer felhasználás, illetve a nagyobb számú minta egyidejű feldolgozása. A mikrohullámú besugárással nem jól melegíthető (pl. apoláros) oldószerek alkalmazását azáltal teszik lehetővé, hogy egy kívülről, mágneses erővel forgatott keverőrudat helyeznek az oldószerbe. Ez a mágneses keverőrud Weflon burkolatú (kb. 25% szén szemcsét tartalmazó Teflon), amely maga jól melegszik a besugárással hatására.

A mikrohullámú feltárást már az 1970-es években alkalmazták szilárd minták roncsolására, oldatba vitelére. Az edényzetbe 5-10 mL savegyet (többnyire HCl, HNO₃, HF vagy HClO₄ valamilyen elegyét) mérünk be kb. 0,2 g mintával együtt és 20-40 percig roncsoljuk. A módszerrel teljes (szilárd maradék nélküli) feltárást érhető el. Érdemes megemlíteni, hogy összetett folyadékmintákat (pl. szennyvíz minták, folyékony élelmiszerek, biológiai minták) is feltárásnak célszerű alávetni, a mintamátrix egyszerűsítése, a szervesanyag-tartalom csökkentése és így a pontosság javítása érdekében. Ezekben az esetekben a mintatér fogat általában max. 100 mL.

A korszerű mikrohullámmal segített mintaelőkészítő rendszerben két további, a klasszikus mintaelőkészítési eljárásokból átvett módszer is alkalmazni lehet. Az egyik módszer a minta oxigén atmoszférában való égetése, majd a keletkező gázok alkalmas oldószerben való elnyelése. Mikrohullámú besugárással esetén ez egy sugárzást elnyelő, a porított mintát is tartalmazó pellet segítségével érhető el. A másik eljárás a szerves minták roncsolása UV fény segítségével; itt a mintafolyadékba egy kvarcüveg búrójú, speciális lámpát helyeznek el, ami a mikrohullámú gerjesztés hatására lép működésbe és intenzív UV fényt bocsát ki (mikrohullámú plazmát keltenek a búra belsejében).

Két további, említésre méltó, fizikai mintakezelési eljárást jelent a szárítás és a bepárlás. A mikrohullámú besugárással nedvességtartalmú, alakatlan szilárd (pl. növényi, élelmiszeripari) minták kezelhetők könnyen, gyorsan és szennyeződésmentesen. A kialakítás ezekben az esetekben olyan, hogy a melegítés közben, ami egy kis pórusméretű filterekkel ellátott búra alatt történik, pormentes levegőt (vagy inert gázt) fúvatnak át a mintán. Ez a gázáramlás elszállítja a mikrohullámú besugárással során keletkező vizgőzt. A folyadékminták bepárlása esetében a feltárási edényzetben elhelyezett mintaoldat gőzterét folyamatosan elszívja a mikrohullámú berendezés beépített elszívó rendszere vagy egy külső szivattyú.

1.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Mit nevezünk mikrohullámmal?
2. Ismertesse a mikrohullámú hőközlés működési mechanizmusát!
3. Milyen előnyei vannak a mikrohullámú besugárással történő melegítésnek az analitikai mintaelőkészítésben?
4. Ismertesse az analitikai célú mikrohullámú mintaelőkészítő berendezések általános felépítését!
5. Ismertesse a mikrohullámmal segített extrakció működését és főbb jellemzőit!
6. Ismertesse a mikrohullámmal segített savas feltárást működését és főbb jellemzőit!
7. Milyen további lehetőségeket ismer mikrohullámú besugárással alkalmazására analitikai kémiában?

2. Energiaközlés ultrahangos besugárással

Ultrahangnak a 20 kHz-nél nagyobb frekvenciájú longitudinális nyomáshullámot nevezünk. Az ultrahang kémiai hatásainak vizsgálatára már az 1920-es évekből is lehet példát találni, de az ún. szonokémia tudományterülete csak később, az olcsó, rutinszerűen használható ultrahangos készülékek megjelenését

követően született meg. Az utóbbi évtizedekben a különféle analitikai mintaelőkészítési technikák is egyre szívesebben hívták segítségül az ultrahangot.

2.1. Működési elv

Folyadékokba mártott szilárd testek, folyadékok, szuszpenziók, emulziók ultrahanggal történő besugárzásának közvetlen fizikai hatása lényegében a közeggel való mechanikai energiaközlésen alapul; az ultrahang keltette nyomáshullámok a nagymértékben összenyomhatatlan folyadékokat (és szilárd anyagokat) rezgésre kényszerítik.

Napjainkban az ultrahangos besugárzás során fellépő fizikai-kémiai változásokat elsősorban a kavitáció jelenségének kialakulásán keresztül értelmezik. Egy folyadék ultrahanggal történő besugárzása során a folyadék egyes részletei kitágulnak (nyomáscsökkenés jön létre), míg mások összenyomódnak (nyomásnövekedés alakul ki). Amennyiben elegendően nagy az ultrahang intenzitása, a folyadék belsejében kialakuló lokális nyomáscsökkenés hatására a nyomás a gőznyomás alatti értékre csökken és gőzbuborékok képződnek. Ezen buborékok képződésével, növekedésével, majd robbanásszerű megszűnésével járó folyamatot mikrohullámú kavitációnak nevezünk (érdemes megjegyezni, hogy a kavitáció jelenségének kialakulására egyéb beavatkozások pl. radiolízis, lézerrel történő megvilágítás, turbulens áramlás, stb. hatására is számítani lehet). A gáz (gőz) buborékok villámgyors adiabatikus összeomlása ún. „forró pontok” létrejöttét eredményezi, melyekben becslések szerint a hőmérséklet elérheti az 5000 °C-ot, míg a nyomás a 2000 atmoszférát. Bár ezen adatok meglepően magasnak tűnnek, azok kialakulását az eredményként lejátszódó kémiai reakciók (pl. reaktív gyökök keletkezése) igazolja. Mivel a buborékok mérete igen kicsiny a folyadék összes térfogatához képest, így a disszipálódott energia rövid idő alatt általában nem okoz számottevő felmelegedést a folyadék egészében.

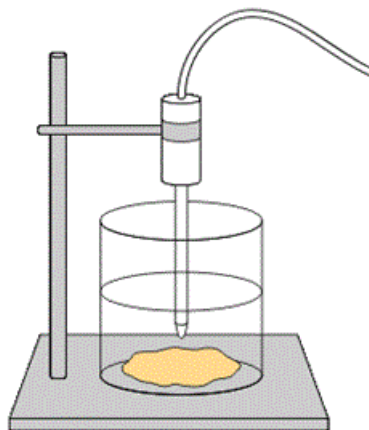
2.2. Eszközök és módszerek

Ultrahangok előállítására több lehetőség is van, de az analitikai kémiában használt készülékek tipikusan a piezoelektromosság elvén működnek. Egy piezoelektromos tulajdonságot mutató kristályra (pl. ólom/titán/cirkónium tartalmú kerámia) nagyfrekvenciájú váltakozó feszültséget kapcsolva a kristály egyes lapjainak irányában periodikusan kitágul, majd összehúzódik. Ezt a piezoelektromos kristályt egy fémből készült „kád” alakú tartály aljára kívülről, vagy egy kemény fémből (pl. Ti) készült rúdra erősítik fel, ami az érintkező minta folyadék közegének átadja a rezgéseket. Mivel az anyagok piezoelektromos tulajdonságai egy küszöb hőmérséklet felett megszűnnek (Curie pont), ezért a kristályokat erősen hűteni kell (ezért kell pl. a jelzett minimális vízmennyiséget egy kád típusú ultrahangos rázató eszközbe tölteni).

A hagyományosnak nevezhető alkalmazások többségénél a frekvencia a 20 – 60 kHz tartományba esik és ezek tipikusan két csoportra oszthatók, mégpedig a kis energiájú (< 1 W/cm²) és nagy energiájú (> 1 W/cm²) alkalmazásokra. Az orvosi diagnosztikában kis amplitúdójú és kis energiájú, 5 MHz feletti ultrahangokat alkalmaznak képalkotási célokra (ezek kavitás keltő hatása csekély).

A kád típusú ultrahangos berendezések nagy térfogatú, vagy egyszerre több minta kezelését teszik lehetővé, de az alkalmazott besugárzás koncentrálására kevés lehetőséget nyújtanak. A mintát egy merev falú (pl. üveg főzőpohár) edényben merítjük be az általában vízzel telt kádba. Egyes típusok frekvencia és amplitúdó szabályzási, illetve fűtési lehetőséget is kínálnak.

A rúd kialakítású készülékeket eredetileg kifejezetten biológiai minták (sejtek, gélek, stb.) roncsolásához tervezték, de ma a kémiai (szervetlen) mintaelőkészítésben is elterjedten használják. A néhány mm átmérőjű és 50-200 mm hosszú rudat közvetlenül a mintatartó edénybe mártjuk bele. Ennél a kialakításnál jobban szabályozható a minta hőmérséklete (a kis mintatartó edényt pl. termosztálható edényben lehet elhelyezni) és kis mintatérfogatokban jól koncentrálható a sugárzás. Mivel az edényzetet itt nem kívülről rezgetjük, így az lehet akár műanyagból is (pl. centrifugacső, Eppendorff cső, stb.). Nyomelemanalitikai alkalmazásának gátat szab, hogy a fém rúd a minta szennyezését okozza (erózió és keresztiszennyezés révén).



Oldódás segítése rúd kialakítású ultrahangos készülékkel

2.3. Jellegzetes alkalmazási területek

A folyadékokban kis intenzitású és frekvenciájú ultrahang besugárással történő mechanikai energia közlése hatékonyan tudja segíteni szilárd anyagok oldódását, szuszpenziók ülepedésének (a szuszpendált részecskék aggregációjának) megakadályozását, szilárd tárgyak tisztítását, oldott gázok kihajtását, folyadékok aeroszol cseppekre szakítását, stb. Ezekre az elsősorban fizikai effektusokra épülő feladatokra az ultrahangos besugárást széles körben alkalmazzák az ipar és az analitikai kémia sok területén.

A kétféle készülék kivitel közül az ultrahangos kádakat elsősorban általános analitikai laboratóriumi feladatok elvégzésére (pl. oldott gázok kihajtása oldószerekből, oldódás és extrakció segítése, szuszpenziók ülepedésének gátlása, stb.) használják. A rúd típusú készülékek alkalmazása elsősorban a minta lebontását igénylő területeken lehetséges. Érdekes, hogy ez a kivitel aeroszolok előállítására (porlasztás) is elterjedten használt; ilyenkor a neve angol nyelven kémiailag pontatlanul „ultrasonic atomizer”.

Féllilekony szerves komponensek szilárd mintákból való kinyerésére egyre elterjedtebben alkalmazzák az ultrahanggal segített extrakció módszerét. Ilyenkor a mintamennyiség általában több tíz gramm, amit előzetesen pl. vízmentes Na_2SO_4 -tal elkeverve kiszáritanak. Az oldószer általában 1:1 aceton/hexán vagy aceton/metilénklorid. Az extrakció általában 3-5 perc alatt lezajlik, illetve 2-3 alkalommal friss oldószerral megismételhető, majd az oldatok egyesíthetők. Az extrakció után szűrés vagy centrifugálás szükséges a szilárd mátrixtól való elkülönítéshez. Ezzel a módszerrel például PAH és PCB komponensek kinyerése lehetséges por- és üledékmintákból.

Az ultrahang besugárással kémiai reakciók indukálására, gyorsítására is alkalmazható.

2.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Mit nevezünk ultrahangnak?
2. Hogyan állítunk elő ultrahangot?
3. Ismertesse az ultrahangos kavitáció jelenségét!
4. Hogyan működnek és milyen analitikai jellemzőkkel bírnak a kád típusú ultrahangos készülékek?
5. Hogyan működnek és milyen analitikai jellemzőkkel bírnak a rúd típusú ultrahangos készülékek?

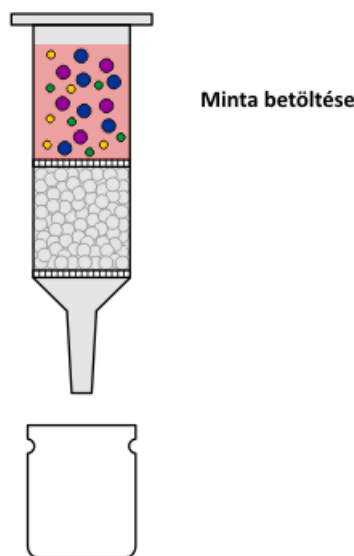
3. Modern extrakciós eljárások

A kémiai analízist megelőző mintaelőkészítés során tipikusan két cél elérése vezérli az analitikust: a meghatározandó komponens(ek) koncentrációjának növelése és a minta analízist zavaró komponenseinek eltávolítása. Időnként az oldószercsere is szükséges lehet, azaz a minta oldószert (leggyakrabban víz) valamilyen más, az analízis megvalósítása szempontjából kedvezőbb oldószere cseréljük. Ezen célok

elérésének leggyakrabban alkalmazott módszere az extrakció. A két, egymással nem elegyedő oldószer érintkeztetésén alapuló hagyományos, nagyterefogatú folyadék-folyadék extrakcióval többször is találkoztak tanulmányaik során, így ennek ismertetésétől itt eltekintünk. A módszer óriási előnye a rendelkezésre álló igen nagy számú oldószer nyújtotta széleskörű alkalmazhatóságban rejlett, azonban számos hátránya miatt már nemigen tudja teljesíteni azokat az elvárásokat, amiket napjainkban fogalmazznak meg egy modern mintaelőkészítési technikával szemben: a nagy oldószer felhasználás miatt nem gazdaságos és nem eléggé környezetbarát, idő- és munkaigényes, nehezen automatizálható, így nem képes nagyszámú minta gyors feldolgozására, sok esetben emulzióképződés vagy habzás teszi nehezkessé (vagy akár lehetetlenné) a fázisok szétválasztását. Nem véletlen tehát, hogy már korábban felmerült az igény olyan új extrakciós technikák kidolgozására, amelyek képesek a felsorolt hátrányok leküzdésére. Az alábbiakban ezen új technikák közül mutatunk be néhány fontosabbat, mégpedig szerves komponensek kinyerésének esetét szem előtt tartva.

3.1. Szilárdfázisú extrakció

A szerves komponensek kinyerésére szolgáló extrakciós technikák közül a szilárdfázisú extrakció (*solid phase extraction, SPE*) a leggyakrabban alkalmazott mintaelőkészítési eljárás. Az SPE tipikusan félilékony komponensek folyadék halmazállapotú mintákból történő extrakciójára használatos. Amint azt az elnevezés is mutatja ebben az esetben az extraháló fázis szilárd halmazállapotú. Ahhoz, hogy egy ilyen szilárd töltettel a folyadék-folyadék extrakcióval összemérhető hatékonysággal elvégezhető legyen az extrakció művelete, olyan szorbensek kifejlesztésére volt szükség, amelyek igen erősen képesek visszatartani (azaz megkötni) az analízálni kívánt összetevőket. Természetesen a gyors és reprodukálható módon végbemenő szorpció mellett az is elengedhetetlen feltétel, hogy a megkötött komponensek elúciója (azaz leoldása) könnyen és teljes mértékben végbemenjen. A gyakorlati alkalmazhatósághoz az említetteken kívül az is fontos, hogy a szorbens ne tartalmazzon kioldható szennyezőket, jól nedvesedjen a minta mátrixa által, kémiaiilag inert, stabil és olcsón előállítható legyen. Az SPE modernkori története 1970-es években kezdődött, amikor is a Waters cég a fentiekben leírt tulajdonságokkal rendelkező, műanyag csövecskékbe (oszlopokba) töltött szilikagél alapú tölteteket hozott forgalomba. Az SPE módszer működési elvét az alábbi animáció mutatja.



Az SPE módszer működési elve

Az első lépésben az extraháló töltetet *kondicionálni* kell, azaz alkalmassá kell tenni a minta befogadására, máshogy megfogalmazva biztosítani kell, hogy a minta mátrixa nedvesíteni tudja a töltet anyagát (amint azt korábban említettük, ez elengedhetetlen feltétele a hatékony extrakciónak). Ez lényegében egy megfelelő anyagi minőségű oldószerrel történő öblítést jelent. Mivel általában vizes közegű minták extrakciójához használatos az SPE, a kondicionálás tipikusan metanollal hajtható végre.

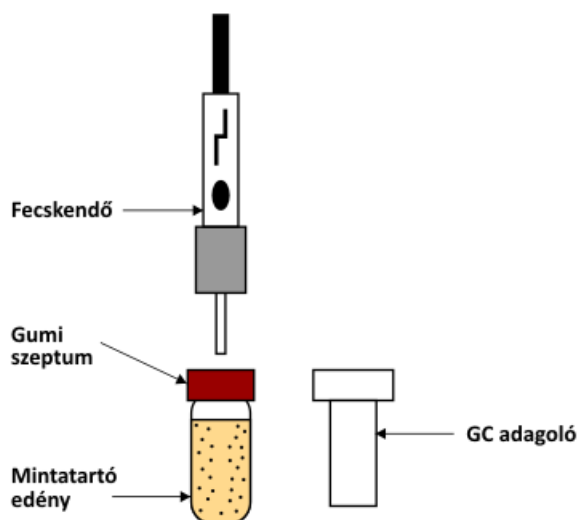
A második lépésben következik a minta felvitele. Harmadik lépésben a nemkívánatos szennyezők eltávolítására egy oldószeres öblítést iktatnak be. Az utolsó lépésben pedig egy megfelelően megválasztott oldószerrel leoldják az oszlopon visszatartott komponenseket.

Ahhoz, hogy az SPE a napjainkban tapasztalt mértékben elterjedhessen, a különféle tulajdonságokkal rendelkező vegyületek meghatározásához eltérő szorpciós képességekkel rendelkező tölteteket kellett kifejleszteni, hiszen természetesen nincs olyan univerzális töltet, amely mindenféle komponens, tetszőleges mátrixból történő extrakciójára alkalmas lenne. Mára a HPLC technika állófázisainak mintájára kifejlesztett töltetek számos képviselője kapható, melyek leggyakrabban szilikagél, illetve szerves polimer alapú hordozókra rögzített különféle funkciócsoportok alkalmazása révén válnak alkalmassá az extrakció végrehajtására. Ilyenek például a C₁₈, C₈, C₄, ciano-, amino-, diol-csoporttal módosított szilikagél, módosítatlan szilikagél, anion- és kationcserélők, vagy éppen különféle szennyezők meghatározásához fejlesztett speciális töltetek.

3.2. Szilárdfázisú mikroextrakció

A szilárdfázisú extrakció térhódítását követően az 1990-es évek elején jelent meg az első olyan eszköz, amellyel lehetőség nyílt igen kicsiny mintaterfogatok (< 1 mL) reprodukálható extrakciójának elvégzésére is. A szilárdfázisú mikroextrakciót gáz és folyadék halmazállapotú minták extrakciójához tervezték kifejezetten úgy, hogy az extrakciót követően a minta közvetlenül adagolható legyen vagy gáz- vagy folyadékkromatográfba. (Az esetek túlnyomó többségében gázkromatográfias meghatározásokhoz alkalmazzák a módszert.)

A szilárdfázisú mikroextrakció (*solid phase microextraction, SPME*) kivitelezésére tervezett fecskendő „lelke” egy extrakciós rudacska (vagy szál), ami a mechanikai sérülések elkerülése miatt egy hüvelyben helyezkedik el. Ebből egy egyszerű rugós mechanika segítségével kitolható, illetve oda visszahúzható a kb. 1 mm átmérőjű szál. Az extrakció műveletét az alábbi animáció mutatja be.



Az SPME extrakciós módszer műveletsora

A vizsgálandó mintát egy gázzáró, szeptummal ellátott mintatartóedényben helyezik el. Az extrakció azzal kezdődik, hogy a lezárt mintatartó edény szeptumát át kell szúrni (miközben az extrakciós szál visszahúzott állapotban van) a fecskendővel. Ezután a fecskendő dugattyújának lenyomásával és rögzítésével a hüvelyből kicsúszik a szál és elkezdődik az extrakció. A megfelelő extrakciós idő leteltével a dugattyú segítségével visszahúzzuk a szálát a hüvelybe, majd kihúzzuk fecskendőt a mintatartóból. Ezt követően a fecskendőt besúrjuk a kromatográf adagolójába, majd a dugattyú lenyomásával és rögzítésével elkezdődik az extrahált minta deszorpciója, illetve kioldódása. Rövid várakozási időt követően visszahúzzuk a szálát a hüvelybe, majd kihúzzuk fecskendőt az adagolóból.

Az SPME „lelke” tehát az az extrakciós szál, tipikusan egy üveg rudacska, melynek felületére rögzítenek valamilyen filmet, vagy az üveg végére ragasztanak egy hasonlóan kicsiny méretű (1-2 cm hosszú, 1 mm-nél kisebb átmérőjű) adszorbenst. Abszorbensek esetén, az üvegrúdon rögzített megfelelő anyagi minőségű film fog extrahálószerként viselkedni, azaz magába oldja a mintát alkotó komponensek egy részét. Az egyik leggyakrabban használt bevonat a gázkromatográfias kapilláris oszlopok megosztófázisaként is alkalmazott poli-dimetil-sziloxán (PDMS). A film vastagságának változtatásával változtatható az „extraháló szer” mennyisége. Minél vastagabb filmet alkalmazunk, annál nagyobb mennyiségű komponens extrakciója érhető el, de annál hosszabb extrakciós idő alkalmazása válik szükségessé. Napjainkban többféle (különböző polaritású)

bevonattal ellátott extrakciós szál kapható kereskedelmi forgalomban, így mindig az extrahálni kívánt komponens(ek) anyagi minőségének (polaritásának) megfelelőt érdemes választani. Nemcsak abszorbenseket, hanem adszorbenseket, azaz porózus, nagy felülettel rendelkező anyagokat (pl. aktív szén) is lehet SPME céljára alkalmazni. Ezek lényegüket tekintve ugyanúgy működnek, mint bármely más művelet során alkalmazott adszorbens, azaz fizikai kölcsönhatásokon keresztül az adszorpciós kapacitásnak megfelelő mennyiségű komponens megkötésére képesek.

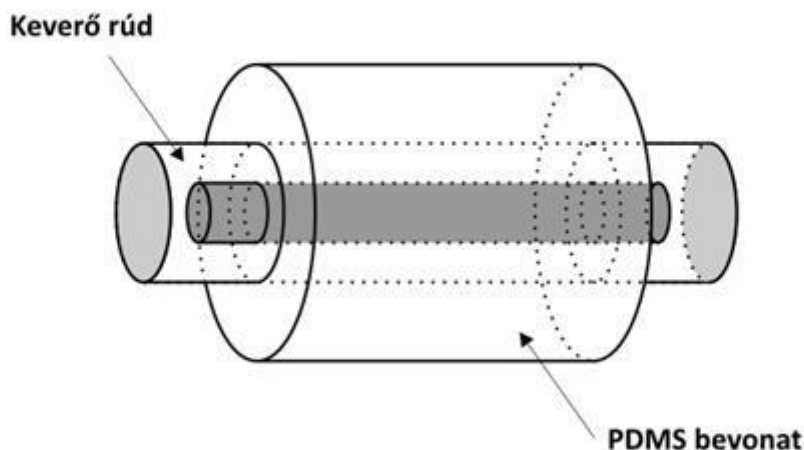
Összehasonlítva az SPE és az SPME módszerét elmondható, hogy az SPE a vizsgálandó komponens teljes kinyerésére törekszik (>90%) viszont az extraktumnak csak egy töredékét (1-2%) adagoljuk be a mérőberendezésbe. Ezzel ellentétben az SPME során csak töredékét extraháljuk a mérendő vegyületnek (1-20%), de az extraktum teljes egészét bejuttatjuk a mérőkészülékbe. További jelentős különbség a két módszer között az, hogy az SPME ellentétben az SPE-vel egyensúlyi (vagy legalábbis majdnem egyensúlyi) technika, ennek megfelelően minden olyan körülmény, ami beleszól az egyensúlyba (pH, hőmérséklet, sókoncentráció, térfogatok, extrakciós idő, stb.) hatással lesz az extrahált anyag mennyiségére.

Az SPME összevetve a többi extrakciós technikával számos előnnyel rendelkezik, többek között az alábbiakkal:

- oldószermentes,
- csak szorpciós és deszorpciós lépést tartalmaz,
- könnyen automatizálható,
- kompatibilis a kromatográfias rendszerekkel,
- nagy dúsítás érhető el,
- a megfelelő specifikusság biztosítható,
- nagyon kicsiny mintaigény jellemzi,
- élő rendszerek vizsgálata is lehetséges,
- a többszörös újrahaználhatóság miatt kifejezetten gazdaságosan alkalmazható.

3.3. Keverőrudas extrakció

A keverőrudas extrakciót (*stirring bar sorptive extraction, SBSE*) az 1990-es évek végén alkalmazták először kis koncentrációban jelenlevő szennyezők dúsítására. A módszer elvében megegyezik a korábban bemutatott SPME-vel. Kivitelezése igen egyszerű; egy megfelelő méretű (10-40 mm hosszú) mágneses keverőt az SPME-hez hasonló, de lényegesen vastagabb bevonattal (0,3-1 mm vastagságú PDMS réteg) látnak el, amint azt az alábbi ábra mutatja.



Keverőrudas (keverőbabás) extrakciós eszköz

Ezt a keverőrudat behelyezik a minta oldatába, majd megfelelő ideig kevertetik az oldatot. Az oldatból kivéve a keverőrudat (amely immáron magába oldotta az analizálni kívánt komponensek egy részét), a kromatográfhoz kapcsolt vagy attól független egységben elhelyezve végrehajtható az extrahált komponensek eltávolítása. Erre gázkromatográfias analízis esetén termikus deszorpciót alkalmaznak. Mivel a deszorpció nem megy végbe pillanatszerűen, így a gázkromatográfba történő adagolást megelőzően ún. kriofókuszálást is alkalmaznak, azaz kifagyasztják a deszorbeálódott komponenseket. Ezt követően igen gyors felfűtéssel már lehet biztosítani a megfelelő sebességű adagolást. Amennyiben folyadékkromatográfiasan végzik el az extrahált minta analízisét, ultrahanggal segített oldószeres leoldást lehet alkalmazni a megkötött komponensek eltávolítására.

Az SBSE előnye az SPME-vel szemben a számottevően nagyobb kinyerés, ami a lényegesen nagyobb térfogatú bevonatnak köszönhető. Ez eredményezi azt, hogy kisebb koncentrációban jelenlevő szennyezők dúsítására is alkalmas.

A módszert elsősorban élelmiszer, környezeti, illetve biológiai minták előkészítési műveleteként alkalmazzák.

3.4. Gőztér analízisen alapuló módszerek

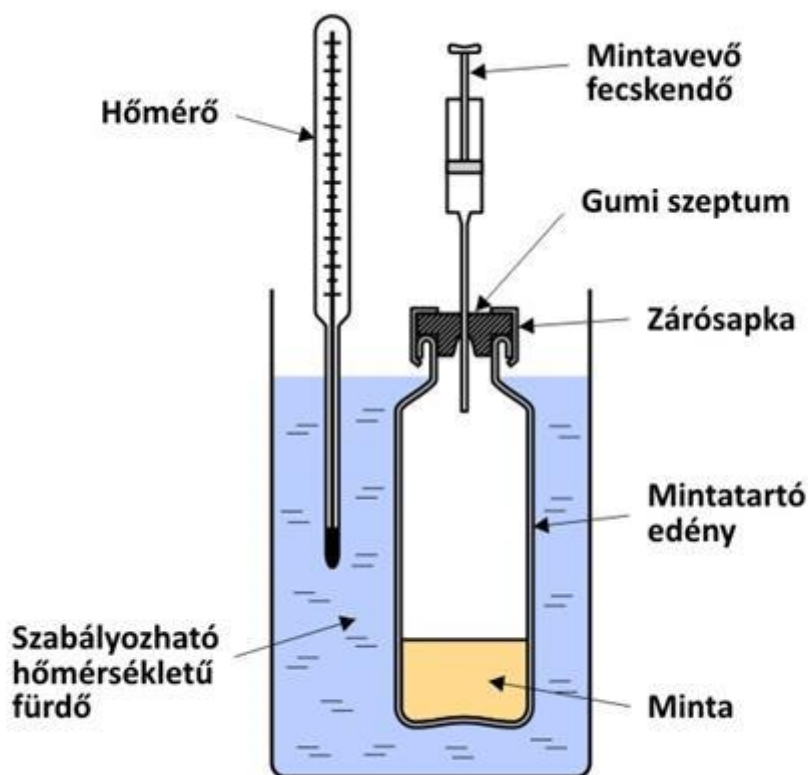
Illékony szerves vegyületeknek (*volatile organic compounds, VOCs*) azokat a szerves anyagokat szokás nevezni, amelyek 20 °C-on mért gőznyomása legalább 0,1 Hgmm. A vegyületcsoport jelentőségét elsősorban az adja, hogy számos olyan környezeti szennyező sorolható közéjük, amelyeket a korábbi évtizedekben óriási mennyiségben állított elő és alkalmazott különböző célokra az emberiség. Legfontosabb képviselőik az ún. halogénezett szénhidrogének, amelyeknél a szénhidrogének egy vagy több hidrogénatomját halogénatom helyettesíti. Ezek a vegyületek sok-sok szerves vegyületet nagyon jól oldanak, inerteek, kémiaiilag stabilak, olcsón előállíthatók, így alkalmazásuk mind a szerves kémiai laboratóriumi, mint az ipari gyakorlatban nagyon elterjedt. Sajnálatos módon a nagyvolumenű alkalmazás azt eredményezte, hogy ezek az illékony szerves vegyületek óriási mennyiségben kerültek ki a környezetbe, azonban a természetben lejátszódó folyamatok azokat csak nagyon lassan képesek lebontani. Ennek megfelelően kémiai analízisük kiemelt fontosságú

Illékonyáguk miatt a VOC-ok minőségi és mennyiségi meghatározására a gázkromatográfia a legalkalmasabb módszer. Ennek megfelelően az utóbbi évtizedekben olyan mintaelőkészítő eljárásokat dolgoztak ki, amelyek a vegyületcsoportra jellemző illékonyágot kihasználva lehetővé teszik a gázkromatográfias analízis végrehajtását. Az esetek túlnyomó többségében a mintaelőkészítés során első lépésben biztosítják az illékony vegyületek gázfázisba (avagy gőztérbe) történő átjutását, majd második lépésben (amennyiben szükséges) megoldják a minta koncentrációját. A következők során két ilyen mintaelőkészítési technikát ismertetünk röviden.

3.4.1. Statikus gőztér-extrakció

A statikus gőztér-extrakció (*static headspace extraction, SHE*) során a mintát – amely általában folyadék halmazállapotú – egy szeptumos gázzáró mintatartóban elhelyezve a minta gőztéréből végezzük el az analízist. Szilárd minta esetén aprítással, illetve őrléssel biztosítható az illékony komponensek gőztérbe történő kikerülése, illetve a szilárd minta feloldásával érhető el a gőztér és a minta közötti egyensúly gyorsabb beállása.

Amint az alábbi ábra mutatja, a tipikusan 1-20 mL mintát tartalmazó gázzáró, szeptumos mintatartót szabályozható hőmérsékletű folyadékfürdőben helyezik el, biztosítva ezzel a folyadékfázis és a gőztér közötti egyensúly reprodukálható kialakulását.



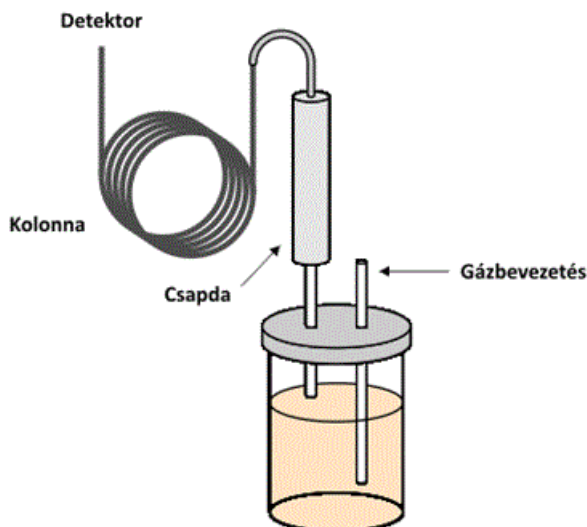
Az SHE extrakció kivitelezésének vázlata

Az egyensúly beálltával létrejön egy megoszlás a folyadék- és gázfázis között, azaz a mintát alkotó komponensek illékonyságuknak megfelelő mértékben kilépnek a gőztérbe. Természetesen minél nagyobb egy adott komponens illékonysága, annál nagyobb lesz a gőztérbeli koncentrációja. A szeptumot átszűrve, a gőztérből megfelelő térfogatú mintát kivéve elvégezhető a gázkromatográfiás elemzés. Amint az elmondottakból következik, az SHE egyensúlyi módszer, amely során részleges extrakciót hajtunk végre. A mintát alkotó komponensek gőztérbeli koncentrációjának alakulását minden olyan paraméter érinteni fogja, ami befolyásolja az egyensúly beállítását (pl. nyomás, hőmérséklet, pH, stb.). Érthető módon tehát az egyensúlyt befolyásoló paraméterek megváltoztatásával nyílik lehetőség a gőztérbeli koncentráció viszonyok befolyásolására. Amennyiben szükséges mintaelőkészítés, az magában a mintatartó edényben elvégezhető, így az előkészítés és az analízis is könnyen automatizálható válik, azaz az SHE segítségével rövid idő alatt nagyszámú minta reprodukálható elemzése valósítható meg.

3.4.2. Dinamikus gőztér-extrakció

A dinamikus gőztér-extrakció (*dynamic headspace extraction, DHE*) abban különbözik a korábban bemutatott statikus gőztér-extrakciótól, hogy a meghatározandó (megfelelő illékonyságú) komponenseket folytonos gázátvezetéssel távolítják el a mintából, azaz ebben az esetben teljes extrakcióra törekszenek. A folyamatos gázátvezetés miatt koncentráció-gradiens alakul ki az öblítő gázban, ezért - illetve a megfelelő dúsítás és a pillanatszerű adagolás biztosítása miatt - a folyadék halmazállapotú mintán átbuborékolatott gázt egy megfelelő

minőségű és méretű csapdán vezetik át. A csapda segítségével megkötik az öblítőgáz által eltávolított komponenseket. A megkötött komponenseket a csapdáról pillanatszerűen eltávolítják és bejuttatják őket a gázkromatográfba. A DHE kialakítását az alábbi ábra szemlélteti.



A DHE extrakció kivitelezésének vázlata

Csapdaként üveg vagy acél csőbe töltött különféle szorbensek jöhetnek szóba pl. az ún. Tenax, szilikagél vagy aktív szén (a Tenax kereskedelmi nevű anyag egy hidrofób tulajdonságú, pórusos 2,6-difenilén-oxid polimer gyanta, amely kb. 200 °C-os hőmérsékletig használható). Összetett rendszerek elemzéséhez célszerű réteges (kombinált) csapdát alkalmazni; a mintán átvezetett gáz először áthalad egy gyenge szorpciós tulajdonságokkal rendelkező tölteten (pl. Tenax), utána egy közepesen erős szorbensen (szilikagél), majd egy erős szorbens rétegen (aktív szén). Ennek a kialakításnak az az előnye, hogy a legerősebben kötődő (kevésbé illékony) komponensek már a gyengébb szorbensen megkötődnek, így a deszorpciójuk viszonylag könnyen kivitelezhető lesz. A dinamikus gőztér-extrakció általában az alábbi lépésekből áll:

1. öblítés: a mintán majd a csapdán is keresztülhalad az öblítőgáz, a csapdán megkötődnek az illékony összetevők,
2. száraz öblítés: célja az oldószer (víz) csapdáról történő eltávolítása: az öblítőgáz nem megy át a mintán, csak a csapdán,
3. előfűtés: felfűtjük a csapdát a deszorpció hőmérséklete alatti hőmérsékletre, ami gyorsítja a deszorpciót,
4. felfűtés: felfűtjük a csapdát a deszorpció hőmérsékletére (180-250 °C),
5. deszorpció: ellenirányú öblítőgáz átvezetésével eltávolítjuk a szorbensről a megkötött komponenseket (1-4 perc),
6. kriogén fókuszálás: amennyiben szükséges kifagyasztjuk a deszorbeálódott komponenseket,
7. adagolás,
8. szorbens regenerálása,
9. szorbens visszahűtése.

A dinamikus gőztér-analízis alkalmazására számos példa található (szilárd, illetve folyadék halmazállapotú) környezeti, biológiai, vagy ipari minták vizsgálata kapcsán.

3.5. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Milyen célok elérését szolgálja az extrakció analitikai alkalmazása?

2. Milyen lépésekből áll a szilárdfázisú extrakció?
3. Milyen előnyökkel rendelkezik a szilárdfázisú extrakció a folyadék-folyadék extrakcióval szemben?
4. Milyen feltételeknek kell eleget tenniük a szilárdfázisú extrakció során alkalmazható szorbenseknek?
5. Ismertesse a szilárdfázisú mikroextrakció lépéseit!
6. Milyen előnyökkel rendelkezik a szilárdfázisú mikroextrakció?
7. Mit nevezünk keverőrudas extrakciónak?
8. Milyen komponensek meghatározására alkalmasak a gőztér-extrakción alapuló eljárások?
9. Miben hasonlítanak és miben különböznek a statikus és a dinamikus gőztér-extrakciós technikák?

4. Kémiai funkcionálizálás

Az analitikai kémiában ma egyre nagyobb érzékenységű és szelektivitású mérésekre van szükség; rutinszerűek a nyomanalitikai (kb. ppm-ppb koncentráció) feladatok és számos területen kell ultranyomanalitikai (ppt vagy az alatt) méréseket is végrehajtani sok esetben igen összetett, nagyon sok komponenst tartalmazó mintákban. A mérési eljárások szelektivitásának és érzékenységének növelésére a mintakomponensek vagy a mintával érintkező felületek kémiai módosítása gyakori megoldás. Ezt tágabb értelemben *kémiai funkcionálizálás*nak nevezhetjük, hiszen mindig egy adott kémiai funkció kialakítása a cél.

Nagyon sok példa felsorolható a kémiai funkcionálizásra az analitikai kémiában, hiszen lényegében ide tartozik a maszkolás/demaszkolás, származékképzés, molekulák radioaktív vagy fluoreszcenciás jelzése, molekuláris receptorok kialakítása, speciális (pl. ioncserélő, királis vagy szelektív abszorpciós vagy adszorpciós) képességekkel bíró szorbensek létrehozása, stb. Az alábbiakban ezek közül itt elterjedtsége miatt a származékképzést, illetve korszerű jellege miatt a molekuláris lenyomatú polimerek készítését említjük meg röviden.

4.1. Származékképzés

Származékképzésről vagy derivatizálásról beszélünk akkor, amikor az analizálandó mintakomponens(ek) valamely tulajdonságát kémiai reakció segítségével módosítjuk. Az ilyen módosításnak a fentiek alapján természetesen az a célja, hogy az adott komponens a rendelkezésre álló eszközök segítségével az adott koncentrációtartományban jól reprodukálhatóan és szelektíven mérhető legyen. A származékképző reagenssel szemben az alábbi fontosabb elvárások fogalmazhatók meg:

- gyorsan, kvantitatívan és reprodukálható módon játszódjon le a reakció a mérendő komponenssel,
- már enyhe körülmények között végbemenjen a reakció,
- a reagens felesleg elválasztható legyen a képződött terméktől, vagy az ne zavarja az analízist.

Példaként néhány gyakrabban alkalmazott lehetőséget említünk meg. UV-Vis spektrofotometriás detektálás esetén kromofórok beépítésével lehet növelni a fényelnyelés mértékét. Erre a célra leggyakrabban aromás gyűrűt tartalmazó reagenst (pl. dinitrobenzoi-klorid, benzil-bromid, dinitrofenil-hidrazin, naftildiazometán, stb.) alkalmaznak; a megfelelő reagenst természetesen a módosítandó molekula szerkezetének ismeretében kell megválasztani. Fluoreszcencia spektroszkópiás detektálás esetén fluorofórok beépítésével a nem, vagy csak kicsiny mértékben fluoreszkáló molekulák fluoreszcens jele növelhető. Ilyen derivatizálószernek pl. a szulfonil-kloridok.

Egy további, gyakran alkalmazott esetet jelentenek a kromatográfiai analízisekhez kapcsolódó származékképzési lehetőségek. A kromatográfiai analízist megelőző származékképzés során a detektálhatóság növelése mellett igen gyakran a kromatográfiai viselkedés módosítása is megfogalmazódik elérendő célként (pl. retenció befolyásolása, felbontás növelése). Gázkromatográfiában emellett fontos lehet a mintakomponensek illékonyságának vagy termikus stabilitásának növelése is (pl. trimetilklórszilán reagens). A folyadékkromatográfiai származékképzés kivitelezésére két, kissé eltérő alkalmazás terjedt el a gyakorlatban; az *oszlop előtti* és az *oszlop utáni* derivatizálás, melyek fontosabb jellemzőit az alábbiakban soroljuk fel.

Az oszlop előtti derivatizálás jellemzői:

- a minta kromatográfba juttatása előtt végzik el,
- nem szükséges a származékképzési reakciónak gyorsnak lennie,
- nem mindig automatizálható,
- a reagens könnyen elválasztható legyen már a minta kromatográfba juttatása előtt vagy ne zavarja se az elválasztást, se a detektálást.

Az oszlop utáni derivatizálás jellemzői:

- a kolonna után (és a detektor előtt) juttatják az eluens áramba a származékképzőt,
- a reakció gyorsasága nagyon fontos,
- a reagens ne zavarja a detektálást.

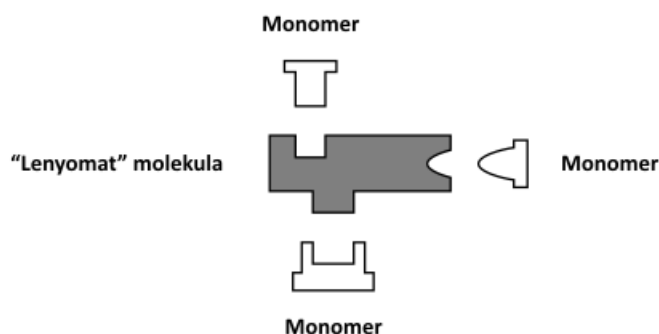
A származékképzésen alapuló meghatározások 1980-as és 1990-es években éltek virágkorukat, amikor a mai korszerű kapcsolt technikák, illetve modern mintaelőkészítő módszerek nem álltak még rendelkezésre. Ma már előnyben részesítik a minta módosítása nélkül végrehajtható meghatározásokat, így a származékképzés analitikai alkalmazásainak száma lényegesen csökkent, de kémiai jelentőségüket továbbra sem veszítették el.

4.2. Molekuláris lenyomatok alkalmazása

A molekuláris lenyomat alapú technika (*molecularly imprinted polymers, MIPs*) vegyület-specifikus kötőhelyek kialakítására törekszik megfelelő mátrix (különböző polimerek) és templát-molekula alkalmazásával úgy, hogy a polimerizációt a templát (lenyomat-molekula) jelenlétében végzi el.

A lenyomat készítése során a templát molekulát kiszemelt kötőhelyein keresztül különböző reverzibilis kölcsönhatásokba hozzák funkcionális monomer egységekkel. Az ezt követő polimerizáció révén a templát molekulát körül létrejön egy „merev” szerkezet, amely a templát eltávolítása (általában kioldása) után mint alakselektív üreg („imprint”) felhasználható arra, hogy csak a templát molekulát kösse meg. Ezen koncepció mentén igen összetett (pl. biológiai) mintamátrixok esetén is kiváló szelektivitás érhető el.

A molekuláris lenyomat alapú technika főbb lépéseit az alábbi ábrák szemléltetik. Az előálló polimert sok esetben aprítani szükséges, hogy az üregek jobban hozzáférhetőek legyenek.



Molekuláris lenyomat készítése

Mivel templátként elvileg bármi szóba jöhet; fémionok, aminosavak, hormonok, peptidok, fehérjék, sejtek, vagy akár vírusok is, ezért a technika alkalmazási lehetőségeinek köre igen széles. A MIP-ek ígéretesnek tűnő lehetőséget jelentenek az analitikai kémia minden olyan területén, ahol specifikus felismerőképesség szükséges. Példaként említhetők az elválasztástechnikai műveletek (pl. kromatográfias állófázisok, szilárdfázisú extrakciós töltetek), speciális transzport membránok, szenzorok receptor rétegei, stb.

4.3. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Milyen analitikai problémák megoldására nyújt lehetőséget a származékképzés?
2. Milyen elvárások fogalmazhatók meg a származékképző reagenssel szemben?
3. Ismertessen néhány konkrét példát a származékképzés analitikai alkalmazására!
4. Mit nevezünk molekuláris lenyomatú polimereknek?
5. Ismertesse a MIP készítés általános lépéseit!
6. Milyen analitikai területeken látja lehetségesnek a MIP-ek alkalmazását?

3. fejezet - Spektrométerek alkatelemei (Galbács Gábor)

Az alábbi alfejezetek egy rövid, gyakorlatias célú áttekintést igyekeznek adni a későbbi fejezetek spektrométerei által alkalmazott részegységek működési elvéről, főbb paramétereiről. Ez az ismertetés természetesen a fizikai részletek tárgyalására nem vállalkozhat, mindössze a fejlett spektrometriai módszerek működésének megértését kívánja szolgálni, többek között azért, hogy itt egy közös, könnyen áttekinthető fejezetben, egymás mellett kerüljenek bemutatásra a később esetleg több spektrometriai módszer által is alkalmazott források, detektorok, analizátorok, optikai elrendezések.

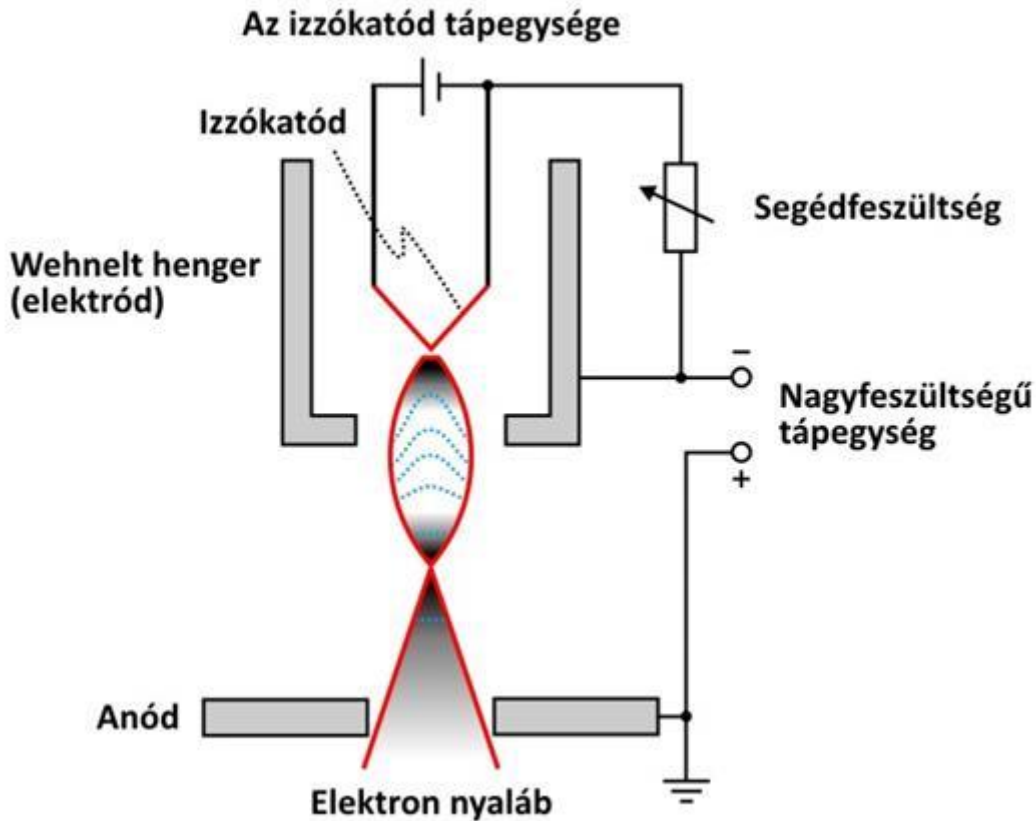
1. Töltéshordozó részecske források (elektron és ionforrások)

Laboratóriumi műszerekben gyakran van szükség töltéshordozó részecskék, vagyis elektronok vagy ionok előállítására. Az alábbiakban ezen részecskék előállítási módszerei, eszközei közül tekintjük át a legfontosabbakat.

1.1. Elektron források

1.1.1. Termoemissziós elektronágyú

A termoemissziós elektronágyúban (régábbi neve: termionos elektronágyú) az elektronok forrása egy elektromos árammal magas hőmérsékletre fűtött izzószál. Az elektronok kilépése annak köszönhető, hogy a közölt hőenergia meghaladja az izzószál anyagára jellemző kilépési munkát (kötésenergiát); egy másik megfogalmazás szerint az elektronoknak a felületre merőleges irányú sebességvektorral és a kilépési munkának megfelelő kinetikus energiával kell bírnia. Az izzószál viszonylag kis kilépési munkájú, de magas olvadáspontú anyagból készül (pl. volfrám, tantál, esetleg fémekre felvitt vékony alkáli-földfém oxid rétegek, stb.), hiszen hőmérséklete működés közben 1000-2500 K. Az elektron emissziót azzal segítik elő, hogy a fűtőszálat katódként („izzó katód”) kötik be egy nagyfeszültségű áramkörbe (10-1000 kV), ami egyúttal az elektronok további gyorsítását, fókuszálását, irányítását is lehetővé teszi. Az anód ugyanebből az okból kifolyólag gyűrű alakú. Amennyiben az elektronnyaláb precíz fókuszálása kiemelt jelentőségű (pl. elektronmikroszkópiában), akkor egy kis feszültséggel (pár száz V) előfeszített, henger alakú, furattal ellátott segéd elektródot is alkalmaznak (ún. Wehnelt henger) és ebben helyezik el az izzó katódot. A termoemissziós elektronágyú előnye, hogy robusztus, viszonylag olcsó, és működése nem igényel ultranagy vákuumot, élettartama azonban rövid.



A termoemissziós elektronágyú felépítése

1.1.2. Téremissziós elektronágyú

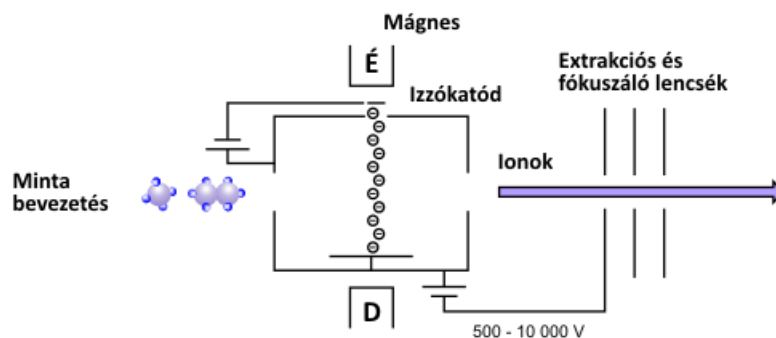
A téremissziós elektronágyúban a hideg (nem fűtött) fémekből az elektronok igen nagy elektromos térerősség (legalább kb. 10^9 V/m) alkalmazásának hatására, egy téremisszióknak nevezett, kvantummechanikai alagúteffektussal leírható folyamat során lépnek ki. A hatalmas térerősséget és a kilépő elektronnyaláb további gyorsítását, fókuszálását itt is nagyfeszültségű anód(ok) alkalmazásával érik el (néhány kV), fontos körülmény azonban, hogy az emitter fémeket igen kis görbületi sugarú (10-100 nm), hegyes kialakításúra képezik ki maratással (pl. volfrámból). A téremissziós elektronágyú jóval nagyobb intenzitású és sokkal hosszabb élettartamú elektronforrás, mint a termoemissziós elektronágyú, azonban költségesebb, sérülékenyebb és ultranagy vákuum szükséges a működéséhez.

1.2. Ionforrások

Egyes spektroanalitikai műszerek (pl. tömegspektrométer) működéséhez a mintaalkotók ionizálása vagy reakcióba vitele céljából ionforrásokra van szükség. Az ionforrások között messze gyakoribbak a pozitív ionforrások, ahol az analitikailag hasznos ionok pozitív töltésű atomi vagy molekuláris ionok, azonban léteznek negatív ionforrások is. Az alábbiakban néhány gyakori laboratóriumi megoldást, eszközt tekintünk át, amelyekkel pozitív ionokat állítunk elő. Megjegyezzük, hogy egyes ionforrások mintabeviteli funkciókat is ellátnak (pl. elektropray), ezért ezeket a mintabeviteli rendszerek között tárgyaljuk. Plazmákat (nagy ionizáltsági fokú gázokat) is alkalmaznak mintaalkotók hatékony ionizálására. Mivel a plazmák igen nagy hőmérsékletű és energiasűrűségű rendszerek, ezért ezek a mintát atomokra, illetve elemi ionokra bontják, így a plazmák az atomi tömegspektrometriában hasznos ionforrások. Az alábbiakban jelentősége miatt csak az induktív csatolású plazma forrással foglalkozunk.

1.2.1. Elektron ionizációs ionforrás

Az elektron ionizációs (electron ionization, EI) ionforrás a molekuláris mintaalkotók leggyakrabban használt ionizációs módszere a tömegspektrometriában. Az eszköz központi eleme lényegében egy viszonylag egyszerű kivitelű volfrámszálas termoemissziós elektronforrás, amelynek nyalábja a mintaalkotókba azok haladási irányára merőleges irányból ütközik. Az elektronnyaláb energiája (az elektronok kinetikus energiája) a gyorsító feszültséggel szabályozható; a legnagyobb hatékonyságú ionizáció kb. 70 eV elektron energia esetén érhető el. Gyakran alkalmaznak kis erősségű mágneses teret is az elektronnyaláb kismértékű fókuszálása érdekében. A molekuláris mintaalkotókból keletkező pozitív ionokat egy kis pozitív elektrosztatikus töltésű elektród taszítása segíti a negatív töltésű gyorsítórészek felé, ahol kb. 500-10000 V nagyságú feszültség gyorsítja a pozitív ionok nyalábját. Az elektron ionizációs módszer hatékony eljárás, azonban megvan az a hátránya, hogy a folyamat során a nagyobb molekulák nem egyszerűen elveszítenek (vagy felvesznek) egy elektront, hanem a legtöbbször változatos módon fragmentálódnak is. A szilárd vagy folyadék halmazállapotú mintákat előzetesen el kell párologtatni.



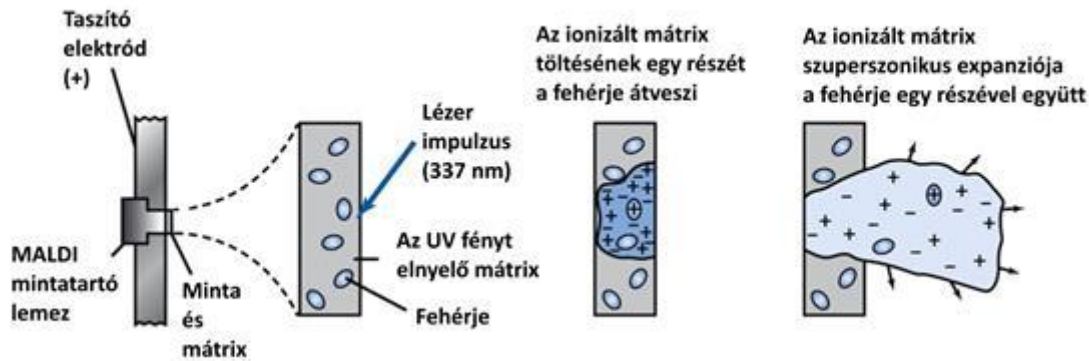
Az elektron ionizációs ionforrás vázlatos felépítése

1.2.2. Kémiai ionizációs ionforrás

A fragmentálódás szempontjából kíméletesebb a kémiai ionizációs ionforrás (chemical ionization source, CI), amely működése annyiban tér el az EI ionforrásétól, hogy itt a minta gőzeit egy reagens gázzal (pl. metán, ammónia, izobutén) meghígítják. Az elektronnyaláb ezek után nagyobb koncentrációja miatt elsősorban a reagens gáz molekuláit fogja ionizálni (pl. metánból CH_5^+ , C_2H_5^+ ionokat produkálva), amelyek ütközése a mintaalkotó molekulákkal idézi elő azok ionizációját. A mintaalkotók ionizációja ilyenkor főként protonátadással valósul meg, vagyis az előbbi példánál maradván főként MH^+ és M-CH_3^+ adduktumok képződnek. A szilárd vagy folyadék halmazállapotú mintákat előzetesen itt is el kell párologtatni.

1.2.3. A mátrix-segített lézer deszorpciós ionforrás

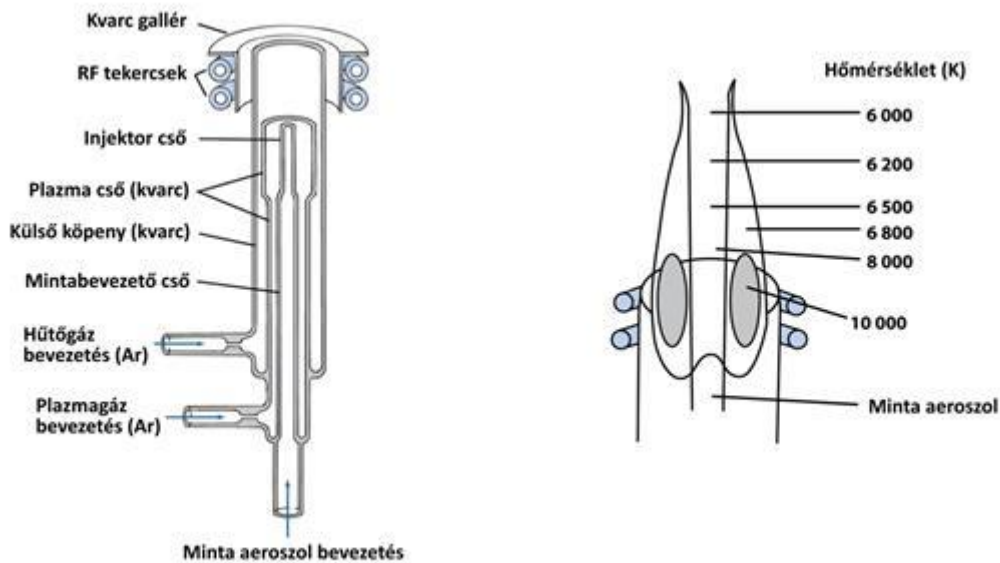
A mátrix-segített lézer deszorpciós ionforrást (matrix-assisted laser desorption/ionization, MALDI) elsősorban makromolekulák (pl. fehérjék, polimerek) "kíméletesebb" ionizálására alkalmazzák, mivel ezek a molekulák nagy méretük miatt különösen hajlamosak a fragmentálódásra. Az eljárás során a folyadék vagy szilárd halmazállapotú mintát elkeverik egy olyan mátrixban, amely az UV tartományban erősen elnyeli a fényt, felviszik az elegyet egy fémlapkára, ahol hagyják azt megszáradni, majd ezt a réteget besugározzák egy impulzusüzemű lézer UV fényével (legtöbbször a 337 nm-en emittáló N_2 gázlézert alkalmazzák erre a célra). A hígítás nagyarányú (pl. 1:100-1:5000), emiatt az UV fény hatására főként a mátrix fog ionizációt szenvedni kötéseinek fotoindukált heterolitikus hasításával, majd ezek az ionok reagálnak el a makromolekulákkal, ami MH^+ , MNa^+ vagy hasonló összetételű adduktumok képződéséhez vezet. Egy adott makromolekula ionizációjához megfelelő mátrix megtalálása sokszor kísérletezést igénylő, nem könnyű feladat. A tapasztalatok szerint sokszor beválnak a szerves savak, például szénhidrátokhoz a 2,5-dihidroxibenzoésav, fehérjékhez a szinapinsav, a peptidokhoz pedig az α -ciano-4-hidroxi-fahéjsav. Polimerek esetében, amelyek eltérő lánc hosszúságú makromolekulák sorozatából állnak, a jól elkülöníthető tömegű adduktumok képzése – és így a monomer egységek méretének meghatározhatósága – érdekében gyakran használnak nagyobb tömegű fémek sóit tartalmazó adalékokat is (pl. AgNO_3). Mivel a MALDI ionforrások a lézer miatt impulzusüzeműek, ezért különösen jól használhatók repülési idő tömeganalizátorokkal összekapcsolva. A keletkező pozitív ionokat nagyfeszültség (kb. 20 kV) vonzása juttatja az analízatorba.



A mátrix-segített ionizáció folyamatának vázlatos működése

1.2.4. Induktív csatolású plazma atom- és ionforrás

Az ICP plazmát egy ún. plazmafáklyában keltik. Ez lényegében három koncentrikus kvarccsőből áll, amelyben inert gáz (legtöbbször argon, egyes műszerekben nitrogén) áramlik. A plazmafáklya egy néhány menetes indukciós tekercsben helyezkedik el, amelyen nagyfrekvenciás (27 vagy 40 MHz) áram halad át. A plazma „begyűjtéséhez” kis mennyiségű töltéshordozót hoznak létre a gázban egy nagyfeszültségű segédszikrával. Ezek a töltéshordozók a tekercs által indukált mágneses tér hatására körpályán igyekeznek haladni (köráramot képezve) a külső kvarccső belsejében, a tekercs síkjában. A nagy frekvencia miatt a mágneses tér irányváltásait követve a töltéshordozók köráramának iránya is igen szaporán fog változni, sorozatos ütközéseket, majd a gáz lavinaszerű további ionizációját előidézve. A létrejövő plazma vakítóan fényes, legforróbb részén 8000-10000 K gázhőmérsékletű, a felszálló forró gázok miatt lángszerű alakot öltő képződmény. A külső és középső kvarccső között áramló gázáram feladata a plazma alakjának stabilizálása és a külső kvarccső megóvása a forró plazmától, ezért ezt a gázáramot tangenciálisan szokták bevezetni. A nagyfrekvencia alkalmazásának előnye, hogy a plazma viszkozitása a hossz tengely mentén kicsi lesz, lehetővé téve, hogy a minta aeroszolt a plazmafáklya legbelső kvarccsőjén („injektor cső”) át hatékonyan bejuttathassuk a plazmába. A minta aeroszol így a plazma hossz tengelyében, az ún. analitikai csatornában halad át, ahol sugárzási és ütközési folyamatok révén a minta alkotók lebomlanak, atomizálódnak és ionizálódnak. Az ICP plazmaforrás nagy előnye hatékonysága, inert gázkörnyezete és robusztussága, ami mindenféle halmazállapotú minta bevezetését lehetővé teszi. Hátránya a nagy energia (1-2 kW) és gázfogyasztása (kb. 10-15 L/perc).



Az ICP plazmafáklya felépítése (bal oldal) és egyes zónáinak hőmérséklete (jobb oldal)

1.3. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Mi a különbség a termoemissziós és téremissziós elektronagyúk között?
2. Hogyan működnek az elektron ionizációs ionforrások?
3. Mi a MALDI ionforrás működésének koncepciója?
4. Hogyan épül fel és működik egy ICP atom- és ionforrás?

2. Elektromágneses sugárforrások

A mintával elektromágneses sugárzás (másképpen: fotonok) formájában történő energiaközlés számára az analitikai műszerekben, kiváltképpen a spektroanalitikai műszerekben sokféle eszköz használatos. Ezek csoportosítása általában három fő szempont szerint szokásos. Az üzemelés időbeli jellemzői alapján folyamatos és impulzus üzemű forrásokat, a spektrális jellemzők szerint szélessávú és vonalas spektrumú sugárzást kibocsátó forrásokat különböztetünk meg. A harmadik gyakori csoportosítási szempont az fotonok energiája (másképpen: frekvenciája). A gyakran használt fotonforrások közé tartozik tehát például az alapképzésben megismert ürekatód lámpa (ami egy UV és Vis spektrumtartományban működő, folyamatos üzemű, vonalas forrás), a volfrám lámpa (a Vis spektrumtartományban működő, folyamatos üzemű, szélessávú forrás), a deutérium lámpa (az UV spektrumtartományban működő, folyamatos üzemű, szélessávú forrás) és a Globalar vagy Nernst elnevezésű sugárforrások (az IR spektrumtartományban működő, folyamatos üzemű, szélessávú forrás). Az alábbiakban néhány további, a spektroanalitikában ma gyakran használt fotonforrásról lesz szó, mégpedig a fotonok energiája szerinti csoportosításban; először a leggyakrabban az UV/Vis/NIR tartományban működő lézerek, majd a röntgen és gamma sugárzást produkáló eszközöket mutatjuk be.

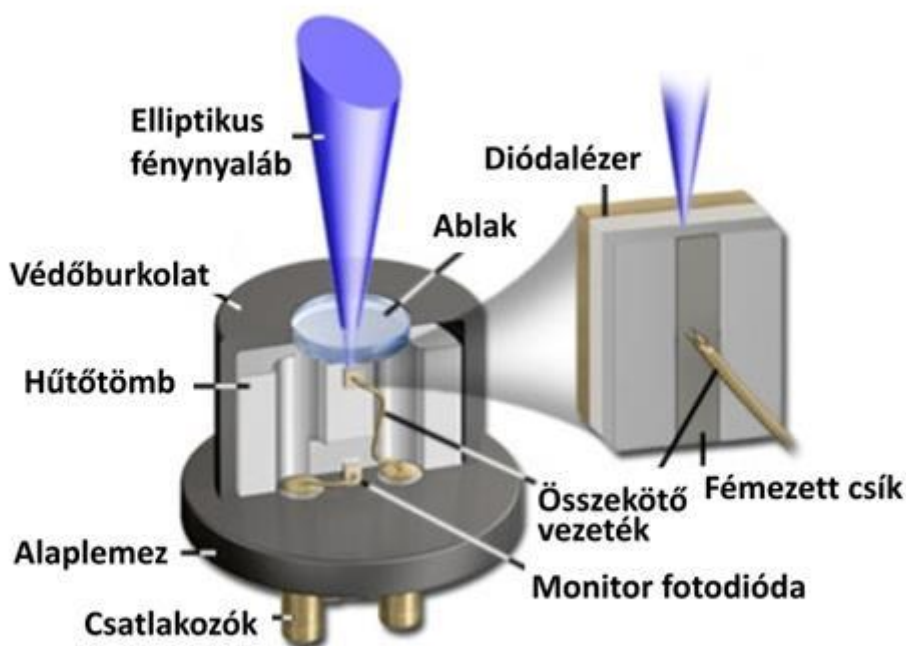
2.1. Lézerek

A különböző korszerű lézertípusok az elektromágneses spektrum igen széles tartományát lefedik, az analitikai spektrometriai alkalmazásokban azonban a mintaalkotók gerjesztésére, lebontására, ionizálására leginkább az UV, Vis és NIR tartományba eső emissziójú lézereket alkalmaznak. A lézerek kiemelkedő jelentőségű vonalas spektrumú fotonforrásokká léptek elő az elmúlt években/évtizedekben, sokoldalúságuknak és egyedülálló jellemzőiknek köszönhetően. Közismert a lézerfény kimagaslóan nagy intenzitása (fényessége), keskeny sáv szélessége (nagyfokú monokromatikusága), és általában jól kollimált nyalábja, de egyes lézerek esetében ehhez még a hangolhatóság vagy az igen gyors impulzusüzemű működés, igen nagy csúcsteljesítmény vagy más gyakorlati előnyök is társulnak. Mindezek a jellemzők számos új analitikai mérési módszer létrejöttét teszik lehetővé, illetve a már ismert spektrometriai módszereknek nagyobb teljesítőképességet, vagy akár a távolról történő mérés lehetőségét kölcsönzi. Feltételezve, hogy az olvasó korábbi tanulmányaiból már ismeri a lézerek működésének alapelveit és a kapcsolódó alapfogalmakat, az alábbi rövid ismertetés az analitikai szempontból legfontosabb lézertípusokra koncentrál.

2.1.1. Diódalézerek

A félvezető lézerek (vagy másképpen diódalézerek) felépítése általában, a nevüknek megfelelően egy p - n diódához (vagy méginkább egy fényemittáló diódához, LED) hasonló. A félvezetőn átfolyó elektromos áram a p - n átmeneti rétegben a töltéshordozók (elektronok és „lyukak”) rekombinációját okozza, ami alkalmas összetételű biner, terner vagy kvaterner félvezetőknél fény kibocsátásával jár. Ahhoz, hogy a félvezető ne csak inkoherens, kis intenzitású fényt bocsásson ki, hanem valóban lézerként működjön, a diódán átfolyó áramerősségnek egy küszöbértéket meg kell haladnia és a kialakításának speciálisnak kell lennie. A kristály felületén reflektív elemeket alakítanak ki, amelyek segítségével optikai visszacsatolás jön létre, vagyis a kristály rezonátorként fog működni. Ennek legegyszerűbb megvalósítása az úgynevezett Fabry-Perot elrendezés, aminél a megfelelő irányban metszett kristály véglapjait felpolirozzák; ez elegendő fényt fog reflektálni, visszacsatolni a kristály belsejébe a populáció inverzió, a fényerősítés megvalósulásához.

Az elmondottakból következően egy diódalézerben a rezonátor jellemző mérete mindössze néhány száz μm , ezért a lézert mindig kisméretű (pl. 5,6 vagy 9 mm átmérőjű), ablakkal ellátott szabványos elektronikai tokozásban helyezik el. A kis méretű, hosszúkás jellegű aktív réteg és igen rövid rezonátorhossz miatt a diódalézerek nyalábja erősen divergál (10-40°), ezért azt legtöbbször a tokozásba vagy arra szerelt optikával javítják. A diódalézerek tokozásába gyakran beleépítenek egy fotodiódát is, amivel a mindenkori fényintenzitás közvetlenül mérhető. Emissziós sáv szélességük általában 0,1-0,01 nm.



Egy diódalézer fényforrás felépítése

A diódalézerek kompakt, igen hatékony, olcsón előállítható, tartós eszközök, amelyek mára már számos analitikai spektroszkópiai alkalmazásban bizonyították hasznosságukat. Igen értékes jellemzőjük, hogy a rajtuk átfolyó áram erősségének és a félvezető kristály hőmérsékletének szabályzásával emissziós hullámhosszuk könnyen hangolható a félvezető erősítési sávzélességének megfelelő kb. ± 5 nm tartományban. A félvezető összetételének változtatásával ma már szobahőmérsékleten a 350-1050 nm (nem teljesen lefedett) tartomány túlnyomó részén tetszőleges hullámhosszon emittáló diódalézerek gyárthatók (pl. AlGaInP/GaAs 620-680 nm, GaAlAs/GaAs 750-900 nm).

2.1.2. Neodímium szilárdtest lézerek

A szilárdtest lézerekben optikai pumpálás gerjeszti az aktív adalék anyagot („dopant”) egy szilárd gazda („host”) kristályrácsban, amely a gerjesztés hullámhosszán transzparens. Ennek megfelelően mind az adalék, mind a gazda kristályrács fontos szerepet tölt be a működésben. A termikus, optikai és mechanikai jellemzőket főként a kristályrács határozza meg; ezen jellemzők pedig csak egy néhány kristály esetében olyanok, ami a lézer megbízható működését garantálja. A leggyakrabban szintetikus növesztett oxid típusú kristályokat („garnet”), mint például alumínium-oxid (a lézertechnikában „zafir”), ittrium-alumínium-oxid (közismertebb angol rövidítése: YAG), BeAl_2O_4 (a lézertechnikában „alexandrit”) vagy üveg kristályokat használnak. Az üveg kristályrács használata manapság egyre nagyobb jelentőségre tesz szert, ugyanis ez optikai szál formájában is könnyen előállítható, ami nagy felülete miatt előnyösen jól disszipálja a működés során keletkező hőt („fiber laser”). Az adalék anyag koncentrációja 1% körüli, és a szerepe nyilvánvalóan szintén fontos, hiszen ennek elektronszerkezete biztosítja az energiaszinteket, amelyek közötti átmenetei révén valósul meg a populáció inverzió. Az adalék legtöbbször átmenetifém, pl. Nd, Ti, Cr, Er. A pumpálás mindig optikailag valósul meg: korai szilárdtest lézerekben ez villanólámpákkal, ívlámpákkal történt, de ma inkább félvezető (dióda) lézereket alkalmaznak, azok nagyobb hatékonysága miatt. A szilárdtest lézerek közül messze a legelterjedtebb a Nd:YAG típus, amely Nd^{3+} ionokkal adalékolt YAG kristályt alkalmaz aktív közegként. Az emisszió hullámhossza 1064 nm, az erősítési sávzélesség pedig kb. 0,5 nm. A Nd:YAG lézerek mind folytonos, mind impulzus üzemmódban működhetnek. A tipikus impulzushossz 10-20 ns.

2.1.3. Festéklézerek

A festéklézerek a folyadék aktív közeget alkalmazó lézerek legfontosabb fajtáját képviselik. Nevüknek megfelelően ezek a lézerek egy szerves színezék híg oldatát alkalmazzák, amelyet többnyire egy küvettában helyeznek el a rezonátorban. A megfelelő színezékek általában nagyméretű aromás molekulákkal rendelkeznek, amelyek erősen fluoreszkálnak (pl. kumarin, sztilbén, rodamin, stb.). A festéklézerek különleges előnye, hogy a színezékek erősítési sáv szélessége jelentős, kb. 10-100 nm, ami ezeket a lézereket széles tartományban hangolhatóvá, ezáltal nagyon sokoldalúvá teszi. A festékoldatot a termikus és fotolitikus degradáció miatt általában keringetik a rezonátorban, de így is viszonylag sűrűn kell az oldatot cserélni. A pumpálás minden esetben optikai úton történik, mégpedig legtöbbször egy excimer vagy egy frekvencia többszörözött Nd:YAG lézerrel. A festéklézerek mind folytonos, mind impulzus üzemmódban működtethetők, emissziós hullámhosszuk a festékoldat cserélésével a 320-850 nm tartományban változtatható. Ma ezeket a lézereket az aromás vegyületek veszélyessége, a lézer sűrű karbantartás-igénye és a pumpáló lézer szükségessége miatt rutin műszerekben nem, csak kutatási elrendezésekben alkalmazzák.

2.1.4. Gázlézerek

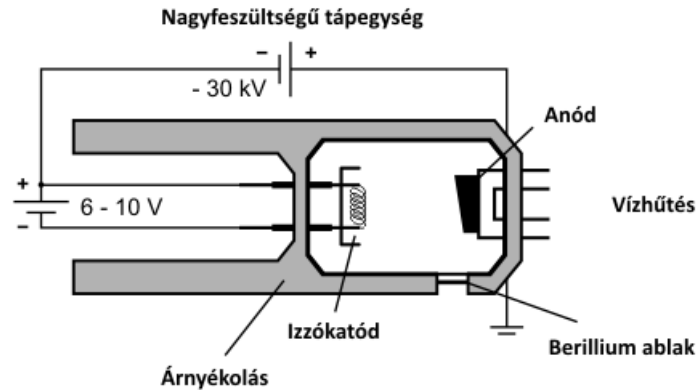
Egy tipikus gázlézerben a rezonátor csőben áramló vagy stagnáló gázközeget elektromos kisüléssel gerjesztik (pumpálják). Az analitikai alkalmazások számára legnagyobb jelentőségűek a nitrogén és excimer ("excited dimer") lézerek. Ezek a lézerek impulzus üzemműek, nem hangolhatóak és az UV tartományban emittálnak. Emissziós sáv szélességük viszonylag nagy (nm szintű), impulzushosszuk tipikusan 5-100 ns, nyalábjellemzőik a lézerek között nem kimagaslóak, azonban a nagy fotonenergia és csúcsteljesítmény miatt a minta elpárologtatására, lebontására, ionizálására jól alkalmazhatók. A molekuláris nitrogén lézer 337 nm-en emittál. Az excimer lézerek nemesgáz-halogenid lézerek, legelterjedtebb fajták és emissziós hullámhosszak: 193 nm (ArF), 222 nm (KrCl nm), 249 nm (KrF), 308 nm (XeCl) and 350 nm (XeF). Az excimer lézerek érdekessége, hogy a nemesgáz-halogenid molekulák csak gerjesztett állapotban léteznek, ezért esetükben a populáció inverzió feltételei ideálisan teljesülnek. Ezek a lézerek értelemszerűen egy nemesgáz és egy halogén gáz elegyét tartalmazzák aktív közegként, azonban a gázelegy túlnyomó része valójában puffergáz (He vagy Ne). Hátrányuk az alkalmazott halogén gázok veszélyessége és korrozív jellege.

2.2. Röntgen és gamma sugárforrások

A röntgen és gamma fotonok nagyenergiájú fotonok. A röntgen fotonok energiája kb. 100 eV-től mintegy 100 keV-ig terjed (másképpen a hullámhossz 0,01-10 nm), és ezen a tartományon belül megkülönböztetünk „kemény” (>5 keV) és „lágy” (<5 keV) röntgen sugárzást (az utóbbi sugárzást szokták nevezni extrém UV sugárzásnak is). A gamma fotonok energiája nagyobb a röntgen fotonokénál, és bár a határvonal a kettő között nem éles, általában a 0,01 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú elektromágneses sugárzást szokták gamma sugárzásnak nevezni. Egy másik, inkább tudománytörténeti okokkal magyarázható és nem teljesen kizáró jellegű megkülönböztetést is lehetséges közöttük tenni aszerint, hogy mi a forrása a sugárzásnak: amennyiben az az atommagtól származik (radioaktivitás eredetű), úgy gamma sugárzásról beszélünk, míg a röntgen sugárzás a törzselektronoktól származik. Számos spektroszkópiai módszer alkalmaz pl. a kémiai szerkezet vagy elemösszetétel meghatározása céljára röntgen vagy gamma sugárzást.

2.2.1. Röntgenső

A röntgen fotonok előállításának klasszikus eszköze a röntgenső. Ennek működése egy izzókatódból kilépő elektronnalábnak nagyfeszültséggel (10-300 kV) való gyorsításán és annak egy nagy olvadáspontú, nagytömegű fém anóddal (pl. molibdén, volfrám, rénum) való ütköztetésén alapul. A nagy energiájú elektronok a becsapódás miatt hirtelen lefékeződnek és ez a gyorsulás intenzív, folytonos, röntgen tartományba eső sugárzást állít elő (elterjedt német szóval: Bremsstrahlung). A sugárzásban természetesen megjelennek az anód anyagára jellemző karakterisztikus vonalak is. A folyamat során az anódnak igen nagy energiát kell elnyelnie, ezért az erősen felmelegszik (kb. 1000°C); megolvadását erős hűtéssel illetve az anód forgatásával kerülik el. A röntgenső működése a legtöbbször így is csak szakaszos lehet. A keletkező sugárzás kismértékű irányítását azzal érik el, hogy a katód alakja általában ék vagy csonka kúp alakú, így a sugárzás nagy része a röntgenső ablakán fog kilépni. Az ablak anyagának célszerűen igen kis elnyelése kell legyen a röntgen tartományban, ezért kis rendszámú elemeket tartalmaz igen vékony rétegben. Hagyományosan kb. 10 µm-es, vékony berillium ablakokat használtak, a korszerűbb röntgen ablakok anyaga azonban már 100-200 nm vékony Si₃N₄ film vagy 100 nm-es alumínium réteggel bevont Mylar film. Ez utóbbi ablakokkal már igen kis intenzitás veszteség lép fel a „lágy” röntgensugárzás esetében is.



Egy röntgenső felépítésének vázlatos képe

2.2.2. Radioaktív gamma sugárforrások

Mint ismeretes, az atommagok radioaktív bomlása alfa, béta és gamma sugárzást eredményezhet, amelyek ritkán jelentkeznek önállóan (tisztán). Ezen sugárzástípusok közül csak a gamma sugárzás elektromágneses sugárzás, ezért ezt alkalmazzák a leggyakrabban analitikai célokra. Egy adott atommag radioaktív átalakulása során keletkező gamma sugárzás az atommag energiaszintjeinek kvantáltsága miatt mindig vonalas sugárzás, emiatt az analitikai alkalmazásokban a mintában vizsgálandó adott atommag gerjesztésére mindig egy adott, megfelelő radioaktív sugárforrást kell használni. Radioaktív sugárforrást alkalmaznak például a laboratóriumi Mössbauer spektrométerek. A kibocsátott sugárzás intenzitását a forrás magok felezési ideje és koncentrációja (száma) határozza meg. Elterjedten alkalmazott radioaktív laboratóriumi sugárforrások, amely elsődlegesen gamma sugárzást bocsátanak ki például: ^{22}Na , ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{133}Ba .

2.2.3. Szinkrotron források

Ma a legkorszerűbb, röntgen és gamma sugárzást (is) előállító források a szinkrotronok (részecskegyorsítók), amelyekben mágneses erő segítségével körpályán keringetnek nagyszámú részecskét (pl. elektron, proton), amelyek állandó gyorsulásuk miatt intenzív, folytonos és hangolható elektromágneses sugárzást bocsátanak ki. A sugárzás frekvenciája és polarizációja és befolyásolható. A kibocsátott sugárzás a szinkrotron gyűrű érintője irányában kialakított mérőállásokban férhető hozzá, szükség esetén fókuszált formában. Bár ezen létesítmények építése és üzemeltetése is költséges, azonban kutatási célokra ideális források, ezért egyre elterjedtebben alkalmazzák azokat. A sugárzás intenzitása jellemzően nagyságrendekkel nagyobb (akár 10^{10} -szor nagyobb!) mint a laboratóriumi forrásoké, ami jelentősen rövidítheti a mérési időt, csökkentheti a kimutatási határokat, és növelheti a vizsgálható mintaréteg vastagságát. Az európai országok által közösen fenntartott és használt egyik szinkrotron (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF) Grenoble-ban, Franciaországban található.

2.3. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Melyek a spektroszkópiai alkalmazások számára legfontosabb jellemzői a lézer forrásoknak?
2. Mit tud a röntgen és gamma sugárzás energiájáról?
3. Hogyan épül fel és működik egy tipikus röntgenső?

3. Foton analizátorok és detektorok

3.1. Foton analizátorok

Szabatosan spektrométer névvel (régiesen: spektrofotométer) a foton analizátorokat és detektorokat (vagy detektorokat) együttesen tartalmazó optikai/optoelektronikai rendszereket illetjük. Egy spektrométer tehát általában egy mono- vagy polikromátorból és egy vagy több foton detektorból áll, amint azt az alábbiakban részletesen kifejthetjük. Fontos megemlíteni, hogy az analizátorok és a detektorok közötti lényegi különbség az,

hogy míg a spektrométerek analizátor része a fotonok energiájának (hullámhosszának, frekvenciájának) meghatározásáért, másképpen a fotonok energia szerinti „szétválogatásáért” felelősek, addig a detektorok a sugárzás intenzitását (a keresztmetszetükre időegységenként beérkező fotonok száma) mérik.

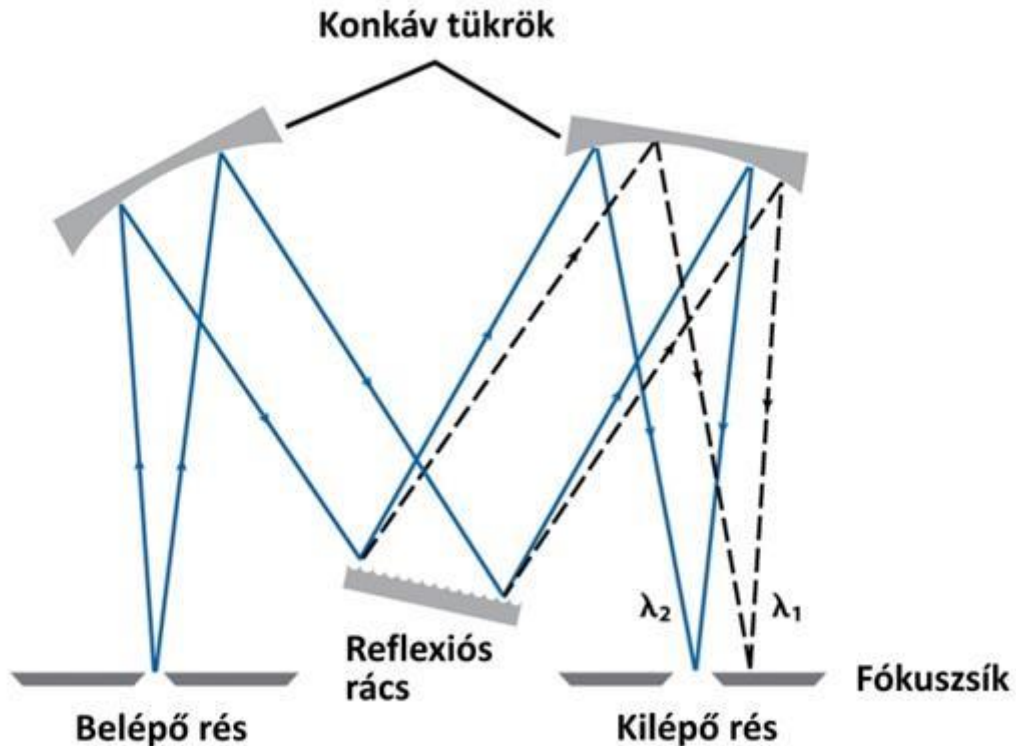
Az elmondottak miatt a foton analizátorok felépítése mindig az elektromágneses sugárzás hullámtermészetét használja ki. Egy vagy több ún. diszperzív optikai elem (korábban prizma, ma inkább optikai rács) segítségével a belépő sugárzást komponenseinek széttartó nyalábjaira bontják. A széttartó nyalábok miatt a komponensek szétválása, vagyis az optikai felbontóképesség annál jobb, minél nagyobb távolságban detektáljuk az egyes komponens nyalábokat (másképpen: a foton analizátorok felbontása annál jobb, minél nagyobb a „fókusz-távolságuk” (ez utóbbi kifejezés valójában az elrendezés részét képező fókuszáló tükrök fókusz-távolságára utal). Például az UV-Vis-NIR tartományban az 1-10 pm optikai felbontás eléréséhez jellemzően 500-1000 mm fókusz-távolságra van szükség). Az alábbi tárgyalás során az egyes optikai elemek (pl. tükrök, rácsok, prizmák, stb.) működésének részleteire nem térünk ki, mert az optikai alapelenségek előzetes ismeretét feltételezzük. Annyit érdemes megemlíteni, hogy az optikai rácsok esetében elsősorban a reflexiós rácsok váltak be, amelyek felületét 300 nm feletti hullámhosszakra főként vékony ezüst vagy arany, 100 nm felett főként alumínium bevonattal látják el a nagy reflexió érdekében, azonban mivel ennél rövidebb hullámhosszak (pl. röntgen sugárzás) esetén a fémek reflexiója igen kicsi, ezért ilyenkor üveg vagy kvarc anyag használatos. A rácsokkal elérhető diszperzió mértéke (ami a felbontást is befolyásolja) a rácsállandótól függ; ennek tipikus értéke 300-3600 mm⁻¹.

3.1.1. Monokromátorok

A monokromátorok, amint azt nevük is jelzi, olyan, általában hangolható optikai eszközök, amelyek a belépő, összetett, szélessávú elektromágneses sugárzást „monokromatizálják”, vagyis abból beállításuknak megfelelően egy adott, keskeny sáv szélességű (utópisztikusan egyetlen frekvenciájú, vagyis „egyszínű”) sugárzás-komponenst választanak ki. A monokromátorok (vagy a következő alfejezetben ismertetett polikromátorok) a spektrométerek elengedhetetlen kellékei, legyen szó akár a fotonok detektálásáról, akár a fotonokkal történő gerjesztésről, hiszen a szelektivitás ezek használata révén valósul meg. Az előbbi esetben a foton-detektor elé, míg az utóbbi esetben a sugárforrás után helyezük el őket. Sokféle monokromátor elrendezés létezik, azonban ezek közös eleme, hogy az anyagok optikai tulajdonságainak (pl. diszperzió, reflexió, diffrakció, stb.) hullámhossz-függését használják ki. A szélessávú sugárzás mindig egy belépő résen keresztül érkezik a monokromátorba és a kilépő résen át távozik. A belépő rés feladata a belépő fénynyaláb irányát meghatározni és intenzitását korlátozni, a kilépő rés feladata a hullámhossz szerint felbontott sugárzásból a „megtartandó” keskeny sáv szélességű tartományt kiválasztani. Ebből következik, hogy a monokromátor felbontásának növeléséhez a résék szélességének csökkentése szükséges, illetve hogy a monokromátor hangoltságához általában a kilépő rést kell mozgatni. A valóságban a rés mechanikai mozgatása nehezebb, mint a diszperzív elemet (pl. prizma, rács) elforgatni, ezért inkább az utóbbi megoldást alkalmazzák. A két rés mérete általában egyforma. Alakjuk lehet kör keresztmetszetű is, azonban a leggyakrabban téglalap alakú réseket használnak két fő okból: *a.)* a szélességnél nagyobb magasság több fény átjutását (nagyobb transzmissziót) biztosítja, *b.)* ez általában jobban illeszkedik a detektorok érzékelő felületének alakjához. Az UV-Vis-NIR tartományban a kiváló, pl. 1-10 pm optikai felbontás eléréséhez a fókusz-távolságtól függően kb. 5-50 μm szélességű rés(ek)re van szükség. A monokromátorok hangolhatósága és szükségszerűen precíziós optikai és mechanikai kivitelezése miatt ideális esetben stabil, rezgésmentes környezetben, készülékházban kerülnek elhelyezésre. Az alábbiakban két elterjedt monokromátor elrendezés ismertetésére kerül sor.

3.1.1.1. Síkrácsos, Czerny-Turner elrendezésű monokromátor

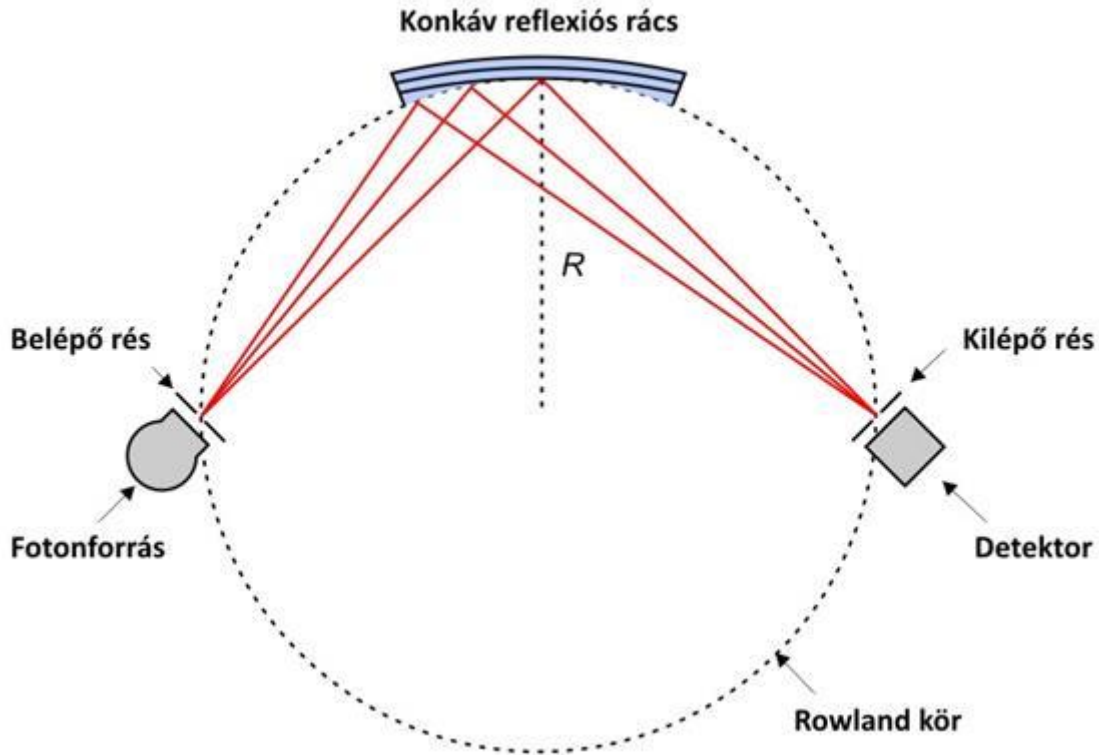
Ma az egyik leggyakrabban alkalmazott monokromátor típus az úgynevezett Czerny-Turner elrendezésű, síkrácsos típus. Az ábrán látható elrendezésben az egyik konkáv (szférikus) tükör a belépő résen át beérkező, széttartó sugárnyaláb kollimációjának feladatát, míg a másik a reflektív síkrácsot elhagyó sugárnyaláb kilépő résre való fókuszálásának feladatát látja el. A monokromátoron átjutó hullámhosszúságú sugárzás-komponenst a síkrácsnak az ábra síkjára merőleges tengely mentén való elforgatással lehet beállítani, amit egy finom beosztású (nagy áttételű) léptetőmotoros megoldással szoktak megvalósítani. Érdekesség, hogy ez az elrendezés igen hasonló a korábbi Fastie-Ebert (1952) elrendezéshez, ahol nem két, hanem egyetlen nagyméretű szférikus tükör látta el ezeket a feladatokat: Czerny és Turner javaslata (1930) nyomán mindössze ezt a nagyméretű, költséges, és kis kihasználtságú tükröt cserélték ki két kisebb, ezáltal olcsóbb és külön beállítható tükrőre.



Egy Czerny-Turner típusú monokromátor felépítése

3.1.1.2. Konkáv rácsos, Rowland elrendezésű monokromátor

Amint az fentebb láttuk, síkrácsos elrendezésnél a belépő rés fényét egy homorú tükörrel vetítik a rácsra, vagyis külső optikai elemre van szükség. Elegánsabb megoldás, és a rövid hullámhossz-tartományokban (pl. röntgen), ahol a fémtükrök reflexiója igen kicsi, praktikusabb is a síkrács helyett konkáv rácsot alkalmazni; ez egyetlen optikai elemként mind a diszperziós, mind a fókuszáló funkciót megvalósítja. Az első jó minőségű, reflektív homorú rácsokat Rowland készítette, aki spektrométer kialakítására is használta azokat (1882). Ezek kialakítását, amelyet a feltalálóról ma Rowland elrendezésű (hajlított vagy konkáv rácsos) spektrométernek nevezünk, az alábbi ábra mutatja. A szférikus rács (gömbfüveg-szelet) görbült felülete által kijelölt, a rácsfelület görbületi sugarának megfelelő kör (Rowland kör) mentén helyezkedik el mind a belépő, mind a kilépő rés. Ennél a monokromátornál is vagy a kilépő rés mozgatásával vagy a rács mozgatásával/forgatásával választhatjuk ki a kívánt hullámhosszúságot. Az elrendezés hátránya, hogy a rés alakja optimálisan ívelt kell legyen, ráadásul az ív méretezése a hullámhossztól is függ.



Egy Rowland elrendezésű monokromátor felépítése

3.1.2. Polikromátorok

Polikromátoroknak, vagy hagyományosan spektrográfoknak nevezzük azokat az optikai elrendezéseket, amelyek feladata nem egy, hanem egyszerre több hullámhosszúságú komponens kiválasztása és ezen komponenseknek különálló detektorokba való eljuttatása. Értelemszerűen ezek az elrendezések több, rögzített kilépő réssel ellátottak, vagy újabban esetleg nincs is kilépő részük – amennyiben az alkalmazott detektor „többcsatornás” (pl. fotodiódasor, CCD, stb. lásd alább). A polikromátorok felépítésükből, működési elvükből adódóan nem hangolhatóak (legalábbis részleges átépítésük nélkül nem), hanem mindig adott számú és adott hullámhosszúságú „csatornát” tartalmaznak. Három fontosabb polikromátor típust érdemes megismerni.

3.1.2.1. Detektor sort alkalmazó polikromátor

A legegyszerűbb polikromátor elrendezést az az eset képviseli, amikor egy monokromátor (pl. Czerny-Turner monokromátor) kilépő részének síkjában lineáris elrendezésű detektor sort (diszkrét, félvezető alapú, miniatűr detektorokat szorosan egymás mellé) helyezünk el. Ebben a konstrukcióban nincs kilépő rész, és annak mozgatása sem szükséges, mert az egyes „detektor pixelek” diszkrét jellegükből adódóan megvalósítják a rés funkcióját: mindegyik csak a rá eső keskeny hullámhossz-tartományt detektálja. Az egyes diszkrét detektoroknak azért kell egymáshoz szorosan elhelyezkednie, hogy mindegyik minél keskenyebb hullámhossz-tartományt detektálhasson (minél jobb legyen az optikai felbontás). A mai gyakorlatban 256-4096 elemű detektor sort (pl. fotodiódasor, lineáris CCD, lásd alább) alkalmaznak, amelyekben az egyes „detektor pixelek” kb. 10-20 μm szélesek. Ezek segítségével ez az egyszerű elrendezéssel az UV-Vis-NIR tartományban már kb. 10 cm fókuszhosszúság esetén is elérhető akár a 0,05 nm felbontás, 100 nm vagy annál szélesebb tartományban.

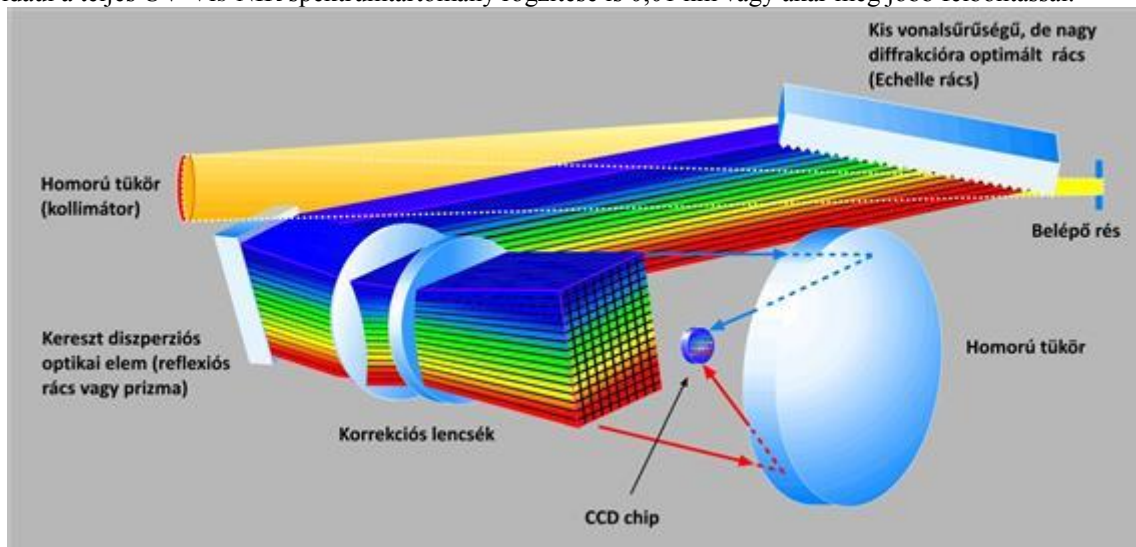
3.1.2.2. A Paschen-Runge elrendezés

A konkáv rácsos, Rowland típusú monokromátorok is viszonylag könnyen átalakíthatók polikromátorrá; ehhez mindössze a Rowland kör mentén több kilépő rést kell kiszámított pozíciókban elhelyezni. Ezt nevezzük Paschen-Runge elrendezésnek. Mivel a kilépő rések mögött detektorok foglalnak helyet, ezért a gyakorlatban a nagyfelbontású (pl. 750-1000 mm-es átmérőjű) ilyen polikromátorokban is tipikusan csak 20-30 diszkrét mérési hullámhossz valósítható meg, amelyek rögzítettek, csak a polikromátor átépítésével változtathatók meg. Korábban, a fotolemezes spektrumrögzítés (klasszikus spektrográfok) idejében léteztek olyan változatai is ennek

az elrendezésnek, amikor a rugalmas anyagra felvitt fotolemezt a Rowland kör mentén húzódó váz megfelelő részére ívelten rögzítették; ezzel a megoldással nemcsak diszkrét hullámhosszakon lehetett mérni, hanem a spektrum egy részét folytonosan is fel lehetett venni. Mivel a mai félvezető alapú fotodetektor sorok szinte mindig merev, sík hordozójúak, ezért ezekkel a fotolemezes megoldás nem valósítható meg könnyen, így ha ilyeneket alkalmaznak, akkor azokkal csak egy szűk spektrumtartományt rögzítenek. A Paschen-Runge elrendezés ma is gyakran alkalmazott a célműszerekben, pl. ipari minőségellenőrző laborokban használt spektrométerekben.

3.1.2.3. Az Echelle elrendezés

A fent leírt mono- és polikromátorokat, amennyiben azok rácsokat alkalmaznak, tipikusan a rácsegyenet által meghatározott egyetlen színekprenden belüli működésre tervezik. Ennek a logikus megoldásnak az a hátránya, hogy nagy optikai felbontású mono- vagy polikromátor készítéséhez elég nagy fókuszhozúságú (nagy méretű) optikai elrendezést kell építeni és az csak viszonylag szűk spektrumtartományt lesz képes átfogni. Ez igen jelentős hátrány az olyan spektrometriai alkalmazások esetében, amelyek egyszerre igénylik a nagy felbontást és a széles spektrumtartomány rögzítését (pl. csillagászat, atomspektrometria, lézerspektrometriai módszerek). Ennek a hátráynak a leküzdésére kifejlesztett és ma ezeken a területeken széles körben alkalmazott optikai elrendezés az ún. Echelle-rácsos spektrográf, amely két, egymáshoz képest 90 fokban elforgatott diszperzív elemet alkalmaz; egy kislebontású (ún. Echelle) optikai rácsot és egy nagyfelbontású rácsot (esetleg prizmat). Az elrendezés az előbbi rácsról kapta a nevét. A részletek ismertetésétől itt eltekintve az elrendezés működési koncepciója röviden az, hogy az első diszperzív elem által felbontott (legezőszerűen szétterülő) spektrumot a második diszperzív elem még tovább bontja (magasabb rendben), de mivel az 90 fokos szögben el van forgatva, így az eredmény egy kétdimenziós területre vetülő, nagyfelbontású spektrum lesz. Az elrendezés által produkált „spektrumkép” (ún. echelogram) kétdimenziós jellege jól illeszkedik a mai félvezető képalkotó eszközökhöz (pl. CCD, CID, CMOS detektorok). A kétdimenziós detektormátrix minden egyes pixele a spektrum egy adott hullámhosszúságú komponensének diszkrét detektoraként működik: alkalmas kialakítás esetén minden egymás alatti pixelsor a rács rendjeinek felel meg, és a spektrum egy folytatatólagos nagyfelbontású szakaszát rögzítik. Egy echelle spektrográf jellemzően 200-300 sorba (rendbe) szervezve rögzíti a spektrumot, így megvalósítható például a teljes UV-Vis-NIR spektrumtartomány rögzítése is 0,01 nm vagy akár még jobb felbontással.



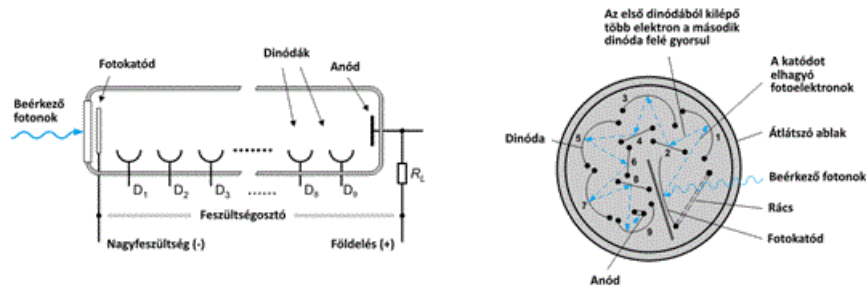
Egy Echelle spektrográf tipikus felépítése

3.2. Foton detektorok

Minden spektrométer egyik központi eleme a fotonok detektálására (kvantitatív meghatározást feltételezve szabatosabban: számlálására) szolgáló egység. A fotonok energiájától, a fotonnyaláb fluxusától és a spektrométer kialakításától függően ennek a feladatnak az elvégzésére igen sokféle konstrukciót kidolgoztak már. Ezek közül az alábbiakban néhány gyakoribb típust ismertetünk, mégpedig a detektált fotonenergia növekedésének sorrendjében. Amint az várható és azt látni is fogjuk, a fotonok és a később ismertető, más részecskék detektálására/számlálására szolgáló fizikai eszközök működési elve között igen sok hasonlóság van. A mérés termikus zajszintjének csökkentése érdekében a foton detektorokat gyakran erősen hűtik, akár kriogenikus hőmérsékletre is, leggyakrabban a Peltier (termoelektromos) hatáson alapuló eszközökkel.

3.2.1. A fotoelektron-sokszorozó

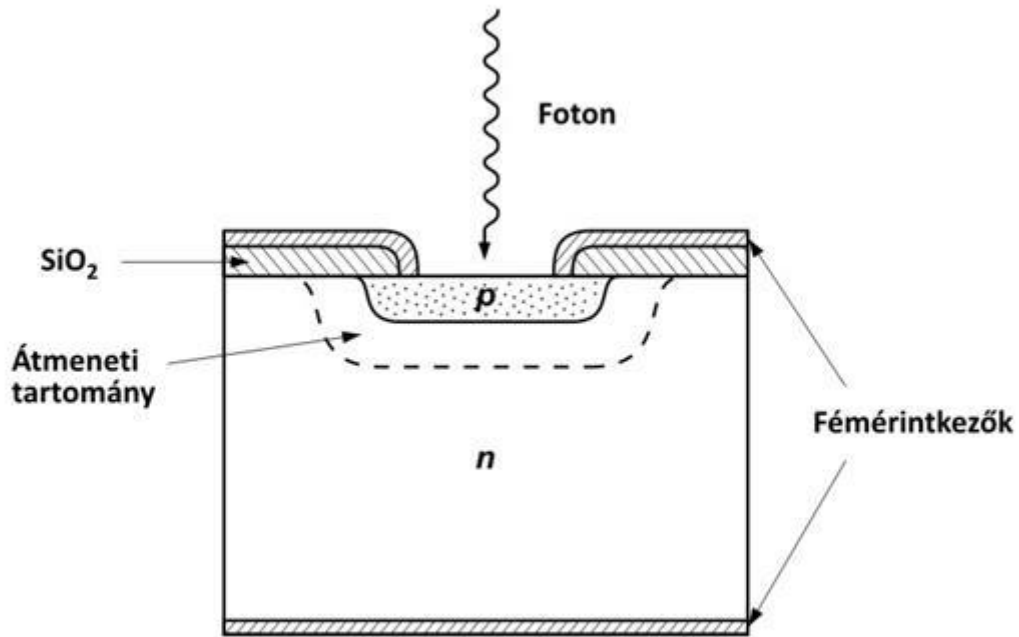
A fotoelektron-sokszorozó (más elnevezései: photomultiplier, szekunder-elektronsokszorozó, PMT) működése a fotoelektromos hatáson alakul. A PMT eszközök üvegbúrája alatt vákuum van és a frontoldalán belépő fotonok egy fotonérzékeny felületre, a fotokatódra esnek. A fotokatód (bevonata) kis kilépési munkájú, elektromosan vezető anyagból (tipikusan alkálifémek, alkáliföldfémek) készül, amelyekből már kis energiájú fotonok (nagy hullámhosszúságú sugárzás) beesése hatására is elektronok lépnek ki. A fotokatód tehát a fotonokat elektronokra „konvertálja”, amelyek töltéssel rendelkezvén már jól gyorsíthatók elektromos erőterben. A kilépő elektronokat egy különleges bevonattal ellátott elektród sorozat (dinódasor) várja, amely tagjai egyre nagyobb pozitív potenciálon vannak tartva (pl. az egymást követő dinódák között pl. 70-500 V a feszültség). Két egymást követő dinóda között az elektromos erőter felgyorsítja az elektronokat, amelyek a dinódák felületébe csapódva szekunder elektronokat váltanak ki, mégpedig az elektronok energiájától, a beesés szögétől, a dinóda bevonat anyagának minőségétől függően egy elektron több (Ag-O-Cs összetételű bevonatnál akár 10-12 darab) újabb elektron kilépését váltja ki. Ez az elektronáramnak dinódánként közel egy nagyságrenddel való erősödéséhez vezet. Az utolsó dinódán (anód) áthaladó, felerősített áramjelet egy terhelő ellenálláson feszültséggé alakítják. A PMT eszközök a kb. 200-1200 nm hullámhossz-tartományban működőképesek, erősítésük igen nagymértékű, eléri 10^6 - 10^8 értéket és az a dinódákra kapcsolt feszültséggel könnyen szabályozható. A PMT detektorok érzékeny, robusztus, igen gyors (ns tartományú felfutás) és széles lineáris dinamikus tartományú (akár 5-6 nagyságrend) eszközök, ezért a mai napig nagy népszerűségnek örvendenek a spektrometriában. Hátrányuk az alkalmazott nagyfeszültség miatt sötétáram jelentős volta, aminek csökkentésére hűtést és lehetőség szerint ún. „solar blind” (csak UV fotonokra érzékeny) fotokatódot alkalmaznak. Az alábbi ábrák a PMT detektor vázlatos oldalnézeti rajzát és felülnézeti elrendezését (mely a valódi kialakítást jobban tükrözi) is bemutatják..



A foto-elektronsokszorozó (PMT) detektor oldalnézeti (bal oldalon) és felülnézeti (jobb oldal) koncepcionális felépítése

3.2.2. A fotodióda

A félvezető fotodiódák mikroelektronikai eszközök. Ma a legegyszerűbb és legelterjedtebb fotodetektoroknak számítanak. Működésük a félvezetők *p-n* átmeneti rétegében a beeső fotonok hatására keletkező töltéshordozók (lyuk-elektron párok) okozta áramimpulzusok mérésén alapul. A félvezető sávszerkezete határozza meg, hogy milyen hullámhossz-tartományban használható egy adott anyagú fotodióda. A Si esetében a működési tartomány kb. 200-1100 nm, az érzékenység az UV tartományban azonban csak negyede-ötöde a 800 nm környékén mérhető maximumnak (pl. az IR tartományban InGaAs összetételű félvezető alkalmazható).



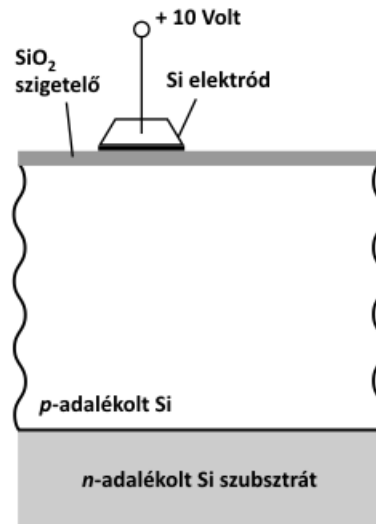
Egy fotodióda vázlatos felépítése

A fotodiódák jelének kiolvasása kétféle módon történhet. A legtöbb mérés-technikai alkalmazásban valamint a nagysebességű alkalmazásokban (pl. ultragyors lézerspektrometria) az ún. *fotokonduktív* üzemmódot alkalmazzák, amelyben a diódát záróirányban előfeszítik (vagyis kapcsaira a p és n rétegek jellemével ellentétes polaritású feszültséget kapcsolnak). Ilyen körülmények között megvilágítás hiányában a dióda nem vezet, a beérkező fotonok keltette áramlökések jól mérhetők. Ennek az üzemmódnak az az előnye, hogy a mért jel linearisan nő a megvilágítással és igen gyors felütésű, hátránya viszont a sötétáram megnövekedett értéke és a kis érzékenység. A másik kiolvasási üzemmód a *fotovoltai*, amikor nem alkalmaznak külső feszültségforrást, hanem a dióda kapcsain megjelenő feszültséget mérik (itt jegyezzük meg, hogy ez lényegében megfelel a napelemek működési elvének is). Ez az üzemmód nagy érzékenységű, a háttérjel nagyon kicsi, de a mérhető jel lassú (a dióda kapacitása korlátozza) és linearitása csak szűk tartományban teljesül, ezért lassan változó és alacsony fényintenzitások mérése alkalmas. Érdeemes megemlíteni, hogy léteznek speciális fotodióda konstrukciók is, amelyek a jelerősítésre (lavina vagy avalanche fotodióda, APD) és a sebességre ($p-i-n$ rétegrendű fotodióda, PIN) optimált kialakításúak. A fotodiódákat nem csak önálló egységként, hanem lineáris mátrixba (sorokba) rendezve is gyártják és alkalmazzák.

3.2.3. Töltéscsatolt eszközök

A töltéscsatolt detektorok (charge coupled detector, CCD) az elmúlt kb. két évtizedben forradalmasították a spektroszkópiai eszközöket. A CCD detektorok mindig lineáris detektor sor vagy kétdimenziós detektor mátrix formájában készülnek; igen sok mai digitális fényképezőgépnek és videokamerának is CCD detektormátrix a képalkotó érzékelője. A CCD detektorok működése a fotodiódák működéséhez hasonló, azzal a különbséggel, hogy kialakításuk miatt képesek a keletkező töltéshordozók tárolására is, ami lehetővé teszi az expozíciós idő elektronikus szabályozását és az egyes töltéshordozók kvantitatív „megszámolását” is. Minden CCD pixel valójában egy kondenzátorhoz hasonló fémoxid típusú félvezető struktúra (metal-oxide semiconductor gate, MOS kapu), amelynek dimenziói néhány tíz nanométert tesznek ki. Ennek, az ábrán is látható MOS struktúrának az a feladata, hogy a fotoérzékeny régió alatt egy „potenciál gödröt” hozzon létre, a keletkező töltéshordozók csapdázására. A pixelek kiolvasása egy a kapu elektródra adott, potenciál hullám alkalmazásán alapul (a szomszédos pixelek elektródjára adott magasabb pozitív potenciál vonzó hatása az elektronokat átmozgatja abba a pixelbe, majd a nagyobb potenciál további pixelekre léptetésével az elektronok a sor vagy oszlop szélére léptethetők ki, ahol azok számát az áramimpulzus mérésével megállapítja egy elektronika). Ez a folyamat időt igényel, mégpedig egy léptetés tipikusan m s nagyságrendű időt, vagyis egyetlen pl. 1 megapixel (1024 x 1024 pixeles) kép kiolvasása nagyságrendileg 1 másodpercebe telik. A CCD detektorok

érzékenysége (kvantumhatékonysága) nem kimagaslóan jó, mivel a fotonoknak keresztül kell haladniuk a kapuelektrodon. Ez különösen az UV tartományban, ahol a Si anyagú fotodiódák érzékenysége egyébként is rossz, jelent komoly hátrányt. Ezt ma a korszerű CCD chipekben úgy orvosolják, hogy a szubsztrátot elvékonyítják és a fényt hátulról, a szubsztráton keresztül engedik a fotoérzékeny régióra. Ezáltal elérhető, hogy a kvantumhasznosítási tényező értéke elérje a 70%-ot a látható és 20-30%-ot az UV tartományban. A CCD detektorok sebessége közepes; az elérhető leggyorsabb expozíciós (integrációs) idők a 10 μ s - 1 ms tartományba esnek. Hosszú integrációs idők esetén kiváló jel/zaj viszonyú detektálás érhető el segítségükkel.



Egy töltéscsatolt foton detektor (CCD) felépítésének és működésének vázlatja

3.2.4. A proporcionális számláló

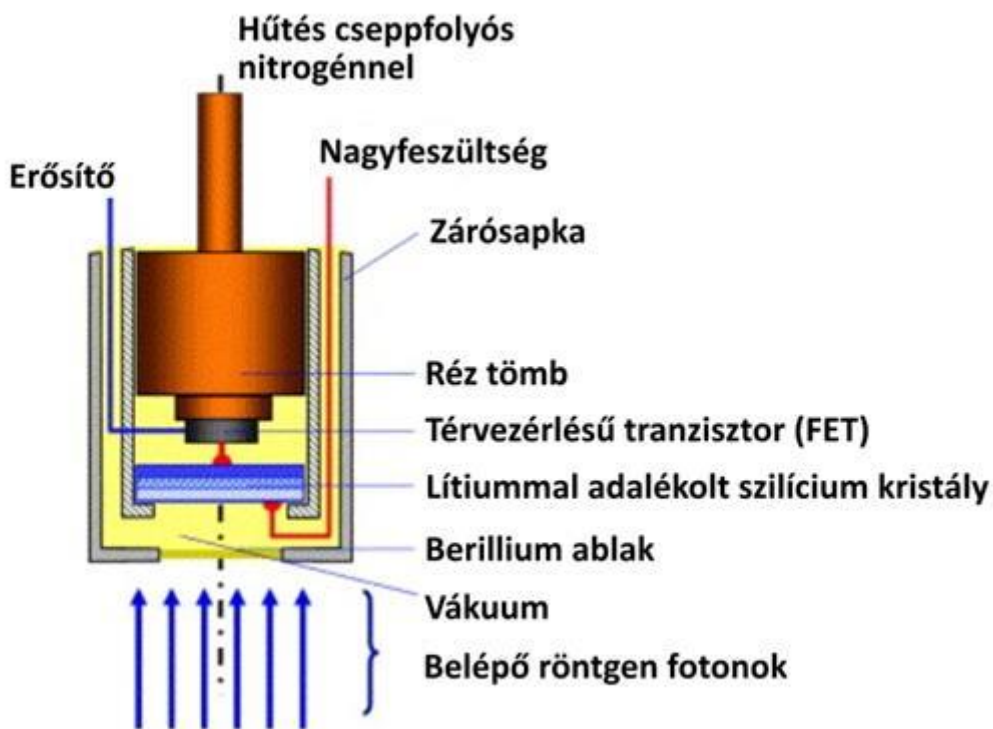
A röntgen és gamma sugárzás ionizáló karakterét használja ki a proporcionális számláló működése. A proporcionális számláló lényegében egy argongázzal megtöltött (vagy azzal folyamatosan átöblített), a sugárzás számára átlátszó vékony filmablakkal (pl. a 0,1-10 μ m vastag berillium, Si_3N_4 vagy alumínium réteggel bevont Mylar film) ellátott cella. A cella elektromosan földelt, középvonalában egy kb. 1 kV pozitív potenciálon tartott volfrám tüelettrodot tartalmaz. A belépő sugárzás az argon atomok ionizációját okozza. A folyamat során elektronok („fotoelektronok”) képződnek, amelyeket a nagy pozitív potenciálú tüelettrod vonzani fog, miáltal útjuk során ütközések révén még több argon atom lavinászerű ionizációját okozzák. Végeredményben az anódba csapódó elektronok száma arányos (proporcionális) lesz a beérkező sugárzás intenzitásával. Itt érdemes megjegyezni, hogy a kapott jel nagyságát a tüelettrod potenciáljának kis értékei esetén a beérkező fotonok energiája is jelentősen befolyásolná, kV nagyságrendű potenciál esetén a jel már az intenzitással lesz arányos. Az áramimpulzusokat (vagy terhelő ellenállással feszültség impulzusokat) elektronika számlálja meg. Az impulzusok pontos megszámlálása akkor lehetséges, ha azok nem érkeznek túl gyorsan egymás után (vagyis az érkező intenzitás, másképpen másodpercenként becsapódó fotonok száma nem halad meg egy küszöbértéket), hiszen az elektronikának fel kell dolgoznia az impulzusokat. Ez kb. 200-300 ns időt vesz igénybe, ezért ezek a detektorok tipikusan kb. 10%/s intenzitást (becsapódásszámot) képesek kezelni.

3.2.5. A szcintillációs detektor

Nagy energiájú, kb. 0,2 nm alatti hullámhosszúságú röntgen (vagy gamma) sugárzás a proporcionális számláló argongáz töltetében nem nyelődik el hatékonyan, ezért ebben a tartományban más detektálási megoldás, az ún. szcintillációs detektor használatos a sugárzás intenzitásának mérésére. Ez lényegében egy fotoelektron-sokszorozó, amely fotokatódja elé egy speciális egykristályt helyeznek, amelynek feladata a nagyenergiájú fotonokat kisebb energiájú fotonokká konvertálni; ezeket a fotonokat a fotoelektron-sokszorozó a már korábban leírt, szokott módon detektálja. A szcintillációs számlálóokban leggyakrabban alkalmazott konverziós kristály a tallium szennyezéssel „aktivált” NaI, amely 410 nm hullámhosszon emittál. A keletkező áram (vagy feszültség) impulzusok számlálása a proporcionális számlálóhoz hasonlóan történik, ezért a detektálási sebessége is hasonló (kb. 10%/s maximális intenzitás mérhető).

3.2.6. A félvezető kristály detektor

A nagyenergiájú fotonok detektálásának egy másik, a félvezető fotodiódához hasonló útját követi a félvezető kristálydetektorok működése. Ezekben a detektorokban egy kisméretű és vékony (30-80 mm² felület, 3-5 mm vastagság) félvezető egykristályt (pl. lítiummal adalékolt Si, vagy nagy tisztaságú Ge) alacsony hőmérsékletre hűtve tartanak (komoly röntgen spektrométerekben ez a hőmérséklet a cseppfolyós nitrogén hőmérséklete, vagyis kb. -196°C). Ezen kristályok tiltott sáv szélessége alacsony, kb. 4 eV, de az igen alacsony hőmérséklet miatt minden elektron a vegyértéksávban fog tartózkodni, vagyis a kristály igen jó elektromos szigetelő. A kristály első- és hátsó oldalára vékony elektródokat helyeznek el; az első elektródra, amelyen keresztül a nagy energiájú fotonok belépnek a kristályba nagy negatív potenciál (pl. -500 V) tartják, a hátsó elektród pedig a kiolvasó áramimpulzus-mérő tervezérlésű tranzisztoros (FET) elektronikához van kapcsolva (az elektronikát a kiszájú működés érdekében szintén alacsony hőmérsékleten tartják). A beérkező foton abszorpciója a kristályban lyuk-elektron pár generálását idézi elő. A pozitív töltéshordozók (lyuk) az első elektród vonzása miatt arrafelé távoznak, míg az elektronok a hátsó elektród felé haladnak, ahol az elektronika által megszámlálható áramlökéseket idéznek elő. Egy ilyen töltéshordozó pár generálása a tiltott sáv szélességének megfelelő energiát igényel, vagyis a beérkező röntgen foton energiája annyi elektront generál, ahányszorosa ennek a fotonenergia (pl. egy 6,4 keV energiájú foton egy Si kristályban, amely tiltott sávjának szélessége 3,85 eV, 1662 elektront fog generálni). Ezeket a félvezető detektorokat leggyakrabban az ún. energiadiszipatív röntgen fluoreszcencia spektrométerekben (EDXRF) alkalmazzák, ahol a feladatuk a röntgen sugárzás intenzitásának (időegység alatt beérkező fotonok száma) és energiájának (a beérkező fotonok energiájának) együttes megmérése, ezért bonyolult, memóriával ellátott jelfeldolgozó elektronika kapcsolódik hozzájuk, amelynek összetett működése azt eredményezi, hogy csak viszonylag kis intenzitások (pl. 40000/s) mérhetők és az energia szerinti felbontás sem kimagaslóan nagy (kb. 20 eV).



Egy félvezető kristály detektor felépítése

3.3. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Ismertesse egy síkrácsos, Czerny-Turner rendszerű monokromátor felépítését!
2. Hogyan működik és milyen jellemzőkkel bír a fotoelektron-sokszorozó?
3. Hogyan épülnek fel és működnek a töltéscsatolt eszközök?

4. Ismertesse a proporcionális számláló működési elvét!

5. Mít nevezünk foton detektornak, illetve analizátornak?

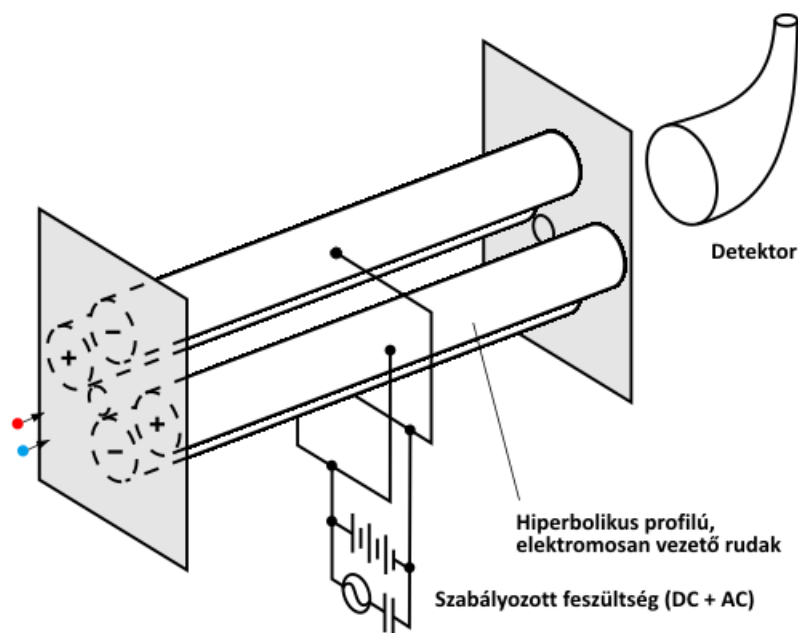
4. Részecske analizátorok és detektorok

Általánosságban elmondható, hogy a részecskék detektálása a spektroanalitikai berendezésekben nagymértékben a fotonokéval analóg módon történik, hiszen a foton detektorok működése is az elektromágneses sugárzás részecske természetén (és nem hullámtermészetén) alapul. Ennek megfelelően az egyes energiatartományokban működő foton detektorok ugyanezen energiatartományokban elvben részecske detektorként is működnek. Fontos ugyanakkor megjegyezni, hogy az elektronok detektálásának esete kivételével a részecskék detektálására használt eszközök élettartama (a foton detektorokkal szemben) határozottan véges, hiszen minden detektált részecske a detektor felületét szennyezi. Fontos azt is megjegyezni, hogy a részecskék analizálása feltétlenül nagyvákuum környezet alkalmazását igényli, hiszen a részecskék gyakori, véletlen ütközése egy környező gáz részecskéivel (pl. a levegő nitrogén, oxigén, stb. molekuláival) nagyon megnehezítené a folyamatot. A laboratóriumi spektroanalitikában a részecskék közül kitüntetett szerepe általában a töltéshordozó részecskéknek, ezen belül is főként az elektronoknak és ionoknak van. Ezen töltéshordozó részecskék analizálása (tömegük vagy töltésük meghatározása) általában külső elektromos és/vagy mágneses mező alkalmazásával lehetséges, mivel az ezen tereken való áthaladáskor tömegükkel (kinetikus energiájukkal) illetve tömeg/töltés viszonyszámukkal arányos kitérítő erők hatnak rájuk. Az alábbiakban előbb a töltéshordozó részecskék analizálására, majd detektálására alkalmas fontosabb eszközöket tekintjük át röviden, amelyek főként a tömegspektrometriában bírnak kiemelt jelentőséggel.

4.1. Töltéshordozó részecskék analizálása

4.1.1. A kvadrupólus analizátor

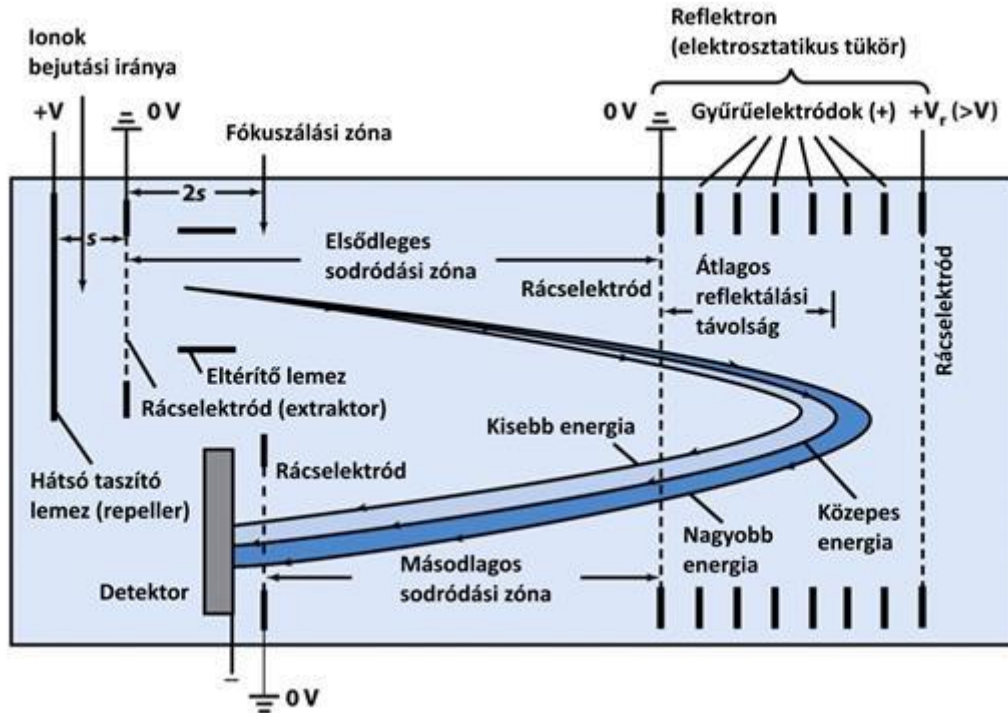
A kvadrupólus analizátorok valójában tömegszűrőknek tekinthetők, mivel működésük során csak egy adott, szűk, hangolható tartományba eső tömegű (tömeg/töltés viszonyszámú) részecskéket engednek magukon keresztül. Ezen analizátorok négy, egymással párhuzamosan elhelyezett, hiperbolikus keresztmetszetű vezető rúdból (elektródból) állnak, amelyekre szemközti páronként olyan, pontosan szabályzott feszültséget kapcsolnak, amely egyenáramú és rádiófrekvenciás váltóáramú komponens is tartalmaz. A rudak között kialakuló kvadrupólus tér hatására a rudak között, az analizátor hossz tengelyének irányában belépő töltéshordozó részecskék változó irányú és nagyságú kitérítő erőt érzékelnek, amely őket összetett háromdimenziós pályára kényszeríti. Ezek a röppályák azonban többségében instabilak és a részecskéknek az egyik rúdval való ütközésével fejeződnek be, mindössze egy keskeny tartományba eső m/z viszonyszámú részecske tud akadálytalanul áthaladni. A rúd elektródokra kapcsolt feszültség változtatásával lehetséges az analizátor által átengedett részecske m/z viszonyszámát változtatni. A kvadrupólus analizátorok elterjedten alkalmazott, kompakt (tipikusan kb. 30 cm hosszúságú) és robusztus felépítésű tömeganalizátorok, amelyek előnye a konstans felbontás, viszonylag gyors pásztázási sebesség. Hátránya a közepes iontranszmisszió és felbontás (kb. 0,5 amu).



A kvadrupólus ionanalizátor vázlatos felépítése

4.1.2. A repülési idő analizátor

A repülési idő tömeganalizátorok (time-of-flight, TOF, analizátor) működése a különböző tömegű (és azonos töltésnemű) részecskének egy konstans nagyságú gyorsító nagyfeszültség hatására elért eltérő sebességén alapul; a részecskéket egy repülési csőben gyorsítják fel és a detektor a részecskék becsapódási ideje közötti különbséget figyeli. Könnyen belátható, hogy ezen alapjaiban egyszerű mérési elv működéséhez két fontos feltételnek kell teljesülnie: 1.) a részecskék sebességvektorának a gyorsító elektromos tér iránya (a cső hosszanti tengelye mentén) eső vetületének a repülési csőbe való belépéskor a lehető legkisebbnek és lehető leginkább egyformának kell lennie, 2.) a részecskék indítását a detektálással pontosan szinkronizálni kell az időmérés (tömegmérés) pontossága érdekében. Az első feladatot a korszerű TOF analizátorokban ún. reflektoron (repeller) segítségével oldják meg; ez az elrendezés lényegében egy elektrosztatikus tükröt hoz létre gyűrűelektródokra kapcsolt taszító elektromos tér segítségével, ami a haladó részecskéket lelassítja, megállásra kényszeríti, majd az ellenkező irányba kezdi gyorsítani. Ezt a precíziós konstrukciót az alábbi ábra vázlatja szemlélteti.

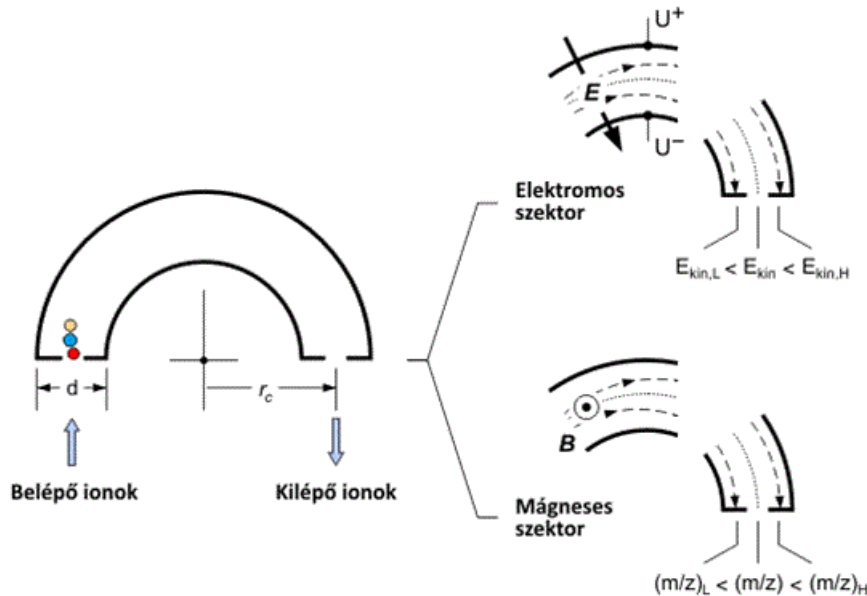


Egy repülési idő (TOF) ionanalizátor vázlatos felépítése

A részecskék (időmérés) indulásának szinkronizálását oly módon érik el, hogy a részecskéket rövid impulzusokban, adagokban juttatják be az eszközbe, pl. gyors elektromos impulzussal vagy impulzusüzemű lézerfényvel való mintavételezés révén. A repülési idő tömeganalizátorok fő előnye nagy pásztázási sebesség (akár kb. 0,1 ms/scan), azért előszeretettel alkalmazzák olyan műszerekben, amelyekkel gyors, tranzien folyamatokat akarnak követni. Ugyanakkor sem iontranszmissziója, sem felbontása nem kimagasló (a kvadrupólus analízátorhoz hasonló). Hátrányai közé tartozik az is, hogy a felbontás nem konstans értékű a teljes tömegspektrumban.

4.1.3. Elektromos és mágneses szektor analízátorok

Amint azt már említettük, a töltéshordozó részecskék analízálása külső elektromos és/vagy mágneses mező alkalmazásával lehetséges, mivel az ezen tereken való áthaladáskor tömegükkel (kinetikus energiájukkal) illetve tömeg/töltés viszonyszámukkal arányos kitérítő erők hatnak rájuk. Ennek praktikus megvalósítása az elektromos és mágneses (kör)szektorokban lehetséges, amelyek tipikusan 180 fokos geometriájúak, amint az az alábbi ábrákon is látható. Az elektromos és mágneses szektorokat önállóan vagy kombináltan, többet egymás után „sorba kapcsolva” is alkalmazni lehet; ebben az esetben a felbontóképesség természetesen jelentősen megnő. Egyes elektromos szektor analízátorokban (főként az elektronok analízálására szolgáló típusokban) két félgömb alkotja a két elektródot (ún. hemiszférikus analízátor). Értelemszerűen, az elektromos és mágneses szektor analízátorokban az elektromos térerősség illetve mágneses térerősség hangolásával lehet a detektálható tömegű illetve tömeg/töltés viszonyszámú részecskét kiválasztani. A felbontást az analízátor dimenziói és a részecskék kilépésére szolgáló rész mérete szabja meg.



Az elektromos és mágneses szektor ionanalizátorok működésének vázlata

4.2. Töltéshordozó részecskék detektálása

Amint azt már említettük a részecskék detektálása általában a megfelelő energiatarományban érzékeny foton detektorokkal is lehetséges, ezért az alábbiakban csak két, a tömegspektrometria számára legfontosabb konkrét detektor konstrukciót ismertettünk.

4.2.1. A Faraday-csésze detektor

Az úgynevezett Faraday-csésze (másképpen: henger elektródos) detektor igen egyszerű felépítésű. Lényegében a töltéshordozó részecskék (elektronok vagy ionok) nyalábja egy fémből készült, csésze alakú elektódba ütközik. A fém ennek hatására felveszi a részecskék töltését, ami a földelés felé távozás során egy érzékeny árammérő műszerrel (pl. elektrométer) mérhető áramlökést produkál. A becsapódáskor másodlagos elektronok is keletkezhetnek, amennyiben a fém kilépési munkája kicsi és a részecskék nagy kinetikus energiával érkeznek. Ezen másodlagos elektronoknak a detektorban tartásáról egy nagy negatív potenciálon tartott, a detektor szájánál elhelyezett kifurató gyűrűelektród, vagy egyes konstrukciókban mágneses tér gondoskodik. A Faraday-csésze detektor olcsó, robusztus, de kis érzékenységgű detektor, amit éppen ezért nyomanalitikai műszerekben ionok detektálására ritkán alkalmaznak. Gyakran alkalmazzák azonban termoanalitikai műszerekben (TG-MS) és elektronnyalábok intenzitásának mérésére. Az utóbbi alkalmazásokban a legnagyobb pontosságú detektorok közé tartozik.

4.2.2. A channeltron detektor

A nyomanalitikai tömegspektrometriában leggyakrabban alkalmazott részecske detektor az ún. channeltron típusú detektor. Ennek működési elve igen hasonló a fotoelektron-sokszorozóhoz (lásd PMT); egy kis kilépési munkájú katódba csapódó részecskék elektronokat váltanak ki, amelyeket egy dinóda sorra kapcsolt, lépcsőzetesen növekvő pozitív potenciál gyorsít és lavinaszerűen sokszoroz. A channeltron detektorok kiépítése annyiban más, hogy egy kürt alakú (lásd pl. a kvadrupólus ionanalizátort bemutató ábrát), elektromosan vezető, belső felületén kialakított „folytonos dinóda” konstrukcióval dolgoznak. A folytonos dinóda eső feszültségre a bevonat elektromos ellenállása gondoskodik.

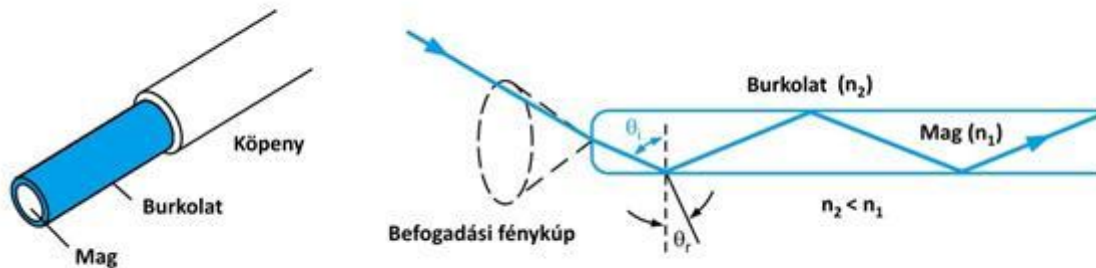
4.3. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Ismertesse a részecskék és fotonok detektálására szolgáló eszközök jellemzői közti különbségeket és hasonlóságokat!
2. Hogyan működik a TOF tömeganalizátor?

3. Hogyan működnek a kvadrupólus rendszerű tömeganalizátorok?
4. Mi a channeltron detektor működési elve?

5. Optikai szálak

Az optikai szálak (másképpen: száloptikák, optikai kábelek) használata az utóbbi 10-20 évben széleskörben elterjedté vált a különböző technológiai, orvosi, spektroszkópiai és szenzorikai területeken. Spektroszkópiai alkalmazásokban nagymértékű flexibilitást, robusztusságot kínálnak a fénynyalábok kezelése terén, ezért előnyösen használhatók az összetett és kompakt optikai elrendezésekben egyaránt. Ma már az UV, Vis és NIR fénytovábbításra egyaránt használatosak. Egy optikai szál lényegét tekintve két koncentrikus rétegből áll. A belsőt magnak („core”), a külsőt burkolatnak („cladding”) nevezzük. Ezeket a védelem érdekében kívülről egy puffer bevonattal (poli-imid, akril- vagy fluoropolimer) és egy flexibilis műanyagból vagy fémrétegből készült köpennyel („jacket”) vonják be. A mag törésmutatója a továbbítandó fény hullámhosszán nagyobb, mint a burkolaté, ezért a száloptika egyik végén betáplált fénynyaláb a szálban tova fog terjedni a mag-burkolat határterületen bekövetkező „teljes” visszaverődése miatt. A szálak alapanyaga nagy tisztaságú ömlesztett szilika (SiO_2), amelynek törésmutatóját adalékolással állítják be a kívánt értékre (pl. Ge és P dópolása növeli, míg B és F dópolása csökkenti a törésmutatót. A törésmutató meghatározza a teljes visszaverődés szögét, ami viszont a befogadási fénykúp nyílásszögét határozza meg.



Az optikai szálak felépítésének és működésének vázlatja

Méret és felhasználás tekintetében kétféle száltípus különböztethető meg: egymódusú szálak 4-10 μm magmérettel és multimódusú szálak 50-1500 μm magmérettel. A multimódusú szálakban többféle hullámhosszúságú fény is továbbhaladhat, de a különböző szög alatt belépő fénysugarak különböző fénytutakat tesznek meg a szálban való továbbhaladásuk során az eltérő számú visszaverődés miatt. Egy rövid idejű lézerezimpulzus áthaladása során időbeli diszperziót is fog szenvedni (az impulzus időbeli szélessége megnő). Ezzel szemben az egymódusú szálakon csak egy keskeny sáv szélességű tartományba eső fény tud áthaladni az igen kis szálatméret miatt; ez a fénynyaláb azonban csak igen kis gyengülést és diszperziót fog szenvedni. Az optikai szálak átmérője abból a szempontból is fontos paraméter, hogy mekkora fénytelteljesítmény továbbítható anélkül, hogy a szál anyaga megsérülne; minden anyagra jellemző ugyanis a sérülést (megolvadást) eredményező küszöb teljesítménysűrűség („damage threshold”). Például a szilikátüvegre vonatkozó ezen küszöbérték kb. 10^9 W/m^2 , ami azt jelenti, hogy egy 8 μm -es egymódusú szálon továbbítható csúcsteljesítmény kb. 50 mW, addig egy 200 μm -es multimódusú szálon ez az érték kb. 30 W.

Az elmondottak miatt jól elkülönül a két száloptika típus alkalmazási területei. Az egymódusú szálakat kis fénytelteljesítményű, keskeny sáv szélességű, gyors fényimpulzusok továbbítására optimális használni (pl. telekommunikáció, képalkotás, szinkronizációs lézerjelek, stb.), míg spektroszkópiai alkalmazásokban, ahol széles sáv szélességű sugárzás továbbítása szükséges, esetenként nagy fénytelteljesítmény mellett, csak a multimódusú szálak használatosak. Érdekes még megemlíteni, hogy a fent említett, keresztmetszetében homogén törésmutatójú anyagból készült száloptikáknál („step index fiber”) magasabb minőségi kategóriát jelentenek a középvonaltól kifelé folytonosan változó törésmutatójú anyagból készült maggal ellátott száloptikák („graded index fiber”), mivel ez a cikk-cakk mintázatú fényt helyett inkább szinuszoidális fényt eredményez, ami csökkenti a diszperziót.

Mind a spektroszkópiai alkalmazásokban, mind a nagy fénytelteljesítmények továbbítása során kiemelt jelentőségű jellemző a száloptika transzmissziója. Értelemszerűen ennek ideálisan a hullámhossztól nagymértékben

függetlennek kellene lennie spektroszkópiai alkalmazás esetén. A transzmissziót leginkább a szennyezések, adalékok határozzák meg. A szálak szilika alapanyagának hidroxil (-OH) csoporttartalma például jelentős hatással van a transzmisszióra, így például a nagy OH-tartalmú szálóptikák UV transzmissziója jelentősen jobb, de mindez a 700-1400 nm környékén (NIR) jelentkező megnövekedett veszteségek (abszorpciós sávok) árán jön létre. Emiatt az alacsony OH-tartalmú szálakat érdemes használni a Vis-NIR tartományban. A szennyezések másik fontos kategóriáját képezik a halogén szennyezések, amelyek UV fényvel való megvilágítás hatására ún. színcentrumok (magnövekedett fényelnyelés) képződéséhez vezetnek 214 nm környékén. Ezt az effektust szolarizációnak is nevezik. A szilika alapú optikai szálak transzmissziója rövid (1-2 méteres) hossz esetén a Vis-NIR tartományban igen jó, mintegy 98-99%. Az UV tartományban azonban részben a szolarizáció miatt, részben a Rayleigh szórás erősödése miatt, amit a szilika rendezetlen szerkezete okoz, a transzmisszió jelentősen kisebb; még a legjobb szálóptikákkal is csak kb. 30-40% transzmissziót lehet elérni.

5.1. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Ismertesse az optikai szálak felépítését!
2. Mit nevezünk multimódusú és egymódusú optikai szálnak?
3. Milyen jellemzőkkel bíró optikai szálakat használunk spektroszkópiában?

6. Mintabeviteli rendszerek

A mintabeviteli rendszerek állapotának, jellemzőinek sokszor méltatlanul kevés figyelmet szentelnek a spektrométerek felhasználói, pedig ezek az eszközök jelentős hatással vannak a teljes spektrométer analitikai teljesítőképességére. Az analitikai jel ugyanis végső soron az analizátorba (detektorba) jutó intenzitással (tömegárammal) lesz arányos, amelyet a mintabeviteli rendszerek ún. transzport hatékonysága (a felvett és a spektrométerbe juttatott minta mennyiségének hányadosa) alapvetően befolyásol. A legtöbb minta kondenzált fázisú, amelyek feldolgozása a spektrométerekben szinte mindig hígítva, aeroszol formájában lehetséges; ezt a fontos feladatot látják el a mintabeviteli rendszerek. Egyes eszközök, mint például az electrospray porlasztó nemcsak mintabeviteli eszközként, hanem ionforrásként is funkcionál. A mintabeviteli rendszerek általában két részből tevődnek össze: a primer aeroszolt előállító eszközből (pl. porlasztó, elpárologtató) és az előálló aeroszol cseppméret-eloszlását kedvező irányban módosító eszközökből (pl. impaktorok, ködkamrák). A rendelkezésre álló hely szűkössége miatt az alábbiakban a teljesség igénye nélkül, csak néhány általánosan használt, fontosabb aeroszol előállító mintabeviteli eszköz működését, jellemzőit ismertetjük.

6.1. A koncentrikus porlasztó

A koncentrikus porlasztó a legelterjedtebb és az egyik legegyszerűbb felépítésű porlasztó típus. Lényegében két koncentrikus kapillárisból (kihúzott végű üveg- vagy fémcsőből) áll; a külső és belső cső között gáz áramlik, ami a keskeny csőszájon való nagysebességű (közel hangsebességről van szó!) kilépésekor kinetikus energiája révén apró cseppekre bontja a belső kapillárisban áramló folyadékot. A Bernoulli hatás révén a nagysebességgel kiáramló porlasztógáz, illetve így a folyadékoszlop is, nyomásesést szenved, ami ezt a porlasztótípust önfelszívóvá teszi. Az oldatfelszívás sebessége jellemzően 1-3 mL/perc. Ennek a porlasztótípusnak előnye az egyenletes működés és a kisméretű (kb. 1-10 μm) cseppek előállításának képessége, ami kiváló precizitású méréseket tesz lehetővé. Fő hátránya viszont kis hatékonysága (mindössze 1-2%) és az eltömődésre való hajlama. Az esetlegesen tömény oldat- vagy szuszpenzió mintának ugyanis át kell haladnia a belső kapillárison, ami tipikusan mindössze néhány tíz μm átmérőjű.

6.2. A V-vájtú porlasztó

A V-vájtú porlasztót (hívják az irodalomban a hozzá leghasonlóbb korai porlasztó felfedezője után Babington-porlasztónak is) elsősorban a koncentrikus porlasztó eltömődésre való hajlamán való javítás céljával fejlesztették ki. Az egyszerű felépítésű porlasztóban, amit jellemzően egy fluoropolimer anyagú rúdból készítenek, hosszanti irányban két furat van kialakítva oly módon, hogy a két furat egymás felett fut. A porlasztóttest végén egy függőleges orientációjú, V keresztmetszetű vájat helyezkedik el. A két furat közül az alsó, kisebb átmérőjű (kb. 50-100 μm) furatból áramlik kifelé a porlasztógáz nagy sebességgel, ami a függőleges vájatban a felső furatból (kb. 1 mm átmérő) lecsordogáló mintaoldatot cseppekre osztja szét. Mivel a mintaoldat nyílása nagy méretű, és szűkületen az oldatnak sehol sem kell átáramlania, ezért ez a porlasztó nagyon jól tűri a nagyszűrűségű oldatokat vagy szuszpenziókat is. Hatékonysága jellemzően semmivel sem jobb

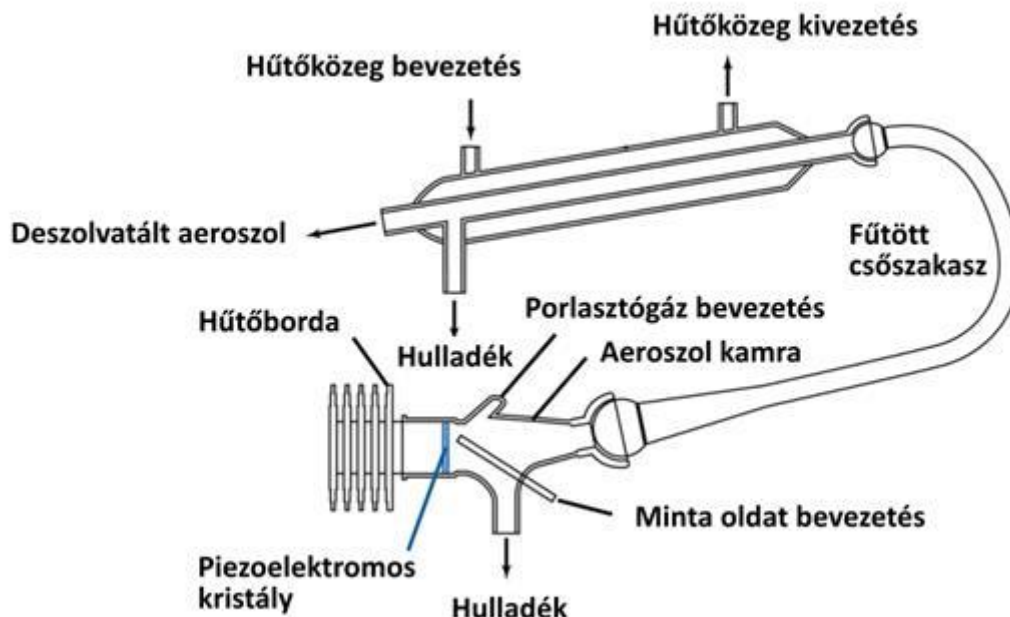
a koncentrikus porlasztóénál (vagyis igen alacsony) és az elérhető precizitás is rosszabb, viszont jó a korrózióállósága és hosszú élettartamú. A mintafelszívás nem önálló, vagyis perisztaltikus pumpa táplálja be a mintaoldatot, általában 1-3 mL/perc sebességgel.



A V-vájatú porlasztó működése és felépítése

6.3. Az ultrahangos porlasztó

Az ultrahangos porlasztónak többféle kivitele ismert. Ezek közös jellemzője, hogy a mintaoldatot egy piezoelektromos kristály felületére pumpálják, ami azt vékony rétegben befedi, illetve azon végigfolyik. A kristály nagyfrekvenciás (kb. 40 kHz – 3 MHz) rezgetése a folyadékfilmben instabil kapilláris hullámokat kelt, amelyek végéről apró cseppek szakadnak le. Aeroszol keletkezik, amelyet egy inert vívgáz áramlással hígítanak és juttatnak be a mintabeviteli rendszer további részébe. A keletkező aeroszol cseppméret-eloszlása a folyadék felületi feszültségétől, sűrűségétől, viszkozitásától, de elsősorban az alkalmazott rezgési frekvenciától függ; magasabb frekvenciákon könnyen elérhető a néhány mikrométeres átlagos cseppméret. Az ultrahangos porlasztó eltömődésre egyáltalán nem hajlamos, hatékonysága kiváló, több tíz százalék, mintaigénye kicsi, kb. néhány tized mL/perc. A nagy hatékonyság és közepes mintafelhasználási sebesség együttesen azonban ahhoz vezet, hogy alkalmazása jelentős oldószerterhelést jelent a fogadó spektrométer számára, ami miatt szinte mindig egy deszolvatáló egységgel együtt alkalmazzák. Ez az árát jelentősen megnöveli a többi porlasztó típushoz képest.

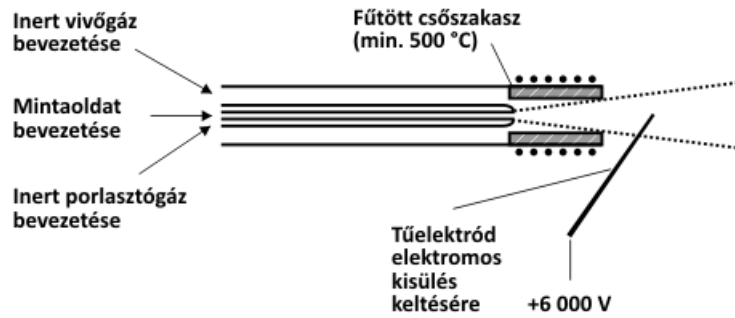


Egy deszolvatáló egységgel ellátott ultrahangos porlasztó felépítése

6.4. A thermospray porlasztó

A thermospray porlasztó működési elve az, hogy a mintaoldatot egy elektrotermikusan hevített olyan fém vagy kvarc kapillárison pumpálják keresztül emelt nyomáson, amelynek átmérője a néhány tíz mikrométer tartományba esik. Ha elegendően magas hőmérsékletre hevítik a kapillárist (kb. 300-500 °C), akkor a folyadék a

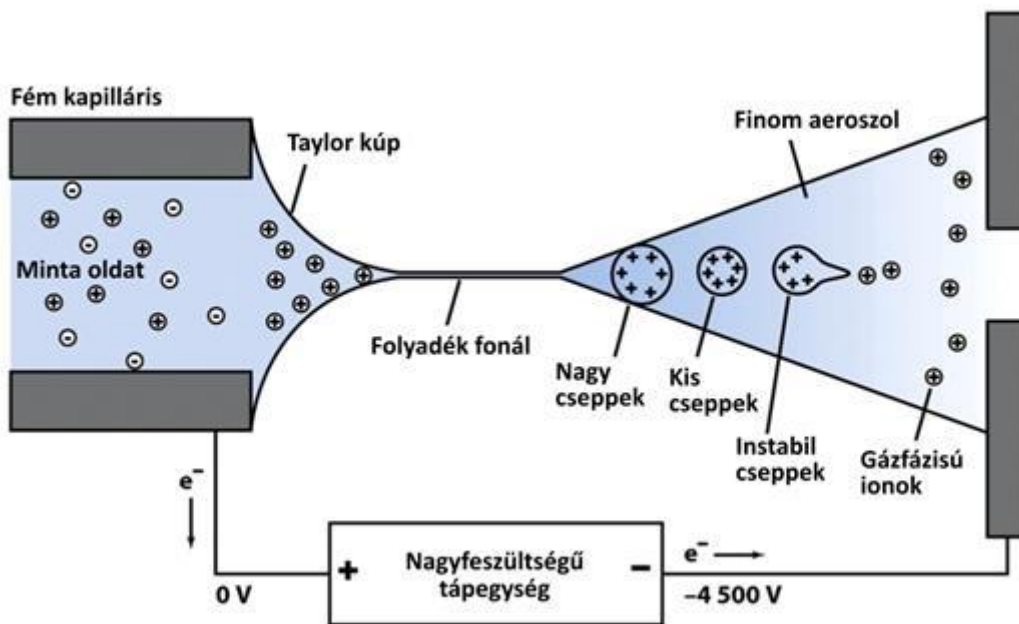
csőben felforr, és a kapilláris túlsó száján át nagysebességgel áramlik ki, részben oldószergőz, részben apró cseppek formájában. A porlasztás hatékonyságát növelendő, valamint a kapilláris korrózióját csökkentendő sokszor egy inert öblítő/porlasztó segédgázt is bevezetnek a mintaoldat mellett a kapillárisba. A porlasztó által előállított aeroszol cseppméret eloszlás tekintetében közepes minőségű, viszont a porlasztás hatékonysága jó, néhány tíz százalék. Itt jegyezzük meg, hogy a thermospray porlasztót a tömegspektrometriában nemcsak mintabeviteli eszközként, hanem egy korona kisülési eszközzel (ez lényegében egy kisáramú, nagyfeszültségű kisülés) kiegészítve kombinált mintabeviteli eszközként és ionforrásként is alkalmazzák. Az alábbi ábra ezt a konfigurációt mutatja be. A thermospray porlasztó mindig egy nagynyomású folyadék pumpa használatát igényli, ezért elsősorban a HPLC-MS csatolás megvalósítására használják, azonban a spektrometria más területein is alkalmazzák.



Egy thermospray porlasztó felépítése és működése

6.5. Az electrospray porlasztó

Az electrospray porlasztó nagyfeszültség (kb. 1-5 kV) alkalmazásával valósítja meg egy fémkapillárisból kiáramló vékony folyadéksugár cseppekre szakítását, vagyis porlasztását. A fém kapillárist általában katódnak kapcsolják, ezáltal a folyadék pozitív töltésű cseppekre fog szakadni, amely a Coulomb tasztítás miatt még apróbb cseppekre bomlik. Mivel ez a konstrukció speciális pufferoldat hozzáadásával és deszolvatálás révén (amit keresztirányú inert gázáramlással valósítanak meg) a mintaoldatban oldott komponensekből pozitív ionok hatékony keltésére nagyon alkalmas, ezért ezt az eszközt elsősorban a tömegspektrometriában alkalmazzák, mint kombinált mintabeviteli eszközt és ionforrást (electrospray interface, ESI).



Egy electrospray porlasztó felépítése és működése

6.6. A lézer abláció

Szilárd halmazállapotú minták atomspektrometriai vizsgálatának egyik legkorszerűbb módszere a lézer abláció (LA) alkalmazása. Egy fókuszált, rövid (ns vagy rövidebb) impulzusidejű lézernyaláb használatával viszonylag könnyen elegendő optikai energia koncentrálható egy kondenzált fázisú minta felületére (annak fényabszorpciója révén) ahhoz, hogy a fókuszfoltban a minta igen rövid idő alatt elpárologjon, atomizálódjon és akár ionizálódjon. A folyamat során keletkező fragmensek, atomok, ionok, gőzök a mintából kilökődnek: ezt a folyamatot nevezzük lézer ablációnak. A lézer abláció összetett folyamat, amelyben számos olyan részfolyamat játszik szerepet, amelyek hozzájárulása a minta termikus, optikai és kémiai jellemzőitől függnek. Az abláció előidézéséhez jellemzően 10^6 W/cm² vagy nagyobb energiasűrűség elérése szükséges, a kilöködött anyag helyén egy 1-100 µm átmérőjű, 0,1-10 µm mélységű kráter marad vissza. Ha az alkalmazott teljesítménysűrűség meghaladja a kb. 10^9 W/cm² értéket is, az elpárologott anyag fényabszorpciója annak lebomlásához, ionizálódásához és így mikroplazma képződéséhez vezet (ennek a mikroplazmának emissziós módszerrel való megfigyelésén alapul a lézer indukált plazma spektrometria, lásd LIBS).

Az ablációs küszöböt meghaladó teljesítménysűrűség alkalmazásával, és az ablált anyagnak egy inert vivőgáz áramlás alkalmazásával való spektrométerbe juttatásával egy atomspektrometriai célra jól megfelelő, hatékony, kis mintaigényű és nagy térbeli felbontású mintabeviteli módszerhez jutunk. A mintafelszín mikroszkópos és kamerás megfigyelése mellett a minta precízen pozicionálható, ami elemeloszlás-vizsgálatok elvégzését is lehetővé teszi. A gyakorlatban leginkább impulzusüzemű Nd:YAG lézerek frekvencia többszörözött (pl. 266 vagy 214 nm-es hullámhosszúságú) sugárzását alkalmazzák a lézer ablációs mintabeviteli rendszerekben, kihasználva, hogy a legtöbb minta az UV tartományban jelentős abszorpcióval rendelkezik, így az abláció megvalósítása mindössze néhány mJ impulzusenergia szükségeltetik.

6.7. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Hogyan működnek a pneumatikus (pl. koncentricus és V-vájtú) porlasztók?
2. Jellemezze a az ultrahangos porlasztó működését!
3. Hogyan működnek és milyen területen alkalmazzák elsősorban a thermospray porlasztókat?
4. Hogyan működnek és milyen területen alkalmazzák elsősorban az electrospray porlasztókat?
5. Ismertesse a lézer abláció során lejátszódó fontosabb folyamatokat!

4. fejezet - Szenzorok és miniatürizált analitikai rendszerek (Csóka Balázs)

A kémiai szenzorok – a IUPAC definíciója szerint – olyan kisméretű (tipikusan mm-cm dimenziójú) eszközök, melyek az anyag összetételére vonatkozó kémia információt folyamatosan nyomon követve azt valós időben alakítják át – elektromos vagy optikai – analitikai jellé. Az ilyen érzékelők napjaink korszerű analitikai eszközei közé tartoznak. Számos területen átveszik a hagyományos analitikai módszerek helyét, mivel robusztus felépítésüknek köszönhetően jól miniatürizálhatók, integrálhatók automatikus rendszerekbe, felhasználhatók in-situ vizsgálatokra vagy környezetanalitikai helyszíni mérésekre is.

A szelektivitás, érzékenység és a stabilitás analitikai teljesítményjellemzők tekintetében a kémiai szenzorok általában elmaradnak a laboratóriumi műszerektől. Éppen ezért a szenzorok fejlesztésénél mindig az alkalmazási terület követelményeit tartják szem előtt. Így pl. véranalizátorokban használt K^+ szenzor működését a 0,2 – 20 mM koncentráció tartományra és a vérben előforduló egyéb komponensekre való szelektivitásra alakítják ki.

Csoportosításuk általában a jelátalakító rendszer működése vagy a mérendő anyag (pl. gáz-, ion-, bioszenzor) alapján történik. A fejezetben belül napjaink legelterjedtebb szenzor típusait tárgyaljuk, külön kiemelve a miniatürizálás eredményeként kialakított változatokat is.

1. Elektroanalitikai jel detektálásán alapuló kémiai szenzorok

A leggyakoribb elektrokémiai szenzorokat a hagyományos analitikai eljárásoknak megfelelően működési elvük alapján potenciometriás, amperometriás és konduktometriás szenzorok közé sorolhatjuk. A gyakorlati alkalmazást nyert szenzorok közül csak néhány gyakori típust mutatunk be.

1.1. Működési elv

1.1.1. Szilárd elektrolitos gázszenzorok

A gyakorlatban szükséges gázkoncentrációk meghatározásánál nagy jelentőséggel bírnak a gázszenzorok. Magas hőmérsékletű mintákban, pl. belsőégésű motorok kipufogógázainak vagy fémolvadékok oxigén koncentrációjának (lásd ún. "λ-szonda") vizsgálatára használatosak.

Működésük alapja az, hogy az oxigén gáz redoxi egyensúlyban van az oxidionnal, amelyre ezek a szenzorok érzékenyek. Az O^2 meghatározásban egy szennyezővel adalékolt cirkónium-oxid kristály vesz részt, melynek szerkezetben lévő hibahelyekre oxid ionok tudnak belépni. Az O^2 belépése miatt a kristályban a hibahely elmozdul, ezzel potenciálkülönbség jön létre a kristály két oldalán. Ehhez – a potenciometriában szokásos módon – a kristály másik oldalának egy referencia (jellemzően levegő) gáztérrel kell érintkeznie. A potenciálkülönbség mérhetővé tételéhez a kristály mindkét oldalára egy porózus Pt lemezt helyeznek el. A kialakuló potenciálkülönbség (E) arányos lesz az O_2 parciális nyomásával (p) az alábbi képlet szerint:

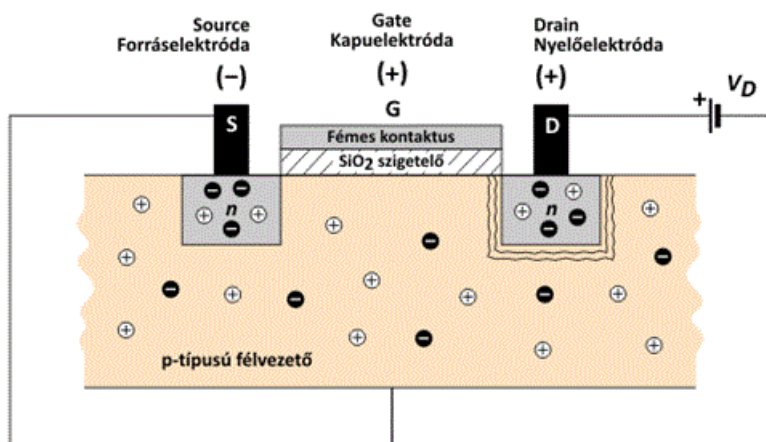
$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{ref}}{p_{min.ta}}$$

1.1.2. Kémiaileg érzékenyített térvezérlésű tranzisztorok (Chemically Sensitive Field Effect Transistor-CHEMFET)

Az integrált áramkörök elterjedésével az alkatrészek miniatürizálása is nagy lépésekkel haladt. Ebben a folyamatban fejlesztették ki a FET-eket, majd ezek célszerű átalakításával a kémiai anyagokra érzékeny CHEMFET-eket és az ion-szelektív ISFET-eket.

A FET-ek felépítése a tranzisztorokén alapul: p-típusú Si hordozón két, egymással nem érintkező n-típusú Si felületet alakítanak ki (forrás elektród, source; nyelő elektród, drain), melyekre a kivezetéshez fémes kontaktus is készül. Ezt követően az egész felületet szigetelő SiO_2 réteggel vonják be. Végül erre egy újabb szigetelő Si_3N_4

réteg kerül. A forrás és nyelő elektród közötti térben, a szigetelő rétegek fölé egy fém-oxid réteget helyeznek el, ez szolgál kapu (gate) elektródként (metal-oxide field effect transistor, MOSFET).



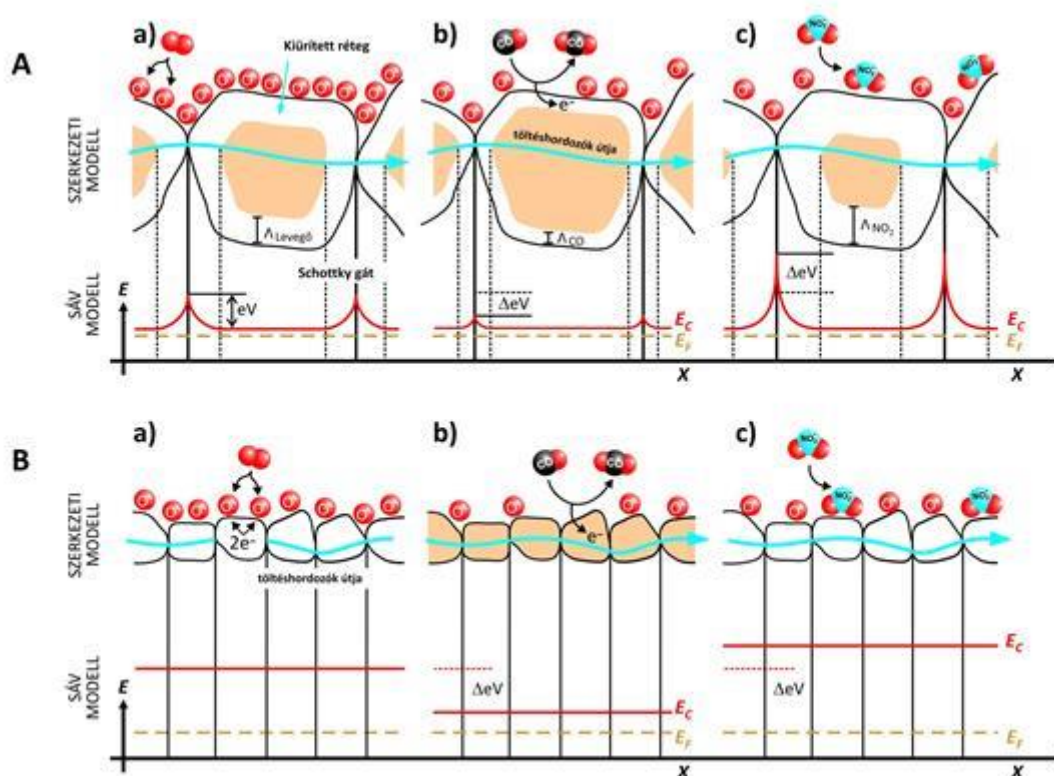
Egy FET eszköz működésének modellje

Működés közben a forrás és nyelő elektródok közé kapcsolt feszültség hatására áram nem folyhat, ha azonban a kapu elektródot elegendően nagy pozitív potenciálra kapcsolják, a kapuelektrod pozitív töltése a hordozóban előforduló elektronokat a közelbe vonzza. Ezáltal a forrás és nyelő elektródok között egy indukált n -típusú csatorna köti össze. Látható, hogy feszültség szint elérése után már áram folyhat a source és a drain között.

A CHEMFET-ben a kapuelektrod helyére pl. ionszelektív membránt elhelyezve az eszköz alkalmassá válik ionszelektív kémiai érzékelésre is (ISFET), Pd-ból készítve gázok (H_2 , NH_3 , CO) mérésre (GASFET) vagy gélben, polimerben immobilizált enzim esetén a reakció szubsztátjainak vagy termékeinek mérésére (ENFET).

1.1.3. Vezetőképesség mérésen alapuló gázszenzorok

A fémoxid alapú félvezető (*metal oxide semiconductor, MOS*) vezetőképesség mérésen alapuló gázszenzorok működési elve a következő. Egy 200-600 °C-ra melegített fém-oxid (SnO_2 , ZnO , TiO_2) szemcsékből álló réteg vezető tulajdonsággal rendelkezik. Levegővel érintkezve a felületén oxigén adszorbeálódik (oxidionok formájában). Az adszorbeálódott oxidionok miatt a felületen egy elektronokban elszegényedett réteg alakul ki, így a töltéshordozók a szemcsehatáron nehezen lépnek át (Schottky-gát), vagyis a szemcsék elektromos ellenállása megnövekszik a tiszta (oxigénmentes) állapothoz képest. Ez az oxidion réteg a mérendő, redukáló hatású gázok (pl. NH_3 , CO , CH_4 stb.) hatására fogyni kezd, aminek hatására a potenciál gát és így az elektromos ellenállás is lecsökken. Analóg okokból kifolyólag oxidáló gázok hatására (NO_2) az ellenállás növekedni fog. Fontos megjegyezni, hogy a szemcsék mérete igen fontos szerepet tölt be, ugyanis ha a szemcsék túl kicsik, a potenciálgát nem jön létre (egy átlagos ellenállás alakul ki), így az érzékelés sem valósulhat meg. A szenzor alapanyagok és azok szennyezői, valamint az alkalmazott hőmérséklet módosításával az egyes gázokra vonatkozó érzékenység módosítható.

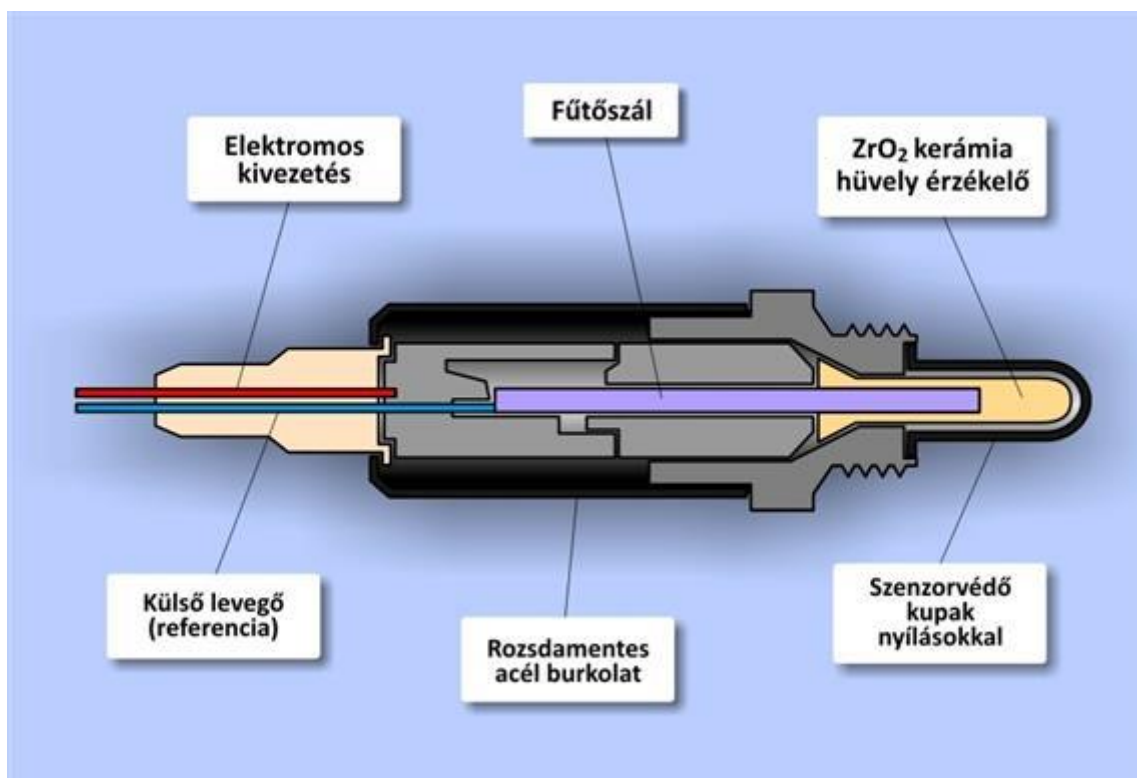


Konduktometriás gázszenzor mérési elve. A) Nagy méretű (kb. μm -es) szemcsék esetén B) nanométeres mérettartományú szemcséken

A vezetőképesség mérésen alapuló szenzorok közé tartoznak az azok a szenzortípusok is, ahol egymással szembe fordított, fésűs szerkezetű arany elektródokra vezető polimerekből (pl. polipirrol) leválasztott réteg kerül. Ennek felületén megkötődő gázmolekulák a félvezető polimer vezetőképességének változását okozzák. Ebből a gázkoncentrációval arányos elektromos jel képezhető vagy azonos koncentráció mellett a gázminőség megállapítható (pl. "elektromos orr").

1.2. Eszközök és módszerek

Gázok mennyiségi meghatározásának egyik fontos területe a belsőégésű motorok működése. Az elterjedten alkalmazott, műszaki nevükön " λ -szondák" felépítésüket tekintve szilárd elektrolitos oxigén szenzorok. Ezek a szenzorok az üzemanyag/levegő arány beállításához, valamint az égéstermékeket átalakító katalizátor működéséhez szolgáltatnak információt. Az optimális működéshez kb. $300\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletre kell őket fűteni; ezt a motor indulásakor külső hőforrással érik el, később azonban a kipufogógáz hője elegendő a szükséges hőmérséklet eléréséhez.



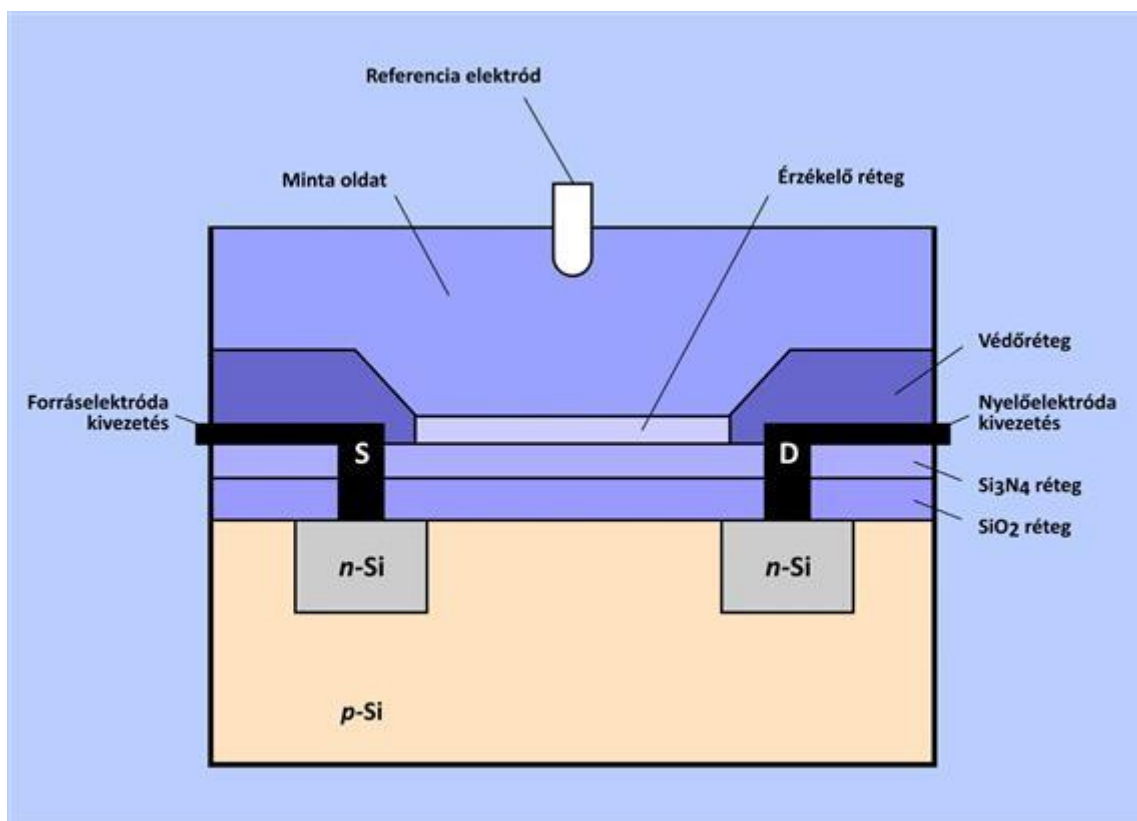
Egy λ -sonda vázlatos felépítése

A szenzort kívülről egy porózus fém ház védi. Ezen belül helyezkedik el a ZrO_2 tartalmú, szilárd elektrolitként szolgáló, egyik végén zárt kerámia cső, amely az elektromos kontaktus biztosítása céljából és katalitikus hatása miatt mindkét oldalán porózus Pt-bevonattal van ellátva. Ez külső oldalán a kipufogó gázzal, belső oldalán a környezetből származó tiszta levegővel érintkezik. E két gáztér oxigén koncentrációjának aránya alakítja ki a mérhető potenciált, mely 0,2 – 1 V közötti érték. Ha a mért potenciálkülönbség csökken, (feltételezve p_{ref} állandó), a kipufogógáz O_2 koncentrációja nagy, vagyis további üzemanyag mennyiség juttatható be, az üzemanyag keverék „szegény”. Növekvő értékeknél fordított a helyzet.

A gépjármű katalizátorok optimális működéséhez, vagyis a kipufogógázban előforduló CO , CH és NO_x átalakításához is megfelelő O_2 szint szükséges. Ez akkor valósul meg, ha a kipufogógáz parciális oxigén nyomása nagyjából megegyezik a levegőben lévővel. Ennek az oxigén szintnek a beállítása is a λ -sonda által mért értékek alapján történik.

A hagyományos λ -szondák mellett megjelentek más potenciometriás elven működős szenzorok is. Az Anturion Ltd (Nagy-Britannia) NO_x szenzora már közvetlenül a NO_x koncentrációt méri, nem a kipufogógázban maradt O_2 -t. Ehhez a gázt egy szenzor és egy referencia rétegen adszorbeáltatják, melyek elektrokatalitikus tulajdonsággal rendelkeznek és közös szilárd elektrolit-hoz csatlakoznak. A két különböző rétegen eltérő sebességű reakciók miatt alakul ki feszültség különbség a két réteg között. Ennek a szenzornak kb.1 ppm a kimutatási határa.

A CHEMFET-ekben egész eszközt – a kapuelektrod kivételével – egy szigetelő burkolattal látják el, csak a kapuelektrod érintkezik a mintával. A működésénél a legfontosabb paraméter, hogy a kapuelektrod megfelelő érzékenységgel rendelkezzen a mérendő komponensre nézve. Legegyszerűbb esetben a kapuelektrod felülete SiO_2 -ből készül, mely szilanol csoportokat is tartalmaz. Az $-OH$ deprotonálódása és protonálódása a pH változásának megfelelő mértékű. A növekvő H^+ koncentráció miatt potenciálkülönbség növekedni kezd a kapu és forrás elektródok között, ami a forrás-nyelő csatorna vezetésének növekedését, így az analitikai jel kialakulását eredményezi.



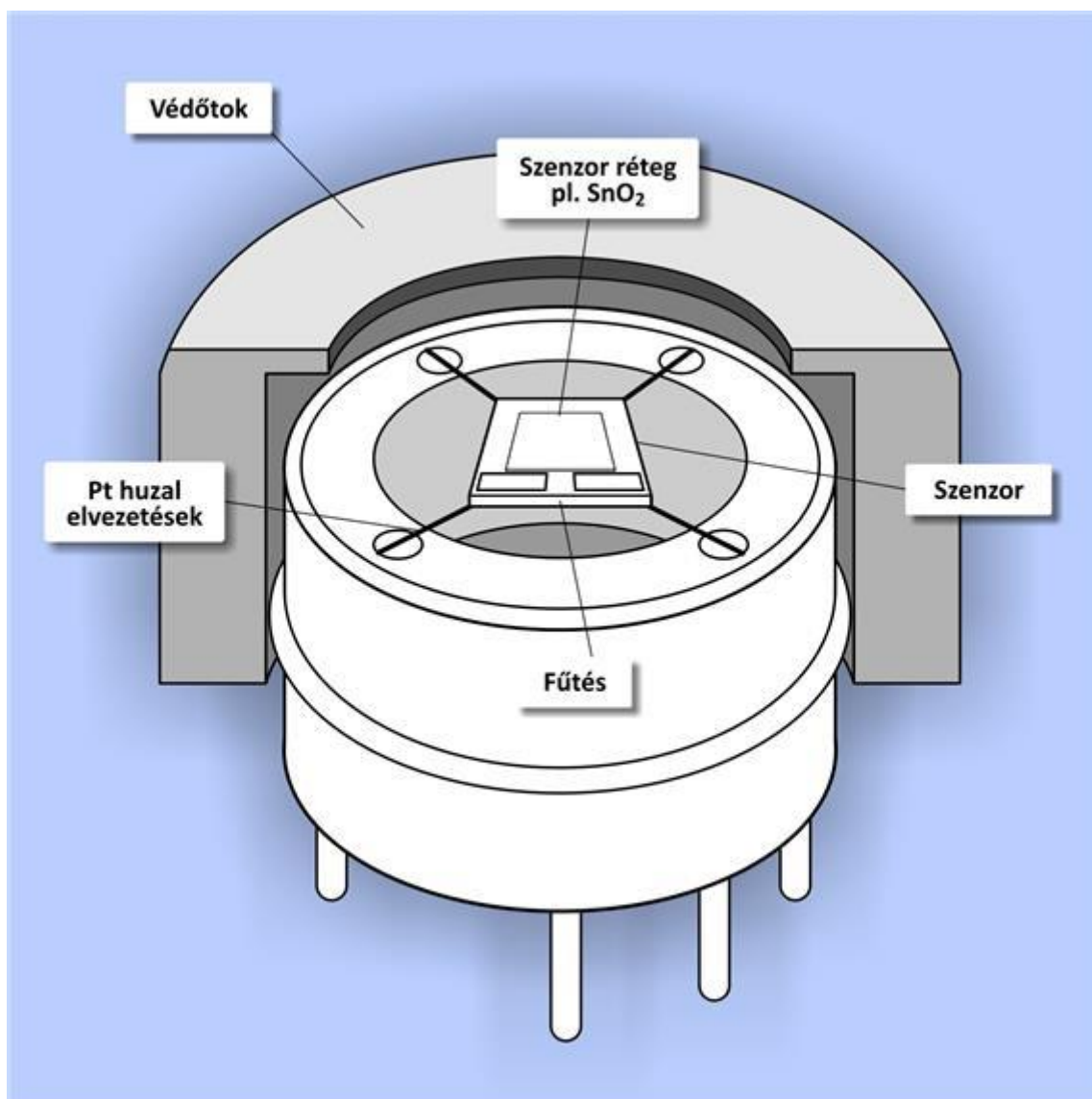
Egy ionszelektív CHEMFET érzékelő felépítése

A kapu elektród felületének érzékenyítésére fémrétegek (pl. Pd), polimer alapú ionszelektív membránok, enzimatartalmú rétegek, vagy immobilizált antitestek ill. antigének is alkalmazhatók.

Referencia elektródként a hagyományos pl. Ag/AgCl referencia elektródok használhatók. A FET-en jelentkező potenciál érték a kapu- és a forrás elektródok közé kapcsolt potenciál, valamint az ionszelektív érzékelőn kialakult potenciálok összege lesz, míg a mérhető forrás-nyelő áram a mérendő ion aktivitásával arányos. Gyakorlati alkalmazások során ezt az áramot konstans értéken tartják azáltal, hogy az ionaktivitás által kialakított potenciált folyamatosan kompenzálják. Ez a kompenzáló feszültség korreláltható a minta ionkoncentrációjával.

A FET alapú eszközök az elektronikai iparban kifejlesztett módszerekkel jól miniatürizálhatók, kompakt, olcsó szenzorok készülnek ilyen technológiával.

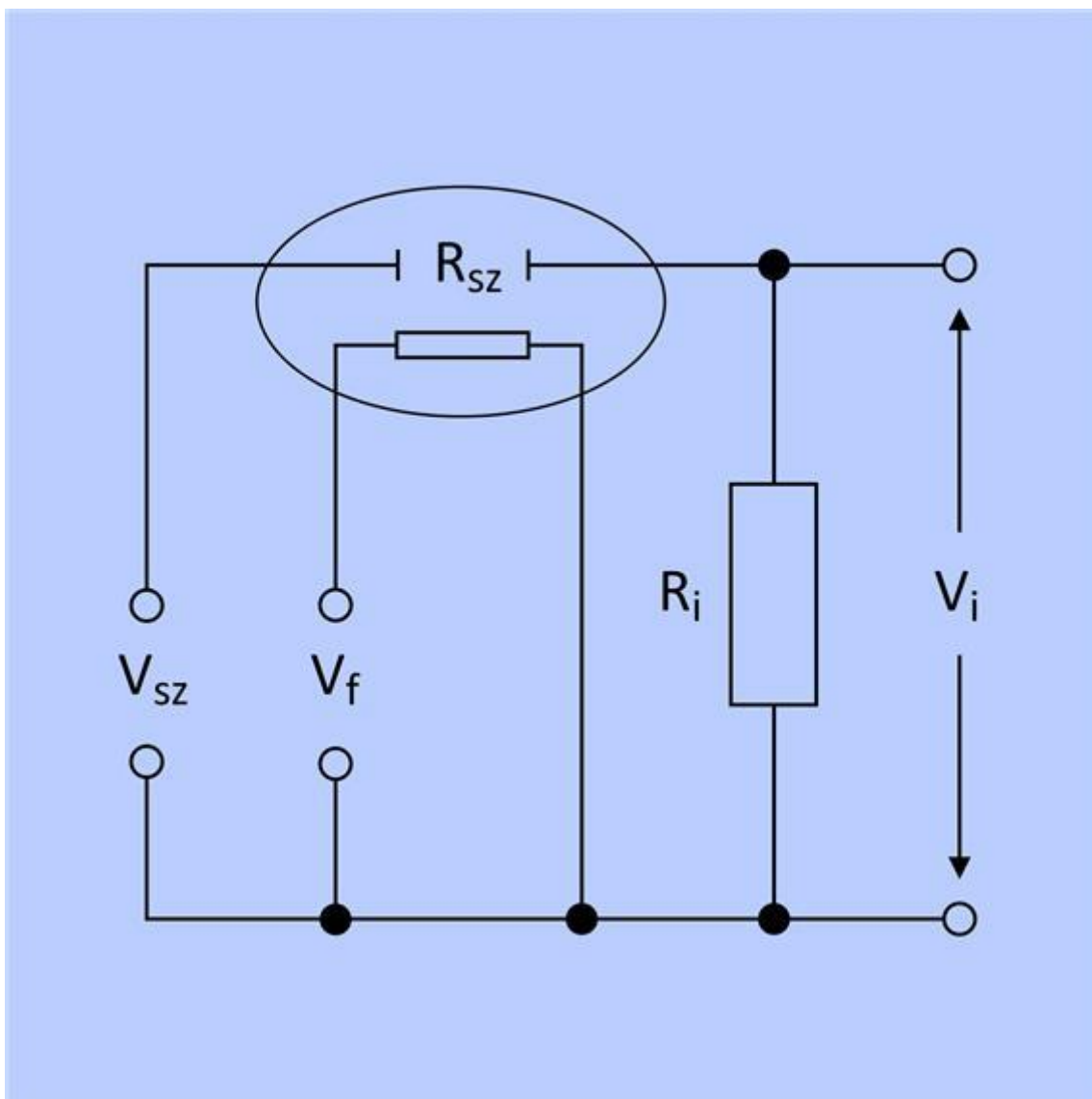
A gyakorlatban alkalmazott konduktometriás elven működő gázszenzorok ma nagy tömegben, olcsón előállított alkatrészek, ilyenek pl. a japán Figaro cég szenzorai is. Felhasználásuk széleskörű. Ilyeneket találunk a háztartási CO érzékelők egy részében, a füstjelzőkben, de ipari gázérezékelőkben is használatosak.



Egy konduktometriás gázszenzor felépítésének vázlata

Előállításukhoz szilícium hordozóra SiO₂-t építenek fel, amely jól ellenáll a magas hőmérsékletnek is. Erre kerül a fűtéshez használandó réteg, majd egy újabb SiO₂ réteggel fedik le. Ez a SnO₂ réteg, amely az érzékelő aktív felületét adja, tipikusan 1-2 mm² felületű. A Si hordozót ezután gyakran lemaratják, ezzel csökkentve az érzékelő hőkapacitását. A fűtéshez így 100 mW körüli teljesítmény is elegendő.

A mért gáz koncentrációja és az ellenállás között az alábbi összefüggés áll fent: $R \approx K \cdot c^n$, ahol K a konstans, c a gázkoncentráció, n 0,3-0,8 közötti érték, pozitív előjelű oxidáló, negatív redukáló gázokra. Egy ismert ellenállással (R_i) sorba kapcsolva, az azon eső és a szenzorra kapcsolt feszültségből (V_{sz}) számítható a szenzor ellenállása $R_{sz} = R_i \cdot (V_{sz} - V_i) / V_i$ (V_i a fűtéshez alkalmazott feszültség)



Egy konduktometriás gá szenzor jelét kiolvasó elektromos kapcsolási rajz (a bekarikázott rész jelöli a szenzort)

1.3. Analitikai teljesítőképesség

A szilárd elektrolitos potenciometriás szenzorok élettideje rendkívül hosszú, a mostoha alkalmazási környezetben a felületét érő szennyeződések mellett is években mérhető.

A membrán alapú elektródokkal szemben előnyös tulajdonsága a CHEMFET-eknek, hogy nem igényelnek előzetes nedvesítést, és szárazon is hosszú időn keresztül tárolhatók. Az érzékenység és a szelektivitás teljes mértékben a kapuelektrod felületétől függ. pH mérése esetén egy SiO_2 alapú érzékelő válasza általában 37-40 mV pH egységenként, azonban a legújabb pl. Si_3N_4 , Al_2O_3 réteggel készített érzékelőknél már elérhető a Nernst egyenletnek megfelelő, 59 mV/pH egység válasz is. Mindezek mellett a méréstartományuk lényegesen szűkebb, mint az üvegelektrodnál, bár előnyük a kicsi méret, az elektrolitmentesség, a gyors beállítás és nem utolsósorban, hogy nem törékenyek.

CHEMFET-ek esetében, mivel a kémiai érzékeny réteg élettartama korlátozott, ez szabja meg a szenzor élettartamát is.

A FET-ek gyakorlati alkalmazását akadályozza, hogy a mikroelektronikai alkatrészek nagyon érzékenyek a környezeti paraméterek (hőmérséklet, nedvesség, sugárzás) megváltozására. A kifejlesztése után ezért 20 évnek kellett elteltetni, mire a piacon megjelentek a környezeti hatásoktól már kellő szigeteléssel védett, gyakorlatban is használható ilyen típusú szenzorok. További problémát jelentett azonban a méretben és analitikai

paramétereiben is megfelelő referencia elektród. A miniatürizáláshoz leginkább a FET alapú referencia elektródok alkalmazása tűnik megfelelőnek. Az így épített, pH mérésre alkalmas szenzorok ma már nagy számban találhatók a piacon is.

A vezetőképesség mérésen alapú gázszenzorok válaszideje rövid (néhány másodperc), amely előfűtés alkalmazásával tovább csökkenthető. Az érzékenység növelése a szenzorréteg összetételének módosításával érhető el, a kimutatási határ pl. ZnO alapú érzékelő esetén különböző szerves vegyületek gázaira már 1-50 ppm. Legfőbb hátrányuk, hogy az érzékelők szelektivitása nagyon csekély. A zavaró gázok szűrésével, esetleg a hőmérséklet változtatásával, amely az oxidréteg reakciókészségét befolyásolja, lehet kismértékben javítani rajta, azonban komplex minták kvalitatív elemzésére ezek a szenzorok nem alkalmasak.

A környezet páratartalma is nagymértékben befolyásolja a működésüket. Növekvő páratartalom esetén a szenzor ellenállása csökken, azonban nagyon száraz környezetben előfordulhat, hogy a mérendő gáz jelenléte esetén sem képest azt érzékelni. Ekkor a gáztér páratartalmának növelése szükséges.

Felhasználási körük (mindezek ellenére) széles: kereskedelmi forgalomban kapható gázérezékelők jelentős része MOS típus szenzoron alapul, gépjárművekben TiO₂ alapú λ -szonda típusok, vizekben oldott oxigén mérése, vízben oldott szerves vegyületek mérésére (víz elpárologtatása után visszamaradt szerves anyagok oxigén jelenlétében történő reakciójának mérésére – oxigén szenzorként)

A polimerekből kialakított gázszenzorok esetében különféle szubsztituensekkel módosított polimer származékok eltérő jelet adnak egyes gázokra. A többféle szenzorral végzett szimultán mérésekből fejlett kemometriai kiértékelés (pl. neurális hálózat) segítségével már lehetőség van egyes komponensek kvantitatív és kvalitatív meghatározására is. Ezekon alapulnak a „elektronikus orr” jellegű szagérezékelő eszközök.

Elektrokémiai szenzorok legfontosabb alkalmazási területei: orvosi diagnosztika, vér analízis (pl. pH, O₂, CO₂, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), gépkocsi lambda szonda (O₂) és a környezetanalitika.

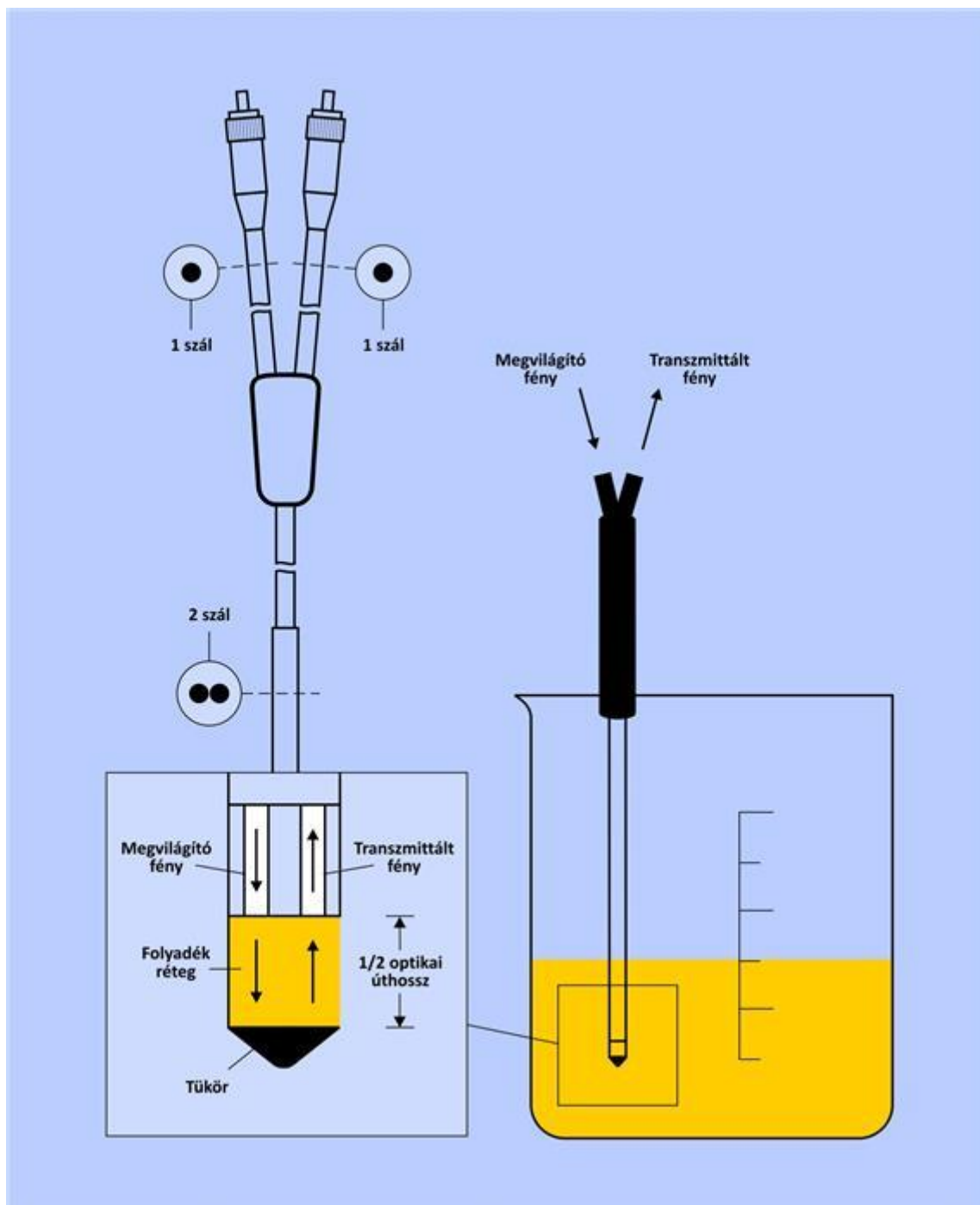
1.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Milyen lehetőségeket ismer az gáz halmazállapotú oxigén koncentrációjának mérésére?
2. Hogyan és miért változik egy konduktometriás (MOSFET) gázszenzor ellenállása, ha növekszik a környezetében lévő NO₂ gáz koncentrációja?
3. Magyarázza el, hogyan lehetséges FET alapú pH mérő berendezést kialakítani!

2. Optikai elvű kémiai szenzorok

2.1. Működési elv

Az optikai elven működő kémiai szenzorokban az analitikai jelet a minta és elektromágneses sugárzás között fellépő kölcsönhatás alapján képezzük. Mivel ezen kölcsönhatások vizsgálatához az asztali műszerekben szokásos foton források, analizátorok és detektorok szükségesek, ezért tisztázni szükséges, hogy mi a különbség a miniatürizált spektrométerek és az optokémiai szenzorok között. Az optokémiai szenzorok a spektrofotometriás mérőcellák olyan módosításának tekinthetők, amelyekben (vagy amelyek felületén) olyan kémiai receptorréteget alakítanak ki, ami a mérendő kémiai komponens szelektív megkötődését (feldúsulását) okozza, miáltal a mérhető optikai jel nagysága és a mérés szelektivitása is nő. Amennyiben ilyen kémiai érzékelő réteg nincs az elrendezésben, akkor nem beszélhetünk optokémiai szenzorról, csak miniatürizált spektrométerről. Természetesen a két elrendezés kombinációja is megvalósítható. Az alábbi kép egy abszorpcós elven működő, miniatürizált, száloptikás spektrométeres mérést mutat be.



Szálóptikás abszorpciós spektrometriai mérés vázlatja

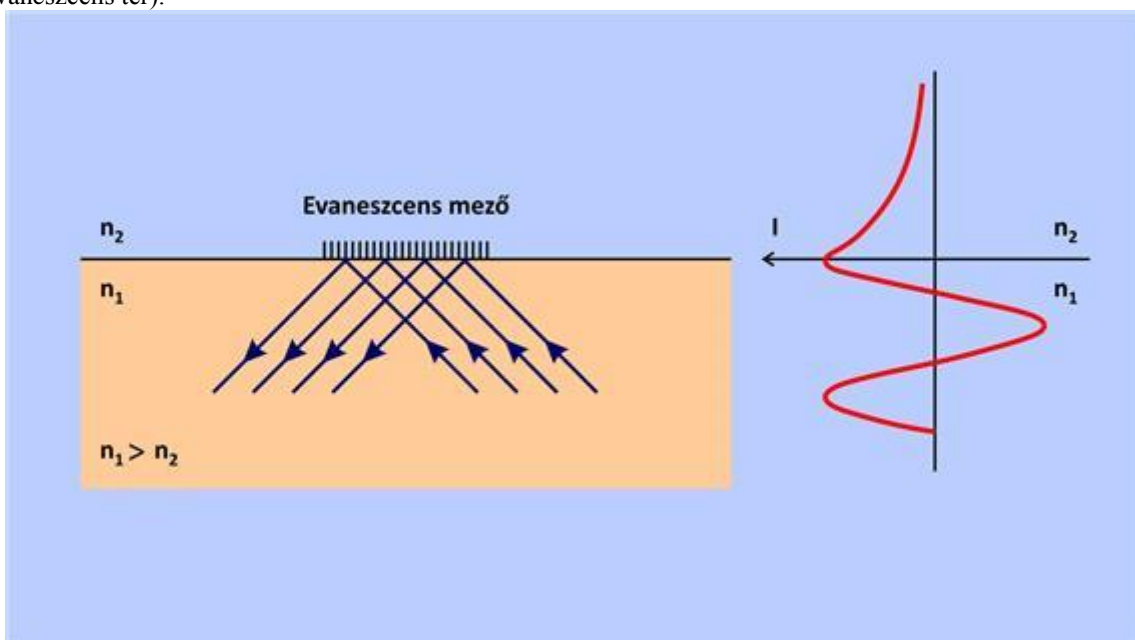
A fény és a minta kölcsönhatásának típusa alapján abszorpciós, reflexiós, transzmissziós, törésmutató mérésen, polarizációs vagy fluoreszcens elven működő optikai szenzorokat különböztetünk meg. A legegyszerűbb elrendezésekben a méréshez szükséges optikai elemeket egy asztali spektrométer szolgáltatja, a fény mintához illetve onnan vissza vezetését optikai szálak felhasználásával oldják meg. Ezzel az elrendezéssel a fényforrás és a detektor a mintától távol tartható, csak az optika szálakat kell a mintához vezetni. Az optikai szálak felépítésével és működésével bővebben a 3.5. fejezet [36] foglalkozik.

Optikai szenzor kialakításának legegyszerűbb esete, amikor egy optikai szál végén egy alkalmas receptor réteget (pl. savas vagy lúgos kémhatású anyagok érzékelésekor egy sav/bázis indikátort) immobilizálnak. Az indikátornak a mintával kialakuló kölcsönhatása nyomán létrejövő színváltozás mérése (pl. fényabszorpciós vagy fluoreszcenciás spektrum megváltozása alapján) juthatunk az analitikai információhoz a szokásos spektroszkópiai módszerekkel. A megfelelő indikátor kiválasztása gondos mérlegelést igényel, mivel a minta

molekulákkal képződött komplex stabilitásának kicsinek kell lennie a reverzibilitás eléréséhez (regenerálhatóság), azonban kellően stabilnak kell lennie ahhoz, hogy megbízható, reprodukálható jel képződjön kis koncentrációk esetén is.

Az indikátorok helyett lehetséges más szelektív kémiai felismerést lehetővé tevő komponensek rögzítése is az optikai szenzorokon. Ilyenek lehetnek többek között az immunkémiai detektálást lehetővé tevő antitestek vagy antigének. Ekkor a szenzor felületén immobilizált molekulához nagy szelektivitással kötődik a ligandum. A kapcsolat létrejöttét a nagy érzékenysége miatt általában fluoreszcens detektálással valósítják meg.

Az optikai szenzoroknál nem csak az optikai szál végén kilépő fény energiája használható fel az minta gerjesztésére. A szálon végighaladó fény ugyanis – megfelelő körülmények között – visszaverődik a szál faláról, miközben energiájának egy része kicsatolódik a fényvezetőt határoló közegbe. Az ilyenkor a közeghatáron átlépő fény az evaneszcens hullám, amelynek behatolási mélysége mindössze 100-200 nm, miközben intenzitása exponenciálisan lecsökken. Tehát csak a hullámvezető felszínéhez közel lévő molekulák gerjeszthetők vele (evaneszcens tér).



Az evaneszcens tér kialakulása

Az evaneszcens elektromágneses tér intenzitásának csökkenése leírható az alábbi egyenlettel:

$$I(z) = I_0 e^{-\frac{z}{d}}$$

ahol $I(z)$ a felszínre merőlegesen a közeghatártól z távolságra mért intenzitás, I_0 a beeső fény közeghatáron mért intenzitása, d a behatolási mélység és z a hullámvezető felszínétől mért távolság.

A behatolás mélysége (d) pedig az alább egyenlettel adható meg:

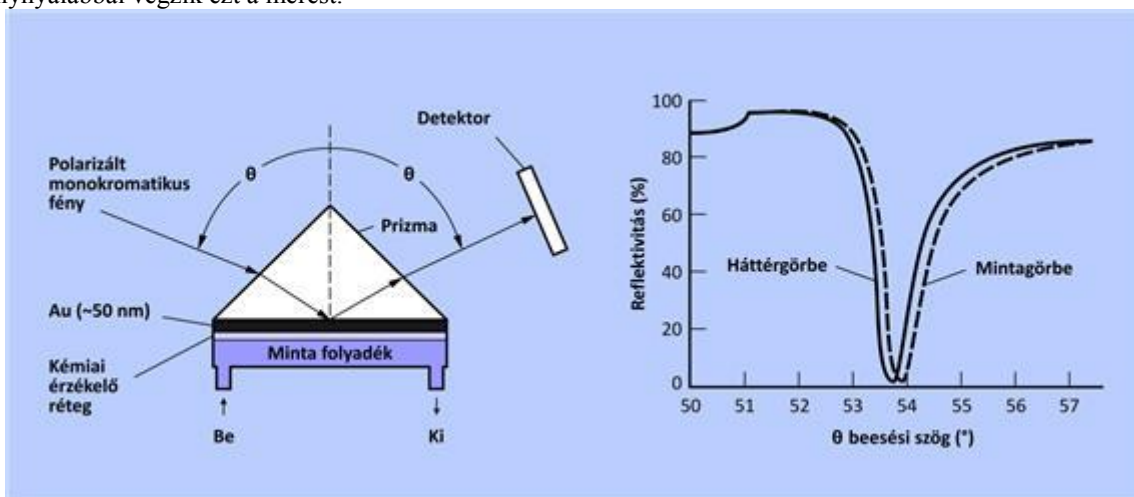
$$d = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \alpha - n_2^2}}$$

Az evaneszcens tér nagysága tehát függ a beeső fénynyaláb hullámhosszától (λ), a beesési szögtől (α) és a két közeg törésmutatójától (n_1, n_2), általában 30-300 nm közötti távolság. Az ilyen elven működő szenzorokat teljes belső visszaverődésen alapuló vagy ATIR (*attenuated total internal reflection*) szenzoroknak nevezik.

Az evaneszcens tér tulajdonságait kihasználó szenzorok esetében a becsatolt és a kilépő fény intenzitásának csökkenésén keresztül határozható meg a minta koncentrációja.

Hasonló elven működik a felületi plazmon rezonancia (*Surface plasmon resonance, SPR*) spektroszkópia módszere is, azonban ez esetben a hullámvezetőt körülvevő közeg törésmutatójának változása okozza a

jelváltozást. A hullámvezető felületét vékony (kb. 50 nm) fém réteggel bevonva, a fémbe lévő felületi plazmonok (a vezetési elektronok mozgásához kapcsolódó elektronsűrűség hullámok) az elektromágneses sugárzás (fény) hatására gerjeszthetők lesznek. Ennek feltétele, hogy a plazmonok energiája megegyezzen a fényimpulzus felülettel párhuzamos komponensével. Ekkor a fényimpulzus energiáját átveszi a felületi plazmon és egy rezonanciajelenség jön létre. A fény becsatolásához legtöbbször egy prizmat használnak. A prizma és a besugárzó fénynyaláb szögének változtatásával megtalálható az a beesési szög, melynél a rezonancia és így a gerjesztés létrejön, mivel ekkor a kilépő fény intenzitásában egy minimum észlelhető. A létrejövő evaneszcens hullám ez esetben is a mintának csak egy kis, néhány 100 nm-es mélységébe hatol be, ezért csak a felület közeli pl. adszorbeálódott mintarétegek elemezhetők. A gerjesztett felületi plazmon az energiájának egy részét emittálja, ami detektálható lesz. Az érzékenység (a szög mérésének pontossága) érdekében polarizált fénynyalábbal végzik ezt a mérést.



Egy SPR készülék működési elve

2.2. Eszközök és módszerek

Általánosságban elmondható, hogy a hagyományos spektroszkópiai módszerek átültethetők optikai szenzorokkal elvégzett mérésekre is.

Az optódokat általában az optikai szálak érzékelőkhöz készített célkészülékekkel, száloptikás fotométerekkel használják. Ezek kisméretű, kompakt eszközök, melyek a detektáláshoz szükséges alkatrészeket tartalmazzák. Az optikai elrendezése gyakran Czerny-Turner rendszerű, mozgó alkatrészek nélküli (lásd 3. fejezet [16]).

Fluoreszcenciás bemerülő szonda segítségével történhet pl. az oldott O_2 koncentráció meghatározása. Ehhez egy modulált LED fényforrástól (vagy diódaléztől) érkező optikai szál végére például egy hidrofób rétegben immobilizált ruténium-fenantrolin $[(Ru(phen)_3)]^{2+}$ fluorofor réteget rögzítenek. Ez a fluorofor 447 nm-en gerjeszthető és 600-630 nm-es hullámhosszú fényt emittál. A gerjesztett fluorofor triplett állapotú oxigén molekulának ütközés révén átadja az energiáját, ezzel a fluoreszcenciára képes molekulák száma csökken. A fluoreszcencia csökkenés tehát arányos a szenzorréteggel érintkező gáz vagy folyadék oxigén koncentrációjával. Az emittált fényt egy interferencia szűrő után a detektor felé vezető optikai szál vezeti el, ahol a jelátalakítás megtörténik. Az emittált fény intenzitása és az oxigén parciális nyomása közti összefüggést a Stern-Volmer egyenlet adja meg:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k \times p_{O_2}$$

ahol I_0 a 0% oxigén mellett mért intenzitás, I a p_{O_2} parciális oxigén nyomás esetén mért intenzitás, τ a fluoreszcencia élettartam, k a Stern-Volmer együttható, amely a szenzorra jellemző érték és a hőmérséklet is befolyásolja.

Sav-bázis tulajdonsággal rendelkező vegyületek (pl. NH_3 , CO_2 , NO) koncentrációja sav-bázis indikátorok receptor rétegeként való alkalmazásával meghatározható. Ezen megoldások szelektivitása igen gyenge, de egyes alkalmazásokban megfelelő.

Az SPR elrendezésben meg kell különböztetni az Otto- és a Kretschmann-elrendezésű rendszert. Az Otto-rendszerű SPR készülékben a prizmaéhoz közel, az evaneszcens téren belül viszik a fémréteget, de az nem érintkezik a prizmával, míg a gyakoribb, Kretschmann-elrendezésnél az üvegre közvetlenül párologtatják rá az Au filmet. A legújabb módszerek közé tartozik az SPRi képalkotás (SPR Imaging), ahol egy kamera segítségével folyamatosan nyomon követik az adszorpció folyamatát, a megkötődött molekulák mennyiségét.

2.3. Analitikai teljesítőképesség

Fluoreszcenciás mérésekkel érhető el a legalacsonyabb kimutatási határ, mely a mM- μ M tartományba esik. Alacsonyabb kimutatási határhoz rövidebb fluoreszcencia élettartam szükséges. A szenzor lineáris tartománya nagyjából egy nagyságrendnyi. A korábban említett O_2 szenzor esetén 2 μ M kimutatási határ érhető el a fluorofor 1 μ s fluoreszcencia élettartama mellett. Indikátort alkalmazva az optódoknál az indikátor pK-ja fogja meghatározni a szenzor dinamikus tartományát, amely tipikusan kb. egy koncentráció nagyságrend. A kimutatási határt az indikátor mennyisége szabja meg, mivel nagyobb indikátor koncentrációnál nagyobb jelváltozás érhető el, azonban eközben egy hígabb mintából hosszabb idő alatt fogja csak a jelváltozást létrehozni. Ezek alapján így akár nM tartományt is el lehet érni, azonban a szenzorok válaszüzeje ekkor jelentősen megnő a tipikusan 1-5 perces értékről.

Az első SPR mérések során önszerveződő rétegek vastagságát vizsgálták az adszorpciójuk során. Ehhez a rezonancia frekvencia, vagyis a reflektancia minimum értékének eltolódását mérték. A rezonancia frekvencia eltolódás $0,1^\circ$ nagyságrendű volt. Polimerek és biológiai minták vizsgálata ma is gyakori az SPR technikával. Napjainkra a nagyfelbontású eszközök 10^{-5} fok felbontással is képesek mérni (polarizált fény alkalmazásával), így a módszerrel elérhető kimutatási határ akár 50 pg/mm² is lehet.

2.4. Jellegzetes alkalmazási területek

Az optikai szenzorok nagy előnye, a távoli érzékelési lehetőség. A hullámvezetővel a fény néhány cm-től akár km-es távolságokra is eljuttatható az optikai eszközöktől. Mivel a teljes spektrális tartomány elemezhető, a szelektivitás ezáltal is növelhető.

Az optikai szenzorokat az elektrokémia szenzorokkal összevetve megállapítható, hogy az optikai szenzorok elektromágnesesen zavarvédettek, így pl. erős elektromos térben is használhatók. Referencia elektród nem szükséges hozzájuk, ami egyszerűsíti felépítésüket. Az optikai szenzorok hátrányai közé tartozik, hogy működésüket zavarhatják a környezetben előforduló intenzív fényforrások.

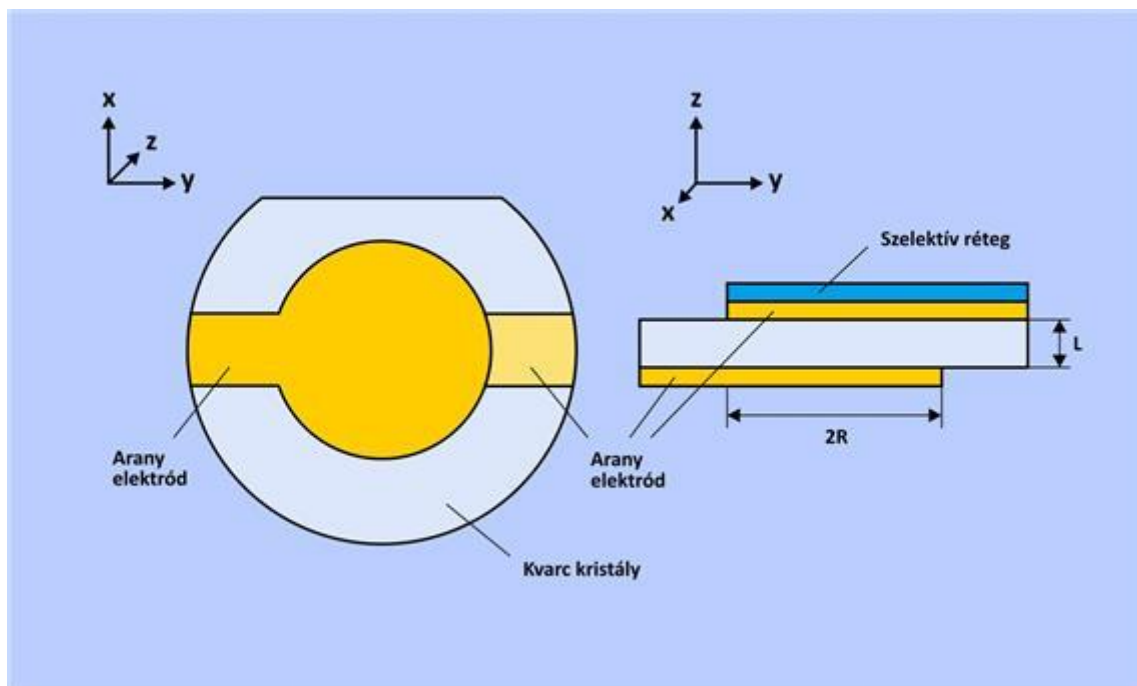
2.5. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Jellemezze az optikai szenzorok felépítését!
2. Hogyan alakul ki az evaneszcens tér? Milyen tulajdonságai vannak?
3. Írja fel a Stern-Volmer-egyenletet és magyarázza el jelentését!

3. Tömegváltozás mérésén alapuló kémiai érzékelők

3.1. Működési elv

Tömegváltozás alapján működő szenzorokban leggyakrabban a rezonancia frekvencia változása alapján működő mechano-akusztikus szenzorokat alkalmaznak. Ezek közül a piezoelektromos kvarckristály mikromérleget (*quartz crystal microbalance*, *QCM*) és a felületi akusztikus hullám (*surface acoustic wave*, *SAW*) szenzorok működését tekintjük át.



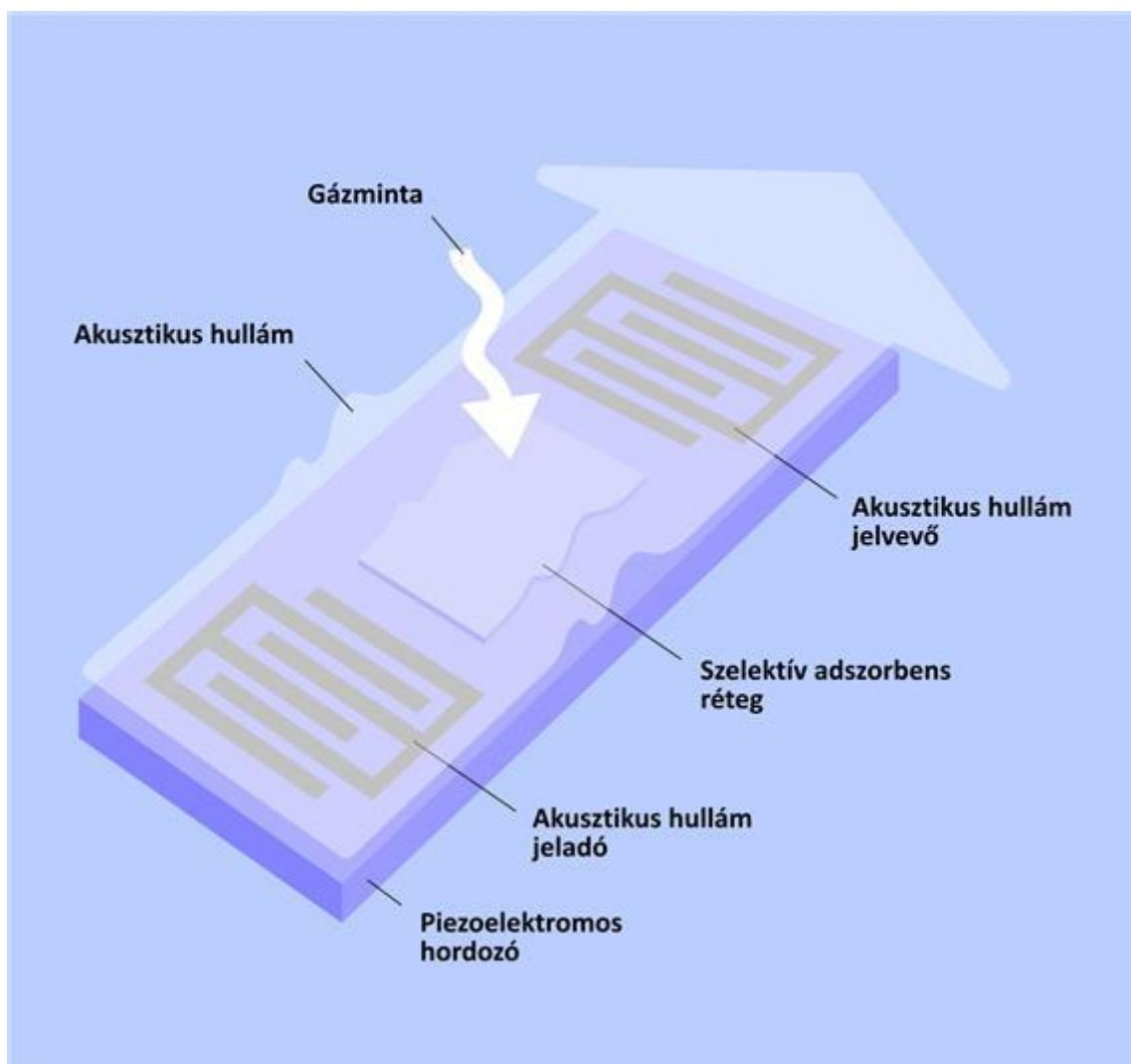
Egy kvarckristály rezonátor szerkezete

Egy piezoelektromos kristály pl. kvarc, elektromos tér hatására megváltoztatja a méretét, vagy nyomás hatására a felületein elektromos potenciálkülönbség jelentkezik. Egy ilyen kristály vékony szeletének véglapjain a kristály méretének és tömegének megfelelő frekvenciájú váltakozó feszültség (10-20 V/cm) alkalmazásával rezonancia érhető el, amely harmonikus oszcillatorként stabilan, hosszú időn keresztül is fennáll (pl. a mai elektronikus órákban is ilyen kristály stabilizálja a működés ütemét). Az elektromos hozzávezetések legtöbbször arany vagy króm anyagúak (a króm jól tapad mind a kvarc, mind az arany felülethez). A kristály vagy az egyik elektród felületét szelektív adszorbenssel bevonva a felületén megkötődő anyag a tömegét megnöveli, ezen keresztül pedig lecsökken a kristály rezonancia frekvenciája is. Deszorpció után a kristály visszatér a korábbi frekvenciájához. A Sauerbrey-egyenlettel adható meg a tömegváltozás ($\Delta m/g$) hatására bekövetkező rezonancia frekvencia változás ($\Delta f/Hz$):

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A \sqrt{\rho_q \mu_q}} = -2.3 \times 10^{-6} \frac{f_0^2 \Delta m}{A}$$

ahol f_0 (Hz) a nem terhelt kristály rezonancia frekvenciája, A a felülete (cm^2), ρ a sűrűség (kvarcnál $2,648 g/cm^3$), μ a nyírási modulus (kvarc esetében $2,947 \times 10^{11} g/cm \cdot s^2$)

A SAW szenzorokat egy piezoelektromos tulajdonságú hordozón, többnyire kvarc kristály felületén alakítják ki. A szenzor két végén interdigitális (fésűszerű) elektródokat helyeznek el, melyből az egyik adóként, a másik vevőként működik. Az adóra 30-300 MHz frekvenciájú váltófeszültséget adva egy mechanikus (akusztikus) és elektromos tulajdonságokkal egyaránt bíró hullám jön létre, amely a hordozó felületén tovább fog terjedni, mégpedig a lapka kialakítása miatt a vevő irányába. A vevő elektródon a piezoelektromos hatás miatt a hullám visszaalakul feszültség jellé. A terjedési sebesség kiszámítható az alkalmazott frekvencia és az interdigitális elektródon belüli egyes lemezek közti távolság szorzataként. Az adó és a vevő között lévő térrészben azonban a hullám terjedését befolyásolják a felszínen adszorbeálódott anyagok. Ezek jelenlétében az oszcillátor elhangolódik, mégpedig az adszorbeált anyag tömegével arányosan. Az egy adszorpciónak nem kitett, referencia csatorna frekvenciájához képest bekövetkező frekvencia változásból ki lehet számítani az adszorbeálódott anyag tömegét. A hullám más paramétereinek megváltozása, így a fáziskülönbség (késés) és az amplitúdó csökkenés is felhasználható a tömeggel való korreláció kiszámítására, a legpontosabb és más módszerekkel való összevetést lehetővé tévő azonban a frekvencia eltolódáson keresztül történő meghatározás.



A felületi akusztikus hullám (SAW) szenzorok működésének vázlatja

3.2. Eszközök és módszerek

A tömegmérésre alkalmas szenzorok jelváltozást akkor mutatnak, ha a szenzor és a minta között nettó tömegváltozás lép fel a felületi adszorpció miatt. Ezért használatuk főként egyensúlyban lévő rendszerek vizsgálatára korlátozódik, kinetikai viszonyok felderítésére nem alkalmasak. Szintén korlátot jelent folyadékokban történő mérés, mivel a rezonanciát itt nem csak tömegváltozás módosítja, hanem a folyadék viszkozitása, a kristály sűrűdése, vagy szolvatációja is. A kristály felületén elhelyezett elektródok nem nyúlhatnak azonos elektrolitba, hiszen ez rövidzárat okozna, lehetlenné tenné a mérést, ezért vagy elszigetelik egymástól a két elektrolitot, vagy csak az aktív szenzorréteggel ellátott oldal merül az oldatba.

Környezetanalitikában kvarc-kristály mikromérleggel megfelelő adszorbenst választva gázhalmazállapotú mintában számos toxikus anyag mérhető, így többek között ammónia, hidrogén szulfid, ózon, kén-dioxid, higany, de meghatározható vele a légköri por koncentráció is. Immunanalitikában megfelelő antigén-antitest kölcsönhatásokkal nagy szelektivitású mérések is végrehajthatók. Fémbevonattal ellátott kristályokra vezető polimerek választhatók le, a polimerizáció közben folyamatosan nyomon követhető a levált anyag tömege. Fontos megemlíteni, hogy a szelektív érzékelő réteg, vagy a fémbevonat önmagában is befolyásolja (csökkenti) a kvarckristály rezonanciáját, és egy Au vagy Pt film már önmagában is nagyon lecsökkenti a mérhető tömegváltozás tartományát.

Napjainkban a miniatürizálási trendek a QCM-nél is fellelhetők, az elmúlt évtizedben a kvarckristály rezonátorok átlagos térfogata mintegy századára csökkent.

A SAW szenzorok általában úgy készülnek, hogy egy közös hordozón alakítják ki a mérő és a referencia szenzort is. Ehhez a szenzor közepére elhelyezett adótól mindkét oldalra elhelyeznek egy-egy vevőt, az egyik elektród pár közé pedig az adszorbens felületet is. A hordozó nagyrészt kvarc, de készülhet szintén jó piezoelektromos tulajdonságokkal bíró LiNbO_3 -ból is.

A felületi akusztikus hullám hatást használó szenzorok gáztérben használhatók, az ilyen elven működő gázérzékelők a kvarckristály rezonátornál látott módon különféle szelektív polimer rétegek alkalmazásával számos gáz mérésére képesek, akár ppt koncentrációban is.

Érdekesként megjegyezzük, hogy a SAW technológiára épül az érintőképernyők legújabb generációja is. Ilyen felhasználásnál az üvegfelület mindkét irányában, de különböző frekvenciával megrezgetik. Az érintés során mindkét oszcillátor jele megváltozik, így az érintés helye, sőt annak erőssége is detektálható lesz.

3.3. Analitikai teljesítőképesség

A kvarckristály rezonátoroknál használt 10-15 MHz frekvencia 0,01 MHz felbontással mérhető, ezek alapján 1-10 pg elméleti alsó méréshatárt lehet elérni piezoelektromos szenzorokkal. A tipikus méréstartomány a kristály mérete és az elektronika függvényében inkább a μg -ng tartományba esik. A kereskedelmi forgalomban kapható SAW szenzorok nagyobb érzékenységgel rendelkeznek, mivel az itt alkalmazott frekvencia akár 1 GHz is lehet, így a kimutatási határ már a femtogramm tartományba is eshet. A SAW szenzor érzékenysége megadható a $K/(\rho\lambda)$ értékkel, ahol a K kristály lapjára jellemző konstans, ρ az kristály anyagának sűrűsége, λ az akusztikus hullám hullámhossza. 158 MHz frekvenciát feltételezve akár $0,2 \text{ ng/cm}^2$ kimutatása határ is elérhető.

A tömegváltozást mérő szenzorok tipikus alkalmazási területei a polimerek, felületaktív anyagok, felületi bevonatok vizsgálata, de biomolekuláris adszorpció, antigén-antitest kölcsönhatás és sejt adhéziós folyamatok vizsgálatára is gyakran alkalmazzák őket.

3.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Mutassa be egy piezoelektromos szenzor felismerő és jelátalakító részének működését!
2. Mit ad meg a Sauerbrey-egyenlet?
3. Mi az oka a felületi akusztikus hullám kialakulásának és terjedésének?

4. Lab-on-a-chip eszközök

Napjainkban az analitikai vizsgálatok elvégzésére használt készülékek megfelelő pontossággal képesek a vizsgált minta minőségi, mennyiségi vagy akár szerkezeti meghatározására is. A nagyszámú minta gyors elemzésének igénye hívta életre az automatizált analitikai eljárásokat, amelyekről a 9. fejezetben [128] bővebben olvashatunk. Ezek a készülékek már kielégítik a legtöbb elvárt sebességi és pontossági paramétert, azonban emellett a nagy méret, a magas reagens és minta igény, valamint a gyakori karbantartási igény is a további integrálás, illetve miniatürizálás irányába mutat. Ezen a vonalon alakultak ki a mikrofluidikai eszközök, melyeket „Lab-on-a-Chip”-nek (LoC) vagy μTAS -nak (micro total analysis system) is neveznek. Az ilyen eszközökre jellemző a nagyfokú integráltság miatti kis méret és hordozhatóság, kevés minta és reagens igény miatt kevés hulladék képződik, gyors analízis várható a rövid szállítási távolságok és optimális anyagáramlás miatt. Az olcsón és jól reprodukálhatóan sorozatgyártásban készült chippek az egyszerű felhasználhatóságot célozzák meg.

4.1. Működési elv

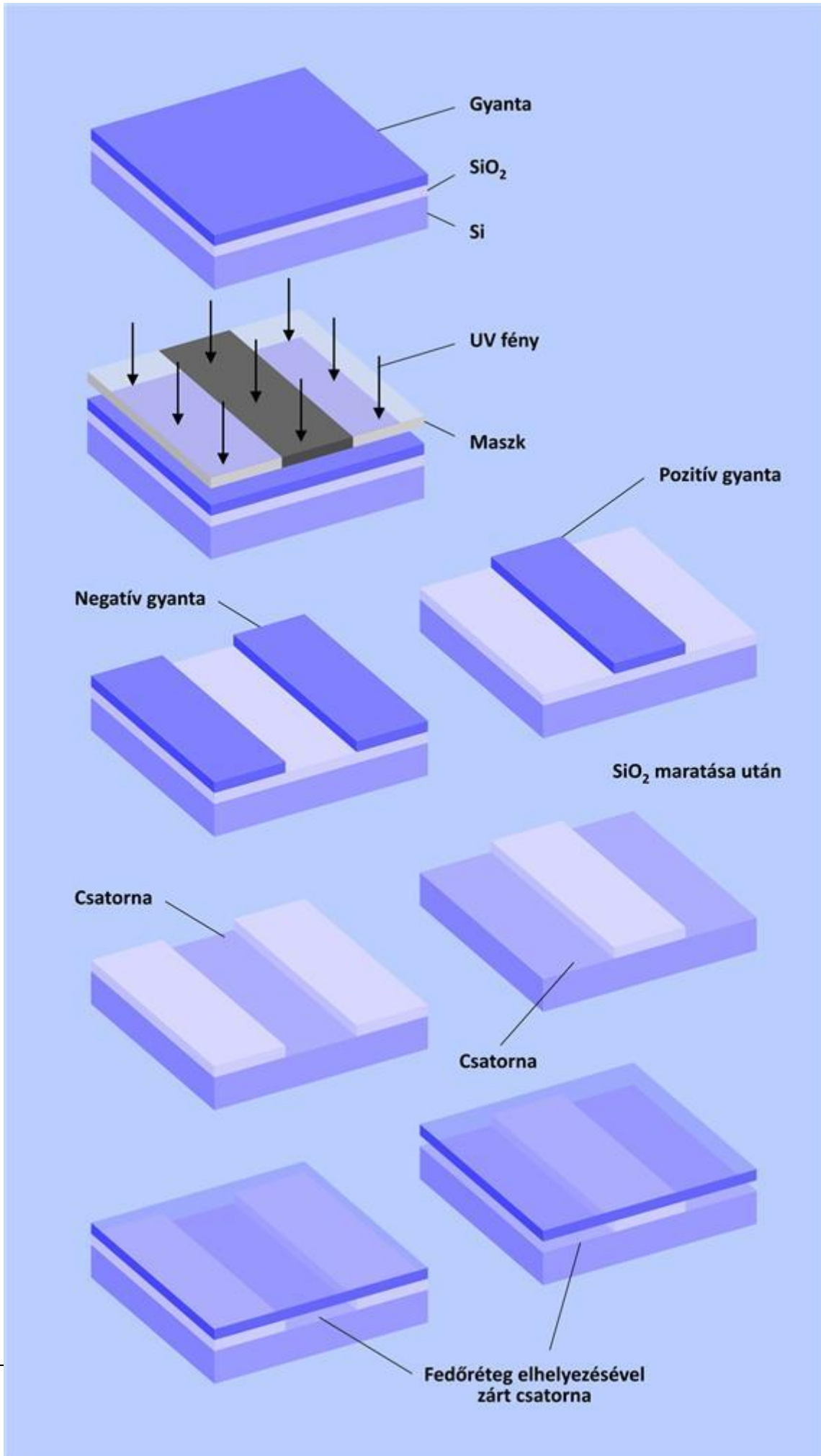
Mikrofluidikai módszerek kémiai elemzésben való felhasználásánál kis térfogatú mintákat injektálnak be az analízishez kialakított csatornába. A leggyakoribb kromatográfias és elektroforetikus úton történő elválasztás során nyomás- vagy feszültségkülönbség hatására nagyon kicsi mintatérfogatot injektálnak, majd az elválasztás után az egyes komponenseket detektálják.

Új megközelítést jelent a mikrofluidikai eljárásokban az ún. „digitális mikrofluidika”. E módszernél folyadék cseppeket mozgatnak egy elektródrendszer felületén, ahol aztán a különféle reagens cseppek találkozásával megvalósítható a reagens keveredése, reakciója, majd detektálásuk is.

4.2. Eszközök és módszerek

A mikrofluidikai eszközök legkorábbi felhasználása kromatográfias módszerekkel történt (GC, LC), később az elektroforetikus elválasztás valamint a molekuláris biológiai alkalmazások (pl. PCR) is megjelentek.

A chipok készítéséhez a technológia az integrált áramköri elemek megmunkálásától érkezett (pl. fotolitográfia, nedves és száraz maratási eljárások, stb.). Sorozatgyártási igények esetén először egy öntő/nyomóforma elkészítése szükséges, amely a készítendő mintázat negatív lenyomatát tartalmazza. Egyedi eszközök készítésénél a közvetlen kialakítás is elképzelhető. Mindkét esetben a hordozóra (Si, üveg, polimer is lehet) el kell helyezni egy réteget, amelyen a mintázat kialakításra kerül. Ezt a réteget lehet aztán megmunkálni fotolitográfias eljárással. Az elkészített mintázat lezárása egy védőréteg elhelyezésével történik, amely a csatorna tetejét is adja majd. Az alábbi ábrán egy Si alapú chip készítésének lépéseit mutatjuk be.



Fotolitográfias eljárás lépései mikrofluidikai eszközök készítéséhez

Először a Si korong hordozóra SiO₂ réteget alakítanak ki annak teljes felületén, a kívánt csatorna vastagságnak megfelelően. Az oxid rétegre kerül a fényérzékeny polimergyanta, amely lehet UV fényre keményedő (negatív) és lebomló (pozitív) is. Egy előre elkészített maszkon keresztül, amely a kívánt csatorna negatív mintázatát hordozza, UV fényvel levilágítják a fényérzékeny polimert. Ahol fény érte, a pozitív gyanta kötése széthasadnak, lemoshatóvá válik, még a negatív gyanta megkeményedik, a kitakart részeken lesz lemosható. Ez a fotolitográfias lépés. A lemosást követi a SiO₂ réteg maratása, amelyben a gyantával nem fedett részeken előbukkan a Si felület. Végül a gyanta eltávolítása történik meg, ezzel előáll a csatorna, amelynek befedése egy újabb Si réteg ragasztásával történhet meg.

Fontos megemlíteni a hordozó maratási eljárásokat. Ekkor a SiO₂ réteg helyett egy fémréteget visznek fel a hordozóra, amelyet az előbb bemutatott litográfias módszerrel megmaratnak. Ezután egy újabb maratási lépésben a csatornák helyén előbukkant tiszta hordozófelületet újra maratják HF/HNO₃ vagy KOH-ot használva. Amennyiben a hordozó amorf anyag (pl. üveg), izotrop maratásról beszélünk, mivel minden irányban közel egyenletes sebességgel fog a maratás haladni, a csatorna keresztmetszete félkörhöz hasonló alakú lesz. Kristályos szerkezetű anyagokban (pl. Si) a kristálylapok mentén eltérő lesz a maratás mértéke, anizotrop maratással éles sarkokat kapunk.

Számos más maratási eljárást is kidolgoztak az elmúlt évtizedekben, pl. porszórás, reaktív ion maratás, anódos maratás, stb.

Polimerek esetén az öntő/nyomóforma elkészítése litográfias és/vagy maratási lépések során történik meg. A hordozó lehet Si lapka, rozsdamentes acél vagy Ni lemez. Ez a forma egy negatív lenyomatként szolgál, erre öntik, préselik rá a különböző polimereket (pl. polimetil-metakrilát, polikarbonát, polidimetil-sziloxán).

A kész csatornára a chip fedőlapjának elhelyezése előtt sokszor fémes csatlakozásokat visznek fel, a felhasználási céloknak megfelelően detektorként vagy elektroforetikus elválasztás elektródjaiként.

A ma kapható chippek jellemzően polimerből készülnek, és általában egy adott célkészülék számára fejlesztik ki azokat. Ezek az eszközök általában csak kismértékben módosíthatók, így flexibilitásuk a gyártók által korlátozott.

4.3. Analitikai teljesítőképesség

A kromatográfias módszereknél egy napjainkban használatos chip csatornahossza 5-15 cm, szélessége 5-50 μm, mélysége 1-10 μm, így az összterfogat 1,5-10 nL közötti. Amperometriás vagy konduktometriás detektorral – az elektródok közti távolságból számítva – a detektor térfogat csupán 1,5 pL. Optikai detektálási módszerek közül –elsősorban a nagy érzékenységek és a kiváló jel/zaj viszonyoknak köszönhetően– a fluoreszcenciás módszerek a leggyakoribbak. Töltettel rendelkező csatornák/oszlopok is készíthetők chipeken, amelyeken HPLC alkalmazások alakíthatók kis. Természetesen ilyenkor lényegesen nagyobb térfogatokat használunk. A hátrány ebben az esetben az elválasztáshoz szükséges nagy nyomás, amelyet a csatorna anyag és fedése nehezen visel el.

Elektroforetikus elválasztáshoz elegendő a legegyszerűbb esetben két, egymást keresztező csatornából (kapillárisból) álló chip. Működéséhez az kell, hogy mindkét csatorna fel legyen töltve az elválasztáshoz szükséges pufferral. A rövid csatornát ezután kis túlnyomás vagy elektromos térerő hatására feltöltjük a mintával. Az elválasztáshoz a hosszabb csatorna végpontjai (portok) között kell kialakítani megfelelően nagy potenciál különbséget, melynek hatására a két csatorna kereszteződésében lévő mintakomponensek a töltés/tömeg arányuknak megfelelően vándorolni kezdenek az elektromos erőterben a töltésüknek megfelelő pólus irányába. A detektálás történhet optikai (abszorbancia, fluoreszcencia), elektrokémiai (amperometria, konduktometria) úton, de akár tömegspektrométerben is.

Az elválasztás hatékonyságát leíró elméleti tényérszámra (N) igaz, hogy $N \sim L/d$ (L - csatorna hossz, d - csatorna átmérő), az elválasztáshoz szükséges időre (t) pedig $t \sim L^2/d$. Látható, hogy a csatorna átmérőjének csökkentése az analízis idejét csökkenti, míg a hatékonyságot növeli. Ez alapján a miniatürizálásra rendkívül jól alkalmazható kapilláris elektroforézisnél. Az egyedüli hátrány a kis kapilláris átmérőnél jelentkező nagy elektromos ellenállás következtében az átfolyó áram az ún. Joule-hő formájában melegíti a környezetét, így a kapillárist is.

4.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Ismertesse a fotolitográfias eljárások fontosabb lépéseit!

2. Milyen hasonlóságok és különbségek jellemzik a hagyományos és a chipeken történő elválasztási módszereket?
3. Melyek a leggyakoribb detektálási módszerek a LoC eszközöknél?

5. fejezet - Elválasztástechnikai módszerek (Ilisz István)

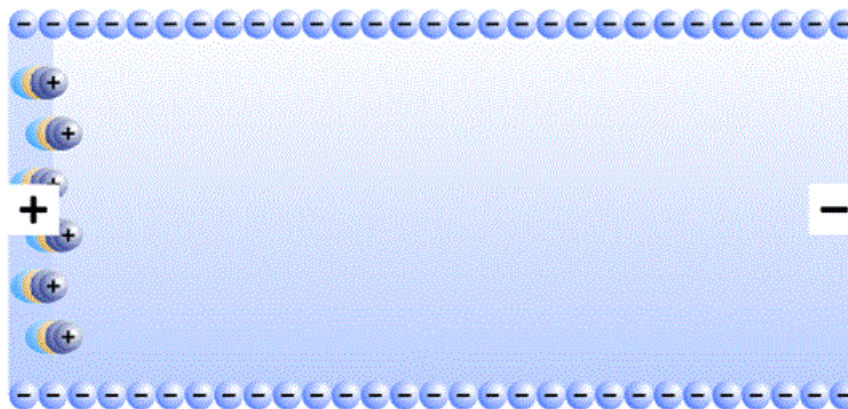
1. Kapilláris elektroforézis

1.1. Működési elv

A kapilláris elektroforézis (CE) módszerét egy svéd tudós, Tiselius alkalmazta elsőként 1937-ben. Az azóta eltelt időnek és fejlődésnek köszönhetően napjainkban a CE egy igen gyakran alkalmazott elválasztástechnikai módszerre vált. Előnyei közé sorolható, hogy nagyon kis mintamennyiséget igényel (1-10 nL), könnyen automatizálható, rövid az analízisidő, egyszerű a készülék felépítése, valamint rendkívül széleskörűen alkalmazható.

Az elektroforézis a töltéssel rendelkező részecskék valamilyen vezető közegben, elektromos erőtér hatására történő elmozdulásaként definiálható. Az elektroforetikus elválasztás alapja, hogy elektromos térben az oldott anyagok különböző sebességgel vándorolnak. A kapilláris elektroforézis esetében az elektroforézis egy kis belső átmérőjű, puffer oldattal töltött kapillárisban történik. Ebben az esetben az elektroforetikus elválasztás működésének alapja az elektroosmotikus áramlás (*electroosmotic flow, EOF*), amely a folyadék elektromos tér hatására valamely töltéssel bíró felület mentén kialakuló elmozdulásaként definiálható. Az EOF minden olyan esetben fellép, ahol valamely töltött felülettel érintkező folyadékra feszültséget kapcsolunk. Nagyságát és irányát nagyban befolyásolja a kapilláris anyaga és a kapillárisban lévő oldat jellege egyaránt.

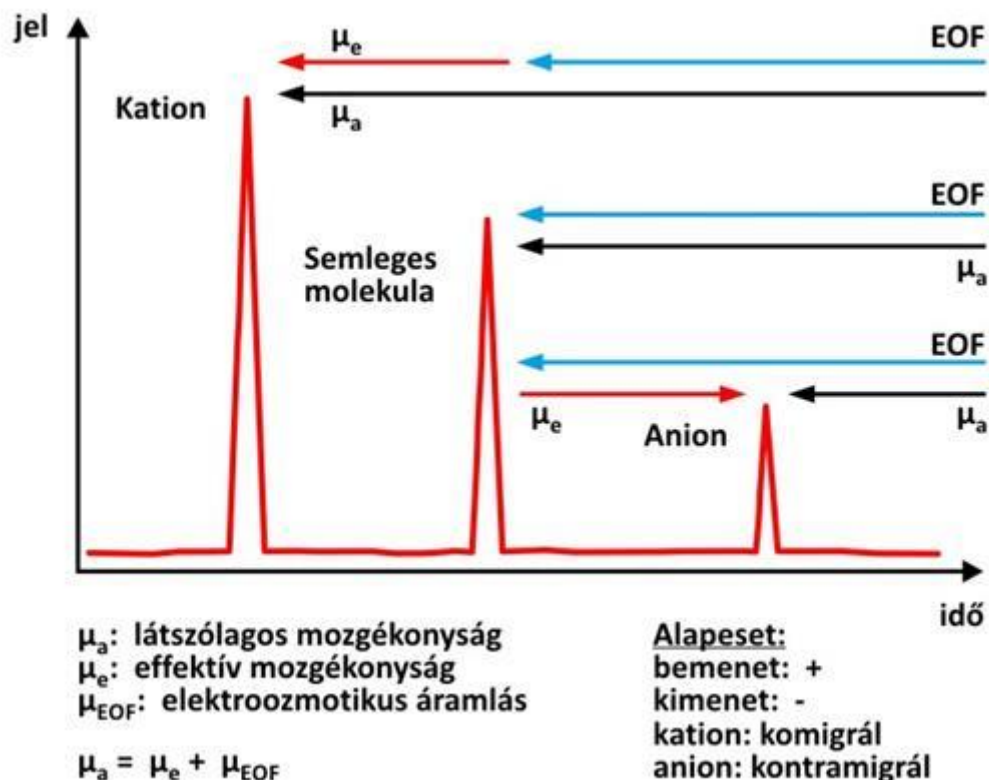
Napjainkban vizes oldatokat és kvarc kapillárist alkalmaznak leggyakrabban a kapilláris elektroforézisen alapuló elválasztásoknál. Vízzel érintkezve a kvarc kapilláris belső felületén szilanolsoportok alakulnak ki, amelyek $\text{pH} > 2,5$ felett disszociálnak, így negatív töltésű felület jön létre, amely vonzza a pozitív ionokat az elektrolitoldatból, és ezek a pozitív ionok a jelenlévő elektromos erőtér hatására a katód felé mozdulnak el, magukkal ragadva az oldatösszetevőket, amint azt az alábbi animáció szemlélteti.



Az elektrooszmózis jelensége

Az elektrooszmózis által létrejött folyadékáram dugószerű áramlási profilt alakít ki. Mivel a kapillárisban az áramlás hajtóereje mindenütt megegyezik, csak a kapilláris falának közvetlen közelében csökken nullára az áramlási sebesség, így nem okoz jelentős zónakiszélesedést a folyadékkromatográfiás technikákkal ellentétben.

Az oldatokban ez az elmozdulás a feszültség alkalmazásakor bekövetkező elektromos vezetés során alakul ki, az elválasztás pedig az ionok eltérő vándorlási sebességének következtében lehetséges. Alapesetben a mintabevitel a pozitív elektródnál, azaz az anódnál történik, pozitív feszültség alkalmazásával. Ekkor katód irányú áramlás jön létre, így a szintén katód felé mozgó kationok nagyobb sebességgel mozognak (komigrálnak), az anionok pedig ellentétes irányban haladnak (kontra migrálnak), ahogyan azt az alábbi ábra mutatja.

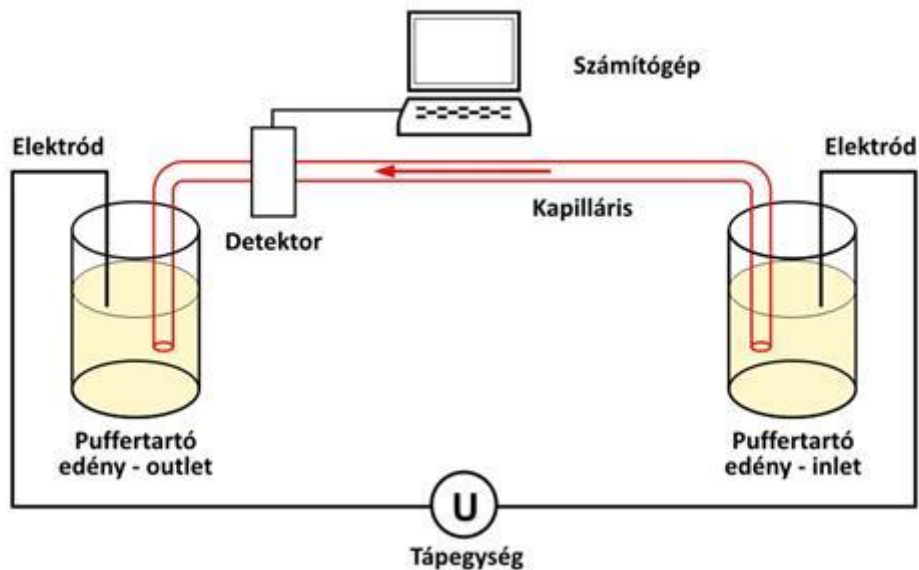


Anionok és kationok elektroosmotikus vándorlása

Az anionok értelemszerűen csak akkor detektálhatók, ha a mozgékonyságuk abszolút értelemben véve kisebb, mint az EOF. Ezek alapján alaphelyzetben először a kationok, utánuk a semleges molekulák, majd az anionok jelennek meg az ún. elektroferogramon. Abban az esetben, ha a polaritást megfordítjuk, csak az anionokat fogjuk detektálni.

1.2. Eszközök és módszerek

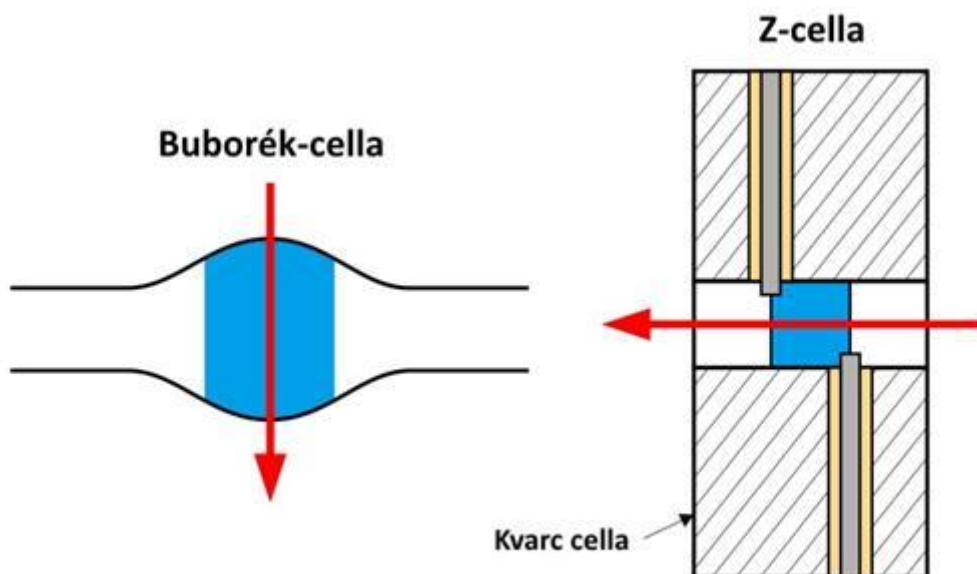
A kapilláris elektroforézis készülékben egy kicsiny (20-100 μm) belső átmérőjű, 20-100 cm hosszú, puffer oldattal töltött kvarc kapilláris végei puffer oldatokba merülnek. Az injektálás általában a detektortól távolabb eső kapilláris végénél történik. A mintabevitel a kapillárisba egy puffertartó edénynek a mintát tároló edénnyel való kicserélésével, majd ezt követően külső nyomás illetve elektromos tér alkalmazásával történik. A puffertartó edény visszahelyezése után 5-30 kV nagyságú feszültséget alkalmazva, az elektromos tér hatására a minta komponensei vándorolni kezdenek. A készülék felépítését az alábbi ábra mutatja.



A kapillaris elektroforézis készülékek felépítése

A CE technikáknál a kapillaris kis átmérője és a felhasznált nanoliternyi térfogatú minta miatt a detektálás igen nagy kihívást jelent. Az ideális detektornak megfelelő érzékenységgel, kimutatási határral, kicsiny zajjal, elegendően nagy lineáris tartománnyal és gyors válaszidővel kell rendelkeznie. Számos, a HPLC technikánál korábban alkalmazott detektálási módszert próbáltak ki a CE esetén is. Ezek közül leggyakrabban az UV-Vis fényabszorpciós és a fluoreszcenciás detektálás használatos.

A detektálás hatékonysága úgy javítható, ha növeljük a kapillaris átmérőjét; ez azonban hatással van az áramerősségre is. Ha az átmérőt a kétszeresére növeljük, akkor a jel intenzitása is megkétszereződik, az áramerősség viszont a négyszeresére nő, ez pedig a kapillaris túlzott felmelegedését idézheti elő. Ennek elkerülése érdekében olyan speciális kapillaris fejlesztettek ki, amelynek átmérőjét csak a detektálási helyen növelték meg, ez az ún. buborékcella. Az elnyelési fényút hosszának növelésére szolgál az ún. Z-cella is, amelynek kialakítása olyan, hogy a folyadékot be- és elvezető kapillarisvégek között egy azokra merőleges (a fényútban elhelyezett) szakaszt iktatnak be, amelynek tengelyében történik a fényabszorpció mérése. Ez a megoldás a fényút hosszának jelentős (akár tízszeres) növelésére ad lehetőséget. A buborék- és a Z-cella kialakítását az alábbi ábrákon szemléltetjük.



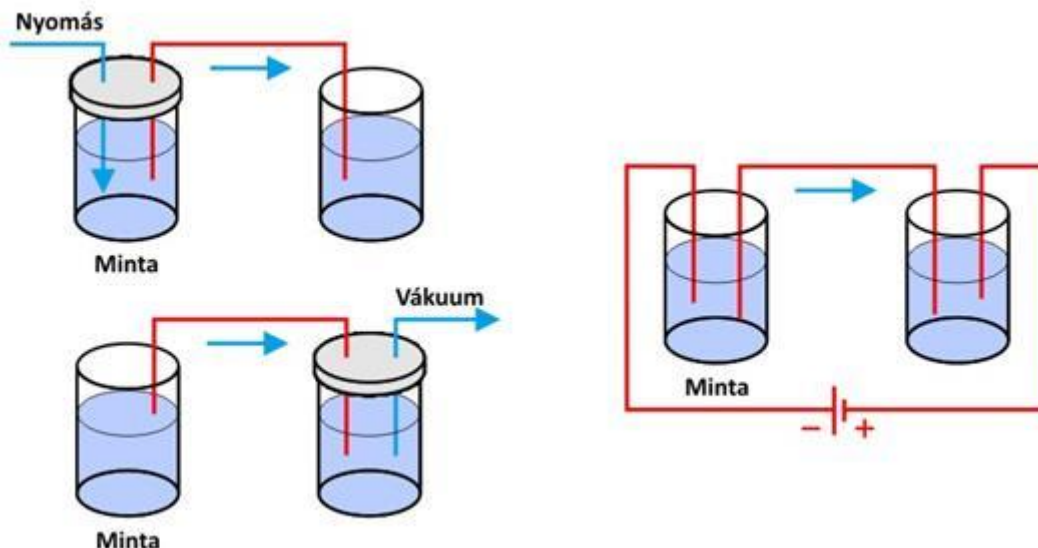
A buborék- és a Z-cella felépítése

A kapilláris anyagának kémiai és elektromosan inertnek, UV és látható fényt áteresztőnek, hajlékonynak, de ugyanakkor kellően szilárdnak kell lennie. A CE technikáknál leggyakrabban spektrofotometriás detektálást alkalmaznak, így fontos követelmény az is, hogy a kapilláris anyaga ne nyeljen el az UV-Vis tartományban. Jelenlegi ismereteink szerint ezen követelményeket a kvarc kapilláris elégíti ki leginkább. A kvarc kapillárisokat poliimid védőréteggel borítják be, ezzel biztosítva a kapilláris mechanikai szilárdságát és könnyű kezelhetőségét (ez a külső bevonat a detektálás helyén könnyen eltávolítható, például étetéssel).

A CE-nél a nagyfokú reprodukálhatósághoz állandó feszültséget kell biztosítani. A megfelelő (5-30 kV) feszültség és áramerősség (3-300 μA) eléréséhez egyenáramú tápegység használatos, melynél az alkalmazott polaritás változtatható. A leggyakrabban alkalmazott körülmények mellett az elektroosmotikus áramlás (EOF) a katód felé irányul, ekkor a mintabevitel az anódnál történik. Amennyiben az EOF-et meg kívánjuk fordítani, szükséges az elektródok polaritásának megváltoztatása. A tápegység további jellemzője, hogy egyaránt alkalmas feszültség, áramerősség vagy teljesítmény gradiens megvalósítására.

A két leggyakrabban használatos CE mintabeviteli módszer a hidrodinamikai és az elektrokinetikus adagolás. Hidrodinamikusan mintabevitel esetén a kapilláris injektálási végénél nyomást, vagy a másik végénél vákuumot alkalmazunk. Az adagolás során alkalmazott nyomás és idő paraméterek általában 25-100 mbar, illetve 0,5-5 s között változnak. A mintatartóban lévő gázok összenyomhatósága miatt nem lehet pillanatszerűen nyomást létrehozni, illetve megszüntetni. A reprodukálható térfogatok beadagolása a nyomás fokozatos (időben szabályosan változó) növelésével, illetve ugyanilyen módon kivitelezett csökkentésével, valamint a megfelelő adagolási idő megadásával érhető el.

Az elektrokinetikus (elektromigrációs) adagolás esetén a kapilláris bemeneti végét a mintatartó edénybe helyezük, és feszültséget kapcsolunk rá. Az elektrokinetikus mintabevitel során a mintát alkotó komponensek a részecskék elektroforetikus vándorlása illetve az EOF szívó hatása révén jutnak be a kapillárisba. A kapillárisba juttatott mintamennyiség függ a részecskék elektroforetikus mozgékonyaságától. Az elektrokinetikus adagolás hátránya, hogy kevésbé reprodukálható, mert a vezetőképességben bekövetkező változások feszültségesést okozhatnak, így különböző adagolt mennyiségeket eredményeznek. Előnye a hidrodinamikai injektálással szemben, hogy nagyon egyszerű, kisebb műszerezettséget igényel illetve viszkozus minták vagy akár gélek elemzésénél is alkalmazható. Az említett mintaadagolási lehetőségeket az alábbi ábrán mutatjuk be.



A kapilláris elektroforézis hidrodinamikai (balra) és elektrokinetikus (jobbra) mintabeviteli módszerei

1.3. Analitikai teljesítőképesség és alkalmazások

A kapilláris elektroforézis alkalmazási területe elvileg jóval szélesebb körű a klasszikus elektroforézisnél, köszönhetően az elválasztás nagy hatékonyságának és a HPLC-hez hasonló műszerezettségének. Eleinte csak biológiai makromolekulák vizsgálatára használták, ma már azonban –a HPLC-hez hasonlóan– alkalmas aminosavak, királis vegyületek, vitaminok, fehérjék, gyógyszerhatóanyagok, szerves és szervetlen ionok minőségi és mennyiségi meghatározására egyaránt. A CE bizonyos jellemzőit tekintve jóval előnyösebb a HPLC-nél (pl. élesebb csúcsok, nagyobb hatékonyság, rövidebb analízisidő). Alkalmazása azonban mégis

kevésbé nyert teret a folyadékkromatográfiás módszerekhez képest, aminek oka lehet a HPLC mögött álló jóval nagyobb tapasztalat, a reprodukálhatóbb analízisek, illetve a CE detektor nagyobb kimutatási határa. A CE mellett további előnyként említhető, hogy a technika az alkalmazott minimális oldatmennyiségekkel egyszerűbb módszerfejlesztést, és gyakorlatilag szerves oldószerektől mentes munkát tesz lehetővé.

1.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Mit nevezünk elektroforézisnek?
2. Hogyan jön létre az elektroosmotikus áramlás?
3. Hogyan jön létre az elválasztás a kapilláris elektroforézis során?
4. Anódos injektálás esetén milyen irányba és mekkora vándorlási sebességgel mozognak a kationok?
5. Milyen detektorokat lehet alkalmazni a kapilláris elektroforetikus készülékben?
6. Milyen fontos elvárásoknak kell megfelelni a kapilláris elektroforézisnél alkalmazott detektoroknak?
7. Milyen mintabeviteli lehetőségek vannak a kapilláris elektroforézisnél?
8. Hogyan lehet növelni a fényút hosszát a kapillárisban?
9. Milyen előnyei vannak a kapilláris elektroforézisnek?

2. Ionkromatográfia

2.1. Működési elv

A kromatográfia története a XIX. század közepére nyúlik vissza. A kromatográfia nevét a XX. század első évtizedében kapta, Mihail Szemjonovics Cvettől, aki elsősorban növényi pigmentek, például klorofill elválasztásával kezdte meg a kromatográfiás technikák kidolgozását. Az azóta eltelt idő során kifejlesztett új kromatográfiás módszerek és mérőberendezések napjainkra az analitikai kémiai feladatok roppant széles körének megoldására tették alkalmassá a kromatográfiás technikákat.

Az ionkromatográfia olyan nagyhatékonyságú analitikai módszer, melynél az ionok elválasztása az álló- és a mozgófázis közötti ioncsere-egyensúlyon alapul. A mai modern kromatográfiás rendszerekhez hasonlóan az ionkromatográfia technikai megvalósítása oszlop alkalmazásával főként elúciós, illetve ritkábban kiszorításos analízis segítségével történik. Az ionkromatográfia mind elvét, mind technikai megvalósítását tekintve a folyadékkromatográfiás módszerek családjába sorolható, attól inkább csak történeti okokból szokás megkülönböztetni. Ma a szakirodalomban az ionkromatográfiát különbözőképpen definiálják, tágabb értelemben minden olyan módszer ide sorolható, ami ionok kromatográfiás elveken nyugvó meghatározását jelenti. Az ionpár kromatográfia és a peptidok meghatározásának különböző lehetőségei is elvben ide sorolhatók lennének. A gyakorlatban viszont inkább a vízdoldható ionok, illetve ionizálható vegyületek ioncsere-egyensúlyon alapuló meghatározását értik ionkromatográfia alatt, ahol tipikusan vezetőképesség-mérésen alapuló detektálást alkalmaznak.

2.2. Eszközök és módszerek

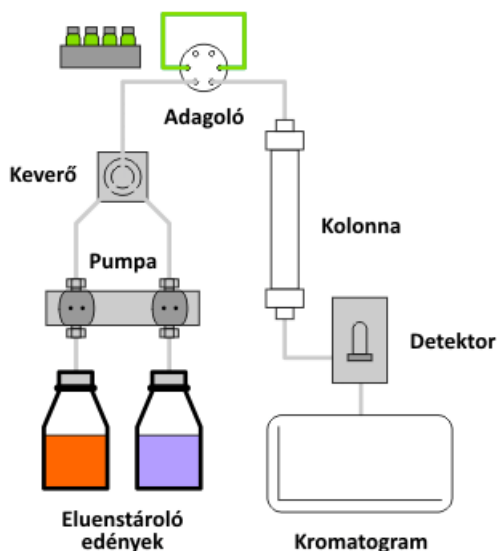
A modern ionkromatográfia a folyadékkromatográfiás technika fejlődése révén az 1970-es években született meg. A korábban alkalmazott spektrofotometriás detektálást felváltó vezetőképesség mérésen alapuló detektor és a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás töltetek mintájára kialakított ioncserélő oszlopok alkalmazásával megszületett az ionkromatográf, melynek segítségével az 1980-as évekre lehetővé vált a kationok és anionok kicsiny koncentrációban (ppm szinten) történő meghatározása.

Egy mai modern ionkromatográf felépítése gyakorlatilag megegyezik a HPLC felépítésével, azaz az alábbi fontos egységekből áll:

- eluens tároló edények
- pompa

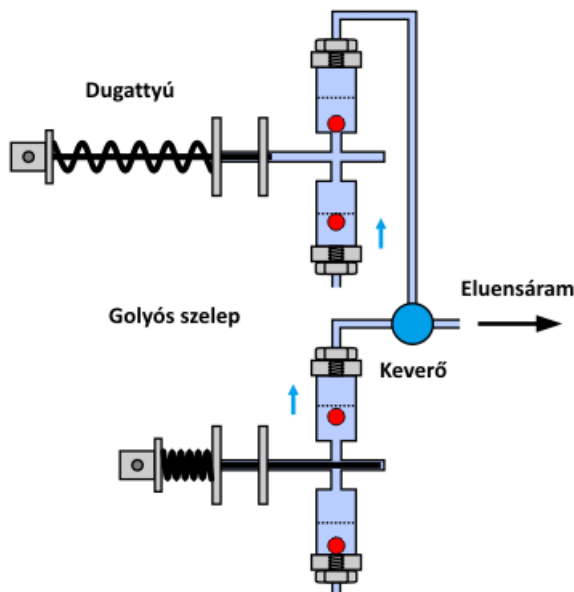
- adagoló
- kolonna
- detektor

A működés folyamán az eluenstárolóban elhelyezett mozgófázist az ún. alternáló mozgást végző dugattyús pumpa (ún. reciprok pumpa) továbbítja; *a*) az eluens átáramlik az adagolón, mely során a mintatartó hurokból magával ragadja a mintát és eljuttatja az oszlopra; *b*) az oszlopon megtörténik az ionok elválasztása, *c*) majd a detektor valamely fizikai vagy kémiai tulajdonság mérésén keresztül a mintát alkotó ionok koncentrációjával arányos jelet állít elő, melyet *d*) átalakítást követően általában egy adatfeldolgozó szoftverrel ellátott személyi számítógép jelenít meg, azaz megszületik a kromatogram, amint azt az alábbi animáció is szemlélteti.



Az ionkromatográf felépítése

Amint korábban említettük, az ionkromatográf működését, illetve felépítését tekintve gyakorlatilag megegyezik a HPLC készülékkel, melyet korábbi tanulmányaik során megismertek. Ennek megfelelően, itt csak egyetlen fontos elemét ismertetjük, az eluens továbbításáért felelős ún. alternáló mozgás végző dugattyús pumpát. A pumpa feladata a mozgófázis folyamatos szállítása. Mivel ezt a feladatot igen nagy nyomáson (max. 400 bar) pulzálásmentesen, stabil és szabályozható áramlási sebesség biztosítása mellett kellett megoldani. Több műszaki megoldás is született a feladat megoldására, amelyek közül a gyakorlatban az alábbi animáción látható kialakítás (*reciprocating pump*) terjedt el.



A HPLC pumpák legelterjedtebb változatának működési elve

A kis dugattyú-térfogatú, alternáló mozgást végző pumpa két, egymással ellentétes ütemben működő pumpafejből áll. A két fej sorba kötésével és fáziseltolásával, azaz a szállítási ciklusok megfelelő átlapolásával lehetővé válik a folyamatos térfogatáram kialakítása.

2.2.1. Ioncsere kromatográfia

Az ioncsere kromatográfia (*ion exchange chromatography*) állófázisként ioncserélő tulajdonságú anyagokat használ a tipikusan állandó töltéssel rendelkező vegyületek (pl. erős savak és bázisok, szerves ionok) meghatározására. Az elválasztás az egyes ionok és az állófázison elhelyezkedő ellentétes töltésű funkciócsoportok között kialakuló kölcsönhatáson alapul.

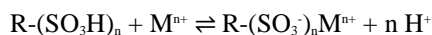
Az állófázisként alkalmazott ioncserélőket csoportosíthatjuk

- töltésük szerint:
 - anioncserélők: pozitív töltésű funkciócsoportokkal rendelkeznek (pl. protonált aminocsoport, kvaterner amin)
 - kationcserélők: negatív töltésű funkciócsoportokkal rendelkeznek (pl. deprotonált szulfonsav, karboxilcsoport)
- töltésük pH-függése szerint:
 - erős ioncserélő: ioncsere kapacitása független a pH-tól (pl. kvaterner amin, szulfonsav)
 - gyenge ioncserélő: ioncsere kapacitása pH függő (egyéb aminocsoportok, karboxilcsoportok)

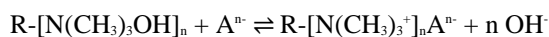
Állófázis hordozóként leggyakrabban megfelelő ioncserélő funkciócsoportokkal ellátott térhálósított műgyantát (pl. sztírol és divinil-benzol kopolimer) vagy szilikagélt alkalmaznak.

Az elválasztást az állófázis illetve a minta töltésének „hangolásával”, azaz az ioncserélő anyagi minőségének és az eluens pH-jának változtatásával lehet befolyásolni. Az ioncsere mechanizmusa a következőképpen írható le:

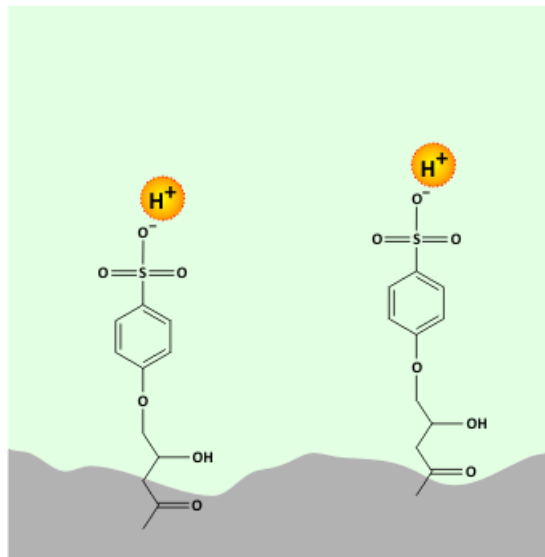
kationcserélő esetén:



anioncserélő esetén:



Az oszlop által visszatartott komponensek elúciója megfelelő sav vagy bázis vizes oldatával valósítható meg. Az ioncsere-egyensúlyon alapuló elválasztás mechanizmusát egy kationcserélő oszlop példáján az alábbi animáció mutatja.



Az ioncsere-egyensúlyon alapuló elválasztás mechanizmusa

Az állófázis felületén kialakított ionos funkciós csoportok ($-SO_3^-$) elektrosztatikus kölcsönhatás révén megkötik a minta ellentétes töltésű kationjait, majd az elúció során a mozgófázisban jelenlevő protonok leszorítják az állófázisról a megkötött kationokat.

2.2.2. Ionkizárásos kromatográfia

Az ionkizárásos kromatográfia (ion exclusion chromatography) erős kation illetve anioncserélőket alkalmaz elsősorban kisebb méretű molekulák (pl. kis szénatomszámú karbonsavak, gyenge bázisok, hidrophil vegyületek) elválasztására. Érdekessége, hogy a korábban bemutatott ioncsere kromatográfiával ellentétben az anionok elválasztására kation-, míg a kationok szeparációjára anioncserélőt alkalmaznak. Ebben az esetben az azonos töltéssel bíró komponens a fellépő elektrosztatikus taszítás miatt nem tud az állófázissal kölcsönhatást kialakítani, azaz számottevő visszatartás nélkül halad át a rendszeren. A megfelelő pH beállításával viszont elérhető, hogy az elválasztani kívánt molekulák semleges (ún. ionvisszaszorított) állapotba kerülve bejuthassanak az állófázis pórusaiba, és a kialakuló kölcsönhatásokon keresztül létrejön az elválasztás.

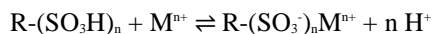
Apolárisabb minták esetén az ioncserélő gyanta anyagával –amely apoláris tulajdonságú polimer– hidrofób-hidrofób (vagy akár van der Waals) kölcsönhatások kialakulására is lehetőség nyílik.

2.2.3. Kétkolonnás (ionelnyomásos) rendszerek

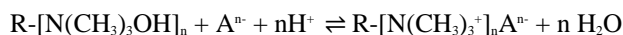
Az ionkromatográfias rendszerek fejlesztése során –a sokrétű gyakorlati kihívásoknak megfelelően– különféle módszereket dolgoztak ki az ionok elválasztására. Ezek egyike az ún. ionelnyomásos, vagy más néven kétkolonnás technika. Működésének lényegét a kationok elválasztásán keresztül mutatjuk be. Kationok elválasztása esetén természetesen szükségünk van egy kationcserélő oszlopra, amelynél erős sav híg vizes oldatával nyílik lehetőség a kationok elúciójára. Amint korábban említettük, az ionkromatográfias módszerek főként vezetőképesség-mérésen alapuló detektálást alkalmaznak. Mivel ennél a kialakításnál az eluens vezetőképessége igen nagy, az eluents közvetlenül a detektorba vezetve olyan nagy háttér jel képződne, ami nem tenné lehetővé a mintát alkotó ionok által okozott viszonylag kicsiny vezetőképességváltozás detektálását. A mozgófázis vezetőképességének csökkentése érdekében a kationcserélő oszlopról lejövő eluens áramot (amely tartalmazza az elválasztott kationokat is) rávezetik egy nagy ioncserekapacitású anioncserélő oszlopra (második kolonna). Itt jegyezzük meg, hogy ma erre a célra gyakran nem oszlopot, hanem mikromembrán ionelnyomót vagy ioncserélővel töltött kapillárist használnak. Ez az ún. ionelnyomó oszlop, amely mind a mintából, mind pedig az eluensből származó anionokat hidroxidionokra cseréli. Az így ekvivalens

mennyiségben oldatba kerülő hidroxidionok az eluens protonjaival reagálva vizet termelnek, azaz a mozgófázis vezetőképessége lecsökken, ezáltal a mintában eredetileg jelenlevő kationok jól értékelhető jelet adva detektálhatóvá válnak.

1. oszlop: kationcserélő: elválasztás



2. oszlop: anioncserélő: ionelnyomás (vezetőképesség csökkentése)



A kétkolonnás technika sémáját az alábbi ábra mutatja be.



A kétkolonnás technika sémája

Az anionok meghatározása ezzel a technikával anioncserélő kolonna és kationcserélő ionelnyomó oszlop alkalmazásával lehetséges.

2.2.4. Egykolonnás (nem ionelnyomásos) rendszerek

Az előzőekben bemutatott kétkolonnás rendszer hátrányai között mindenképpen meg kell említeni, hogy az első kolonnán elválasztott komponensek csúcsai a második oszlopon kiszélesednek, jelentősen rontva ezzel a meghatározás hatékonyságát. Ennek a nemkívánatos jelenségnek az elkerülése az ún. egykolonnás rendszerekkel vált lehetségessé. Az ionkromatográfias oszlopok fejlesztése során egyre kisebb szemcseméretű és egyre kisebb ioncserekapacitású oszlopok jelentek meg, melyeknél kicsiny vezetőképességet eredményező, elsősorban szerves savakkal illetve sóikkal (pl. ftálsav, benzoészav, borkészav) végezve az elúciót, az eluens közvetlenül, ionelnyomás alkalmazása nélkül bevezethető a detektorba. Ennek ellenére ma az ionelnyomásos rendszerek a gyakoribbak, a fentebb említett korszerű ionelnyomásos megoldások megjelenése miatt (pl. mikromembrán ionelnyomó, stb.).

Az egykolonnás technika sémáját a következő ábra mutatja be.



Az egykolonnás technika sémája

2.3. Analitikai teljesítőképesség és alkalmazások

Az ionkromatográfiát a műszeres analitika számos területén alkalmazzák szerves és szerves ionok minőségi és mennyiségi meghatározására. A módszer mérési tartományát elsődlegesen az adott rendszerhez kapcsolt detektor határozza meg, általánosságban elmondható, hogy tipikusan ppm koncentrációsinten hajthatók végre a mennyiségi elemzések, melyekre példák a környezetvédelem, klinikum, gyógyszer- vagy az élelmiszeripar területéről említhetünk.

2.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Mi értünk ionkromatográfia alatt?
2. Milyen módszerek sorolhatók az ionkromatográfia családjába?
3. Hogyan épül fel az ionkromatográf?
4. Mi az ioncsere kromatográfia lényege?
5. Hogyan csoportosíthatók az ioncserélők?
6. Mi az ionkizárásos kromatográfia működési elve?
7. Mit nevezünk kétkolonnás ionkromatográfiának?
8. Mit nevezünk egykolonnás ionkromatográfiának?
9. Milyen eluensek használhatók az egykolonnás ionkromatográfia esetében?

3. Modern folyadékkromatográfia

3.1. Királis folyadékkromatográfia

A XIX. század elején figyelték meg azt a jelenséget, hogy egy kvarcprizmán áthaladó, síkban polarizált fény rezgési síkja a prizmából kilépve bizonyos szöggel elfordul. Jean Baptiste Biot volt az, aki kvarckristályok hasítása során észrevette, hogy egyes kristályok jobbra, mások balra forgatják el a polarizált fény síkját. Az olyan anyagokat, amelyek a polarizált fény rezgési síkját elforgatják, optikailag aktívnak, magát a jelenséget optikai aktivitásnak nevezték el. Ezt a jelenséget kezdetben csak a kristályos anyagok szerkezetének aszimmetriájával hozták összefüggésbe, csak később, főként Louis Pasteur munkásságának köszönhetően sikerült tisztázni, hogy a jelenség a molekuláris szinten megjelenő aszimmetria meglétéhez kötődik.

Egy négy különböző csoporttal helyettesített szénatomot tartalmazó molekula nem rendelkezik szimmetriaelemmel, létrejön egy aszimmetriacentrumot tartalmazó, optikai aktivitást mutató, ún. királis vegyület, melynek két, egymással fedésbe nem hozható tükörképi szerkezete lehetséges. Ezeket a királis molekulákat, amelyek tehát egymásnak tükörképi párjai, de egymással nem hozhatók fedésbe (hasonlóan például a kezünkhöz) enantiomereknek nevezzük. (Az optikai aktivitás jelensége nincs az aszimmetrikus szénatomhoz kötve, feltétele csupán az, hogy a molekulának ne legyen tükrözési szimmetriaeleme.)

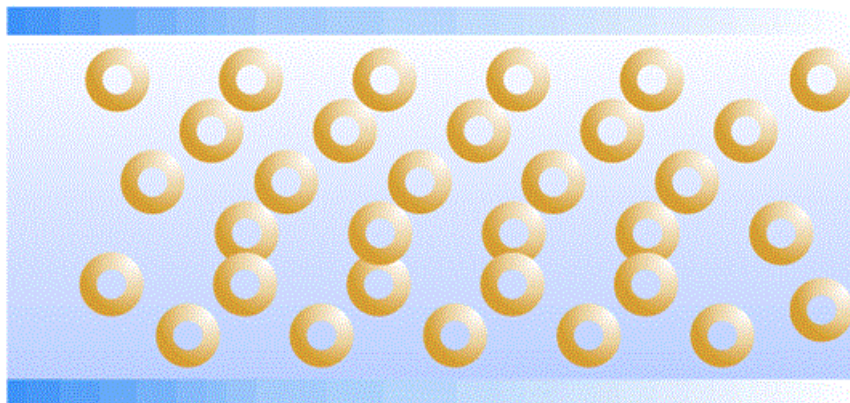
Ma már tudjuk, hogy az élő szervezetekben a királis molekulák kiemelkedő jelentőséggel bírnak. A fehérjék, a fehérjéket alkotó aminosavak, a cukrok, az enzimek királis vegyületek. A pontos magyarázat még ma sem ismeretes, de ezen molekulák kép-tükörkép párosából az esetek döntő többségében a természetben csak az egyik forma fordul elő. A királis molekulák világában az enantiomerek biológiai hatása nagymértékben különbözhet egymástól. Ennek a megállapításnak a királis gyógyszermolekulák esetében óriási jelentősége van, hiszen amíg az enantiomer molekulapárok egyik tagja pozitív hatást fejt ki az emberi szervezetben, addig a másik hatástalan, rosszabb esetben akár kedvezőtlen biológiai hatást is eredményezhet.

Az enantiomerpárok elválasztása tehát kiemelkedő jelentőséggel bír mind a gyógyszeranalitikában, mind az élettudományok számos területén. Az enantiomerek fizikai és kémiai tulajdonságbeli hasonlóságuk miatt elválasztásuk csak olyan sztereospecifikus kémiai kölcsönhatással lehetséges, amelynek során a sztereoizomerek eltérő módon reagálnak. A kromatográfiai királis elválasztás alapja a diasztereomerpár-képzés a vizsgált vegyület és az állófázis vagy a mozgófázis királis alkotója között. A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia a mozgó-, illetve az állófázisok egyszerű változtatása révén a királis vegyületek megkülönböztetésére leggyakrabban alkalmazott analitikai módszer.

Az optikai izomerek elválasztására alkalmazható módszereket két fő típusba sorolhatjuk: 1.) közvetett meghatározás (oszlop előtti származékképzés királis reagenssel), 2.) közvetlen meghatározás (királis eluens alkalmazása vagy királis állófázis alkalmazása).

Manapság számos kedvező tulajdonsága miatt a királis állófázis alkalmazását részesítik előnyben. A királis HPLC oszlopok létrehozása bizonyos szerves vegyületek kiválasztott enantiomerjének állófázishoz (pl.

szilikagél) való kötésével történik. Az elválasztás hatékonysága az így kialakított királis felületen képződő diasztereomer párok eltérő kötéseiről függ. A stabilabb diasztereomert kialakító vegyület visszatartása nagyobb, így a kevésbé stabil diasztereomer eluálódik először, amint azt az alábbi animáció szemlélteti.



Királis elválasztás

Az enantiomer-megkülönböztető képesség (ún. enantioszelektivitás) azon alapszik, hogy egy királis molekula eltérő kölcsönhatásba lép egy másik királis molekula két enantiomerjével. Ez az eltérés megnyilvánulhat a gazdamolekula és a vendégmolekula között létrejött komplexek stabilitásában (ún. termodinamikai kontroll), a komplexképződés sebességében, ill. a már kialakult komplexek disszociációjának sebességében (ún. kinetikus kontroll).

A módszer nagy előnye, hogy nem igényel hosszadalmas és bonyolult mintaelőkészítést, valamint az analízis után a vegyületek eredeti formájukban állnak rendelkezésünkre. A királis oszlopok alkalmasak analitikai mérések kivitelezésére minőségi, mennyiségi meghatározás céljából, valamint fél-preparatív ill. preparatív oszlopokkal enantiomer tisztításra is.

3.2. Szuperkritikus folyadékkromatográfia

Általában három félé halmazállapotot (gáz, folyadék, szilárd) szoktunk megkülönböztetni, fizikai-kémiai tanulmányaik során azonban már találkoztak egy negyedikkel is, amikor az anyagot a kritikus hőmérséklete fölé melegítve a kritikus nyomás feletti értéket biztosítva létrejön az ún. szuperkritikus állapot. Ilyen körülmények között az anyagok bizonyos tulajdonságai részben a gázokéra (pl. viszkozitás), részben pedig a folyadékokéra (pl. sűrűség) emlékeztetnek, míg vannak olyan jellemzőik is (pl. diffúziós állandó), amelyek a gáz- illetve folyadék állapot között helyezkednek el. Régen felismerték, hogy az ilyen szuperkritikus folyadékok kiválóan alkalmazhatók oldószerként különféle kémiai műveletek (pl. extrakció) során.

A szuperkritikus folyadékkromatográfia (*Supercritical Fluid Chromatography, SFC*) olyan elválasztástechnikai módszer, ahol a mozgófázis szuperkritikus folyadék. Egy ilyen folyadék mozgófázisként történő alkalmazása többféle előnnyel is jár:

- kicsi a viszkozitás: kicsi a kialakuló nyomás, azaz hosszabb kolonna készíthető
- nagy diffúziós együttható: gyorsabb, hatékonyabb elválasztás érhető el

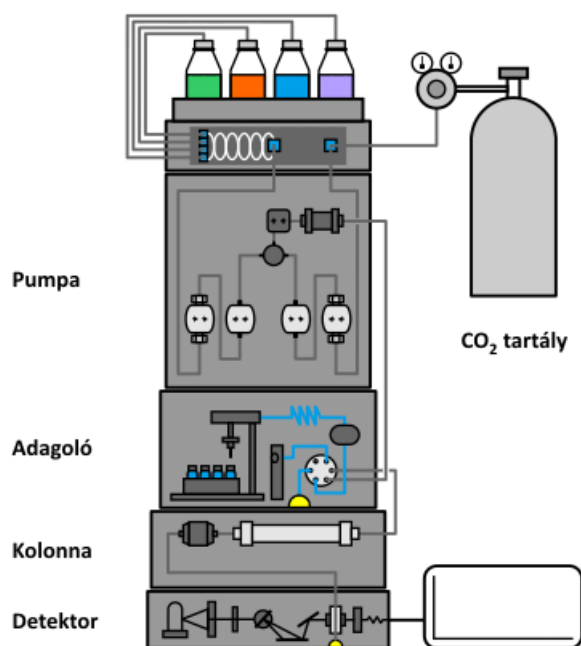
Ugyan elvileg többféle anyag eluensként történő alkalmazása is szóba jöhet, számos előnye miatt leggyakrabban szén-dioxidot használnak szuperkritikus folyadékként. A szén-dioxid szuperkritikus folyadékként történő alkalmazásának előnyei a következők:

- kémiailag inert,
- nagy a sűrűsége,
- sok anyagot tud oldani,

- alacsony a kritikus hőmérséklete (31°C) és kritikus nyomása (73 bar), ezért technikailag viszonylag könnyen biztosítható a kritikus állapot,
- a szobahőmérséklettől alig különböző hőmérsékleten nem kell a mintát alkotó komponensek hőbomlásától tartani,
- nem tűzveszélyes és nem korrozív,
- megfelelő tisztaságban olcsón beszerezhető,
- nagy mennyiségben áll a rendelkezésre,
- nem káros az egészségre,
- nem szennyezi a környezetet,
- a nyomás és hőmérséklet megfelelő változtatásával lehetőség van a szuperkritikus állapotú oldószer oldóképességének változtatására,
- polaritása „hangolható” szerves adalékok (pl. metanol, etanol, acetonitril, hangyasav, stb.) segítségével.

Érdekességgéppen jegyezzük meg, hogy napjainkban két eltérő technika szolgál az SFC mérés kivitelezésére; *kapilláris SFC*-ről akkor beszélünk, ha kapilláris oszlopot használunk módosított gázkromatográf-fal, *töltetes SFC*-ről pedig akkor, ha HPLC állófázisokat alkalmazunk módosított folyadékkromatográf-fal.

Töltetes SFC esetén állófázisként a HPLC technikánál megismert töltetek (leggyakrabban C_{18}) jöhetnek szóba. Az SFC technikai megvalósítására a HPLC készülékkel analóg módon kialakított kromatográf alkalmas. Eluenstárolóként ebben az esetben egy szén-dioxid palack szolgál, majd ugyanúgy mint a HPLC-nél, itt is szükség van pumpára, adagolóra, detektorra. A kromatográf működését az alábbi animáció szemlélteti.



Egy szuperkritikus kromatográf felépítésének és működésének sémája

A szén-dioxid palackból kiáramló eluens a megfelelő módosítókkal összekeverve áthalad a mintaadagolón, majd az oszlopon, ahol megtörténik a mintát alkotó komponensek elválasztása. Ezt követi a detektálás, majd a detektor jelének kromatogrammá történő átalakítása.

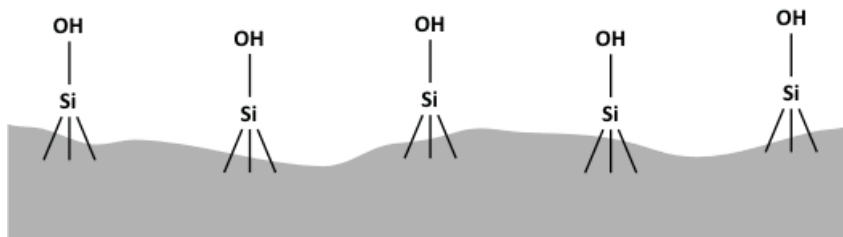
Amint az módszer ismertetését követően sejthető, az SFC alkalmazási köre részben a gáz-, részben pedig a folyadékkromatográfiával van fedésben, azaz környezeti minták elemzésétől a gyógyszer-analitikáig sokféle

területen bevethető. A gyakorlati alkalmazásai közül elsősorban azon analitikai problémákat érdemes kiemelni, amelyeknél különböző okok miatt se a gáz-, se a folyadékkromatográfia nem tud érdemi megoldást biztosítani. Ilyen például a nagy molekulású szénhidrogének meghatározása, amelyek kicsiny illékonyságuk miatt közvetlenül nem igazán gázkromatografálhatók, míg a folyadékkromatográfias meghatározás detektálási nehézségek miatt nem kivitelezhető.

3.3. Hidrofil kölcsönhatáson alapuló folyadékkromatográfia

A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia roppant széleskörű elterjedését többek között annak köszönheti, hogy nagyon széles spektrumon változtatható az álló- és mozgófázis polaritása, így a legkülönbözőbb vegyületek analízise elvégezhető segítségével. Normálfázisú rendszerekben apoláris, fordított fázisú rendszerekben tipikusan közepesen poláris komponensek vizsgálhatók. Azonban a nagyon hidrofil (illetve nagy polaritású) vegyületek esetében egyik korábban megismert rendszer sem alkalmazható megfelelő hatékonysággal. A hidrofil kölcsönhatások kialakítására építő HILIC (*Hidrophilic Interaction Liquid Chromatography, HILIC*), ezen főként nagy polaritású és ionos anyagok meghatározására alkalmas módszer, így a folyadékkromatográfias meghatározások köre alkalmazásával még tovább bővíthető.

HILIC esetén tipikusan acetonitril és víz alkotja a mozgófázist, méghozzá úgy, hogy az eluens víz tartalma 2-40 (v/v%) között változik, ellentétben a fordítottfázisú rendszerekkel, itt a víz számít erősebb oldószernek. Ennél a kromatográfias módszernél a mozgófázis minden esetben kell, hogy vizet tartalmazzon, hiszen az elválasztás alapja az, hogy a poláris állófázis felületén kialakul egy vízben gazdag réteg, és így megoszlás jön létre az állófázis felületén (illetve annak közelében) elhelyezkedő vizes és a mozgófázis kevésbé poláris (acetonitrilben gazdagabb) fázisa között, amint azt az alábbi animáció szemlélteti.



A HILIC módszer működésében központi szerepet játszó vizes réteg kialakulása

Mint általában a folyadékkromatográfias meghatározásoknál itt is szükség lehet a megfelelő pH beállítására. Erre a célra leggyakrabban ammónium-acetát, illetve ammónium-formiát puffert alkalmaznak.

Az állófázisok kapcsán elmondható, hogy akár töltés nélküli (pl. szilikagél, amino-, ciano- vagy diolcsoporttal módosított szilikagél) akár töltéssel rendelkező (pl. ioncserélők), akár ún. ikerionos töltetek használhatóak HILIC módban, egyetlen követelmény az, hogy az állófázisnak elegendő hidrofilitással kell rendelkeznie ahhoz, hogy az elválasztásban kitüntetett szerepet betöltő felületi vizes fázis kialakulhasson.

A HILIC ugyan hosszabb múltra tekinthet vissza, de igazából csak napjainkban kezdett szélesebb körben elterjedni. Előnyei között mindenképpen említést érdemel, hogy a HPLC technikánál megismert detektálási módok szinte mindegyikével kompatibilis, így elmondható, hogy alkalmazásával nem egyszerűen csak a vizsgálható vegyületek száma növelhető, hanem egy-egy detektálási technika alkalmazhatósága is kiterjeszthető.

3.4. Héjszerkezetű töltetek alkalmazása

A folyadékkromatográfias módszerekkel szemben megfogalmazott különböző elvárások között a megfelelő szelektivitás biztosítása mellett napjainkban főként a nagy-áteresztőképesség és a megnövelt hatékonyság kialakítására helyezik a legnagyobb hangsúlyt. Ezen célok eléréséhez olyan töltetek kifejlesztése vált

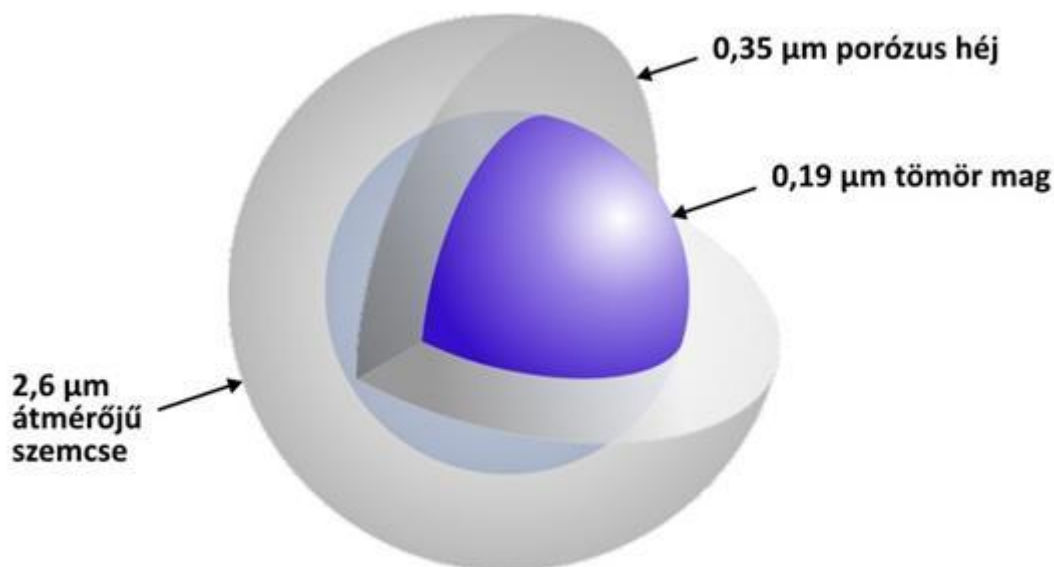
szükségessé, melyek az elméleti tényérszám jelentős növelésén keresztül rövidebb analízis idővel (lehetőleg kevesebb oldószer felhasználásával) tudják biztosítani ugyanazt vagy akár nagyobb felbontóképességet.

Az elméleti tényérszám növelésének (avagy a tényérmagasság csökkentésének) egyik lehetősége a töltet alkotó szemcsék méretének csökkentése. Korábban 10, napjainkban általában 5, de egyre inkább 3 μm szemcseátmérőjű tölteteket alkalmaznak, mindemellett megjelentek már a 2 μm -nél kisebb szemcseméretű töltetek is. A méretcsökkentésnek azonban hátrányai is vannak, a szemcseméret csökkentésével négyzetesen nő az oszlopon eső nyomás. Mivel a napjainkban alkalmazott HPLC készülékeket 400 bar nyomásra tervezték, ezekkel a készülékekkel már nem lehetséges a legújabb fejlesztésű oszlopok nyújtotta előnyök kiaknázása. Ezen új kolonnák csak a nagyobb (800-1200 bar) nyomástartományban működő UHPLC (*ultra high pressure liquid chromatography*) rendszerekkel kompatibilisek.

A hatékonyság növelésének másik, gyakorlati szempontból komoly jelentőséggel bíró lehetősége a héjszerkezetű töltetes kolonnák alkalmazása. A héjszerkezetű szemcsék kifejlesztése egy magyar kromatográfus, Horváth Csaba nevéhez fűződik, aki a 60-as évek végén már készített 50 μm -es átmérőjű héjszerkezetű tölteteket. (Horváth Csaba ezt „pellicular” töltetnek nevezte el.) Sokáig azonban nem sikerült kisebb szemcseátmérővel előállítani ezeket a tölteteket, így egy jó darabig ez a kiváló ötlet fiókba került. Az első 3 μm -nél kisebb átmérőjű, kereskedelmi forgalomban kapható héjszerkezetű töltet 2007-ben jelent meg (Ascentis Express, Halo), ezt 2009-ben követte a napjainkban legnagyobb számban értékesített héjszerkezetű töltettel rendelkező kolonna (Phenomenex, Kinetex) forgalomba kerülése.

A folyadékromatográfiában leggyakrabban alkalmazott nagy fajlagos felületű porózus töltetek felhasználásával igen jól terhelhető, azaz nagy mintakapacitással rendelkező kolonnák készíthetők. Ebben az esetben a molekulák diffúzióval jutnak be a pórusok belsejébe, és diffúzióval jutnak vissza a mozgófázisba, így az álló- és mozgófázis között lejátszódó anyagtranszport viszonylag lassan megy végbe, ami csúcskiszélesedést, azaz hatékonyság csökkenést eredményez. Velük ellentétben a nem porózus, azaz tömör részecskék alkalmazásának az az előnye, hogy az elválasztandó molekulák az állófázis felületével hatnak kölcsön, mivel nincsenek pórusok, így az előbb említett diffúzió-kontrollált anyagátmenet elhanyagolható, éles csúcsok jelennek meg a kromatogramon. Hátrányuk viszont, hogy a kicsiny felület miatt kicsi lesz a mintakapacitás.

A héjszerkezetű töltetek a porózus és a nem porózus töltetek előnyeit ötvözik úgy, hogy egy megfelelő átmérőjű tömör mag köré építik föl a meghatározott átmérőjű porózus héjat. Egy ilyen szemcse szerkezetét mutatja az alábbi ábra.



Egy héjszerkezetű töltet szemcse metszete

A héjszerkezetű töltet alkalmazásával a porózus töltethez képest kisebb diffúziós úthossz, azaz gyorsabb anyagátadás érhető el, míg a tömör részecskénél lényegesen nagyobb mennyiségű minta vihető fel. Így végső

soron megfelelő nagyságú, éles csúcsok jelennek meg a kromatogramon, javítva mind a kimutatási határt, mind a felbontást a hagyományos HPLC készülékekkel kivitelezhető körülmények ($p < 400$ bar) között. (Mára már tudományos publikációk igazolták, hogy a 2,6 μm -es héjszerkezetű töltetekkel hasonló tányérszámok érhetők el, mint a 2 μm -nél kisebb, teljesen porózus szemcsékkel, lényegesen kisebb nyomáson.)

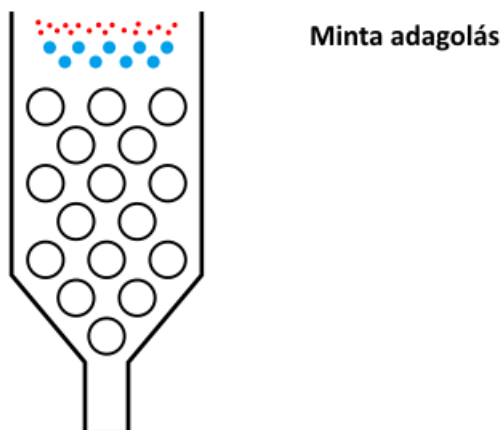
3.5. Méretkizárásos kromatográfia

A korábbi tanulmányaik során megismert kromatográfiai technikáknál egy-egy komponens visszatartásához, illetve a többi alkotótól történő elválasztásához elengedhetetlen az állófázis és az adott komponens között kialakuló fizikai vagy kémiai kölcsönhatás, illetve valamely dinamikus egyensúly létrejötte a mintakomponensre nézve az álló és a mozgófázis között. Ezzel ellentétben a méretkizárásos kromatográfia (*Size Exclusion Chromatography*, SEC) esetén a különféle vegyületek elválasztásának alapja a molekulák mérete. Mivel a molekulák fizikai mérete függ az alkalmazott oldószertől, amelynek változtatása minden kromatográfiai technikánál az elúció alapját képezi, ezért az átmérő, illetve sugár helyett a mérettel arányos molekulatömeget szokás egy-egy töltet jellemzésére megadni.

A méretkizárásos kromatográfia olyan pórusos töltettel rendelkező kolonnákat használ az elválasztás során, ahol (ideális esetben) semmilyen kölcsönhatás nem jön létre az állófázis és a mintát alkotó komponensek között. Ehhez tipikusan porózus (makropórusos) tölteteket alkalmaznak (pl. szilikagél, módosított szilikagél, szerves polimerek).

Az alkalmazni kívánt mozgófázissal szemben megfogalmazott legfontosabb követelmény az, hogy benne a vizsgálandó minta megfelelő mértékben oldódjon, illetve az, hogy az eluensként alkalmazni kívánt oldószer(elegy) ne változtassa meg az állófázis elválasztás szempontjából fontos tulajdonságait.

A méretkizárásos kromatográfia működési elvét az alábbi ábra szemlélteti.



A méretkizárásos kromatográfia működési elve

A különböző méretű pórusokkal rendelkező töltetre felvitt mintát alkotó komponensek közül a legnagyobb méretű molekulák, amelyek egyetlen pórusba sem férnek bele, azaz *kizáródnak*, vagyis a mozgófázis sebességével haladnak végig a tölteten. (Ezt a méretet, helyesebben tömeget, kizárási méretnek nevezik. Ebben az esetben a kizárt molekulák retenciós ideje adja meg a holtidőt.) A kizárási tömegnél kisebb méretű molekulák már bizonyos pórusokba beleférnek, azaz visszatartódnak. (Az adott töltet által vizsgálható (azaz visszatartott) tömegtartományt nevezik mérési vagy működési tartománynak.) Minél kisebb a molekula mérete, annál több pórusba fog beleférni, azaz annál nagyobb lesz a retenciós ideje. Egy bizonyos mérettel rendelkező molekula már minden pórusba befér, azaz tovább csökkentve a molekula méretét nem tapasztalunk további retenciós idő növekedést.

A méretkizárásos kromatográfiával általában nagy molekulatömegű (10^2 - 10^8 Da) biopolimerek, peptidok, enzimek, szerves polimerek, lágysók vizsgálhatók.

3.6. Affinitás kromatográfia

Az elválasztástechnikai módszerekkel szemben megfogalmazott elvárások napjainkban is szükségessé teszik olyan új technikák kidolgozását, melyek egyre szelektívebben képesek felismerni a célvegyületeket, egyre összetettebb rendszerek egyre kisebb mennyiségből történő elemzésekor. Az affinitás kromatográfia bizonyos biológialilag fontos vegyületek specifikus meghatározását teszi lehetővé hagyományos kromatográfias technika (HPLC) alkalmazásával.

Az affinitás kromatográfia specifikus biológiai kölcsönhatások kiaknázásán alapuló kromatográfias módszer. Az elválasztás az állófázishoz kötött biomolekulák és a mozgófázisba juttatott molekulák között kialakuló biokémiai kölcsönhatásokon alapul, melyek a következők lehetnek:

- antigén – antitest
- enzim-inhibítor
- hormon-hordozó

Az elválasztásért felelős állófázis kialakítása úgy történik, hogy a megfelelő hordozóra (pl. szilikagél) kémiaiilag rögzítik az enziminhibítort, vagy valamely fehérje-specifikus antitestet, ami képes az említett biokémiai kölcsönhatásokon keresztül a célvegyület specifikus felismerésére. Az állófázishoz nem kötődő komponensek gyorsan eluálódnak, majd a mozgófázis helyes megválasztásával (a kialakult specifikus kölcsönhatás megszüntetésével) elérhető a megkötött komponensek elúciója.

Az affinitás kromatográfiát nemcsak a fentebb leírt módon, hanem igen gyakran mintaelőkészítésként tisztításra is alkalmazzák.

3.7. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Milyen lehetőségeket ismer királis vegyületek folyadékkromatográfias meghatározására?
2. Mi az alapja az állófázisok enantiomer-megkülönböztető képességének?
3. Mit nevezünk szuperkritikus állapotnak?
4. Milyen előnyei vannak a szén-dioxid mozgófázisként történő alkalmazásának?
5. Milyen vegyületek analizésére alkalmas a hidrofil kölcsönhatáson alapuló folyadékkromatográfia?
6. Ismertesse az elválasztás mechanizmusát hidrofil kölcsönhatáson alapuló folyadékkromatográfia esetén!
7. Milyen lehetőségek vannak a nagyobb hatékonyság elérésére a folyadékkromatográfias állófázisok esetében?
8. Mi a héjszerkezetű töltet szerepe?
9. Ismertesse a méretkizárásos kromatográfia lényegét!
10. Ismertesse az affinitás kromatográfia működési elvét!

6. fejezet - Kvantitatív spektroszkópiai módszerek (Galbács Gábor)

1. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-AES)

1.1. Működési elv

Az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométer (*inductively coupled plasma atomic/optical emission spectrometry*, ICP-AES vagy ICP-OES) a 3.1.2.4. fejezetben [19] már ismertetett ICP forrást alkalmazza a minta atomizációjára és termikus gerjesztésére. Az argon ICP plazma kellően nagy energiasűrűségű, robusztus forrás ahhoz, hogy mind gáz, folyadék, vagy finoman elporított szilárd minták kezelésére alkalmas legyen, ezért az évek alatt nagyon sokféle mintabeviteli rendszert kifejlesztettek számára. Ezek közül leggyakoribbak folyadékminták és szuszpenziók esetén a különböző porlasztók (pl. koncentrikus, V-vájatú, ultrahangos, stb.), porított szilárd minták esetén a grafit csökemence és lézer ablációs eszközök. Gázok közvetlenül az argonba keverve a plazmába vezethetők. A függőlegesen beépített plazmafáklya központi csatornájában felfelé haladó, termikusan gerjesztett mintaalkotóktól származó emissziót leggyakrabban oldalirányban figyelik meg (radiális megfigyelés). Az emittált fényt egy nagyfelbontású mono- vagy polikromátorral analizálják, a detektor a legtöbbször fotoelektron-sokszorozó, vagy újabban CCD. Egyes műszerekben az emittált fényt axiális irányban figyelik meg, azonban ez a megoldás a felmerülő technikai nehézségek miatt (pl. a fotonanalizátort meg kell óvni a felfelé szálló, magas hőmérsékletű gázoktól) nem terjedt el széles körben. A működési hullámhossz-tartomány tipikusan a 180-800 nm, a legkorszerűbb készülékekben 130-800 nm. A kb. 180 nm alatti hullámhossz-tartomány elérése vákuumban vagy argon öblítéses mono-/polikromátorral lehetséges.

1.2. Analitikai teljesítőképesség

Az ICP-AES módszer egy kvantitatív elemanalitikai módszer, amely jellegéből adódóan a vizsgált elem mintabeli összes koncentrációjának meghatározására alkalmas. A plazma magas hőmérsékletén minden vegyület nagymértékben atomizálódik, ezért nincs jelentősége a vizsgált elem mintabeli kémiai formájának. A magas plazmahőmérséklet további előnyös hatása az atomok igen hatékony termikus gerjesztése, ami ahhoz vezet, hogy az elemek jelentős része nemcsak gerjesztést, hanem ionizációt is szenved. Ennek megfelelően az ICP plazma emissziós spektrumának csúcsai igen intenzívek, ami alacsony kimutatási határok elérését teszi lehetővé, ugyanakkor a spektrum nemcsak atomvonalakban, hanem ionvonalakban is igen gazdag. Egy összetett mintából akár 800.000 csúcsot tartalmazó spektrum is keletkezhet (érdemes egyébként megjegyezni, hogy a szabványos jelölés szerint az elem vegyjele mögött elhelyezett római számokkal jelezzük, hogy a spektrumvonal milyen ionizációs állapotú elemformától származik; pl. Cu I 324,75 nm, C II 224,70 nm, stb.). Az ICP plazma emissziójában természetesen megjelennek OH sávok (a vizes közegű mintákból) és a plazmagáz (pl. argon) csúcsai is. Mindezen okok miatt nagyfelbontású (1-10 pm) mono- vagy polikromátor alkalmazása elengedhetetlen, de a spektrális zavaró hatások így is gyakoriak. A nagyszámú lehetséges elemzővonal miatt azonban (pl. egy átmenetifémnek akár több ezer atom- és ionvonala is megjelenhet), mindig ki lehet térni ezek elől.

Az ICP plazma a szerves oldószereket nem jól tolerálja, hiszen nem oxidatív a gázkörnyezet, ezért a szokásos kialakítású plazmafáklyákkal általában max. 5% szervesanyag tartalom engedhető meg; ez a feltétel azonban ritkán okoz gondot, mivel a leggyakrabban alkalmazott, pneumatikus porlasztók használatára épülő mintabeviteli rendszerek ritkán képesek 1-2%-nál nagyobb oldottanyagtartalmú oldatokat kezelni.

Az ICP-AES módszer kimutatási határai a ppb tartományba esnek. A periódusos rendszer legtöbb eleme (a vizes mintamátrix, a környező levegő és a plazmagáz elemei kivételével) érzékenyen mérhető, bár a nemfemes (nagy gerjesztési energiájú) elemek csak a többinél magasabb kimutatási határral. A halogén elemek meghatározására, amelyek legérzékenyebb elemző vonalai a vákuum UV tartományba esnek (130 és 160 nm közé) csak speciális kialakítású műszerekkel mérhetők.

Az ICP plazmában uralkodó inert atmoszféra, keskeny (1-3 mm átmérőjű) központi csatorna, magas hőmérséklet, magas elektronkoncentráció miatt ez az atom- illetve sugárforrás közel ideális jellemzőkkel bír. Ennek köszönhetően a kémiai és ionizációs zavaró hatások csekélyek, a lineáris dinamikus tartomány pedig 5-6 koncentráció nagyságrend. A mérési adatok szórása egyes pneumatikus porlasztókkal elérheti a mindössze 0,5% relatív értéket. Az elemzés alkalmas polikromátor beépítése esetén multielemes, egyszerre sok elem mérhető (CCD detektorokkal akár a teljes nagyfelbontású spektrum rögzíthető), így mintafeldolgozási sebesség magas, kb. 1 minta/perc.

1.3. Jellegzetes alkalmazási területek

A fentebb felvázolt sok előnyös analitikai jellemző miatt az ICP-AES műszerek lényegében a nyomelemanalitikai laboratóriumok „hátaslovai”. Robusztus, sokoldalú, viszonylag könnyen kezelhető műszerek, és bár vannak más elemanalitikai módszerek, amelyek alacsonyabb kimutatási határokkal rendelkeznek (pl. GFAAS vagy ICP-MS), azonban azok jóval kényesebbek, több zavaró hatással terheltek vagy kisebb mintafeldolgozási sebességűek. Mivel ráadásul az ICP plazma jó terhelhetősége miatt a folyadékminták mellett gáz, sőt speciális mintabeviteli rendszerek segítségével szilárd mintákat is képes kezelni, az alkalmazási kör igen széles. A környezetvédelmi, vízanalitikai mérési feladatok, talajok és kőzetek, élelmiszerek, olajok, biológiai minták, stb. elemzésének többségét ICP-AES műszerekkel hajtják végre.

1.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

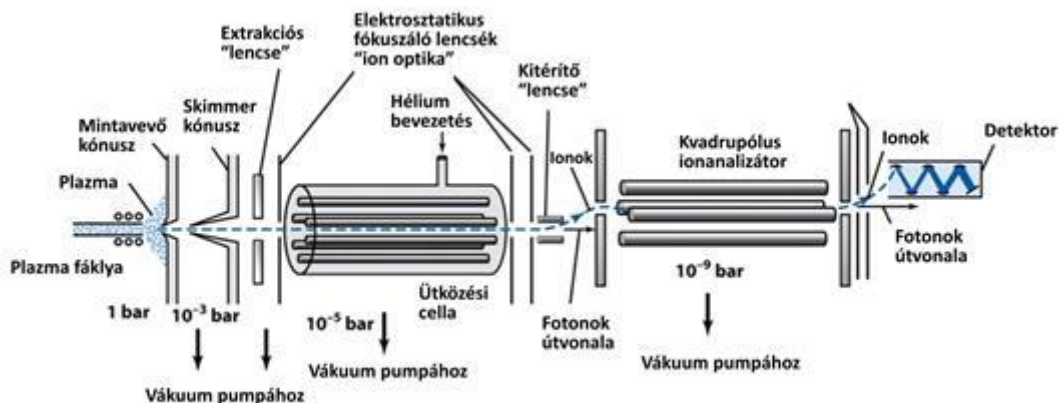
1. Hogyan működnek az ICP-AES spektrométerek?
2. Milyen jellemzői miatt tekinthető közel ideális sugárforrásnak az ICP plazma?
3. Mi a különbség az axiális és radiális ICP-AES műszerek között?
4. Mekkora gondot jelentenek a spektrális zavaró hatások az ICP-AES spektrometriában?
5. Milyen feltételt kell betartani és miért a minták szervesanyag illetve oldószertartalmára nézve ICP-AES spektrometriában?

2. Induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS)

2.1. Működési elv

Az induktív csatolású plazma tömegspektrométer (ICP-MS) az atomspektrometria legsokoldalúbb és legérzékenyebb műszerei közé tartozik. Nevének megfelelően ez a műszer ionforrásként az ICP-AES berendezések működése kapcsán megismert induktív csatolású plazma forrást alkalmazza. Itt azt használjuk ki, hogy a plazma magas hőmérséklete miatt benne nem csak az atomizáció, hanem az ionizáció (elemi ionok képződése) is hatékonyan lejátsszódik. Az ionizáció hatékonyságára jellemző, hogy az ún. Saha egyenlet alapján a kb. 9 eV első ionizációs energiájú elemekre az ionizációfok közel 90%. A hatékony és robusztus ICP ionforrást a kiváló szelektivitású és érzékenységgű tömegspektrometriás detektorral kombinálva egy igen teljesítőképes műszer jön létre.

A plazma forrás technikai okokból az ICP-MS készülékekben vízszintesen helyezkedik el. Mivel a plazma ionforrás atmoszférikus nyomáson üzemel, a készülék ionanalizátor része azonban nagy vákuumot ($<10^{-8}$ bar) igényel, a mintából előállított ionokat hatékonyan ki kell vonni a plazmából és be kell juttatni a vákuum rendszerbe. Ezt a feladatot két, általában nikkeltől, rézből vagy platinából készült, csúcsukon kb. 1 mm-es furattal ellátott kúp-forma kónuszokkal ("sampler" és "skimmer") határolt interfész végzi az ICP-MS-ekben. A vízűtött kónuszok által bezárt kamra csökkentett nyomása (1-3 mbar) biztosítja, hogy a plazma központi csatornájába nyúló, pontosan pozícionált 'sampler' furatán át a plazmagáz, és vele együtt az ionok jelentős része is a kamrába, majd a "skimmer"-en át a nagyvákuum rendszerbe jusson. Érdekesség, hogy az ionok transzport hatékonysága valójában így is kicsi, mindössze 1-2%-os. Ha mindehhez hozzávesszük a leggyakrabban alkalmazott pneumatikus porlasztók alacsony hatékonyságát is, könnyen belátható, hogy a spektrométer analitikai jele valójában a mintabeli koncentráció töredékétől származik (és még így is nagyon érzékeny a műszer). Az ICP-MS műszerek másik gyakran alkalmazott mintabeviteli rendszerei a lézer ablációs eszközök.



Egy korszerű ICP-MS spektrométer vázlatos felépítése

A nagyvákuum rendszerbe jutó ionok ma a korszerű készülékekben egy ütközési vagy reakció cellán haladnak keresztül (lásd következő fejezet), majd azokat egy nagyfeszültségű elektrosztatikus lencserendszer tereli tovább. Az első, közvetlenül az interfész mögött elhelyezkedő elektród ("extrakciós lencse") negatív potenciálon van, hogy a pozitív - az analízis szempontjából hasznos - ionok továbbhaladását segítse. A negatív ionok és a semleges részecskék taszítás, illetve diffúzió révén a vákuumot fenntartó turbomolekuláris pumpák felé távoznak. A következő néhány elektród feladata, hogy szétválassza a plazmából származó fénysugárzást az ionoktól; a detektorban ugyanis a 3. fejezetben [16] leírt módon a fotonok is jelet keltenének, ami a háttérjel emelkedését vonná maga után. Ezt úgy akadályozzák meg, hogy elektródok segítségével az ionokat a készülék tengelyéből - a „fényútból” - eltérítik. További elektrosztatikus lencsék az ionnyaláb fókuszálását végzik, ami a tömeganalizátor precíz működését segíti. A legtöbb ICP-MS berendezésben kvadrupólus tömeganalizátor és channeltron elvű iondetektor működik. A kritikus alkalmazások számára gyakoriak a kettős fókuszálású analízátorokkal szerelt („nagyfelbontású”) ICP-MS műszerek is.

2.2. Analitikai teljesítőképesség

Ezekkel a műszerekkel ma rutinszerűen elérhetők a ppt (ng/L) alatti kimutatási határok, 8-10 nagyságrend dinamikus linearitási tartomány mellett. A felbontás kvadrupólus analízátorok esetében néhány tized amu ("atomic mass unit," vagyis atomi tömegegység; értéke a daltonnal megegyezik) tömegkülönbségű izotópok szelektív mérésére ad lehetőséget, ami a legtöbb analitikai feladathoz kielégítő. Kettős fókuszálású analízátorokkal a felbontás jelentősen javul és elérheti a 100 000-es értéket is ($m/\Delta m$).

Más atomspektroszkópiai módszerekkel szemben az ICP-MS technika működési elvéből fakadóan a minták izotóp-összetételének meghatározására is alkalmas. Az izotóphányadok precíz (0,1-0,2%) mérésének lehetősége közvetlenül, vagy speciális pl. izotóphígításos módszerek révén is kihasználható. Egy további érdekes szolgáltatása az ICP-MS berendezéseknek, hogy képesek gyors, 'félkvantitatív' koncentráció-bebecsléssel is szolgálni a periódusos rendszer szinte minden elemére. Ez főleg a kevésbé ismert minták összetételének a részletes analízist megelőző feltérképezésére alkalmas. A mérési sebesség kb. 30 minta óránként.

A leggyakoribb és egyben legjellegzetesebb zavaró hatás az ICP tömegspektrometriában a spektrális interferencia. A spektrális zavaró hatások egy fontos részét a plazmát tápláló Ar gázból, a környező levegőből (O, N, C, H), valamint a minták fő közegét alkotó vízből (H, O) keletkező ionok/molekulaionok okozzák. Annak a körülménynek, hogy a fentebb említett ionok nem zavarják a 81 tömegszámánál nagyobb tömegű izotópok meghatározását, az a fő oka, hogy a kettőnél több atomból felépülő molekulaionok képződése igen valószínűtlen (kivéve néhány, harmadik atomként hidrogént tartalmazó iont). Így, mivel a ⁴⁰Ar a legnehezebb izotóp az említett elemek közül, a legmagasabb tömegű kérdéses ion a ⁴⁰Ar⁴⁰Ar¹H⁺. Természetesen a felsorolt ionok csúcsainak intenzitása erősen eltérő; több más tényező mellett az alkotó elemek koncentrációjától, izotópjaik gyakoriságától és azok ionizációs energiájától is függ. Így például az ⁴⁰Ar⁺ jel sokkal intenzívebb, mint a ³⁶Ar¹H⁺ vagy a ¹⁶O¹⁸O⁺ jel, stb.

A mintákat legtöbbször ráadásul nem tiszta vizes, hanem erősen savas oldatok formájában tápláljuk a spektrométerbe. A leggyakrabban használt HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ savak rendre jelentősen megemelik az oldatban lévő Cl, S, P, N izotópok koncentrációját, a zavaró molekulaionok képződésének valószínűségét és

persze azok lehetséges számát. Így a fenti elemek többnyire nagyságrendekkel nagyobb koncentrációban lesznek jelen az oldatban, mint a meghatározandó mikrokomponensek, ezért a belőlük származtatható molekulaionok zavaró hatása igen komoly lehet. Különösen kellemetlen a zavarás olyan elemeknél, amelyek monoizotóposak, mint pl. a ^{75}As , vagy majdnem monoizotóposak, mint pl. az ^{51}V , amikor az adott esetben interferáló $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ illetve $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ hatása elől egy másik izotópon ('vonalon') való mérés nem lehet kitérni. Ez jelentősen megemelheti az elérhető kimutatási határt. Ilyenkor csak a minta előzetes kezelésével (pl. ionsere) szabadulhatunk meg az interferenciáért felelős ionoktól (itt Cl). A tapasztalatok szerint a salétromsav a legmegfelelőbb az ICP-MS minták előkészítéséhez, többek között azért, mert a nitrogén amúgy is jelentős mennyiségben van jelen az atmoszférában, továbbá mivel magas ionizációs potenciálja folytán csak kis intenzitású csúcsok megjelenését okozza.

A fentebb említett specicsenek kívül potenciálisan további ionok is okozhatnak még spektrális interferenciát. Zavaró ionok származhatnak egy másik elem valamely izotópjától vagy annak M^{2+} , MO^+ , MOH^+ esetleg ArM^+ összetételű ionjaitól is. Ezek a zavaró ionok csak akkor okoznak komoly zavaró hatást, ha a minta valamely főbb komponenséből formálódnak, különben olyan kis jelet adnak, hogy az a gyakorlati analízist nem befolyásolja. Az izobár interferencia lényegében minden elemet érint, kivéve talán ródiomot és az indiumot. A kettős töltésű ionok képződésének aránya az egyszeres ionokéhoz képest elméleti megfontolások és az ionizációs potenciálok alapján megbecsülhető. Az ilyen számítások azt mutatják, hogy csak néhány elem, pl. Ce, La, Sr, Th, Ba esetén képződhet 1%-nál nagyobb arányban a plazmában kétszeres töltésű ion. Ennek megfelelően elsősorban ezen elemek izotópjai tömegének felénél várhatunk tőlük származó, általában csekély interferenciát.

A spektrális zavaró hatások kezelésére matematikai (pl. jelkorrekció) és technikai megoldásokat egyaránt kidolgoztak. Ma a korszerű műszerek ezeket kombináltan alkalmazzák. A technikai megoldást ún. ütközési vagy reakció cellák alkalmazása jelenti, amelyek lényegében a többatomos zavaró molekulaionokat a tömeganalizátorba lépés előtt alkalmas gázokkal való reakció révén kisebb, nem zavaró tömegű ionokká alakítják. Az erre felhasznált gázok lehetnek reaktívak (pl. H_2 vagy NH_3) vagy inerte (pl. He); az előbbi értelem szerűen a reakció cellákra, az utóbbi az ütközési cellákra jellemző. A szelektivitás növelése érdekében a cellákat sokszor egy extra kvadrupólus tömeganalizátor belsejében alakítják ki (így lesz a műszer "dupla" vagy "tripla" kvadrupólus kivitelű).

Hasonlóan más atomspektroszkópiai módszerekhez, az ICP tömegspektrometriában is létezik mátrixhatás és befolyással van a mérendő alkotó analitikai jelére. Ezen zavaró hatások is több forrásból származhatnak. Az érzékenység, illetve a jel folyamatos csökkenését okozhatja például, ha tömény sóoldatok (g/l nagyságrend) analízisekor a pneumatikus porlasztó vagy az interfész mintavevő kónuszának furata leszűkül a rajta kiváló só miatt. Egy másik mátrix eredetű zavaró hatás (tértöltési hatás) akkor lép fel, amikor egy koncentrált mátrixból származó nagy mennyiségű, nehezebb (nagyobb tehetetlenségű) ion és az analizálandó kisebb tömegű ion taszítása miatt az ionnyaláb fókuszálhatósága kisebb, ami a nyaláb szélére sodródó mérendő ion nagyobb jelviszteségében jelentkezik. A mátrixhatások korrigálására illetve csökkentésére a nyilvánvaló hígítás, mátrix azonos kalibráló oldatok vagy standard addíciós kalibráció alkalmazásán túlmenően az ICP-MS technikában elsősorban az elegánsabb, jól ismert belső vonatkoztatási elem módszere terjedt el. A belső vonatkoztatási elemet (izotópot) úgy kell megválasztanunk, hogy annak mind a tömegszáma, mind az ionizációs potenciálja minél közelebb essen a korrigálandó eleméhez, ugyanakkor a minták ne tartalmazzanak számottevő mennyiséget a kérdéses eleméből. A tapasztalat szerint az említett mátrixhatások eredményesen korrigálhatóak a legtöbb minta esetében 4-6 vonatkoztató izotóp; például ^9Be , ^{45}Sc , ^{89}Y , ^{103}Rh , ^{115}In és ^{209}Bi használatával.

2.3. Jellegzetes alkalmazási területek

Kivételesen alacsony kimutatási határai és a mai készülékek megbízható, robusztus működése, nagy mérési sebessége miatt az ICP-MS műszerek alkalmazása a nyomelemanalitikai és izotópanalitikai laboratóriumokban igen elterjedt. Természetesen elsősorban önálló, oldatmintás mérőműszerként használják, azonban lézer ablációs mintabeviteli rendszerrel kiegészítve (LA-ICP-MS) szilárd minták közvetlen elemzésére, elemeloszlásának vizsgálatára is alkalmas, sőt gyakori az alkalmazása elem/izotóp szelektív detektorként HPLC vagy GC műszerekhez detektorként kapcsolva is (HPLC-ICP-MS, GC-ICP-MS). A félvezetőipar is előszeretettel alkalmazza az alapanyagok, reagensek tisztaságának ellenőrzésére.

2.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

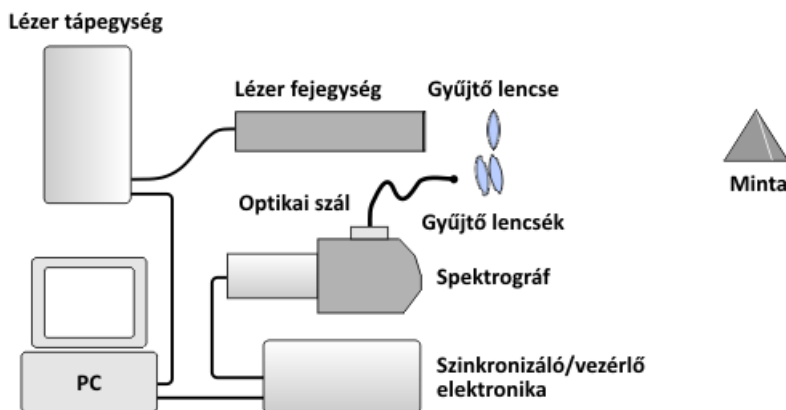
1. Magyarázza el, hogy miért jön létre az ICP plazma és egy MS spektrométer kombinációjaként egy igen nagy teljesítőképességű műszer!

2. Milyen részegységekből épülnek fel az ICP-MS spektrométerek és azoknak mi a szerepük?
3. Milyen fő spektrális zavaró hatásokkal kell számolni az ICP-MS spektrometriában?
4. Jellemezze az ICP-MS módszert analitikai teljesítőképesség szempontjából!
5. Hogyan küszöbölhetők ki a mátrix eredetű zavaró hatások?

3. Lézer indukált plazma spektrometria (LIBS)

3.1. Működési elv

A lézer indukált plazma spektrometria (LIPS, vagy az idegen nyelvű irodalomban gyakoribb elnevezéssel: laser induced breakdown spectrometry, LIBS) egy korszerű atomspektrometriai technika, ami a lézer abláció során keltett mikroplazma optikai emissziós megfigyelésén alapul. Mivel ez a mikroplazma igen rövid élettartamú, időben változó hőmérsékletű és összetételű sugárforrás, ezért a megfigyeléséhez a lézerrel időben a m s törtrészenek megfelelő pontossággal szinkronizált működésű nagyfelbontású spektrométerre van szükség, amely egyszerre képes rögzíteni a teljes UV és/vagy látható spektrumtartományt. A követelményeknek leginkább a CCD detektoros spektrométerek felelnek meg, ezért a mai LIBS műszerek szinte kivétel nélkül ezek köré épülnek. Lézer fényforrásként legtöbbször egy néhány ns impulzushosszú Nd:YAG szilárdtest lézer szolgál, a fundamentális IR, vagy frekvencia többszörözéssel elért látható, esetleg UV sugárzással. A LIPS spektrométereket gyakran építik egy kamerával ellátott mikroszkóp köré, amellyel kényelmesen megoldható a lézerfény mintára fókuszálása, a minta pozicionálása és megfigyelése. Újabban, a CCD spektrométerek és a lézerek miniatürizálásának köszönhetően kisméretű (táska méretű), akkumulátoros tápellátású LIPS berendezések is készíthetők, amelyek többnyire száloptikával vezetik az emittált fényt a spektrométerbe.



A lézer indukált plazma spektrométerek vázlatos felépítése és működése

A lézerrel keltett plazma emissziós spektruma hőmérsékletével együtt az időben gyorsan változik. A plazma létrejöttét követő rövid (kb. 2 μ s-ig terjedő) időszakban, az akár több tízezer Kelvin hőmérsékletű forró plazmában a szabad elektronok és az elemi ionok vannak többségben. Ennek megfelelően ebben az időszakban a plazma emissziós spektruma UV tartományba eső ionvonalakban gazdag, amely spektrum alapvonala a szabad elektronok okozta fékezési és rekombinációs sugárzás miatt emelkedett. Ha a spektrumot a lézer fényimpulzus beérkezésétől számított néhány m s késlekedéssel vesszük fel, amikor a plazma már jelentősen (néhány ezer Kelvin hőmérsékletre) lehűlt, akkor inkább atomvonalakban gazdag, a fékezési sugárzástól nagymértékben mentes spektrumot rögzíthetünk. Analitikai célokra ezért leginkább a 3-10 μ s késleltetési idővel felvett LIBS spektrumok használatosak. A LIPS mikroplazma és emissziós spektrumainak jellemzőire, időbeli evolúciójára természetesen jelentős hatással van számos kísérleti körülmény (pl. a lézer működési paraméterei, gázatmoszféra összetétele és nyomása stb.).

3.2. Analitikai teljesítőképesség

A technológiailag rokonságot mutató, lézer ablációs mintabeviteli atomspektroszkópiás eljárásokkal (pl. LA-ICP-MS) szemben a LIBS spektroszkópia több egyedi, előnyös tulajdonságot is fel tud mutatni. Ezek közé tartozik például, hogy a LIBS műszerek hordozható kivitelben is építhetők, amellyel a terepen tetszőleges méretű, gáz, folyadék vagy szilárd halmazállapotú minták mérhetők közvetlenül, a levegőn (az LA-ICP-MS

berendezés a szekrény méretű, nagyvákuummal dolgozó, jelentős elektromos- és gázfogyasztású ICP-MS spektrométer és a gázöblítéses mintakamra miatt nem lehet versenytárs ezen a területen). A LIBS mérések akár több száz méter távolságból is elvégezhetők a megvilágító lézertény és/vagy az emittált fény száloptika vagy direkt optika segítségével való vezetése révén. Nem léteznek az anyagtranszporttal kapcsolatos zavaró hatások sem. A LIBS technika érzékenysége a műszer kiépítésétől, a minta halmazállapotától és a mérendő elemtől függően általánosságban mintegy 1-100 ppm kimutatási határral jellemezhető. Ezek az adatok más oldatmintákkal működő atomspektroszkópiai eljárásokhoz (pl. GFAAS, ICP-MS) képest nagynak tűnhetnek, azonban ne feledjük, hogy itt mindenféle mintaelőkészítés és az azzal járó jelentős hígulás nélkül végezhetjük pl. szilárd minták mérését. A tipikusan mg nagyságrendű mintaigény figyelembevételével ez a kimutatási határ pg nagyságrendű anyagmennyiség kimutatási képességével egyenértékű. A LIBS valódi multielemes méréstechnika; alkalmas kísérleti elrendezéssel egyszerűen gyakorlatilag tetszőleges számú elem meghatározható.

A LIBS módszer egyik hátrányos jellemzője a mérések közepesnek mondható, 5-20% relatív szórása. A LIBS spektrumvonalak nagymértékű intenzitás-ingadozása több okra vezethető vissza, amelyek közül érdemes kiemelni a kísérleti körülményekből adódó két legfontosabbat: az impulzuslézerek fényimpulzusainak teljesítmény szórását (5-10%) és a reprodukálható fókuszálási körülmények biztosításának nehézségét. Az okozott jelingadozások szerencsére nagymértékben csökkenthetők nagyszámú ismételt mérés és valamilyen jel normalizációs módszer alkalmazásával (pl. 100-1000 Hz nagyságrendű lézer ismétlési sebesség esetén akár több száz vagy ezer mérés sem tart perceknél tovább). Az említett két hatáson túl mindenképpen érdemes megemlíteni azt is, hogy a mért analitikai jel ingadozásának kézenfekvő valós oka is lehet; például az analizált minta felületének a mérés által érintett 10-100 µm felületi mérettartományban tapasztalható inhomogenitása.

3.3. Jellegzetes alkalmazási területek

A LIBS alkalmazások között az eloszlásvizsgálat, nyomon követés, minőségellenőrzés, azonosítás stb. feladatok dominálnak. Az érdekesebb, a LIBS műszerek kompakt kialakítását kihasználó alkalmazások közé tartozik az űrkutatásban való alkalmazás; éppen a jelen tananyag írásának idején landol a Mars felszínén a NASA Curiosity robotszondája, amely LIBS műszerrel (ChemCam) vizsgálja a környező kőzetek összetételét. A LIBS mérések mikrodestrukciós és kontaktus nélküli jellegét újabb értékes vagy egyedi minták vizsgálatok is kihasználják, mint például a műtárgyak, bűnügyi minták.

3.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Mely körülmények teszik lehetővé a LIBS műszerek alkalmazását távoli mérésekre?
2. Jellemzően milyen komponensekből tevődik össze egy LIBS spektrométer?
3. Milyen mérőszámokkal jellemezhető a LIBS spektrometria analitikai teljesítőképessége?
4. Milyen okok magyarázhatják a LIBS analitikai jelek jelentősebb szórását?
5. Milyen tipikus térbeli felbontás értékek mellett végezhető LIBS elemeloszlás-vizsgálat?

4. Ködkisülési spektrometria (GD-OES/MS)

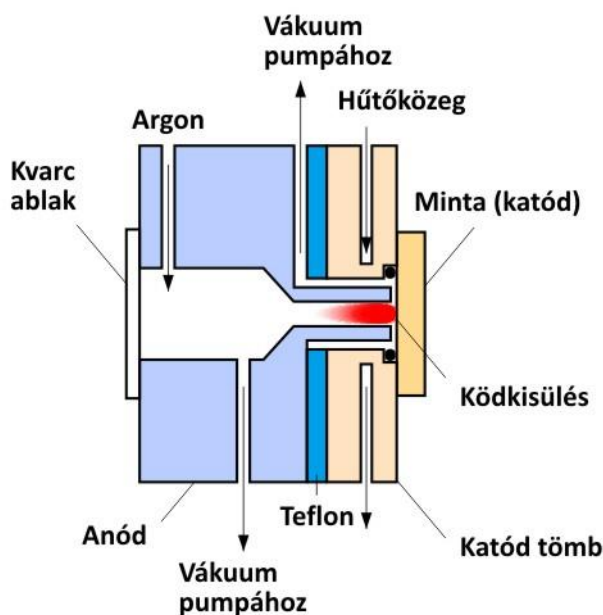
4.1. Működési elv

A glimm- vagy ködkisülést (glow discharge, GD) 1852-ben fedezte fel W.R. Grove, 1947-ben alkalmazták először spektrokémiai analízis céljára, azonban csak W. Grimm 1967-ben a területen közölt tanulmányai nyomán indult el széleskörű alkalmazása. Ködkisülést kisnyomású (kb. 1 mbar) gázokban lehet létrehozni, mégpedig hagyományosan nagy egyenfeszültséget (500-2000V) kapcsolva a lezárt cső két végén elhelyezett elektródok közé. A töltéshordozók a térerősség hatására elmozdulnak és a jelenlévő gáztomokat/molekulákat gerjesztik, ionizálják, amelyek fényt bocsátanak ki. A tipikus áramerősség 100-200 mA. Ezen az elven működnek a „neoncsövek” is.

Ködkisülés analitikai spektroszkópiai alkalmazása szempontjából a katódporlódás (*cathode sputtering*) jelensége igen fontos. A gáz ionjai (és atomjai/molekulái) a katódra ütközve annak energiát adnak át, ami annak atomjai egy részének kilökődésével jár. Az atomok a kisülés belseje felé sodródnak, és az ütközések révén gerjesztődnek, fényt bocsátanak ki. A legnagyobb gázhőmérsékletű és fényintenzitású régió a „katód sötéttere” (*cathode dark space*) és „negatív ködfény” (*negative glow*). A katódporlasztás a katód

anyagának spektroszkópiai elemzésére használható fel, de emlékezzünk rá, hogy ez az elv működik az üreghatózó lámpában is. Az egyenáramú ködkisülésben a gyors elektronok (20-30 eV) felelősek elsősorban a katódporlódás révén keletkező mintaalkotók gerjesztéséért, ionizációjáért.

A ködkisülés spektroanalitikai módszerré való fejlődésében a Grimm-féle ködkisülési plazma forrás megjelenése meghatározó; ma is ezt alkalmazzák a legelterjedtebben. Ebben a forrásban a minta a katód, amelynek sík felületűnek és elektromosan vezető anyagúnak kell lennie. A katódhoz közel (kb. 200 μm távolságban) helyezkedik el, a gyűrűszerű anód átmérője 2-8 mm. A közelség miatt az anód a katód sötét terét kitakarja, így az anódcső belsejében létrejövő negatív ködfényt lehet egy végablakon keresztül hosszanti irányban megfigyelni (ködkisülési plazma optikai emissziós spektrometria, GD-OES). Ilyenkor a katódporlódás által érintett terület megegyezik az anódcső belső átmérőjével. Előnye az elrendezésnek, hogy a minta könnyen cserélhető és hűtése is megoldható. Porított (pasztillázott) minták vizsgálatára a sík katódban egy üreg alakítható ki. Vékonyrétegek mélységi analízise is megoldható a katódporlódás sebességének kalibrációja után (fémeknél, fémötvözeteknél tipikusan ez kb. 1-5 $\mu\text{m}/\text{perc}$).



A Grimm-féle síkkatódos kisülési plazma forrás felépítése

A GD-OES teljesítőképességét az impulzus üzemmód bevezetésével növelték. Ilyenkor ms vagy akár μs tartományú feszültség lökésekkel végzik a katódporlasztást (a μs tartományú impulzusoknál a módszer neve rádiófrekvenciás, vagy RF-GD-OES). Ennek előnyei: *a*) kisebb átlagos teljesítmény mellett is nagy feszültség/áramlökések hozhatók létre, ami relatíve nagyobb analitikai jeleket produkál és a minta termikus terhelése is csökken, *b*) az alacsonyabb átlagos porlódási sebesség miatt a vékony rétegek vizsgálata is lehetségessé válik (μm tartomány), *c*) időfelbontásos detektálás szükséges, de ezzel egyes esetekben a jel/háttér viszony is sokat javítható, *d*) a MHz frekvencia lehetővé teszi a rosszul vezető (szigetelő) minták vizsgálatát is.

Az utóbbi időben egyre népszerűbb a GD-MS összeállítás is. Ez mind műszakilag, mind analitikailag egy érdekes és hasznos kombináció, hiszen a GD ionforrásként is alkalmazható és az eleve csökkentett nyomás miatt a vákuum interfész is egyszerű felépítésű. A GD-MS műszerek tömeganalizátora általában repülési idő rendszerű (TOF-MS), ezért ezek gyakorlatilag mindig impulzusüzemű, RF gerjesztéssel működnek, mert az impulzusüzemű ionforrások működése jobban szinkronizálható a TOF-MS analizátorokkal.

4.2. Analitikai teljesítőképesség

A működési elvből adódóan a ködkisülési spektrometria elsősorban a szilárd minták, vékonyrétegek, tablettázott porminták elemanalitikai módszere. Az RF impulzusüzemű gerjesztés elterjedése óta már nem csak elektromosan vezető minták vizsgálhatók. A vizsgálható mintatípusok közé tartoznak azonban a gázok és aeroszolok is, hiszen a csökkentett gáznymás miatt ezek bevezetése is könnyen megoldható. Előnyös, hogy nemcsak a fémek, hanem a nemfémes elemek is érzékenyen mérhetők a ködkisülésben jelenlévő elektronok nagy, mintegy 20-30 eV energiája miatt. A GD-OES emissziós vonalai az alacsony nyomás miatt igen

keskenyek (1-3 pm), és a dinamikus tartomány több nagyságrend szélességű. A kimutatási határok 1-100 ppm közé esnek. A mérések szórása 3-10%. A GD-MS összeállításban a kimutatási határok több nagyságrenddel csökkennek (ppb tartomány), ami ráadásul egészen alacsony katódporlódási sebességek használatát teszik lehetővé, miáltal elérhető akár a nm mélységi felbontás. A GD-MS mindezek mellett izotópösszetétel vizsgálati lehetőséget is kínál. Sok más szilárdmintás kvantitatív analitikai spektrometriai módszerhez hasonlóan a ködkisülési spektrometria legnagyobb problémája is a kalibráció. A mátrixhatás ugyanis igen jelentős, ami a katódporlódás sebességének változásában jelentkezik elsősorban; emiatt viszont csak mátrixazonos standardokkal lehet kalibrálni.

4.3. Jellegzetes alkalmazási területek

A GD spektroszkópia az 1990-es évek óta egyre nagyobb népszerűségnek örvend, elsősorban azokon a területeken, ahol síkszerű szilárd minták mélység szerinti profilozására van szükség (pl. fém- vagy festékbevonatok rétegvastagságának meghatározása, polimer vagy üvegfilmek vizsgálata, napelemek vizsgálata, stb.). A RF-GD-MS változat egyre speciálisabb alkalmazásokban bizonyítja hatékonyságát: újabban például elemek nagyfelbontású mélységi profilozása révén felületen adszorbeált szerves vegyületek orientációját is lehetséges kimutatni. A GD spektrometriát ötvözetek elemanalízisére is gyakran alkalmazzák, mint egy gyors, és a könnyű és nehezebb elemek vizsgálatára egyaránt alkalmas módszert. A fémiparban például a minőség-ellenőrzés céljára a ködkisülési spektrometriát tartják az évtizedekig egyeduralkodó szikrakisülési emissziós spektrometria elsődleges alternatívájának.

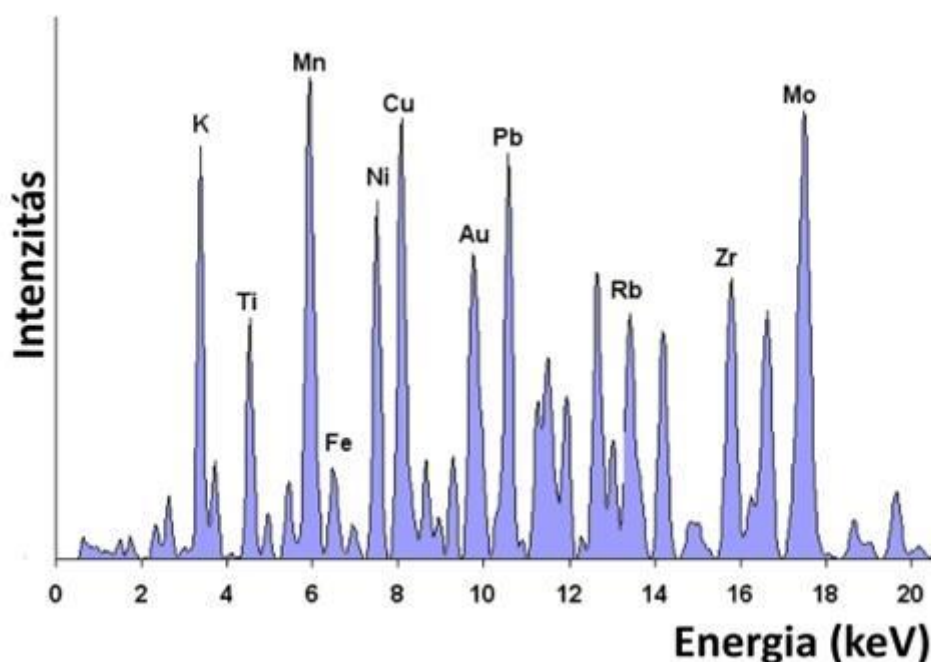
4.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Milyen lehetőségek és nehézségek említhetők a GD spektrometria mélységi elemeloszlás vizsgálatra való alkalmazása kapcsán?
2. Milyen mintatípusok vizsgálhatók a GD spektrometriával?
3. Sorolja fel a RF-GD-MS műszer együttes fő analitikai előnyeit!
4. Hogyan lehet létrehozni ködkisülést?
5. Melyek a fő jellemzői a Grimm-féle ködkisülési forrásnak?

5. Röntgen fluoreszcencia spektrometria (XRF)

5.1. Működési elv

A röntgen fluoreszcencia spektroszkópia (X-ray fluorescence spectroscopy, XRF) során folytonos spektrumú röntgen fotonokkal (keV) történő besugárzás révén ionizáljuk egy szilárd minta atomjait (fotoelektromos hatás). A kilépő elektron kinetikus energiája a foton és az elektron kötésienergiájának különbsége lesz. Az így keletkező vakancia miatt az elektronszerkezet instabillá válna, ezért azt egy felsőbb elektronpályáról, egy kisebb kötési energiájú elektron tölti be és a két pálya kötésienergiája közötti különbség röntgen sugárzás formájában kisugárzódik. Mivel ezáltal a vakancia lényegében nem szűnik meg, csak egy felsőbb elektronpályára vándorol, ezért azt kaszkád szerűen további elektronátmenetek fogják követni, míg a vakancia el nem el nem jut a legkülső elektronpályáig. Az XRF spektrométerek tehát röntgensugárzással gerjesztenek és a kilépő röntgensugárzás-kaszkád vonalainak (csúcsainak) energiáját és intenzitását rögzítik, vagyis működésük valóban megfelel a fluoreszcencia (fotolumineszcencia) spektrometriában elvárt működési sémának. Az XRF spektrumok vonalait a IUPAC nomenklatúra szerint a megfelelő elektronátmenet kiindulási és végállapotbeli elektronhéj azonosítása révén jelöljük; pl. ha a K héjon keletkezett vakanciát az L héj harmadik energiaszintjének megfelelő ($j = 3/2$) elektron tölti be, akkor a keletkező röntgen spektrumvonal jele KL_3 . Az ionizáló röntgen sugárzás nagy energiája miatt a kaszkád jellemzően nem a vegyértékhéjon, hanem egy lezárt elektronhéjon (elektron törzs) indul el. Az elektronátmenetekre kvantummechanikai kiválasztási szabályok vonatkoznak, amelyek szerint egy XRF spektrumban nagy intenzitással az ún. dipól- és kvadrupól átmenetekhez tartozó csúcsok jelennek meg (ezeket együttesen diagramvonalaknak nevezik). A diagramvonalakon kívül ún. szatellit csúcsok is megjelennek, amelyek az atomok kettős vagy többszörös ionizációjának eredményei, de ezek intenzitása általában csekély.

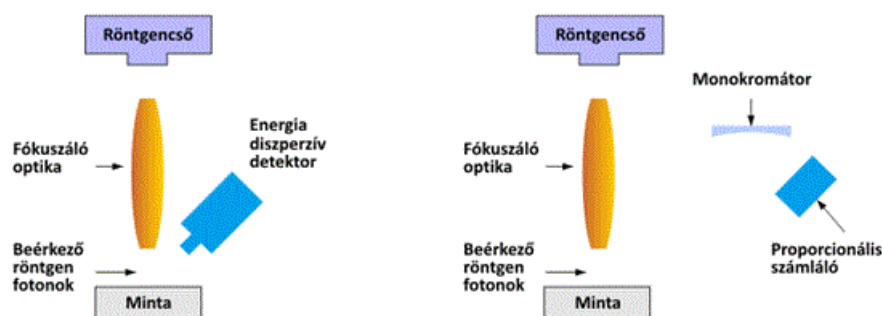


Egy tipikus röntgen fluoreszcencia spektrum

Itt jegyezzük meg, hogy természetesen a fenti kaszkádszerű folyamatok nem csak röntgen fotonokkal való besugárással idézhetőek elő, hanem nagy energiájú töltéshordozó részecske nyalábbal is. Ha a töltéshordozó részecske elektron, akkor elektron mikroszondás röntgen analízis (electron probe X-ray microanalysis, EPXMA vagy EPMA), míg ha protonok vagy más ionok, akkor PIXE a módszer neve (proton/particle induced X-ray analysis). Fontos látni a többi, röntgen fotonokkal kapcsolatos analitikai módszerekkel való kapcsolatát is az XRF módszernek. Az áttekinthetőséget akadályozza, hogy nem csak az ionizáló részecske energiája szerint, hanem az ionizációt kísérő, egymással néha párhuzamosan lejátszódó vagy kompetitív folyamatok detektálása vagy a detektált termék szerint is eltérő nevekkel szokták illetni az egyes vizsgáló eljárásokat. Itt helyszűke miatt a részletekre nem kitérve, csak néhány összefüggést villantunk fel. Egyes ún. fotoelektron spektroszkópiákban (pl. XPS, AES) szintén röntgen sugárással ionizálnak, de nem a kilépő fotonokat, hanem az elektronokat detektálják; mivel az elektronok csak kis mélységből tudnak a mintából kiszabadulni, ezért a fotoelektron spektroszkópiák csak a minta legfelső 1-10 nm tartományáról szolgáltatnak kémiai információkat. A röntgen abszorpciós spektroszkópiai módszereknél (pl. EXAFS, XANES), amelyek a kémiai szerkezetvizsgálat fontos módszerei, a röntgen foton minta általi elnyelésének energiafüggését vizsgálják, ami értelemszerűen az ionizációs energiák közelében mutat karakterisztikus csúcsokat (éleket). Ezekről a módszerekről jelen tananyag más, vonatkozó fejezeteiben (7. és 8. fejezetek) esik részletesen szó.

Az XRF módszer során keletkező karakterisztikus sugárzás energiája (a spektrumcsúcsok energiája vagy másképpen hullámhossza) jó közelítéssel csak az elem rendszámától függ (lásd pl. a mindössze tudománytörténeti jelentőséggel bíró Moseley törvényt), ezért az XRF elemanalitikai módszer. A detektálható sugárzás intenzitása nagymértékben függ az ionizáló nyaláb intenzitásától, ezért mindig fókuszált sugárzást alkalmaznak. A legjobb érzékenység szinkrotron sugárforrással érhető el, de a laboratóriumi XRF műszerek röntgenforrása röntgencső. A kilépő röntgen foton detektálásának módszere szerint kétféle XRF módszerről szokás beszélni. Az energia diszperzív XRF (ED-XRF vagy EDX) berendezésekben egy félvezető kristály detektor található; ez a detektor (és a hozzá kapcsolt adatgyűjtő elektronika) a beérkező foton energiáját és intenzitását is képes megállapítani, amennyiben az intenzitás nem túl magas, tehát analízatornak és detektornak is tekinthető egyben. A hullámhossz diszperzív XRF berendezések (WD-XRF vagy WDS) a kilépő röntgen fotonok energiájának mérését hullámhosszuk megállapítása révén végzik el. Ehhez egy konkáv rácsos, Rowland elrendezésű monokromátort alkalmaznak, amely a kiválasztott hullámhosszúságú röntgensugárzást egy proporcionális számlálóra bocsátja. Ez a detektor a sugárzás intenzitását állapítja meg; a spektrum felvétele a monokromátor pásztázásával (a rács vagy a kilépőrés és detektor mozgatásával) lehetséges. Érdemes röviden említést tenni az ED-XRF röntgen berendezések egy újabb változatáról is, amely neve totálreflexiós XRF (TXRF). Ezek a műszerek a többitől technikailag a minta prezentáció módjában és a besugárzás szögében térnek

el. A mintát itt egy nagy ellenállóképességű, igen sík felszínű, a röntgen sugárzásra nézve jó reflexiójú hordozóra (általában kvarclap) viszik fel és azt nagyon kis szög alatt (pl. 0,1-0,2 °) sugározzák be. Az elrendezés előnye az, hogy a besugárzó nyaláb teljes visszaverődést szenved, ami miatt kisebb a sugárzás behatolási mélysége és így nagyobb analitikai jelek rögzíthetők.



Az ED-XRF (bal oldalon) és WD-XRF (jobb oldalon) készülékek vázlatos felépítése

5.2. Analitikai teljesítőképesség

Az XRF módszerről általában elmondható, hogy egy gyors, nem destruktív elemanalitikai módszerről van szó, amely laboratóriumi műszerek esetében elsősorban szilárd minták és vékonyrétegek vizsgálatára alkalmas. Az információs mélység néhány mikrométer, ezért ez a módszer felületvizsgáló módszernek tekinthető. Kvalitatív és kvantitatív analitikai információ egyaránt nyerhető. Kvantitatív alkalmazásnál figyelembe veendő, hogy a spektrumcsúcsok intenzitását a mintamátrix fizikai jellemzői jelentősen befolyásolják, ezért mátrixhasonló mintákkal szükséges a kalibrációt elvégezni. Mivel a rendszám csökkenésével az ionizációt követő röntgen fluoreszcencia valószínűsége csökken, a kompetitív Auger elektron kilépésének valószínűsége azonban nő, ezért könnyű elemekre (Na alatt) az XRF módszer általában nem érzékeny. Ez a legtöbb esetben nem okoz problémát, mivel a mérések általában közvetlenül levegőn történnek. Az ionizáló röntgennyaláb fókuszfoltjának méretcsökkentésével, elérve a mikrométer tartományt, megvalósítható egyedi szilárd részecskék analízise is (ún. μ -XRF).

A további analitikai jellemzők tekintetében a három említett műszerkivitel (ED-XRF, WD-XRF és TXRF) jelentősen különböző. Az ED-XRF kivitel a legolcsóbb és legegyszerűbb, akár hordozható kivitelben is elkészíthető. Mivel a detektor itt közel elhelyezhető a mintafelszínhez, így az nagyobb térszög alatt tudja gyűjteni a kilépő sugárzást, ami javítja a kimutatási határokat. Tipikus kimutatási határai 1-10 ppm körül vannak, tehát nyomanalitikai célokra is alkalmazható. A felbontása azonban nem túl jó, néhány tíz eV, ami miatt a csúcs átlapolódások viszonylag gyakoriak, az összetett minták elemzése nehézkes. A WD-XRF elrendezés költségesebb és összetettebb, ezért mindig laboratóriumi bázisú, azonban sokkal jobb a felbontása (0,1-1 eV), így összetett minták mérésekor előnyösebb ezt alkalmazni. Kimutatási határai valamivel magasabbak (kb. 10-100 ppm), mint az ED-XRF berendezéseké, ami elsősorban a kis térszög alatt való fotongyűjtésnek tudható be; ezt általában nagyobb intenzitású röntgensövek alkalmazásával igyekeznek kompenzálni. A laboratóriumi XRF műszerek közül a TXRF berendezések a legérzékenyebbek; kimutatási határaik a ppb tartományban mozognak. Felbontásuk az ED-XRF műszerekéhez hasonló. A TXRF analitikai előnye a másik két változattal szemben, hogy folyadékminták elemzésére is alkalmas – ilyenkor a kb. 10 μ L térfogatú mintaoldatot a hordozóra cseppentik és arra rászárítják.

5.3. Jellegzetes alkalmazási területek

Amint azt már említettük, az XRF (vagy EPMA, stb.) módszert elsősorban szilárd minták, esetleg vékonyrétegek, részecskék vagy hordozóra szárított oldatok összetételének meghatározására lehet használni a laboratóriumban. A mérés gyorsasága és a szilárd minták vizsgálatának lehetősége miatt előszeretettel alkalmazzák minőségellenőrzésre (pl. fémiparban ötvözetek vizsgálatára, műanyagiparban a szennyezések vizsgálatára, gyógyszergyárban tabletták és porok mérésére, stb.). A mátrixhatás jelentős volta miatt dominálnak a kvalitatív vagy félkvantitatív (pl. megfelelőségi tesztek) alkalmazások. Elektronmikroszkópba épített változata (EPXMA/EPMA/EDX/EDS) nagy térbeli felbontású mérések illetve elemeloszlási térképek készítésére is alkalmas. Mivel a módszer nem destruktív és kontaktus nélküli, ezért újabban műtárgyak, régészeti leletek, ékszerek vizsgálata is egyre gyakoribb.

5.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Jellemezze és hasonlítsa össze analitikai teljesítőképesség szempontjából az ED-XRF és WD-XRF műszereket!
2. Mely elemekre érzékeny az XRF módszer?
3. Ismertesse az XRF módszer működési elvét és kapcsolatát más röntgen analitikai módszerekkel!
4. Miben tér el a többi XRF műszertől a TXRF változat?
5. Milyen információs mélységgel rendelkezik az XRF módszer?

6. Hangolható diódalézeres abszorpciós spektrometria (TDLAS)

6.1. Működési elv

A diódalézeres olyan kivételes jellemzőkkel bírnak, amelyek a kvantitatív analitikai spektrometria gyakorlatában nagyon jól felhasználhatók. Keskeny sávzélességű, de kismértékben (kb. ± 5 nm) hangolható sugárzást bocsátanak ki, a hangolás teljesen elektronikus úton szabályozható (a hőmérsékletük és a rajtuk átfolyó áramerősség megfelelő meghajtó eszközökkel való kontrollálásával), a lézerdíódák az UV-NIR tartományban (kb. 350-1050 nm) majdnem minden hullámhosszra legyárthatók, fényintenzitásuk nagyon gyorsan modulálható (akár GHz), miniatűr méretűek, jó elektromos hatékonyságúak, igen tartósak, olcsók, stb. Mindezen jellemzők egy sor módon felhasználhatók az atom- és molekulaszpektrometriában, miáltal a klasszikus spektrometriai módszerek teljesítőképessége nagymértékben javul, vagy új módszerek is létrehozhatók. Abszorpciós spektrometriai elrendezésben ezen lehetőségek köze tartozik a teljesség igénye nélkül: *a.*) a keskeny sávzélesség nagy szelektivitású méréseket tesz lehetővé, *b.*) a hangolhatóság egy fényforrással több komponens mérését, vagy valós spektrális háttérkorrekció végrehajtását teszi lehetővé, *c.*) a kompakt méret hordozható, terepi vagy miniatűrített mérőberendezéseket ígér, sőt egyszerre több komponens mérésére több lézer fényforrás is beépíthető, *d.*) a hangolhatóság és modulációs képesség együttes felhasználása révén zajcsökkentő mérés technikák (pl. hullámhossz-moduláció) is megvalósíthatók, amelyek nagyságrendekkel csökkentik a kimutatási határokat és kiterjesztik a lineáris dinamikus tartományt, stb.

Mindezen – és a további – előnyök analitikai felhasználására született, ma intenzíven kutatott kutatási és alkalmazási terület a hangolható diódalézeres abszorpciós spektroszkópia (tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS). A TDLAS elnevezés technikailag sokféle kivitelű műszert jelöl, amelyekben szigorúan véve csak az a közös, hogy diódalézer fényforrást alkalmaznak és abszorpciós spektrometriai üzemmódban mérnek. A vizsgált mintatípusok között elsősorban a gáz halmazállapotú minták gyakoriak, mivel itt a molekulák/atomok közötti csekély kölcsönhatás miatt különösen jól felhasználható a lézer gerjesztés keskeny sávzélessége és ugyanakkor a lézerefény jó irányíthatósága, kollimáltsága miatt a többszörös visszaverődésen alapuló mérőcellákkal számottevő érzékenység növekedés érhető el. Noha a legtöbb ide vonatkozó kutatás molekuláris komponensek detektálására alkalmazza a TDLAS elrendezést (ezek változatossága érhetően nagyobb), azonban a jelen tárgyalás során ide értjük az atomspektrometriai alkalmazásokat is.

A TDLAS elrendezések igen változatosak; az alábbiakban csak három jellegzetes technikai megoldást ismertetünk a lehetőségek illusztrációjaként. Itt jegyezzük meg, hogy számos lézerspektroszkópiai módszer a legegyszerűbben (de nem kizárólag) a diódalézerekkel kivitelezhető, ezért az alábbi megoldások ízelítőnek is tekinthetők az abszorpciós lézerspektroszkópia területéről.

6.1.1. Zárt fényutat alkalmazó, direkt abszorpciós elrendezések

Ez a megoldás lényegében a legegyszerűbb technikai megoldás, amely mindössze annyiban tér el a klasszikus, direkt abszorpciós mérési elrendezésektől, hogy fényforrásként diódalézert alkalmaz. A zárt fényutat a szokott módon, például egy gázküvetében (zárt vagy átfolyós rendszerű) képzelendő el. Már ebben az alap elrendezésben is realizálható egy fontos technikai előny: megspórolható a monokromátor, hiszen a fényforrás jó közelítéssel monokromatikus (a diódalézeres emissziójának sávzélessége keskenyebb, mint a legtöbb monokromátor sávzélessége) és a lézer nagy fényintenzitása miatt egy általános szélessávú fotondetektorra (pl. fotodióda vagy fotoelektron-sokszorozó) eső transzmittált fényintenzitás is jól megkülönböztethető a szórt

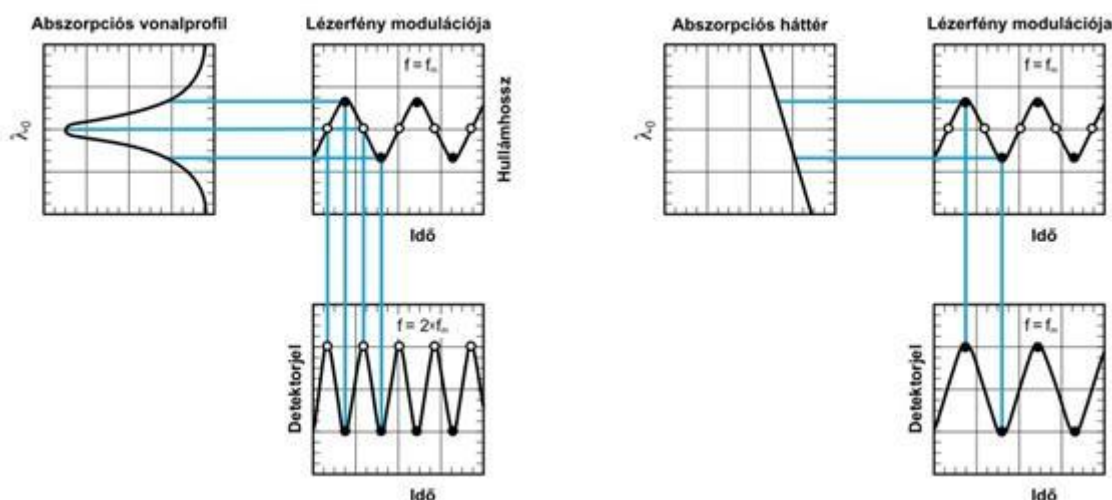
fénytől. A zárt fényutas elrendezés előnye, hogy többszörös visszaverődés alkalmazása (lásd pl. White vagy Herriot cellák) viszonylag könnyen megvalósítható és szükség esetén a mérés csökkentett gáznomás mellett is elvégezhető, ami a kimutatási határokat és az abszorpciós csúcsok szélességét csökkenti.

6.1.2. Nyitott fényutat alkalmazó, direkt abszorpciós elrendezések

Az ún. nyitott fényutas elrendezésben nem alkalmaznak sem zárt, sem átfolyós rendszerű mérőcellát, hanem a diódalézert és a fotodetektort magában a mérendő gázközegben (vagy azt közrefogva) helyezik el. Ez *in-situ* terepi és ipari méréseknél előnyös, mert így nem kell a mérendő gázt előzetesen mintavételezni. A fényút hossza néhány tíz centimétertől akár több tíz méterig terjedhet. Három gyakori konfiguráció fordul elő: *a.*) a diódalézer és a detektor közrefogja a mérendő gázközveget, *b.*) a diódalézer és a detektor egymás mellett helyezkedik el, a mérendő gáztömeg túlfoldalán pedig egy reflektor veri vissza a lézertényt, így az kétszer halad át a mérendő gázközegen, *c.*) a diódalézer és a detektor szintén egymás mellett helyezkedik el, a mérendő gáztömeg túlfoldalán pedig egy tereptárgyat, ami részben reflektív (diffúzan reflektáló) alkalmaznak „tükörként”. Megjegyezhető, hogy a *b.*) és *c.*) elrendezések előnye, hogy impulzus üzemmódban vezérelve a diódalézert és gyors jelfeldolgozó elektronikát alkalmazva akár egy, a gáztömegben jelenlévő abszorbeáló szennyező (folt) közelítő távolsága is meghatározható (figyelembe véve, hogy a fény számára pl. 3 m út megtétele kb. 10 ns időt igényel). A nyitott fényutas elrendezés hátránya, hogy a többszörös (kettőnél több) visszaverődés előnyei nem, vagy csak igen körülményesen alkalmazhatók.

6.1.3. Hullámhossz-modulációs elrendezés

A tapasztalat szerint az abszorpciós spektroszkópia zajforrásainak többségére jellemző, hogy a zaj nagysága közelítőleg a frekvencia reciprokával arányosan nő (ún. $1/f$ típusú zaj). Ebből következően a jel/zaj viszony és így a kimutatási képesség jelentősen, akár nagyságrendekkel is javítható, amennyiben a detektálást egy magasabb frekvencián és keskeny sáv szélességgel végezzük. Ez oly módon kivitelezhető, hogy a fényforrás fényének hullámhosszát alkalmas módon, egy meghatározott referencia frekvenciának megfelelően periódikusan változtatjuk (moduláljuk) a mérendő abszorpciós vonalat (sávot) magában foglaló keskeny spektrumtartományban, és a mérendő gázközegen áthaladt fény intenzitásának időfüggő detektálását egy ún. lock-in erősítő (a mérési jelet egy meghatározott frekvencián, adott keskeny sáv szélességben mérő berendezés) segítségével végezzük. Ezt a modulációs technikát, amelyet legeredményesebben diódalézeres abszorpciós spektroszkópiának (wavelength modulation diode laser absorption spectroscopy, WM-DLAS). Mivel a diódalézer a hőmérséklet változtatásával jóval lassabban hangolható, ezért a diódalézer hőmérsékletét állandó értéken tartják, míg tápáramát egy hullámforma generátorról szinuszos jelalak formájában szolgáltatják. Az atomforráson áthaladt lézertény egy fotodetektorra esik, amely jelét a lock-in erősítőn keresztül csatlakoztatják egy oszcilloszkóphoz. A lock-in erősítő referencia jelként szintén megkapja a hullámforma generátor jelét.



A WM-DLAS spektrometria működésének szemléltetése spektrális háttér nélküli (bal oldal) és lineáris spektrális háttér jelenléte (jobb oldal) esetében

A detektorjel viselkedését a fenti ábra bal oldalán látható illusztrációk szemléltetik egyszerűsítve. Az ábrák azt az esetet mutatják be, amikor a méréshez kiválasztott abszorpciós spektrumvonal (sáv) hullámhossza λ_0 , és ezzel egybeesik a diódalézer emissziójának középhullámhossza, ami körül a lézer emisszióját közepes frekvenciával

(f_m , 1-100 kHz) és a spektrumvonal szélességénél két-háromszor nagyobb amplitúdóval modulálják. A modulált lézertény hullámhossza az abszorpciós spektrumvonal maximumának helyén periódusonként kétszer halad át, ezért a detektorjel érdemi része $2 \cdot f_m$ frekvencián jelenik meg. Ha tehát lock-in erősítőt úgy állítjuk be, hogy csak a detektorjel $2 \cdot f_m$ frekvenciájú komponensét mérje, akkor ezáltal olyan, az abszorpcióval arányos nagyságú analitikai jelhez juthatunk az oszcilloszkópon, amely nagymértékben mentes az összes frekvencia között megoszló véletlen zajtól és jelingadozástól. Számításokkal megmutatható, hogy a detektálás nem csak $2 \cdot f_m$ hanem a további páros fokszerű felharmonikus frekvenciákon is elvégezhető, azonban a jel a fokszerűvel egyre gyengül. Az ábra jobb oldalán található további illusztrációk alapján az is megérthető, hogy lineárisan változó vagy konstans nagyságú háttérabszorpció (spektrális zavarás) jelenléte egyáltalán nem befolyásolja a mért WM-DLAS jelet, hiszen az abszorpciós profil lineáris torzulása csak az f_m komponenst érinti, míg a hasznos analitikai jelet a $2 \cdot f_m$ frekvencián mérjük. Ez nagy előnyt jelent például a klasszikus abszorpciós mérési technikával szemben, ahol bonyolult és körülményes háttérkorrekciós eljárásokra van szükség ahhoz, hogy a hasonló háttérjelektől megtisztítsuk az analitikai jelet.

6.2. Analitikai teljesítőképesség

A TDLAS elrendezések technikai változatosságából adódóan az analitikai teljesítőképesség is széles tartományban mozog. Általában elmondható, hogy segítségével ppm-ppb tartományú kimutatási határok érhetők el molekuláris gázok mérésekor. Atomspektrometriai alkalmazások esetén, amikor a fényútban egy atomforrás (pl. láng, plazma vagy elektrotermikus kemence) helyezkedik el, ppb alatti kimutatási határok érhetők el. Mivel akár 1-10 pm optikai felbontás elérése is viszonylag egyszerű, ezért atomspektrometriában izotópok szelektív mérése, illetve összetett gázelegyek molekuláris komponenseinek szelektív mérése is megvalósítható igen gyorsan, „valós időben” (a hangolás révén igen gyors pásztázással). A moduláció hatékony zajcsökkentő hatása miatt a WM-DLAS technika érzékenysége kiemelkedő: igen alacsony, akár 10^{-6} - 10^{-8} értékű abszorbcanciák is mérhetők. A lineáris dinamikus tartomány matematikai eszközökkel kiterjeszhető 5-6 nagyságrendre.

6.3. Jellegzetes alkalmazási területek

Az elmondottak alapján kézenfekvő, hogy a TDLAS módszereket főként környezetanalitikai mérésekre alkalmazzák, olyan gyakorlati jelentőséggel bíró molekuláris komponensek mérésére, mint pl. a CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2S , NH_3 , NO_x , CO , CO_2 , HCN , O_2 , H_2O , stb. Gyakori a kompakt, hordozható (pl. repülőgépre vagy gépjárműre szerelt) TDLAS műszerek alkalmazása. Illusztrációképpen álljon itt néhány jelentősebb TDLAS műszergyártó neve: Campell Scientific Inc, Physical Sciences Inc, Cascade Technologies, LTG LaserTech Inc., stb. Van olyan gyártó, aki már több ezer TDLAS műszert értékesített, tehát lassan, de biztosan kezdenek a TDLAS mérőműszerek rutin eszközzé válni, amelyek a megfelelő területeken egyre inkább átveszik a klasszikus abszorpciós (Vis-NIR) spektrométerek szerepét. A TDLAS műszerek atomspektrometriai alkalmazása ritkább, de szintén egyre gyakoribb és ezen műszerek az atomforrás miatt inkább laboratóriumhoz kötöttek. Elterjedésüknek gátat szab, hogy az UV tartományban, ahol a legjobban detektálható atomspektroszkópiai vonalak találhatóak, gyártástechnológiai okok miatt egyelőre még igen korlátozott a diódalézer fényforrások hozzáférhetősége.

6.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Sorolja fel a diódalézer fényforrások abszorpciós spektrometriában való alkalmazásának főbb előnyeit!
2. Hogyan működik a WMDLAS módszer?
3. Melyek az előnyei és hátrányai a nyitott fényutas TDLAS elrendezésnek?
4. Mi a legfontosabb alkalmazási területe a TDLAS műszereknek?
5. Mi akadályozza a TDLAS módszer atomspektrometriai elterjedését?

7. Kvantitatív tömegspektroszkópia (MS)

A tömegspektrometriáról a jelen tananyagban több helyen is szó esik, ezért fontosnak tartjuk itt a tárgyalt módszerek közötti megkülönböztetés okát megnevezni. Érdemes leszögezni azonban azt is, hogy analitikai szempontból csak azok a módszerek alkalmasak kvantitatív célokra, amelyek elég szelektívek ahhoz, hogy kvalitatív célokat is szolgáljanak (más szavakkal: minden kvantitatív módszer egyben kvalitatív is, de fordítva

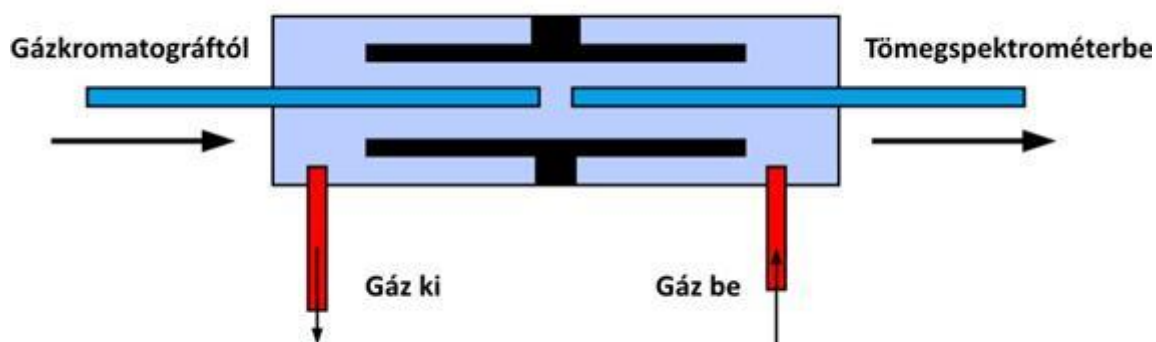
ez nem igaz). Az atomi tömegspektrometriát, vagyis az elemek/izotópok tömegspektrometriáját (ICP-MS) az 6.2. fejezetben [77] tárgyaljuk; ezt sokan szervesen kvantitatív tömegspektrometriának nevezik. A szerves vegyületek, (bio)polimerek tömegspektrometriáját igen változatos műszerek szolgálják, amelyek az esetek többségében kvalitatív célokat (pl. vegyületek azonosítása, móltömeg-meghatározás, kémiai szerkezet valószínűsítése, stb.) szolgálnak – ezekről a módszerekről és alkalmazásokról a 7.1. fejezetben [92] esik szó. Az alábbiakban a szerves vegyületek kvantitatív meghatározására alkalmas tömegspektrometriai módszerekről lesz szó.

7.1. Működési elv

A kvantitatív tömegspektrometria a leggyakrabban kromatográfiával kapcsolt műszerek formájában használatos (HPLC-MS, GC-MS), ezért az alábbiakban a működés részleteit ennek megfelelően, az interfész szerint bontva tárgyaljuk. A tömegspektrométer rész mindkét esetben lényegében azonos felépítésű, természetesen az egyes modulok (ionforrások, tömeganalizátorok) 3. fejezetben [16] leírt variánsai mind előfordulhatnak.

7.1.1. Gázkromatográfjal kapcsolt tömegspektrometria (GC-MS)

A GC berendezések tömegspektrométerrel való összekapcsolása viszonylag egyszerű, hiszen a GC-ből távozó komponensek eleve gázfázisúak, ami az ionforrás és a tömeganalizátor működésével elvben kompatibilis. Egy tipikus, 0,25 mm belső átmérőjű kapillárison átfolyó jellemző gázáramlási sebességek is megfelelnek egy egyszerű MS vákuumrendszer terhelhetőségének. Természetesen fontos követelmény annak biztosítása, hogy a mintakomponensek az összekapcsolás során gázfázisban maradjanak, ezért a GC kimenetét (outlet) az MS rész bemenetével (inlet) összekötő transzport csőnek fűtöttnek és hőszigeteltnek kell lennie. Mindezek alapján lehetséges, és gyakran alkalmazott a leírt egyszerű, ún. *direkt csatolás*, azonban ez nem mentes a problémáktól. Az egyik lehetséges komplikáció az, hogy ilyenkor a GC kolonna kimenete vákuumban lesz, ami szívó hatása miatt megváltoztathatja a más detektorral megállapított retenciós időket. Az MS rész szemszögéből pedig az az előnytelen, hogy a mintainjektálás és a GC fűtőprogram működése során a az oldószerterhelés és a gázáramlási sebességek megváltoznak, ami az MS hangolási jellemzők (érzékenység) változásával jár. Emiatt egy másik alternatívát is kifejlesztettek, amit „*open-split*” csatolásnak neveztek el. Ennek a konstrukciónak a működését az alábbi ábra szemlélteti. A működés lényege, hogy GC outlet nem közvetlenül csatlakozik az MS inlethez, hanem a két kapilláris nyitott végei között egy kis távolságot hagynak; ezen nyílás körül pedig egy kamrában egy segédgázt áramoltatnak. Ezen segédgáz áramlás sebességének szabályzásával lehetséges kompenzálni a GC gázáramlás sebességének ingadozásait vagy hirtelen „*lefúvatni*” egy pillanatnyilag megnőtt oldószer terhelést. Mindemellett a GC outlet is atmoszférikus nyomáson lesz.



A GC-MS kapcsolásnál gyakran alkalmazott "open-split" interfész vázlatos felépítése

7.1.2. Folyadékkromatográfjal kapcsolt tömegspektrometria (HPLC-MS)

A HPLC-MS csatlakozás megvalósítása több okból kifolyólag is jóval komplikáltabb, mint a GC-MS csatlakozás. Ezen okok közül a legfontosabbak: *a.*) a mozgófázis összetétele (pl. foszfát puffer) gyakran inkompatibilis az MS rendszer működésével, *b.*) poláris és ionos komponensek átvitele a folyadékfázisból a gázfázisba nehézkes, *c.*) a HPLC mobil fázis teljes elpárologtatásából származó gázterhelés meghaladja az MS vákuumrendszer kapacitását. Az első probléma elhárítása a HPLC oldaláról lehetséges: illékony pufferek (pl. ammónium acetát)

használatával vagy kolonna váltással kezelhető. A második problémát az új típusú ionforrások, elsősorban az electrospray és thermospray, kifejlesztése oldotta meg (lásd 3. fejezet). A harmadik probléma kezelésére többféle interfész rendszert dolgoztak ki, amelyek közül azonban egyik sem alkalmas minden mérendő komponens és mozgófázis kezelésére. A legtöbb kereskedelmi műszerben atmoszférikus nyomáson működő kémiai ionizációt (atmospheric pressure chemical ionization, APCI) alkalmaznak, mivel ennek működése egyszerű, robusztus és viszonylag hatékony. Az APCI interfész egy thermospray porlasztóval, nagy nitrogéngáz áramlás mellett viszonylag magas hőmérsékleten (kb. 400 °C) aeroszollá illetve gőzzé alakítja a mozgófázist, majd egy elektromos kisüléssel ionizálja a cseppeket/gőzöket. Egy másik elterjedt interfész (electrospray interface, ESI) működése közvetlenül az electrospray porlasztó működésén alapul; ez egyszerre porlasztó és ionforrás, hátránya azonban hogy az ionizáció a folyadékfázisban zajlik, ami poláris mozgófázisok esetén és adalékok használatával működik csak hatékonyan. Az APCI megengedi a szokásos fordított fázisú HPLC technikában használt apoláris oldószerek használatát, viszont agresszívebb (keményebb) ionforrás, mint az ESI, így általában a mérendő komponensek nagyobb fragmentációját okozza.

7.2. Analitikai teljesítőképesség

A tömegspektrometriás analízisben általában egy mintabeli kémiai komponens sikeres azonosításához több csúcs (m/z) jelenléte és azok intenzitásarányának megfelelő értéke szükséges. A kvantitatív meghatározáshoz ezért általában nem nyújt elegendő megbízhatóságot egyetlen csúcs intenzitásának (vagy csúcs alatti területének) mérése és kalibrálása. Így, bár az utóbbi, ún. szelektív ion monitorozás üzemmód (*selective ion monitoring*, SIM) nyilvánvalóan gyorsabb mérési időket és/vagy a nagyobb akkumulációs időközön keresztül jobb jel/zaj viszony elérését (alacsonyabb kimutatási határokat) tesz lehetővé, nem megbízható megoldás. A másik végletet a teljes tömegspektrum felvétele (*full scan*) jelenti, amely lehetőséget ad a szelektív mérés feltételeinek ellenőrzésére. Kompromisszumos megoldás lehet néhány ioncsúcs szelektív monitorozása. Nehezedik a helyzet, amikor „lágy” ionizációs eljárást alkalmaznak a mintabevitelnél (pl. electrospray), amikor kisebb mértékű a vegyületek fragmentációja az ionizáció során, tehát egy vegyülethez sokkal kevesebb (esetleg összesen egy) csúcs tartozik. Ez főként HPLC-MS csatolásnál jelentkező probléma, amelyre leginkább az MS-MS detektorok alkalmazása és ezáltal szelektív reakciótermékek figyelése jelent megoldást.

Bármilyen kalibrációs módszert is alkalmaz az analitikus a kvantitatív MS mérés során, a belső standard jelkorrekciós eljárás alkalmazása előnyös. Alkalmas belső standard mintához való hozzáadása révén nemcsak a mintaelőkészítés és a kromatográfias elválasztás, hanem az ionizáció hatékonyságának fluktuációja is nagymértékben korrigálható. Közel ideális belső standard választást jelent az izotópjelölt molekulák alkalmazása; hiszen ezek külön (szatellit) csúcsokat fognak a tömegspektrumban produkálni.

A kvantitatív GC-MS és HPLC-MS módszerekkel a komponensek 10-100 pg tömegei már detektálhatóak, az alkalmazott tömeganalizátortól és ionizációs módszertől is függően. A gyakorlati analízisek során természetesen nem annyira a legkisebb detektálható abszolút tömegek, hanem sokkal inkább a koncentrációban kifejezett kimutatási határok a fontosak, amelyek a mintaelőkészítést és egyéb mérés technikai körülményeket is magukban foglalják. A megbízható, rutinszerű kimutatási határok tipikusan a µg/L koncentráció tartományba esnek.

7.3. Jellegzetes alkalmazási területek

A kapcsolt kromatográfias technikák, ezen belül is a tömegspektrometriás analízisek egyre nagyobb népszerűségnek örvendenek. A kvantitatív alkalmazások gyakorisága a fent is említett nehézségek miatt elmarad a kvalitatív alkalmazásokétól. A kvantitatív HPLC-MS módszert elsősorban bioanalitikában, proteomikában, gyógyszerkutatásban, orvosi diagnosztikában használják. A kvantitatív GC-MS módszer fő alkalmazási területei a környezetvédelmi mérések (pl. ivó- és szennyvizek szennyezőanyagainak mérése), drogok/gyógyszerek és azok metabolitjainak vizsgálata vérben és vizeletben gyógyszerkutatási és bűnügyi célokra, ipari minőségellenőrzés.

7.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Milyen technikai problémákat és megoldásokat ismer a GC-MS kapcsolással összefüggésben?
2. Milyen technikai problémákat és megoldásokat ismer a HPLC-MS kapcsolással összefüggésben?
3. Milyen megfontolásokat érdemes tenni a szelektív és kvantitatív GC-MS vagy HPLC-MS analízis kivitelezése előtt?

4. Soroljon fel néhány alkalmazási területet a kvantitatív GC-MS módszer számára!
5. Az MS-MS detektor alkalmazásának mikor van leginkább létjogosultsága a kvantitatív analízis területén?

7. fejezet - Kvalitatív és szerkezetvizsgáló spektroszkópai módszerek (Felinger Attila)

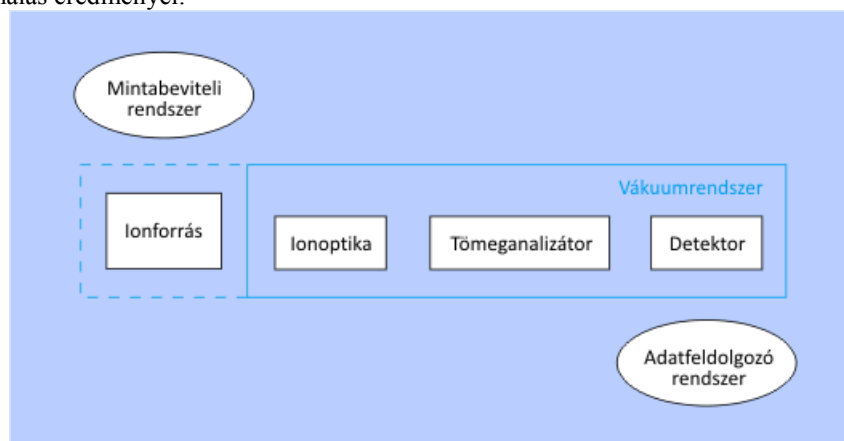
1. Kvalitatív tömegspektrometria (MS)

A tömegspektrometria szerves és szervetlen vegyületek minőségi és mennyiségi elemzésére egyaránt használatos. Az elemek tömegspektrometriás vizsgálatát a 6.2 fejezetben [77] tárgyaltuk, a 6.7 fejezetben [88] pedig összefoglaltuk a kvantitatív tömegspektrometria elvét és alkalmazási lehetőségeit. Az alábbiakban a szerves vegyületek szerkezetvizsgálatában (minőségi analízisében) alkalmazott néhány további tömegspektrometriai módszert tekintünk át röviden.

1.1. Működési elv

Az egyes molekulák tömegének mérésén alapuló szerkezetvizsgáló módszer alapvető feltétele egy megfelelő ionizációs eljárás alkalmazása, amely során a vizsgálandó molekula energia betáplálása révén (pl. kinetikus, fény, elektromos, kémiai, stb. energia) fragmentálódik és ionizálódik, egyúttal gázfázisba is kerül. A különböző tömeg/töltés viszonyszámú molekula fragmens ionok gyakoriságát ábrázoló, a molekula minőségére (szerkezetére) nézve nagyon jellegzetes tömegspektrum felhasználásával meghatározható a molekula tömege, illetve szerkezete. A tömegspektrum összetettsége miatt - más szerkezetvizsgáló módszerekhez hasonlóan - a kvalitatív tömegspektrometriában is csak tiszta (szintetikus, vagy kapcsolt elválasztástechnikai eljárással tisztított) mintákat lehet vizsgálni.

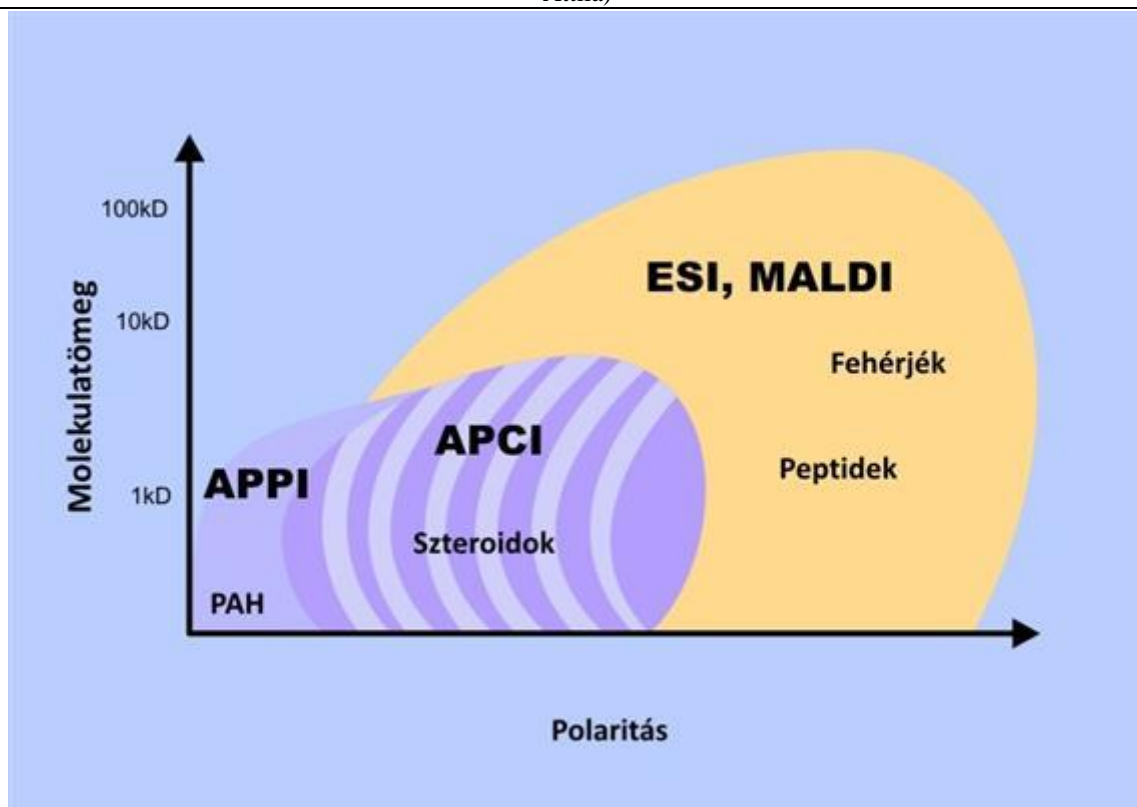
A tömegspektrometriás módszerek általában egymáshoz nagyon hasonló műszerezettséget igényelnek, azonban az ionizációs eljárások (másképpen mintabeviteli eljárások) és a tömeganalizátor paramétereit tekintve az eszközökben és módszerekben jelentős különbségek állnak fenn, amely különbségek az egyes alkalmazásoknak megfelelő optimalás eredményei.



Egy tömegspektrométer felépítésének sémája

1.2. Eszközök és módszerek

A szerkezetvizsgálat céljaira használt tömegspektrométerek ionizációs lehetőségei között elsősorban a vizsgálandó molekulák mérete és polaritása alapján szokás választani. A főbb lehetőségek a következők:

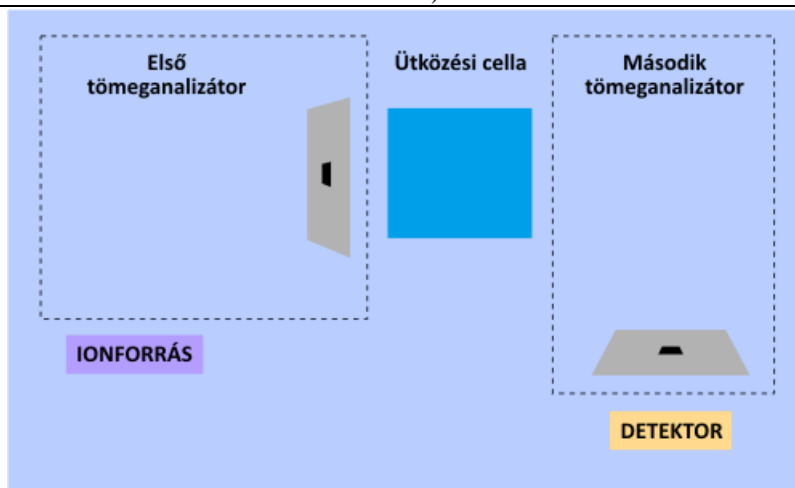


Ionizációs lehetőségek tipikus választási lehetőségei a tömegspektrometriában

- Elektronütköztetési ionizáció (*electron impact ionization, EI*)
- Kémiai ionizáció (*chemical ionization, CI*)
- Atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció (*atmospheric pressure chemical ionization, APCI*)
- Elektrospray ionizáció (*electrospray ionization, ESI*)
- Mátrix-szal segített lézerdeszorpciós ionizáció (*matrix-assisted laser absorption and ionization, MALDI*)
- Atmoszférikus nyomású fotoionizáció (*atmospheric pressure photoionization, APPI*).

Az első négy ionizációs eljárás működését röviden már ismertettük a jelen tananyag 3.1., 3.6. és 6.7. fejezeteiben. Az EI és CI a legelterjedtebb, ma rutinszerűen a legtöbb MS műszerben elérhető ionizációs eljárás. Az APPI ionizációs eljárás a legújabb, amelyet kimondottan a folyadékminták kevésbé poláros komponenseinek analizálására fejlesztettek ki. Az ionizációt ebben az eszközben egy Kr kisülési lámpa fénye végzi. Ezek a fotonok a kripton ionizációs energiájánál kisebb (kb. 10 eV) ionizációs energiájú vegyületeket hatékonyan ionizálják. Nem ionizálódik viszont a legtöbb gáz és oldószer, ami az MS spektrum háttérszintjét a spektrális zavaró határokat csökkenti. További előny, hogy az ESI és APCI módszerekkel szemben, amelyeknél az ionizáció hatékonysága a protonaffinitással arányos, az APPI esetében a meghatározó a mérendő molekula ionizációs energiája, vagyis kevésbé poláros molekulák is jól mérhetők.

A tömeganalizátorok szempontjából a legfontosabb újszerű lehetőséget a tandem tömegspektrometria (MS-MS) alkalmazása jelenti. Ezen műszerek egymás után kapcsolva két tömeganalizátort tartalmaznak. Az első feladata kiválasztani a számunkra fontos egyik iont az elsődleges fragmentációs mintázatból (spektrumból), amelynek tömegspektrumát újból ionizációt (fragmentációt) követően a második tömeganalizátor és a detektor veszi fel. A másodlagos ionizációt ilyenkor ún. ütközési cellával idézik elő. A tandem elrendezés nagymértékben segíti a tömegspektrum asszignációját és a kiválasztott fragmentum szerkezetének meghatározását.

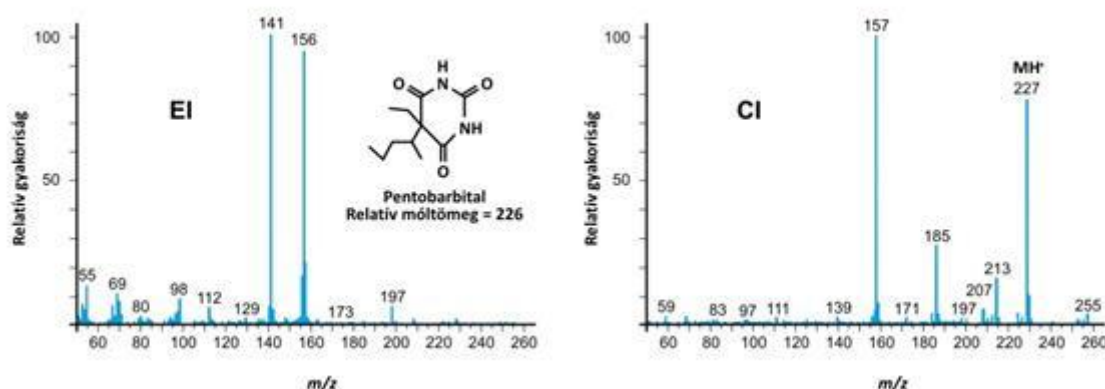


A tandem tömegspektrometria működési elve

A szerves vegyületek kvalitatív tömegspektrometriájában, mivel itt viszonylag kis tömegfelbontás elegendő a kiértékelhető spektrumok felvételére (hiszen a szerves vegyületek jellemezően csak néhány, kis rendszámú elem kombinációjaként állnak elő), ezért főként repülési idő és kvadrupólus rendszerű analizátorokat alkalmaznak.

1.3. Analitikai teljesítményjellemzők

Az ionizációs eljárás megválasztásával egy adott minta esetében döntően a tömegspektrometria két analitikai jellemzője befolyásolható: a fragmentációs mintázat összetettsége (ami mind a spektrális zavaró hatásokat, mind a csúcsok asszignációját befolyásolja) és az érzékenység (ami elsősorban a kvantitatív analízisben fontos). A fragmentáció esetére az alábbi spektrumok az EI és CI módszerek vonatkozásában mutatnak egy példát. A CI ionizációval kapott tömegspektrum általában egyszerűbb (az ionizáció kíméletesebb) és emiatt megjelenik a spektrumban a vizsgált molekula protonált formájának csúcsa (ez a legnagyobb tömegű csúcs), ami az azonosítást és molekulatömeg meghatározását nagymértékben megkönnyíti.



Az EI és CI ionizációs módszerekkel kapott tömegspektrumok közötti jellegzetes különbség (a pentobarbital példája)

Makromolekuláris minták (pl. polimerek, fehérjék, stb.) esetében különösen nagy fontosságú, hogy az ionizáció kíméletes legyen, mert ezeknél a fragmentáció egyébként igen nagymértékű lehet (a "lányionok" száma igen magas). Ezekre a molekulákra a legmegfelelőbb az ESI és MALDI ionizációs eljárás. A MALDI kimutatási határa is alacsony: 10^{-15} - 10^{-21} mol. A módszer előnye, hogy nagy molekulatömegű anyagok vizsgálatára alkalmas (400 Da -200 kDa), és keverékek közvetlen elemzésére is alkalmas. Hátránya, hogy közvetlenül nem kapcsolható össze elválasztástechnikai módszerekkel, mivel a vizsgálat előtt a mintát kristályosítani kell, valamint hogy mennyiségi meghatározásra nem alkalmas. Az ESI ionizációval kivitelezett tömegspektrometria az elválasztástechnikai módszerekhez könnyen kapcsolható, de a szervesen sokat nem tolerálja. Az ESI-MS reprodukálhatósága jobb, mint a MALDI-MS módszeré.

A tömegspektrumok értelmezése, a spektrumcsúcsok asszignációja összességében nem egyszerű. Egy további, említésre érdemes komplikációt jelentenek például a természetes izotópok. Minden molekulaion-fragmens az alkotó elemeknek a természetes gyakoriságnak megfelelő többféle izotópjából épül fel. Ez többszörösére növeli a megjelenő ionok számát a spektrumban, hiszen az izotópok összes kombinációja előfordul majd a spektrumban. A példa kedvéért gondoljunk egy egyszerű CH^{3+} ionra; mivel a szénnek is két stabilis izotópjja van (^{12}C és ^{13}C , kb. 100:1 relatív gyakorisággal), és a hidrogénnek is (^1H és ^2H , kb. 100:0,01 relatív gyakorisággal) ezért a CH^{3+} ion az izotópok összesen hat kombinációjaként fog keletkezni, ami öt, egymással átfedő csúcs megjelenését eredményezi minden spektrumban ($m/z=15, 16, 17, 18$ és 19). Ezek közül természetesen az $m/z=15$ csúcs lesz a legnagyobb intenzitású, azonban könnyen elképzelhető, hogy ez a körülmény mennyire komplikálja a nagyobb molekulák és a bonyolult fragmentációt eredményező ionizációs eljárásokkal felvett spektrumok kiértékelését, hiszen ilyenkor a lehetséges izotóp kombinációk száma is szaporodik. Ugyanakkor érdemes azt is megemlíteni, hogy izotópjelölt molekulák detektálását is lehetséges MS módszerrel végezni.

1.4. Jellegzetes alkalmazási területek

A tömegspektrumok nagy információtartalmának köszönhetően a kvalitatív tömegspektrometria alkalmazása igen széleskörű, mind önálló műszerként, mind más analitikai rendszerekhez kapcsolt detektorként (pl. TG-MS, HPLC-MS, stb.). Az alkalmazási területek a proteomikától az aeroszolok környezeti analitikáján át a szintetikus vegyületek minőségellenőrzéséig terjednek. A vezérlő elektronika és a vákuumtechnika fejlődésének köszönhetően ma már hordozható, terepen alkalmazható berendezéseket is készítenek.

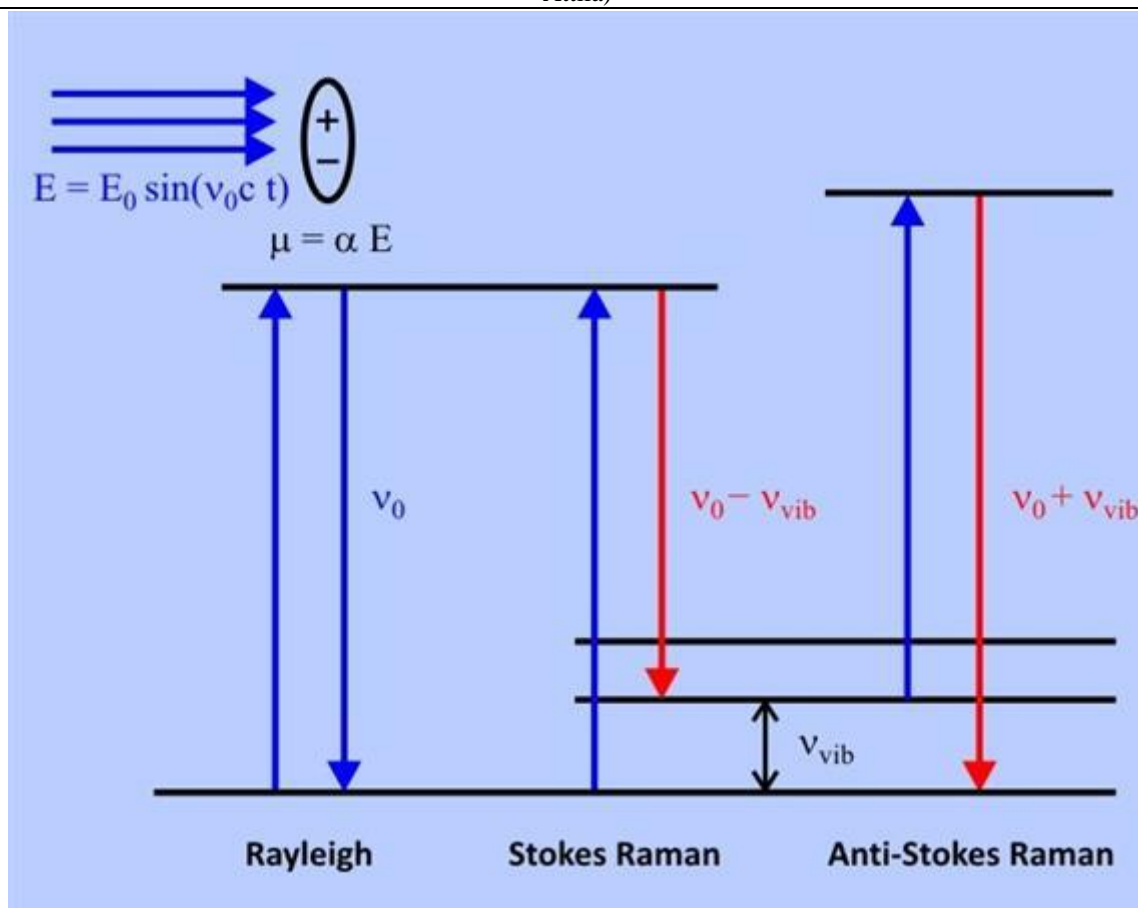
1.5. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Ismertesse a tömegspektrometriában alkalmazott legfontosabb ionizációs eljárások működési elvét!
2. Milyen tömeganalizátorokat alkalmaznak elterjedten a szerves vegyületek kvalitatív tömegspektrometriájának területén?
3. Milyen vegyületek analizálására a legalkalmasabb a MALDI-MS módszer?
4. Hogyan működik és mire alkalmas a tandem tömegspektrometria?
5. Hasonlítsa össze az ESI-MS és MALDI-MS módszerek analitikai jellemzőit!

2. Raman spektroszkópia

2.1. Működési elv

A Raman-spektroszkópia – az infravörös spektroszkópiához hasonlóan – a rezgési (és forgási) spektroszkópiai módszerek csoportjába tartozik. A rezgési spektrum segítségével információt kapunk a molekulákban lévő funkcionális csoportok típusa, helyzete, orientációja tekintetében. A rezgési spektroszkópia roncsolásmentes módszer, amellyel gázok, folyadékok, szilárd anyagok, határfelületek vizsgálhatók. Az infravörös és a Raman-spektroszkópia az analitikai jel előállításának módjában különbözik. Az infravörös spektrumokat elsősorban abszorpciós módban vesszük fel, a Raman-spektroszkópia a fényszóródás elvén alapul.



A Raman spektrum sávjainak eredete

A Raman-jelenség vizsgálata során monokromatikus fényrel besugározzuk a mintát, és a beeső fény irányára merőleges irányban detektáljuk a szórt fényt. A szórt fény színképében legnagyobb intenzitással a Rayleigh-féle rugalmas szórásból eredő vonal jelenik meg, amelynek hullámhossza megegyezik a gerjesztő sugárzás hullámhosszával. Mellette azonban más frekvenciájú vonalak is megjelennek, amiatt, hogy a beeső fény fotonjai a közeg molekuláinak rezgési vagy forgási energiáját megváltoztatják. A foton energiájának rovasára a molekula nagyobb energiájú rezgési vagy forgási állapotba kerül, de előfordulhat az is, hogy a fényrel való kölcsönhatás alkalmával a már eleve gerjesztett állapotban levő molekula alacsonyabb rezgési, vagy forgási energiájú állapotba jut, s közben energiát ad át a fotonnak. A spektrumban megjelenő, Rayleigh frekvenciánál kisebb frekvenciájú sávokat Stokes sávoknak, a nagyobb frekvenciájúakat anti-Stokes sávoknak nevezzük. A molekulaszervezetre utaló információt ezek a Stokes és anti-Stokes vonalak adják, melyek a központi vonal két oldalán szimmetrikusan helyezkednek el. A Raman-spektrumok abszcisszáján mindig a gerjesztő fény frekvenciájától (vagy hullámhosszúságától) mért különbséget (Raman-eltolódás, vagy *Raman-shift*) tüntetik fel.

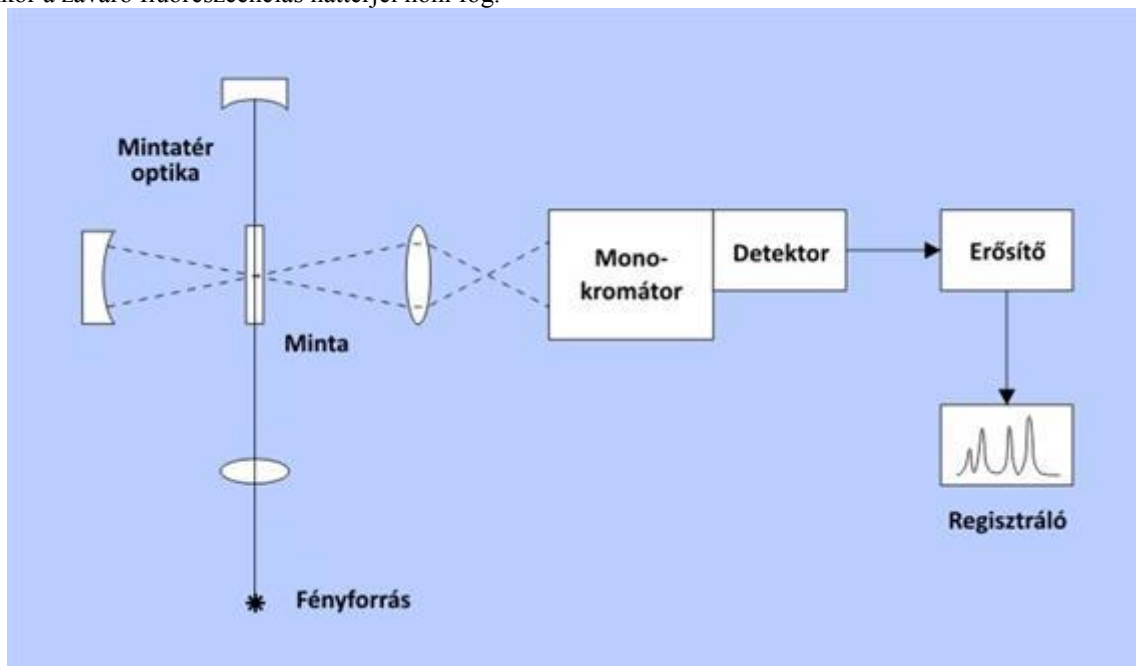
A tapasztalat szerint azoknak a vegyületeknek van Raman-spektruma, amelyek polarizálhatósága megváltozik a gerjesztő sugárzás hatására.

A Raman-spektroszkópia módszerét az effektus egyik felfedezőjéről, az indiai Chandrasekhara Venkata Raman fizikusról nevezték el, aki ezen munkásságáért 1930-ban kapott Nobel-díjat.

2.2. Eszközök és módszerek

A Raman-spektrométerekben a mintát általában UV, látható vagy NIR tartományba eső monokromatikus fényrel gerjesztik. A Raman-jel intenzitása a gerjesztő fény intenzitásával arányos, azonban általában nagyon gyenge jel (csak kb. minden egymilliomodik foton vált ki Raman-szórás), ezért az effektus a gyakorlatban csak fókuszált lézertény és hosszú integrációs időre beállított detektor alkalmazásával figyelhető meg elfogadható jel/zaj viszony mellett. Ebből következően a Raman-spektrométerek fényforrása ma mindig lézer, mégpedig általában diódalézer vagy Nd:YAG lézer (gyakori gerjesztő hullámhosszak: 633 nm, 660 nm, 785 nm és 1064 nm). A Raman-spektrumban megjelenő csúcsok pozíciója (Raman-eltolódás) a gerjesztő fény

hullámhosszától nem függ, de a csúcsok intenzitása a hullámhossz reciprokának negyedik hatványával arányos, ezért az analitikai jel nagysága szempontjából előnyösebb a rövidebb (pl. Vis-UV) hullámhosszúságú lézerek alkalmazása; ha azonban a mintában fluoroforok fordulnak elő (ez pl. biológiai mintáknál gyakori), akkor a zavaró fluoreszcenciás háttérjel nőni fog.

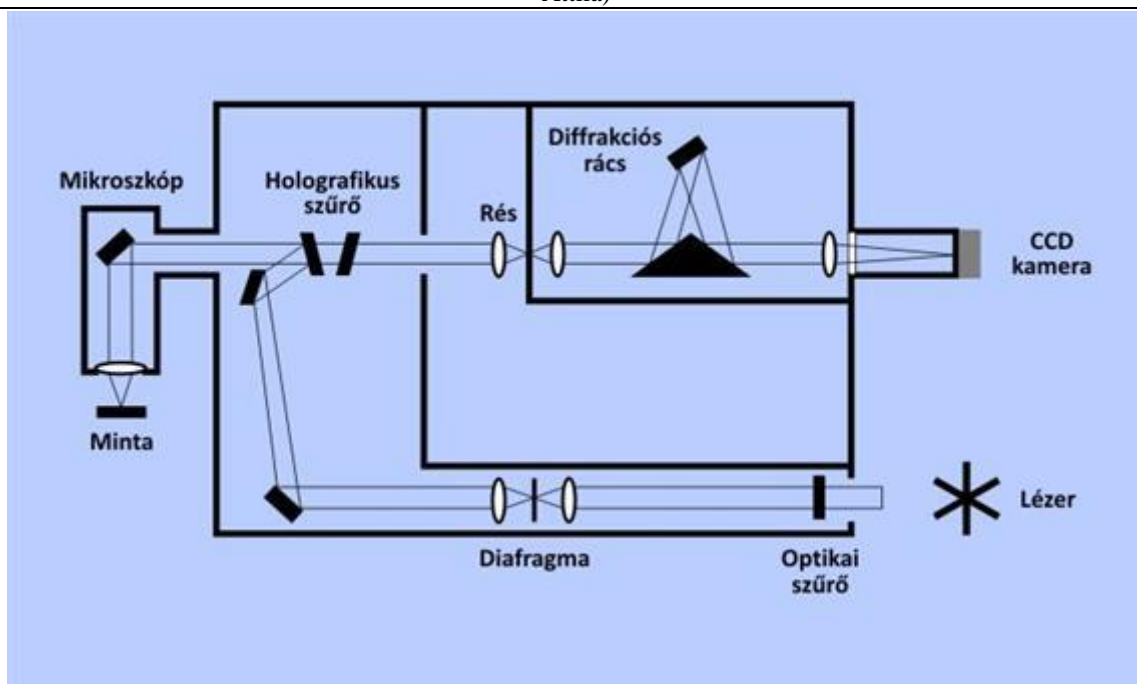


Raman-spektrométer felépítése

A fókuszált gerjesztő lézertény kivételével a Raman-spektrométerek felépítése általában hasonlít a többi spektrométeréhez, kivéve azt a feladatot, hogy a keletkező (viszonylag gyenge) spektrumból ki kell szűrnie a rugalmas (Rayleigh) szórásból származó intenzív szórt jelet, ami a gerjesztési hullámhossz közvetlen közelében jelentkezik. A legtöbb, egyszerűbb Raman-spektrométer erre a feladatra egy interferencia szűrőt (*notch filter*) alkalmaz, ami a lézer emissziós vonalának kb. $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ közelében blokkolja a foton analízatorba jutó sugárzást. Ebből következően ebben a tartományban nem is lehet detektálni a Raman-csúcsokat. A Rayleigh-szórás minimalizálása érdekében szükséges az oldatot előzetesen megszűrni.

A Raman-spektroszkópiának számos módoszata ismert, azonban ezek közül itt a műszerezettségi vonatkozásokra és elterjedtségükre való tekintettel kettőt érdemes kiemelni.

A Raman-spektrométer azon jellemzője, hogy fókuszált lézer fénysugárral dolgozik, lehetővé teszi a mikroszkóppal való kombinálását (Raman-mikroszkóp). A felület megfigyelését és a vizsgálandó mintafelület (kb. néhány μm átmérőjű folt) kijelölését ezekben a műszerekben fénymikroszkóp segítségével tehetjük meg. Ezen műszerekkel tehát nagy laterális felbontás érhető el, illetve felületen molekulák eloszlását lehet feltérképezni.



Egy Raman mikroszkóp vázlatos felépítése

A tapasztalat szerint a Raman-szórás (jel) sok nagyságrenddel erősebb lesz, ha a vizsgálandó anyagot kolloid részecskékkel borított fémfelületen adszorbeáltatjuk (felületerősített Raman-spektroszkópia; *surface enhanced Raman spectroscopy*, SERS). Leghatásosabban az ezüst és arany használható erre a célra. Az erősítés mértéke függ a fém optikai tulajdonságaitól és a lézer hullámhosszától. A SERS megvalósítható elektrokémiailag érdesített ezüst, fémgőz kondenzálás, fémkolloid-oldatok, maratott fémfelületek felhasználásával.

2.3. Analitikai teljesítőképesség

A jellegzetes Raman-spektrumuk alapján a vegyületek azonosíthatók. A Raman-spektrum komplementer információkat szolgáltat az infravörös spektroszkópiával; sok vegyület, amely IR spektroszkópiában nem vizsgálható (pl. homonukleáris diatomos molekulák), Raman-spektroszkópiával igen. A Raman-spektroszkópia kémiai kötések megváltozásának követésére is alkalmazható. Gyakran használják biológiai eredetű minták vizsgálatára. Mivel a víz Raman-szórása gyenge, fehérjék, peptidok, lipidek szerkezete, konformációs változásai vizes oldatból is meghatározhatók.

2.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Hogyan foglalható össze, mit jelent a Raman-effektus?
2. Mit nevezünk Raman-mikroszkópnak?
3. Mit nevezünk felületerősített Raman-spektroszkópiának (SERS)?

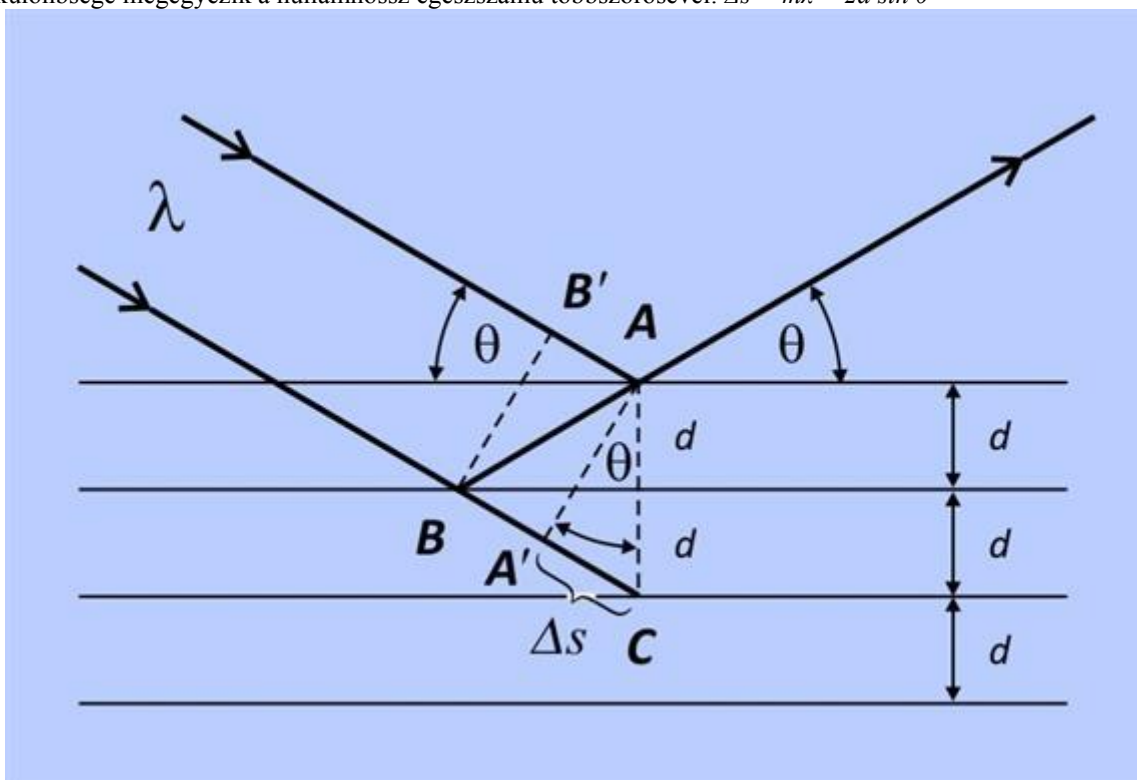
3. Röntgendiffrakció (XRD)

3.1. Működési elv

A röntgensugarak kristályokon áthaladva diffrakciót szenvednek, mivel a hullámhosszuk összemérhető a rácssíkok közötti távolsággal. A szabályos kristályrácsra erősítés csak kitüntetett irányokban jelentkezik, egyéb irányokban kioltás tapasztalható. Az erősítés geometriai feltételét a Bragg-egyenlet adja meg. A Bragg-egyenlet fejezi ki, hogy milyen összefüggés áll fenn a röntgensugár hullámhossza (λ), a rácssíkok közötti távolság (d) és a diffrakciós szög (θ) között:

$$m\lambda = 2d\sin\theta$$

Az egyenletben m a diffrakció rendjét jelöli, a jelenséget az alábbi ábra illusztrálja. Az interferáló hullámok útkülönbsége megegyezik a hullámhossz egészszámú többszörösével: $\Delta s = m\lambda = 2d \sin \theta$



Elektromágneses sugárzás diffrakciója rácson

A röntgensugarak elsősorban az atomok elektronjaival lépnek kölcsönhatásba. A sugárzásból több-kevesebb foton ütközik az elektronokkal, és eltérülnek az eredeti irányuktól. Következésképpen az atom elektronfelhője másodlagos sugárforrásként viselkedik, a tér minden irányába sugározza a röntgenfotonokat. Ezt a jelenséget nevezzük röntgenszórásnak. Ha a röntgensugarak nem veszítenek energiájukból, a folyamat a Thompson-féle rugalmas szórás. Ha a sugarak rugalmatlanul szóródnak (Compton-szórás), akkor az energiájuk egy részét az elektron felveszi. A diffrakciós kísérletekben csak a rugalmas szórást vizsgáljuk.

3.2. Eszközök és módszerek

A különféle kristályok röntgendiffrakciós (*X-ray diffraction, XRD*) vizsgálatához felhasználható hullámhossztartományt a kristályok rácscsávja (d) korlátozza. Rácscsávok tipikus értéke 10^{-10} m körül van. A röntgensugarak hullámhossza pedig kb. 10^{-10} - 10^{-13} m.

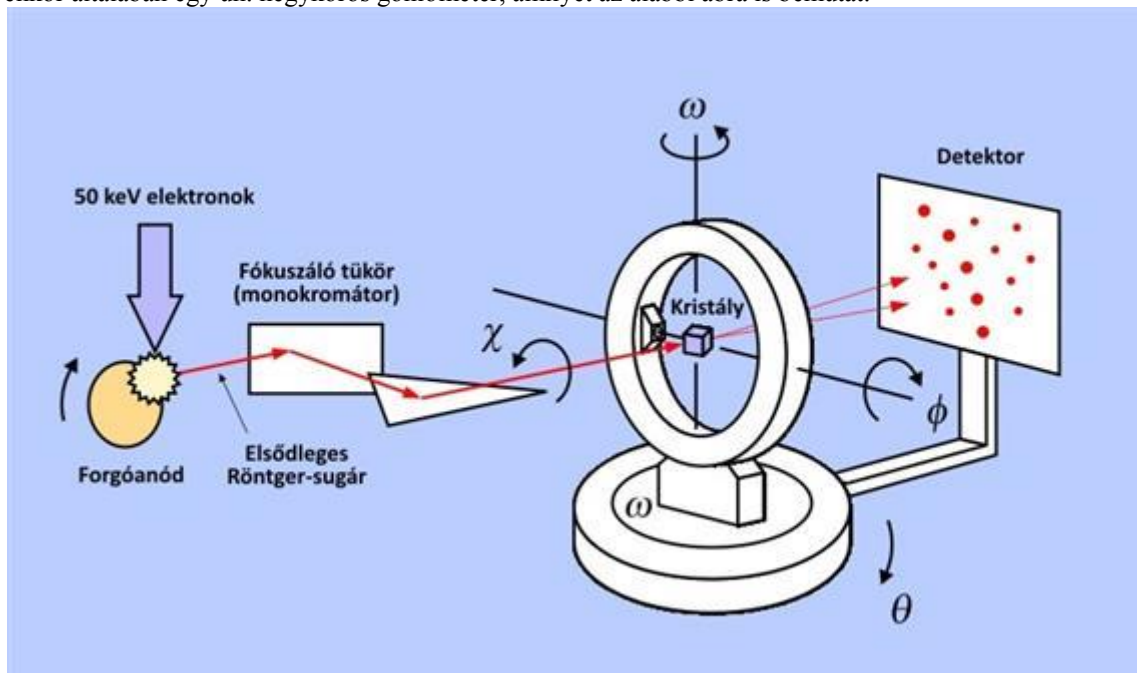
Különféle röntgendiffrakciós módszerek léteznek kristályos és amorf anyagok, folyadékok és gázok vizsgálatára. Kristályos anyagok esetében, ami a leggyakoribb alkalmazás, az ún. egykristály és a polikristályos (vagy pordiffrakciós) diffrakciós módszereket használják.

Röntgen diffraktométer készítése alapvetően kétféle koncepció mentén lehetséges.

A *Bragg-koncepció* monokromatikus röntgensugárzást alkalmaz, ami polikristályos („porszerű”) anyagok vizsgálatára használatos. Polikristályos minták XRD vizsgálatánál nagyszámú apró szemcsét ($< 10\text{-}50 \mu\text{m}$) helyezünk amorf anyagból készült mintatartóba (pl. üvegkapilláris vagy üveglemez). A diffrakciós mintázat rögzítéséhez monokromatikus röntgensugárzást használunk (legtöbbször $\text{Cu K}\alpha$ $0,15418 \text{ nm}$), ami ilyenkor egydimenziós probléma, hiszen a nagyszámú, rendezetlen apró kristályszemcse miatt mindenféle orientáció előfordul, elegendő egy szöveget változtatni egy goniométerben („egykörös goniométer”). Minden szögnél lesz ugyan kristálydarabka, amelyre vonatkozóan éppen teljesül majd a Bragg-feltétel, de ezen reflexiók eredője csak kitüntetett irányokban eredményez majd kimagasló intenzitásokat a detektorban.

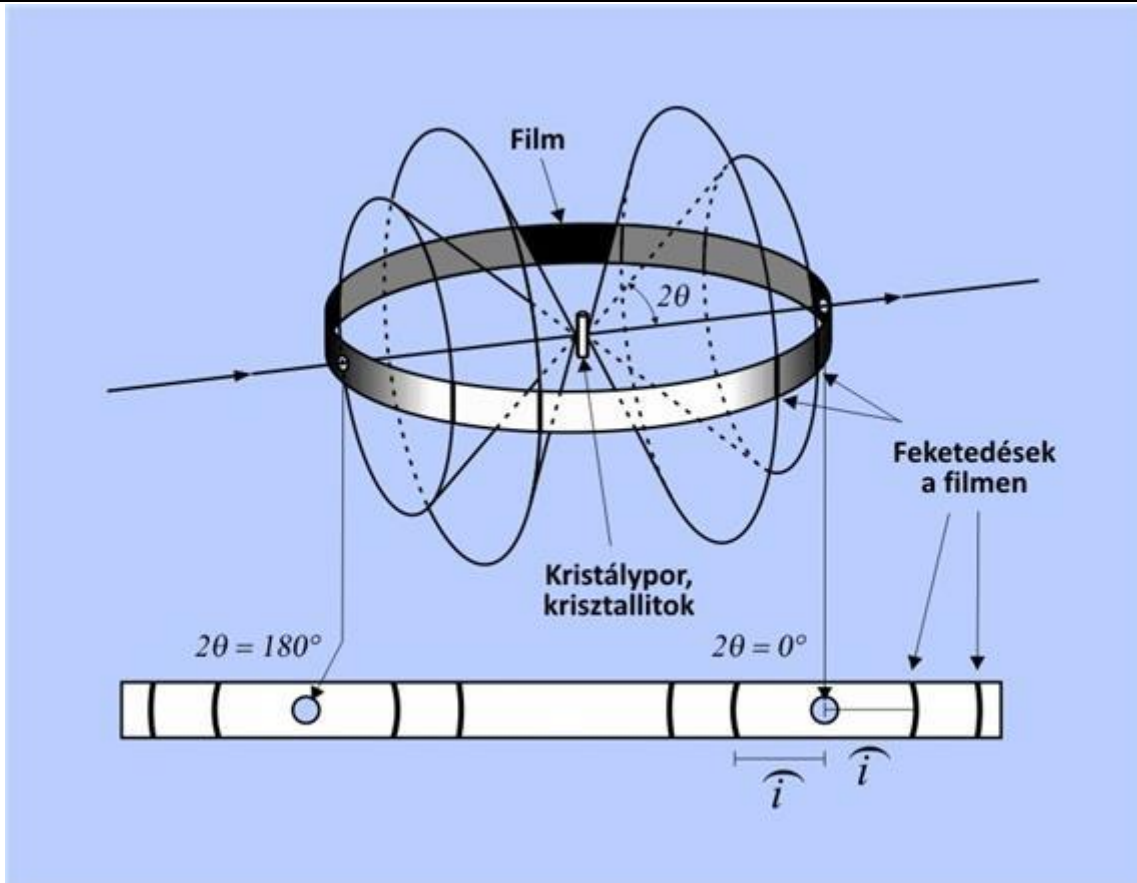
A *Laue-koncepció* folytonos (szélessávú) röntgensugárzást használ, amit leggyakrabban egykristályos anyagokra alkalmaznak. Ebben az elrendezésben a hordozóra (vagy a kapilláris végére) rögzített minta

lényegében monokromátorként működik, hiszen csak azokra a hullámhosszúságokra fogunk reflexiót kapni (meghatározott térbeli irányban), amelyekre vonatkozóan teljesül a Bragg-feltétel. Az optikai berendezés ilyenkor általában egy ún. négykörös goniométer, amelyet az alábbi ábra is bemutat.



Röntgensugarak diffrakciója egykristályon, goniométeres elrendezésben és képképző detektorral

A diffrakciós mintázat „rögzítése”, detektálása pontszerű vagy képképző röntgen detektor alkalmazásával lehetséges. Értelemszerűen, a pontszerű detektor esetében a detektor (vagy a minta) mozgatása szükséges egy goniométeres elrendezésben. Ma ennél elterjedtebbek és korszerűbbek azok a megoldások, amelyek röntgen tartományban érzékenyített CCD kamerát alkalmaznak a diffrakciós mintázat gyors (egy lépésbeli) rögzítésére. Korábban használtak röntgenfilmeket is detektorként erre a célra. Egy ilyen elrendezést mutat be az alábbi ábra.



Röntgendiffrakciós mintázat detektálása röntgenfilm detektorral

3.3. Analitikai teljesítményjellemzők

A polikristályos XRD elsősorban egyszerűbb kristályok vizsgálatára alkalmas, de többféle praktikus információt képes szolgáltatni, amelyek a következő tipikus alkalmazásokat teszik lehetővé: *a*) kristályszerkezet besorolása a Bravais-rendszerbe, *b*) a vegyület azonosítása, az ujljenyomatszerű, jellegzetes spektrum csúcsok alapján, amelyet adatbázisokban való kereséssel végeznek el a korszerű programok (pl. Hanawalt-index, PDF= Powder Diffraction File), *c*) a csúcsok félértékszélessége fordítottan arányos a szemcsemérettel (kristallitok méretével), tehát szemcseméret meghatározás is lehetséges.

Az egykristály diffrakciós kísérletek során összetett, általában iteratív, szerkezeti modellből kiinduló kiértékelési eljárások szükségesek a szerkezet meghatározásához, amelyek lényegében a megfigyelt diffrakciós mintázat modellezésén alapulnak. A legtöbb esetben elektron-sűrűség eloszlási térképek születnek, amelyek a szerkezet szimmetria viszonyaira és a szóró atomok rendszámára, egymástól mért távolságára vonatkozóan adnak információt (a kötések jelenlétére is adnak némi közvetett információt). A könnyebb atomok (főként H) nem jelennek meg közvetlenül ezeken a térképeken kis szóró hatásuk miatt, azonban jelenlétük, szerkezetbeli pozíciójuk kikövetkeztethető; ha ezeket a szerkezeti modellbe beépítjük, akkor a következő iterációban még jobb illesztést lehet elérni. A szerkezeti modellezést segíti, hogy általában igen nagyszámú adat (intenzitás és szög adat) áll rendelkezésre egy kísérletből, ami akár tízszeresen is „túldefiniálja” a matematikai problémát (illesztett paraméterek száma). Az atomok termikus mozgása is figyelembe vehető a modellezésnél, ami a szerkezet vizualizációjakor ellipszoidokkal jelezhető. Ideális esetben az egykristály XRD teljes szerkezetmeghatározást (szilárd, egykristály fázisban!) tud adni, ahol a kötéstávolságok és kötésszögek is nagy pontossággal számíthatók.

3.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Ismertesse a Bragg-egyenletet!
2. Mi az alapvető különbség a Bragg és Laue féle diffrakciós mérési koncepció között?

3. Milyen detektorokat használnak az XRD berendezésekben?
4. Miért kell amorf anyagból (pl. üvegből) készülnie az XRD mintartartónak?
5. Hogyan lehetséges szemcseméret meghatározást végezni polikristályos XRD-vel?

4. Mössbauer spektroszkópia

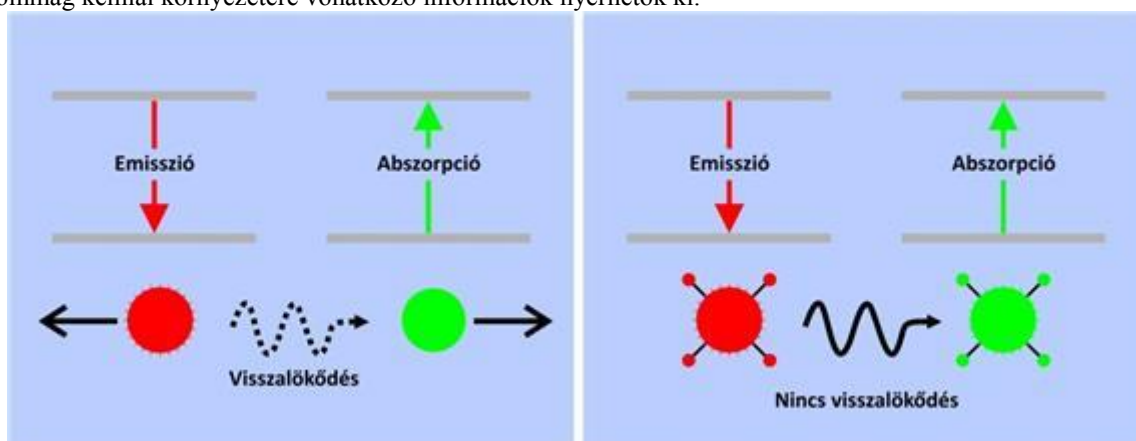
4.1. Működési elv

A Mössbauer-spektroszkópia visszalökődésmentes γ -sugár abszorpciós módszer, amelyet a kémiai szerkezetvizsgálatban gyakran alkalmaznak.

Az impulzusmegmaradás törvényének érvényessége miatt egy szabadon álló atom sugárzás kibocsátása során visszalökődik, vagyis az eltávozó részecskével (pl. foton) ellentétes irányban (a tömegek arányának megfelelő sebességgel) elmozdul. Emiatt az eltávozó foton kisebb energiával fog rendelkezni, mint az emisszió forrásául szolgáló két atommagbeli energianívó közötti energiakülönbség. Kiszámítható, hogy a visszalökődés miatt a foton energiájából hiányzó érték

$$E_R = \frac{E_{\text{foton}}^2}{2mc^2}$$

vagyis az effektus a foton energiájának növekedésével négyzetesen és az atom tömegének csökkenésével nő. Ez a jelenség, ami univerzálisan előfordul, akkor válik tehát különösen jelentőssé, amikor nagy energiájú fotonok lépnek ki. Az atommagokból származó γ -sugárzás esetében ez az effektus igen jelentős, és gyakorlatilag lehetetlenné teszi, hogy pl. radioaktív γ -sugárforrások felhasználásával azonos anyagi minőségű atommagokon γ -sugár abszorpciós spektroszkópiai méréseket lehessen közvetlenül végezni. A rezonancia abszorpció eléréséhez a visszalökődési energiát valahogyan kompenzálni kell. Ehhez a vizsgálandó mintát (vagy a sugárforrást) egy kellően nagy sebességgel ellentétes irányban mozgó (vagy forgó) szerkezetbe kell helyezni, a Doppler effektus kihasználására. Az elérendő sebességek azonban ezen az úton túl nagyok lennének (1000 m/s nagyságrend), ezért a kísérlet sikere érdekében a visszalökődési energiát is csökkenteni szükséges. Erre Rudolph Mössbauer osztrák fizikus 1957-ben azt javasolta, hogy rögzítsék mind a vizsgálandó, mind a forrás atommagokat egy alkalmas, szilárd kristályrácsba, ami által az effektív „visszamaradó” tömeg nagyon nagy lesz, a visszalökődési energia pedig elhanyagolható. A Mössbauer-spektroszkópia tehát ezt a két megoldást egyszerre alkalmazza, és ezáltal lehetővé teszi az abszorpciós spektroszkópiai mérések elvégzését atommagokon. Mivel a mag energianívóit az atommag és a kémiai környezet hiperfinom kölcsönhatásai befolyásolják (10^{-8} - 10^{-9} eV nagyságrendű változások), azért ezekből a mérési eredményekből az abszorber atommag kémiai környezetére vonatkozó információk nyerhetők ki.

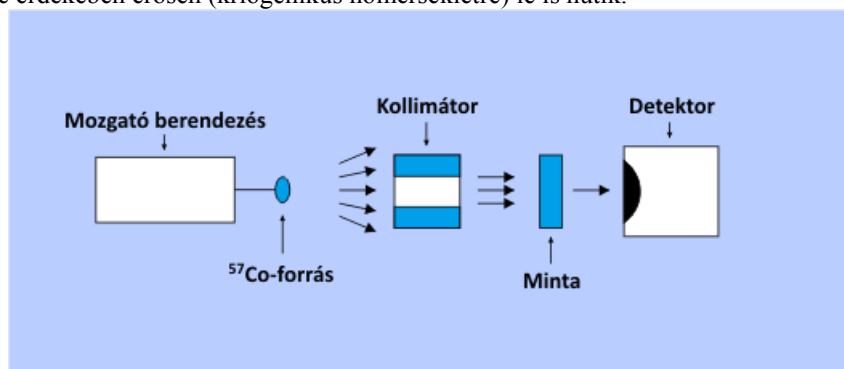


A visszalökődéses (balra) és visszalökődés mentes (jobbra) γ -sugár abszorpció

4.2. Eszközök és módszerek

Szilárd halmazállapotú minták közvetlenül alkalmazhatók a Mössbauer-spektroszkópiában, folyadékok pedig kifagyasztással, vagy porózus üveg mátrixba való bejuttatással tehetők alkalmassá. A forrás atommagokat szintén szilárd vegyületként, vagy fém fóliába juttatva alkalmazzák. A forrást (vagy a mintát) egy precíziósan,

lineáris pályán mozgatott szerkezetre rögzítik és előre-hátra mozgatják. Egy transzmissziós Mössbauer-spektrométer jellemző felépítését az alábbi ábra mutatja be. A visszalökődésmentes elrendezésnek köszönhetően a mozgatás sebessége mindössze a mm/s tartományba kell eszen. A Mössbauer-spektrumban a transzmissziós intenzitást ábrázolják a mozgatás sebességének függvényében. A mintát a lehető legnagyobb spektroszkópiai felbontás elérése érdekében erősen (kriogenikus hőmérsékletre) le is hűtik.



Egy transzmissziós Mössbauer spektrométer vázlatos felépítése

Egy adott atommag vizsgálatához a megfelelő γ -sugárforrás megtalálása alapvető fontosságú a Mössbauer-spektroszkópiában. Emitter céljára hagyományosan, laboratóriumi körülmények között, a vizsgálandó elem egy gerjesztett izotópjá használatos, amelyhez úgy juthatunk, hogy ezt egy alkalmas anyaelem alkalmas radioaktív bomlási sémája termeli. A sugárzásnak és a vizsgált atommagnak is számos követelménynek kell megfelelnie az alkalmazhatóságához, így pl. részletezés nélkül: a γ -sugárzás az emitter sugárzásának legalább 10%-a és energiája 10-150 keV legyen, a gerjesztett állapot élettartama 1-100 ns és az anyaizotóp felezési ideje hosszú legyen, csak az alapállapotra visszatérő energiaátmenetek vizsgálhatók, legalább 1-2% természetes izotópgyakorisága legyen a vizsgálandó atommagnak, stb. Mindezen következmények ahhoz vezetnek, hogy csak a periódusos rendszer egy része vizsgálható hagyományos (radioaktív) emitterrel; ezeket „Mössbauer-aktív magok”-nak nevezik. A gyakran vizsgált atommagok például: ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{129}I , ^{129}Xe , ^{197}Au , ^{99}Ru , ^{193}Ir , ^{127}I , stb. Az emitter anyaizotóp az egyik leggyakrabban vizsgált atommag, az ^{57}Fe esetében a ^{57}Co lehet. Szinkrotron sugárforrás rendelkezésre állásakor azonban hozzáférhető a széles tartományban hangolható energiájú γ -sugárzás, így a korszerű, szinkrotron bázisú Mössbauer-spektroszkópiai méréseknél ezek a korlátozó feltételek nem jelentkeznek, és szükség esetén minden atommag vizsgálható.

4.3. Analitikai teljesítőképesség

A Mössbauer-spektrumokból kinyerhető legfontosabb információ az abszorpciós csúcsok eltolódása (izomer- vagy kémiai eltolódás) és a kvadrupólus nyomatékkal rendelkező magok esetében a csúcsok szimmetrikus felhasadását okozó kvadrupól-felhasadás mértéke.

Az izomer eltolódás (*isomer shift, IS*) a spektrumban az abszorpciós spektrumcsúcsok eltolódásában jelentkezik az x-tengely (mozgatási sebesség) nullapontjához képest. Ezt azt jelzi, hogy a forrás és a vizsgált atommag energianívói eltérőek, vagyis azok kémiai környezete eltérő. Az izomer eltolódás értéke értelemszerűen pozitív és negatív lehet, függ az adott vegyületben az atommag helyén fennálló elektronsűrűségtől, a rendszámától és a magrádiusztól.

Olyan esetekben, amikor az atommag kvadrupólusnyomatékkal rendelkezik ($\text{magspin} \geq 1$), és az atommag körüli elektromos erőtér aszimmetrikus (nem s-pálya), akkor a kettő kölcsönhatása az abszorpciós csúcsok szimmetrikus felhasadását okozza. Például az ^{57}Fe atommag esetében (ahol a gerjesztett állapot $\text{magspinje } 3/2$), ez a hatás dubletet eredményez. A kvadrupólus felhasadt vonalak távolságát nevezzük kvadrupólus felhasadásnak (*quadrupole splitting, QS*), amely érték mindig pozitív és nagysága a kvadrupólusnyomatéktól és az elektromos térerő nagyságától függ. A QS érték az atommag körül uralkodó szimetriaviszonyokra és a kötési jellegre vonatkozó információt hordoz.

A fentiekén túl, külső vagy belső mágneses térben (pl. ferromágneses anyagok) az atommagok energianívói további finom komponensekre hasadnak fel (Zeeman effektus), ami a spektrumban további csúcsok megjelenését okozza. Az ^{57}Fe atommag esetében ez például hat, szimmetrikus spektrumcsúcs (szextett) megjelenését okozza. A Mössbauer-spektrum mágneses finomszerkezete vegyületek ujjlenyomatszerű azonosítására, a különböző mágnesezhetőségű vasvegyületek megkülönböztetésére, stb. alkalmas.

A leolvasható IS és QS értékek reprodukálhatósága néhány tized mm/s.

4.4. Jellegzetes alkalmazási területek

Az elmondottak alapján érthető, hogy a kémiai szerkezetre utaló információk a Mössbauer-spektroszkópiai adatokból általában csak közvetett úton nyerhetők ki. Az IS és QS adatok összehasonlításával megállapítható például két atommag kémiai környezetének hasonlósága, illetve feltételezett szerkezetek helyessége ellenőrizhető. A leggyakrabban vastartalmú szerves és szervetlen mintákra alkalmazzák a Mössbauer-spektroszkópiát, de baktériumok, kőzetek, komplex vegyületek, heterogén katalizátorok, korróziós folyamatok vizsgálatára is alkalmazzák. A csúcs alatti területek alapján kvantitatív meghatározások is lehetségesek, de ez igen ritka.

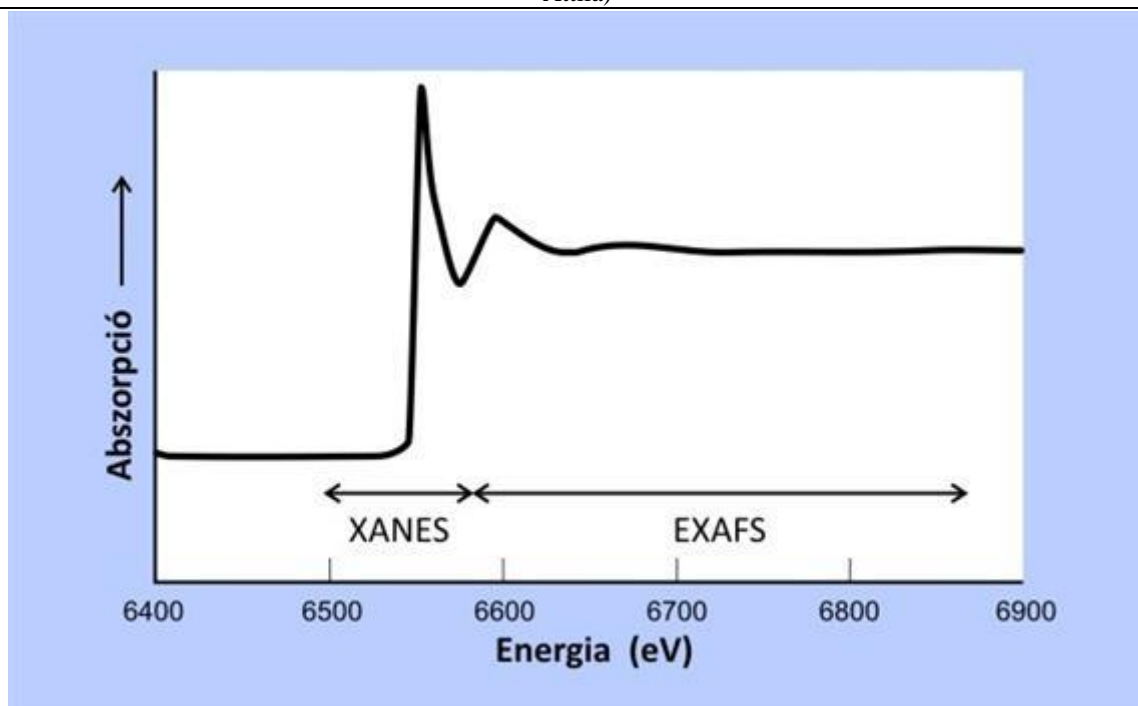
4.5. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. A spektroszkópiai módszerek milyen csoportjába tartozik a Mössbauer-spektroszkópia?
2. Magyarázza el röviden, mi a visszalökődés jelensége, és hogy hogyan küszöböli ki (minimalizálja) a Mössbauer-spektroszkópia ezt a jelenséget?
3. Melyek a legfontosabb, Mössbauer-spektrumokból kiolvasható paraméterek?
4. Mi határozza meg egy atommag vizsgálhatóságát Mössbauer-spektroszkópiában?
5. Milyen kémiai információt hordoz egy Mössbauer-spektrum.

5. Röntgen abszorpciós spektroszkópia (EXAFS, XANES)

5.1. Működési elv

Röntgenabszorpciós mérések során a spektrumban ugrásszerű abszorpciónövekedés figyelhető meg határozott, az adott elemre jellemző energiáknál; ezeket abszorpciós éleknek nevezzük. Ezek az abszorpciós élek olyan küszöbenergiáknál (*threshold energy*) jelentkeznek, amelyek megfelelnek egy atomtörzsbeli elektron kötési (ionizációs) energiájának. 1920-ban mutatott rá Hertz és Fricke, hogy vegyületekben kötött atomok esetén a röntgen abszorpciós élek környezetében a spektrum finomszerkezetet mutat. Ez a spektrumtartomány megfelelő kiértékelési módszerek alkalmazásával az abszorber atom kémiai környezetére utaló információkat tud szolgáltatni. Az abszorpciós él közvetlen környékében (kb. ± 50 eV) található finomszerkezettel az ún. XANES (*X-ray absorption near-edge spectroscopy*; másik elnevezése a *near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy*, vagy NEXAFS) spektroszkópia foglalkozik. Az ebben a spektrumtartománynak jelentkező finomszerkezet értelmezésével csak a legutóbbi évtizedben kezdtek el behatóan foglalkozni, ezért a XANES spektrumok alkalmazása egyelőre leggyakrabban kimerül abban, hogy az azonos abszorber atomok kémiai állapotának kvalitatív összehasonlítására/megkülönböztetésére használják.



Röntgenabszorpciós spektrum részlete - az abszorpciós él

Az él felett kb. 50-1000 eV tartományban jelentkező, jellegzetesen exponenciálisan lecsengő amplitúdójú oszcillációkat mutató tartomány különösen értékes a kémiai szerkezetvizsgálat számára; ezt az EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure spectroscopy*) spektroszkópia módszere tanulmányozza. Az első, működő kvantummechanikai értelmezések ezen oszcillációk eredetére vonatkozóan 1971-ben születtek és Stern, Lytle és Sayers nevéhez fűződnek. Az EXAFS oszcillációk leírása mind kvantummechanikailag, mind matematikailag igen bonyolult, de kvalitatíve arról van szó, hogy a röntgensugárzás hatására kilépő fotoelektronhullám az abszorber atomot körülvevő szomszédos atomokról visszaverődik és azokon szóródik, ezek a hullámok pedig egymással interferálva egy jellegzetes hullámmintázatot hoznak létre az atomok közötti térben. Ez az ionizációs folyamat végállapotát leíró hullámfüggvény, amely alakját az abszorber és szóró/visszaverő atomok minősége, száma (pl. koordinációs szám) valamint ezek távolsága határozza meg. A kiindulási állapot természetesen az elektron eredeti, abszorber atombeli hullámfüggvénye; mivel pedig minden abszorpciós folyamat során a kezdeti és a végállapot hullámfüggvényei határozzák meg az abszorpció mértékét (abszorpció együttható), ezért érthető, hogy a fotoelektron hullám tovaterjedése miatt alakul ki az abszorpciós együttható hullámokra jellemző, oszcilláló és lecsengő jellege.

Az EXAFS és XANES spektroszkópai módszereket együttesen szokás röntgen-abszorpciós módszereknek (*X-ray absorption spectroscopy, XAS*) is nevezni, és ma igen népszerű kémiai szerkezetvizsgáló módszerek.

5.2. Eszközök és módszerek

Értelemszerűen az EXAFS berendezések folytonos (szélessávú) röntgen sugárforrást igényelnek. Erre a célra a laboratóriumban röntgenső használatos, de ma egyre elterjedtebbek a szinkrotron sugárforrások, amelyek hangolhatóak és több nagyságrenddel nagyobb intenzitásúak. Detektorként proporciónális számlálót, szcintillációs detektort vagy félvezetőkristály-detektort alkalmaznak.

Az EXAFS spektrumok kiértékelésére ma speciális kiértékelő programok állnak rendelkezésre. Ezekkel kell elvégezni az oszcillációk spektrumból való kinyerését, a spektrum háttérkorrekcióját, normalizációját, szűrését és végül az elméleti függvény spektrumpontra való illesztését nemlineáris regresszióval. A kiértékelés nagyszámú, elméleti úton (ab-initio számítások) meghatározott segédadatok, segédfüggvények felhasználásával történik, így csak ezek megléte valamint az illesztett paraméterek értékeire vonatkozó jó kiindulási becslések rendelkezésre állása esetén oldható meg a kiértékelés. Mivel a modell függvény még így is igen összetett (sok illesztendő paramétert tartalmaz), ezért a regressziós eljárás segítésére általában a spektrumot előzetesen megsűrítik, amely eljárásnak az a lényege, hogy matematikai módszerekkel (pl. Fourier-szűrés) előzetesen az egyes „koordinációs szférák” (az abszorber körül csak egy adott távolság tartományban elhelyezkedő környező atomok) hatását figyelembe vevő adatokat kiválasztják és külön-külön értékelik ki.

5.3. Analitikai teljesítőképesség

Nagy előnye az XAS spektroszkópiai módszereknek, hogy nem szükséges a minta rétegvastagságát pontosan ismerni a kiértékeléshez, ezért a mintaelőkészítés és prezentáció különösen egyszerű. Kristályos vagy amorf szilárd, folyadék vagy akár gáz állapotú anyagok egyaránt vizsgálhatók.

A XANES spektrumokat a molekulapályák szimmetria viszonyai, a kötésjelleg határozza meg. Polarizált röntgensugárzás segítségével szilárd felületen adszorbeált molekulák orientációját is meg lehet állapítani.

Az EXAFS spektroszkópiának, mint szerkezetvizsgáló módszernek különös értéket az ad, hogy úgy szolgáltat koordinációs szám, kötéstávolság, kötésszög, illetve az atomok anyagi minőségére vonatkozó információkat, hogy eközben nem igényli a mintában hosszú távú rendezettség fennállását (nem szükséges egykristály). Mivel oldatok és szilárd minták is vizsgálhatók, így még az oldatbeli és a kristályos formabeli kémiai szerkezet azonossága is ellenőrizhető. Fontos ugyanakkor megjegyezni, hogy sok más röntgen spektroszkópiai módszerhez hasonlóan, az atomok között fennálló kémiai kötések meglétét a módszer nem ellenőrzi, vagyis szigorúan véve csak interatomos távolságokat ad a kiértékelés, nem kötéstávolságokat. A távolságadatokat kb. 0,5% pontossággal, egyéb szerkezeti adatokat 10-20% pontossággal lehetséges meghatározni.

5.4. Jellegzetes alkalmazási területek

A XAS szerkezetvizsgáló módszerek ma elterjedten alkalmazott, népszerű módszerek, amelyeket azonban ma leginkább szinkrotron források mellett lehet alkalmazni. Alkalmazzák ezeket a módszereket szintetikus vegyületek kémiai szerkezetének megállapítására, adszorpciós folyamatok tanulmányozására, katalizátorok vizsgálatára, környezetanalitikai mérésekre, az oxidációs szám megállapítására, anyagtudományi kutatásokra (pl. kristályhibák vizsgálata), biokémiai reakciók köztitermékeinek tanulmányozására stopped-flow módszerrel, és így tovább.

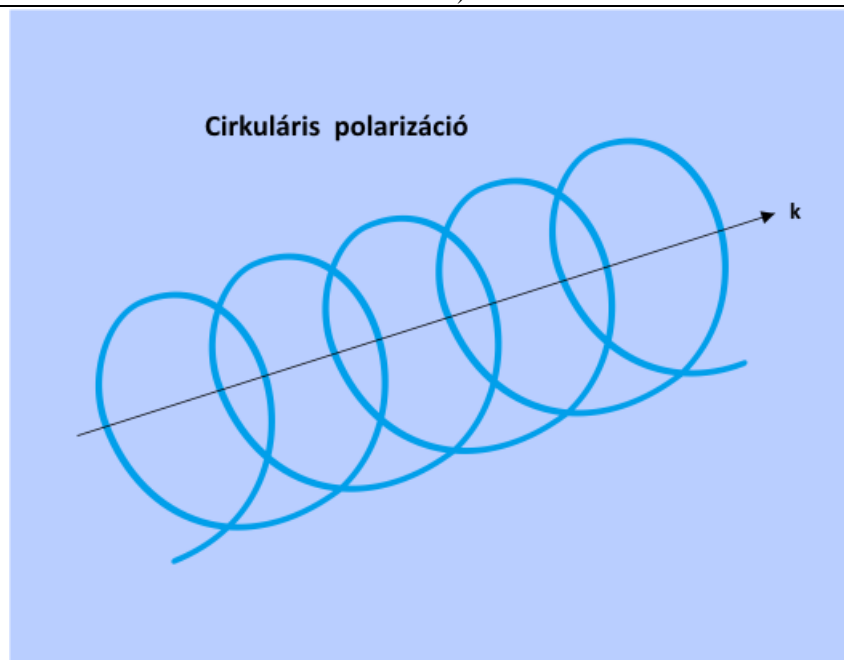
5.5. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Mivel foglalkozik és milyen információkat szolgáltat a NEXAFS spektroszkópia?
2. Mivel foglalkozik és milyen információkat szolgáltat az EXAFS spektroszkópia?
3. Milyen kvalitatív magyarázat adható az EXAFS oszcillációk keletkezésére?
4. Milyen fontosabb feltételei vannak az EXAFS adatok kiértékelésének?
5. Melyek a legfontosabb előnyei a XAS spektroszkópiai módszereknek más szerkezetvizsgáló módszerekkel szemben?

6. Cirkuláris dikroizmus spektroszkópia (CD)

6.1. Működési elv

A síkban polarizált fény elektromos és mágneses térerősség vektorai mindig ugyanabban a síkban vannak. A cirkulárisan polarizált fény térerősség vektorai egy kör kerülete mentén forgó mozgást végeznek. Ahogy a fény halad előre, csavarvonalat kapunk. Ha az így kapott csavarvonal balmenetes, a fénysugarat balra, ellenkező esetben jobbra cirkulárisan polarizáltnak nevezzük. Elliptikusan polarizált fény esetén a térerősség vektorok végpontjai a fénysugár haladási irányára merőleges síkban ellipszist írnak le.



Cirkulárisan polarizált fény térerősség vektorának mozgása

Az optikailag aktív közegen áthaladó cirkulárisan balra, ill. jobbra polarizált fény eltérő sebességgel terjed, azaz a cirkulárisan balra polarizált fényre nézve más az optikailag aktív közeg törésmutatója, mint a cirkulárisan jobbra polarizált fényre. Az optikailag aktív közeg emellett különböző mértékben abszorbeálja a cirkulárisan balra, ill. jobbra polarizált fényt. A síkban polarizált fény az optikailag aktív közegen való áthaladás közben elliptikusan polarizálttá válik. A két cirkuláris fény eltérő mértékű abszorpcióját, illetve a kilépő fény ezzel kapcsolatos ellipticitását pedig cirkuláris dikroizmusnak (CD) nevezzük. A cirkulárisan balra és jobbra polarizált fény abszorpciós együtthatóinak különbségét ($\epsilon_{\text{bal}} - \epsilon_{\text{jobb}}$) a hullámhossz függvényében mérve kapjuk meg a mintára jellemző CD-spektrumot. Ebből következően a CD spektrumban nullától eltérő jelet csak abban az esetben mérhetünk, ha a vegyület az adott hullámhosszon abszorbeálja a fényt.

6.2. Eszközök és módszerek

A spektropolariméterek általában az UV, Vis és NIR tartományban működnek. Felépítésük a koncepciót tekintve mindössze annyiban tér el a szokásos abszorpciós spektrométerekétől, hogy a fényforrás monokromatizált fényét két részre bontják egy polarizáló és nyalábosztó optikai elem (pl. MgF_2 kristály) alkalmazásával a mintára bocsátás előtt és a hullámhossz pásztázása során a két nyaláb mintabeli abszorpcióját felváltva, külön-külön detektorral mérik.

6.3. Analitikai teljesítőképesség

A CD spektrumban a spektrális sávok megjelenése a molekulaszervezet felderítését segítik. Fehérjék tanulmányozása során másodlagos, harmadlagos szerkezeti információhoz juthatunk, konformációváltózást deríthetünk fel. Az UV tartományban a CD spektrum jellegzetességei közvetlen információkat szolgáltatnak arra nézve, hogy egy fehérje mekkora hányada van alfa hélix illetve béta redő konformációban. Érdeklődésre tartanak számot pl. a peptidkötés (240 nm alatt) és az aromás aminosav oldalláncok (260-320 nm között) sávjai. 220 nm környékén $n-\pi^*$ átmenet, 190 nm körül $\pi-\pi^*$ átmenet figyelhető meg. A fehérjék helikális szerkezetére vonatkozóan korlátozott mértékű információ olvasható ki a 208 nm és 222 nm hullámhosszaknál. A 260-320 nm közötti tartomány spektrumát alapvetően az aromás aminosavak határozzák meg.

A látható tartományban végzett CD-spektroszkópia a fém-fehérje kölcsönhatások vizsgálatára alkalmas. Ez azért különösen hatékony módszer, mivel a CD spektrumban a szabad fémionok abszorpciója nem jelentkezik. Ez nagymértékben megkönnyíti a kölcsönhatás jellemzőinek (pl. pH-függés, sztöchiometriai viszonyok) tanulmányozását.

6.4. Jellegzetes alkalmazási területek

A CD-spektroszkópia királis rendszerek vizsgálatát teszi lehetővé, és elsősorban egyes koordinációs kémiai vegyületek illetve biológiai eredetű minták vizsgálatára alkalmazzák. Jellegéből adódóan a számos hasznos, de jóval kisebb mértékű szerkezeti információt szolgáltat, mint más molekula szerkezetvizsgáló módszerek (pl. XRD, EXAFS, stb.)

6.5. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Mít nevezünk cirkulárisan és elliptikusan polarizált fénynek?
2. Milyen jellegzetességei vannak a spektropolariméterek felépítésének?
3. Milyen szerkezeti információkat nyújt a CD spektroszkópia?

8. fejezet - Felületek és vékonyrétegek vizsgálati módszerei (Csóka Balázs)

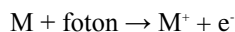
Az anyagok a felületükön keresztül kerülnek kapcsolatba a környezetükkel, ezért tulajdonságaikat is nagymértékben befolyásolják határfelületeik. A „felület” azonban nem csak az anyag legkülső, egy atomsornyi vastag rétegét jelenti, hanem – vizsgálati módszertől is függően – azt a néhány nm (de legfeljebb pár μm) vastagságú réteget, amelynek tulajdonságai eltérnek a tömbfázisban tapasztalhatóaktól. Felületek és azok közelében lévő rétegek elemzése nagy fejlődésen ment keresztül az elmúlt évtizedekben. Az alkalmazott módszerek száma és azok teljesítőképessége is ugrásszerűen megnőtt. Ezek közül kiemelve a legjelentősebb spektroszkópiai módszereket, a gerjesztő energiaforrás szerint csoportosítva tekintjük át őket, majd bemutatunk néhány további, kiegészítő eljárást is.

1. Fotonnyalábot használó felületvizsgáló módszerek

A minta felület közeli rétegeinek elemzésére használt módszerek közül a fotonnyalábot alkalmazók (*photoelectron vagy photoemission spectroscopy, PES*) a fény hullámhossza alapján két nagyobb csoportra bonthatók, úgy mint ultraibolya (*ultra-violet photoelectron spectroscopy, UPS*) és röntgen (*X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*) sugárzást alkalmazó eljárásokra, valamint az Auger-effektuson alapuló Auger elektron spektroszkópiára (AES). A foton hullámhosszától függetlenül a minta gerjesztésével elektronokat löknek ki, melyek kinetikus energiáján keresztül azonosíthatók a mintakomponensek. Az alábbi tárgyalás elsősorban az XPS és AES módszerre koncentrálna.

1.1. Működési elv

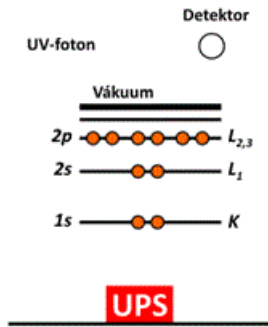
Szilárd-, folyadék- és gázhalmazállapotú mintákban egyaránt megfigyelhető a fotoelektromos hatás, amelyben egy fotonnyaláb kellően nagy energiájának hatására a mintából elektronok lökődnek ki. Az emittált elektronok energiája jellemző a mintát alkotó részecskékre illetve a besugárzó energiaforrásra. A folyamat során a foton megsemmisül és ionok keletkeznek.



A molekulában eredetileg gyengébben és erősebben kötött elektronok kinetikus energiája a kilökődés után is különböző lesz, ezért az emittált elektronok energiáját mérve és ennek függvényében a számukat vagy az intenzitásukat ábrázolva kapjuk az fotoelektron-spektrumot.

A kilökött elektronok mozgási energiája függ az eredeti elektronpályán elfoglalt helyétől, továbbá a besugárzó monokromatikus fény energiájától és intenzitásától. A gyengébben kötött vegyértékelektronok leszakításához az UV fény fotonjainak energiája elegendő, azonban a belső héjakról elektronokat csak a nagyobb energiájú röntgenfotonokkal lehet kilökni, ennek megfelelően az eljárásokat a fényforrás hullámhossza szerint két csoportra bontják: UPS és XPS.

Az XPS alkalmazásakor megfigyelhető az ún. Auger folyamat is, vagyis a gerjesztés hatására a belső pályákról kilépő elektronok megüresedett helyére egy külső elektron pályáról elektron léphet be. A folyamat energia felszabadulásával jár, amely energia elegendő lehet arra, hogy egy további, külső héjon lévő elektron, ún. Auger elektron emittálódhasson az atomból. Ezen elektronok detektálásán alapul az *Auger elektron spektroszkópia (AES)* módszere. Auger-folyamat lejátszódhat elektrongerjesztés hatására is. Ha a relaxáció végső lépéseként Auger-elektron helyett röntgen foton emittálódik, röntgen fluoreszcenciáról beszélünk, amelyet a 6.5 fejezetben [83] tárgyalunk. A két kompetitív folyamat közül az Auger az alacsonyabb, míg a fluoreszcencia a magasabb rendszámú elemeknél domináns.

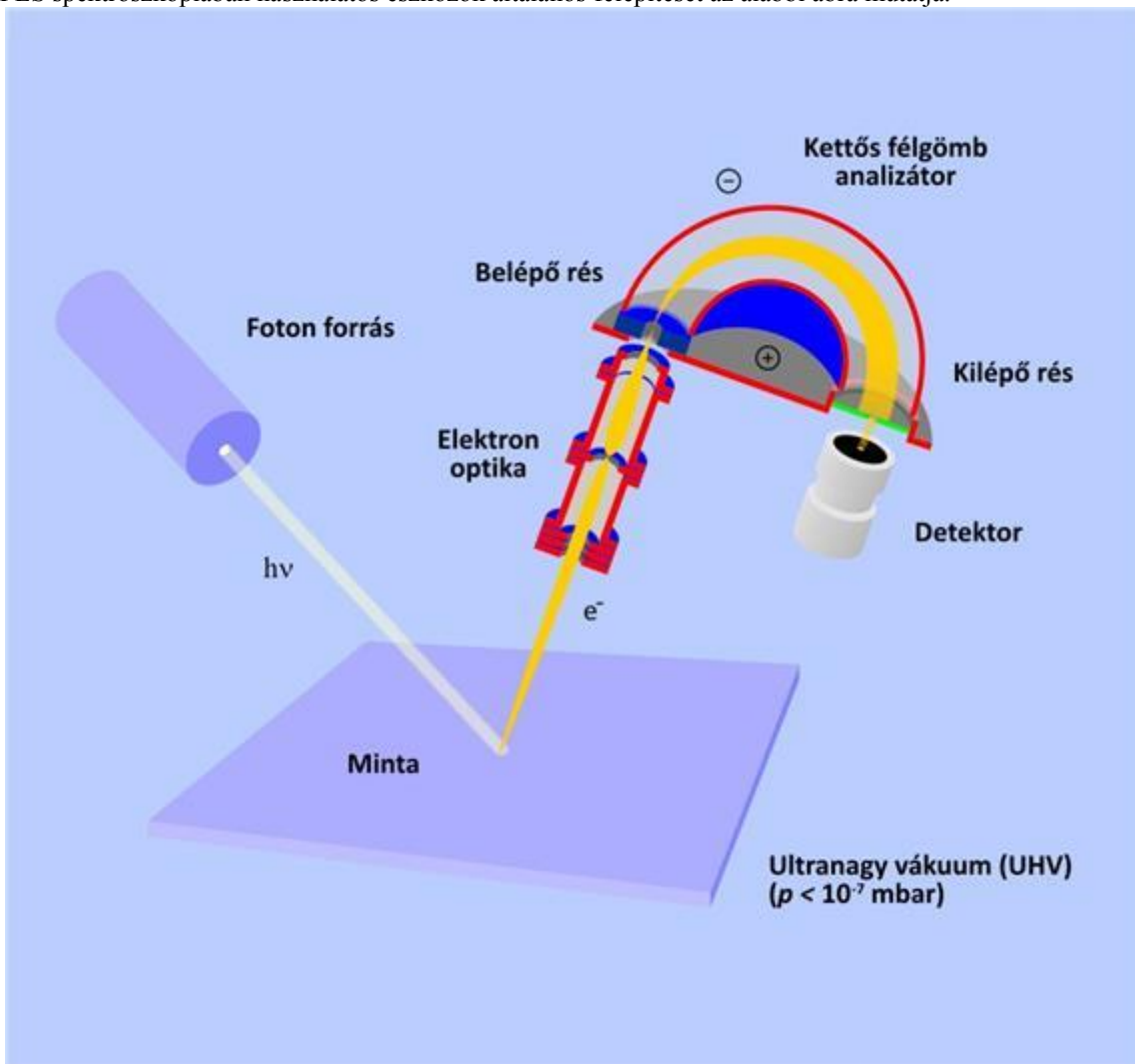


A fotoelektromos hatás által okozott változások

A fotoelektromos hatást Hertz fedezte fel (1887), és Einstein is vizsgálta (1905). Analitikai módszerré Kai Siegbahn fejlesztette a PES-t (első XPS mérés; 1954), amiért 1981-ben Nobel-díjat kapott.

1.2. Eszközök és módszerek

A PES spektroszkópiában használatos eszközök általános felépítését az alábbi ábra mutatja.



Egy fotoelektron spektrométer vázlatos felépítése

Az elektronspektroszkópiában használatos készülékben fontos szerepe van a fényforrásnak. UPS esetén ez egy He tartalmú kisülési cső, amelynek általában az 58,4 nm-es hullámhosszú vonalát alkalmazzák a minta gerjesztésére. Mivel a sugárzás energiája kicsi (21,22 eV), ezért UPS-sel elsősorban gázhalmazállapotú minták, továbbá felületen adszorbeált molekulák és szilárd minták legfelső, pár nm-es rétegének vizsgálatára van lehetőség. A gerjesztő sugárforrást és a mintát alacsony nyomású ($\sim 10^{-8}$ mbar) térben helyezik el, hogy az UV fotonok és a kilökött elektronok ne veszítsenek energiát az ütközésekkel.

A foton sugár hatására a mintából minden irányban kilépnek elektronok, melyek egy része az analizátorba jut. Itt történik meg az elektronok energia szerinti szétválasztása, mivel az alkalmazott elektromos vagy mágneses tér hatására az eltérő energiájú elektronok különböző sugarú pályán haladnak és érik el az analizátor végén lévő mozgatható rést. A legtöbb kereskedelmi forgalomban kapható készülékben ún. félgömb analizátorokat találunk, amelyek lényegében elektrosztatikus szektorok.

Az elektronspektrum függőleges tengelyére egy adott kinetikus energiájú elektronok időegység alatti száma, míg az ionizációs energia (vagy a fotoelektron energia) a vízszintes tengelyére kerül. Érdeemes megemlíteni, hogy egy korszerű berendezés detektorába 1 másodperc alatt $1-10^6$ elektron jut, ami $10^{-19} - 10^{-13}$ A árammal ekvivalens. Az ilyen kis áram mérése helyett egy elektronsokszorozót is beépítenek a detektor konstrukcióba. A spektrumfelvétel sebességének gyorsításához a modern készülékek akár 3-5 detektort is tartalmaznak, melyek jelét szoftveresen összegzik.

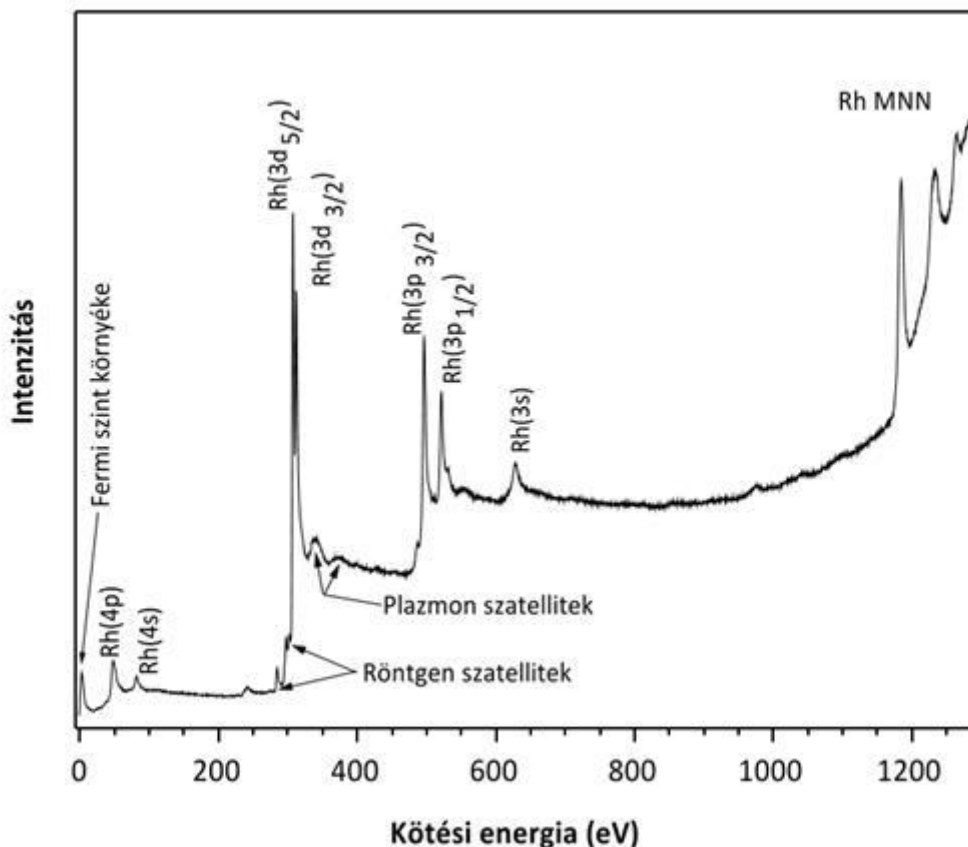
Az XPS fotonnyaláb forrása a magnézium vagy az alumínium K_{α} sugárzása ($MgK_{\alpha} = 1253,6$ eV, $AlK_{\alpha} = 1486,5$ eV). Részletes leírását lásd a 3.2.2. fejezetben [22]. A sugárzások sávszélessége viszonylag nagy (~ 1 eV), ezt kvarckristály ráccsal csökkentik 0,2 eV-ra. Azonban még ez is egy viszonylag széles tartomány, ennek következtében az XPS spektrumban a finomszerkezet nem jelenik meg olyan részletességgel, mint az UPS spektrumban, ahol a vonalszélesség csak 0,01 eV. A XPS nagy előnye azonban a sugárzás nagy gerjesztő energiájában rejlik: képes a minta belső, atomtörzsekhez tartozó elektronjainak emittálását is előidézni, amelyek energiája nagyrészt független a kémiai környezettől. Ezek alapján az XPS egy kiváló módszer szilárd halmazállapotú minták felületi vizsgálatára.

1.3. Analitikai teljesítőképesség

Az egyes molekulák eltérő elektronszerkezete miatt ezek a módszerek az ionizációs energiákon keresztül az egyes elektronpályákra jellemző adatokat nyújtanak, ezáltal rendkívül szelektív kvalitatív azonosítási lehetőséget biztosítanak. Mindemellett – különösen az XPS módszerrel – kvantitatív vizsgálatok elvégzése is lehetséges.

XPS-sel az elemzések – bár a gerjesztő sugárzás akár néhány μm mélységbe is behatol – a minta felszíntől mért kb. 10 nm-es vastagságáig végezhető el, ugyanis a minta ennél mélyebb rétegeiből emittálódó elektronok beleütköznek a felettük lévő rétegek atomjaiba és szétszóródnak, ill. mozgási energiájukból veszítenek. Ezért nevezhetjük az XPS-t felület érzékeny módszernek. Az információs mélység tovább csökkenthető, ha az alaphelyzetben a felszínhez képest merőlegesen elhelyezkedő detektort kisebb szögben (45-75 fok) helyezik el, ekkor ugyanis a minta mélyebb rétegeiből emittált elektronok könnyebben ütköznek a minta atomjaiba, megnő az ütközések száma, vagyis lecsökken a vizsgálható réteg vastagsága a felszín közeli ~ 2 nm-es régióra. Ez az eljárás (*angle resolved XPS*) különösen felületi folyamatok (pl. adszorpció) vizsgálatainál előnyös. Mélyebben elhelyezkedő rétegek vizsgálatához ionmaratással (nagy energiájú Ar^+ ionokkal bombázva a felszín) eltávolíthatók a felszín közeli komponensek, majd az így letisztított felület válik vizsgálhatóvá. Az XPS vizsgálatok laterális felbontása ugyanakkor nem kiemelkedően jó, a legjobb esetben is a felszín min. 20-50 μm^2 -os területét vizsgálhatjuk.

A minőségi elemzéshez először többnyire egy áttekintő felvétel készül a mintáról 0 és 1250 eV kötési energia tartományban. Az áttekintő spektrumhoz a legnagyobb energiájú gerjesztő sugárzást alkalmazva a mintában jelenlévő összes elem és azok intenzitása azonosítható lesz, mivel a kis rendszámúaknál egy, a nagyobbaknál több belső héjon lévő elektron is kilökődik. Az elektronok ionizációs energiáinak kvantáltsága miatt a kapott spektrumvonalak jól azonosíthatók, ehhez táblázatban összefoglalva elérhetőek az egyes elemekre jellemző értékek. Referenciának a C 1s csúcsot szokás tekinteni, melynek kötési energiája 285,00 eV. A legalább 0,1%-ban jelenlévő komponensek spektrumvonalai már detektálhatók. Az összetett spektrumok kiértékelésékor minél több spektrumcsúcs figyelembevételével lehet a legpontosabban azonosítani az egyes elemeket.



Rh(111) egykristály felületről készített áttekintő XPS spektrum

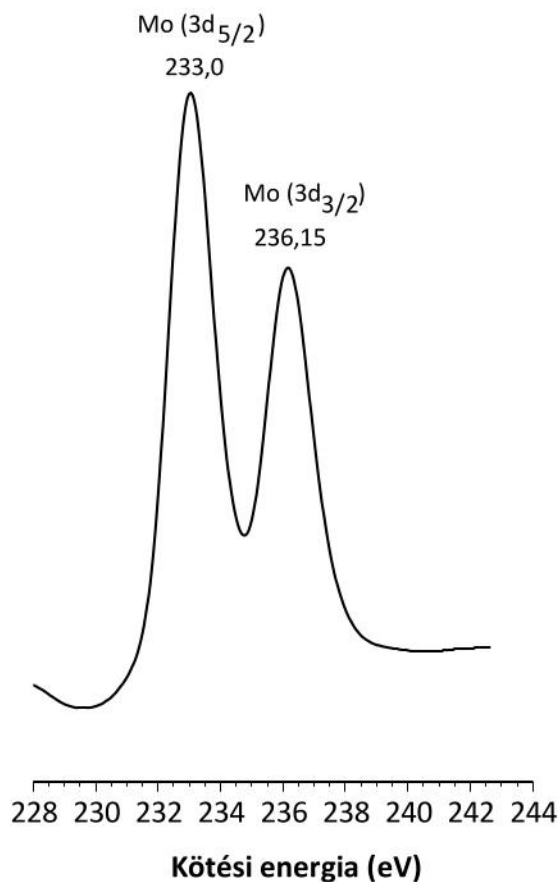
A nulla kötési energia megfelel a Fermi-szintnek, fémek esetében a spektrum innen indul. A nagyobb kötési energiák felé haladva a maghoz egyre közelebbi elektron pályáktól származó elektronok jeleit találjuk. A bemutatott spektrumban, a nagy kötési energiájú végén – az ábrán Rh MNN-nel jelölve – az ún. Auger elektronoktól származó csúcsokat látunk. A spektrumban az Auger átmenetek és a fotoelektronok egyértelmű elkülönítése úgy lehetséges, hogy mind Mg és Al gerjesztéssel is felvesszük a spektrumot. Mivel az Auger elektronok energiája független a gerjesztő sugárzástól, spektrumcsúcsaik mindkét típusú gerjesztésnél ugyanott (ugyanakkora energiánál) jelentkeznek a spektrumban. Ezzel szemben fotonok által kilökött elektronok (fotoelektronok) energiája 233 eV-nyi eltolódást fog mutatni a két esetben (ekkor a MgK_{α} és AlK_{α} sugárzás közötti energiakülönbség).

A bemutatott Rh XPS spektrumon jellegzetes az alapvonal megemelkedése is egy-egy csúcs mögött. Visszatekintve az elektronok származására, látható, hogy csak a felszínről kilépő elektronok juthatnak energiavesztés nélkül a detektorra. A mélyebb rétegekből származó elektronok esetén azonban már a mélységgel növekvő számú ütközést is fel kell tételeznünk, amely az elektronok kinetikus energiájának folytonos csökkenését okozza. A felszínről kilépő elektronok okozzák tehát az éles spektrumvonalakat a lépcsők élén - mégpedig ezek az elektronok pályáinak sorrendjében jelennek meg - , míg az energiavesztéseget szenvedett elektronokból adódik össze a háttér, növelik az alapvonalat. Az ábrán megfigyelhetők még a nem monokromatikus röntgensugárzás által létrehozott röntgen szatellitiek, továbbá a mintából kilépő elektronok és a minta atomok kölcsönhatásaként létrejött plazmon szatellitiek is.

Az XPS spektrum jellegzetessége a vonalak felhasadása, vagyis vonalpárok, dublettek jelennek meg. Ez adja az XPS technika egyik legfőbb előnyét, mivel azonosíthatók az egyes elemek oxidációs állapotai is, sőt a csúcs alatti területből pedig ezek mennyiségi viszonyai is.

A spektrumvonalak felhasadása megfigyelhető a következő ábrán, amely egy analitikai tisztaságú MoO_3 felületéről készített Mo 3d spektrum is. Ennek oka, hogy a bór atomtól kezdődően („p” mellékvantumszám > 0) dubletet kapunk az e spin és pályamomentumok csatolása miatt. A dublett csúcsok a $j = l \pm s$ momentummal bírnak, a d pálya ($l = 2$) esetén tehát $j = 5/2$ és $3/2$. A két csúcs alatti területnek (intenzitásának) aránya

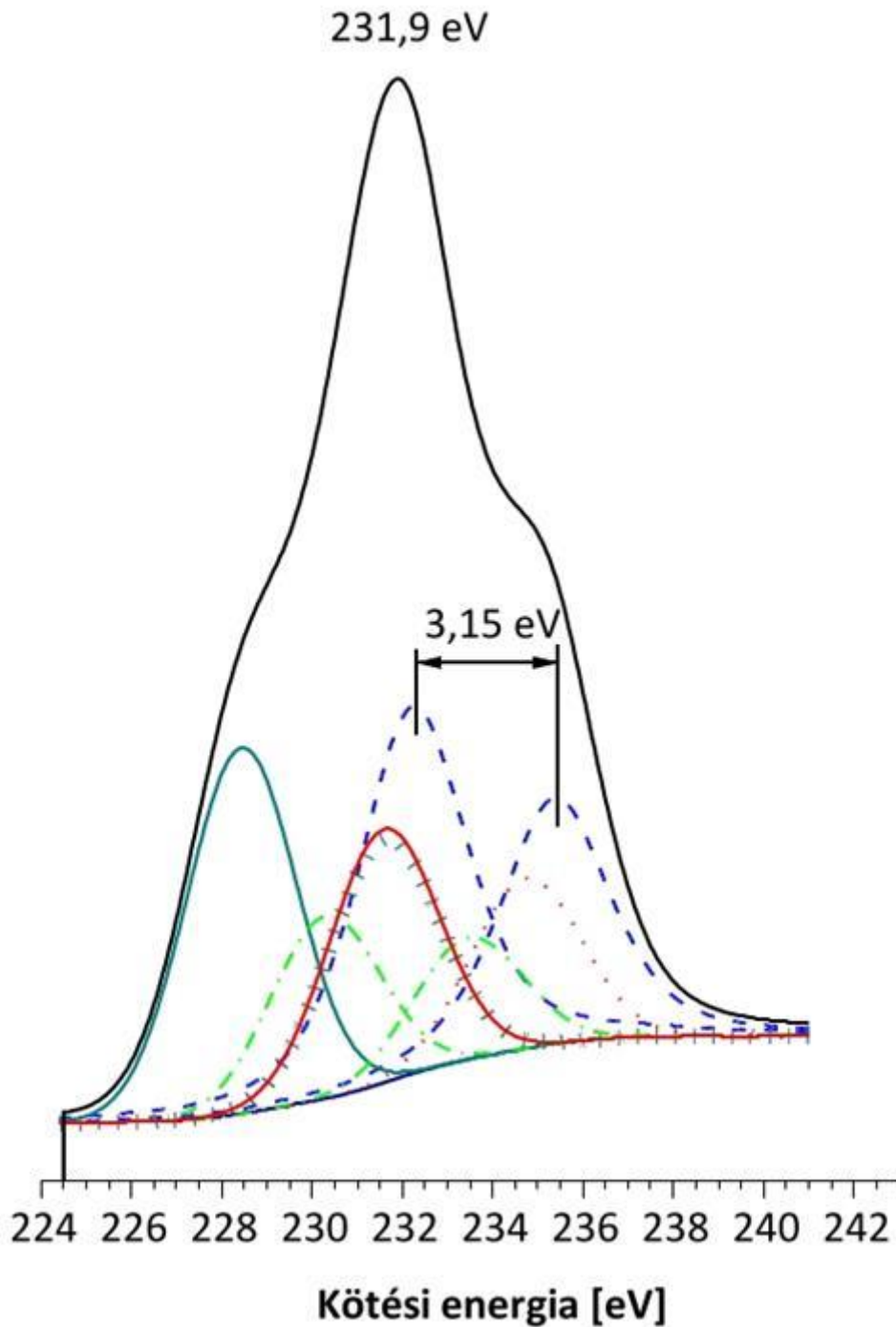
megegyezik az egyes csúcsok arányával (a lehetséges állapotok nincsenek elkülönítve az „m” mágneses kvantumszám szerint). Adott j esetén a $m = 2j + 1$ értéket vehet fel, tehát a d pályát tekintve $[2 \times (5/2) + 1] / [2 \times (3/2) + 1]$, vagyis 3:2 arány adódik. A p és f dublettek intenzitás aránya hasonló módon számítható.



A Mo 3d XPS spektrumvonalai (tiszta MoO₃ kristályon felvett spektrum)

Az XPS technikában a kémiai eltolódás, vagyis a spektrumvonalak eltolódásának vizsgálatán keresztül rendkívül hasznos információkhoz lehet jutni a mintakomponensek kémiai környezetének, vegyértékállapotának változásáról. A kémiai eltolódás oka az atomtörzsek körüli parciális töltések okozta energiaváltozás. Ha például egy semleges atomból egy elektront eltávolítunk, a megmaradó elektronokra eső vonzóerő, ezáltal a kötési energia is növekszik. Ennek mértéke többnyire 0,1-10 eV közé esik, pozitív oxidációs állapotokhoz pozitív irányú eltolódást mérhetünk, míg negatívánál negatívát. A pontos eltolódási értéket mérve meghatározhatók a például vizsgált atom kémiai kötése, de ehhez nagy felbontású, szűk energiatartományban felvett spektrum szükséges. Az ilyen spektrumban kismértékű eltolódások sokszor összetett csúcsokként jelentkeznek, de a csúcsok számítógépes felbontásával (dekonvolúció) meghatározható az eltolódás értéke.

Egy XPS spektrum csúcsának dekonvolúciójára mutat példát az alábbi ábra. Mo 3d spektrumot vizsgálva a dekonvolúció segítségével megállapítható, hogy az egyes oxidációs állapotú komponensek milyen arányban vannak jelen a mintában.



Dekonvolvált Mo 3d XPS spektrum (Mo₂C/SiO₂ katalizátor)

Az összetétel ezen a módon történő, elfogadható pontosságú mennyiségi meghatározásának feltétele, hogy az adott komponensek legalább 5% koncentrációban és egyenletes eloszlásban legyenek jelen a vizsgált rétegben. Ekkor – belső standard használatával – kb. 5%-os relatív hibával megállapítható egy komponens mennyisége az adott energiájú fotoelektron csúcsok intenzitásából (I). $I \sim n\phi S$, ahol n – az atomsűrűség (atom szám/cm³), ϕ – gerjesztő röntgensugárzás fluxusa (fotonok száma/cm² s), S – érzékenységi faktor, amely a mintára és a műszerre jellemző paramétereket foglal magában.

Analitikai szempontból az AES és az XPS módszerek egymás kiegészítői, ezért a gyártók gyakran egy készülékbe integrálják ezeket a vizsgálati lehetőségeket. Az AES előnyösebb a kis rendszámú elemek mérésénél, kevésbé érzékeny a mátrixra és jobb térbeli felbontás érhető el vele (elektrongerjesztés esetén, aminek az az oka, az elektronnaláb jobban fókuszálható, mint a röntgen-fotonnyaláb). A jól lefokuszált nyalábot mozgatva a felület anyagösszetétele feltérképezhető, ezen alapul a pásztázó Auger-mikroanalízis (*Scanning Auger Microprobe, SAM*) módszere. Az AES-t jellemzően nem használják a szerkezet és az oxidációs állapot vizsgálatára, és inkább félkvantitatív alkalmazások jellemzőek. Az Auger elektron spektrumokat a minta kis (pl. 5-500 μm átmérőjű) területéről veszik fel. Noha a gerjesztő részecskék mélyen behatolnak a mintába, onnan csak 4-5 atomi rétegből (0,3 – 2 nm) kilépő elektronok jutnak el az analizátorra. Így a kapott információ a legkülső felszínre vonatkoztatható. Nagyobb mélységű elemzéshez, akár mélységi koncentrációprofil készítésére a felületi rétegek pl. argon ionmaratással történő folyamatos eltávolítása után van lehetőség.

Az UPS spektrumban az ionizáló sugárzás hatásaként – az elektron emittálása mellett – a minta rezgési és forgási energiaeállapotai is gerjesztődnek, amely az elektronspektrumban finomszerkezetként jelenik meg. A kisebb energiához rendelhető csúcs a rezgési energiának, míg a nagyobb az ionizációs energiának felel meg.

1.4. Alkalmazási példák

A PES módszerek széleskörű ipari alkalmazása annak köszönhető, hogy az analitikai információt kis területről gyűjtik, ezért mikroanalitikában és felületi kémiai/fizikai folyamatok vizsgálatában nagyon előnyösen használhatók. A drága és bonyolult nagyvákuum technika miatt azonban nem mindig versenyképesek a hagyományos anyagvizsgálási módszerekkel. A vizsgálandó minta azonban nem lehet porszerű, nem degradálódhat UV/röntgensugárzás hatására és vákuum állónak is kell lennie.

Az elektronikai iparban a nagyon széleskörű alkalmazhatóság magában foglalja a mikroelektronikai alkatrészek vizsgálatát, a szenzorokészítés technológiai lépéseinek ellenőrzését, vagy az optikai fényvezetők módosításainak vizsgálatát is. Vegyiparban egyebek között heterogén katalizátorok vizsgálatára, műanyagiparban polimerek fejlesztésre, fóliák felületének vizsgálatára alkalmazzák.

Mivel roncsolás mentes vizsgálatok végezhetők vele, biológiai mintákat is gyakran elemeznek XPS módszerrel: gyógyszer kioldódás vizsgálatok, implantátumok felületeinek kialakítása és kopásállóságának ellenőrzése, fogászati anyagok korróziós tulajdonságainak felderítése.

1.5. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Milyen főbb jellemzők különböztetik meg az UPS és az XPS technikákat?
2. Milyen fotonforrásokat használ az XPS?
3. Hogyan különíthetők el az Auger elektronok egy fotoelektron-spektrumban?
4. Milyen jellegzetességei vannak egy XPS spektrumnak?
5. Mi okozza a PES módszerek felületérzékenységét?

2. Ionnyalábot használó felületvizsgáló módszerek

Az ionforrásból származó gyorsított ionokkal bombázva a mintát, azok *a*) a minta felületéről visszaverődnek vagy *b*) a mintából másodlagos ionokat löknek ki. A visszaverődő/kilépő ionok detektálásán keresztül a minta felületi összetétele meghatározható.

2.1. Ionszórásos spektroszkópia

2.1.1. Működési elv

Egy ionforrásból kilépő pozitív töltésű, könnyű ionokkal bombázva a minta felületet az ionok a minta alkotóival történő ütközések során – mechanikai törvények alapján az ütközés szögétől és a mintát alkotó atomok tömegétől függően – energiát vesztenek és visszaszóródnak az ionforrás irányába. Nehéz atomokkal ütközve nagy energiájú, míg könnyű atomokkal ütközve kis energiájú ionok szóródnak vissza. Állandó beesési szög mellett detektálva a visszaszórt ionok energiáját azonosíthatók a felületen lévő atomok és következtetni lehet a

köztük lévő kötésekre. A besugárzó ionnyaláb energiája alapján elkülönítjük 100eV – 10 keV között az alacsony energiájú ionszórásos spektroszkópiát (*low-energy ion scattering spectroscopy, LEIS*), 100-200 keV között a közepes energiájú ionszórásos spektroszkópiát (*medium-energy ion scattering, MEIS*) és 1-3 MeV között a nagy energiájú ionszórásos spektroszkópiát (*high energy ion scattering, HEIS*) vagy más néven Rutherford-féle visszaszórásos spektroszkópiát (*Rutherford backscattering spectroscopy, RBS*). Összefoglalóan ezeket a módszereket ionszórásos spektroszkópiai módszereknek nevezik (*ion scattering spectroscopy, ISS*).

Ezen módszerek első leírása 50 évvel ezelőtt történt, így az RBS módszer alkalmazásáról elsőként S. Rubin, T.O. Passell, E. Bailey írt 1957-ben.

2.1.2. Eszközök és módszerek

Az ionszórásos spektroszkópiában nemesgáz ionok (He^+ , Ne^+ , Ar^+) szolgáltatják a besugárzó ionnyalábot. Az ionforrásokról a 3.1.2. fejezetben bővebben írtunk. Az ionnyalábot a mintára fókuszálják, ahol azok az ütközések során energiát veszítenek, majd visszaszóródnak. A visszaszóródó ionokat detektálva energia spektrum készül, ahol az ionok energiájának függvényében ábrázolják az adott ion intenzitását. A detektáláshoz elektrosztatikus szektort vagy repülési idő analizátort használnak (lásd a 3.4.1. fejezetben).

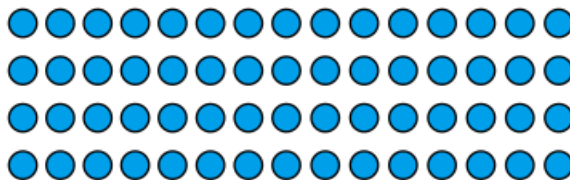
Két részecske közötti egyszeri ütközést során az alábbi energiaviszonyok alakulnak ki:

$$E = E_0 \frac{M_1 \times \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2}$$

E – visszaszóró ion energiája, E_0 – ion kiindulási energiája, M_1 – ion tömeg, M_2 – minta atomjának tömege, θ – beesési szög

A képlet alapján megállapítható, hogy nem lineáris az összefüggés az M_2 és az E/E_0 között, vagyis a nehezebb atomok esetén kisebb lesz az energiaváltozás, így az energiaspektrumban a csúcsok átfedhetnek.

A mintába bejutó ionok rugalmatlan ütközések során a minta néhány atomsornyi (<10 nm) rétegéből visszaverődve többszörös ütközés után, a felszínről visszaszóródó ionoknál kisebb energiával jelennek meg a detektorban. Az ennél mélyebbre jutó ionok a sok ütközés során már töltésüket veszítik, ezért nem detektálódnak. A minta kristályszerkezete meghatározható az intenzitás szögfüggésének vizsgálatával.



Az RBS technika működési elve

Az RBS technikában nagy energiájú (akár néhány MeV) He^+ , He^{2+} ionokkal bombázzák a felszínt. A visszaszóródó ionokat Si alapú részecske detektorokkal számlálják. A nagy energiájú sugárzás eredményeként a minta 1000 nm-es mélységéig is nyerhető információ, amely az atomtömegeken keresztül az összetételre és annak a felszín alatti eloszlására vonatkozik.

2.1.3. Analitikai teljesítőképesség

A LEIS nagyon felület érzékeny módszer, mivel az ionok visszaszóródása a felület legfelső rétegéből történik, ezért különösen értékes módszer pl. ötvözetek, katalizátor anyagok, üzemanyag cellák, implantátumok vizsgálatánál. Kimutatási határa nehéz elemeknél ppm nagyságrendű, míg könnyű elemekre néhány %. Jelentős előnye más vizsgálati módszerekkel szemben, hogy szerkezeti információ is nyerhető vele pl. félvezetők, fémek, oxidok vizsgálata során. A mennyiségi meghatározást megnehezíti, hogy rugalmatlan ütközések miatt az ionok egy része semlegesítődik, így nem lesz detektálható.

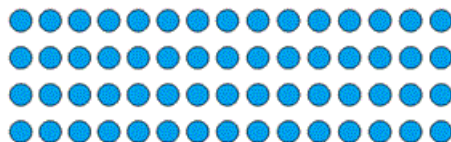
Az RBS-sel abszolút mennyiségi információk nyerhetők néhány % pontossággal. Mélységi profil készítésére alkalmas, azonban a nagy energiájú részecskék miatt a felületi réteg elemzése nem lehetséges, sőt gyakran roncsolja is azt (pl. szigetelő anyagok pl. polimerek, alkálifém-halogenidek és -oxidok esetében).

2.2. Szekunder-ion tömegspektrometria

2.2.1. Működési elv

Az előző felületvizsgáló módszerektől eltérő elvekre épül, és a mintára nézve destruktívabb a szekunder-ion tömegspektrometria (*secondary ion mass spectrometry, SIMS*), melynek alapja, hogy egy primer ionforrásból származó, nagy kinetikus energiájú ionok a minta felületén rugalmasan vagy rugalmatlanul ütköznek (a rugalmas ütközés energiaátadás nélküli, a rugalmatlan azzal együtt járó ütközést jelent). Az eltalált alkotók elmozdulnak és környezetükben további atomokat is elmozdítanak, melyek egy része a minta felületből kilép. A kilépő anyagnak csupán rendkívül kis hányada ($< 1\%$) ionizálódik az ütközések során, de ezen hányad tömegspektrometriás detektálása lehetséges. Mivel csak legfeljebb a felszínhez közeli, mintegy három atomnyi rétegből történhet kilépés, a SIMS módszert kvalitatív felületelemző módszernek tekinthetjük. Az ionhozamot a minta anyagi minősége és kémiai környezete is befolyásolja, ezért a SIMS nem használatos mennyiségi elemzésre.

SIMS



A SIMS működésének vázlata

A SIMS az 1960-as évektől fejlődött felületanalitikai módszerré, kifejlesztése Liebel és Herzog, illetve Castaing nevéhez köthető.

2.2.2. Eszközök és módszerek

A SIMS készülék fontos alapegysége a primer ionokat előállító ionforrás (lásd 3.1.2. fejezet). A számos alkalmazott pozitív ion közül kiemelhetők az elektronütköztetéssel vagy plazma segítségével előállított ionok, pl. a nemesgázionok (Xe^+ , Ar^+) vagy O_2^+ valamint a folyékony fémből előállított ionok pl. Ga^+ , In^+ . A használt primer ionok energiája 0,5-50 keV tartományba esik. A gázionok alkalmazásának előnye, hogy nagyobb sűrűségű ionnyalábot adnak, azonban a nyaláb által besugárzott felület is relatíve nagy. Ezzel szemben a fémionok nyalábra jobban fókuszálhatók, így akár 100 nm-es átmérőjű foltban is végezhető mérések. A nemesgáz ionok előnye, hogy nem lépnek számottevő kémiai reakcióba a minta atomjaival.

A minta ultranagy vákuum térben helyezkedik el ($< 10^{-8}$ Pa), amelyben a gázadszorpció elhanyagolható.

A keletkezett szekunder ionokat az energiaszűrőbe fókuszálják, amely eltávolítja a szóródott primer ionokat és kiválasztja a tömeganalizátor által befogadható ionokat. Tömeganalizátorként gyakran kvadrupol vagy repülési idő (ToF) tömegspektrométereket alkalmaznak (lásd 3.4.1 fejezet). Az analizátorból a detektorba jutnak az

ionok, amelyet végül a jelfeldolgozó egység követ. ToF analizátor alkalmazása esetén az ionnyalábot időben szakaszolva kell a mintára juttatni, mivel az analizátor is szakaszosan képes a szekunder ionokat fogadni.

A SIMS alkalmazása során három üzemmódot különböztetünk meg. *Statikus üzemmódban* a minta felületének elhanyagolható roncsolása mellett történik a vizsgálat. Ehhez kis dózissűrűségű (10^{12} - 10^{14} ion/cm²) primer ionnyalábbal a felület kb. 1%-át távolítják el és elemzik. Ez az eljárás kíméletessége miatt akár szerves anyagok vizsgálatát is lehetővé teszi. *Dinamikus üzemmódban* már lényegesen nagyobb ionsűrűséggel (10^{17} ion/cm²) a felület eltávolítása a cél, hogy egy (destruktív) mélységi profil is készülhessen a mintáról. *Térképezés módban* a felületen jól fókuszált ionsugár pozíciójának változtatásával pontról-pontra elkészül a tömegspektrum. Ezzel a minta laterális inhomogenitásának képszerű megjelenítése történik meg, akár 20 nm-es felbontás mellett.

Az MS készülékbe jutó anionok és kationok külön-külön detektálhatók. A korábban említettek szerint a kilökődő részecskéknél 99%-a azonban nem ionos (atomok, molekulák, klaszterek stb.), az elemzéshez ezeket ún. utóionizálással lehet MS által vizsgálhatóvá alakítani. Erre alkalmas a plazma, elektronsugár, vagy lézer hatására történő ionizáció.

2.2.3. Analitikai teljesítőképesség

A szekunder-ion tömegspektrometria a felületet alkotó izotópok minőségi és mennyiségi azonosítást teszi lehetővé a periódusos rendszerben a hidrogéntől uránig terjedő tartományba eső elemekre vonatkozóan. Az érzékenysége a rendszámától nagyon függő, általában kb. 10^{12} – 10^{16} atom/cm³. Mélységi koncentráció profilt is lehetséges készíteni vele, akár 5-10 nm-es felbontással is. Az ionnyaláb átmérője a gázionok esetében jellemzően 50 µm és néhány mm közé esik, míg a jól fókuszált fémionokkal 100 nm alatti is lehet.

2.3. Részecske indukált röntgen-emisszió

2.3.1. Működési elv

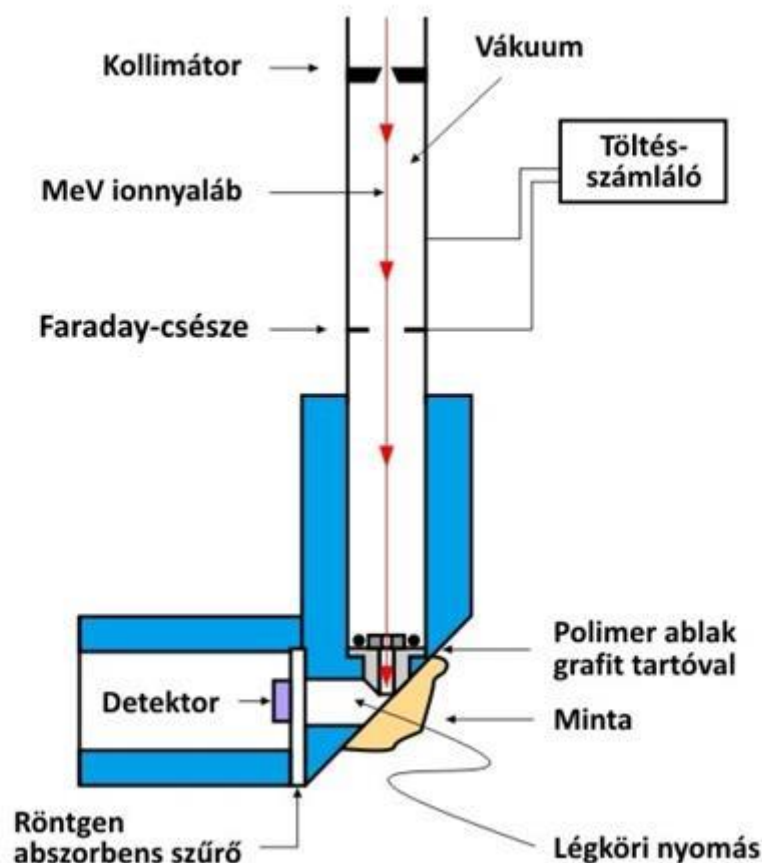
A PIXE (*particle/proton induced X-ray emission, PIXE*) módszer elve hasonló az ionszórásos spektroszkópiánál bemutatottakhoz: töltéssel rendelkező részecskékkal, ez esetben leggyakrabban protonokkal, ritkán He⁺ ionokkal bombázzák a minta felszínét. Az ionnyaláb a minta felületével ütközve a minta komponenseit gerjeszti, amelyek röntgenemisszióval relaxálnak. A proton a minta egy belső héjáról elektront lök ki, a helyén lyuk marad, ion képződik. A lyuk betöltődhet egy külső elektron belépésével, miközben az energiakülönbség röntgensugárzás kibocsátásával vagy egy külsőhéjon lévő elektron által felvéve elektronemisszióval jár (Auger folyamat).

A vizsgálat során a protonnyaláb egy része visszaszóródhat más része átjuthat a mintán, amelyek detektálásán keresztül szintén a mintára jellemző analitikai információhoz lehet jutni. A gyakorlati alkalmazások azonban nagyrészt a röntgensugárzás detektálására, röntgenspektroszkópiára épülnek (lásd pl. 6.5 fejezet [83]).

A PIXE módszert először 1970-ben Johansson és munkatársai írták le.

2.3.2. Eszközök és módszerek

A PIXE számára laboratóriumi körülmények között a protonnyalábot kis energiájú részecskegyorsítóban, Van de Graaff generátorral állítják elő, 2-3 MeV energiára gyorsítva a protonokat. Ezután a protonnyaláb megfelelő kollimálása mellett besugározzák a minta felületét. A kollimátor nagyvákuumot igényel, azonban a minta légköri nyomáson vizsgálható; a kettőt egymástól egy polimer ablak választja el egymástól általában. A mintában a gerjesztés hatására 0,05-110 keV energiájú, a mintakomponensekre jellemző K és L sorozatú röntgensugárzás alakul ki. A sugárzás energiája és a kibocsátó atom minősége között egyértelmű összefüggés áll fent, emiatt a röntgenspektumból a mintakomponensek kvantitatív és kvalitatív meghatározására egyaránt lehetőség van. A röntgenspektromot energiadiszperzív Li adalékolt Si detektoron rögzítik. Ez a detektortípus a 2-20 keV energiájú röntgenfotonok esetében működik megfelelő érzékenységgel. Mivel ebben a tartományban található a $6 < Z < 47$ elemek K-vonalai, valamint a $Z < 92$ elemek L-vonalai, a bór és az urán közé eső elemekre PIXE analízis végezhető.



A PIXE készülék felépítése

A spektrum felbontását a Mn K_{α} vonalának félértékszélességeként definiálva 130 eV értéket kapunk, amely alapján az energiaspektrumban vizsgálható rendszám tartományban valamennyi elem csúcsa elválik egymástól. Azonban háttérsugárzást adnak és a spektrumban az alapvonalat eltolják a gerjesztő részecskék valamint az általuk kilökött elektronok fékezési sugárzása.

2.3.3. Analitikai teljesítőképesség

A röntgensugárzás keltésének hatásfoka a teljes vizsgált tartományban magas, emiatt a PIXE eljárás nagy érzékenységgel rendelkezik. Az EDS-sel összehasonlítva jobb jel/zaj viszonyt, így nagyobb érzékenység jellemzi a PIXE módszert. A P-Th között a módszer relatív érzékenysége akár 0,1 $\mu\text{g/g}$ (ppm) is lehet, a kimutatható legkisebb anyagmennyiség 10^{-9} – 10^{-15} g, a nyaláb mérettől, minta vastagságától, mátrixától függően. A nagyon nagy érzékenység miatt szokásos szűrőket elhelyezni a detektor előtt, amely a nagy intenzitású komponensek jelét csökkenti, ezáltal a kisebb intenzitásúak nyomnyi mennyiségei is detektálhatókká válnak. A nyalábot kis területre fókuszálva lehetséges a terület anyagösszetételének vizsgálata, amely az módszerre jellemző alacsony kimutatási határ miatt nagyon népszerűvé tette a *mikro-PIXE* eljárást.

Nagyon kis mintamennyiséget igényel. Mintaelőkészítésre nincs szükség, hiszen a mintát légköri nyomáson lehet vizsgálni, így a vizsgálandó tárgyból nem szükséges mintát venni. Mivel a levegő összetevőiben könnyen elnyelődik a kis energiájú röntgensugárzás, a minta és detektor közti teret gyakran héliummal töltik fel. A módszer roncsolásmentes, ezért nagyon fontos alkalmazása a festmények, régészeti leletek vizsgálata.

2.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Hasonlítsa össze az ISS és az RBS módszert! Emelje ki a két módszerrel nyerhető információk közti különbségeket!
2. Mi a különbség a statikus és a dinamikus SIMS módszerek között?

3. Milyen ionnyalábot alkalmazó módszerekkel vizsgálható a mintán belüli mélységi koncentráció eloszlás?
4. Milyen módszert választana polisztirol felületén adszorbeált fehérjék vizsgálatához? Indokolja!
5. Milyen ionnyalábot alkalmaznak az ISS ill. a SIMS módszerek?

3. Képképző és felületvizsgáló módszerek

Képképző és felületvizsgáló módszerek két nagyobb csoportra oszthatók a) elektronmikroszkópiás módszerek, b) mérőcsúccsal való letapogatást alkalmazó pásztázó módszerek. Mivel ezek a módszerek a hagyományos képképző eljárásoknál (pl. kamerák, fénymikroszkópok) sokkal nagyobb, közel atomi felbontással rendelkeznek, ezért ezeket a módszereket ultramikroszkópiás módszereknek is szokták nevezni.

3.1. Elektronnyalábot használó képképző és felületvizsgáló módszerek

3.1.1. Működési elv

A transzmisszióelektronmikroszkóp (*transmission electron microscopy, TEM*) működése az optikai mikroszkópokhoz hasonló. Az elektronnyalábot kilépő elektronnyalábot (lásd 3.1.1 fejezet) elektrosztatikus lencserendszer vezeti a mintára. A minta nagyon vékony (max. néhány száz nm), elektronokkal „átvilágítható”, így a minta alkotóival nem ütköző elektronok átjutva egy fluoreszcens ernyőn képet adnak. A kép felbontása az Abbe-képlet alapján 0,1 nm körül van, ami mintegy három nagyságrenddel nagyobb az optikai mikroszkópoknál elérhető értéknél. A TEM elsősorban azonban leképezésre és kevésbé – a kémiai értelemben vett – analízisre szolgál.

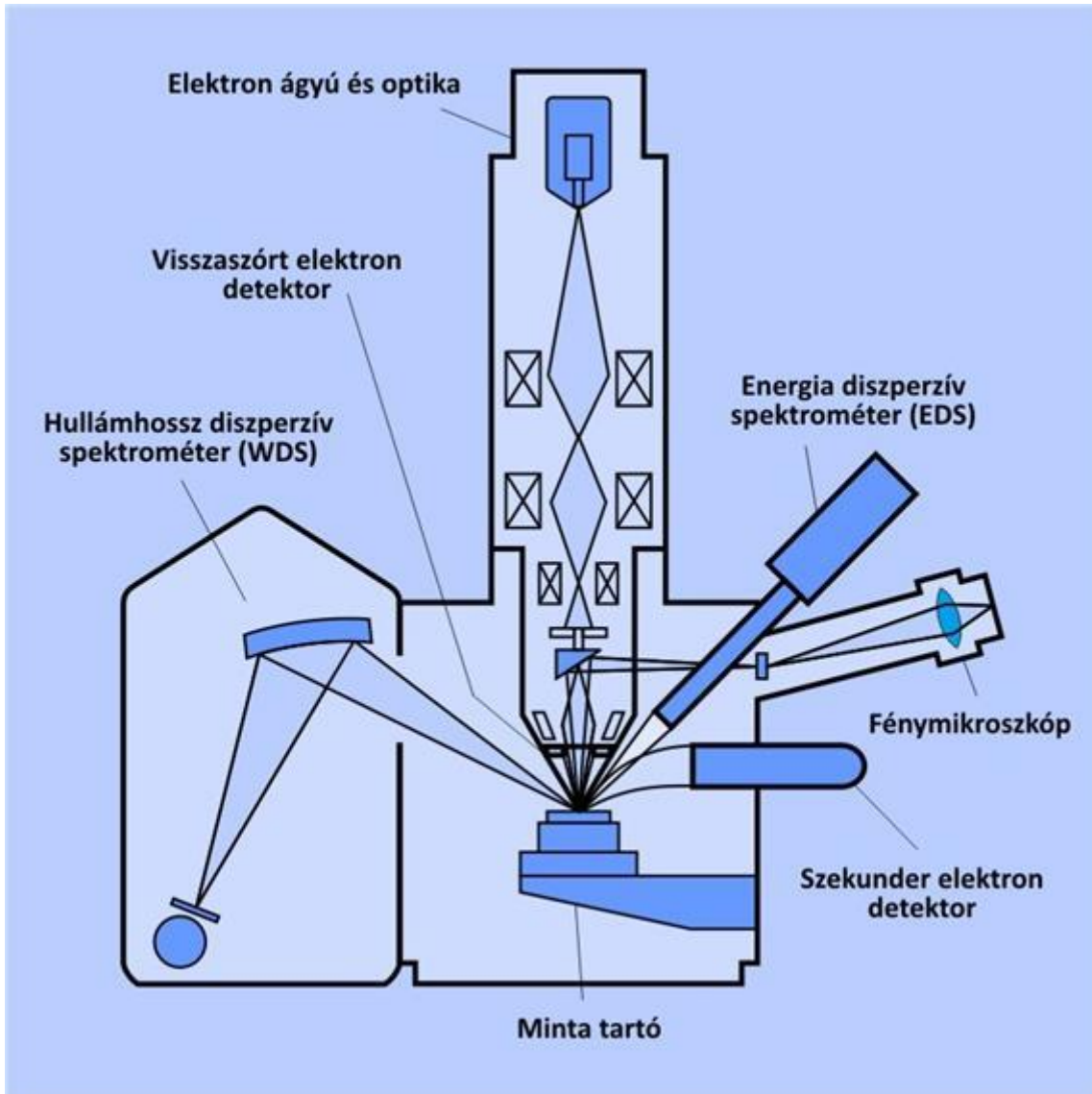
A pásztázóelektronmikroszkóp (*scanning electron microscope, SEM*) működési elve alapvetően eltér a TEM-től. A képképzési elve a pásztázáson alapul, vagyis nem egyidőben, hanem pontról-pontra haladva folyamatosan képezi le a minta felületét egy nagyon kis pontba fókuszált elektronnyalábbal, a visszaverődött elektronokat detektálva.

A besugárzó elektronok energiája azonban gerjeszti a mintát alkotó atomok elektronjait is. A felvett energia jelentős része röntgensugárzás formájában emittálódik, így a kilépő röntgensugárzás energiájának vagy hullámhosszának mérésén keresztül (EDS/EDX illetve WDS - lásd 6.5 fejezet [83]) azonosítható a jelenlévő elemek minősége is. A képképzés képességével kombinálva ez lehetővé teszi elemeloszlási térképek felvételét is. Ez utóbbi eljárásokat összefoglalóan *electron-probe X-ray microanalysis (EPXMA/EPMA)* módszernek nevezzük. Az elektronnyalábbal történő gerjesztés hatására létrejöhethet a mintában az Auger-effektus is.

Ernst Ruska 1931-es prototípusát továbbfejlesztve az első, gyakorlatban is használt nagyteljesítményű elektronmikroszkópot 1938-ban Albert Prebus és James Hillier építették meg.

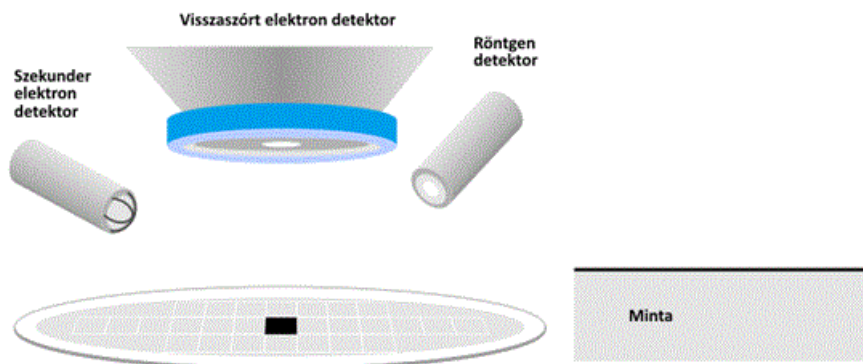
3.1.2. Eszközök és módszerek

A SEM készülék felépítését az alábbi ábra szemlélteti. Az elektronforrás többféle típus is lehet, legelterjedtebbek a termoemissziós és téremissziós elektronforrások (lásd 3.1.1. fejezet). A modern technológiát a téremissziós katóddal működő készülékek (FESEM) jelentik.



Egy pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) készülék vázlatos felépítése

Hagyományos SEM készülékben csak vezető felületű mintákat lehet vizsgálni, mivel a szigetelő minták az elektronokkal való bombázás során elektromosan feltöltődnek. Szigetelő minták vizsgálatához ezért előzetesen nagyon vékony arany vagy szén réteget párologtatnak a felszínre. Az EDX vizsgálathoz célszerű szén bevonatot választani, mivel ez kevésbé abszorbeálja a mintából keletkező röntgensugárzást (az abszorpció a rendszámmal nő).



Gerjesztési és információs mélység a SEM módszerhez kapcsolódó vizsgálati módszereknél

A mintát érő elektronnyaláb a felszínhez legközelebb eső 1-2 nm mély régióból az *Auger-elektronok* kilépését indítja el. Az ionizált atomok itt csak elektronsugárzás kibocsátásával (röntgensugárzás nélkül!) relaxálnak. Az elektronok kinetikus energiájának detektálásán keresztül 8.1 fejezetben [109] látott módon az elemanalízis végrehajtható, sőt a felület felett pásztázva és pontról-pontra leképezve a felület elemösszetételének képi megjelenítésére is lehetőség van. Ez a pásztázó *Auger-mikroanalízis (Scanning Auger Microprobe, SAM)* módszere. A pontos vizsgálatokhoz a háttérként jelentkező másodlagos elektronok kiszűrése is szükséges.

A felület 5-50 nm mélységű rétegéből a K-héjról származó *másodlagos (v. szekunder) elektronok* lépnek ki. Ezek 50 eV-nál kisebb energiával rendelkeznek, detektálásuk egy oldalt elhelyezett, ún. Everhart-Thornley (E-T) detektorral történik, ami lényegében egy szcintillációs detektor (lásd a 3.3.2.5 fejezetben). Mivel a felszínhez közel helyezkedik el az elektronok forrása, az innen nyert információból készíthető a legjobb felbontású elektronmikroszkópos kép. A másodlagos elektronok száma nem függ a minta összetételétől, ezért kémiai analízisre nem használható, a felhasználás ezen módja tehát a képalkotás.

A minta ennél mélyebben elhelyezkedő rétegeből jutnak ki az ún. *visszaszórt (back-scattered) elektronok*, amelyek a besugárzó elektronnyalábból a minta atomjainak rugalmatlanul ütközve, majd visszaszóródva képződnek. Ezek nagyobb energiája miatt már az elektronnyaláb tengelye körül koncentrikusan helyezik el a megfelelő detektort. A visszaszórt elektronok szerencsés tulajdonsága, hogy intenzitásuk rendszámfüggést mutat, (a nagyobb tömegszámú elemek erősebben szórják vissza az elektronokat) ezért ezen keresztül lehetőség van a minta kémia összetételének vizsgálatára is.

A kémiai analízis azonban legnagyobb részt a még mélyebb rétegekből (0,5-10 μm) származó, a minta gerjesztése után *röntgensugárzáson* keresztüli relaxációval kibocsátott fotonokon keresztül végezhető el. A sugárzás létrejöttéhez az atomból egy belső héjon lévő elektron kilökődik, helyére egy külső héjról lép be egy másik, miközben a felszabaduló karakterisztikus energiát röntgen-foton formájában kisugározza. A jelenlévő atomok azonosítása a sugárzás energiájának (EDX, EDS) vagy hullámhosszának (WDS) mérésén keresztül valósítható meg (lásd 6.5. fejezet [83]).

3.1.3. Analitikai teljesítőképesség

Az elektronsugaras mikroanalízis általánosan alkalmazható minden szilárd mintán; és fagyasztással eredetileg más halmazállapotú anyagok is vizsgálhatókká tehetők. A módszer nem-invazív jellege alkalmassá teszi érzékeny minták elemzésére, ennek azonban ellene dolgozik a szükségszerűen alacsony nyomású mintatér. Mára azonban megjelentek az ún. környezeti elektron mikroszkóp (ESEM) és a kisvákuumú mikroszkóp (VPSEM) változatok is, amelyekben akár 6000 ill. 300 Pa nyomáson is lehetséges vizsgálatokat elvégezni. Ezekkel a műszerekkel már szigetelő minták is vizsgálhatók mintaelőkészítés nélkül, amit az tesz lehetővé, hogy az elektronnyaláb által a gáztérben létrehozott pozitív ionok semlegesítik a mintafelület ionizációja során létrejövő negatív töltést. Úgyszintén az érzékeny minták vizsgálatára fejlesztették ki a kisfeszültségű mikroszkópot, ahol 0,2-5 kV gyorsító feszültséggel történik a vizsgálat.

Az elektronmikroszkópia módszerét a leggyakrabban képalkotó eljárásként alkalmazzák, de igen gyakori a keletkező röntgensugárzás kihasználása elemeloszlási térképek felvételére is (EDS vagy WDS elemzés). A kinyerhető analitikai információ az elemösszetétel vizsgálatára korlátozódik, mivel a kötési állapot felderítése ezen a módon nem lehetséges (erre például a korábban említett AES módszerrel van lehetőség). A nagyobb felbontóképesség miatt a TEM használatával elérhető EDS eredmények felülmúlják a SEM-nél leírtakat, így a kimutatási határok néhány nagyságrenddel kisebbek lehetnek, akár 10^{-20} g-ot elérve.

3.1.4. Alkalmazási példák

Az elektronmikroszkópiát és társmódszereit ma igen széles körben alkalmazzák szilárd minták vizsgálatára, nem csak az analitikai kémiában, hanem a nanotechnológiától kezdve a biológián és orvostudományon át az anyagtudományig és bűnügyi vizsgálatokig nagyon sok területen.

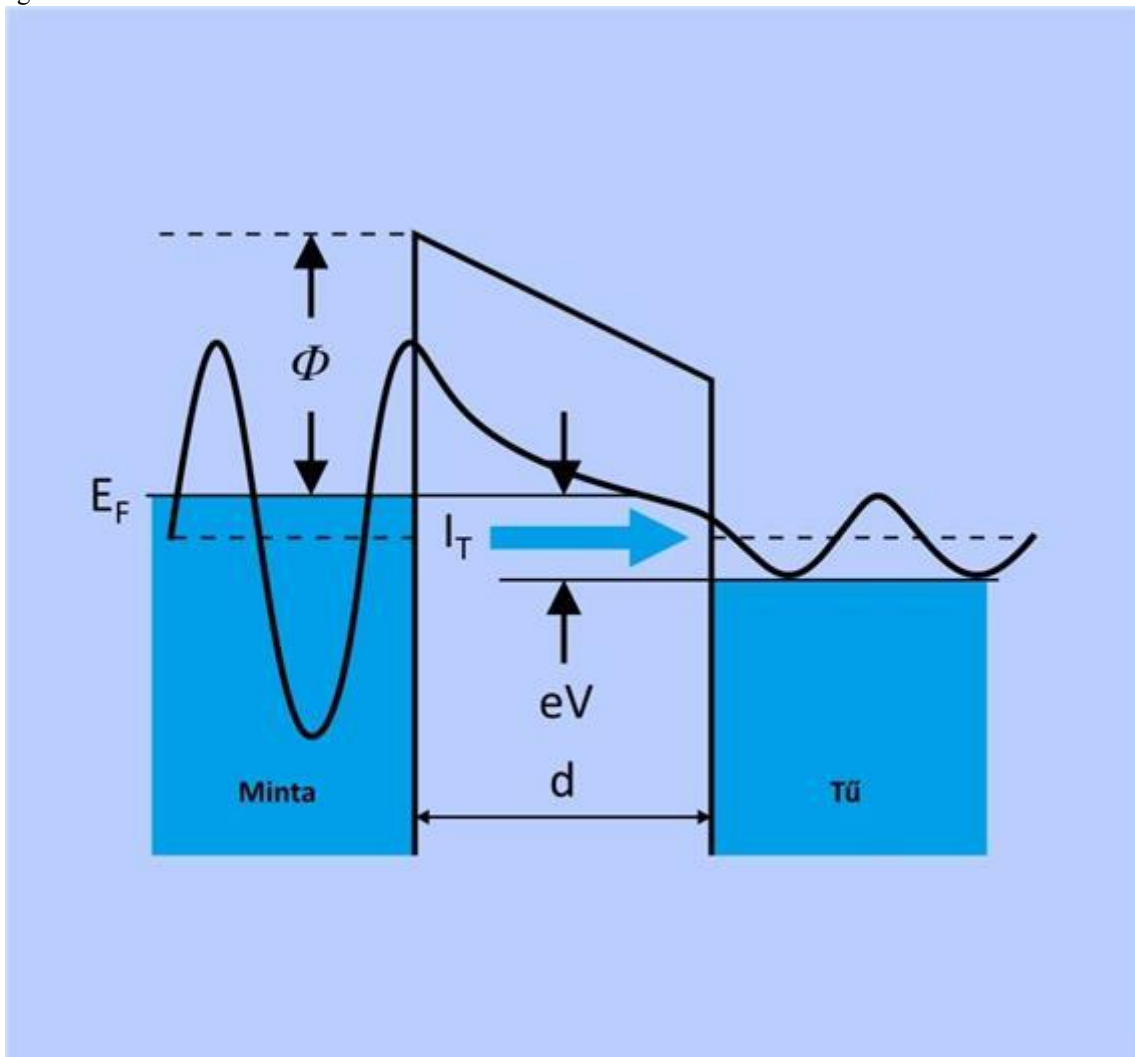
3.2. Pásztázó felületvizsgáló módszerek

Az 1980-as években képalkotó mérés technikák egy egész új osztályát fejlesztették ki, amelyet pásztázó mérőcsúcs mikroszkópiának (Scanning Probe Microscopy, SPM) neveztek el. Ezen ultramikroszkópiás módszerek forradalmi újítása az volt, hogy egy nagyon hegyes tűt (mérőcsúcs vagy mérőszonda) vezetnek végig pásztázó módon a mintafelület felett és a mérőcsúcs által szolgáltatott ("letapogatott") jel alapján szerkesztik meg a felület nagyfelbontású képét. Elsőként a Binnig és Rohrer által 1981-ben megépített pásztázó alagútmikroszkóp (*Scanning Tunneling Microscopy, STM*) született meg, amely készülék kifejlesztéséért a

kutatók 1986-ban Nobel-díjat kaptak. Valamivel később, szintén Binnig és munkatársai készítették el a felületvizsgálatok másik jelentős készülékét, az atomerő mikroszkópot (*Atomic Force Microscopy, AFM*).

3.2.1. A pásztázó alagútmikroszkóp működési elve

Az STM technika alapja, hogy a vizsgálandó minta és a mérőcsúcs között nagyon kis távolság esetén ún. alagútáram jön létre, amely a felületi struktúrát leképező jelként használható. Az alagútáram megértéséhez feltételezzük, hogy a szonda csúcsa és a minta közti távolság kicsi, de az elektronállapotaik függetlenek. Az elektronok átlépését azonban akadályozza a fémekben a kilépési munka (ϕ) és a távolság (d) által képzett potenciálgát. Ekkor a két fém közé kis feszültséget (0,5-2 V) kapcsolva, a Fermi-szintek (E_F) $e \cdot V$ értékkel eltolódnak. (V az alkalmazott feszültség, e az elektron töltése) Ez lehetőséget ad az elektronoknak a magasabb energiájú betöltött állapotból az alacsonyabb energiájú betöltetlen állapotba való átjutásra, a potenciálgát alatti „alagutazásra”.

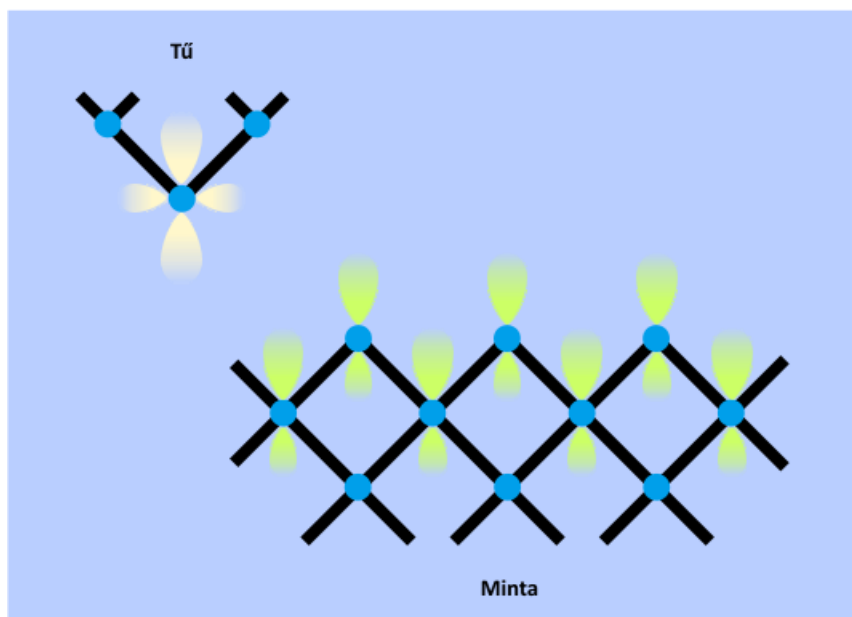


Az alagúthatás

A két fém között folyó alagútáram (I_t) kiszámítható az alábbi képlet szerint:

$$I_t = V e^{-Cd}$$

ahol a C konstans magában foglalja a ϕ és az elektronsűrűség értékét (ρ) értéket. Mivel a szondára jellemző kilépési munka és a ρ állandó, ezért az áram csak a szonda-minta távolságtól és a mintára lokálisan jellemző ρ -tól függ. Fontos megjegyezni, hogy I_t a távolság csökkentésével exponenciálisan növekszik, ez eredményezi a Z irányban elérhető nagyon magas felbontást.

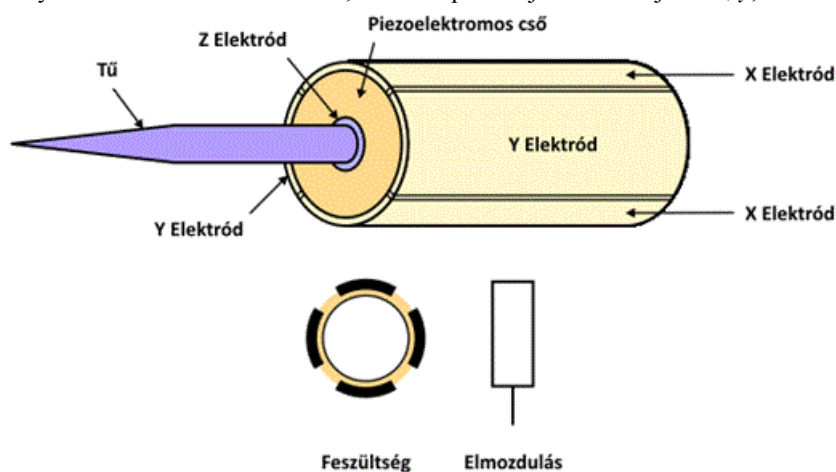


Az STM mérések elvének szemléltetése (az alagútáram mérése)

Az STM vizsgálatok két üzemmódban hajthatók végre. Az egyik módszernél a tűt állandó távolságban tartva mozgatják (*constant distance*), a másiknál állandó áramot (*constant current*) tartanak fenn a mozgatás során. A topográfiai vizsgálatoknál ez utóbbi a jellemző. Fontos ugyanakkor megjegyezni, hogy az STM műszerek jellegükből adódóan valójában nem az atommagok helyét, hanem az elektronsűrűség eloszlását mutatják.

3.2.2. Eszközök és módszerek az STM mikroszkópiában

Az STM technikában a mozgatáshoz léptetőmotoros vagy piezoelektromos egységek használatosak, a szükséges felbontásnak megfelelően. A korábbi rendszerekben három egymásra merőleges egység végezte a tűnek a tér három irányába történő elmozdítását, azonban ma már a korszerű készülékekben cső alakú piezomozgató rendszert alkalmaznak. Ezekben az eszközökben az alábbi ábrán is látható módon a cső hosszirányban négy szegmensre van felosztva, amely szegmensekre illetve a cső közepére feszültséget kapcsolva a feszültséggel arányos elhajlás és nyúlás/összehúzódás érhető el, ami a tű pozícióját elmozdítja az x , y , és z tengelyek mentén.



A piezo mozgató működése

A műszerekben használt piezo csövek maximálisan $150\ \mu\text{m}$ -es laterális és $20\ \mu\text{m}$ -es z irányú mozgást tesznek lehetővé. Ezért egy durvább, a szondát a vizsgált terület közelébe juttató, szélesebb tartományban mozgatható rendszert is szokásos beépíteni az STM készülékekbe.

A mérőcsúcst a STM készülék legkritikusabb része, mivel ennek elektromosan vezetőnek és igen hegyesnek kell lennie (optimálisan egyetlen atomban kell végződnie). Ez elkészíthető Pt/Ir huzal vágásával, vagy Pt, W szál

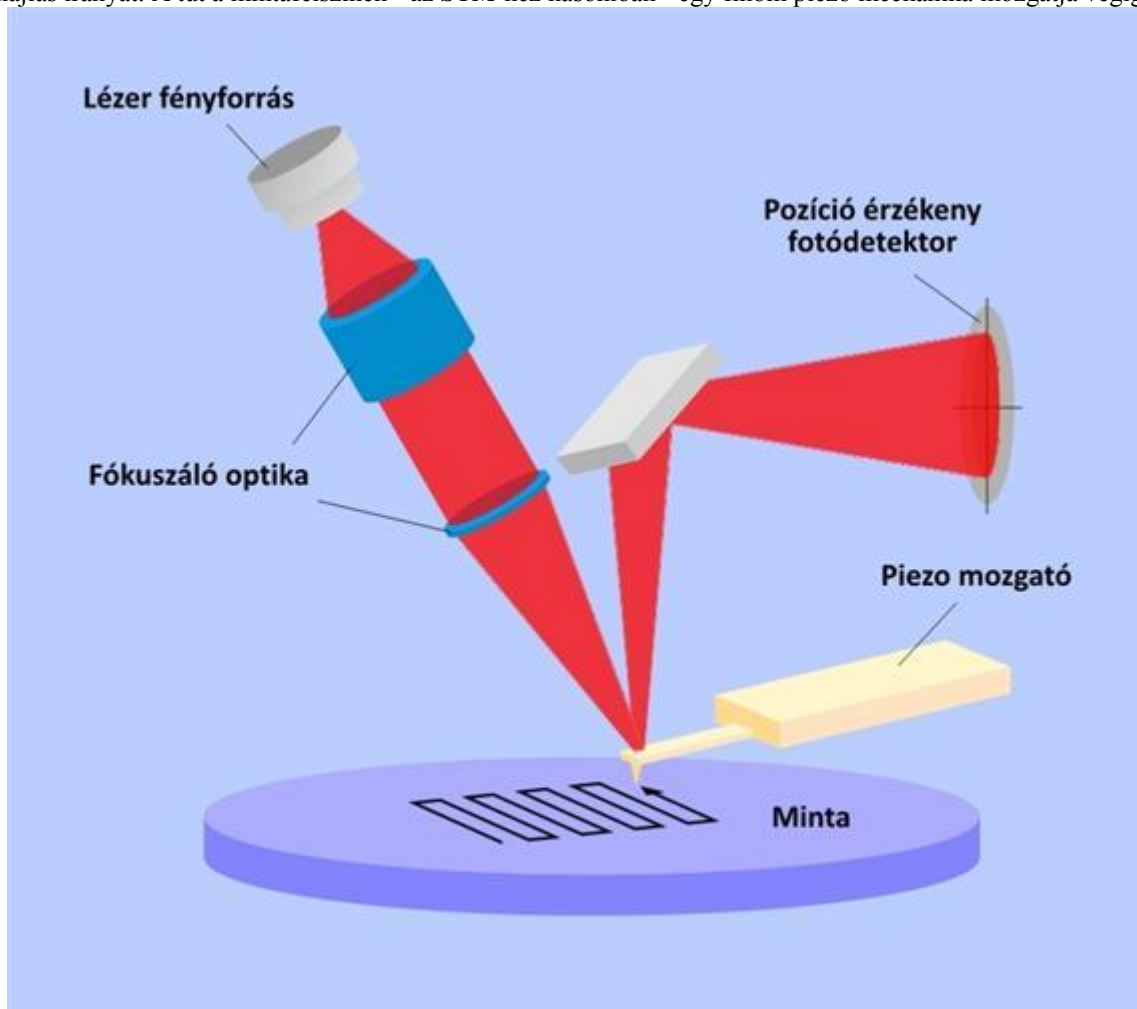
NaOH oldatban történő elektrokémiai hegyezésével is. Rezgésmentes környezet kialakítása nagyon fontos, hiszen a néhány tízed nm-es csúcs/minta távolságot a készülék rezgése, a lépések, de még a környezeti hangok is befolyásolhatják.

A mért alagútáram értéke nA-es nagyságú, amelyet A/D átalakítóval feszültség jellé alakítanak, majd – állandó árammal végzett méréseknél – összehasonlítják egy beállított értékkel, ami alapján a mérőcsúc a szükséges z irányú elmozdulást megteszi. Ezután a szonda a pásztázás irányának és felbontásának megfelelően elmozdul x-y irányban is. A mért áramot (vagy másik üzemmódban a z irányú elmozdulást) a helykoordináták függvényében ábrázolva készül el az STM kép.

Abból következően, hogy a felületen található, szabadon elmozdítható atomokra is hatással van a mérőcsúc, ezért atomokból képzett építményeket is készíthetünk STM módszerekkel.

3.2.3. Az atomerő mikroszkóp működési elve

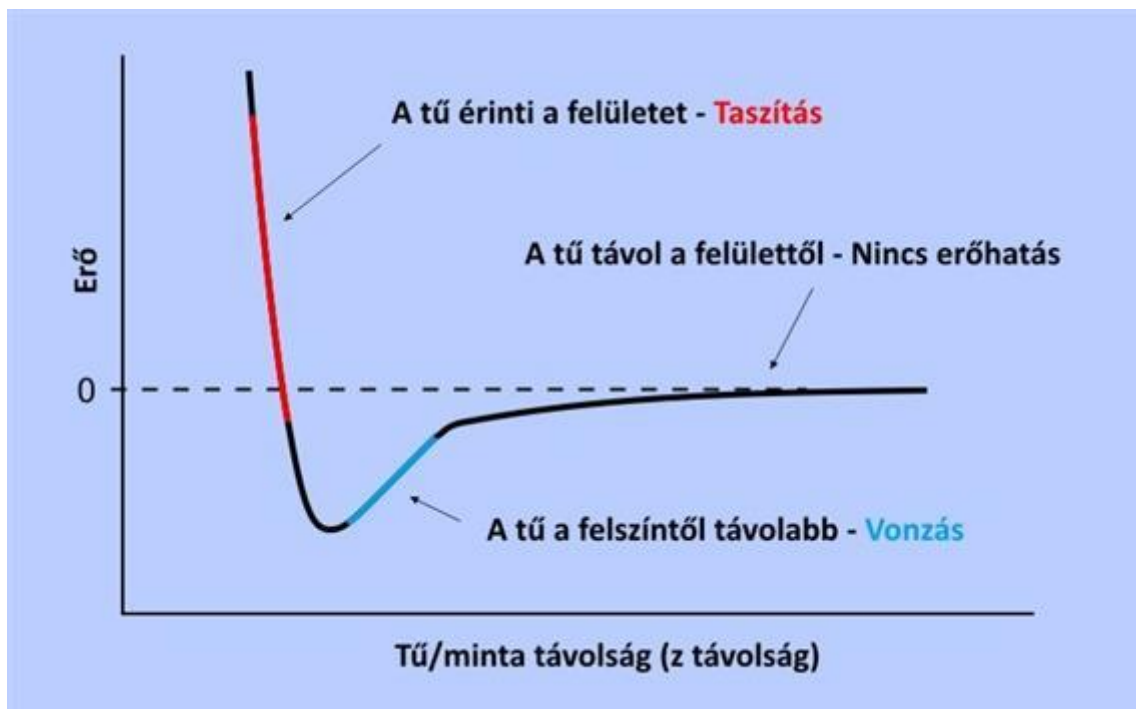
Szintén Binnig és munkatársai készítették el az ultramikroszkópiás módszerek egy másik jelentős készülékét, az atomerő mikroszkópot (*Atomic Force Microscopy, AFM*). Működését vázlatosan az alábbi ábra mutatja be. A felület feltérképezéséhez az AFM tűje egy rugalmas, nagyon finom tartószerkezet (cantilever) alsó felén helyezkedik el. A tű Si-ból, SiO₂-ből, vagy Si₃N₄-ből készülhet mikromegmunkálással. A cantilever hátát lézernyaláb világítja meg, amelyről a nyaláb egy négyes osztatú fotodetektorba tükröződik. Ha a cantilever elhajlik, a lézernyaláb a detektor más szegmensébe jut, ami a vezérlő/adatgyűjtő elektronika számára jelzi az elhajlás irányát. A tűt a mintafelületen - az STM-hez hasonlóan - egy finom piezo mechanika mozgatja végig.



Az atomerő mikroszkóp (AFM) felépítése

3.2.4. Eszközök és módszerek az AFM mikroszkópiában

Ha a tű néhány nm-el a minta felett – kevéssel a rezonanciafrekvenciája felett – folyamatosan rezeg, az AFM *nem-kontakt mód*ban dolgozik. Ilyen távolságban a van der Waals féle vonzóerők hatnak a tű és a tű között, amelyek lényegesen gyengébbek, viszont az oszcilláció frekvenciáját lecsökkentik. Z irányú visszacsatolással érik el, hogy a tű állandó frekvenciával rezegve megfelelő magasságban haladjon a minta felett. A tű/minta távolság adja meg a leképezéshez az információt. Problémát okozhat, ha a felületen nedvesség van, ez ugyanis a felületre húzhatja a tűt.



Az AFM mérőcsúcsra ható erők

A másik üzemmód az ún. „*kopogtató mód*” (tapping), amely során folyamatosan, rezonancia frekvenciájához közeli frekvenciával (kHz nagyságrend), 100 nm-es amplitúdóval oszcillál a tű a vonzó és a taszító erő tartománya között, csak rövid ideig érintve a minta felszínét. Az erő hatására bekövetkező frekvencia csökkenést itt is visszacsatoláson keresztül kompenzálják. Ezzel a módszerrel elkerülhető a minta felületének sérülése, azonban felbontást tekintve a kontaktus módhoz elérhetővel összemérhető minőségű kép készíthető vele.

3.2.5. Analitikai teljesítőképesség

Az alábbi táblázat összehasonlítja az STM és AFM módszerek főbb analitikai, használati jellemzőit.

	STM	AFM
Felbontás	Atomi léptékű: XY síkon 0,1 - 2 nm, Z irányban 0,005 - 0,1 nm (a letapogató tű görbületi sugara korlátozza)	
Topográfiai kép eredete	Elektronsűrűséget mér a Fermi-szinthez közeli betöltött és betöltetlen elektronpályák alapján	Erőt mér - az erő alapja a tű és a tű atomjainak elektrosztatikus kölcsönhatása. Valódi háromdimenziós felületi profil ad.
Vizsgálható felület illetve síktól való eltérés (korrugáció) nagysága	Kis méretű: az XY síkon max. 150 x 150 μm , Z irányban kb. 20 μm	
Letapogtatás sebesség	SEM-hez viszonyítva kicsi (percek)	
Felületmódosítás	Csak fém atomok mozgatása lehetséges a felületen	Lehetséges
Minták	Csak vezető minták vizsgálatára alkalmas	Bármilyen minta vizsgálható

Környezet	Nagyvákuum, max. 400 K	Légköri nyomás, folyadékok, vákuum alkalmazása egyaránt lehetséges
Mintaelőkészítés	<ul style="list-style-type: none"> • Nagyon sima felület szükséges (C, Si, kvarc) • Pormentes környezet • Oxidréteg kialakulásának megakadályozása • Nem vezető felületek (pl. Si) aranyozása 	<ul style="list-style-type: none"> • Nem szükséges speciális kezelés • Sima felületek szükségesek
Nehézségek	<ul style="list-style-type: none"> • Árammérést (pA-nA) zavarja a piezo mozgatóra kapcsolt 200-400 V feszültség • Rezgésmentesítés szükséges 	<ul style="list-style-type: none"> • Mozgató rendszer hibái torzítják a képet • Lassú mérés során a minta hőmérséklete változhat

3.2.6. Alkalmazási példák

Az SPM technikák létrejöttével olyan újfajta vizsgálati módszerek keletkeztek, amelyek nagymértékű fejlődést tettek lehetővé az anyagtudományok számos területén, például a félvezetők vizsgálata vagy az adszorpciós folyamatok tanulmányozása területén. A biotechnológiában képek készültek a DNS-ről, membránokról, enzimfehérjékről. A nanotechnológiában is igen értékes vizsgálati eljárások ezek a módszerek. Az AFM tú módosításával számos további vizsgálat is elvégezhető, így a tühöz kötött funkciós csoportokkal feltérképezhetők a minta megfelelő csoportjai a köztük kialakuló erők alapján, vagyis a vizsgálatok kémiaiilag szelektívvé is tehetők.

3.2.7. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Milyen SEM gerjesztési térfogatokat tud elkülöníteni?
2. Hasonlítsa össze az SEM és az SPM technikával történő képalkotást!
3. Hogyan működik az STM mozgatórendszere?
4. Jellemezze és hasonlítsa össze az AFM és az STM felületanalitikai képességeit!
5. Milyen AFM üzemmódokat ismer? Hasonlítsa ezek jellemzőit össze!

9. fejezet - Automatikus és távoli elemzés (Felinger Attila)

1. Automatikus analízátorok

Ma már természetes, hogy maga a műszeres mérés lépése könnyen automatizálható (pl. számítógépes vezérlés és automatikus mintaváltók segítségével). Az elterjedt automatikus mintaváltók azonban viszonylag egyszerű szerkezetek: lényegében programozható, motorizált pipetták, amelyek a mintaelőkészítés szempontjából igen korlátozott képességekkel rendelkeznek; pl. változtatható az injektált oldattérfogat (pl. kalibrációhoz) és valamilyen reagens/hígítószer hozzákeverése lehetséges. A teljes analitikai folyamat automatizálásához ennél többre van szükség.

Érdekes ugyanakkor tekintetbe venni, hogy az analízis folyamatának a leginkább idő- és anyagigényes része a mintaelőkészítési lépés (oldatbavitel, szeparáció, stb.), ezért a automatikus analízátorok kifejlesztésének ez a fő mozgatórugója. Az automatizált analízisek általában jobb precizitású, jobb stabilitású és kisebb költségigényű (kevesebb reagens igényű) méréseket tesznek lehetővé, ráadásul sokszor még gyorsabban is. Ma egy fontos területe az analitikai kémiai kutatásoknak az automatizált mérőrendszerek kidolgozása.

1.1. Működési elv

Ezen a területen kétféle koncepció létezik. A *diszkrét analízátorokban* az elemzés minden egyes mintára külön-külön (pl. külön mérőcsatornában, egymás után robotizált lépések révén, futószalagon, stb.) valósul meg. Ezt az irányzatot képviselik például a centrifugális analízátorok. Az *áramlásos rendszerekben* egy folyadékáramlásba injektáljuk a mintákat és reagenseket egymás után, amelyek ugyanazokon az eszközökön, mintaelőkészítési, mérési lépéseken mennek keresztül; a minták előrehaladását a rendszerben a vívőközeg biztosítja. Az alábbiakban csak az utóbbi, elterjedtebb módszert mutatjuk be röviden.

Ma az áramlásos rendszerű analízátoroknak három válfaja ismert: szegmentált áramlásos analízátor (*segmented flow analyzer, SFA*), folyadék injektálásos analízátor (*flow injection analyzer, FIA*) és szekvenciális injektálásos analízátor (*sequential flow analyzer, SIA*).

Az SFA analízátort a TechniCon cég vezette be az 1950-es években és azóta is elterjedten alkalmazzák, főként a klinikai analízis területén. Ez a rendszer beinjektált minták diszperziójának megakadályozására és részben a reagenssel való hatékonyabb elkeveredés érdekében levegő (vagy inert gáz) buborékokat alkalmaz. Ennek a megoldásnak leginkább az az előnye, hogy minden folyadék szegmensben (egy buboréktól egy másik buborékgig tartó szakasz) idővel stacioner állapot áll be és a teljes csőhossz nem befolyásolja a működést. Hátránya viszont, hogy a gázbuborékok összenyomhatósága miatt a rendszerben a minták mérésének időzítése kevésbé reprodukálható.

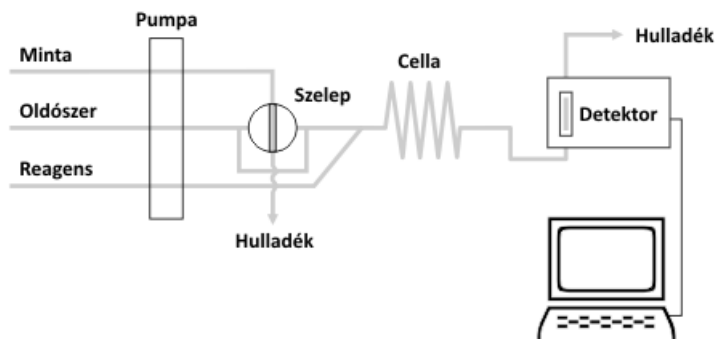
A FIA koncepciót két dán kutató vezette be 1970-es években (Jaromir Ruzička és Elo Hansen). A koncepció újdonsága, hogy szegmentálatlan folyadékáramlással dolgozik és „kontrollált diszperziót” alkalmaz. Ebben a rendszerben a folyadékok összenyomhatatlansága miatt az előrehaladás során nagymértékben reprodukálható tranziens koncentrációgradiens jön létre a csőben. A diszperziót a csőhosszal és az áramlási sebességgel szabályozza. Kvantitatív meghatározásnál a koncentráció mérése a tranziens koncentrációgörbe bármely pontján elvégezhető, noha a legérzékenyebb eset nyilván az, amikor a maximumon mérünk. A FIA kinetikai lehetőségeket is rejt magában.

A SIA valójában egy második generációs FIA koncepció, amelyet J. Ruzička és G.D. Marshall 1990-ben javasolt. Az elképzelés elsődleges célja, hogy leegyszerűsítse a csőrendszert és tovább csökkentse az oldószerfogyasztást (főleg a vívőközegét). A koncepció lényege az, hogy egy dugattyús (fecskendő) pumpa egy tároló csőszakaszba (tekeresbe) szívja fel egymás után a mintát és a reagenseket, majd a folyadékáramlás iránya megfordul és a folyadék a tárolótekeresből a reakciótekeres felé pumpálódik. Az elképzelés az előnyök mellett hátrányokkal is bír, így például csak egyszerűbb mintaelőkészítési feladatokat képes megoldani.

A továbbiakban elterjedtsége miatt csak a FIA elrendezésekről írunk.

1.2. Eszközök és módszerek

Az áramlásos rendszerű analizátorokban a minta egy folyamatos folyadékáramlásba kerül bele injektálás révén (pl. a HPLC technikából ismert hatutas adagolószelleppel). A mintához hozzákeverik a szükséges reagenseket (egyszerű T vagy Y csőszakaszok segítségével) és elegendő reakcióidőt hagynak egy csőreaktorban (csomózott vagy tekercs alakú kivitel) való áthaladás révén, végül az oldat átfolyik a detektoron. A folyamatos folyadékáramot perisztaltikus pumpa biztosítja. A módszer minták sorozatos elemzésére jól alkalmazható, könnyen automatizálható.

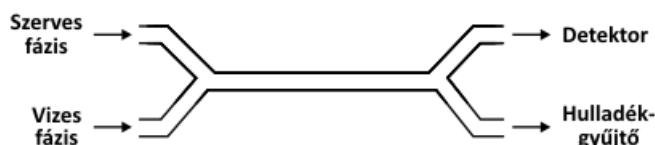


Egy folyadék injektálásos rendszerű automata analizátor (FIA) felépítésének sémája

Az áramló közeg állandó térfogatáramát perisztaltikus pumpával állítják elő. A pumpák főként sokgörgős, több csatornás perisztaltikus fajták a pulzálásmentes folyadékáramlás érdekében. Az alkalmazott áramlási sebesség $1 \mu\text{L}/\text{min} - 40 \text{ mL}/\text{min}$, a nyomás néhány atmoszféra. A csövek anyaga általában PTFE, Nafion, Tygon, PVC, stb. (az utóbbi kettő főként a perisztaltikus pumpa rugalmas csöveiként használatosak). A szelepek a HPLC-ben megismert mintaadagoló szelepek, mégpedig négy vagy még több porttal, szinte mindig motorizálva. A mintatartó hurok térfogata $1-200 \mu\text{L}$. Detektorként főként spektrofotométert, ionszelektív potenciometrikus elektródot, amperometriás szenzort, stb. alkalmaznak.

A legegyszerűbb megvalósítás csak egyetlen áramlásos csatornát tartalmaz. Ahhoz, hogy az áramlás során több kémiai reakció is lejátszódjék, a reagenseket megfelelően adagolhassuk, esetenként többcsatornás készülékekre van szükség.

A FIA-készülékbe elválasztóegység is beépíthető, amely dialízist, gázdiffúziót, extrakciót vagy csapadékleválasztást tesz lehetővé. Az alábbi ábra példaképpen egy olyan elválasztóegységet szemléltet, ahol folyadék-folyadék extrakció játszódik le két egymással nem elegyedő folyadék szegmentált áramlásával. Ennek a megoldásnak érdekessége, hogy a kapillárisokban (vékony csövekben) haladó, egymással nem elegyedő folyadékok itt nem sűrűségük szerint válnak szét fázisokra; viselkedésüket a felületi feszültség határozza meg, ezért a folyadékok egymást követő cseppek formájában haladnak át a kapillárison. Ez az extrakció hatékonyságát megnöveli.

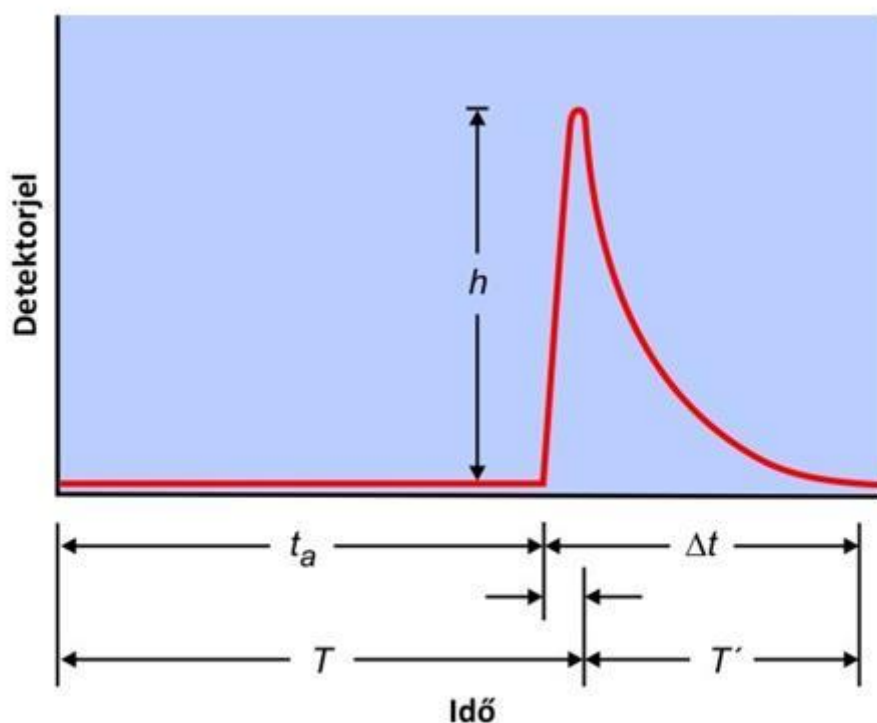


Áramlásos rendszerű elválasztó egység

A folyamatos, gázbuborék nélküli áramlás kompatibilis a kisnyomású HPLC oszlopokkal is, ezért katalitikus, ioncserés, stb. oszlopok is előnyösen integrálhatók egy FIA rendszerbe dúsítás, mátrix-elválasztás, in-situ reagens generálási stb. célokra.

1.3. Analitikai teljesítőképesség

Az áramlásos injektálásos elemzéskor rögzített detektorjelen a konvekció és a diffúzió hatása is megjelenik. Az alábbi ábrán t_a jelöli azt az időt, amely a minta adagolásától a minta frontjának detektorba érkezéséig eltelik. A T tartózkodási idő az adagolás időpontja és a csúcsmaximum megjelenése között eltelt idő. E két idő különbsége $t' = T - t_a$ nullához tart akkor, ha a konvekció a meghatározó. t' növekedése arra utal, hogy a diszperzió folyamata válik meghatározóvá az áramlás alatt. A transziensidő, amely alatt a jel visszatér az alapvonalra, szintén két értékkel jellemezhető. Δt idő telik el a jel megugrása és alapvonalra visszatérése között. Alapvetően ez az időintervallum határozza meg, hogy legfeljebb milyen gyakorisággal lehet a mintát adagolni. A jelmaximum megjelenése után T' idővel tér vissza a jel az alapvonalra. A h csúcsmagasság (pontosabban a csúc alatti terület) a mennyiségi elemzés alapja. A csúcs magasságát és szélességét az áramlásos rendszer mérete, az adagolt minta mennyisége, az áramlási sebesség, a keverő- és reakciózóna kialakítása határozza meg. Az áramlás közben lejátszódó kémiai reakciók kinetikája szintén erősen hat a csúcsok alakjára és nagyságára.



A FIA rendszerekre jellemző detektorjel időbeli lefutása és jellemzői paraméterei

A legtöbb alkalmazás esetén a FIA a hagyományos titrimetriai, spektrofotometriai, vagy elektrokémiai eljárást váltja ki. A FIA-rendszer mérete azonban lehetővé teszi, hogy a hagyományos eljárásokhoz képest jóval kisebb mintamennyiségeket, koncentrációkat vizsgáljunk. A FIA-módszerek pontossága, helyessége hasonló a vele kiváltott klasszikus módszerekéhez, kimutatási határai azonban általában valamivel rosszabbak, hiszen nem egyensúlyi körülmények között dolgozunk. A reakciók nem játszódnak le teljes mértékben, a diszperzió hígítja az oldatot. A módszer szelektivitása általában jó, sőt egyes elektrokémiai szenzorokkal kombinálva és az időzítésben rejlő kinetikai lehetőségeket is kihasználva jobb lehet, mint az „off-line” módszereké. Mindazonáltal legnagyobb előnye az automatizálhatósága, amely következtében óránként akár több száz minta vizsgálata is megoldható.

1.4. Jellegzetes alkalmazási területek

Az automata analizátorokat azokon a területeken használják elterjedten, ahol nagyszámú, hasonló típusú folyadékminta gyakori, rutin mérésére van szükség; ilyen terület a klinikai laboratóriumok, növény- és talajvédelmi állomások, környezetanalitikai intézmények, minőségellenőrzési laboratóriumok. Az alkalmazások kisebb, de számottevő részét képviselik azok a FIA megoldások, amikor szokásos asztali műszerek (pl. atomspektrométerek) on-line, automatizált mintaelőkészítését oldják meg ilyen úton.

1.5. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Ismertesse az áramlászó és diszkrét automatikus analizátorok közötti fő különbségeket!
2. Ismertesse a SFA, FIA és SIA analizátor koncepciók lényegét!
3. Hogyan alakul, milyen paraméterektől függ a detektorjel időbeli lefutása FIA elemzéseknél?
4. Hasonlítsa össze a FIA rendszereket analitikai teljesítőképesség szempontjából a klasszikus analitikai mérőrendszerekkel!
5. Milyen mintaelőkészítési/analitikai feladatokat lehet megoldani FIA elrendezésben?

2. Távoli elemző módszerek

2.1. Működési elv

A levegőben megjelenő szennyezőanyagok meghatározása ipari üzemek meghibásodása, balesetek, természeti katasztrófák esetén vagy nehezen megközelíthető helyeken távoli elemző rendszerekkel (*remote analysis*) oldható meg biztonságosan. Az ilyen mérések elvégzése többféleképpen is lehetséges, ezek közül most csak a két alapvető esetet tárgyaljuk.

Léteznek olyan különböző bonyolultságú automatizált, önállóan működőképes mérőrendszerek, amelyek adatait, állapotát időnként távolról lekérdezhethetjük, esetleg működését befolyásolhatjuk (vezérelhetjük). Ilyen mérőrendszerek nehezen megközelíthető vagy veszélyes helyeken is telepíthetők. Ezen rendszerek kommunikációs értelemben valósítják meg a távoli méréseket (távoli hozzáférésű mérőrendszerek, *remotely accessible analytical systems*). Jellemzőjük, hogy a távolság igen nagy lehet (gondoljunk pl. az úrszondákra), azonban a mérőrendszer telepítéséhez és karbantartásához a kezelőnek ténylegesen el kell mennie a mérés helyszínére. Robbanásveszélyes minták sem mérhetők az egész mérőrendszer épségének kockáztatása nélkül.

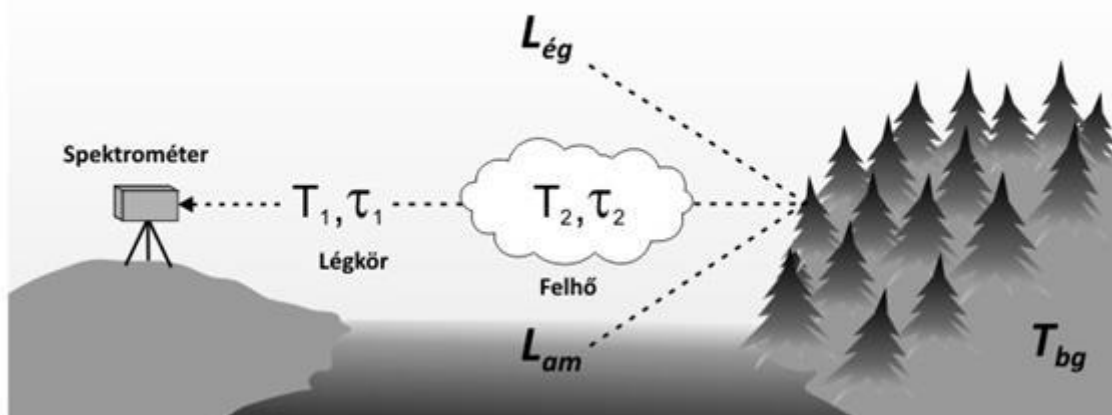
A másik esetben a minta és a mérőműszer közötti fizikai távolság relatíve nagy, vagyis a maga mérési elv nyújt lehetőséget a távolról történő analízisre. Értelemszerűen csak bizonyos analitikai módszerek, mégpedig a legérzékenyebb spektroanalitikai módszerek képesek ilyen kontaktus nélküli „valódi” távoli mérésre. Ezen módszerek jellemzője, hogy a mérési távolság általában nem több, mint néhány kilométer, de a kezelő személyzetnek akár soha nem kell járnia a céltárgynál és a céltárgy lehet robbanásveszélyes is.

2.2. Eszközök és módszerek

A kontaktus nélküli „valódi” távoli mérésekre az alábbi, kommersziális eszközökben megvalósult példákat érdemes megemlíteni.

2.2.1. Infravörös távérzékelés

Erre a célra alkalmazható pl. az alábbi ábrán illusztrált elrendezésben az infravörös távérzékelés. A spektrométerrel a $650\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ tartományban, emissziós módszerrel mért sugárzás a háttér, a légkör és a szennyezőanyag sugárzásából adódik. A mért sugárzás a sugárzásos átadással adható meg. A felhőkből és a talajból érkező háttérsugárzás áthalad a szennyezőanyag felhőjén, illetve a felhő és a spektrométer közötti levegőn, és a spektrométer ezek eredőjét méri.



Léggöri szennyezőanyagok infravörös távérzékelése

A spektrométerrel mért sugárzás a legegyszerűbben a következő módon fejezhető ki

$$L_1 = (1 - \tau_1)B_1 + \tau_1[(1 - \tau_2)B_2 + \tau_2L_3]$$

ahol τ_i az i -edik réteg transzmittanciája, B_i az i -edik réteg spektrális feketetest sugárzása a T_i hőmérsékleten, L_3 a felhőbe a háttérből belépő sugárzás mértéke. Ha a spektrométer látóterének háttérében felület található, a felhőbe a háttérből belépő L_3 sugárzás mértéke a környezeti sugárzásból (L_{am}) és az égboltból érkező sugárzásból ($L_{ég}$) adódik össze. Fourier-transzformációs infravörös spektrometriával (FTIR) tipikusan kilométer távolságon keresztül lehet távérzékelést végezni. A módszer alkalmas a légkörben jelenlévő gázok és gőzök kimutatására. Az azonosítás referenciaspektrumokkal történő összehasonlításon alapul.

2.2.2. LIDAR

A LIDAR (*light detection and ranging*) módszert elsősorban az atmoszférában előforduló nyomnyi gázszennyezők (pl. ózon, szerves gázok, stb.) vizsgálatára használják. A módszer impulzusüzemű, hangolható, nagyintenzitású lézer fényforrást alkalmaz, amelyet felváltva a mérendő komponensre jellemző, azáltal elnyelt (λ_{on}) és az ahhoz nagyon közeli, nem elnyelt (λ_{off}) hullámhosszra hangolnak. A fényimpulzusok egy részét a természetes forrásból származó, mindig jelenlévő aeroszol részecskék vissza fogják (rugalmasan) szórni a detektorba. A lézerimpulzusok kibocsátásától a visszaérkezéséig eltelt időből a szennyező anyag felhőjének távolsága (R) is meghatározható. A λ_{off} hullámhosszúságú visszatérő fényimpulzus intenzitása a háttérjelet fogja adni, a λ_{on} hullámhosszúságú visszatérő fényimpulzus intenzitása pedig a szennyező gázmolekulák abszorpciója miatt gyengült, transzmittált intenzitást adja a $2 \cdot R$ nyitott abszorpciós „cellahosszban”. A módszerrel akár több km távolságból 2D/3D koncentráció-eloszlástérképet is lehet készíteni, a ppm tartományba eső koncentrációjú szennyezőkről. A térképezés történhet repülőről, meteorológiai ballonról és a földről is. A LIDAR módszert elsősorban környezetanalitikai mérésekre alkalmazzák.

2.2.3. Hangolható diódazéres abszorpciós spektroszkópia

Amint azt már a 6.6. fejezetben [86] említettük, a hangolható félvezető (dióda) lézer fényforrások segítségével az abszorpciós spektroszkópiai meghatározások (TDLAS) nemcsak érzékenyebbé, szelektívebbé és kényelmesebbé, a műszerek kompaktabbá tehető, hanem a mérések „nyitott” mérőcellában is kivitelezhetők, amelyek így a távoli mérések lehetőségét is hordozzák. A nyitott cella esetében a gerjesztő fényforrás fényét egy, a vizsgálandó gázközeg „mögött” elhelyezkedő tükörrel vagy részlegesen fényvisszaverő műtárggyal lehet a detektorba visszajuttatni. Ezzel a megoldással lokalizált szennyező gázfelhőket szoktak vizsgálni, sok esetben kézi (hordozható) műszerekkel, néhány tíz méter távolságból

2.2.4. Lézer indukált plazma spektrometria

A lézer indukált plazma spektrometriáról írt 6.3. fejezetben [80] is említésre került a lehetőség, hogy a méréseket akár távolról is lehet végezni. A nagy teljesítményű lézerfény mintához vezetése és a keletkezett mikroplazma fényének a távolban elhelyezett spektrométerbe való visszajuttatása történhet száloptikai

kábelekkal vagy olyan optikával is, ami a fény egyenesvonalú terjedését használja ki. A gyakorlatban már több száz méter távolságból is többször sikeresen demonstrálták ennek a mérési módszernek a működőképességét. A LIBS spektroszkópiai ilyen alkalmazásai között szerepelnek a nukleáris reaktorok és létesítmények forró zónájában való analízisek (pl. korróziós vizsgálatok, fűtőelemek vizsgálata), terrorizmus ellenes vizsgáló kapuk működtetése (pl. robbanóanyag nyomok keresése gépjárműveken), vagy metallurgiai és üvegipari alkalmazások (pl. fémolvadékok vagy ömlesztett üveg távolról történő összetétel ellenőrzése).

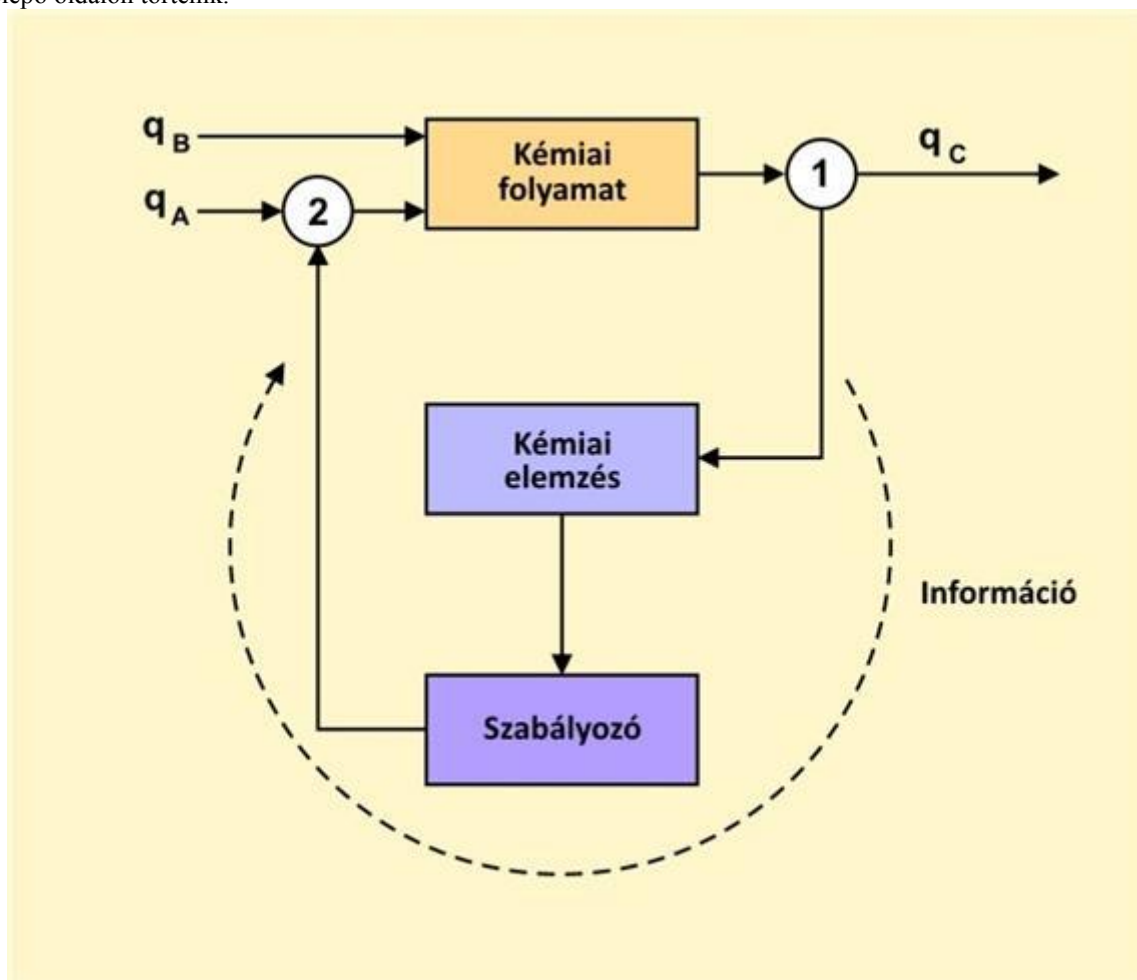
2.3. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Milyen két alapvető konfigurációban képzelhető el távoli elemzés?
2. Ismertesse egy, a tárgyalt konkrét távoli elemző módszerek közül szabadon választott módszer működési elvét és analitikai jellemzőit!

3. Folyamatok követése analitikai kémiai módszerekkel

3.1. Működési elv

A műszeres analitika fontos szerepet tölt be a vegyipari kémiai folyamatok követésében, a termékek, alapanyagok minőségének ellenőrzésében. A folyamatok automatizálása és szabályozása szükségessé teszi, hogy a gyártás során a kémiai összetételt folyamatosan ellenőrizzük. Dinamikus folyamatokban az áramló közeg összetételének szabályozásánál a kémiai elemzések gyakorisága, gyorsasága, a beavatkozás időigénye alapvetően befolyásolja a termék minőségét. Az alábbi ábra szemlélteti a kémiai elemzés szerepét folyamatok analitikájában. A mintavételezés az 1. pontban, a termék anyagáramában történik. A beavatkozás a 2. pontban, a belépő oldalon történik.



A folyamatirányítás és a kémiai elemzés összefüggései

Ahhoz, hogy a kémiai elemzés a mintavételezéstől a mérési eredmény megadásáig gyorsan, emberi beavatkozás nélkül történhessen, a teljes folyamat automatizálása szükséges. Attól függően, hogy az anyagáramból vett minta elemzése a kémiai folyamattól elkülönítve (mintavételt követően egy laborban), vagy pedig a folyamathoz csatolva (a helyszínen) történik, *off-line* vagy *on-line* módszereket különböztetünk meg. Az *on-line* módszerek egy speciális esete az *in-line* mérés, ami az anyagáramba közvetlenül merülő szenzor segítségével történik. A folyamathoz csatlakozó *on-line* vagy *in-line* mérőérzékelők az üzemben sok esetben szélsőséges körülményeknek vannak kitéve, ezért kivitelük robusztusabb, mint egy szokásos laboratóriumi szenzoré, műszeré.

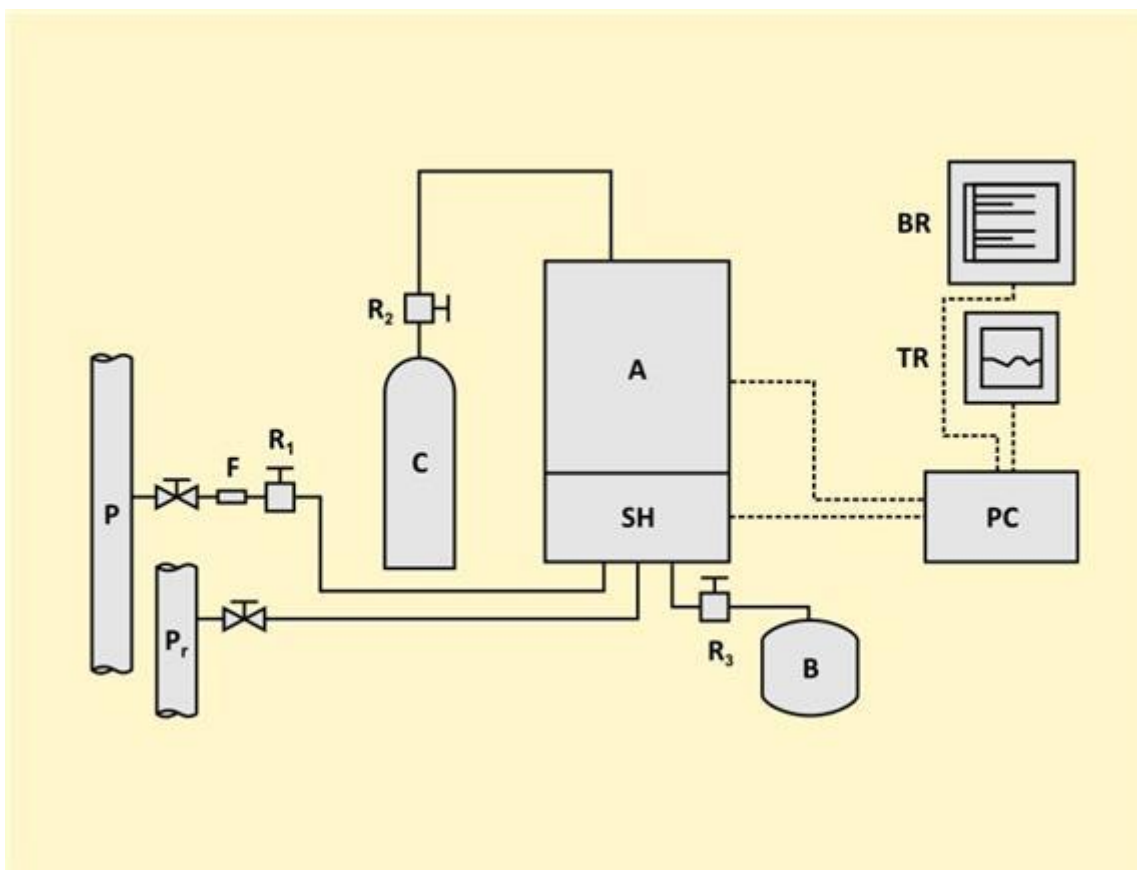
3.2. Eszközök és módszerek

Az *off-line* elemzés teljes időigénye természetéből adódóan jóval nagyobb, mint az *on-line* vagy *in-line* módszereké, így *off-line* elemzésekkel kisebb szabályzási frekvencia érhető el, ami egyúttal korlátozottabb folyamatirányítási lehetőségeket is jelent. Ugyanakkor a laboratóriumokban elvégzett *off-line* mérések sokszor érzékenyebb, szelektívebb mérési lehetőségeket kínálnak.

Dinamikus körülmények között sokkal nehezebb feladat a megfelelő analitikai módszer megválasztása, mint statikus körülmények között. Az analitikai módszerek szokásos teljesítmény jellemzőin túl az időnek is nagyon fontos szerep jut. Az elemzés gyakoriságát a kémiai folyamat időállandói határozzák meg. Az optimális analitikai módszer megválasztásában a kémiai gyártási folyamat szabályozásának jósága, másfelől az elemzés költsége is szerepet játszik. Optimum esetén a termelés és az elemzés fajlagos költségének eredője minimális.

Az üzemi körülmények között használatos mérőérzékelőkkel kapcsolatos követelmények sok tekintetben eltérnek a hagyományosaktól. Minthogy napi 24 órán át megszakítás nélkül üzemelnek, nagyon fontos, hogy működésük szélsőséges körülmények között is hosszú időn át legyen megbízható, kezelésük pedig egyszerű. Az analízis eredménye adja meg az információt a folyamat állapotáról és egyúttal biztosítja a szabályozást is. Minthogy jó és megbízható szabályozás során elsősorban a méréseredmény reprodukálhatóságának kell nagyon jónak lennie és kevésbé a méréseredmény pontosságának, gyakran a kevésbé helyes eredményt adó, de ismételtető analitikai módszerek előnyt élvezhetnek. Az új folyamatanalitikai eljárások kidolgozása során gyakran előfordul, hogy üzemi körülmények között, váratlan szempontokat is figyelembe kell venni. A laboratóriumban jól bevált hagyományos eljárások csak ritkán alkalmazhatók. Jól beválnak viszont azok az eljárások, melyek olyan jól mérhető tulajdonság mérésén alapulnak, melynek megváltozása nagy érzékenységgel van szoros kapcsolatban az illető vegyület mennyiségével, vagy egyéb fontos tulajdonságával.

A legtöbb analitikai műszertípus (spektrométerek, kromatográfok, stb.) felhasználható folyamatok elemzésére, de a készülék kialakításának figyelembe kell vennie a szélsőséges üzemi körülményeket is. Az egyszerű pH-mérők után a gázkromatográfok ipari alkalmazása terjedt el először. Erre mutat be példát az alábbi ábra.

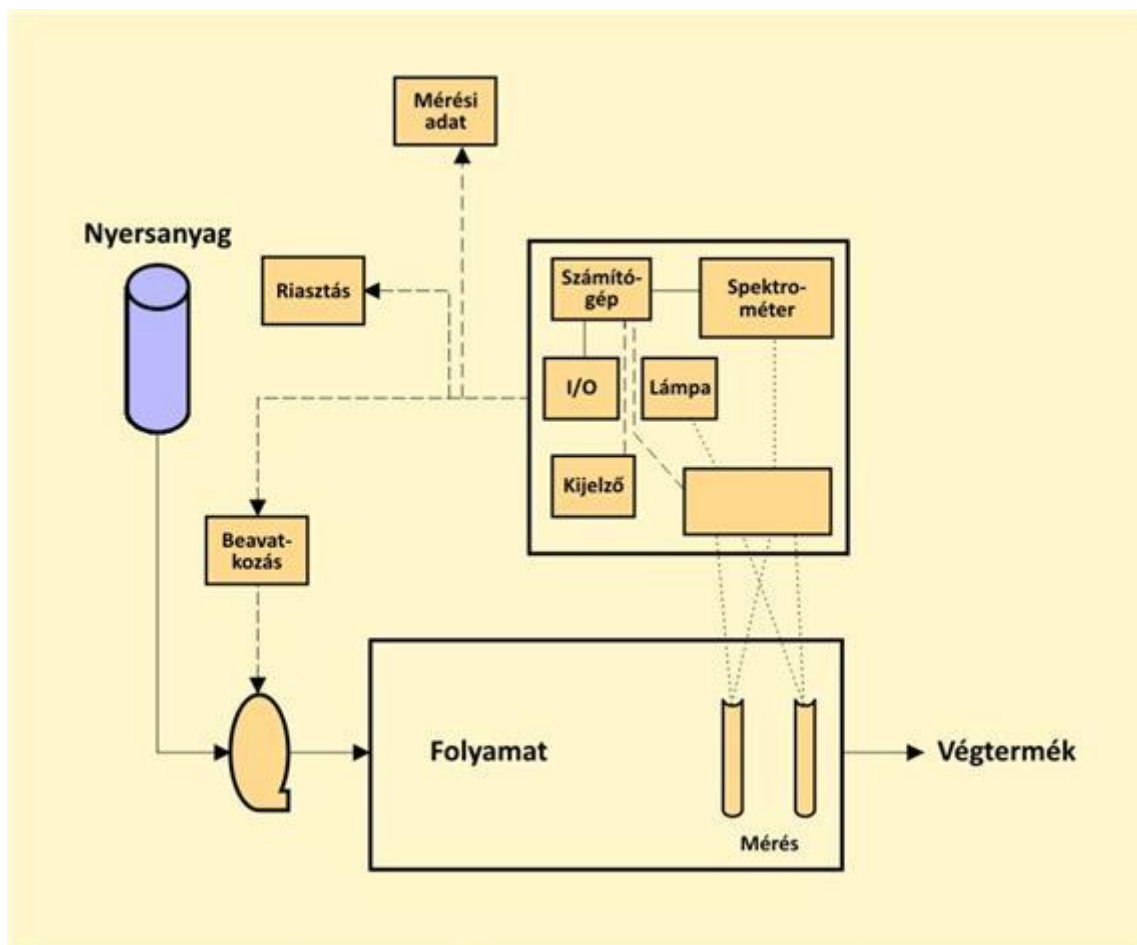


Folyamatellenőrzés gázkromatográffal

A mintát folyamatosan vesszük a P közegből, szűrjük (F), a nyomását szabályozzuk (R) kondicionáljuk (SH) és a felesleget visszajuttatjuk a folyamat egy kisebb nyomású pontjára. A vizsgálandó minta az elemzőbe (A) jut, amely a kromatográfiai oszlopokat és a detektort is tartalmazza. Vívógáz (C), kalibrációs elegy (B). A számítógép (PC) szabályozza az elemző működését, és trendvonalakat (TR) vagy oszlopdigramákat (BR) ábrázol.

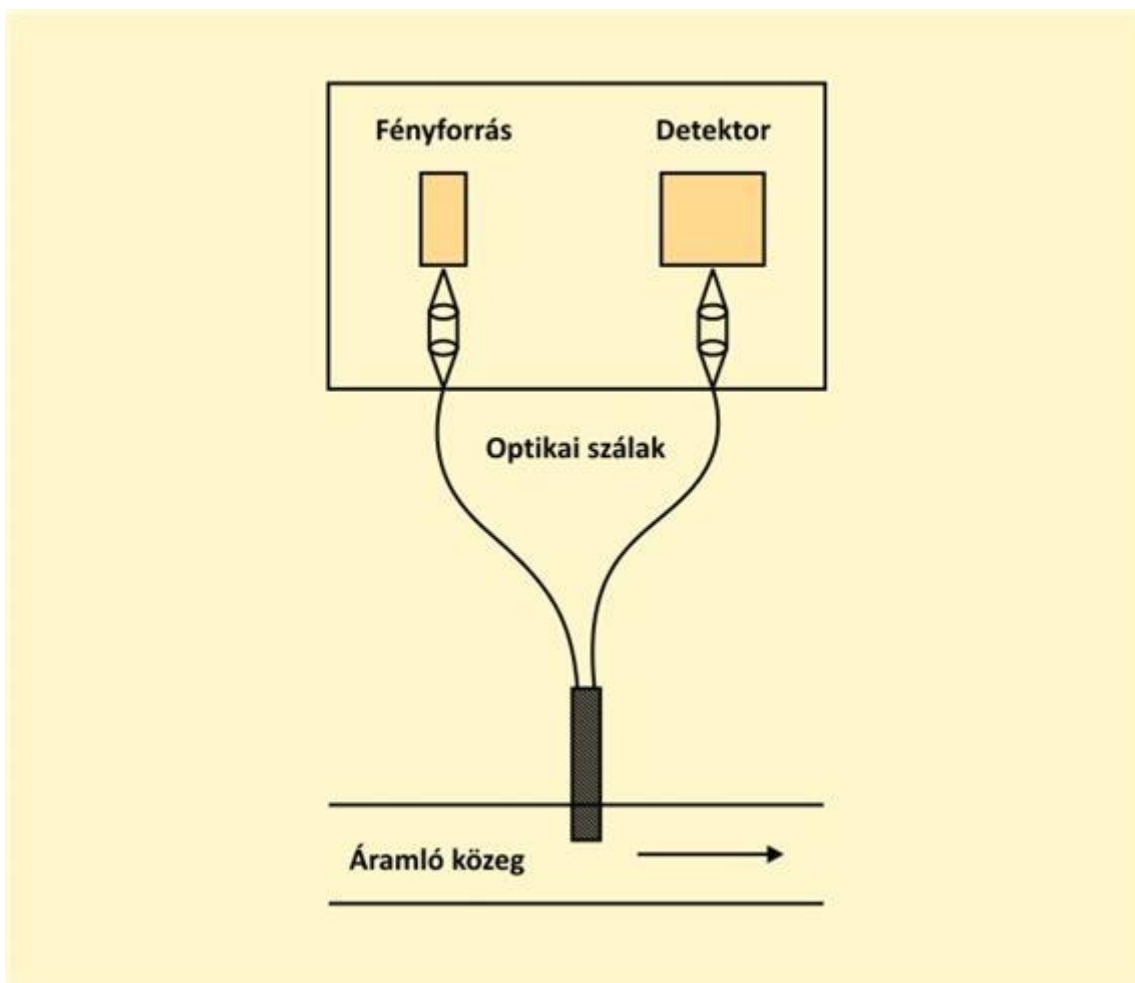
A folyamat-gázkromatográfokat elsősorban a kőolajiparban alkalmazzák. A folyamat-gázkromatográfia környezetipari alkalmazása is jelentős. Sok üzemben a környezeti légkör összetételét is gázkromatográfokkal ellenőrzik, elsősorban olyan üzemekben, ahol szénhidrogének, kén-dioxid, kénhidrogén, és egyéb mérgező gázok szivároghatnak a légkörbe. Ezekhez a kromatográfiai vizsgálatokhoz a legtöbb esetben az egyszerű hővezetőképes detektor is elegendő, de gyakran alkalmazzák a lángionizációs, elektronbefogós vagy lángfotometriai detektort is.

A folyadék-kromatográfia kevésbé elterjedt analitikai módszer folyamatok ellenőrzésére. Hátránya, hogy üzemi környezetben a mozgófázis elkészítésének reprodukálhatósága rossz, így gyakori kalibrálásra van szükség. Ugyanakkor a műszer is bonyolultabb, mint egy gázkromatográf, így a karbantartása is költségesebb.



Folyamatellenőrzés spektrométerrel

Az optikai módszerek közül elsősorban az UV, látható, infravörös, Raman, és közeli infravörös spektrometriát használják kémiai folyamatok követésére. Természetesen, az UV-Vis spektrometria oldatfázisban nem alkalmas szelektív mérésekre, csak kémiai mintaelőkészítést követően – ez viszont kizárja ennek a módszernek a direkt, széleskörű on-line alkalmazását. A vegyiparban és élelmiszeriparban gyakran használják az infravörös spektrometriai módszereket. Összetett szerves elegyek vizsgálatát gyakran Fourier-transzformációs infravörös spektrometriával oldják meg. A kisméretű hordozható lézerek elterjedése óta a Raman-spektroszkópia is gyakran használt módszer folyamatok kémiai elemzésében. Gyakori kivétel a száloptikás spektrométerek alkalmazása az ipari folyamatkövetésben; egy ilyen megoldást mutat be az alábbi ábra is.



Száloptikás spektrométer alkalmazása ipari folyamatkövetésben

A fényforrás fénye (gerjesztő hullámhossz) optikai szálon jut a mintába, majd a minta által módosított fény szintén optikai szálon jut a detektorba, ami a mérendő komponensre jellemző hullámhosszúságú (frekvenciájú) fotonokat detektálja. Az optikai jel gyakran származik abszorpciós folyamatból; ilyenkor a bemerülő mérőfej az optikai szálvégektől d távolságban elhelyezett tükröt is tartalmaz, így a mérés egy $2d$ rétegvastagságban következik be. A mérés érzékenysége a d távolság változtatásával szabályozható. Gyakori még a fluoreszcenciás mérési üzemmód alkalmazása, amikor a száloptika végére fluorofor kémiai receptorréteget visznek fel, amelynek fluoreszcenciás jellemzői megváltoznak a mérendő komponensek megkötődésekor. Az optikai szálak illetve az ezeket alkalmazó szenzorokat a 3.5. és a 4.2. fejezetekben részletesebben tárgyaljuk.

3.3. Analitikai teljesítményjellemzők

A sokféle elrendezési, megoldási lehetőségből következően az ipari folyamatkövetési alkalmazások analitikai teljesítőképessége nagymértékben változó, de általában elmondható, hogy főként a fő- és mellékkomponensek (pl. min. 0,1% koncentráció) mérése jellemző. A nyomanalitikai mérések (ppm, ppb vagy ppt tartomány) általában mintavételt követően off-line műszerekkel, az ipari minőség-ellenőrző laboratóriumokban történik, ahol a mérési körülmények sokkal alkalmasabbak a szelektív és érzékeny mérések végrehajtására.

3.4. Ellenőrző kérdések és feladatok

1. Milyen elvek szerint kell választani analitikai módszert az ipari folyamatok analitikai nyomon követéséhez?
2. Ismertesse a folyamat-gázkromatográf működését!
3. Milyen optikai elven működő folyamatkövető analitikai elrendezéseket ismer?
4. Melyek az in-line módszerek előnyei és hátrányai?

5. Miben és miért tér el az ipari érzékelők kivitele a hasonló laboratóriumi eszközökétől?

A. függelék - A fontosabb rövidítések jegyzéke

	<i>angol</i>	<i>magyar megfelelő</i>
<i>rövidítés</i>	<i>feloldása</i>	
AES	Auger electron spectroscopy	Auger elektron spektroszkópia
AFM	atomic force microscope	atomerő mikroszkóp
APCI	atmospheric pressure chemical ionization	atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció
APD	avalanche photodiode	lavina fotodióda
APPI	atmospheric pressure photoionization	atmoszférikus nyomású fotoionizáció
ATIR	attenuated total internal reflection	teljes belső visszaverődés
CCD	charge coupled detector	töltéscsatolt detektor
CD	circular dichroism	cirkuláris dikroizmus
CE	capillary electrophoresis	kapilláris elektroforézis
CFA	continuous flow analyzers	áramlásos rendszerű analizátorok
CHEMFET	chemically sensitive field effect transistor	kémiaileg érzékenyített tervezérlésű tranzisztor
CI	chemical ionization	kémiai ionizáció
DHE	dynamic headspace extraction	dinamikus gőztér-extrakció
EDX, EPXMA/EPMA, EDS	energy dispersive X-ray microanalysis, electron-probe X-ray microanalysis, energy dispersive spectroscopy	elektron gerjesztésű energiadiszperzív röntgen spektroszkópia/mikroanalízis
EDXRF	energy dispersive x-ray fluorescence	energiadiszperzív röntgen fluoreszcencia
EI	electron impact ionization	elektronütköztetési ionizáció
EOF	electroosmotic flow	elektroosmotikus áramlás
ESI	electrospray ionization	elektrospray ionizáció
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure spectroscopy	kiterjesztett finomszerkezeti röntgen abszorpciós spektroszkópia
FET	field effect transistor	tervezérlésű tranzisztor
FIA	flow injection analyzer	folyadék injektálásos analizátor
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy	Fourier transzformációs infravörös spektrometriával
GD	glow discharge	glimm- vagy ködkisülés
GD-OES	glow discharge optical emission spectrometry	ködkisülési plazma optikai emissziós spektrometria
HEIS/RBS	high energy ion cattering /Rutherford backscattering spectroscopy	nagy energiájú ionszórásos spektroszkópia / Rutherford-féle visszaszórásos spektroszkópia
HILIC	hydrophilic interaction liquid chromatography	hidrofil folyadékkromatográfia kölcsönhatású
ICP-AES	inductively coupled plasma atomic emission spectrometry	induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria

A fontosabb rövidítések jegyzéke

ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry	induktív csatolású plazma tömegspektrometria
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry	induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria
IS	isomer shift	izomer eltolódás
LEIS	low-energy ion scattering spectroscopy	alacsony energiájú ionszórásospektroszkópia
LIBS/LIPS	laser induced breakdown/plasma spectrometry	lézer indukált plazma spektrometria
LIDAR	light detection and ranging	lézeres távolságmérő és analitikai rendszer, lézeres radar
LoC	Lab-on-a-Chip	chip méretű analitikai rendszer (labor a chipben)
LoD	Limit of detection	kimutatási határ
MAD	microwave assisted digestion	mikrohullámú besugárzással segített feltárás
MAE	microwave assisted extraction	mikrohullámú besugárzással segített extrakció
MALDI	matrix-assisted laser absorption and ionization	mátrix-szal segített lézerdeszorpciós ionizáció
MEIS	medium-energy ion scattering	közepes energiájú ionszórásos spektroszkópia
MIP	molecularly imprinted polymer	molekuláris lenyomatú polimer
MOS	metal oxide semiconductor	fémoxid alapú félvezető
MOSFET	metal-oxide field effect tranzistor	fém-oxiddal módosított tervezérlésű tranzistor
PCR	polymerase chain reaction	polimeráz-lánreakció
PES	photoelectron vagy photoemission spectroscopy	fotoelektron spektroszkópia
PIN	p-i-n photodiode	p-i-n rétegrendű fotodióda
PIXE	proton/particle induced X-ray analysis	foton/részecske indukált röntgen analízis
PMT	photomultiplier tube	fotoelektron-sokszorozó
QCM	quartz crystal microbalance	kvarc kristály mikromérleg
QS	quadrupole splitting	kvadrupólus felhasadás
SAM	scanning Auger microprobe	pásztázó Auger mikroanalízis
SAW	surface acoustic wave	felületi akusztikus hullám
SBSE	stirring bar sorptive extraction	keverőrudas extrakció
SEC	size exclusion chromatography	méretkizárásos kromatográfia
SEM	scanning electron microscope	pásztázó elektronmikroszkóp
SERS	surface enhanced Raman spectroscopy	felületerősített Raman-spektroszkópia
SFA	segmented flow analyzer	szegmentált áramlásos analizátor
SFC	supercritical fluid chromatography	szuperkritikus folyadékkromatográfia
SHE	static headspace extraction	statikus gőztér-extrakció
SIA	sequential flow analyzer	szekvenciális injektálásos analizátor
SIMS	secondary ion mass spectrometry	szekunder-ion tömegspektrometria
SPE	solid phase extraction	szilárdfázisú extrakció

A fontosabb rövidítések jegyzéke

SPM	scanning probe microscopy	pásztázó mérőcsúcs mikroszkópia
SPME	solid phase microextraction	szilárdfázisú mikroextrakció
SPR	surface plasmon rezonance	felületi plazmon rezonancia
STM	scanning tunneling microscope	pásztázó alagútmikroszkóp
TDLAS	tunable diode laser absorption spectroscopy	hangolható diódalézeres abszorpciós spektrometria
TEM	transmission electron microscope	transzmissziós elektronmikroszkóp
TOF	time-of-flight	repülési idő
UHPLC	ultra high pressure liquid chromatography	ultranagy nyomású folyadékkromatográfia
UPS	ultra-violet photoelectron spectroscopy	ultraibolya fotoelektron spektroszkópia
VOCs	volatile organic compounds	illékony szerves vegyületek
VPSEM	variable pressure scanning electron microscope	változtatható nyomású (kisvákuum) elektronmikroszkóp
WDS	wavelength dispersive X-ray spectroscopy	hullámhossz diszperzív röntgenspektrometria
WM-DLAS	wavelength modulation diode laser absorption spectroscopy	hullámhossz-modulációs diódalézeres abszorpciós spektroszkópia
XANES /NEXAFS	X-ray absorption near-edge spectroscopy /near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy	élhez közeli finomszerkezeti röntgen abszorpciós spektroszkópia
XAS	X-ray absorption spectroscopy	röntgen abszorpciós spektroszkópia
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	röntgen fotoelektron spektroszkópia
XRD	X-ray diffraction	röntgen diffrakció
XRF	X-ray fluorescence spectroscopy	röntgen fluoreszcencia spektroszkópia
μ-TAS	micro total analysis system	mikro analitikai rendszer

B. függelék - Irodalomjegyzék

- J. Janata: Principles of the chemical sensors, Második kiadás, Springer, 2009
- R. Kellner, J-M. Mermet, M. Otto, M. Valcarcel, H.M. Widmer Analytical Chemistry, A Modern Approach to Analytical Science, Második kiadás, Wiley-VCH, 2004
- D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch: Principles of Instrumental Analysis, Hatodik kiadás, Thomson Brooks/Cole, 2007
- D.C. Harris: Quantitative Chemical Analysis, Hetedik kiadás, W.H. Freeman, 2007
- Burger K.: Az analitikai kémia alapjai, Semmelweis Kiadó, 1992.
- Bertóti I., Marosi Gy., Tóth A. (szerk.): Műszaki felülettudomány és orvosi biológiai alkalmazásai, B+V Lap- és Könyvkiadó Kft., Budapest, 2003.
- A. Douglas, F. Skoog, J. Holler, S.R. Crouch: Principles of Instrumental Analysis, Hatodik kiadás, Brooks Cole, 2006.
- Pozsgai I.: A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai, ELTE Eötvös Kiadó, 1995.
- H.H. Telle, A.G. Urena, R.J. Donovan: Laser Chemistry: Spectroscopy, Dynamics and Applications, Wiley, 2007.
- Záray Gy. (szerk): Az elemanalitika korszerű módszerei, Akadémiai Kiadó, 2006.
- G. Tranter, J. Holmes, J. Lindon: Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Elsevier, 2000.
- J.M. Chalmers: Spectroscopy in Process Analysis, CRC Press, 2000.