

ATOMABSORPCIÓS SPEKTROMETRIA ÉS LÁNGFOTOMETRIA GYAKORLAT

Mangán, vas és nátrium meghatározása mészkő mintában láng-atomabszorpciós, illetve lángemissziós módszerrel

Minta és kalibráló oldatok elkészítése

Vizsgált minta:

A mészkő őrlemény a cementgyártás egyik fontos alapanyaga. A cementalapanyag elemösszetételét, szilícium, alumínium, vas, kalcium, magnézium, kén, nátrium, kálium, foszfor, titán, mangán és klorid tartalmát ismerni kell, pontosan be kell állítani. A láng-atomabszorpciós és lángemissziós módszer, megfelelő előkészítési műveleteket követően alkalmas a Si, Al, Fe, Mg, Na, K, Ti, Mn koncentrációjának meghatározására. A főkomponens Ca meghatározását titrimetriás módszerrel célszerű végezni.

A gyakorlat rövid összefoglalása:

A porított, homogenizált mészkőport 1+1 sósavban melegítve feloldjuk. A mintaoldat mangán és vas koncentrációját láng-atomabszorpció módszerrel határozzuk meg egyszerű kalibrációs oldatokkal felvett kalibrációs görbe segítségével. A nátrium koncentrációt láng-emissziós módszerrel mérjük, hasonló kalibrációs eljárással.

AAS készülékek (1) Thermo ICE 3300 AAS , (2) Shimadzu AA6200 AAS

Szükséges eszközök:
mangán és vas vájtkatódú lámpa
2 db 25 ml-es főzőpohár
2 db 100 ml-es főzőpohár
2 db 50 ml-es mérőlombik
6 db 100 ml-es mérőlombik
6 db 100 ml-es PE flakon
2 db ϕ 6 cm tölcser
 ϕ 11 cm analitikai szűrőpapír
savadagoló 1+1 sósavhoz
0,2-1,0 ml-es dugattyús pipetta
pipettahegyek
reagensvizes flakonok
elektromos melegítő lap
multieleemes törzsoldat (TO1)

**Szükséges
vegyszerek:**

vas (8000 mg/l),
mangán (500 mg/l),
nátrium (1500 mg/l),
1+1 hígítású sósav savadagolóban

Mintaelőkészítés:

2 darab 25 ml-es száraz főzőpohárba analitikai mérlegen bemérünk kb. 0,5 g mészkőport. A habzás csökkentésére 5 csepp etanollal megnedvesítjük. A bemért mintákhoz savadagolóból, óvatosan, 4 ml 1+1 hígítású sósavat adagolunk. A széndioxid fejlődés miatt a minta könnyen kihabzik, ezért a savat az adagolás elején csak cseppenként szabad hozzáadni. A mintákat melegítőlapra helyezük, és 30 percig kb. 80°C-on tartjuk. A melegítés közben előkészítjük a minták szűrését. Az összehajtogatott szűrőpapírt a tölcsérbe helyezük, majd ionmentes vízzel megnedvesítve rögzítjük. Az így előkészített szűrőket ionmentes vízzel átmoszuk, hogy a kezünkről a szűrőpapírra került szennyezést (pl. nátrium-klorid) eltávolítsuk. A tölcsért az 50 ml-es mérőlombikba helyezük, majd a mintaoldatot üvegbot mellett veszteségmentesen a szűrőre visszük. A poharat 3-4-szer kb. 5-5 ml ionmentes vízzel a szűrőre mossuk, majd a szűrőn maradó szilikátos maradékot gondosan átmoszuk, végül a lombikot jelig töltjük.

Kalibráló oldatok készítése:

A kalibráló oldatokat előre elkészített három elemes (Mn, Fe, Na) törzsoldatból (TO1) készítjük hígítással úgy, hogy a kalibráló oldatok savkoncentrációja azonos legyen a mintákéval.

Sorszám	Bemérés TO1 [ml]	Oldattérfogat [ml]	Adalék	Konc. Fe [mg/l]	Konc. Mn [mg/l]	Konc. Na [mg/l]
1	0,000	100	4 ml 1+1 HCl	0	0	0
2	0,200	100	4 ml 1+1 HCl	16	1	3
3	0,400	100	4 ml 1+1 HCl	32	2	6
4	0,600	100	4 ml 1+1 HCl	48	3	9
5	0,800	100	4 ml 1+1 HCl	64	4	12
6	1,000	100	4 ml 1+1 HCl	80	5	15

6 db 100 ml-es mérőlombikba bemérünk 8-8 ml 1+1 hígítású sósavat, majd rendre 0,000, 0,200, 0,400, 0,600, 0,800 és 1,000 ml TO1 törzsoldatot mérünk be állítható térfogatú dugattyús pipettával. A mérőlombikokat kb. a nyakáig feltöltjük reagens vízzel, majd az oldatokat összerázzuk, végül a lombikokat jelre töltjük. Homogenizálás után az oldatot az előkészített, feliratozott PE flakonba visszük át. A flakont először néhány ml oldattal átöblítjük, majd a lombik maradék tartalmát a flakonokba öntjük.

Dugattyús pipetta helyes használata:

A dugattyús pipetta térfogat kiszorításos elven, levegő közvetítéssel működik. A dugattyú lefelé mozgatásával a beállított térfogatnak megfelelő mennyiségű levegőt szorítunk ki, majd a felfelé mozgatásával a keletkező vákuum segítségével felszívjuk a

folyadékot a pipettára illesztett pipettahegybe. A dugattyú és a folyadék között levegő tartja a kapcsolatot. Az oldat csak a pipetta csúccsal érintkezik.

- 1) a kívánt térfogat beállítása
- 2) a dugattyú lenyomása az első ütközési pontig a levegőben
- 3) a pipettahegyet az oldatba merítjük, majd lassan (3-4 s alatt) a dugattyú felengedésével felszívjuk a beállított térfogatú oldatot
- 4) a pipettát átvisszük a mérőlombikba, majd a hegyet a falhoz érintve lassan (3-4 s) első ütközésig lenyomjuk a dugattyút, megvárva az utánfolyó is. Az utolsó folyadékrészletet a dugattyú második ütközésig történő lenyomásával nyomjuk ki a hegyből
- 5) a dugattyút lenyomva tartva vesszük el a lombik falától a pipettahegyet, hogy elkerüljük a bemért oldat visszaszívását, majd a dugattyút lassan felengedjük ismét a levegőben

Jellemző hibák a dugattyús pipetta használatánál:

- az oldatban nyomjuk ki a levegőt (első ütközésig történő benyomás), így a nominális értéknél kisebb térfogatot szív fel a pipetta
- túl gyorsan szívjuk fel az oldatot, a pipetta tömítése nem zár tökéletesen, és pipetta a beállított értéknél kisebb térfogatú oldatot szív fel a pipettahegybe
- túl gyorsan nyomjuk ki az oldatot a pipettából, így a pipettahegy falán marad az oldat egy része
- a dugattyút akkor engedjük fel, amikor még hozzáér az edény falához, a pipetta visszaszívja a falon lévő folyadékot
- a pipetta csöpög, a tömítés nem zár tökéletesen, a térfogat hibás, nagy a térfogat szórása

Atomabszorpciós és atomemissziós mérések

Az alkalmazott műszerek beállításai:

(1) vas meghatározás:

A vas meghatározását nem az általában használt, legérzékenyebb 248,3 nm-es vonalon (alkalmazható koncentrációtartomány: 0-15 mg/l Fe) végezzük, hanem a kisebb érzékenységgű 372,0 nm-es vonalon, ami a 0-80 mg/l Fe koncentrációtartomány használatát teszi lehetővé, így nem szükséges a mintaoldat hígítása.

Módszer	:	láng-AAS	
Láng	:	acetilén/levegő,	10 cm-es égő
Spektrális sáv szélesség	:	0,5 nm	
Hullámhossz	:	372,0 nm	No2 vonal
Megfigyelési magasság	:	10 mm	

(2) mangán meghatározás:

Módszer	:	láng-AAS	
Láng	:	acetilén/levegő	
Spektrális sáv szélesség	:	0,5 nm	
Hullámhossz	:	279,5 nm	No1 vonal
Megfigyelési magasság	:	10 mm	

(3) nátrium meghatározás:

Módszer	:	lángemisszió	
Láng	:	acetilén/levegő	10 cm-égő, 90°-al elforgatva
Spektrális sáv szélesség	:	0,2 nm	
Hullámhossz	:	589,0 nm	
Megfigyelési magasság	:	10 mm	

A készülék beállítása egy adott elem meghatározására:

Bekapcsoljuk az elszívót, ellenőrizzük az égőfejet és a vízzárat.

Megnyitjuk a levegőt és beállítjuk az áramlási sebességét, majd megnyitjuk az acetilén palackot, beállítjuk az acetilén áramlási sebességét, majd begyújtjuk a lángot. A vájtkatódú lámpákat bekapcsoljuk, a lámpaáramot a készüléknél található előírás alapján beállítjuk. A lámpaáram maximális értéke a lámpa típusától, konstrukciójától függ, és nem léphető túl. Az alkalmazott lámpaáramot a készülék fényerejétől és az elem tulajdonságaitól függően kell megválasztani. Beállítjuk a megfelelő üzemmódot (abszorpció, emisszió) és a spektrális sáv szélességet. Elindítjuk a számítógép mérőprogramját. A megfelelő mérési hullámhosszt úgy keressük meg, hogy a nominális hullámhossz kis környezetében tanulmányozzuk a lámpa spektrumát, és a hullámhosszt

abba a pontba állítjuk, ahol a legnagyobb intenzitást mérjük. Lángemissziós mérés esetén az elem lángspektrumát tanulmányozzuk valamely kalibráló oldat beporlasztásával.

A lángba porlasztjuk a beállított elem kalibrációs oldatát, majd a láng helyzetét optimáljuk a maximum abszorbanciára.

Az atomemissziós meghatározás során kikapcsoljuk a vájtkatódú lámpákat, a lángot pedig 90°-al elforgatjuk, hogy az önabszorpcióból származó érzékenységsökkenést mérsékeljük.

Mérőprogramok:

Az elemzést előre kidolgozott mérőprogramok futtatásával végezzük (Mn, Fe, Na). A mérőprogramok tartalmazzák az mérés lépéseit: (i) kalibráló oldatok koncentrációi, a 6 db kalibráló oldat mérése (3*5s integrálás, koncentráció, abszorbanca adatpárok meghatározása), (ii) kalibrációs függvény illesztése (másodfokú polinom),

$$A = a + b \cdot c_{old} + c \cdot c_{old}^2, \quad [1]$$

ahol A a mért abszorbanca, c_{old} oldatkoncentráció, a ; b és c az illesztett kalibrációs függvény paraméterei. (iii) a kalibrációs függvény tárolása, (iv) a mintaoldatok mérése 3-3 ismétléssel, a mért abszorbanciákból koncentráció értékek számítása a tárolt polinom alakú kalibrációs függvény felhasználásával. A szoftver iterációval olvassa le és tárolja a mintaoldatokkal mért abszorbanciákhoz tartozó koncentrációkat.

Mérőprogramok futtatása:

A mérőprogram által meghatározott sorrendben porlasztjuk a kalibráló oldatokat, ez történhet manuálisan vagy automata mintaváltó segítségével. A kalibráló oldatok mérését követően kalibrációs függvényt illesztünk. Mivel az AAS kalibráló függvények gyakran enyhén lehajlóak egyenes helyett célszerű másodfokú polinom illesztését választani. Az illesztett függvényt a program segítségével grafikusán ábrázoljuk. Az illeszkedés jóságát vizuálisan és numerikusan (reziduumok) is ellenőrizzük.

Ezt követően 3-3 ismétléssel mérjük a mintaoldatok abszorbanciáit és kalibrációs függvénnyel számítjuk és tároljuk az elemkoncentrációkat. A mérési ciklus befejezését követően kinyomtatjuk a tárolt adatokat: mintaoldatok elemkoncentrációi és a kalibrációs görbék.

Az elemzési eredmények feldolgozása:

A mérési eredményeket egy excel számolótábla segítségével dolgozzuk fel az alábbi egyenlet felhasználásával:

$$c_m[\text{mg/kg}] = \frac{c_{old}[\text{mg/l}]HV[\text{l}]}{m_k[\text{kg}]}, \quad [2]$$

ahol H a hígítás, V a mintaoldat térfogata, m_k a bemért minta tömege.

A mintánként két ismételt mintaelőkészítés (m_1 , m_2) és a 3-3 ismételt mérés elemenként 6-6 adatot szolgáltat. A minta beméréseket és a mért mintaoldat koncentrációkat bevisszük az excel táblába. Az egyes mintaoldat koncentrációkat a [2] egyenlettel minta koncentrációra számítjuk át, majd a 6 db kiszámítjuk a mintakoncentráció átlagát, szórását és relatív szórását. A két, párhuzamos mintára kapott eredmények és szórások összehasonlításával a mintaelőkészítés hibájáról nyerhető információ, míg az egyetlen mintából származó ismételt mérésekből a műszeres módszer hibája ismerhető meg.

A gyakorlatra elsősorban a bevezető előadások (spektroszkópia; atomspektroszkópia) anyagából valamint ezen jegyzetből kell felkészülni, részletes elméleti leírás a tankönyvben található (*Analitikai kémia Optikai spektroszkópia; Atomspektroszkópia fejezetek*).

A laborgyakorlat érdemjegye a beugró zh eredménye (1-5 terjedő skálán), valamint a jegyzőkönyv jegyének (1-6 terjedő skálán) számtani átlaga!

A leírat végén található ellenőrző kérdések a felkészülést segítik, a beugró zh kérdései nem feltétlen ezek közül kerülnek ki.

Ellenőrző kérdések

1. Milyen jelenségen alapulnak az atomabszorpciós meghatározások?
2. Mit jelent, ha egy elektromágneses sugárzást monokromatikusnak nevezünk?
3. Mi a minőségi meghatározás alapja az atomspektroszkópiában?
4. Mi a spektrum? Rajzoljon fel helyesen abszorpciós, emissziós, fluoreszcens spektrumot!
5. Mi a különbség a szabad atomok színe és molekulák színe között?
Hogyan magyarázható a különbség?
6. Hogyan oszthatók fel az atomspektroszkópiai módszerek az analitikai információ származása szerint? Melyik esetben milyen folyamat szolgáltatja a hasznos információt?
7. Milyen összefüggés alapján történik a mennyiségi meghatározás atomabszorpciós, atomemissziós mérésnél?
8. Milyen fő egységekből áll egy AAS spektrométer? Mi az egyes részek feladata?
9. Rajzolja fel egy atomabszorpciós spektrométer blokkdiagramját! Nevezze meg a részeket és azok feladatát!
10. Milyen jellemző fényforrást alkalmaznak atomabszorpciós készülékekben?
11. Hogyan működik a vájtkatódú lámpa? Miért előnyös az alkalmazása?
12. Miért szükséges az atomspektroszkópiában a szabad atomok előállítása?
13. Mit jelent az atomizáció? Milyen részfolyamatok játszódnak le a lángban az atomizáció során?
14. Milyen módokon állíthatók elő szabad atomok?
15. Mi a különbség egy atomforrás és sugárforrás között? Adjon meg több példát mindkettőre!
16. Mit értünk diffúziós lángon, mit előkevert lángon?
17. Milyen lángokat használunk az atomabszorpciós készülékekben?
18. Mi a porlasztás feladata, funkciója az atomspektroszkópiában?
19. Milyen mintát elemzünk a gyakorlat során? Milyen elemeket határozunk meg, melyiket milyen módszerrel?