

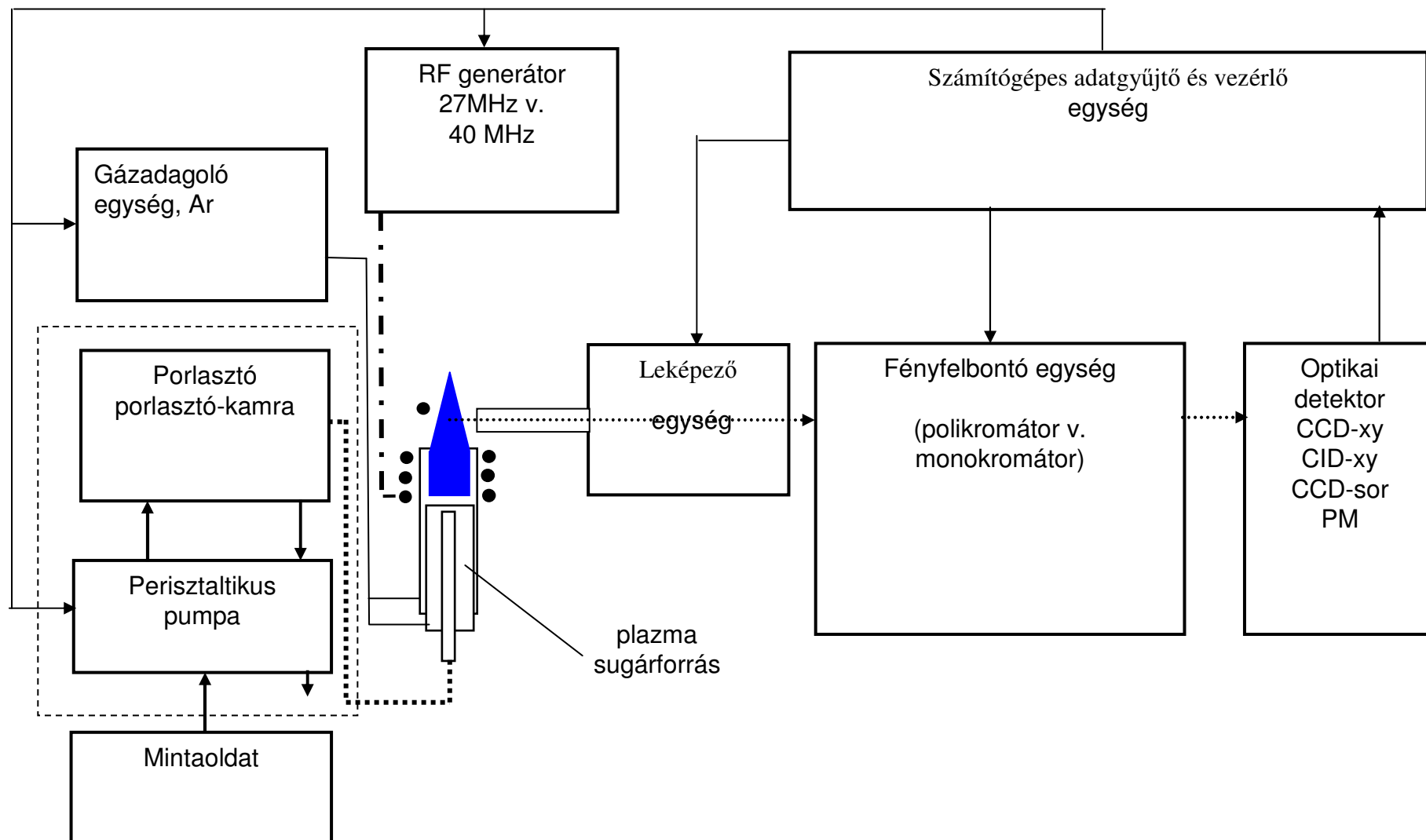
Az ICP-OES készülékek fő egységei és azok kapcsolata

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

- (i) **Plazma sugárforrás**, ami szabad atomos, szabad ionos állapotba viszi és gerjeszti a mintát alkotó elemeket és előállítja a minta elemeit jellemző optikai sugárzást.
- (ii) **Rádiófrekvenciás generátor és illesztő egység**, ami előállítja és szabályozza a plazma működtetéséhez szükséges rádiófrekvenciás energiát.
- (iii) **Gázadagoló egység**: biztosítja a plazma és mintabevitel argon áramait.
- (iv) **Mintabeviteli egység (porlasztó, porlasztókamra és perisztaltikus pumpa)**, ami a mintaoldatot aeroszollá alakítja a és a kis cseppméretű frakciót bejuttatja a plazmába.
- (v) **Leképező egység** a plazmából jövő optikai sugárzást bejuttatja a fényfelbontó egységbe.
- (vi) **Fényfelbontó egység**, spektrométer, polikromátor vagy monokromátor, ami spektrálisan felbontja a plazma optikai sugárzását, elkülöníti az egyes elemek spektrumvonalait, megjeleníti a spektrumot.
- (vii) **Optikai detektor**, a detektor(ok) az adott hullámhosszon jelentkező fényintenzitással arányos elektromos jelet állít elő (CCD-xy, CID-xy, CCD-sor, fotoelektron sokszorozó (PM) használatos).
- (viii) **Számítógépes adatgyűjtő és vezérlő egység**: felhasználói programon keresztül működteti a készüléket, méri és feldolgozza az adatokat.

Az ICP-OES készülékek fő egységei és azok kapcsolata

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



ICP-OES készülék típusok és rövid jellemzésük

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

Korai konstrukciók (1980-

- (1) Monokromátoros ICP-OES készülék, PM detektor
jellemzés: vonalválasztás szabad, felbontás közepes, pasztázó multieleemes üzemmód, a direkt vonalra állás nem megbízható.
- (2) Polikromátoros ICP-OES készülék, Pashen-Runge, PM-detektorok
jellemzés: vonalválasztás kötött, felbontás közepes, szimultán multieleemes üzemmód, szimultán pasztázó háttérkorrekció.

Modern konstrukciók (1993-)

- (3) **Polikromátoros ICP-OES készülék, Echelle polikromátor, CCD-xy, CID-xy** mátrix detektor jellemzés: vonalválasztás szabad, a felbontás nagy, szimultán multieleemes üzemmód.
- (4) Polikromátoros ICP-OES készülék, Pashen-Runge polikromátor, CCD detektor sor
jellemzés: vonalválasztás szabad, felbontás nagy, szimultán multieleemes üzemmód
- (5) Monokromátoros ICP-OES, kisebb méretű CCD detektor
jellemzés: vonalválasztás szabad, felbontás nagy, pasztázó multieleemes üzemmód, a spektrumot a CCD detektor pasztázással kb. 30 beállításból építi fel.

ICP-OES készülékek, monokromátor + PM

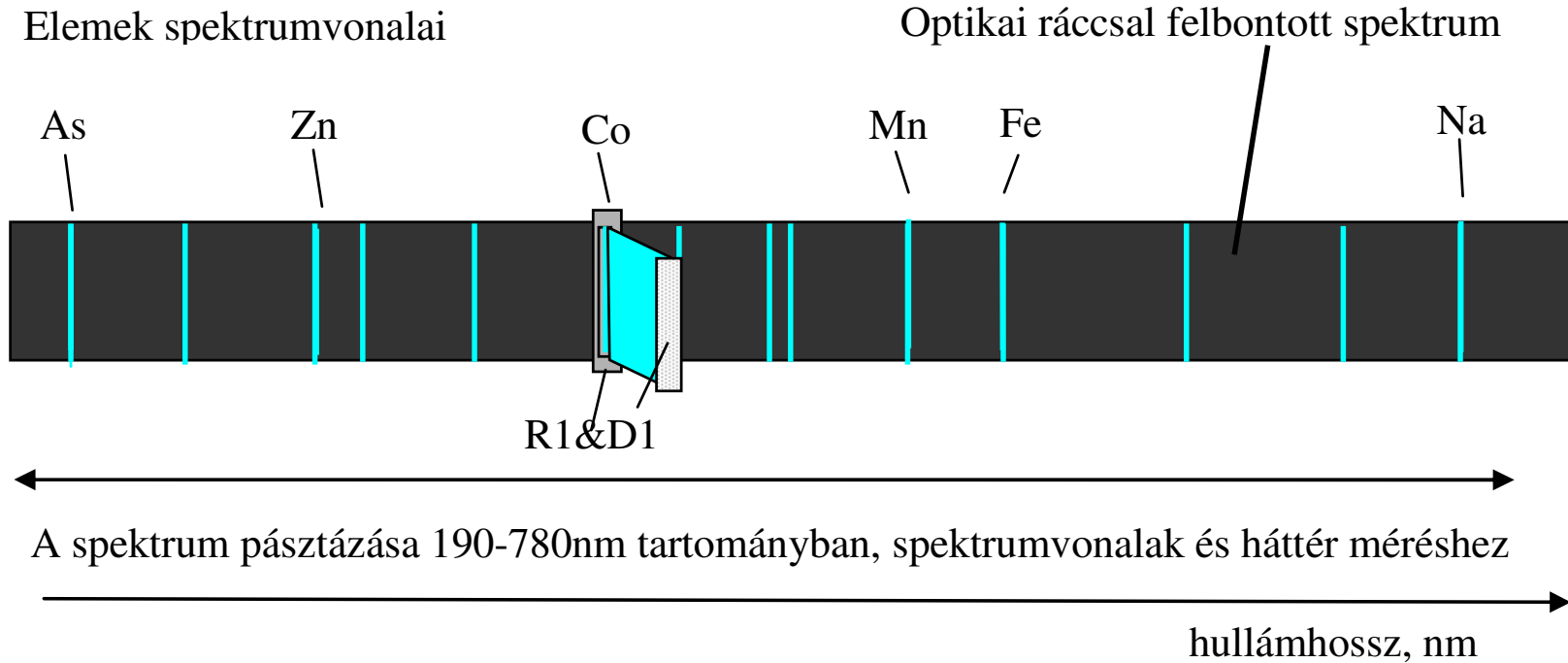
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)

A monokromátor + PM detektor megoldás

- az optikai ráccsal előállított vonalas spektrumból egy kb. 50 μ m széles kilépőréssel lokalizálunk egy spektrumvonalat
- a vonal intenzitását a rés mögött elhelyezett fotoelektron-sokszorozóval mérjük meg
- az optikai rács forgatásával (pásztázás) a spektrumot vízszintes irányban elmozdítjuk és így tetszőleges elem spektrumvonalát a detektorra tudjuk vinni.
- a pásztázás segítségével tudunk a vonalak mellett háttérmérést végezni
- minden hullámhossz beállításnál 1-10s integrálással mérjük az intenzitást
- a részmerések ideje összeadódik ezért a mérési idő jelentősen nő a mért elemek számával
- a monokromátorok nem képesek megbízhatóan, 0,0005pm abszolút pontossággal beállítani a hullámhosszt
- pásztázással kell a vonal maximumot megkeresni.
- eztovábbi időt igényel és elvi problémákat is felvet
- fentiek miatt a monokromátor nem egy ideális berendezés ICP-OES készülékekhez.

Pásztázó multieleemes mérés: monoktomátor + PM

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



Kilépő rész (R1) és PM detektor (D1)

Elemek pásztázó multieleemes elvű mérése 1db fotoelektron-sokszorozó detektorral felszerelt monokromátoros ICP-OES készüléssel. Spektrum pásztázó üzemmód a 190-780nm tartományban: a monokromátor az optikai rács állításával mozgatja a spektrumot a kilépő részre és detektorra vetíti a kiválasztott spektrum vonalat (jel+háttér intenzitás mérése), illetve a vonal környezetét (háttér intenzitás mérése).

Szimultán multielemes mérés: polikromátor + PM

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

A polikromátor + PM detektorok megoldás

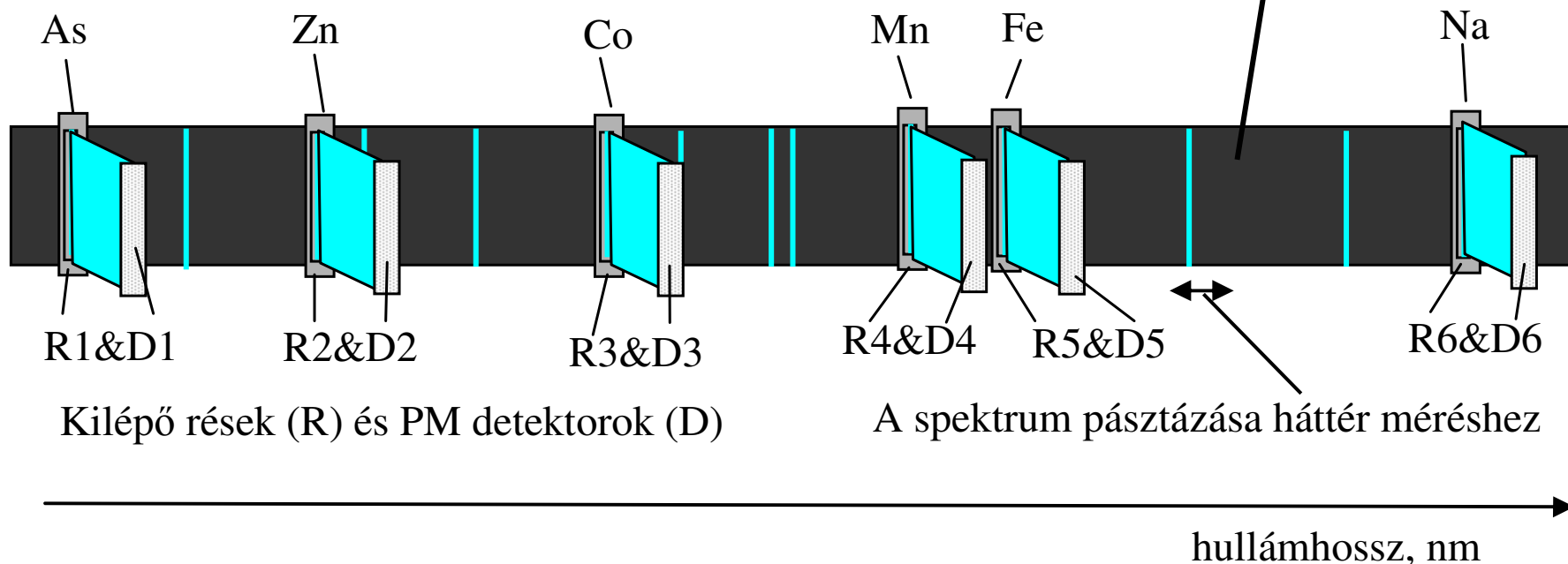
- az optikai ráccsal előállított vonalas spektrumból kb. 50 μ m széles kilépőrészekkel lokalizáljuk a kiválasztott elemek spektrumvonalait,
- az egyes kilépő réseken áthaladó fényt intenzitását fotoelektron-sokszorozókkal mérjük
- minden elem méréséhez szükséges egy fotoelektron-sokszorozó és a hozzá tartozó elektronikus egységek.
- az összes elemet egyidejűleg un. szimultán multielemes üzemmódban mérhetjük kb 5-10s integrálási idővel,
- a háttér méréséhez itt is szükséges a spektrum kb. 0,1nm-es elmozdítása, pásztázása
- a pásztázást egy kvarc lemez forgatásával lehet megoldani
- minden beállítás újabb 5-10s mérési időt, összesen kb. 50-60s ciklusidőt ad mintánként
- a mérőcsatornák (elemek) száma elérheti a 30-40-et
- ez a megoldás jól kihasználja az ICP-OES módszerben rejlő lehetőségeket, de nagyon drága,
- a kiválasztott vonalak nem cserélhetők
- a spektrális felbontás elmarad az ideális 4-5pm-től, ami indokolatlan vonalzavarásokat okoz.

Szimultán multielemes mérés: polikromátor + PM-sorozat

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

Elemek kiválasztott spektrumvonalai

Optikai ráccsal felbontott spektrum



Kilépő rések (R) és PM detektorok (D)

A spektrum pásztázása háttér méréshez

hullámhossz, nm

Elemek szimultán multielemes elvű mérése 6db fotoelektron-sokszorozó detektorral felszerelt polikromátoros ICP-OES készülékkel. A kilépőrés és detektorok rögzített beépítésűek a kiválasztott spektrumvonalhoz, elemhez rendelve. A spektrum kismértékű (0,1nm) pásztázásával válik lehetővé a háttér intenzitások mérése.

Szimultán multielemes mérés CCD-xy detektorral

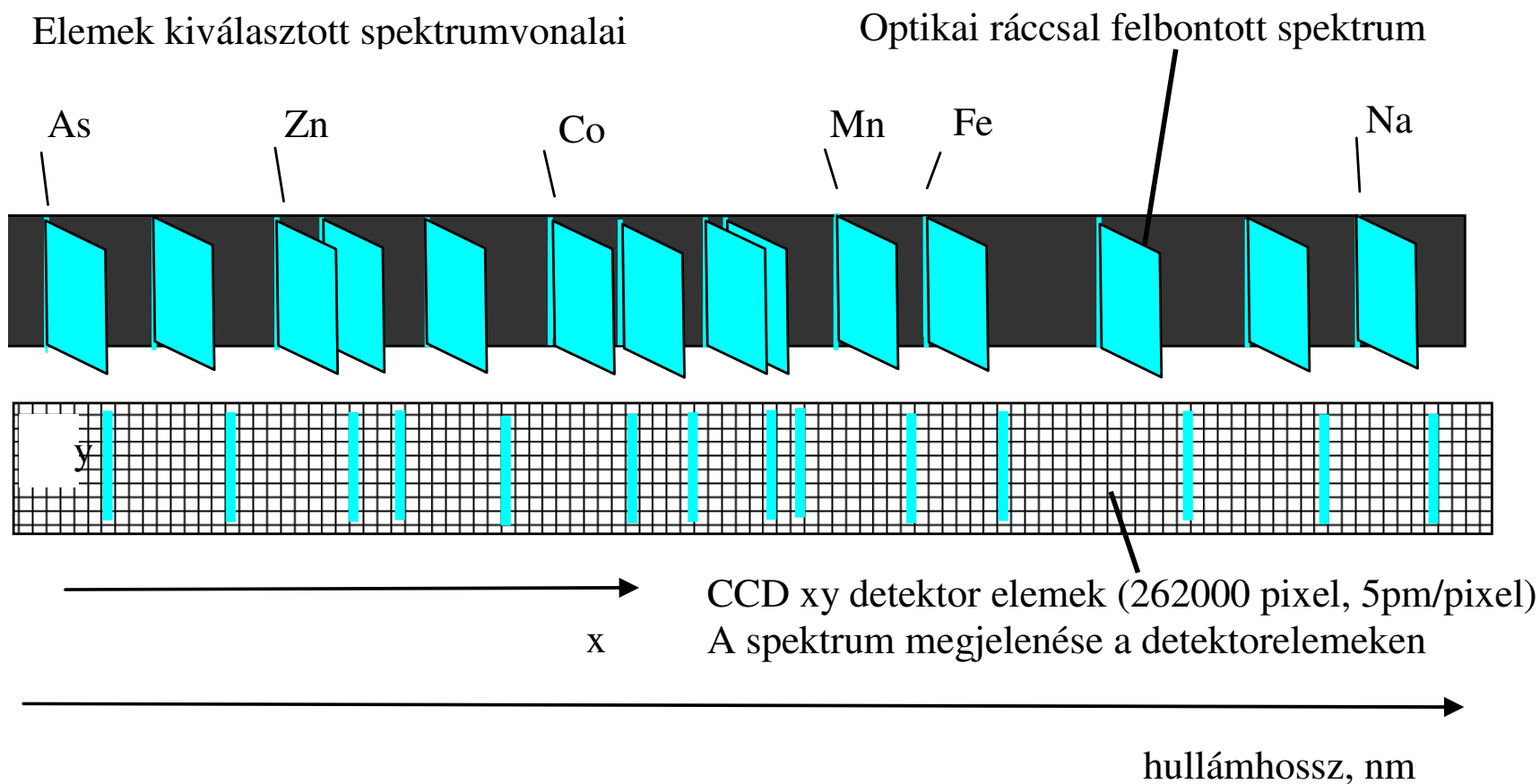
Élelmiszerek makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)

A polikromátor + CCD-xy vagy CID-xy, sokelemes félvezető detektorral felépített készülékekben

- az optikai rácscsal előállított vonalas spektrumot sok kis detektor elemet (262000db) tartalmazó félvezető detektorra vezetjük.
- egy-egy spektrum vonalat szélesség és magasság irányban is több detektor fed le, így a vonalak intenzitás eloszlása is látható és számítógéppel megjeleníthető
- a detektorok egyidejűleg mérik a spektrum vonal és a háttér helyek intenzitását, így 10s-os integrálással az összes adatot mérhetjük
- ideális esetben a detektorok a teljes hasznos spektrumtartományt lefedik
- a háttérkorrekciós helyek tetszőlegesen megválaszthatók
- megfelelő polikromátor (Echelle polikromátor) és CCD/CID detektor kombinációval elérhető az ideális 5pm-es felbontás, így elkerülhetők az indokolatlan vonalátlapolások is.

Szimultán multieleemes mérés CCD-xy detektorral

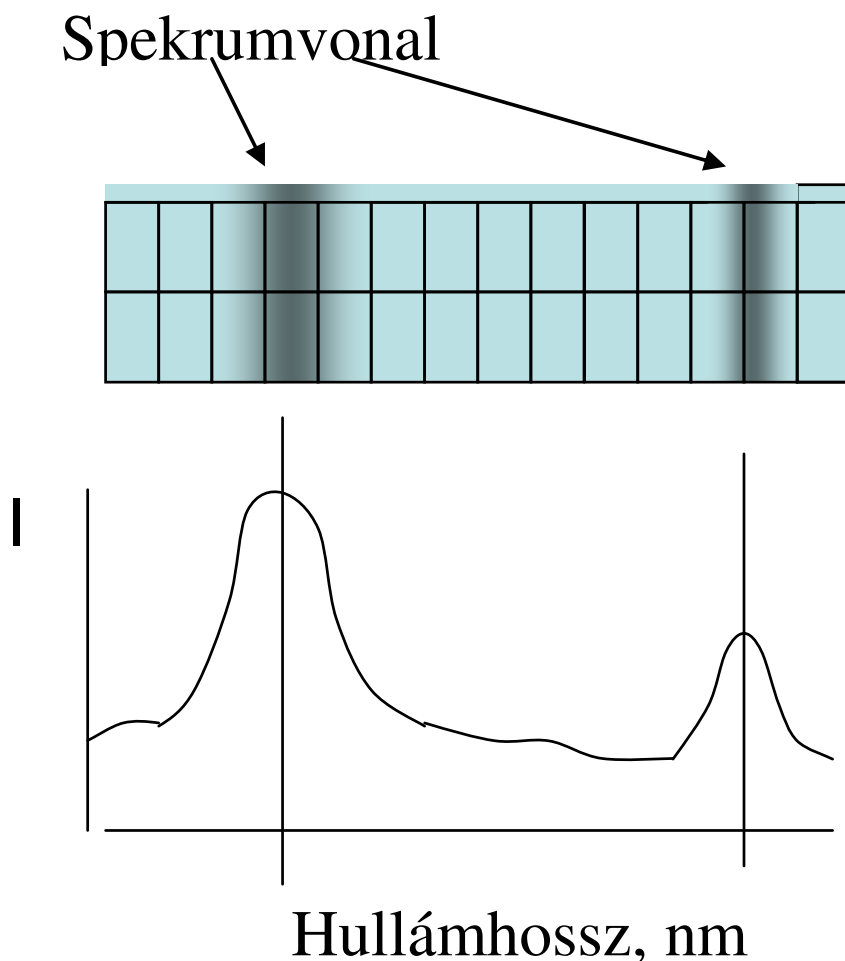
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



Elemek szimultán multieleemes elvű mérése a teljes spektrumot lefedő CCD-xy vagy CID-xy detektorral felszerelt polikromátoros ICP-OES készülékkel. A teljes spektrumot, a spektrum vonalak és a környező háttér intenzitását kis méretű, optikai detektor elemekkel észleljük egyidejűleg. A detektor pozíciókhoz a számítógép hozzá rendeli a hullámhosszt, illetve az elemet.

Spektrumvonal érzékelése és megjelenítése CCD-xy detektorral

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



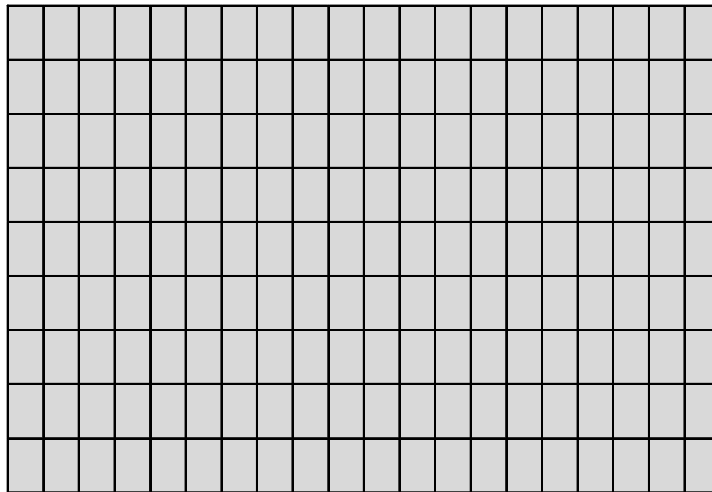
Spektrumvonalak megjelenítésének elve a CCD-xy detektor eleme által mért intenzitásból

Korszerű félvezető optikai detektor konstrukciók (CCD v. CID)

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



CCD/CID detektor sor struktúrája (pl 1024 pixel)

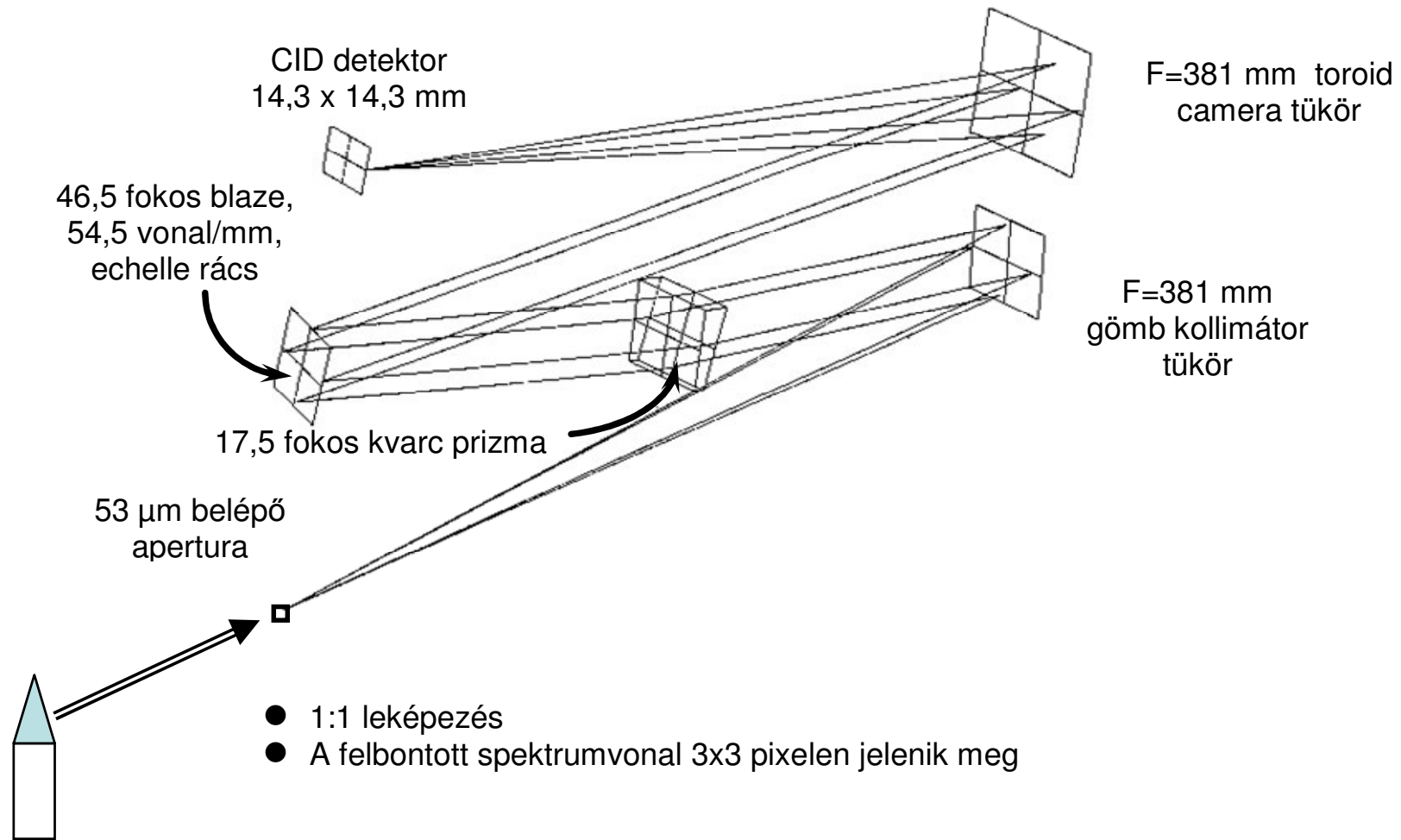


CCD/CID x-y detektor (pl. 262000 pixel)

Korszerű félvezető optikai detektor konstrukciók (CCD v. CID)

Echelle polikromátor CID-xy detektorral ICP-OES méréshez

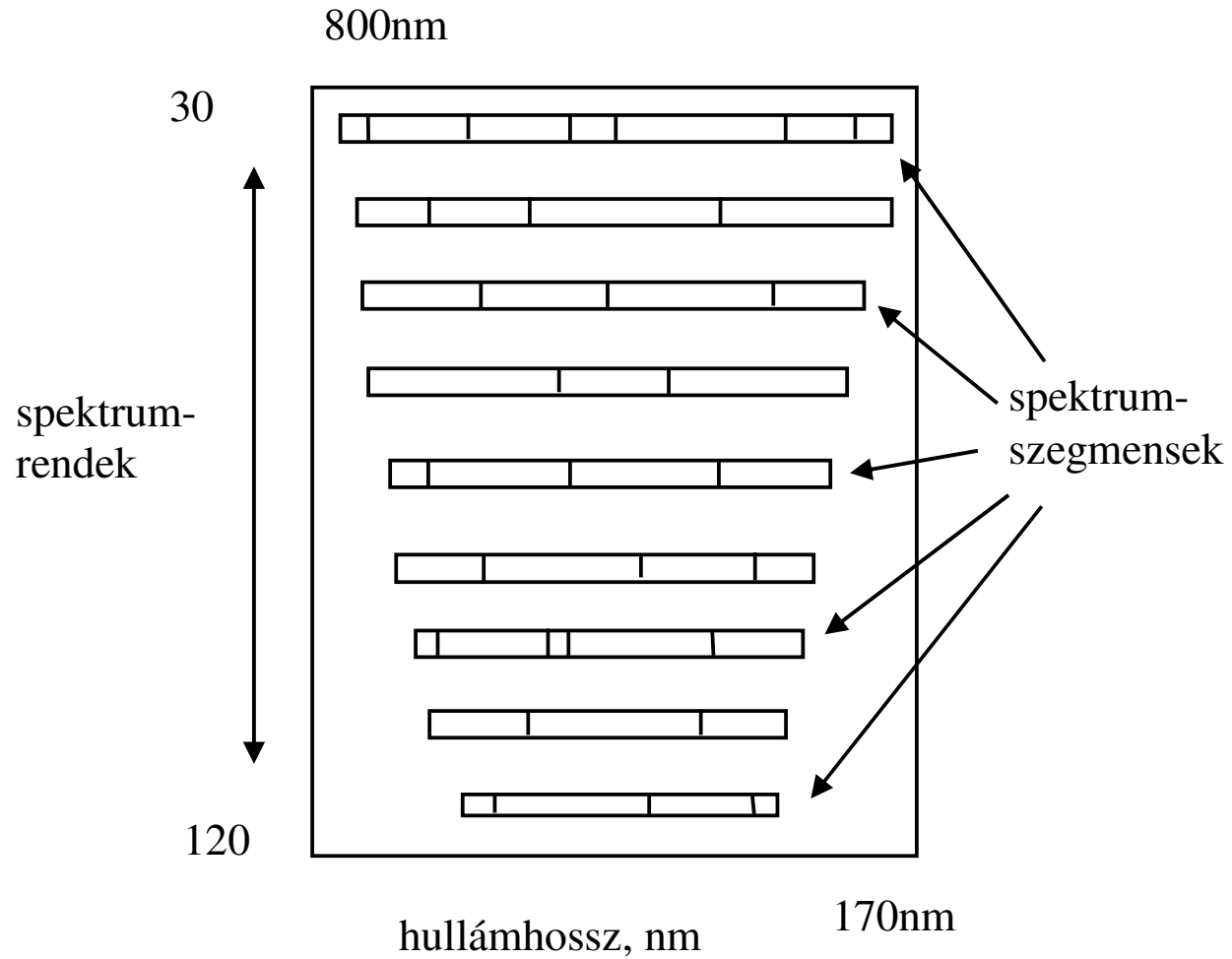
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



Echelle polikromátor CID-xy detektorral ICP-OES méréshez

Echellogram felépítése

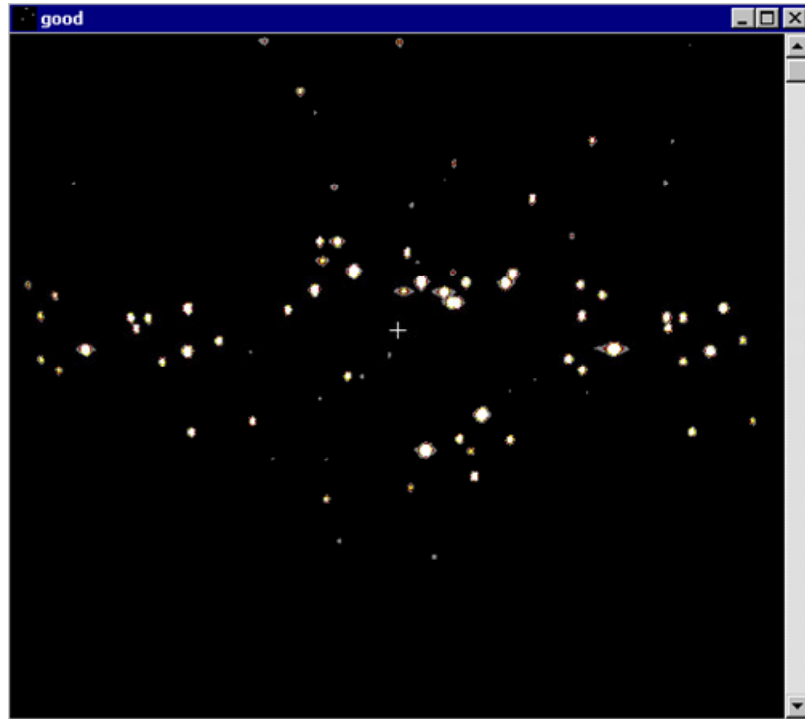
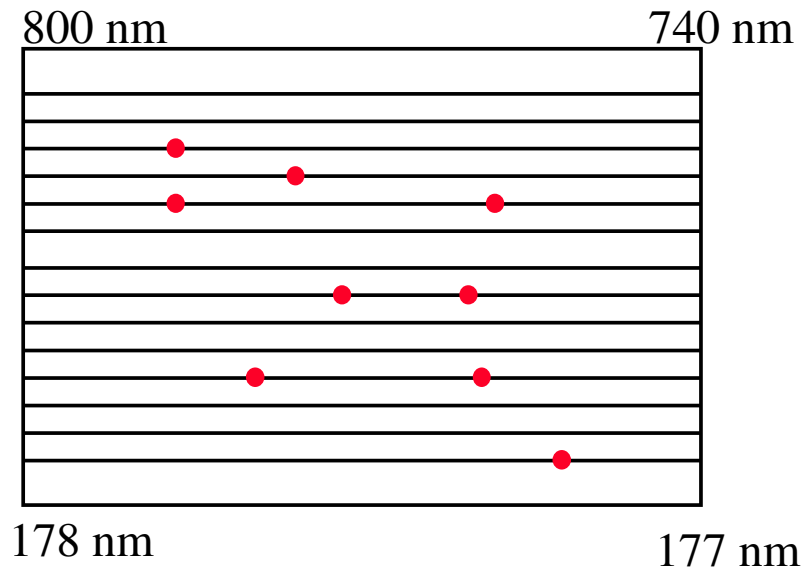
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



Echellogram felépítése

Echellogram felépítése és megjelenítése

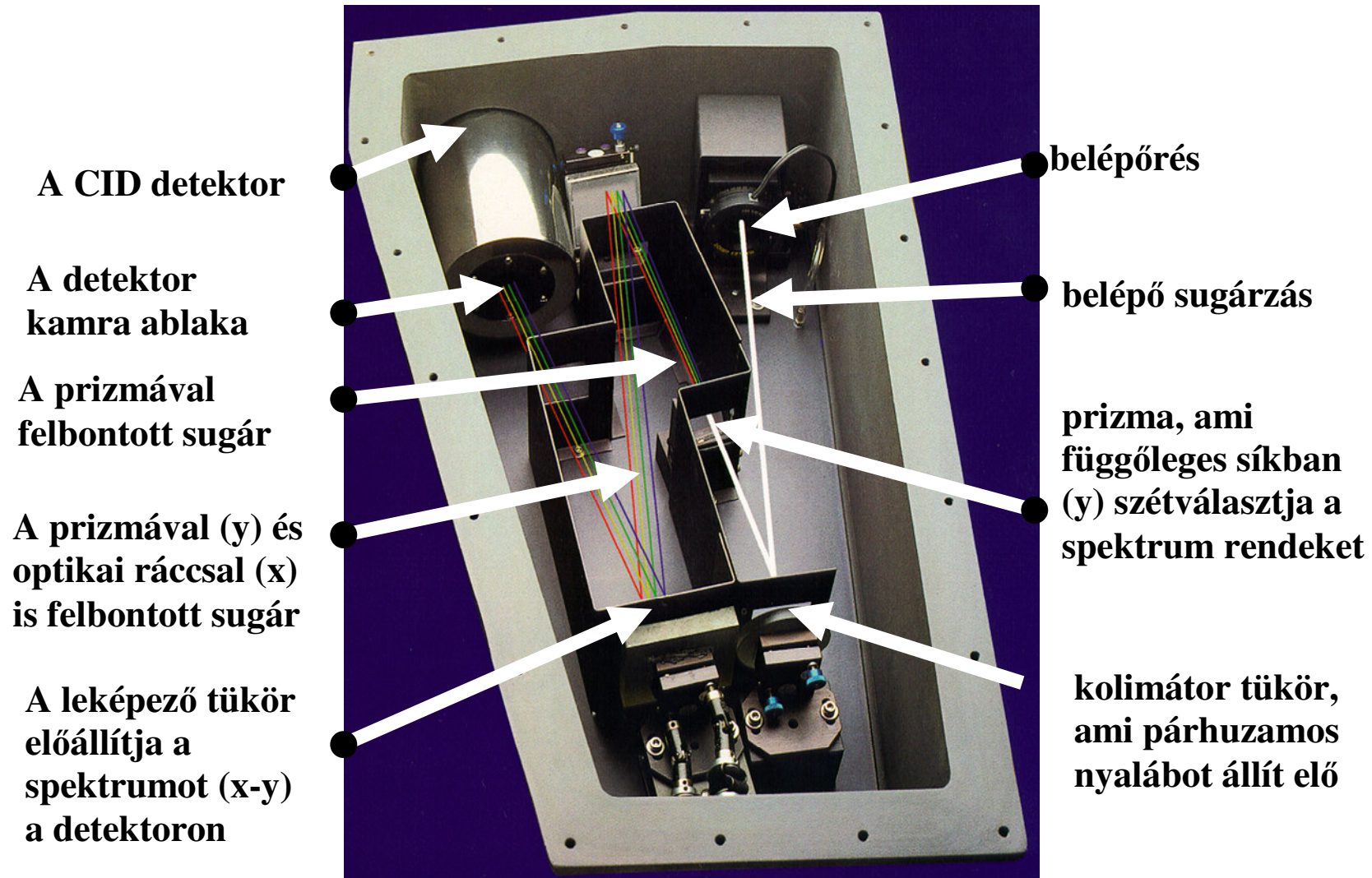
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



Echellogramban az egyes spektrumvonalak azonosítása (bal) és az echellogram megjelenítése a készülék képernyőjén.

ICP-OES készülék Echelle polikromátorának fényképe

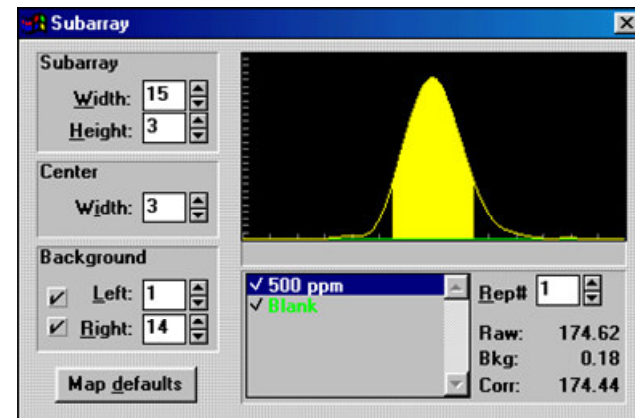
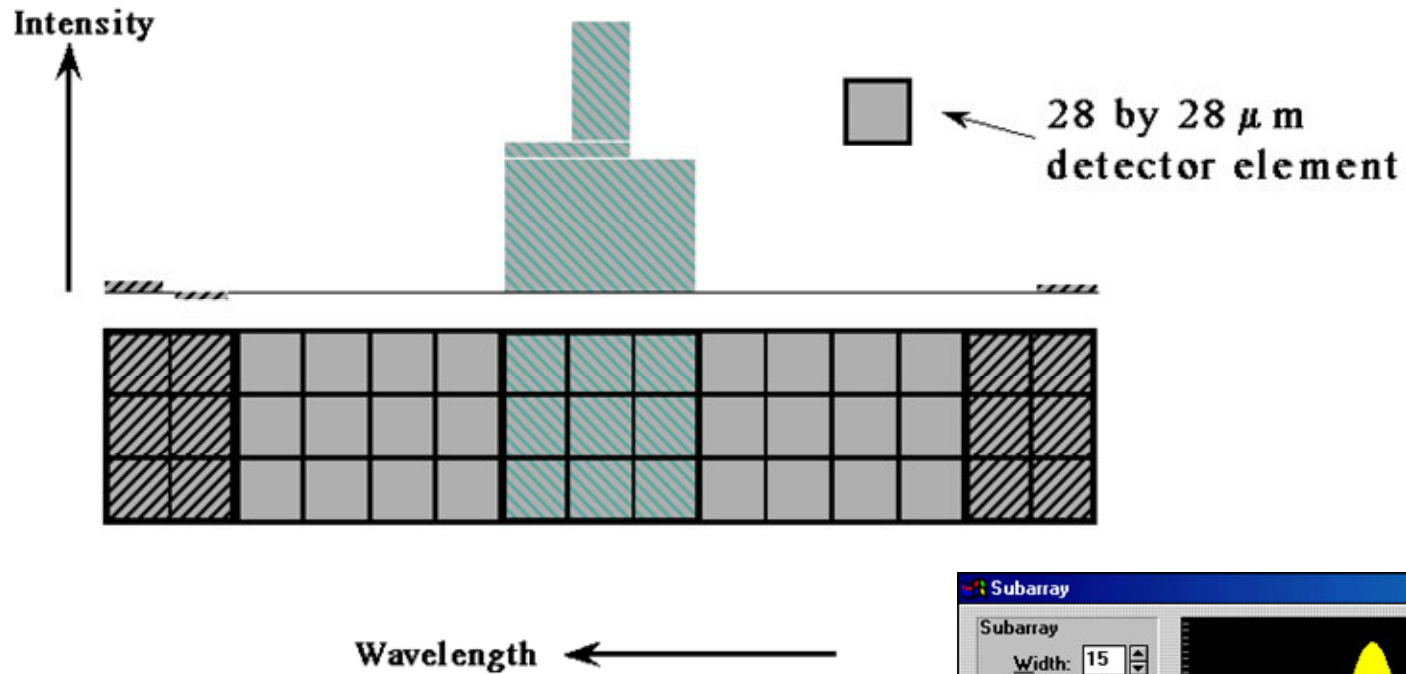
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



Egy ICP-OES készülék Echelle polikromátorának fényképe a sugárút rajzos megjelenítésével

Spektrum vonal megjelenése a detektoron és a rekonstruált kép a szoftverben

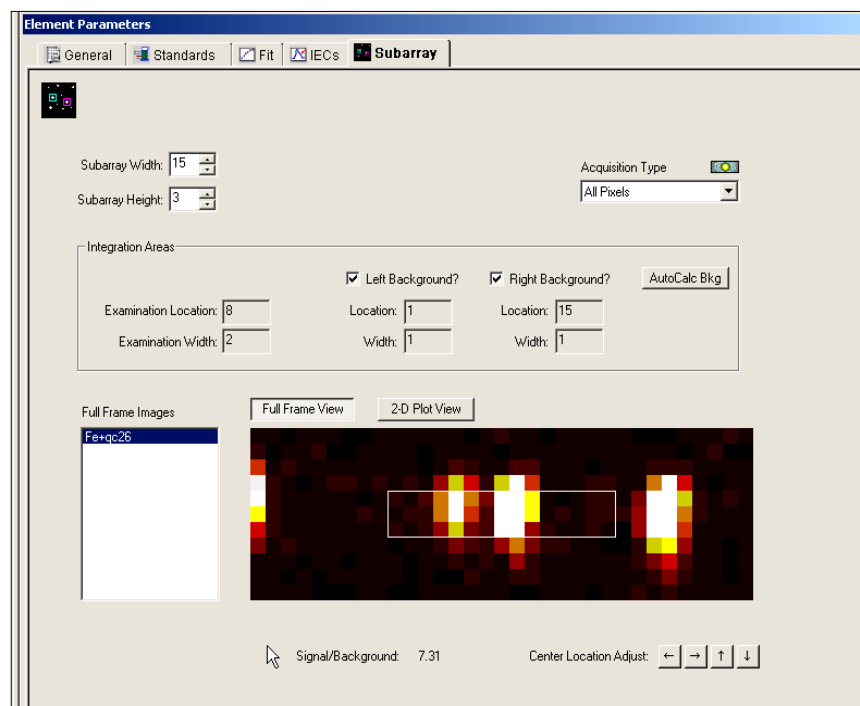
Élelmiszerek makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



Egy spektrum vonal megjelenése a detektoron és a rekonstruált kép a szoftverben

Pixel kép megjelenítése a képernyőn

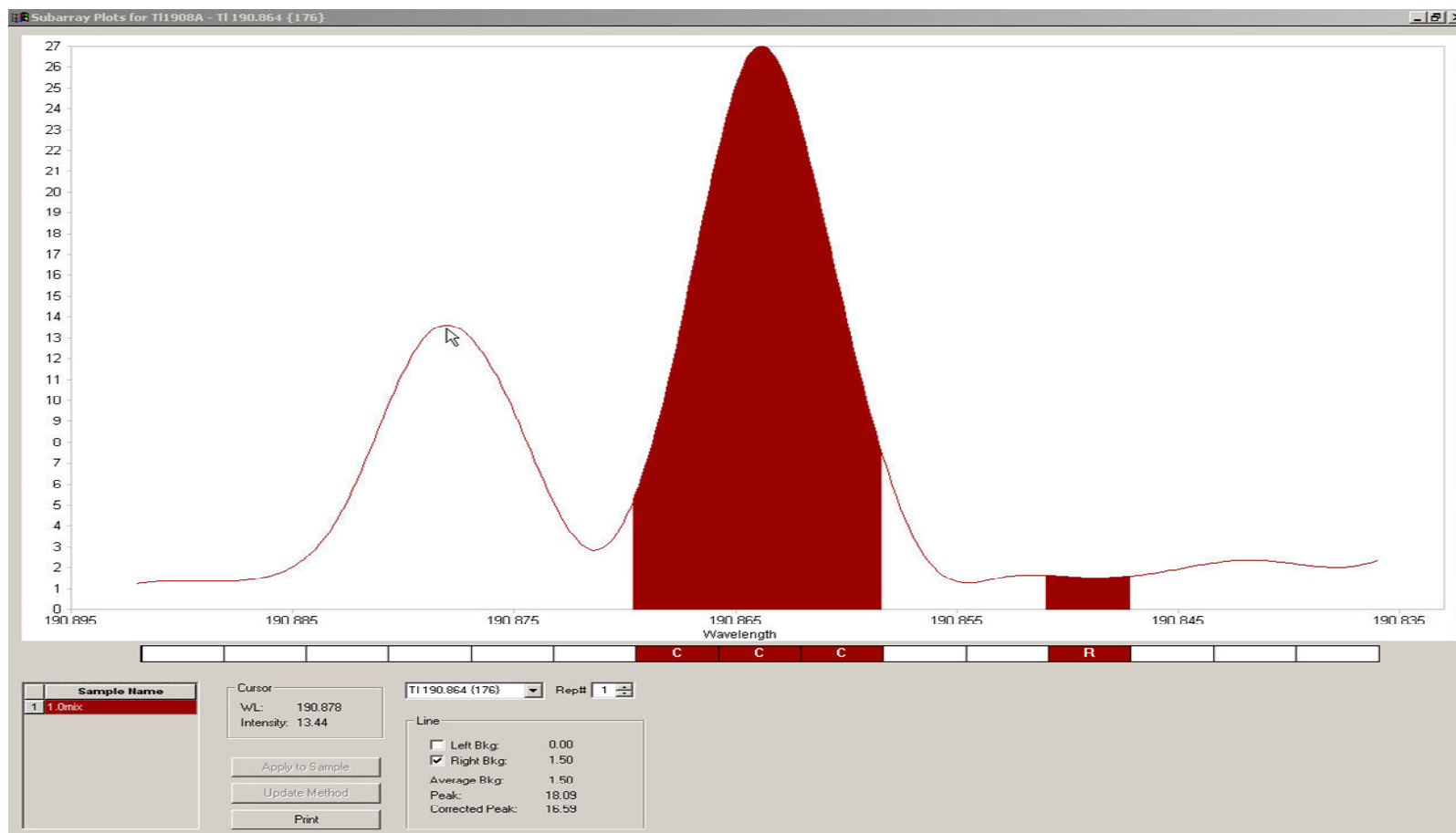
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



Pixel kép megjelenítése a képernyőn, a tallium dublett felbontásának bemutatása (Tl dublet: 190.864 nm és 190.878 nm, egy pixel= 0,0035 nm)

Spektrum vonalak a képernyőn

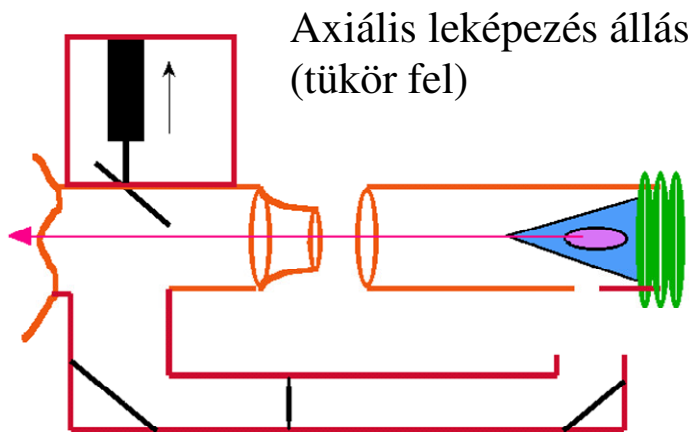
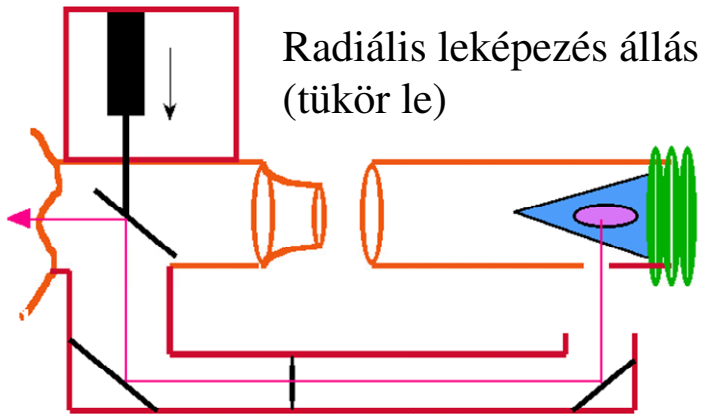
Makro és mikro elemek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



Spektrum vonalak a képernyőn, a tallium dublett felbontásának bemutatása (Tl dublet: 190.864 nm és 190.878 nm, egy pixel= 0,0035 nm)

Radiális és axiális leképezés váltása tükörrendszerrel, DUO mód

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



Radiális és axiális leképezés váltására szolgáló „DUO” egység

RF-generátorok

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

Plazma sugárforrás és RF generátor

- Frekvencia a 27,12 MHz vagy 40,68 MHz
- Teljesítmény 0,7-2 kW,
- Vízhűtéses indukciós tekercs 2-3 menetes
- Illesztő egység 50 ohm kimeneti impedanciájú RF generátorokhoz
- Impedancia hangolás, visszavert teljesítmény beállítása

RF-generátorok

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

Az RF generátorok típusok

(i) Állandó frekvenciájú generátorok un. kristályvezérelt generátorok

- a frekvenciáját a nominális frekvenciára állítják be kvarckristály oszcillátorral
- a plazma változó impedanciáját az illesztő egységben található kapacitással kell hangolni
- ez a hangolás lassú

(ii) Szabadon futó generátorok

- a nominálistól való kismértékű elhangolásával történik az impedancia hangolás
- ez a hangolás egyszerűbb , gyorsabb és jobban automatizálható
- megbízhatóbb működtetést biztosít nehéz mintáknál

RF-generátorok végfokozata

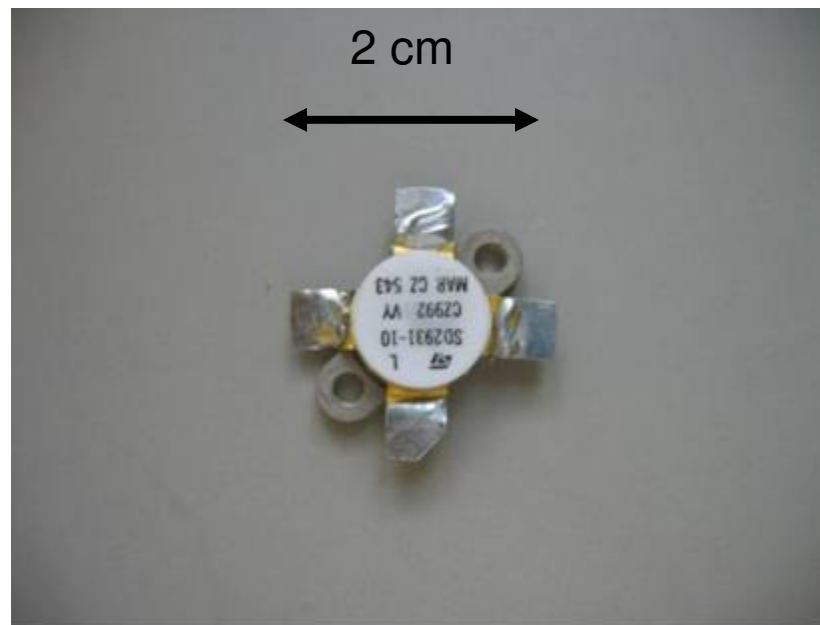
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



2kW-os léghűtéses RF-elektroncső

3-4 kV , 1 A

1 db/készülék



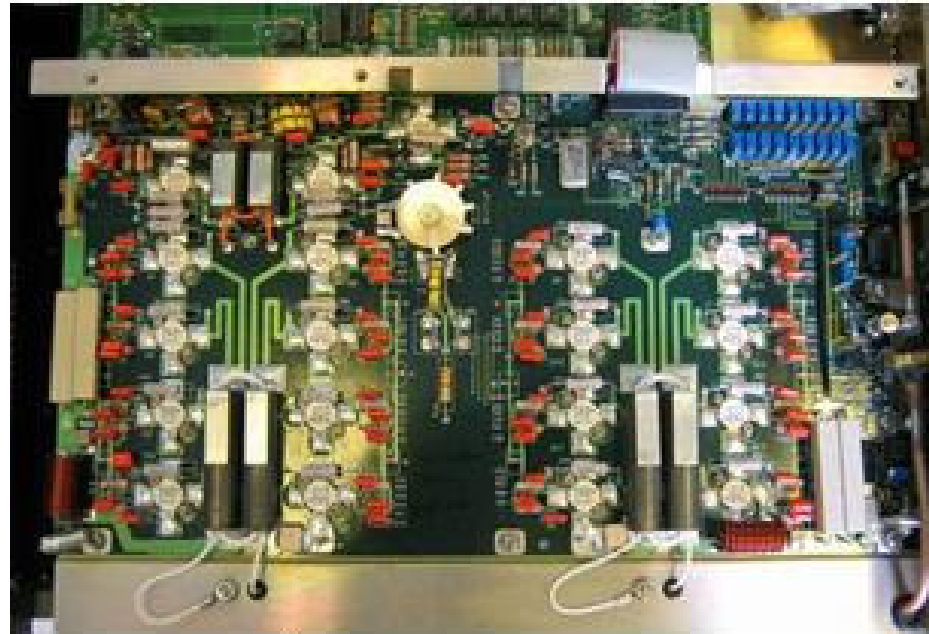
150W-os félvezető RF-teljesítmény FET

40V, 4 A

18 db/készülék

Félvezető RF-generátor végfokozata

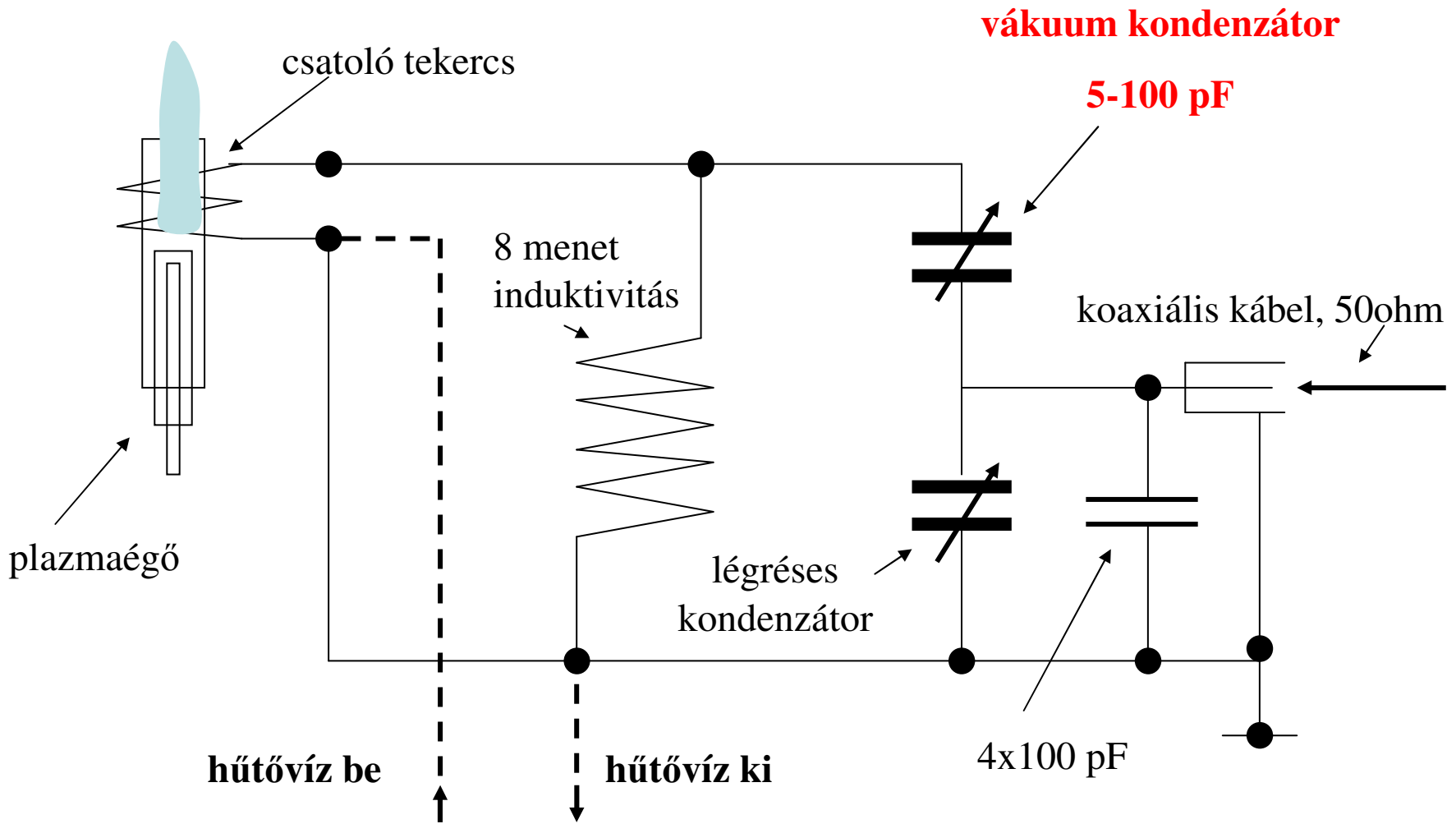
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



ICP-GENERÁTOR Félvezető végfokozat

ICP-csatoló egység

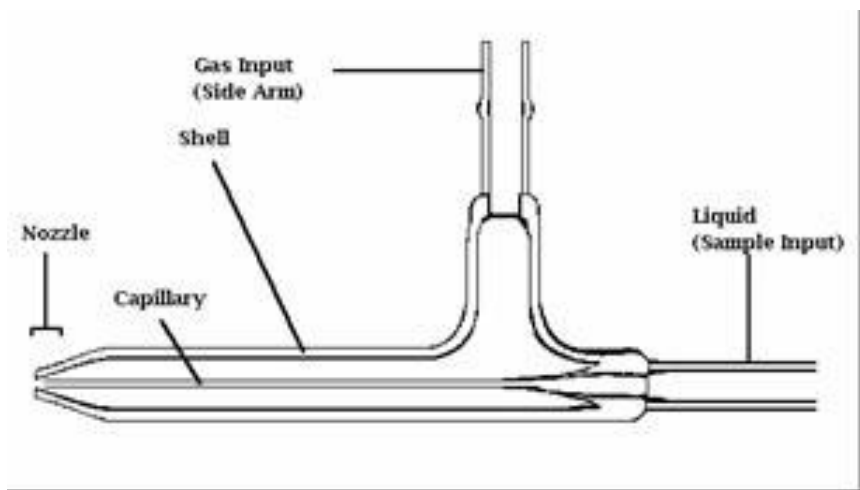
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



. Mintabevitel induktív csatolású plazmába

Koncentrikus kialakítású Meinhard porlasztó (ICP-OES, ICP-MS)

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

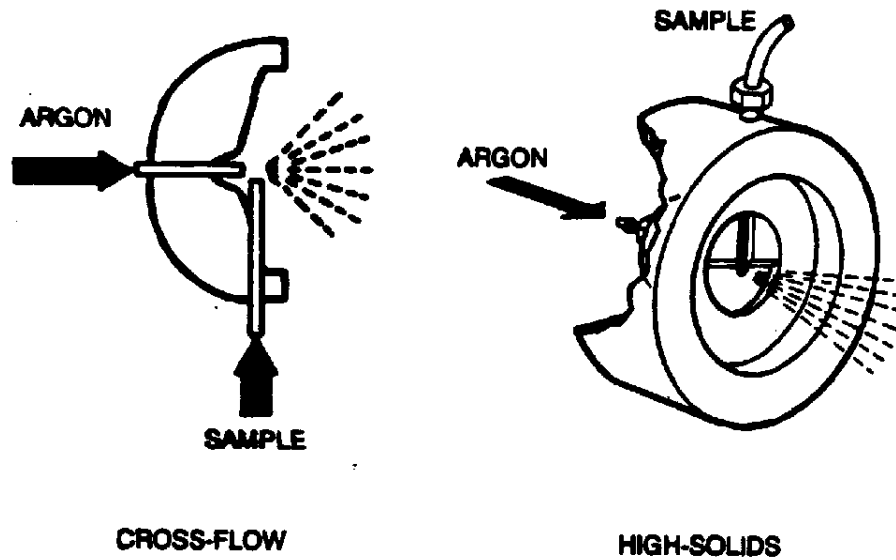


Koncentrikus kialakítású Meinhard porlasztó

Mintabevitel induktív csatolású plazmába

Szögporlasztó és V-porlasztó (ICP-OES és ICP-MS)

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



Szögporlasztó és V-porlasztó

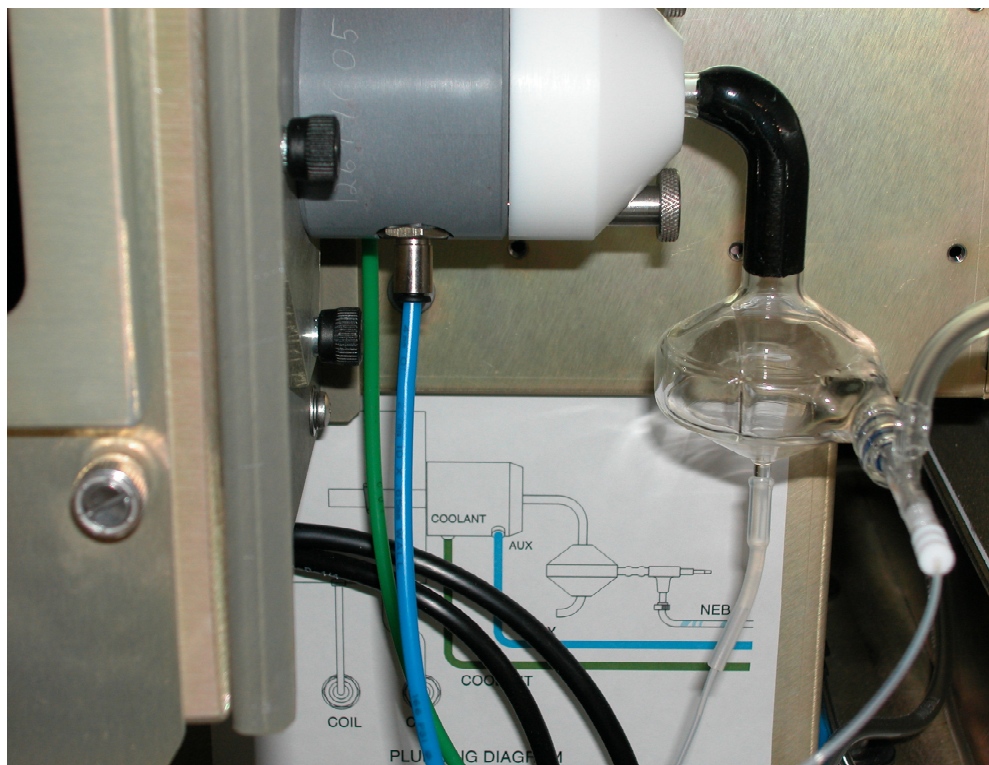
Kónikus porlasztókamra+ V-porlasztó (ICP-OES)

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



Ciklon kamra Meinhard porlasztóval

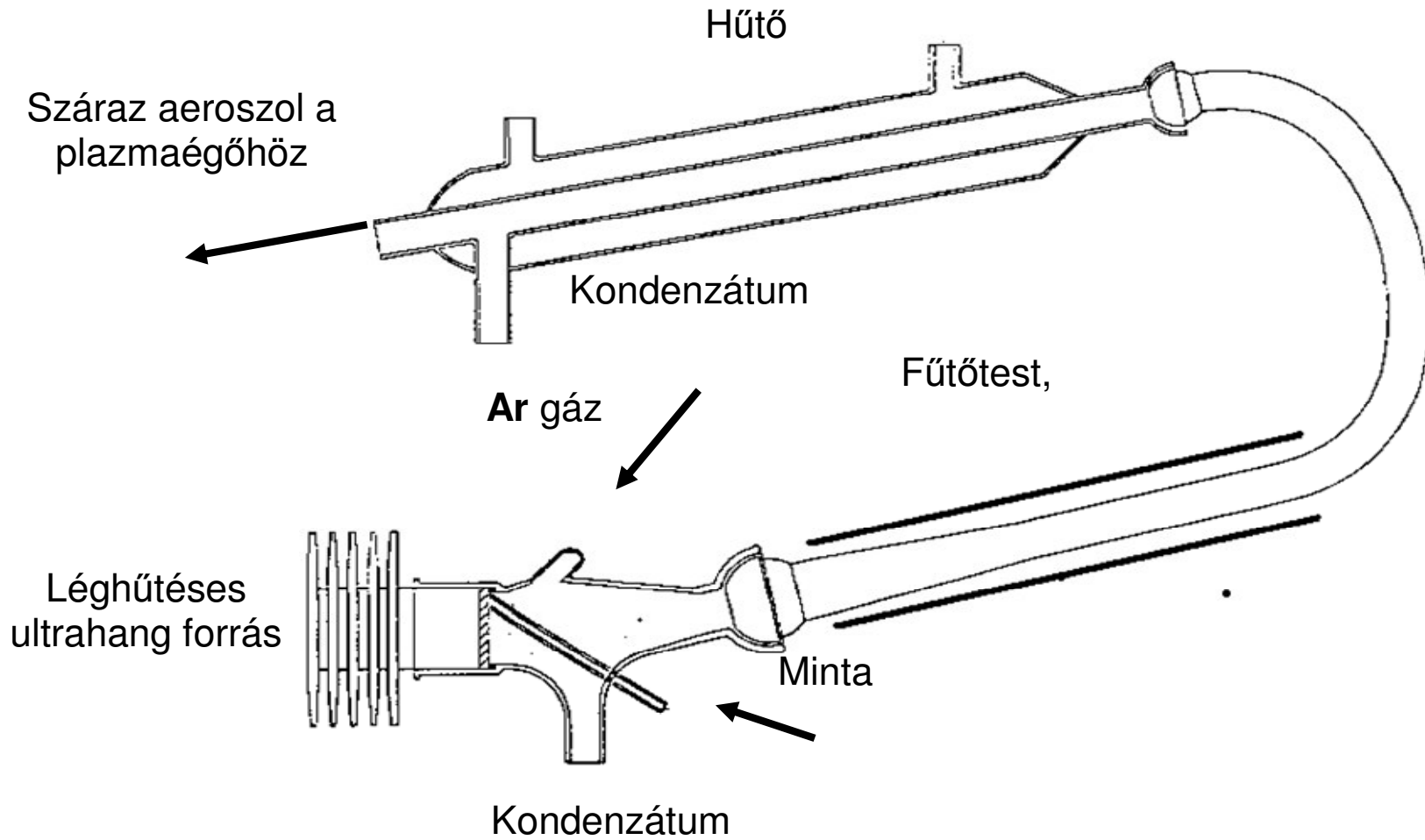
Makro és mikro elemeinek meghatározása AAS, ICP-OES és ICP-MS módszerekkel (Dr. Bezur László)



Ciklon kamra Meinhard porlasztóval

Ultraszónus porlasztó, deszolváló egységgel

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



Ultraszónus porlasztó, deszolváló egységgel

ICP-OES módszer tervezésének és beállításának lépései

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

- A mérendő elemek kiválasztása, a várható oldatkoncentrációk megadása,
- A mátrixelemek megadása, mátrix elem koncentrációk megadása,
- A spektrumvonalak kiválasztása az un. analitikai vonalakból (1-10 vonal/elem)
- A spektrumvonal kiválasztás szempontjai: kimutatási határ, tartomány, zavaró elemek
- Plazma paraméterek megválasztása, optimalálása (DL, zavarások),
 - plazma teljesítmény
 - megfigyelési magasság
 - belső argon sebesség (porlasztó)

ICP-OES módszer tervezésének és beállításának lépései

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

- A kiválasztott vonalak kísérleti tanulmányozása standard oldatokkal és a mintákkal,
- A háttérkorrekciós pozíciók kiválasztása
- Kalibrációs oldatsorok tervezése és készítése
- Kalibrációs módszer választása: (i) egyszerű kalibráció, (ii) belső standard módszer
- Kalibráció, kalibrációs függvények tanulmányozása elemenként
- Szükség esetén vonalzavarások korrekciója (kalibráció)
- A módszer ellenőrzése CRM mintával

Korszerű ICP-OES készülék

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

