

MŰSZERES ANALITIKA

MŰSZERES ANALITIKA

az Orvosi Laboratóriumi
és Képző Diagnosztikai Analitikus
alapszak hallgatói részére

Szerzők:

Kelemen János
Nagy István



A kiadvány a következő program keretében jelent meg:
TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0106

Lektor:
Záray Gyula
Kiss Gyula

© Kelemen János, Nagy István, 2014

ISBN 978 963 226 452 3

Borítóterv: Bede Tamásné
Műszaki szerkesztő: Kökösi-Sigmond Gábor
Az ábrákat rajzolta: Olgay Gézné
Az animációkat készítette: Nagy István
Azonossági szám: 3696

Tartalomjegyzék

1. rész	11
1. Méréstechnikai alapfogalmak	12
1.1. Kémiai analízis	12
1.1.1. A kémiai analízis lépései	13
1.2. A mérés	28
1.2.1. A műszeres analitikai mérés jellemzői	29
Mérési	31
1.2.2. Mérési módszerek és a módszereket jellemző paraméterek	31
1.2.3. Koncentrációmeghatározás kalibrációval	37
2. A mérési eredmények értékelésének matematikai statisztikai alapjai	41
2.1. A mérés hibái	41
2.2. A várható érték becslésére szolgáló paraméterek	42
3. Optikai módszerek	52
3.1. Az optikai módszerek felosztása	52
3.1.1. A fény tulajdonságai	53
A fény spektruma és a hozzá kapcsolódó fogalmak	56
3.2. Geometriai optika	61
3.2.1. Refraktometria	61
3.2.1.1. A törésmutató	61
3.2.1.2. A fénytörés törvényei	65
3.2.1.3. A törésmutató mérése	66
3.3. Hullámoptika	69
3.3.1. Polarimetria	69
3.3.1.1. A polarizált fény	69
3.3.1.2. Polarizált fény keletkezése fénytöréssel	72
3.3.1.3. Optikai aktivitás és fajlagos forgatóképesség	79
3.3.1.4. A polariméterek felépítése és működése	81
3.4. Optikai spektroszkópia	82
3.4.1. A színekpek (spektrumok) fajtái, keletkezése és jellemzése	82
3.4.1.1. Az emissziós (kibocsátási) színekpek keletkezése	83
3.4.1.2. Az abszorpciós (elnyelési) színekpek keletkezése	85
3.4.2. Emissziós spektrometria	89
3.4.2.1. Gerjesztés	90
3.4.2.2. Ionizáció	94

3.4.2.3. A fény felbontása	95
3.4.2.3.1. Optikai szűrők, színszűrők	95
3.4.2.3.2. Fényfelbontás prizmával	96
3.4.2.3.3. Prizmás monokromátorok	98
3.4.2.3.5. Optikai rácsos monokromátorok	104
3.4.2.4. Lángfotometria (Flame Emission Spectrometry, FES)	105
3.4.2.5. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria; ICP AES	116
3.4.3. Abszorpciós spektrometria	119
3.4.3.1. A LAMBERT–BEER-törvény és a hozzá kapcsolódó fogalmak	120
3.4.3.1.1. Az abszorbanciaméréssel való koncentrációmeghatározás hibája	124
3.4.3.1.2. Koncentrációmeghatározás több komponensű rendszerekben	125
3.4.3.2. Fotometria és spektrofotometria	126
3.4.3.3. Atomabszorpció (AAS)	143
3.4.3.3.1. Az üreghatódó lámpa felépítése és működése	143
3.4.3.3.2. Lángatomizációjú Atomabszorpciós Spektrometria (FAAS)	146
3.4.3.3.3. Elektrotermikus Atomizációjú Atomabszorpció (ETA AAS)	150
3.4.3.3.4. Hideggőzös eljárás	155
3.4.3.3.5. Hidridképzési módszer	156
3.4.3.3.6. Háttérkorrekció	157
4. Elektroanalitikai módszerek	165
4.1. Potenciometria	166
4.1.1. Elektrodok és elektród folyamatok	166
4.1.2. Elektromotoros erő és kapcsolófeszültség	168
4.1.3. Elektromos kettős réteg az elektródokon; elektródpotenciál	168
4.1.4. Az elektromotoros erő és számítása	171
4.1.5. Az elektródpotenciál NERNST-képlete	172
4.1.5.1. A standard elektródpotenciál (E^0) és mérése	174
4.1.5.2. A hidrogénelektrod és a standard hidrogénelektrod	179
4.1.6. Redoxipotenciál, redoxielektrodok	180
4.1.6.1. Oxidálószer és redukálószer	183
4.1.6.2. A redoxipotenciált befolyásoló tényezők	185
4.1.6.3. A redoxiexponens ($r H$)	187
4.1.6.4. Szerves kémiai és biokémiai redoxirendszerek	189
4.1.7. Az elektródok fajtái	192
4.1.7.1. Elsőfajú elektródok	193
4.1.7.1.1. Fémelektrodok	193
4.1.7.1.2. Keverékelektrodok	194
4.1.7.1.3. Amalgámelektrodok	195
4.1.7.1.4. Fémkomplex elektródok	195
4.1.7.1.5. Gázokkal működő elektródok	196
4.1.7.2. Másodfajú elektródok	197
4.1.7.3. Harmadfajú elektródok	201
4.1.7.4. Redoxielektrodok	202

4.1.8. Ionszelektív membránelektrodok	204
4.1.8.1. Üvegelektrod és potenciometriás pH-mérés	206
4.1.8.2. Kristály- és műanyag membrán alapú ionszelektív elektrodok	208
4.1.9. A potenciometria heterogén transzportfolyamatai	209
4.1.9.1. Polarizáció	212
4.1.9.2. Elektrolízis	214
4.1.9.2.1. Elektrogravimetria	218
4.1.9.2.2. Voltametria (Polarográfia)	219
4.1.9.2.3. Túlfeszültség az elektrodokon	221
4.1.9.2.4. Passzivitás	223
4.1.9.2.5. Az elektrolízis mennyiségi törvényei	226
2. rész	229
<hr/>	
5. A későbbi fejezetekhez szükséges alapvető ismeretek	230
5.1. Komponensek, fázisok, homogén és heterogén rendszerek	230
5.2. Gázok oldódása folyadékokban	232
5.3. Folyadékok elegyedése	233
5.4. Megoszlás két folyadékfázis között	234
5.5. Adszorpció	235
5.6. Az adszorbensek jellemzése; a legfontosabb adszorbensek	242
5.6.1. Általános jellemzők	242
5.6.2. A legfontosabb adszorbensek	243
5.6.2.1. Alumínium-oxid	243
5.6.2.2. Szilikagél	243
5.6.2.3. Szilikátok	244
5.6.2.4. Aktív szenek	244
5.7. A diffúzió	245
6. Elválasztási műveletek	249
6.1. Definíciók	249
6.2. Az elválasztási módszerek különböző csoportosításai	253
6.2.1. Csoportosítás a felhasznált energia szerint	253
6.2.1.1. Mechanikus eljárások	253
6.2.1.2. Termikus eljárások	253
6.2.1.3. Elektromos és mágneses eljárások	254
6.2.1.4. Kémiai eljárások	254
6.2.2. Csoportosítás fázisok szerint	254
6.2.2.1. Heterogén rendszerek fázisainak elkülönítése	254
6.2.2.2. Új fázis kialakítása a rendszerben	254
6.2.2.3. Azonos fázison belüli elválasztások	254
6.3. Néhány modern analitikai elválasztási módszer	255
6.3.1. Szuperkritikus fluidextrakció	255
6.3.2. Szilárd fázisú extrakció	256
6.3.3. Szilárd fázisú mikroextrakció	257
6.3.4. Membránszűrés	257

7. A kromatográfias módszerek általános áttekintése	259
7.1. A kromatográfia kialakulása	259
7.2. A kromatográfia definíciója	260
7.3. A kromatográfias módszerek csoportosítása	260
7.3.1. Csoportosítás fázisok szerint	260
7.3.2. Csoportosítás az álló fázis geometriája szerint	261
7.3.3. Csoportosítás az elválasztási mechanizmus szerint	261
7.3.4. Csoportosítás a végrehajtás szerint	262
8. Adszorpciós oszlopkromatográfia	263
8.1. Általános ismertetés	263
8.2. Végrehajtási lehetőségek	263
8.2.1. Frontális kromatográfia	263
8.2.2. Kiszorításos kromatográfia	264
8.2.3. Elúciós kromatográfia	265
8.3. Az adszorbensek kiválasztásának szempontjai	266
8.4. Detektálási lehetőségek	267
8.5. A kromatogram	268
8.6. A hagyományos adszorpciós oszlopkromatográfia helye a mai analitikában	270
9. Megoszlásos kromatográfia	272
9.1. Általános ismertetés	272
9.2. A tényérmodell	272
9.2.1. Előfeltevések	275
9.2.2. A modell felállítása	275
9.2.3. A modell alapján levonható következtetések	276
9.2.4. A modell kritikai értékelése	278
9.3. Papírkromatográfia	279
10. Rétegekromatográfia	280
10.1. Általános ismertetés	280
10.2. Alapvető eszközök	280
10.3. Rétegek	281
10.3.1. Szilikagél	281
10.3.2. Alumínium-oxid	282
10.3.3. Cellulózpor	282
10.3.4. Ioncserélők	283
10.3.5. Poliamid	283
10.4. Munkamenet	283
10.4.1. A minta felvitele	283
10.4.2. Kifejlesztés	284
10.4.3. Detektálás és értékelés	285
10.5. A rétegekromatográfia alkalmazási területei	288
11. Ioncsere, ioncserélő kromatográfia	289
11.1. Definíciók, általános leírás	289
11.2. A műgyanta alapú ioncserélők felosztása	290
11.3. A műgyanta alapú ioncserélők előállítása és szerkezete	290

11.4. A gyanták jellemzői	291
11.5. Az ioncserélők működése	292
11.6. Az ioncserélők alkalmazási területei	294
11.6.1 Ioncserélő kromatográfia	295
12. Aminosav-analízis	297
12.1. Bevezetés	297
12.2. Az aminosav-analízis végrehajtása	297
12.2.1. Az analízis lépései	297
12.2.2. Hidrolízis	298
12.2.3. A pH és a koncentráció beállítása	298
12.2.4. Elválasztás, származékképzés és detektálás	298
12.2.5. Minőségi és mennyiségi értékelés	300
12.3. Speciális feladatok	300
12.3.1. Szabad aminosavak meghatározása	301
12.3.2. A cisztein és a metionin védelme	301
12.3.3. Célprogramok	301
12.3.4. Egyéb anyagok elválasztása	301
13. Gélkromatográfia	303
13.1. Bevezető	303
13.2. A gélek	303
13.3. A gélkromatográfia elmélete	304
13.4. A gélkromatográfia gyakorlata és alkalmazási területei	306
14. Affinitáskromatográfia	308
14.1. Az affinitáskromatográfia elve	308
14.2. Munkamenet	309
15. Tömegspektrometria	311
15.1. Bevezetés és elvi alapok	311
15.2. A tömegspektrométer felépítése és részei	314
15.2.1. Általános felépítés	314
15.2.2. A vákuumrendszer	314
15.2.3. Mintabemérő	315
15.2.4. Ionforrás	316
15.2.5. Analizátor	317
15.2.6. Detektor és regisztráló rendszer	319
15.3. A tömegspektrumok értékelése	319
15.4. Alkalmazási területek	320
16. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia	321
16.1. A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia és a hagyományos oszlopkromatográfia összehasonlítása	321
16.2. Az elválasztást jellemző mennyiségek és összefüggéseik	322
16.3. A sebességi elmélet	325
16.4. A HPLC készülék és részei	327
16.4.1. Az eluentároló és az eluens	327

16.4.2. A szivattyú	328
16.4.3. Az injektor	329
16.4.4. Az oszlopok	330
16.4.5. Egyéb szerelvények	331
16.4.6. A detektorok	332
16.4.7. Adatgyűjtő és vezérlő rendszer	333
16.5. A kromatogramok mennyiségi értékelése	334
16.6. Ionkromatográfia	335
16.7. Aminosav-analízis HPLC-vel	337
17. Gázkromatográfia	339
17.1. Általános ismertetés	339
17.2. A gázkromatográfia mennyiségi és összefüggései	340
17.3. A gázkromatográf felépítése	341
17.3.1. A gázkromatográf blokkvázlata és működése	341
17.3.2. Töltetes kolonnák	342
17.3.2.1. Adsorbenssel töltött kolonnák	342
17.3.2.2. Folyadékfázisú kolonnák	342
17.3.3. Kapilláris kolonnák	343
17.3.3.1. Hőmérséklet- és nyomásprogramozás	345
17.3.4. Injektortípusok	346
17.3.5. Detektortípusok	346
17.3.6. Adatgyűjtés, adatfeldolgozás, vezérlés	348
17.4. A kromatogramok minőségi értékelése	349
17.5. Gázkromatográfia–tömegspektrometria	351
17.6. HPLC–tömegspektrometria	354
18. Elektroforézis	357
18.1. Általános ismertetés	357
18.2. Szabad elektroforézis	358
18.3. Elektroforézis hordozón	358
18.3.1. A hordozók típusai	359
18.3.2. Megvalósítási lehetőségek	359
18.3.3. Elektroforézis nem restriktív gélekben	361
18.3.4. Elektroforézis restriktív gélekben	361
18.3.5. SDS elektroforézis, kétdimenziós elektroforézis	362
18.4. Előhívás, értékelés	363
19. Centrifugálás	364
19.1. Bevezető	364
19.2. A centrifugálás elmélete	364
19.3. A centrifugálás gyakorlata	366
19.4. Ultracentrifugálás	367
20. A mintaelőkészítés általános szempontjai	369
<i>Irodalom</i>	373

1. rész

DR. KELEMEN JÁNOS

1. MÉRÉSTECHNIKAI ALAPFOGALMAK

1.1. Kémiai analízis

Az analitikai kémia az a tudományág, amely eljárásokat, módszereket, készülékeket és stratégiákat dolgoz ki annak érdekében, hogy anyagi rendszerek minőségi, mennyiségi összetételéről, szerkezetéről és energiaállapotáról térbeli és időbeli információkat szerezzen.

Manapság már nincs olyan területe az életünknek – ipar, mezőgazdaság, energiatermelés, egészségügy, élelmezés, környezetvédelem, kommunikáció, utazás, szórakozás stb. –, ahol az egyes használati eszközök, élelmi anyagok, energiahordozók előállításánál ne találkoznánk analitikai eljárásokkal; mi több, ezek szükségességét törvények és rendeletek írják elő, ill. szabályozzák a minőségellenőrzési és minőségbiztosítási szempontrendszerben. Mivel az egyes gyártási technológiák szigorúan megkövetelik mind a kiindulási anyagok, mind a közti és végtermékek összetételének ismeretét, a kémiai analízisek által szolgáltatott adatok száma évente Magyarországon százmillió nagyságrendű; ennek kb. 50%-a az orvos- és egészségtudomány kórházi és klinikai vizsgálataiban jelenik meg, 20-25%-át teszik ki a mezőgazdasági termeléshez és élelmiszeriparhoz kapcsolódó vizsgálatok, további ~20% az ipar és az energiahordozók igénye, és mintegy 5-10% egyéb területeken érvényesül.

A fejlettebb országokban végrehajtott analízisek száma a magyar értékeket többszörösen meghaladja.

Mindez természetesen csak korszerű és nagy teljesítményű, automata műszerek segítségével valósítható meg; **az analitikai eljárások túlnyomó többsége ma már műszeres analízist jelent.**

Az analitikai mérések hihetetlenül nagy száma miatt a mérési eredmények feldolgozásához, tárolásához, hibaelemzéséhez, értékeléséhez és továbbításához megfelelő számítástechnikai informatikai rendszerekre, hálózatokra is szükség van.

1.1.1. A kémiai analízis lépései

Ahhoz, hogy az analízisek során nyert eredmények összehasonlíthatóak legyenek, célszerű az analízis folyamatát is egységesíteni és lépéseit meghatározni az alábbiak szerint:

Az analízis lépéseinek sorrendje szigorúan meghatározott, a lépések egymásra épülnek. A sorból lépés nem maradhat ki, mivel minden lépés fontos és egyenrangú. A lépések bármelyikében keletkező hiba a további lépésekben is megjelenik, azokat terheli, és rontja a végeredményt.

Itt kell megjegyezni, hogy korábban a kémiai analízis fogalma csupán folyamatábrán **MÉRÉS** címszó alatt szereplő minőségi és mennyiségi analízist, valamint az adatok kiértékelését jelentette.

➤ **Célkitűzés:** A megoldandó feladat konkrét és egyértelmű megfogalmazása.

Mi a vizsgálandó anyag, és benne mi az a komponens (*analyte*), melyről információt kívánunk szerezni.

Az analízis szempontjából fontos lehet továbbá a meghatározandó komponens mellett az őt körülvevő közeg (*mátrix*) jellegének, sajátosságainak ismerete is.

➤ **Az analízis megtervezése:** A megoldandó feladat alapján meg kell tervezni a munkamódot, kiválasztani a megfelelőnek tartott műszert és módszert, meghatározni az analízis egyes lépései során végzendő feladatokat:

pl. a mintavétel helye, ideje, módja, mintaszám, a minták szállításának és tárolásának körülményei, a mérőműszer fajtája, az alkalmazott mérési módszer, a hibaszámításhoz használt program stb.

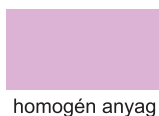
➤ A **minta** a vizsgálandó anyag azon kis része, mellyel az analízist elvégezzük.

A **mintavétel** legfontosabb követelménye, hogy az analízishez – az alkalmazott módszer és műszer igényeit figyelembe véve – elegendő mennyiségű (térfogatú és/vagy tömegű) olyan mintát gyűjtsünk, melynek összetétele azonos legyen a vizsgált rendszerével, jellemezze annak átlagát és reprezentálja azt.

A szilárd minták általában darabosak, heterogének és gyakran inhomogének is; ezért ügyelni kell rá, hogy a vizsgálandó anyagból, ill. annak megfelelő részéről kellő mennyiségűt gyűjtsünk.



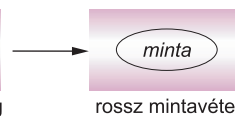
heterogén anyag



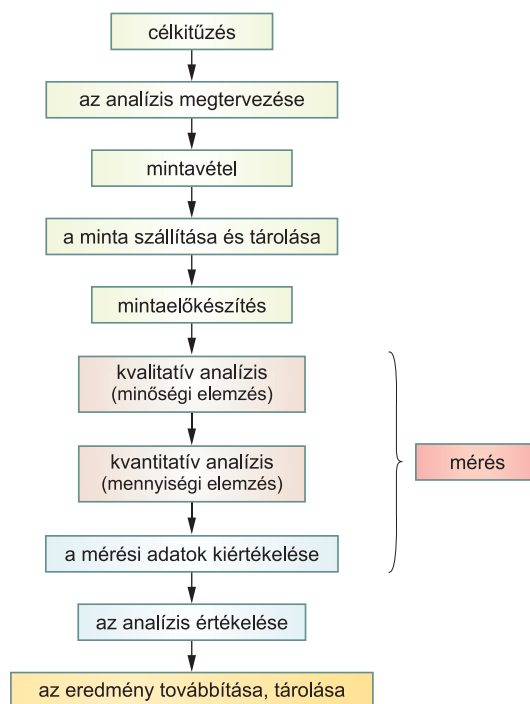
homogén anyag



inhomogén anyag



rossz mintavétel



Előfordul, hogy a vizsgálandó anyagnak csak bizonyos helyéről veszünk ún. lokális *pontmintát*.

A minta mennyiségének meghatározásakor figyelembe kell venni a párhuzamos mérések szükségességét is.

Mindezekén túl bizonyos esetekben fontos a mintavétel ideje is.

Pl. vér- vagy vizeletvizsgálathoz előírás szerint mindig a megfelelő napszakban vagy az étkezéstől számított meghatározott idő eltelte után vett minta szükséges.

A mintavétel során kellő gondossággal és körültekintéssel kell eljárni, elkerülendő a szennyeződéseket. A mintatartó és -tároló edényzet ma már leginkább megfelelően tiszta, szükség szerint steril, kémiaileg ellenálló – kiküszöbölendő az esetleges reakciót, adszorpciót stb. az edény falával –, célszerűen kialakított, könnyű műanyagból készül (nem törékeny), és bizonyos esetekben csak egyszer használatos.

Pl. üvegedények azért nem alkalmasak folyadékminták esetében mintavételre és tárolásra nyomnyi mennyiségű fémionok vizsgálatakor, mert az üveg falából kioldódó ionok meghamisíthatják a mérési eredményt.

Ugyanakkor gázminták vételére és tárolására, ill. szerves anyagok vizsgálatához inkább az üvegedényzet javasolható, mert a gázok – főleg ha molekuláik vagy atomjaik kisebb méretűek – belediffundálhatnak a műanyag szerkezetébe, esetleg át is juthatnak rajta, ami a minta veszteségei miatt hibás eredményt okozhat, a szerves folyadékok pedig részben oldhatják és/vagy reakcióba léphetnek a műanyaggal vagy a benne található adalékanyagokkal (színezőekkel, stabilizálókkal, lágyítókkal).

➤ **A minta szállítása és tárolása** során olyan körülményeket kell biztosítani, hogy a minta összetétele ne változzon meg, vagy legalábbis a mérendő komponens minősége és mennyisége ne módosuljon. Ennek megfelelően szinte minden minta külön szállítási és tárolási feltételeket igényel. **Mindig szigorúan tartsuk be az előírásokat**, mert a minta helytelen tárolása és szállítása gyakran komoly hibaforrás! Néhány alapvető követelmény:

- Rázkódásmentes környezet és az előírás szerinti hőmérséklet, hűtés biztosítása vagy a szükséges stabilizálószer alkalmazása.
- Vérminták elemzésénél néha kívánalom a hemolízis megakadályozása, ezért a vérvételhez a vizsgálat típusától függően különböző színnel jelölt, a megfelelő tartósítószer vagy reagenst is tartalmazó kémcsövek állnak rendelkezésre.
- Víztartalmú minták esetében szokás 105°C-on szárítószekrényben néhány órán át tömegállandóságig szárítani a mintát, mivel így kedvezőbb a tárolása.
- Fagyasztva tárolás esetén csak közvetlenül a mérést megelőzően, a minta-előkészítéshez hagyjuk fölmelegedni a mintát. A többszöri lefagyasztás és felmelegítés általában növeli a mérés hibáját.
- Fényre érzékeny mintát (pl. ezüstvegyületek, színes szerves vegyületek, levélfestékek, pigmentek stb.) fénytől védve, sötét helyen vagy sötét falú edényben kell tárolni.

Az előírt és engedélyezett, a minta típusától függő, általában tapasztati úton meghatározott leghosszabb tárolási időn túl elvégzett analízist – az állás során bekövetkező esetleges kedvezőtlen folyamatok és változások miatt – jelentős hiba terhelheti.

Pl. a természetes vizekből vett mintáknak mindig van mikrobiológiai szennyezettsége, aminek következtében a baktériumok és/vagy gombák anyagcsere-folyamatai számottevően megváltoztatják az oldat szerzetlen (ion) és szerves anyag tartalmát.

Folyadékmintákra vonatkozóan általános az az irányelv, hogy a mintavételt követően a lehető leghamarabb kerüljenek analízisre, mert így küszöbölhető ki legkönnyebben

és legbiztosabban a mintavételt követően a mintában végbemenő, az összetételt módosító folyamatok.

- A **Mintaelőkészítés** során a mintát vagy annak egyes komponenseit olyan formára hozzuk, hogy az analízishez használt módszerrel és műszerrel az analízist elvégezhessük. Az előkészítő művelet(ek) során a minta mérendő komponensei minőségi és mennyiségi szempontból ne változzanak.

A mintaelőkészítés folyamatát a minta típusa, annak tulajdonságai és az alkalmazott analitikai módszer (műszer) határozza meg. A felhasznált térfogatmérő és munkaeszközök (lombik, tégely, keverőbot, szűrőpapír stb.) anyagát úgy kell megválasztani, hogy azokkal szennyeződés ne juthasson a mintába, vagy csak olyan kis mértékű legyen, hogy a mérési eredményt ne befolyásolja. Ugyancsak fontos, hogy megfelelő tisztaságú reagenseket használjunk.

A **gáz, folyadék vagy szilárd minták mintaelőkészítése** nagyon különböző lehet attól függően, hogy a minta mennyire homogén, és milyen mátrixban van jelen a mérendő komponens.

Főleg folyadék és szilárd minták között fordulnak elő nehezen kezelhető, összetett mátrixot tartalmazó anyagok, melyek előkészítése különös gondosságot igényel a kísérő anyagok zavaró hatásának kiküszöbölése végett.

Ilyenek pl. a kolloid oldatok vagy szuszpenziók, illetve egyes biológiai minták (vér, tej, vizelet, méz stb.), valamint üledékek és talajok.

Gáz halmazállapotú minták mintaelőkészítése általában a legegyszerűbb; sok esetben a mérendő komponens melletti kísérőanyagok nem zavarják, így egyáltalán nincs szükség minta-előkészítésre, a minta közvetlenül is alkalmas mérésre.

Amennyiben a mérendő alkotót szükséges elválasztani a kísérő anyagoktól, gáznemű alkotók esetében adszorpciós eljárásokat és/vagy folyadékokban való elnyeletést alkalmaznak, míg a levegőben lévő szálló por alkotórészeinek meghatározására a levegőt szűrőn szívatják át, amelyen a szilárd porszemcséket felfogják, majd a rajta visszamaradt anyagot leoldva végzik el az elemzést.

Folyadékok mintaelőkészítésére leginkább az alábbi eljárások alkalmazhatók:

• **Szűrés**

Egyszerű tisztítási módszer, melynek segítségével a szilárd vagy kolloidális méretű szennyező anyagok választhatók el a folyadékfázistól. Fontos, hogy se szűrőn fennmaradó szennyezők, se a szűrőréteg (pl. szűrőpapír) ne kösse meg a vizsgálandó komponens.

Megfelelő pórusméretű üvegszűrő és vákuum alkalmazásával a szűrés kényelmesen és gyorsan végrehajtható.

• **Extrakció** (kioldás v. átoldás)

Az extrakció fogalma alatt azt a műveleti eljárást értjük, melynek során **két, egymásban nem oldódó fázis egyikében oldott anyagot (anyagokat) a másikba átoldjuk**, lehetőség szerint kvantitatívan.

A fázisok lehetséges kombinációi szerint általánosságban beszélhetünk **folyadék-folyadék, folyadék-szilárd, folyadék-gáz, gáz-szilárd** extrakcióról annak megfelelően, hogy milyen fázisok érintkeznek egymással a művelet során.

A) A folyadék-folyadék extrakció során **két egymással nem elegyedő folyadékfázis között** (pl. vizes oldat és szerves oldószer) **változtatjuk meg a koncentrációarányokat** bizonyos komponens(ek)re nézve. Ez tulajdonképpen azt jelenti, hogy az egyik

fázisban oldott egy vagy több komponenst *egyensúlyi reakcióban* egy másik folyadékfázisba, az ún. **extrahálószerbe** oldjuk át, amelyben az adott komponens(ek) jobban oldódnak. Szükséges feltétel tehát az oldhatóságok különbözősége, melyek viszonyáról a **megoszlási állandó** (K) tájékoztat.

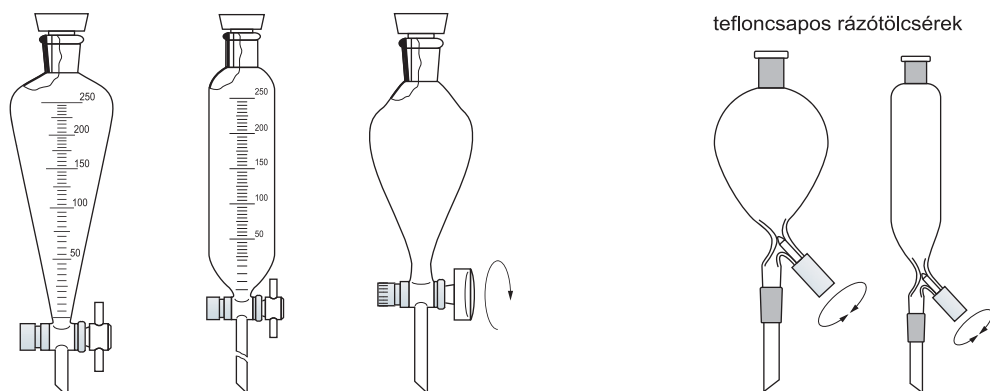
$$K = \frac{c_1}{c_2}$$

– ahol c_1 és c_2 az adott komponensnek az egyik, illetve a másik fázisban mért koncentrációja az egyensúly kialakulása után.

A megoszlási hányados értéke csak az anyagi minőségtől függ, a koncentrációktól független.

Olyan extrahálószerrel célszerű választani, hogy a megoszlási állandó értéke kellően nagy legyen, biztosítandó a két fázis közti kvantitatív vagy ahhoz közeli extrakciós hatékonyságot (*lásd* alább).

Makro méretben az extrahálást praktikusán **extrahálótölcsérrel** (választó-tölcsérnek vagy rázó-tölcsérnek is nevezik) hajthatjuk végre. Ezek felül dugós, alul csapos gömb, kúp vagy hengeres formájú üvegedények.



A rázó-tölcsérben az extrahálandó oldatot és az extrahálószerrel erőteljes rázással összekeverve és egészen apró cseppekké szétrázva (innen származik a *rázó-tölcsér* elnevezés, illetve a **kirázás** szó) a két fázis a lehető legnagyobb felületen érintkezik, ekkor lesz a legnagyobb mértékű az átoldódás. Miután a néhány percig (vagy néhány óráig) tartó rázást követően a fázisok szétválnak az alsó, nagyobb sűrűségű fázis a tölcsér függőleges állásánál az alsó csapon leeresztve elválasztható.

Az extrahálószerrel – amennyiben lehetséges – úgy válasszuk meg, hogy a sűrűsége és az extrahálandó oldat sűrűsége között elegendően nagy különbség legyen, mert ezáltal a két fázis az extrakció végén gyorsabban szétválik.

Az extrahálásra használt egyes szerves vegyületek illékonyak (pl. éter). Ilyenkor szükség van a munkafolyamat során elpárolgott anyag folyamatos pótlására.

A kvantitatív átoldódás érdekében a kirázási művelet tetszés szerint megismételhető.

Az extrakció **hatékonyságát** (D) a megoszlási hányados mutatja a többszöri (sokszori) kirázás végén:

$$D = \frac{c_{1, \text{totál}}}{c_{2, \text{totál}}}$$

Célszerűbb, ha többször, kisebb térfogatú extrahálószer-részletekkel extrahálunk, mert így gyakran „üres” extrahálószerbe indul az átoldódás, ami sokkal hatékonyabb.

Ha pl. $K = 10$ esetén n -szer végeztük el az extrakciót mindig V_{extr} térfogatú extrahálószerrel valamely c_0 kezdeti koncentrációjú és V_0 térfogatú extrahálandó oldatból, akkor az extrahált oldatban „maradó” c_n koncentráció:

$$c_n = c_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V_0 + K \cdot V_{\text{extr}}} \right)^n$$

Egyszeri extrakcióval, $V_0 = V_{\text{extr}}$ esetén $c_1 = \frac{c_0}{11}$, azaz az extrahálandó komponensnek ~9,1%-a maradt az eredeti oldatban.

Kétszeri extrakciónál $c_1 = \frac{c_0}{11^2}$, azaz csak 0,83%-a marad, háromszori műveletnél pedig már csak 0,075%-a.

Látható, hogy műveletenként egy nagyságrenddel nő az elválasztás hatékonysága.

Az extrahálás hatékonyságát több tényező befolyásolhatja:

– *Idegen anyagok jelenléte*

A szerves molekulák – elsősorban az óriásmolekulák (pl. a fehérjék) – vízben való oldhatósága szervesen, ionos sók jelenlétében nagymértékben romlik. Fontos követelmény, hogy a vizes fázisból a szerves fázisba történő extrakció során ne legyen kicsapódás.

– *Az oldat savassága, illetve lúgossága (pH)*

Savas pH-n a vegyületek, elsősorban a savas karakterű szerves molekulák protonált, azaz nem ionos formában vannak jelen az oldatban, ami megkönnyíti a szerves oldószerekbe való átoldódást. A bázikus tulajdonságú anyagokat ugyanilyen megfontolásból célszerű lúgos pH-n extrahálni.

– *Emulzióképződés*

Ha az extrahálandó oldat és az extrahálószer nem válik szét teljesen két fázisra, emulzió képződhet, amellyel nehézkes, lassú vagy lehetetlen a további munka (pl. szűréssel kell folytatni).

Ilyen esetben legcélravezetőbb más extrahálószerrel próbálkozni. Ha erre nincs lehetőség, sav vagy lúg hozzáadásával változtassuk meg a pH-t. Néha segít szervesen sók (pl. NaCl) hozzáadása is.

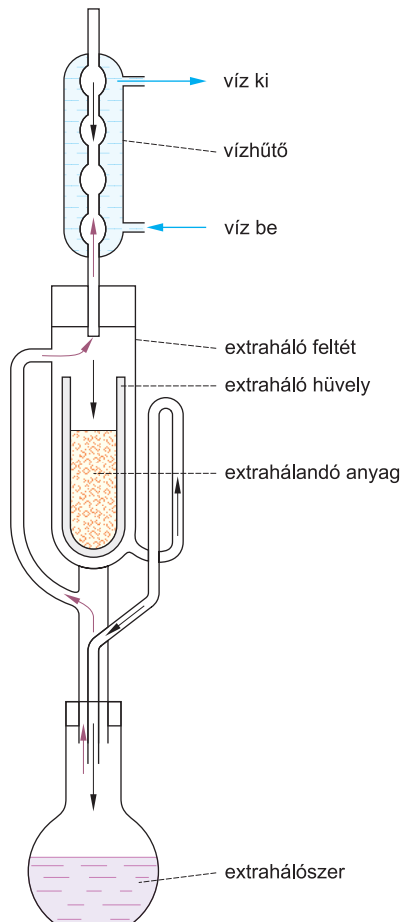
B) Folyadék-szilárd extrakcióval a szilárd fázis egyes komponenseinek folyadékba való kivonását, kioldását valósíthatjuk meg.

Ilyen lehet pl. az az eset, amikor egy vízben oldhatatlan és egy vízben oldódó anyag keverékét kell különválasztani alkotórészeire. Legegyszerűbben vízben való oldással érhetünk célt. A keverékhez megfelelő mennyiségű desztillált vizet adva az oldódó sót kioldhatjuk a másik mellől. Az oldódást segíti a hőmérséklet növelése, ám ez a kevésbé jól oldódó komponensre is általában ugyanúgy hat.

A kioldódást nagymértékben gyorsíthatjuk keveréssel.

Szilárd anyagok szervesanyag-tartalmának kivonására használhatjuk az ún. **Soxhlet-féle extraktort**.

A berendezés három részből áll: az alsó lombik az extraháló oldószer tartályaként szolgál. A középső rész egy vastag üvegcső, két kisebb átmérőjű oldalcsővel, míg legfölül a hűtő található, amelyben az elpárolgott oldószer kondenzálódik.



Az extrahálandó, finomszemcsés szilárd anyag az extraktor középső részében elhelyezett, porózus anyagból (cellulóz, azbeszt) készült hengerbe, az ún. **extraháló hüvely**be van töltve, és a kiszóródás megakadályozása végett vattával lazán le van dugaszolva. Ha az alsó lombikba töltött extraháló oldószert melegítjük (pl. homokfürdőn vagy elektromos kosárban), elkezd párologni, és gőzei a vastagabb oldalcsőn feljutnak a hűtőbe, ahol lecsapódnak és visszacsepegnek az extraháló hüvelybe. A hüvelyben az extrahálószer érintkezik a szilárd anyaggal, és megkezdődik az extrakció. A párolgás és lecsapódás, illetve a kioldás mindaddig tart, amíg a középső részben a folyadékszint el nem éri a túlfolyóként működő vékony oldalcső legmagasabb pontját (közlekedőedény!), amikor átbukik és lefolyik az alsó lombikba, és viszi magával a kioldott komponenseket is. Az oldószer (csak az oldószer, a komponensek nem!) aztán megint elpárolog, és a folyamat kezdődik előlről, így módon folyamatosan, tetszés szerinti extrakciós lépést valósíthatunk meg, miközben mindig ugyanazt az oldószert használjuk „üresen” a kioldáshoz.

A Soxhlet-féle eljárás nagy előnye, hogy manuális munka nélkül végezhetjük igen hatékonyan a műveletet, de megemlítendő, hogy a körülményektől

függően az extrakció időtartama 8-48 óra, tehát rendkívül időigényes.

A gyakorlatban egyszerre mindig több extraktort működtetnek ugyanazon a fűtőfelületen vagy fűtőblokkokban.

Nem alkalmazható viszont olyan esetekben, amikor a kioldandó komponens(ek) (jellemzően szerves anyag) bomlási hőmérséklete, illetve forráspontja az extrahálószer forráspontjánál kisebb vagy ahhoz közeli.

- C) Speciálisabb módszernek számít az ún. **szuperkritikus folyadékextrakció**, amely végeredményben a folyadék-szilárd és a gáz-szilárd extrakció paramétereivel jellemezhető. A **szuperkritikus folyadékállapot** a gázok kritikus hőmérséklet- és nyomásértékeinél valamivel nagyobb értékek esetében áll elő, azaz a gáz- és a folyadék-halmazállapot egyfajta átmenetének tekinthető. Általában szilárd anyagok szerves mikroszennyezőinek extrakciójakor alkalmazzák. Praktikusan a nem túl alacsony kritikus hőmérsékletű, azaz a viszonylag könnyen cseppfolyósítható gázok (pl. CO_2 , SO_2) használhatók ilyen célokra.

Ugyancsak speciális területnek számít a **szilárdfázisú extrakció** (SPE \equiv Solid Phase Extraction). Nevével ellentétben nem szilárd-szilárd fázisú anyagok közti extrakciót jelent, hanem valamilyen szilárd anyagon való megkötődést, **szorpciót**. Jellemzően kis mennyiségű anyag (mikromennyiség vagy nyomnyi mennyiség) analízisekor van szerepe, amennyiben szükségessé válik a meghatározandó komponensek dúsítása. Ezeket a komponenseket valamilyen célszerűen választott szilárd adszorbensen folyamatosan megkötik, feldúsítják, majd megfelelő oldószerrel (vagy gázzal) leoldják. Tulajdonképpen tehát akár gáz vagy folyadék komponenseiről van is szó, ezek végül folyadék- esetleg gáz-halmazállapotba kerülnek, a szilárd adszorbens csak a közvetítő szerepét játssza.

Mivel a szilárd anyag és folyadékrészecskék közti kölcsönhatás sokféle lehet (*van der Waals*-hatások, dipólus kölcsönhatás, hidrogén-híd, elektrostatikus kölcsönhatás), és a szorbenseknek is sok fajtája van (grafit, poláros és apoláros szorbensek, ioncserélő gyanták, méretkizárásos természetes és mesterséges szorbensek stb. számtalan változata), számos SPE-elv, -módszer és -technika ismert, ami az adott mérendő komponensre „szabható”, speciális eljárás.

Létezik ún. *mikroextrakciós* változata is (SPME), amelynek fontos eleme egy ömlesztett kvarcszál. Ennek felületére kémiai kötással különböző polimer folyadékfilmet (10-100 μm vékonyságú) rögzítenek. A vízmintába merített kvarcszálon a szerves mikroszennyezők 5-20 perc alatt megkötődnek (állandó keverés szükséges). A megkötött alkotók leoldás nélkül, a kvarcszálnak a gázkromatográf fűtött injektorába történő bevezetésével deszorbeálthatók és meghatározhatók.

– Fémionok extrakciója kelátképző reagensekkel

A mintában lévő fémionok szelektív vagy specifikus kelátképző reagensekkel megfelelő pH-értéken kvantitatíven kioldhatók a mintából.

A legfontosabb kelátképzők: oxin, ditizon, kupferron, ammónium-pirrolidin-ditiokarbamát (APDC), nátrium-dietil-ditiokarbamát (NDDC).

Jellemzően nyomelem-analízisek esetén alkalmazzák.

– Csapadékképzés

A mérendő komponenst szelektív vagy specifikus reagenssel csapadék formájában kiválasztják a folyadékfázisból, majd szűréssel eltávolítják.

A munka során ügyelni kell arra, hogy a csapadék részecskéi felületi adszorpcióval ne ragadjanak magukkal egyéb komponenseket.

Nyomelem-analízishez gyakran alkalmazzák a **koprecipitációt**. Ilyenkor hordozó csapadék {pl. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ } köti meg a mérendő ionokat felületi adszorpció, zárványképzés vagy okklúzió révén, és vele távoznak el az oldatból. A művelet egyúttal **dúsítást** is jelent a kérdéses alkotókra nézve.

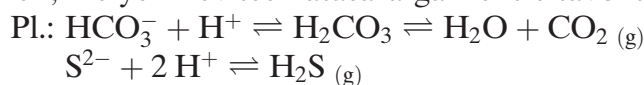
Előfordul, hogy a mátrixanyag(ok) egy részét távolítják el lecsapással.

– Illékony származékok előállítása

Mind a zavaró, mind a mérendő komponensek eltávolítása lehetséges, ha illékony formára hozzuk őket, majd a zavaró molekulákat kiforraljuk, a mérendő komponenseket pedig kidesztillálhatjuk az oldatból.

Illékony komponensek előállításának talán legegyszerűbb módja a savanyítás. Egyes ionokból ui. a pH csökkenésének hatására disszociációs

egyensúlyi, valamint bomlási folyamat(ok) eredményeképpen molekulák képződnek, melyek hevítés hatására gázként eltávolíthatók.



Az arzén kénsavat és sósavat tartalmazó oldatból AsCl_3 formában 110°C -on kidesztillálható.

Gázkromatográfias analízisekhez a nagyobb molekulatömegű, poláros jellegű vegyületek azáltal tehetők illékonyabbá, hogy egyes poláros funkciós csoportokat ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) éteresítéssel (\equiv pl. $-\text{H}$ atom lecserélése $-\text{CH}_3$ csoporttal) vagy észteresítéssel (pl. $-\text{COOH}$ csoport $-\text{CO}-\text{OCH}_3$ csoporttá alakítása) apolárosabbá tehetünk, gyengítve a mérendő komponens és az apoláros oldószer molekulái közti kölcsönhatásokat, és elősegítve a könnyebb párolgást.

Mivel a műszeres analízisek során nagyobb részben oldatokkal dolgozunk, fontos ismerni azokat az eljárásokat, melyek segítségével a szilárd mintákból vagy a bonyolult összetételű mátrixot tartalmazó folyadékmintából (pl. biológiai minták) oldat – általában vizes oldat – készíthető.

Ilyen értelemben az oldat 'előállítását' megvalósíthatjuk

- A) oldással és
- B) mineralizálással.

A) Az **oldás** során **kémiai reakció nem megy végbe**.

A folyamatot az oldószer – leginkább desztillált víz, sav vagy szerves oldószer – részecskéi és az oldandó anyag kristályrácsa kölcsönhatásai szabják meg, melyek erősségét a hőmérséklet, valamint a savak töménységének növelésével (ionerősség) lehet fokozni: ennek megfelelően előbb hideg vízben, majd meleg, ill. forró vízben, aztán híg, majd tömény sósavban próbálkozunk az oldással, végül tömény lúgoldatot is alkalmazhatunk oldószerként.

Apoláros(abb) jellegű szerves anyagok oldására különböző polaritású szerves folyadékok lehetnek alkalmasak: metanol, etanol, izo-propanol, aceton, éter, benzín, hexán, toluol, benzol.

B) A **mineralizálás** során az **oldhatatlan anyagot kémiai reakciók segítségével**

tárjuk fel, azaz visszük oldatba *száraz feltárásos (hamvasztás, égetés), nedves roncsolásos* vagy *ömlédekes feltárási folyamatok* segítségével.

B/1. Száraz feltárások

B/1a) Száraz hamvasztás

Száraz hamvasztást jellemzően biológiai eredetű minták makro- és mikroelem tartalmának elemzésekor szoktak használni, hogy a mintát oldatba vigyék, és a minta-előkészítés során megszabaduljanak a szerves anyagokból álló, összetett mátrixtól. A különböző kiszáritott növényi részek (fű, levél, szár, gyökér, termés stb.) vagy állati/humán minták (szervek, bőr, szőr, haj, köröm stb.) meghatározott mennyiségét porcelán vagy kvarc tégelybe mérve, majd azt elektromos fűtésű izzító kemenchébe helyezve elhamvasztják.

A hamvasztás szobahőmérsékletről lassú, fokozatos hőmérsékletnöveléssel indul ($30-50^\circ\text{C}/\text{óra}$), majd végül – a minta típusától függően – órákon át

tartó 400-600°C-os hőmérsékleten fejeződik be. Először a nedvesség párolog el, majd 150°C fölött megindul a szerves anyag bomlása: a jelen lévő szerves anyagok széntartalma szén-dioxiddá, oxigén- és hidrogéntartalma vízzé, nitrogéntartalma pedig nitrogén-oxidokká alakul (nitrozus gázok) és eltávozik.

A minta jellegétől függően kell megválasztani az izzítás hőmérsékletét, mert 400-500°C-nál nagyobb hőmérsékleten a szerves anyagok egy része illékony (pl. alkáli-halogenidek, cinkvegyületek), és a szükségesnél nagyobb hőmérsékleten (> 600°C) elillannak.

A 700°C-nál nagyobb hőmérsékletű hamvasztásokhoz kizárólag kvarc- vagy platinatégely ajánlott, mert a porcelán ebben a hőmérséklet-tartományban már „lángul”, és az ionok reakcióba lépve a tégely falával különböző anyagokat oldhatnak ki belőle.

Lényeges, hogy a folyamat láng nélküli izzás formájában menjen végbe, kontrollált hőmérsékleti körülmények között, az esetleges illékony komponensek távozását elkerülendő. Ennek biztosítására a kemence ajtaját zárva kell tartani, így az ajtó résein csak annyi levegőt (oxigént) kap a rendszer, ami a folyamatos oxidációt biztosítja az adott hőmérsékleten.

Az izzítás után visszamaradó hamu már csak szerves anyagokat – főképp oxidokat, karbonátokat, nitrátokat – tartalmaz, mely híg savban (HCl vagy HNO₃) a megfelelő térfogatra feloldva a további munkálatokhoz használható.

A száraz hamvasztás során egyszerre akár 20-30 minta is hamvadhat a kemencében, ezért gazdaságos művelet, ami ráadásul nem kíván állandó felügyeletet sem. Hátrány viszont, hogy az illékonyabb alkotók (ólom, kadmium, higany, arzén, kén, antimon, foszfor, szelén) elpárologhatnak, ezért ezek mintaelőkészítésére ez az eljárás nem ajánlott.

Részben a párolgási veszteség megakadályozására, részben pedig a keletkező finom hamu pora felverődéses elszállításának gátlására a hamvasztó tégelyre fedelet is lehet illeszteni, ami viszont rontja az oxidációs folyamatok hatékonyságát (nem lesz tökéletes az oxidáció).

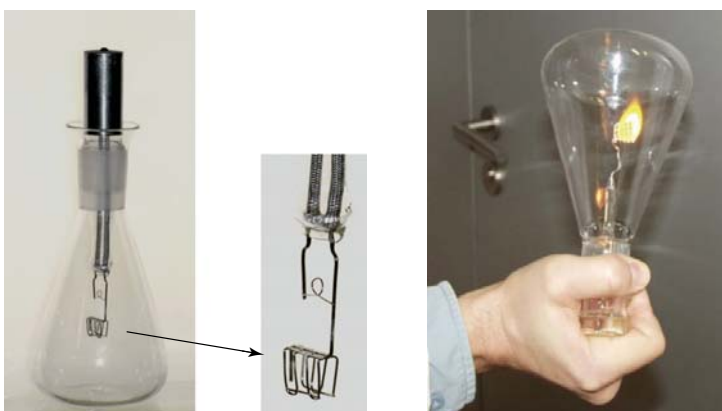
Csökkenhető az illékonyossági veszteség oly módon is, ha a mintához kén-savat adunk, mivel ilyenkor nem illékony szulfát sók keletkeznek.

Salétromsav adagolása is hasznos lehet: egyrészt fokozza az oxidációt, másrészt a belőle keletkező nitrát-sók adszorbensként gátolják egyes elemek párolgását.

A nehezen hamvadó anyagok (pl. nagy keményítő- vagy cellulóztartalmú minták: liszt, fás növényi részek) izzítására különféle segédanyagokat alkalmazhatunk. Ilyen lehet a gyakran használt *magnézium-acetát-oldat* (magnézium-oxidból és ecetsavból készítjük). A magnézium-acetát átnedvesíti az egész mintát; belőle a hevítés során magnézium-oxid keletkezik, ami hozzátapadva a szerves anyagokból keletkező szén szemcsékhez nem engedi azokat összetapadni, ezáltal meggyorsítja az oxidációjukat.

B/1b) Égetés zárt rendszerben

A mintát egy oxigénnel töltött, zárt edényben elégetik, majd az illékony égéstermékkeket megfelelő összetételű oldatban elnyeletik (*Schöniger-féle* égetéses módszer), amit az analízis további lépésében használnak.



A *Schöniger-féle* égető edény tulajdonképpen egy kb. 200 cm³-es csiszolt dugós Erlenmeyer-lombik, amelynek dugójából egy merev szálon a minta elhelyezésére szolgáló platinarács nyúlik a lombikba. Ebbe a tartóba kerül a hammentes szűrőpapírba csomagolt égetendő minta.

A minta elhelyezését követően a lombikot oxigéngázzal töltik meg, majd a szűrőpapírt meggyújtva és a lombikot lezárva a mintát elégetik, végül a gáznemű égéstermék a lombikba juttatott oldószerben rázogatással elnyeletik.

Pl. a minta kéntartalmából keletkező kén-dioxidot (SO₂) lúgosított pH-jú hidrogén-peroxid-tartalmú oldatban nyeletik el, ahol az szulfáttá (SO₄²⁻) oxidálódik.

A minta halogéntartalma viszont elemi halogén-gázokká, -gőzökké alakul (pl. Cl₂, Br₂), melyet szulfit-iont (SO₃²⁻) tartalmazó lúgos oldatban fognak fel, ahol a molekuláris gőzök 'visszaredukálódnak' halogenid-ionokká (Cl⁻, Br⁻).

A *Schöniger-féle* módszerhez csak olyan kis mintamennyiségek használhatók fel, melyek elégetésére a lombikban lévő légköri nyomású oxigén mennyisége elegendő

B/2a) Nedves roncsolás nyitott rendszerben

A nedves roncsolás célja szintén a szilárd mintából való oldatkészítés, és a mátrix részleges vagy teljes eltávolítása. Jellemzően biológiai eredetű anyagok, fémek és fémötvözetek elemanalízisének minta-előkészítésére alkalmazzák.

A nyitott rendszerű nedves roncsolás során a kiszárított és felaprított vagy porrá dörzsölt minta ismert mennyiségét roncsoló lombikba mérik, majd tömény, oxidáló hatású savat (cc. HNO₃, cc. H₂SO₄, cc. HClO₄, 30%-os H₂O₂) vagy ezen savakból álló elegyet, esetleg királyvizet (≡ HCl és HNO₃ 3:1 arányú elegye) adnak hozzá, és lassan 120-330°C-ra hevítik – általában a roncsolmány forráspontjára –, ahol több órán át óvatosan forralják. (Bizonyos esetekben 'füstölgő', 100%-os savakat is használnak.) Szilikáttartalmú minták (talajok) roncsolásához HF is szükséges. Nedves roncsoláshoz leginkább cc. HNO₃-t használnak „alap savként”, és ehhez adnak további más savakat az oxidatív hatás fokozására és/vagy a hőmérséklet növelésére, mellyel szintén gyorsítani lehet a roncsolást.

Pl. cc. H₂SO₄ hozzáadása a salétromsav ~120°C-os forráspontját jóval megemeli – a kénsav kb. 337°C-on forr –, ráadásul a kénsav 300°C fölött lassan bomlani is kezd, és a bomlása során felszabaduló SO₃ igen erélyes oxidálószer.

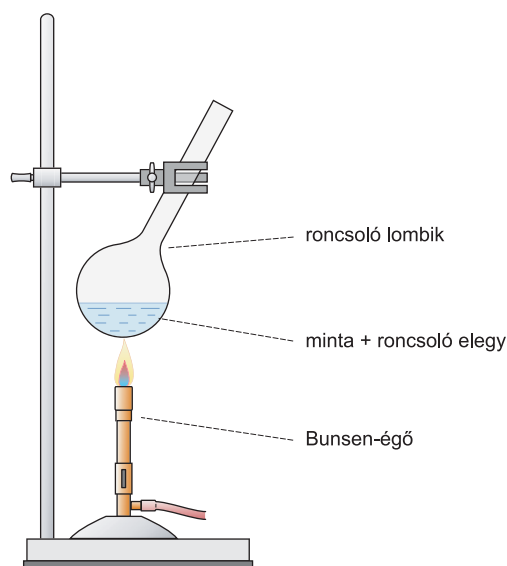
Gyakran használják még a különböző arányban elegyített cc. HNO_3 + 30%-os H_2O_2 -t tartalmazó oxidálószer is.

A szerves anyagot alkotó egyes nemfémes elemek (C, H, O, N) illékony oxidokként távoznak, mások (S, P) szulfáttá, foszfáttá alakulnak, a fémes elemek többsége pedig jól oldódó nitrát-sók formájában lesz jelen. Kénsav alkalmazásakor egyes elemek (pl. az alkáliföldfémek) rosszul oldódó vagy oldhatatlan szulfátot képeznek, amit mindenképpen figyelembe kell venni.

A roncsolás útján nyert oldat kellő hígítást követően használható mérésre.

Ez a fajta nedves roncsolás gyakorlatilag minden típusú mintára alkalmazható, a mérendő fémes elemek vesztesége nélkül, viszont rendkívül idő-, energia- és vegyszerigényes, ill. állandó felügyeletet igényel, emiatt drága. Mivel nagy mennyiségben igényel savakat, az ezekben jelenlévő esetleges szennyező komponensek bekerülhetnek a mintába, és koncentrációnövekedést okozva pozitív hibával terelik a mérést, ami főleg a nyomelemzéseknél lehet jelentős.

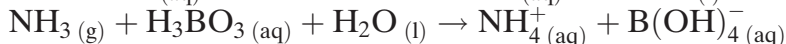
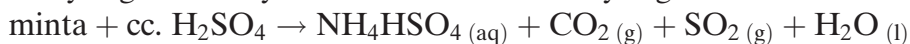
További hátrány, hogy a savak hevítésekor és bomlásakor nagy mennyiségben képződnek mérgező nitrózus és egyéb, egészségre káros gázok – ezek ráadásul igen korrozív hatásúak is –, melyek elszívásáról, eltávolításáról gondoskodni kell.



Külön kell szólni a biológiai minták fehérjetartalmának meghatározására szolgáló **Kjeldahl-féle** nedves roncsolásról.

A Kjeldahl-roncsolást forró, cc. H_2SO_4 -ben végzik forráspontnövelő adalékanyag (K_2SO_4) és sebességfokozó katalizátorok (CuSO_4 , HgO , Se) alkalmazása mellett, kb. 400°C -on.

Az oxidatív roncsolás során a vízelvonást, majd szenesedést követően a minta szerves anyagainak C-, H- és O-tartalmából CO_2 - és H_2O keletkezik, a szerves N-tartalom pedig ammónium-hidrogén-szulfát (NH_4HSO_4) formába kerül. Ebből lúgosítással (+ NaOH) ammónia szabadítható fel, melyet a roncsolás során nyert oldatból kidesztillálva és savas oldatban (H_3BO_3) elnyelve, a keletkező NH_4^+ -ionok mennyiségét az elnyelő sav maradék mennyiségének visszatitrálással mérik.

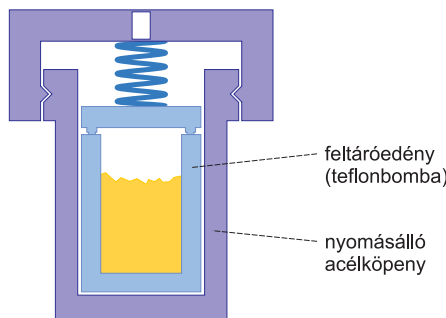


Az eredmény a minta negatív oxidációfokú N-atomjainak számát jelzi, azaz főképp az $-\text{NH}_2$ -csoportok mennyiségét mutatja.

B/2b) Nedves roncsolás zárt rendszerben

A nyitott rendszerű nedves roncsolás szinte valamennyi hátrányát kiküszöböli a zárt térben végrehajtott nedves roncsolás.

A zárt rendszert egy elmozdítható tetővel ellátott **teflonbomba** jelenti, melyet nyomásálló, csavaros fedéllel ellátott acélköpeny vesz körül. Az acélfedél belső részén elhelyezett rugó feladata, hogy rászorítsa a teflon-bombára a tetejét, ill. a roncsolás során a roncsoló savakból és a mintából felszabaduló gázok okozta megnövelt nyomás meghatározott értékének elérésekor engedi elmozdulni a bomba tetejét, hogy a robbanást megelőzendő a gázok egy kis nyíláson át kiszabadulhassanak (azaz egyfajta leeresztő szelepként szabályoz).



A teflonbombába 0,1-0,5 g szilárd mintát vagy 2-3 cm³ folyadékmin-tát mérnek, melyhez 2-5 cm³ cc. HNO₃-t és 1-2 cm³ cc. H₂O₂-t adagolnak. A teflontető ráhelyezése, majd az acélkupak rácsavarása után a bombát 100-150 °C-os szárítószekrénybe helyezik, ahol a felmelegedését követően 30-120 percen át tartják. Ezen a hőmérsékleten a zárt bombában kb. 80-100 bar nyomás alakul ki, amelynek következtében megnő az alkalmazott sav vagy savkeverék forráspontja, ami sokszorosára gyorsítja a roncsolási reakciókat. Miután a bomba lehűlt, óvatosan kinyitják, megvárják, míg a nitrózus gázok kiürülnek és az oldatból is eltávoznak, majd az elegyet a szükséges mértékben meghígítják és analizálják.

Kialakítottak kisebb méretű és térfogatú, hosszúkás, henger alakú bombaformákat is. Ezeket szárítószekrény helyett furatokkal ellátott, elektromosan fűthető, fém-blokkba helyezik, ahol a hőátadás közvetlenebb és jobb hatásfokú, valamint a bomba hőmérséklete is jobban szabályozható.

A teflonbombás roncsolás előnye, hogy kis mennyiségű mintát és kevés oxidáló savat igényel, emiatt a mérgező gázok mennyisége is csekély, és ezzel is csak egyszer, a művelet végén kell számolni. A roncsolási idő néhány óra, ami viszonylag hosszú, de egyszerre több bomba is hevíthető, és nincs szükség felügyeletre. Mindezekkel együtt a feltárási folyamat költségei alacsonynak mondhatók, maga a bomba-edény és a fűtőblokk viszont drága.

A teflonbombás roncsolást jellemzően biológiai eredetű minták és talajok feltárá-sára alkalmazzák.

A teflonbombás roncsoláshoz hasonló elven működik a Paar-féle ún. **nagy nyomású hamvasztó** berendezés (HPA ≡ High Pressure Asher), melyet ugyancsak kis mennyiségű minták roncsolására alkalmaznak. Teflon helyett rugós tetővel ellátott vastag falú, nyomásálló kvarc vagy inert pirografit (glassy carbon) a feltárási küvet-ták anyaga. A zárt térbe épített acél fűtőblokk furataiba helyezett küvet-ták programozott hőmérséklet-növeléssel 300 °C-ra is hevíthetők, ezáltal bennük akár 180 bar nyomás is kialakulhat.



A HPA módszer a teflonbombás eljáráshoz képest gyorsabb, valamint a kontrolláltabb hőmérsékleti és nyomásviszonyok biztosításával a különböző mátrixú minták roncsolásához sajátos, egyedi körülmények alakíthatók ki.

B/2c) Mikrohullámmal segített nedves roncsolás zárt rendszerben

A teflonbombás nedves roncsolás hosszú folyamatidejét mikrohullámú energia-közlés révén lehet rövidíteni.

A mikrohullámú roncsolást is zárt teflonbombában végzik, csak az acélköpeny helyett ahhoz hasonló hő- és nyomásállóságú műanyagot (PTFE, PFM, PEEK, PFA) vagy kerámiát, ritkábban vastag falú kvarcot használnak burkoló anyagként, melyen a mikrohullámok átjuthatnak.



A teflonbombás roncsoláshoz hasonló mennyiségű minta és sav(ak) bemérése után a lezárt bombákat egy erre a célra kifejlesztett mikrohullámú berendezés forgatható rotorjának vájataiba helyezik (6-12 férőhely). A rotor egy fém ház belsejében mozog, ahol a magnetronból érkező 2,45 GHz frekvenciájú mikrohullámú sugárzást a hullámterelő lemezek közel egyenletesen oszlatják el. A bombákban max. 120-130 bar és kb. 300°C hőmérséklet érhető el, de a 240-300°C hőmérsékletű tartó-

mányban a teflon helyett csak kvarcedényzet használható. Az aktuális értékeket a bombákba épített hőmérséklet- és nyomásmérők érzékelik és jelzik, biztosítva a roncsolás folyamatos kontrollját és a reprodukálhatóságot.

A mikrohullámú sugárzás hatására a mintában és a savban lévő dipólus molekulák (víz) nagy sebességű rezgőmozgást végeznek, amelynek következtében a molekulák közt fellépő erős súrlódás gyorsan felmelegíti az oldatot. A nagyobb hőmérséklet tehát nem a lassú hőátadás révén áll elő, maga a bomba fala alig melegszik fel (akárcsak a mikrohullámú sütőben). Emiatt a teflonbombás roncsolás néhány órás időtartama 20-30 percre rövidül.

A mikrohullámú roncsolás tehát még a termikus energiaközlésen alapuló teflonbombás roncsolásnál is előnyösebb és kényelmesebb; egyetlen hátránya, hogy a berendezés drága.

A **mikrohullámú berendezéseknek** készülnek **nyitott rendszerű roncsolóedényt** használó változatai is, melyeknél csak a mintát tartalmazó edény alsó részét éri a sugárzás. Emiatt a bomba nagyobb méretű, így nagyobb mennyiségű minta is bemérhető, illetve megszakítható a roncsolási folyamat, ami utólagos korrekciókra ad lehetőséget pl. a roncsoló savak további adagolására vagy a roncsoló elegy összetételének módosítására.

A nyitott rendszer miatt azonban a roncsolás időtartama hosszabb lesz, és nő a kontamináció veszélye.

B/3. Ömlesztéses feltárások

A hamvasztásos és savas roncsolásos eljárásokkal fel nem tárható minták feltárására agresszív reagensekkel végrehajtott ömlesztéses feltárásokat lehet alkalmazni. Az ömlesztéses feltárás során a mintákat erős savak, erős lúgok vagy erős oxidáló és redukáló szerek feleslegben adagolt, nagy mennyiségének felhasználásával, magas hőmérsékleten (400-1000 °C) ömledék fázisban, célszerűen választott nyitott tégelyben vízben oldható vegyületekké alakítjuk.

A feltáró szerek jellemzően erős Lewis savak és Lewis bázisok – tömény ásványi savak és lúgok –, melyek sav-bázis reakciók révén hatnak. Mindig a jelenlévő legerősebb sav reagál a legerősebb bázissal, és képez új vegyületet.

A magas hőmérséklet növeli a feltárószerek aktivitását.

Savas karakterű mintákhoz bázikus feltárószer (lúg), bázikus karakterű mintákhoz pedig savas feltárószer (sav) használható.

Ennek megfelelően az **ömlesztéses feltárások csoportosítása:**

- a) Savas ömlesztéses feltárások
- b) Lúgos (alkáli) ömlesztéses feltárások
- c) Redoxi ömlesztéses feltárások

A feltárószer egyúttal meghatározza a **feltáró tégely anyagát** is; a tégely falával való reakció kizárása és ezáltal a minta szennyeződésének megakadályozása végett savas ömlesztést csak savas sajátosságú anyagból készült tégelyben, lúgos ömlesztést pedig csak lúgos tulajdonságú anyagból készült tégelyben ajánlott végezni.

B/3a) Savas ömlesztéses feltárások

Savas feltárásokhoz általában tömény kénsav (cc. H_2SO_4) és kálium-piroszulfát ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$), ritkábban ammónium-piroszulfát $\{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7\}$ a reagens.

➤ Az **Elemzés** vagy **mérés** azon folyamatok összessége, melynek során olyan észleleteket teszünk és/vagy számszerű adatokat nyerünk, melyek bizonyíthatóan a minta komponenseitől származnak, és a minta minőségi (kvalitatív) és mennyiségi (kvantitatív) összetételével vannak egyértelmű kapcsolatban.

Ha mind minőségi, mind mennyiségi vizsgálatra szükség van, előbb mindig minőségi elemzést végzünk, és csak ezt követi a mennyiségi meghatározás.

A minőségi analízis sok esetben szolgáltathat mennyiségi információt is, illetve a kvantitatív mérés eredménye is meghatározhat kvalitást.

Pl. ha valamely kémiai elem jelenlétét a színképvonala segítségével mutatjuk ki, a színképvonal intenzitása (erőssége) mennyiségi információt is hordoz.

Valamely részecske molekulatömegének mint mennyiségi információnak a meghatározása – pl. tömegspektrometria segítségével – egyúttal a részecske tényleges azonosítását is jelentheti.

A kvantitatív mérések eredményeit általában a minta tömegéhez vagy térfogatához viszonyítva, valamilyen koncentráció formájában adjuk meg.

➤ **Kiértékelés** során a kapott adatokat rendszerezük és feldolgozzuk annak érdekében, hogy a minta minőségi és mennyiségi összetételét megállapíthassuk.

Az adatok feldolgozását végezhetjük numerikusan, grafikusán vagy statisztikus módszerek segítségével.

➤ Az **Értékelés** az analízis folyamatának, körülményeinek rövid áttekintése és az analízis által szolgáltatott eredmények összevetése a célkitűzésben megfogalmazott elvárásokkal. Mivel az eredmények a továbbiakban felhasználói információkká válnak, az értékelésnek számot kell adni arról is, hogy ezen információk mennyire pontosak, megbízhatóak, és felhasználásuk mire lehet alkalmas.

Az analízis fentiekben meghatározott lépéssorozata azt feltételezi, hogy a műszerek adott helyhez kötötten, telepítve működnek, azaz a mintavételt és szállítást követően a minta-előkészítést már egy laboratóriumban végzik, ahol aztán nagy teljesítményű műszereken zajlik a tényleges mérés. Napjainkban azonban egyes analitikai alkalmazások **a mintavétel helyén megvalósítható analitikai méréseket** követelnek pl. egészségügyi, környezetvédelmi területeken. Ilyenkor a szállítási és tárolási lépés kiesik a sorból.

Számos műszergyártó cég állít elő olyan kis méretű, hordozható, akár egy táskában elférő, korlátozott mintaszám mérésre alkalmas készülékeket, melyek a laboratóriumi nagyműszerekkel azonos elven működnek, ám érzékenységük vagy szelektivitási paramétereik nem érik el azokéit, viszont sokkal kisebb mintamennyiséget igényelnek, és sokkal gyorsabban szolgáltatnak eredményt.

Ezek az ún. **szenzoros eljárások** jelenleg felfutó tendenciát mutatnak.

1.2. A mérés

A mérés általában valamely fizikai és/vagy kémiai tulajdonság mérőszámának meghatározása egy adott rendszerben.

A műszeres analitika a műszerekkel elvégezhető mérésekkel foglalkozik.

Műszernek nevezzük a méréshez használt eszközt, berendezést; ezek ma már jellemzően elektromos árammal működnek.

A mérés célja annak megállapítása, hogy valamely adott mennyiség hányszorosa vagy hányad része az egységül választott mennyiségnek.

Azaz valamely x **mérendő mennyiség** adott $[x]$ **mértékegységű** $\{x\}$ **mérőszámát** keressük. E három paraméter kapcsolata:

$$\{x\} = \frac{x}{[x]} \quad \text{☞} \quad x = \{x\} \cdot [x]$$

$$\text{Pl.: } \begin{aligned} m &= 3 \text{ kg} \\ t &= 11 \text{ s} \\ \lambda &= 589 \text{ nm} \end{aligned}$$

Mindehhez a mértékegységek egységes rendszere szükséges, amely kiterjed

- a mérendő mennyiségek teljes körére,
- a tudomány és az élet minden területére, és
- nemzetközi érvényű.

Ezen feltételeknek a nemzetközi **SI nemzetközi mértékegységrendszer** tesz eleget.

1.2.1. A műszeres analitikai mérés jellemzői

A mérés során az anyag – minta – valamilyen fizikai, kémiai vagy fizikai-kémiai sajátosságát határozzuk meg.

Ahhoz, hogy mérést végezhessünk, meg kell változtatnunk az anyag aktuális állapotát: általában energiaközléssel (UV vagy látható fény, hő, elektromos áram stb. segítségével) módosítjuk az anyagot felépítő részecskék energiaállapotát, azaz gerjesztjük az atomok, molekulák, ionok energiaszintjeit, miközben műszerekkel figyeljük, mérjük és regisztráljuk, hogy a beavatkozás során, ill. azt követően milyen változások mennek végbe a mintában. Tehát a mintában valamilyen változást hozunk létre, és a **kikényszerített változás jellegét, mértékét** számszerűsített **analitikai jel formában mérjük**.

Az analitikai jel lehet: mechanikai, elektromos, termikus, optikai. Mindezek jellemzően fizikai jelek, ezért a **műszeres analitika** – szemben a klasszikus analitikával – **fizikai paraméterek alapján mér**.

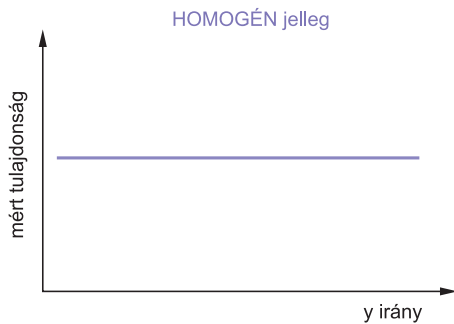
A mérés lehet **közvetlen** vagy **közvetett**.

- Közvetlen mérés esetén közvetlen összehasonlítás valósul meg a mértékegységgel (pl. tömegmérés kétkarú mérlegen vagy térfogatmérés)
- Közvetett mérés esetén a végeredményt több közvetlen mérésből számítjuk ki.
A műszeres analitikai mérések többsége közvetett mérés, mivel az elektromos műszerek a mérendő mennyiség változását általában feszültségváltozás – ritkábban áramerősség-változás – formájában regisztrálják, melyet aztán konvertálni kell a szükséges mértékegységre.

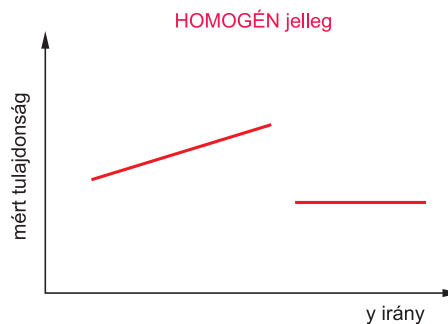
A kapott információ jellege lehet:

- **minőségi:** milyen alkotórészek vannak jelen a mintában → **kvalitatív analízis** (pl. UV-, látható vagy IR spektrum)

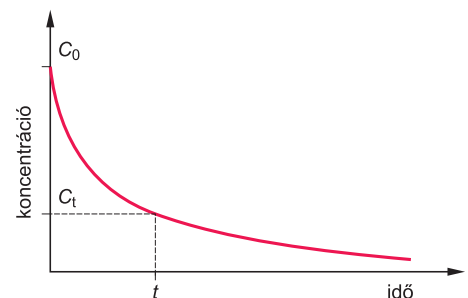
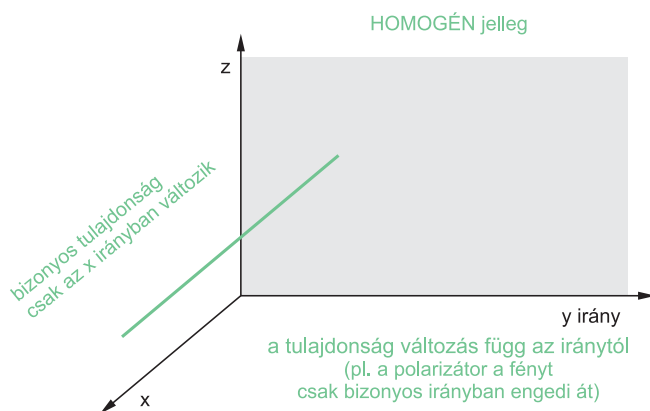
- **menyiségi:** mennyi van jelen egy-egy alkotórészből a mintában, és milyen az egyes alkotórészek mennyiségi aránya → **kvantitatív analízis**
(pl. lángfotometria, atomabszorpciós eljárás, refraktometria, polarimetria)
- **térszerkezetre utaló:** milyen az alkotórészek térbeli elrendeződése a mintán belül egy vagy több irányban
Pl. ilyen típusú információk alapján hozzák létre a képet a modern képalkotó eljárások: CT, MR, UH.



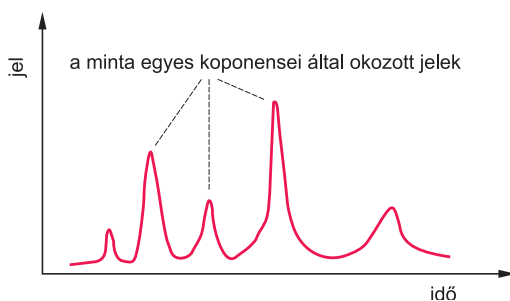
a tulajdonság független az iránytól
(pl. koncentráció az oldatban)



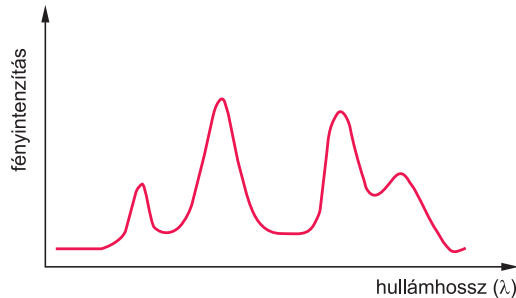
a tulajdonság változása nem folytonos
(pl. koncentráció változása csapadékos oldatban az oldat és a csapadék határán)



- **időbeli:** milyen az alkotórészek időbeli változása
 - pl. reakciókinetikai méréseknél fontos a koncentráció időbeli változásának ismerete →
 - ugyancsak a jel időbeli változását regisztráljuk a kromatogramon, ahol a minta egyes komponensei hoznak létre a koncentrációjukkal arányos nagyságú jelet ↓



- **egyéb:** a mintakomponensek tulajdonságainak változása által keletkező jel nagyságának mérése valamilyen paraméter függvényében
Pl. a minta spektrumának (\equiv színekép) felvétele.
(A spektrum a kibocsátott vagy elnyelt fény intenzitásának változása a hullámhossz (λ) függvényében.)



Mérési eredmény

A mérési eredmény a mérendő mennyiségnek tulajdonított, a méréssel kapott érték.

- A mérési eredmény megadásakor mindig fel kell tüntetni a mértékegységet is.
- A mérési eredménynek a mérési bizonytalanságra vonatkozó információt (pl. szórást) is tartalmaznia kell.

A **mérési bizonytalanság** a mérési eredményhez társított paraméter, amely a mérendő mennyiségnek megalapozottan tulajdonítható mért értékek szóródását jellemzi.

A paraméter lehet pl. a **tapasztalati szórás** (s) vagy annak többszöröse ($2s$, $3s$), illetve egy meghatározott megbízhatóságú tartomány félszélessége.
(Részletesen lásd a *Hibas számítás alapjai* c. alfejezetben.)

1.2.2. Mérési módszerek és a módszereket jellemző paraméterek

A mérési módszer a konkrét mérés mikéntje, módja, elve.

A módszer lehet **abszolút** vagy **relatív**.

Az **abszolút módszer** azonnal és **közvetlenül a kívánt mérési eredményt** szolgáltatja.

Pl. tömegmérés, térfogatmérés, feszültségmérés

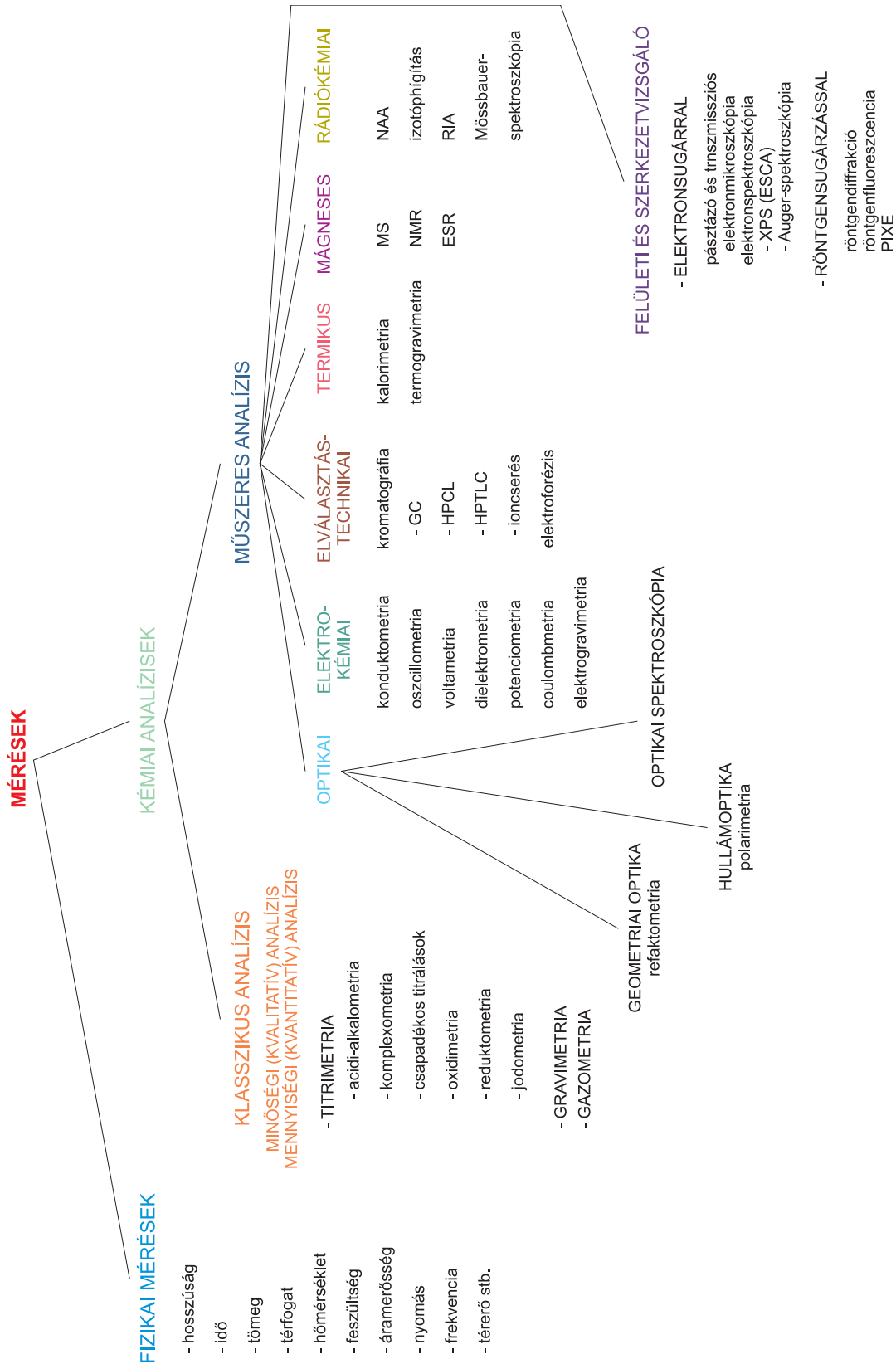
Relatív módszer esetén valamilyen **összehasonlítható anyag** (standard) **szükséges** az értékeléshez, melynek különböző mennyiségeit használva rendszerint valamilyen **kalibrációs eljárás segítségével kapjuk meg az eredményt**.

A **módszer kiválasztását** több szempont befolyásolhatja:

- a rendelkezésre álló vizsgálandó anyag mennyisége,
- a vizsgálandó anyagban a meghatározandó komponens koncentrációja,
- a kísérő anyagok és a jelen levő esetleges zavaró komponensek,
- az analízis elvárt pontossága,
- a minták száma,
- a rendelkezésre álló eszközök, műszerek,

- az analízisek ára, rentabilitás,
- határidők, stb.

Általában többféle módszer tartozik egy adott területhez. Csoportosításukat az alábbi összeállítás részletezi.



A módszert az adott mérési folyamatra **érvényesíteni (validálni)** kell. A validálás során rendszeres és tervezett vizsgálatokkal igazoljuk, hogy a módszer teljesítményjellemzői megfelelnek az elvárt követelményeknek.

Új módszer bevezetése esetén mindig meg kell határozni a fontosabb jellemzőket.

• Szelektivitás (*Selectivity*)

A szelektivitás azt mutatja meg, hogy a módszer milyen mértékben alkalmas valamely adott komponens meghatározására olyan más alkotórészek jelenlétében, melyek a mérést zavarhatják.

A módszer szelektív, ha a **mérendő komponenst vagy a komponensek bizonyos csoportját képes mérni** valamely közös tulajdonság alapján (pl. immunreakciók esetében), illetve rájuk nézve a többi komponenshez képest sokkal nagyobb jelet ad.

A szelektivitás mértékének megállapítására analíziseket kell végezni tiszta standard mintákkal, illetve különböző összetevők és mátrixok (\equiv környezeti anyagok összessége) jelentében, meghatározva a vizsgálandó komponens mérésének lehetőségeit, koncentrációtartományát, valamint a zavaró hatás(ok) mértékét.

A szelektív módszer szélső esetben **specifikus** is lehet, ha csupán egyetlen komponens meghatározására is képes zavaró anyagok jelenlétében (pl. atomabszorpciós eljárás).

Ideálisan specifikus módszer azonban nem létezik, mert a környezet (mátrix) és a koncentráció befolyásoló hatása a különböző mintákban rendkívül eltérő lehet.

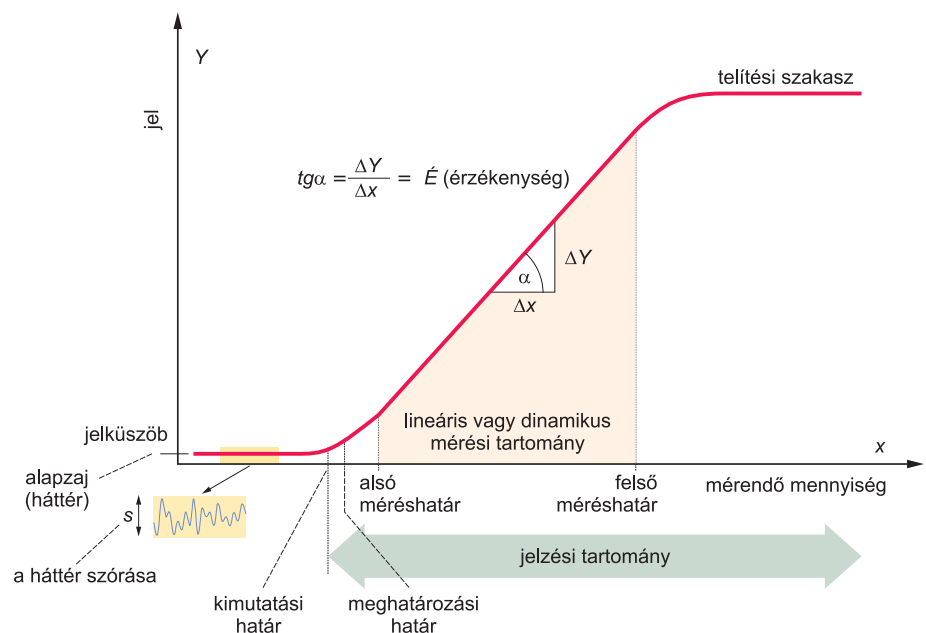
• Mérési tartomány (*Range*)

A mérendő anyag mennyiségére, koncentrációjára vonatkozó azon értékek tartománya, ahol a mérés **pontossága** és **precizitása** (lásd alább) a kívánalmaknak megfelelő. (A pontosság és precizitás definícióját és részletes tárgyalását lásd még még a *Hibaszámítás* c. alfejezetben.)

A mérési tartomány általában **kalibráló görbe**, más néven **analitikai mérőgörbe** segítségével határozható meg a **kalibráció** során.

A **kalibráció** a **mérendő mennyiség** (x) és a **műszer által szolgáltatott jel** (Y) közti függvénykapcsolat **ábrázolása kalibráló görbe** formájában.

A kalibráló görbe jellegét tekintve általában s alakú (*sigmoid*), telítési görbe, melyet a mérendő komponens különböző ismert mennyiségeit tartalmazó minták mérési eredményeiből regresszióval és illesztéssel állíthatunk elő.



A **mérési tartomány** a **mérőgörbe emelkedő, lineáris szakasza** az **alsó és a felső mérés-határ** között. **Lineáris** vagy **dinamikus tartománynak is nevezik**.

Ebben a tartományban a mintakomponens egyre növekvő mennyiségei és a kapott válaszjelek között lineáris a függvénykapcsolat. Leggyakrabban **ezt a tartományt használjuk a méréshez és a kalibrációhoz** (lásd alább).

- **Linearitás** (*Linearity*): jelzi, hogy a mérőgörbe dinamikus szakasza megbízhatóan lineáris függvénykapcsolatot mutat a mérendő mennyiség és a jel között; a görbe eltérése az egyenestől $\leq 5\%$.

Szerencsés, ha a mérőgörbe linearitása a mérendő mennyiség széles tartományában, esetleg annak több nagyságrendjén keresztül is teljesül.

Előfordul olyan eset is, amikor a mérőgörbének nincs lineáris szakasza, ilyenkor a mérendő mennyiség és az általa szolgáltatott műszerjel közti függvénykapcsolat bonyolultabb; meghatározva az összefüggést, a számításhoz ilyenkor megfelelő algoritmus felállítása szükséges.

- **Érzékenység** (*Sensitivity* $\equiv S$)

A lineáris szakasz meredeksége az **érzékenység** ($E = \Delta Y / \Delta x$), azaz a mérendő mennyiség egységnyi változására (Δx) eső jelváltozás (ΔY).

Az érzékenység dimenziója – az előző képlet alapján – a kalibráló grafikon abszcisszáján szereplő mértékegység reciproka, ha a jel dimenzió nélküli szám.

$$\text{Pl. } S \equiv \text{dm}^3/\text{g}$$

A mérés akkor a legpontosabb, ha az érzékenység 1, azaz a lineáris szakasz 45° -os szögben emelkedik.

- A **kimutatási határ** (*Limit of Detection* $\equiv LD$ vagy D_L) a mérőgörbe indulási részén a mérendő anyag azon legkisebb mennyisége vagy koncentrációja, amelynél a jel nagysága – az ún. **jelküszöb** – megegyezik a vakminta által kapott jel átlagának (Y_{vak}) és a vakminta háromszoros tapasztalati szórásának ($\equiv 3s$) összegével ($\equiv Y_{\text{vak}} + 3s$):

A kimutatási határnál a mintakomponens által keltett **jel statisztikailag** már egyértelműen **elkülöníthető a háttértől és a háttérzajtól**.

A **zaj** a műszer elektronikus alkatrészei és a detektor által okozott, kis mértékű és rövid időintervallumú jelingadozások összessége. Mértékét szórással szokás jellemezni.

A **háttér** fogalmába beletartozik a zaj, valamint a mérendő komponens kihagyásával összeállított vakminta által keltett jel. A háttér jelenti a görbe és a mérés **alapvonalát**.

A gyakorlatban mindig a legnagyobb jel/zaj vagy jel/háttér arány elérésére törekszünk.

A kimutatási határt gyakran **legkisebb kimutatható mennyiségként** is említik, és ilyenkor általában tömeg dimenzióban adják meg az értékét.

- A **meghatározási határ** (*Limit of Quantitation*) a mérendő anyag azon legkisebb mennyisége vagy koncentrációja, amely még elfogadható pontossággal és precizitással határozható meg.

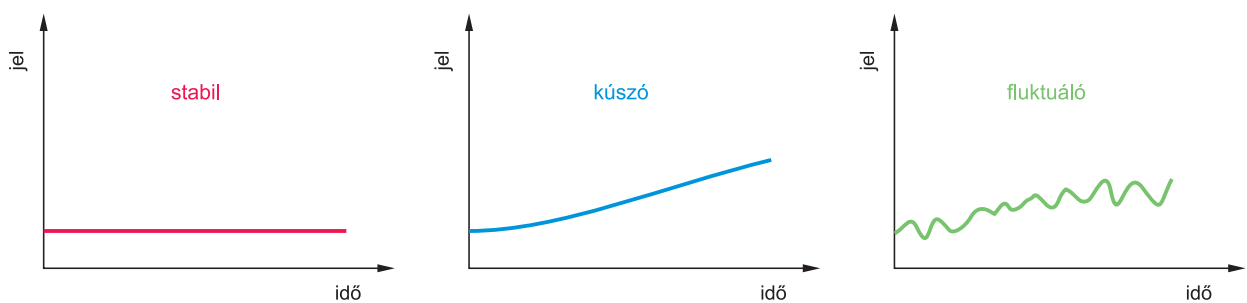
Mivel ez a pontosság és precizitás nem feltétlenül azonos a lineáris szakaszra vonatkozó értékekkel, mindig külön is meg kell adni a meghatározási határra vonatkozó pontosságot és precizitást.

A meghatározási határ standard minták segítségével határozható meg, értékét a kimutatási határhoz hasonló módon számíthatjuk, de itt a **vakminta válaszeléhez tartozó tapasztalati szórás tízszeresét** kell figyelembe venni.

Általában ez az analitikai mérőgörbe legelső olyan pontja, ami még mennyiségi meghatározásra alkalmas.

A kimutatási határtól indul a mérőgörbe **jelzési tartománya** – az a tartomány, ahol a műszer jelez –, ami a lineáris szakaszt is magába foglalóan telítési szakasszal ér véget. A **telítési szakasz** a mérendő mennyiség nagyobb értékeihez tartozó azon mérőgörberész, ahol a mérendő mennyiség változását már csak alig vagy egyáltalán nem követi jelváltozás.

A mérés során igen fontos az **alapvonal állandósága**, amit rendszeresen ellenőrizni kell. Ha az alapvonal változik, ismételt kalibráció szükséges (lásd alább).



- **Zavartűrő képesség** (Eszköz- és környezetállóság) (*Ruggedness*)

Ha ugyanazt a módszert különböző helyeken, különböző laboratóriumokban alkalmazzák, akkor a mérési körülmények eltérései (hőmérséklet, tisztaság, más gyártótól származó reagensek, vegyszerek és oldószerek, személyi feltételek stb.) a módszer teljesítményére is hatással lehetnek.

A zavartűrés úgy vizsgálható, hogy szándékosan minimális változtatásokat végzünk a módszer alkalmazása során a munkamenetben (pl. máshonnan származó vegyszert használunk, változtatjuk a tárolás helyét és időtartamát, másik helyiségben, más műszerrel, különböző személyekkel, végezzük a mérést), és vizsgáljuk a változtatások okozta következményeket a mérési eredményre nézve.

Mivel a zavartűrés a módszer praktikus és mindennapi alkalmazhatóságát jellemzi, ma már a módszert kifejlesztő laboratórium is vizsgálja, és egyre inkább az alap-paraméterek közé tartozik.

- **Pontosság** (Torzítatlanság vagy helyesség) (*Accuracy*)

A módszer **pontossága** a mérési tartomány torzítatlanságának mértéke, és a **rendszeres hiba kimutatására** és jellemzésére szolgál.

Azt fejezi ki, hogy a minta adott komponensének mennyiségére vonatkozó **mért értékek átlaga mennyire tér el** a vizsgált **komponensnek a mintában jelenlévő tényleges, valódi értékétől**.

Egy módszer annál pontosabb, minél kisebb a mért értékek átlagának (várható érték) és a valódi értéknek a különbsége.

A pontosság meghatározása megfelelő és megbízható referenciaanyag(ok) vizsgálatával végezhető el. A referenciaérték és a mért értékek átlaga közötti különbség a **torzítás**.

Megfelelő referenciaanyag hiányában a pontosságot becsülni lehet oly módon, hogy a mintához kémiai standard anyag ismert mennyiségét adjuk, és meghatározzuk az addíció előtti és utáni válaszjelértékeket. Ebben az esetben viszont a pontosságot csak a hozzáadást követő mennyiségi értékekre alkalmazhatjuk.

A pontosság egy már elfogadott (standard) módszer vagy más analitikai méréstechnikákkal nyert eredmények összehasonlításával és/vagy laboratóriumok közötti körvizsgálatok segítségével is becsülhető.

- **Precizitás** (*Precision*)

A módszer **precizitása** a kölcsönösen független **megismételt mérések eredményei közötti egyezés mértéke**, melyet rendszerint a mérések **tapasztalati szórása** számszerűsít.

A **precizitás** mint a **véletlen hiba kifejezője** tehát a szórással jellemezhető. A mérés akkor precíz, ha a mérési eredmények hasonlóak és jól közelítenek egymáshoz.

A precizitás értéke általában függ a mérendő komponens mennyiségétől, ezért a koncentrációfüggést is szükséges meghatározni.

Az **ismételhetőség** (*repeatability*) az a fajta precizitás, amely ismételhető körülmények között elvégzett kísérletekre vonatkozik, vagyis ugyanazzal a módszerrel, ugyanazzal a mintával, ugyanazzal a műszerrel, ugyanazzal a kezelő személyzettel, ugyanabban a laboratóriumban, rövid időintervallumon belül elvégzett mérések eredményeinek szórását jelenti.

A **reprodukálhatóság** (*reproducibility*) a precizitás azon fajtája, amely reprodukálható körülmények között elvégzett kísérletekre vonatkozik, de az egymást követő mérések során valamilyen változás áll be a mérési folyamatban, pl. másik analitikus folytatja a mérést, megnő az időintervallum az egyes mérések között stb.

A **megbízhatóság** (*reliability*) a precizitás mértéke, amely a mérési eredmények egymáshoz való viszonyát fejezi ki: annak az intervallumnak a nagyságát mutatja, amelyen belül a mérési eredmények szóródnak.

A megbízhatóság mértékének megállapítására több méréssorozatot szokás végezni, melyek mindegyikéhez tartozik egy-egy szórásérték. Az a mérési sorozat a megbízhatóbb, amelyiknek a szórása kisebb (tehát a mért értékek kevésbé térnek el az átlagértéktől), és amelyikben kevesebb az átlagtól nagyobb mértékben eltérő mérési eredmény (tehát a mérési eredmények többsége csupán kissé tér el az átlagtól, és mindössze néhány került attól távolabb).

- **Felbontás** (*resolution*)

A felbontás két szomszédos jel különválaszthatóságát jelenti.

Általában minden módszernél meghatározzák, azonban a módszer jellegétől és a jel sajátosságaitól függően különböző képleteket használnak.

Nyilvánvalón másképp kell értelmezni a felbontást pl. két egymás melletti színkép vonal esetében a hullámhossztengelyen, mint két kromatográfiás csúcsra vonatkozóan az időtengelyen, és megint más a két leválási potenciál különbözősége az elektrogravimetriás elektrolízis során.

- **Stabilitás** (*stability*)

A **stabilitás** a műszert jellemző paraméter, ami a műszer által adott jel rövidebb vagy hosszabb távú (percek, órák, napok alatti) ingadozását mutatja.

Értékét úgy határozhatjuk meg, hogy az ugyanarra a mintára kapott jelek maximális és minimális értékének különbségét osztjuk a jelek az átlagával.

$$\text{stabilitás} \equiv \frac{Y_{\max} - Y_{\min}}{Y_{\text{átlag}}}$$

A **stabilitás** más értelmezésben az elemzésre szánt minta időbeli változatlanóságát, tartóságát, kémiai stabilitását is jelenti.

Pl. a tárolás során a mintában nem mehetnek végbe olyan fizikai és/vagy kémiai folyamatok (pl. párolgás, csapadékképződés, kolloidizáció, hidrolízis, kémiai reakció, komplexképződés stb.), melyek a meghatározandó komponens kémiai formáját, koncentrációját, ill. az oldat/közeg állapotát megváltoztatják. Előzetes vizsgálatokkal mindenképpen szükséges meghatározni azt az időtartamot és a tárolási körülményeket (pl. hőmérséklet), amely alatt az előkészített oldat változatlanúsága garantált és a mérés elvégezhető.

1.2.3. Koncentrációmeghatározás kalibrációval

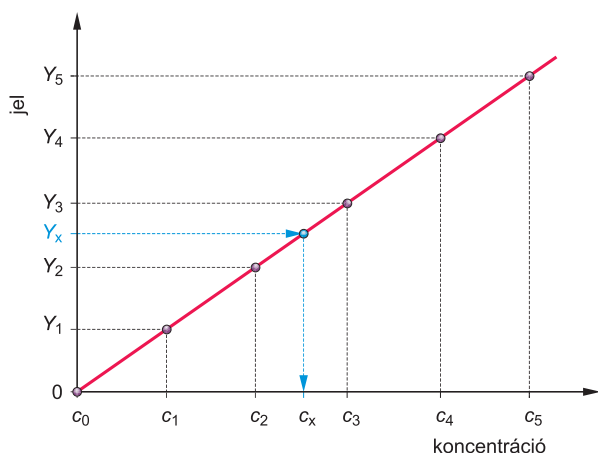
Relatív módszerek esetén a minta valamely komponensének koncentrációját kalibráció segítségével határozhatjuk meg.

A kalibrációs görbe jellegének és fontosabb pontjainak ismeretében célszerű a **dinamikus tartományban dolgozni**, ahol egyszerűbb és egyértelmű az összefüggés (lineáris) a mintakomponens mennyisége (koncentrációja) és az analitikai jel között.

Az egyik gyakran alkalmazott eljárás az **összehasonlító kalibráció**, melyet az alábbiak szerint végezhetünk:

A mérendő komponensre nézve ismeretlen koncentrációjú minta mérése előtt ismert $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ koncentrációjú kalibráló oldatokkal (standard oldatok) – ezeket általában törzsoldatból hígítással szokás készíteni – méréseket végzünk, és a kapott $Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_n$ válaszjelértéket felhasználva kalibrációs egyenest készítünk oly módon, hogy derékszögű koordinátarendszerben a jelértékeket az ordinátán ábrázoljuk az abszcisszán feltüntetett koncentrációértékek függvényében. A kapott pontokra grafikusán vagy számítógépes regressziós program segítségével egyenest illesztünk (pl. a legkisebb négyzetek módszerével $r^2 > 0,98$ elvárással), amit az ismeretlen koncentrációk meghatározására használhatunk.

Megmérve az ismeretlen koncentrációjú minta jel nagyságát (Y_x), ezt az értéket az ordinátán ábrázoljuk, majd onnan előbb a kalibráló egyenesre vetítve meghatározzuk a metszéspontot, amit aztán az abszcisszára vetítve a vízszintes tengely metszéspontja adja az ismeretlen c_x koncentrációt.



Az összehasonlító módszer pontosságát egyetlen komponenset tartalmazó minta esetén a kalibráló oldatok koncentrációjának pontossága határozza meg. Több komponensű és/vagy összetett mátrixú anyagok esetében törekedni kell arra, hogy a fő komponenseket és a kísérő anyagokat illetően a kalibráló oldatok összetétele hasonló legyen a mintához, mert ezek a kísérő anyagok az ún. **mátrixhatás** révén jelentős hatással lehetnek a mérendő komponens meghatározására, és erőteljesen befolyásolhatják a pontosságot. A zavaró hatásokat csökkentendő,

az ilyen szempontból fontosabbnak ítélt, ismert összetevőket átlagos koncentrációban szokás valamennyi kalibráló oldathoz adagolni.

Az összehasonlító kalibrációt jellemzően nagyszámú, azonos típusú, hasonló összetételű minta sorozatelemzése vagy automata mérőműszer esetén alkalmazzuk. Nagyon nagy hibát eredményezne, ha ugyanazt az összehasonlító kalibráló oldatsorozatot használnánk pl. vérérszám, talajminta-kivonat vagy ivóvízminták elemtartalmának elemzésekor.

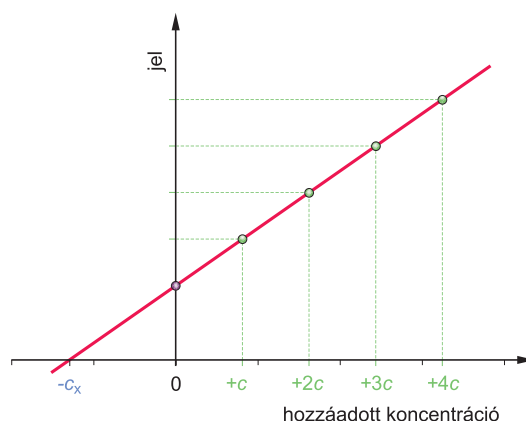
Ha a mintában a kísérő anyagokat vagy azok koncentrációját nem ismerjük, és emiatt a zavaró hatás(ok) okát és mértékét sem, a mátrixhatás csökkentésére **standard addíciós módszert** szokás alkalmazni.

A standard addíciós eljárásban a mintából azonos térfogatú részleteket veszünk ki, melyekhez a mintakomponens ismert koncentrációban tartalmazó törzsoldatból rendre növekvő mennyiségeket adagolunk. Ezáltal olyan oldatsorozatot kapunk, ami a kísérő anyagokat illetően azonos összetételű, a vizsgált komponens pedig növekvő koncentrációban tartalmazza. Lényeges viszont, hogy a minta jelentősen ne híguljon, ezért viszonylag tömény törzsoldatot kell készíteni, hogy belőle a kivett néhány ml-es térfogatú oldatot a mintához adva annak ne legyen tényleges térfogatváltozása.

Ezekben az oldatokban, valamint az eredeti mintaoldatban is meghatározzuk a mérendő komponenset. A kapott jeleket derékszögű koordináta-rendszerben ábrázoljuk: az abszcisszán a 'hozzáadott' koncentrációkat, az ordinátán pedig a kapott válaszjeleket. Az eredeti, ismeretlen koncentrációjú mintaoldat jelét a nulla (0) abszcisszáértéknél tüntetjük fel (\equiv ti. a hozzáadott koncentráció nulla).

Az ábrázolt jelértékekre egyenest illesztünk, mely az ordinátát a mintaoldatra kapott jelértéknél metszi, az abszcisszáját pedig a negatív értékek tartományában, az origótól balra. Ez a metszéspont felel meg a mintaoldat koncentrációjának (c_x).

A standard addíciós módszer fontos kívánalma, hogy a jel nagysága lineárisan változzon a koncentrációval – tudjunk egyenest illeszteni a mérési pontokra –, ellenkező esetben ui. az ismeretlen koncentráció grafikus megállapítását nagy hiba terheli.



Eljárhatunk úgy is, hogy csupán egyetlen mintaoldatot használunk, melynek először megmérjük az eredeti koncentrációját, majd ezt követően többször adunk hozzá az ismert koncentrációjú törzsoldatból meghatározott mennyiségeket úgy, hogy közben minden adagolás után megmérjük a jelet, és ezekből a mérési eredményekből készítjük el a kalibrációs egyenest.

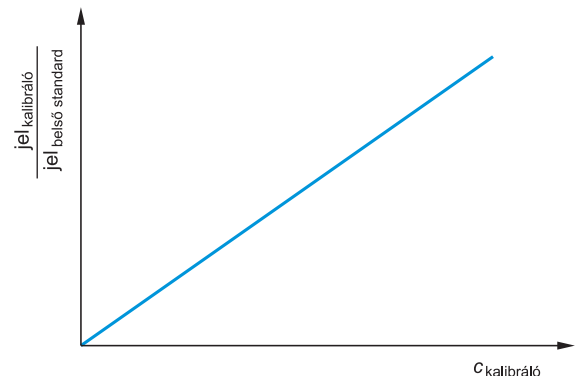
A standard addíció pontossága nagyobb, mint az összehasonlító kalibrációé, ami abból adódik, hogy a mérendő mintaoldatok összetétele azonos az összehasonlító oldatokéval, ezáltal a kísérő anyagok (mátrix) okozta zavaró hatás mértéke is megegyezik, ezeket a zavaró hatásokat azonban a mintaoldat és az addicionált koncentrációjú összehasonlító oldatok közti viszonyító mérések kompenzálják.

Hátrányként jelentkezik viszont, hogy növekszik a mintaelőkészítés és a tényleges elemzés munka- és időigénye; emiatt sorozatmérések esetében kevésbé alkalmazzák.

Jelkorrekciós eljárásaként használható a **belső standard módszere**.

Ennél a módszernél a mintákhoz és a kalibráló oldatokhoz is azonos koncentrációban adagolunk egy idegen komponenst mint belső standardot, ami nem azonos a mérendő komponenssel, de ahhoz hasonló érzékenységgel mérhető az adott módszerrel.

Ezután a kalibráló oldatsorozatban megmérjük mind a mérendő komponens jelet, mind pedig a belső standardét, és e két hányadosát ($\frac{\text{jel}_{\text{kalibráló}}}{\text{jel}_{\text{belső standard}}}$) használjuk a kalibrációhoz.



Ezután a mérendő mintákhoz is ugyanannyi belső standardot adagolunk, mint a kalibráló oldatokhoz, és velük is meghatározzuk a mérendő komponens, ill. a belső standard által adott jelet. A két jel hányadosának értékéből a kalibráló egyenes segítségével megállapítható a mérendő komponens koncentrációja a mintákban.

Megfelelő belső standard kiválasztása esetén kiküszöbölhető a mátrix-anyagoknak a műszerbe való mintabejuttatás során okozott zavaró hatása, valamint az analitikai jelre gyakorolt destabilizáló hatásuk (jelingadozásuk).

A belső standard módszere minden más kalibráló módszerrel együtt alkalmazható.

- Fontos azonban, hogy a belső standard ne zavarja a meghatározandó komponens mérését.

- A belső standard jele a mérendő komponens jeléhez hasonlóan lineárisan változik a koncentrációváltozás hatására.
- A mátrixhatás a mérendő mintához hasonlóan befolyásolja a belső standard mérését.
- Ismerjük a belső standard adott módszerre vonatkozó relatív érzékenységet a meghatározandó komponenshez képest.

A belső standard módszere pl. akkor előnyös, ha a mintaoldatokban az előkészítési vagy a mérési műveletekben várhatóan térfogati veszteség lép fel, ami a mérendő komponens koncentrációváltozását okozhatja. Ha viszont a belső standardot már az előkészítési munkák megkezdése előtt hozzáadjuk a mintákhoz, a térfogatváltozás ennek a koncentrációját is módosítja, viszont a mérendő komponens és a belső standard koncentrációaránya nem változik, így az általuk keltett mérési jelek aránya sem.

2. A MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSÉNEK MATEMATIKAI STATISZTIKAI ALAPJAI

Méréseink során a mérendő mintákban levő valamely **mérendő mennyiség** tényleges, ún. **valóságos** vagy **valódi értékének** meghatározására törekszünk. Mivel a valódi értéket a legtöbb esetben nem ismerjük – ezért mérünk –, a mért mennyiség értéke az ún. **várható érték** lesz. Az a cél, hogy méréseink **várható értéke minél jobban közelítse a valódi értéket**.

2.1. A mérés hibái

Méréseink mindig hibával terhelvek, melyeket az alábbiak szerint csoportosíthatunk és jellemezhetünk:

Véletlen hiba

A mérési eredmények a **valóságos** (más néven **valódi**) **értéktől a nagyobb és a kisebb értékek felé is véletlenszerűen és azonos valószínűséggel** térnek el.

- Véletlen hibák rendszerint a **mérést befolyásoló körülmények előre nem látható változásaiból** következnek:
 - véletlen hibát okozhatnak a mérési feltételek rendszertelen változásai (pl. hőmérséklet- és feszültség-ingadozások)
- **Véletlen hibák okozzák a mérési eredmények szórását.**
- Kellően nagy számú mérést végezve, a mérési eredmények átlaga pontosabb lesz, ami csökkenti a véletlen hibák okozta bizonytalanságot.
- A véletlen hibák a reprodukálhatóságot befolyásolják.

A véletlen hibákat **nehéz felismerni**, mert nem mindig kimutatható módon befolyásolják a mérések eredményét, s éppen ezért **nem küszöbölhető ki**.

Rendszeres vagy szisztematikus hiba

A mérési eredmények **nem a valóságos érték körül, hanem attól eltérő érték körül változnak**.

- Rendszeres hibát számos tényező okozhat:
 - rossz módszer alkalmazása,
 - rosszul beállított mérési paraméterek,
 - nem megfelelő kalibráció,
 - a mintavétel és/vagy mintaelőkészítés hibája,
 - bizonyos állandó mérési körülmények (hőmérséklet, páratartalom) befolyásoló hatása.

A rendszeres hibát tehát általában **állandóan ható tényezők okozzák**, ezért a rendszeres hibák kellő odafigyeléssel megismerhetők, **felderíthetők és kiküszöbölhetőek**.

2.2. A várható érték becslésére szolgáló paraméterek

A mérési eredmények értékelésére és hibákból adódó bizonytalanság csökkentésére **matematikai statisztikai** és **valószínűségszámítási módszereket** szokás alkalmazni. E módszerek elsősorban ugyanazon minta valamely paraméterének többszöri (vagy sokszori) mérésével kapott **mérési sorozat** véletlen hibáinak, ill. a véletlen hibák nagyságának közelítésére alkalmasak.

A mérési sorozat **várható értékének (μ) becslésére** több jellemző adat is alkalmas, melyek közvetlenül a mért értékekből adódnak, illetve egyszerű matematikai képletekkel számíthatók: ilyenek a **középérték** (átlag), a **medián** és a **módusz**.

A mért értékek ($x_i \equiv x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$) **számtani középértéke** (\bar{x}), azaz az **átlagérték** n számú mérés esetén:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

A számtani középértéktől való eltérések összege nulla,

$$\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i) = 0$$

továbbá az eltérések négyzetösszege minimális:

$$\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2 = \text{minimális}$$

- az átlagot 1-2 szélsőséges, azonos irányban eltérő érték nagyon „elhúzhatja” az egyik irányba.

A **tapasztalati medián** (más néven **centrális érték**) a nagyság szerint sorba rendezett mérési eredmények közül a **középső érték**, azaz az értékek egyik fele ennél kisebb, másik fele pedig ennél nagyobb; ez csak $n = \text{páratlan mérésszám}$ esetén lehetséges. Páros számú mérési adat esetén a **két középső érték számtani közepe**. Ezért szoktak inkább páratlan számú mérést végezni.

- Nem szimmetrikus eloszlású mérési eredmények esetén a medián jelentősen torzíthat az átlaghoz képest, viszont kevésbé torzít egy-egy, a többitől jelentősen eltérő adat esetén.

A **tapasztalati módusz** a leggyakrabban előforduló mért érték.

- Ha több mérési eredmény azonos gyakorisággal fordul elő, a módusz nem egyértelmű.

A fentiek figyelembevételével a gyakorlati mérések során a várható érték becslésére általában a **számtani középértéket alkalmazzák**.

$$\mu \cong \bar{x}$$

Mindezek mellett azonban szükség van olyan 'mérőszámokra' is, melyek a **mérési eredmények átlagtól való eltérését, szóródását** jellemzik: ilyenek a *terjedelem*, a *variancia* és a *szórás*.

A *terjedelem* a legnagyobb és legkisebb mérési eredmény közötti **eltérés**, azaz a **maximális és minimális érték közti különbség**.

A mérési adatok középérték körüli változatosságának – tömörülésének vagy szétszórtságának – legfontosabb jellemzője a *varianciából* levezethető **szórás**.

Az elméleti *variancia* (V) vagy *szórásnégyzet* (s^2) az értékek 'variálódásának' jellemzője, ami függvényként a **várható értéktől való négyzetes eltérések** valamifajta **átlagaként** fogható fel, és a

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu)^2 f(x) dx \text{ összefüggéssel értelmezhető,}$$

illetve az $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ mért értékeket felhasználva a

$$\sigma^2 = \frac{(x_1 - \mu)^2 + (x_2 - \mu)^2 + (x_3 - \mu)^2 + \dots + (x_n - \mu)^2}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}$$

képlettel definiálható.

A négyzetes eltérés bevezetésére azért van szükség, mert a várható értékhez képest kisebb vagy nagyobb értékek az $x_i - \mu$ különbség képzésekor negatív vagy pozitív előjelűek lehetnek, viszont négyzetre emeléssel a negatív előjel eltűnik, és csak az eltérés nagysága jelentkezik.

A szórásnégyzethez képest praktikusabb annak négyzetgyökét, a **szórást** (σ) használni, ami az egyes értékeknek a várható érték körüli szétszórtságának a „mérőszáma”:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

A mért eredmények szórásának megállapítására a gyakorlatban az **empirikus** vagy **tapasztalati szórásnégyzetet** (s^2) használják, melyben a ténylegesen mért értékekből számított átlagérték szerepel,

$$s^2 = \frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_3 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}$$

ill. gyökvonással belőle számítható az **empirikus** vagy **tapasztalati szórás** (s):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

Az empirikus szórás (s) a középértéktől (átlagtól) való eltérés mértéke.

Az empirikus szórás a véletlen hibák átlag körüli ingadozásának nagyságát jellemzi: ezért nevezik **standard deviációnak** (SD) is (\equiv 'állandó' eltérés).

A standard deviáció mérési sorozatok ismételhetőségének, illetve reprodukálhatóságának jellemzésére szolgál.

A **relatív standard deviáció** (RSD) {vagy más néven *relatív szórás* vagy *variációs együttható* $\equiv CV$ } az empirikus szórás és a középérték hányadosa:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} (\equiv CV) \quad \text{ill.} \quad RSD\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

– A relatív standard deviáció a szórást a középértékre vonatkoztatva adja meg.

Kiszámítható a **mérési sorozat átlagának empirikus szórása** is:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

- Valamely méréssorozat átlagának szórása mindig kisebb, mint a sorozat empirikus szórása.
- A mérések számának növelésével elvileg bármilyen mértékben csökkenthető a szórás, azaz a véletlen hibák okozta bizonytalanság.

Kellően nagy számú mérés esetén ui. a **véletlen hibák** (δ_i) számtani középértéke a nulla irányába tart,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{n} = 0$$



ill. érvényes a következő határérték:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i^2}{n}$$

Matematikailag levezethető és bizonyítható, hogy kis számú mérés esetén viszont a szórást sokkal jobban közelíti az ún. **korrigált empirikus szórás** (s^*), amelynek képletében a különbségnégyzetek összegét a mérések számának 1-gyel csökkentett értékével osztjuk:

$$s^* = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

A számtani középértéket meghatározó n értékből ugyanis 1-et ki tudunk számítani a többi ismeretében, így ténylegesen csupán $n - 1$ 'független' adatunk marad a szórás közelítő értékének meghatározására \rightarrow a korrigált tapasztalati szórás „torzítatlanul becsüli meg” a méréssorozat szórását.

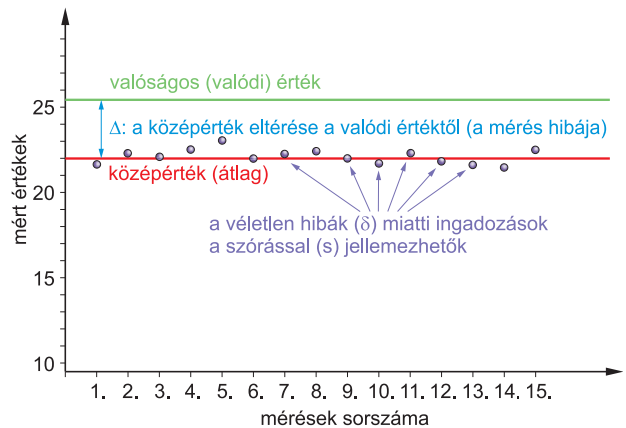
- A korrigált empirikus szórás mindig nagyobb az empirikus szórásnál, azonban a mérések számának növekedésével a különbség csökken.

A mérési eredmények középértékének (várható érték) és valódi értékének viszonya szemlélhető a túloldali ábrán:

A középértéknek a valódi értéktől való eltérése (Δ) jelenti a mérés hibáját, azt hogy mennyire **pontos** a mérés.

A **pontosság** (helyesség, érvényesség, validitás) tehát a középértéknek a valódi értéktől való eltérése.

Annál pontosabb a mérés, minél jobban közelíti az átlag a valódi értéket.



A **pontosság** (accuracy) nem keverendő össze a **precizitással** (precision).

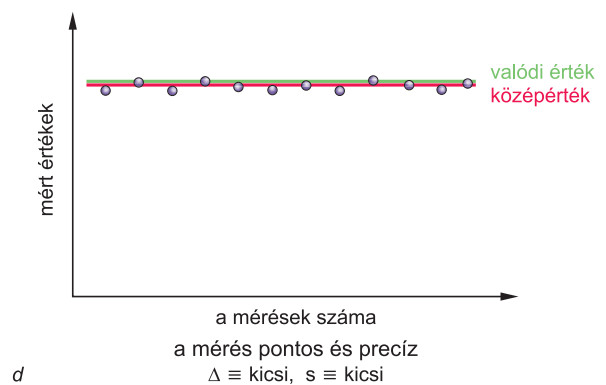
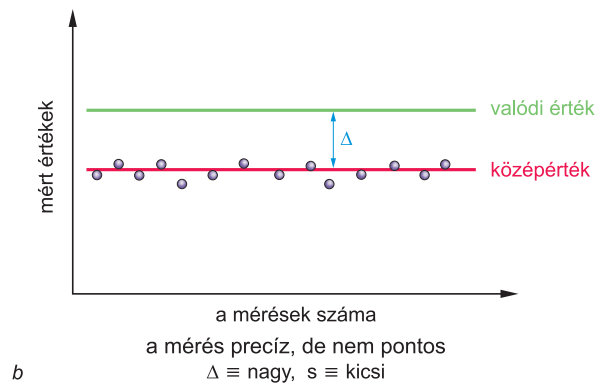
A **precizitás** ui. a megismételt mérések eredményeinek jó egyezését mutatja, s mint ilyen, a **szórással** jellemezhető.

A **mérés akkor precíz**, ha a mérési **eredmények szórása kicsi**, a mérést többször megismételve hasonló értékek adódnak, azaz a mérés reprodukálható. Tehát jó az **ismételhetőség** (repeatability) és a **reprodukálhatóság** (reproducibility), melyek a precizitáshoz kapcsolható fogalmak.

Ha a mérés precíz, megfelelő a **megbízhatósága** (reliability) is.

A **pontosság és precizitás a mérések során mindig együtt jellemzi** a mérési eredményeket.

Az alábbi ábrák egy-egy méréssorozat kapcsán mutatják a pontosság és precizitás egymáshoz való viszonyát:



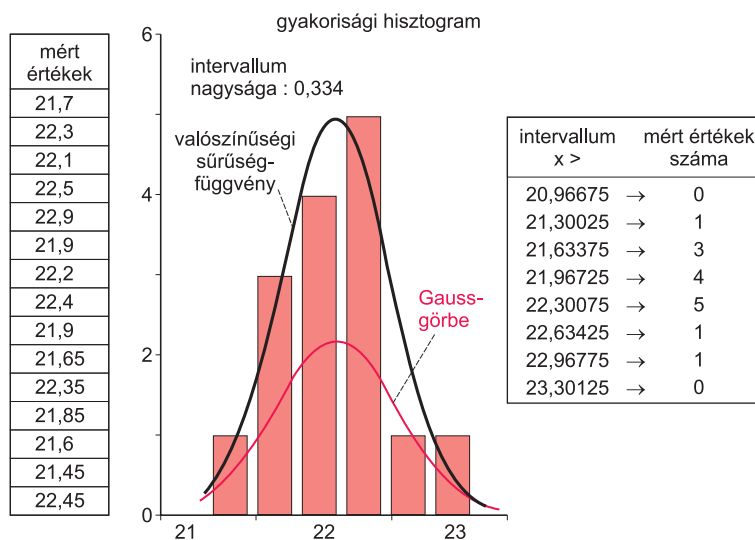
Mivel a véletlen hibák okozta szórás jelentősen befolyásolja a mérés reprodukálhatóságát, fontos, hogy értéke minél kisebb legyen, rendszerint néhány % vagy néhány tized % (0,1-0,2%).

Ha igen nagy számú mérés esetén számoljuk a szórást, az tapasztalható, hogy a mérési adatok túlnyomó többsége a középérték körül csoportosul attól kevéssé eltérve, és csak viszonylag kis számú mért érték tér el jelentősen az átlagtól.

Az **eredmények** ilyen formájú **eloszlásáról** az ún. **eloszlásfüggvények** és **sűrűségfüggvények** adnak felvilágosítást.

Ábrázoljuk derékszögű koordinátarendszerben a vízszintes tengelyen azokat az értékeket, melyek mérési eredmények lehetnek: pl. $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, és ez akár a $-\infty \rightarrow +\infty$ tartomány is lehet. Ezután ezen a tengelyen a mérési eredmények tartományában jelöljük ki valamekkora intervallumot, ezt léptessük végig a tartományon, és nézzük meg, hogy egy-egy intervallumba hány mérési eredmény esik, azaz milyen a mérési eredményeink **gyakorisága**; ennek megfelelően rajzoljunk az adott intervallum fölé akkora téglalapot, hogy magassága arányos legyen az adott intervallumon belül előforduló mérési eredmények számával \rightarrow így egy ún. **gyakorisági hisztogramot** kapunk, melyen a mért értékek relatív gyakoriságát az ordinátán olvashatjuk le.

Ha növeljük a mérések számát, és finomítjuk az intervallumokat, elő lehet állítani az ún. **valószínűségi sűrűségfüggvényt**, melyet a hozzá tartozó adatokkal együtt az alábbi ábra mutat.



A **sűrűségfüggvény** $\{ f(x) \}$ azt határozza meg, hogy a mérési sorozat mért értékei (x) mint valószínűségi változók **mekkora valószínűséggel** (P) esnek valamely adott intervallumba, pl. x_1 és x_2 közé.

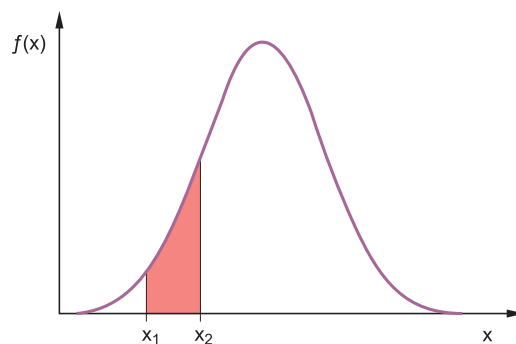
$$P(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

A sűrűségfüggvény értéke a teljes értelmezési tartományra vonatkozóan nem lehet negatív.

$$-\infty \leq x \leq +\infty \rightarrow f(x) \geq 0$$

A sűrűségfüggvény integrálja – a görbe alatti terület – a teljes értelmezési tartományra vonatkozóan egységnyi.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = P(-\infty \leq x \leq +\infty) = 1$$



Sűrűségfüggvénye csak az ún. **abszolút folytonos eloszlású** értékeknek mint valószínűségű változóknak lehet, *diszkrét eloszlásúaknak* nem.

Diszkrét a valószínűségi változók eloszlása akkor, ha véges számú, megszámlálhatóan sok értékük lehet, míg **a folytonos eloszlású változóknak végtelen számú, megszámlálhatatlanul sok értékük lehet.**

A sűrűségfüggvény alkalmazásához ismerni kell a **mérési sorozat eloszlását.**

Egy **méréssorozaton belüli mért értékek eloszlása** azt jelenti, hogy a sorozat értékhatárain belül bármely lehetséges értékintervallumhoz hozzárendelhető egy valószínűség-érték, mely azt a valószínűséget jelenti, hogy egy mérési eredmény az adott intervallumba esik.

A legfontosabb folytonos eloszlás a **normális eloszlás.**

Normális vagy **normál eloszlásúak azok az értékek mint valószínűségi változók,** melyek „létrejöttét” sok véletlenszerű, ám egyenként kevésbé jelentős, apró hatás befolyásolja.

A véletlen hibák gyakorisága normális eloszlású.

Számos „természetes” mért adatunk is **normál eloszlású:** pl. a hegyek és fák magassága, a testmagasságok, a testsúly, a vérnyomásadatok, a környezeti állapotjelzők (víz, talaj, levegő) értékei normál eloszlásúak.

Léteznek egyéb eloszlások is:

- **lognormál eloszlás:** pl. egyes vérparaméterek értékeinek eloszlása, sejtfelszíni fehérjék eloszlása, aprítással létrehozott őrlemény szemcsenagyságának méreteloszlása, különböző foglalkozású dolgozók jövedelemeloszlása;
- **exponenciális eloszlás:** pl. bizonyos várakozási idők hossza, a radioaktív atomok élettartam-eloszlása, a gerjesztett állapotok élettartamának eloszlása, műszerek és használati tárgyak élettartama;
- **Cauchy-eloszlás:** pl. atommagok vagy elektronok gerjesztett állapotaiban az energiaértékek bizonytalansága → ez okozza pl. a színképvonalak természetes vonalkiszéleledését;
- **Poisson-eloszlás:** a normál eloszlás mellett a másik igen gyakori eloszlástípus, aminek jelentőségét az adja, hogy egyes természeti jelenségek, események és biológiai történések is *Poisson*-eloszlásúak;

Ha az egymástól független gyakori események és történések véletlenszerűen oszlanak el az időben, térben vagy síkban, akkor bekövetkezésük *Poisson*-eloszlást követ.; tehát a nagy számú lehetőség közül kevés a számunkra érdekes (pl. az emberek születésének időpontjai, futballmeccseken a gólok száma, egy nagyváros 100 éven felüli lakosainak

száma, autóbalesetből eredő elhalálozások száma, radioaktív anyagban az adott idő alatt elbomló atommagok száma, meghatározott térfogatú oldatban lévő kolloidmolekulák száma, egy kuglófszeletben a mazsolaszemek száma, az égbolt egy-egy részén lévő csillagok száma, a mikroszkóp látómezejébe kerülő vörsejtek száma, a sajtóhibák száma a könyv egy oldalán).

A *Poisson*-eloszlás diszkrét eloszlás.

Az eloszlásfüggvény $\{ F(x) \}$ a sűrűségfüggvény integrálja: $F(x) = \int_{-\infty}^{x_i} f(x) dx$

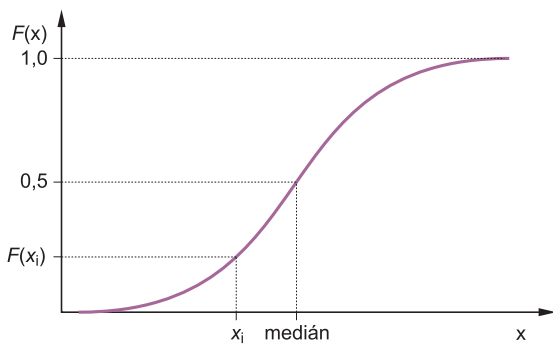
– Az eloszlásfüggvény annak a valószínűségét határozza meg, hogy valamely mérési eredmény egy bizonyos értéknél nem nagyobb:

$$P(x \leq x_i) = F(x_i)$$

Az eloszlás várható értéke:

$$E(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx = \mu_x$$

Az **eloszlás mediánja** a valószínűségi változónak az az értéke, melynél kisebb és nagyobb értékek is ugyanakkora valószínűséggel fordulnak elő, azaz ahol az eloszlásfüggvény értéke $F(x)_{\text{med}} = 0,5$.



A **normális eloszlás sűrűségfüggvénye** az ún. **Gauss-függvény**, (Carl Friedrich GAUSS német matematikusról elnevezve.)

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad \text{másképpen} \quad f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

melynek igen **nagy jelentősége** van a matematikai statisztikában mint a mért eredmények eloszlását jellemző **valószínűségi sűrűségfüggvény**.

Mivel $-\infty < x_i < +\infty \Rightarrow f(x) \geq 0$, azaz a függvény értéke nem lehet negatív.

A Gauss-függvény képe a **Gauss-görbe** vagy más néven – az alakja után – szimmetrikus **haranggörbe**.

A Gauss-függvény differenciálásával kiszámítható, hogy a haranggörbének a μ várható értéknél ($\equiv \bar{x}$) maximuma van, a $\mu \pm \sigma$ értékeknél pedig inflexió pontjai; ezek a görbe **legfontosabb paraméterei**. μ azt mutatja meg, hogy hol helyezkedik el a görbe az abszcisszán, míg σ a görbe alakját határozza meg: minél nagyobb a szórási, annál laposabb a görbe.

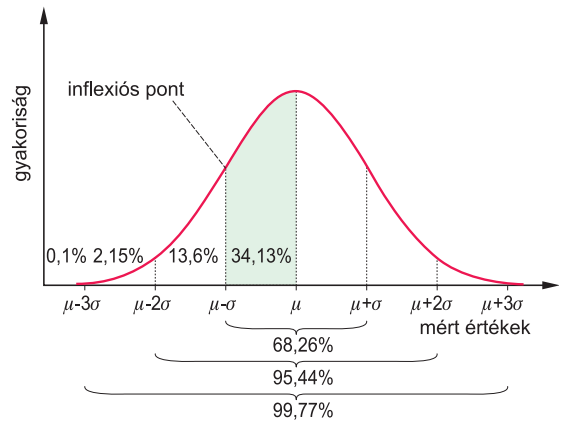
A μ várható érték – a szimmetrikus görbe miatt – egyúttal a medián és a módusz is.

A görbe alatti terület a függvény integrálásával kiszámítható, értéke 1.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1$$

A görbe alatti területrészek jelentik annak a valószínűségét (P), hogy egy mérési eredmény két meghatározott érték (pl. a és b) közé esik.

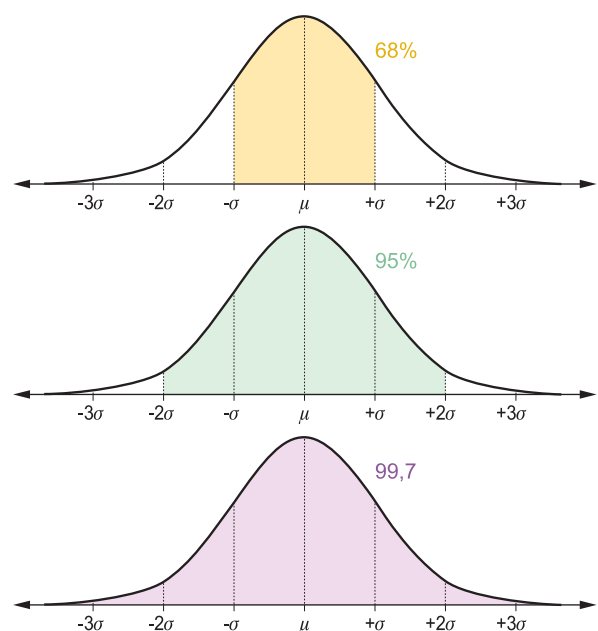
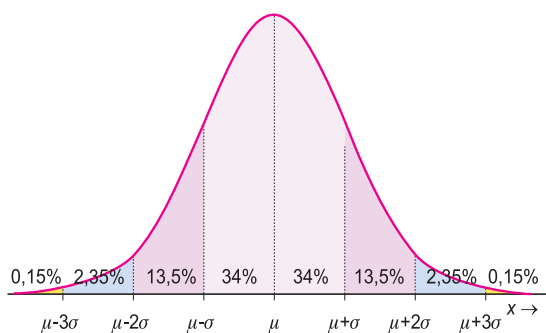
$$P(a < x < b) = \int_a^b f(x) dx$$



Valamely mérésorozatot vizsgálva annak a P valószínűsége, hogy egy konkrét mérési eredmény a $\mu - \sigma$ vagy a $\mu + \sigma$ tartományba esik, 34,13%; ekkora a görbe alatti adott részterület aránya.

A $\mu \pm 2\sigma$ tartományra vonatkozóan ez $2 \cdot 47,72\% = 95,44\%$, a $\mu \pm 3\sigma$ tartomány esetében pedig 99,74%. Mérési eredményeinket ezért szoktuk $\bar{x} \pm 2\sigma$ vagy $\bar{x} \pm 3\sigma$ szórással megadni, hiszen így 95,44%, ill. 99,77% annak a valószínűsége, hogy valamely mért érték a megadott szórástartományba esik.

Az $\bar{x} \pm 3\sigma$ tartományon kívül a mért adatoknak csak 0,23%-a valószínűsíthető; ezek az átlagtól nagyon eltérő, a sorozatból „kilógó” értékek.

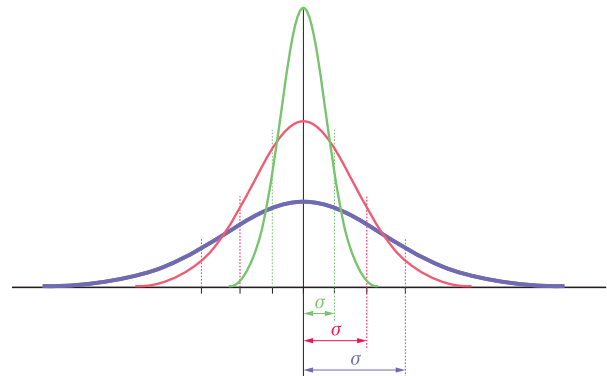
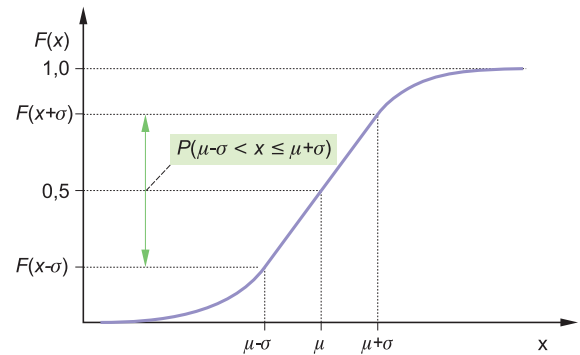


A normális eloszlás eloszlásfüggvénye:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx$$

A Gauss-görbe magassága és szélessége végtelenül sokféle lehet. A magasság és szélesség arányát a *lapultság* (*kurtosis*), szimmetriáját a *ferdeség* (*skewness*) jellemzi.

Ha a szórás kisebb, a görbe keskenyebb, „soványabb”, míg nagyobb szórások esetén egyre inkább ellaposodik, ahogy rendre a zöld, piros és kék görbe mutatja a mellékelt ábrán.



A *lapultság* (γ_2) az alábbi képlettel számítható:

$$\gamma_2 = \frac{n(n-1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i - \bar{x}}{s^*} \right)^4 - 3 \frac{(n-1)^2}{(n-2)(n-3)}$$

Normális eloszlás esetén $\gamma_2 = 0$.

Ha $\gamma_2 > 0$, a sűrűségfüggvény csúcsosabb, mint normális eloszlás esetén, ha $\gamma_2 < 0$, a sűrűségfüggvény laposabb, mint a normális eloszlásé.

A *ferdeség* (γ_1) kiszámításához az alábbi képlet használható:

$$\gamma_1 = \frac{n}{(n-1)(n-2)} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i - \bar{x}}{s^*} \right)^3$$

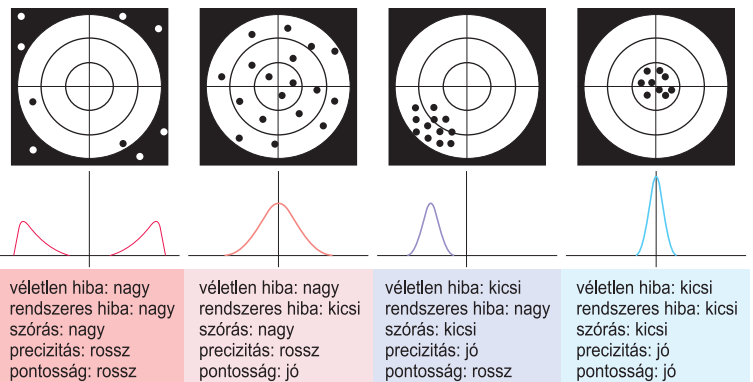
$\gamma_1 = 0$ esetén a görbe szimmetrikus.

Ha $\gamma_1 > 0$, a görbe nem szimmetrikus, elől csúcsosabb, hátul elhúzódik;

ha $\gamma_1 < 0$, a görbe nem szimmetrikus, elől elhúzódó emelkedésű, hátul csúcsosabb.

Szemléletesen ábrázolható a sűrűségfüggvény lapultsága és ferdesége egy céltáblára eső puskalövések találati eloszlásával való összevetésben:

Ha a Gauss-görbét olyan koordináta-rendszerben ábrázoljuk, melynek origója a görbe maximumának megfelelő abszcissza-érték – azaz a várható érték (μ)

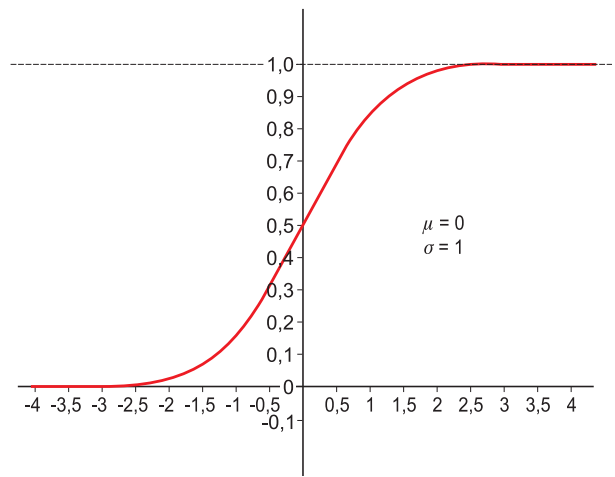
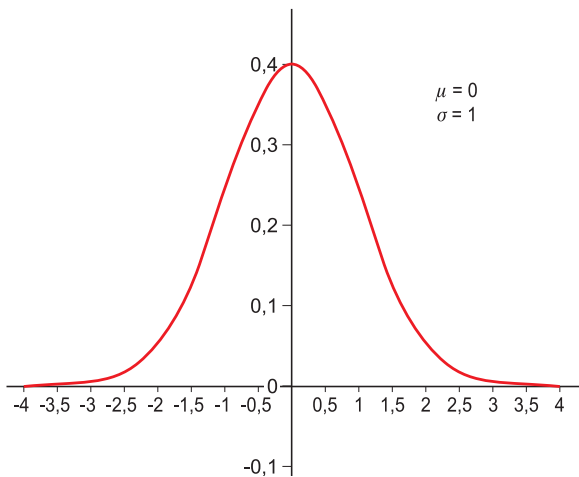


vagy az átlagérték (\bar{x}) – és az abszcisszán a σ vagy az s szórást tekintjük egységnyi (1) értéknek, és ezt a új változót k -val jelöljük (\equiv *szórási együttható*), miközben az ordinátán továbbra is a gyakoriság marad, az ún. **egységszórású normális eloszláshoz (vagy más néven standard normális eloszláshoz)** tartozó **valószínűségi sűrűségfüggvényt** $\{ f(k) \}$ kapjuk:

$$f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{k^2}{2}} \quad \text{másképpen:} \quad f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{k^2}{2}\right]$$

(Ez tulajdonképpen azt jelenti, hogy a Gauss-függvénybe σ_1 értéket helyettesítettünk.)

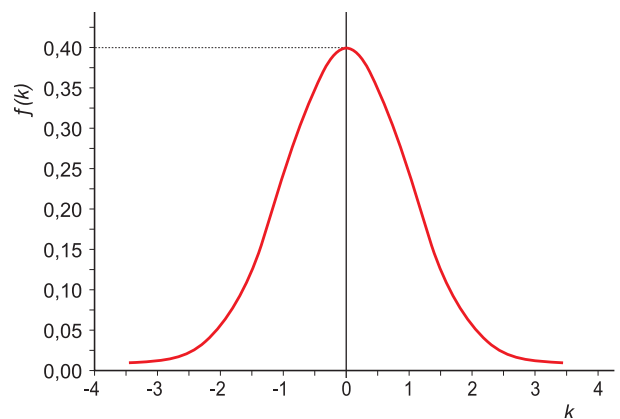
A standard normális eloszlás valószínűségi sűrűségfüggvénye és eloszlásfüggvénye:



Ezt a függvényt összevetve a Gauss-függvénnyel, a k szórási együttható értéke kiszámítható:

$$k = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

A görbe alatti terület 0 és k közti integráljának kétszerese ebben az esetben közvetlenül adja a mérések %-os megbízhatóságát, az ún. *statisztikus biztonság*ot.



Valószínűségi sűrűségfüggvény

k	Stat. bizt. %
0,50	38,29
0,675	50,00
1,00	68,26
1,96	90,00
2,00	95,00
2,58	99,00
3,00	99,73
3,29	99,90

3. OPTIKAI MÓDSZEREK

Az **optika** – magyarul **fénytan** – a fizikának az a része, amely a fényjelenségekkel, a fény terjedésének szabályszerűségeivel és a fény sajátágaival foglalkozik.

A látható fény az elektromágneses sugárzásnak a 380–760 nm közé eső szakasza, melyet az emberi szem különböző színek formájában érzékel.

A fény fogalmát gyakran tágabb értelmezésben használjuk, és beleértjük a 380 nm-nél kisebb hullámhosszúságú ultraibolya (UV) és a 760 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú infravörös (IR) sugárzást is.

Megállapították, hogy a különböző állatok az embertől eltérően más-más hullámhossz-tartományokat látnak az elektromágneses sugárzásból, tehát a számukra látható fény nem azonos az emberi szem számára látható fényvel.

Pl. a méhek és egyéb rovarok elsősorban az ultraibolya spektrum mintázata alapján tájékozódnak, ám az 590 nm-nél nagyobb hullámhosszakat már nem érzékelik.

A madarak és egyes állatok a 300–400 nm-s tartományban is látnak, de a vörös fényben az emberi szemnél szűkebb hullámhossz-tartományt érzékelnek.

Az aranyhal viszont mind az UV-ben, mind az IR-ben „lát”.

3.1. Az optikai módszerek felosztása

Az analitikai módszerek szempontjából az optika szakterülete jellemzően 3 nagy részterületre osztható:

Geometriai optika vagy Sugároptika

- A geometriai optika a fény terjedését a fényforrásból minden irányban kilépő fénysugarakkal írja le, és vizsgálja ezek irányváltozását a különböző anyagi közegekben az alábbi alapfeltevésekből kiindulva:
 - a fénysugár homogén közegben egyenes vonalban terjed és iránya megfordítható
 - a fénysugarak egymástól függetlenek még fénynyalámban is, illetve akkor is, ha keresztezik egymást
 - új közeg határán a fénysugár megtörik és/vagy visszaverődik

A geometriai optika segítségével tárgyalható fényjelenségek pl. fénytörés a (refrakció) és a fényvisszaverődés (reflexió); ennek megfelelően geometriai optikai módszerek számít a **refraktometria** és a reflektometria.

Hullámoptika vagy más néven Fizikai optika

- A hullámoptika a fényt olyan hullámként értelmezi, melynek jellemzői térben és időben periodikusan változnak.

A hullámoptika segítségével írható le és magyarázható pl. az interferencia, a fényelhajlás (diffrakció) és a fénypolarizáció jelensége. A hullámoptikai elveken alapuló módszerek közé tartozik pl. az interferometria és a **polarimetria**.

Spektroszkópiai optika

- A spektroszkópiai a fény keletkezésével, valamint a fény és anyag atomi és szubatomi szintű kölcsönhatásával járó átalakulási folyamatokkal foglalkozik. Célja jellemzően a kibocsátott vagy elnyelt fény erősségének (intenzitásának) és/vagy hullámhossz szerinti összetételének megállapítása.

A kvantumoptika területéhez tartoznak a **spektrokémiai módszerek**, melyek az **elektromágneses sugárzás és az anyag közti kölcsönhatáson** alapuló kémiai analitikai eljárások.

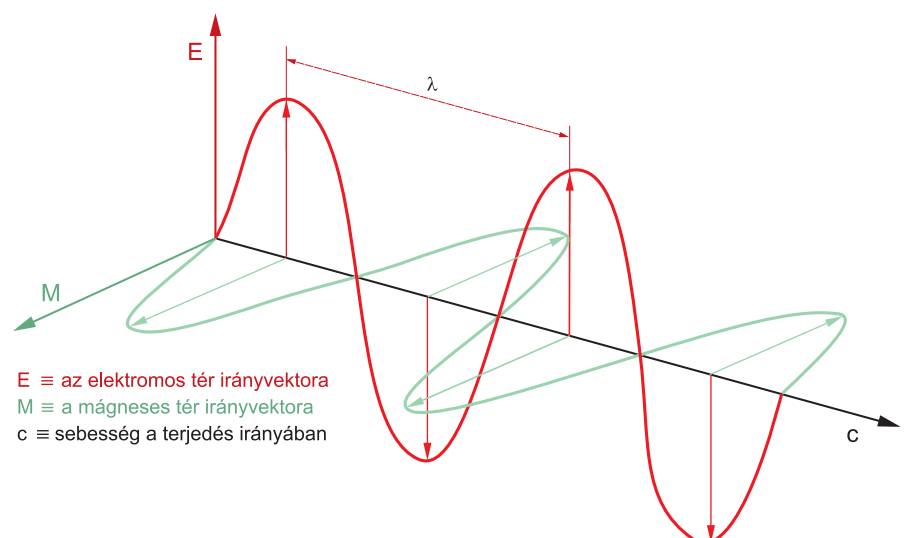
3.1.1. A fény tulajdonságai

Az optikai módszerek elvének megismeréséhez az elektromágneses sugárzás – ill. ezen belül a fény – alapvető sajátosságainak ismerete nélkülözhetetlen.

Az **elektromágneses sugárzás** egymásra merőlegesen haladó, oszcilláló elektromos és mágneses mező (erőtér), mely a térben hullám formájában fénysebességgel terjed energiát és impulzust szállítva. A hullám minden pontjának van elektromos és mágneses mezője.

Az elektromos és mágneses rezgés vektorainak irányai merőlegesek a terjedési irányra és egymásra is: az elektromágneses sugárzás *transzverzális* jellegű.

Mind az elektromos, mind a mágneses mezőben két hullámhegy közötti távolság a sugárzás **hullámhossza** (λ). A hullámhegyek másodpercenkénti ismétlődése a **frekvencia**, azaz a másodpercenkénti rezgések száma.



Az 1860-as években James MAXWELL skót matematikus-fizikus dolgozta ki az elektromágneses sugárzás hullámelméletét. Az 1873-ban publikált „*Tanulmány az elektromos és mágneses térről*” c. művében differenciálegyenletekben foglalta össze az elektromosság és mágnesség leírására szolgáló fontosabb paramétereiket, levezetve, hogy a két jelenség egységesen is kezelhető, és azonos módon írható le.

A MAXWELL-egyenletek érvényességét 1888-ban Heinrich HERTZ német fizikus igazolta szikrakísüléssel végzett kísérleteivel, bizonyítva az elektromágneses sugárzás keletkezését. Ennek alapján őt tartják az elektromágneses sugárzás felfedezőjének.

HERTZ azt is kimutatta, hogy az elektromágneses hullámok és a fény terjedési sebessége és egyéb sajátságai (törés, visszaverődés, polarizáció) is megegyeznek; ennek alapján mondhatjuk, hogy **a látható fény az elektromágneses sugárzás része.**

Az elektromágneses sugárzás a hullámsajátságok mellett részecskesajátságokkal (*részecske-korpuszkula*) sajátságokkal is rendelkezik, melyet Max PLANCK kvantumteóriája (1900) alapján Albert EINSTEIN bizonyított 1905-ben a fotoeffektus értelmezésével.

A sugárzás részecskéi a nulla nyugalmi tömegű, fénysebességgel mozgó **fotonok** (Gilbert LEWIS, 1926), melyeket **kvantumoknak** is neveznek; ezek hordozzák az energiát.

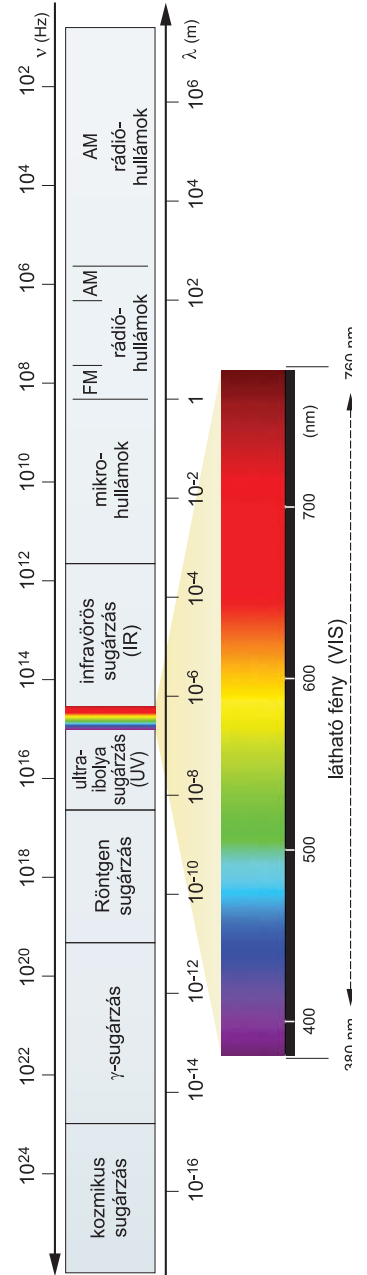
Az **elektromágneses sugárzás energiája** (E) az EINSTEIN-egyenlet alapján számítható:

$$E = hv = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

$h \equiv$ PLANCK-állandó = $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js
 $c \equiv$ fénysebesség $\cong 3 \cdot 10^8$ km/s (vákumban)
 $\lambda \equiv$ a sugárzás hullámhossza
 $\nu \equiv$ a sugárzás frekvenciája
 $\tilde{\nu} \equiv$ a sugárzás hullámszáma [cm^{-1}]

Ha csökken a sugárzás hullámhossza, nő a frekvenciája; ennek megfelelően minél kisebb a sugárzás hullámhossza, annál nagyobb a foton energiája.

Az elektromágneses sugárzás hullámhossz és frekvencia szerinti szokásos felosztása, ill. az anyagi részecskéikkel való kölcsönhatások jellege és az ezeken alapuló módszerek						
Hullámhossz [m]	Frekvencia	Hullámszám [cm ⁻¹]	Energia [J]	Elnevezés	A kölcsönhatás helye	Módszer
10 ⁻¹⁰	> 3 · 10 ¹⁹ Hz	10 ⁸ – 10 ¹⁰	10 ⁻¹⁶ – 10 ⁻¹⁸	γ-sugarak	atommag	γ-spektroszkópia
10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁷	3 · 10 ¹⁶ – 3 · 10 ¹⁹ Hz	10 ⁶ – 10 ⁸	10 ⁻¹⁹ – 10 ⁻¹⁷	röntgensugarak	atommag, belső elektronhéj	röntgen-spektroszkópia
10 ⁻⁷	7,6 · 10 ¹⁴ – 3 · 10 ¹⁶ Hz		10 ⁻¹⁸ – 10 ⁻¹⁹	ultraibolya (UV) sugarak	belső elektronhéj, vegyértékelektronok	UV-spektroszkópia
10 ⁻⁶	3,8 · 10 ¹⁴ – 7,6 · 10 ¹⁴ Hz		10 ⁻¹⁹	látható fény (VIS)	vegyértékelektronok	VIS-spektroszkópia
10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁵	3 · 10 ¹² – 3 · 10 ¹⁴ Hz	10 ² – 10 ⁴	10 ⁻¹⁹ – 10 ⁻²¹	infravörös (IR) sugarak	molekulák, kémiai kötések	IR-spektroszkópia
10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁸ – 3 · 10 ¹² Hz	10 ⁻² – 10 ²	10 ⁻²¹ – 10 ⁻²³	mikrohullámú sugárzás	molekulák, molekularotáció	EPR-spektroszkópia
10 ⁻² – 10 ²	3 · 10 ⁶ – 3 · 10 ⁸ Hz	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	10 ⁻²⁵ – 10 ⁻²⁶	rádióhullámok	magspin	NMR-spektroszkópia



A **spektroszkópia** vagy **színképelemzés** szűkebb értelemben a **látható fény felbontásakor** keletkező **színkép (spektrum)** vizsgálatával foglalkozik, tágabb értelemben viszont a teljes elektromágneses színkép, ill. annak egyes részeit elemző tudományág.

Ennek megfelelően beszélhetünk látható (VIS), ultraibolya (UV), infravörös (IR), Röntgen-, mikrohullámú vagy γ -spektroszkópiáról, sőt atomi halmazokban az egyes komponensek relatív atomtömegeinek megállapítását célzó tömegspektroszkópiái vizsgálatok is ide tartoznak.

A **színképelemzés** a látható fény felbontásakor keletkező színkép (spektrum) vizsgálatával foglalkozik.

A fény spektruma és a hozzá kapcsolódó fogalmak

A 'látható' fény hullámhossztartománya 380–760 nm közé esik; ezt képes az emberi szem színek formájában érzékelni.

Roger BACON már a 13. században leírta, hogy egy pohár víz színekre bontja a rá eső fényt. 1665-ben Francesco GRIMALDI olasz matematikus-fizikus említi először, hogy **a fény prizma segítségével színekre bontható.**


A latin **spektrum** (\equiv *megjelenés*) kifejezést Isaac NEWTON használta először a látható fény színeinek együttesére 1666-ban. NEWTON még úgy gondolta (1669), hogy a fény különböző színű apró részecskékből áll, melyek az egyes közegekben (pl. víz, üveg) különböző sebességgel mozogva különválnak, és létrehozzák az egymás mellett látható színek sorát, azaz a spektrumot. A spektrum magyar neve **színkép**.

1802-ben Thomas YOUNG mérte meg elsőként a különböző színű fények hullámhosszait, bizonyítva, hogy a fény hullámtermészetű. A fény hullámtermészetét 1808-ban Etienne MALUS a polarizáció értelmezésével, majd 1816-ban FRESNEL a fényinterferencia kimutatásával igazolta véglegesen.

A **látható fény** fogalma a 19. század elején alakult ki, amikor kiderült, hogy létezik a látható fénynél nagyobb, ill. kisebb hullámhosszúságú, szemmel nem látható sugárzási tartomány is: William HERSCHEL fedezte fel 1800-ban a 'vörösön túli' *infravörös* (IR), Johann W. RITTER pedig 1801-ben az 'ibolya alatti' *ultraibolya* sugárzást, melyeket máig is gyakran – némiképp helytelenül – fényként említenek.

A fény tulajdonságait alapvetően meghatározó **jellemzők**:

- **Hullámhossz** (ill. vele összefüggésben a frekvencia: *lásd* fentebb), amelyet az emberi szem a látható tartományban színként érzékel.



A látható spektrum színeinek hullámhossz- és frekvencia-tartományai			
Szín	Hullámhossz	Frekvencia	Energia fotonként
Ibolya	380–420 nm	789–714 THz	3,26–2,95 eV
Kék	420–490 nm	714–612 THz	2,95–2,53 eV
Zöld	490–575 nm	612–522 THz	2,53–2,16 eV
Sárga	575–585 nm	522–513 THz	2,16–2,12 eV
Narancs	585–650 nm	513–462 THz	2,12–1,91 eV
Vörös	650–760 nm	462–400 THz	1,91–1,65 eV

Az elektronvolt (eV) egyetlen elektron energiáját jellemző mértékegység: $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
 1 eV az az energia, melyre egy elektron akkor tesz szert, ha 1 V potenciálkülönbségű téren halad át.

- **Intenzitás** vagy **fényerősség**, amelyet szemünk **fényerőként**, **fényességként** érzékel.

A fény intenzitása a teljesítményből (P) adódik:

$$P = \Phi E \quad \begin{array}{l} \Phi \equiv \text{fluxus: valamely } A \text{ felületen időegység alatt áthaladt fotonok száma} \\ E \equiv \text{a sugárzás (fény) energiája} \end{array}$$

A **fény intenzitása** (I) az időegység alatt egységnyi felületen (A) áthaladt sugárzási energia:

$$I = \frac{P}{A} = \frac{\Phi E}{A}$$

A nagyobb intenzitású fény rezgési amplitudója nagyobb; az intenzitás arányos az amplitudó (a) négyzetével:

$$I \sim a^2$$

A **fényerősség** mértékegysége a **kandela**. Jele: **cd**.

A kandela olyan fényforrás fényerőssége adott irányban, amely $540 \cdot 10^{12}$ Hz frekvenciájú monokromatikus fényt bocsát ki, és sugárerőssége ebben az irányban $1/683$ -ad W/sr (watt per szteradián).

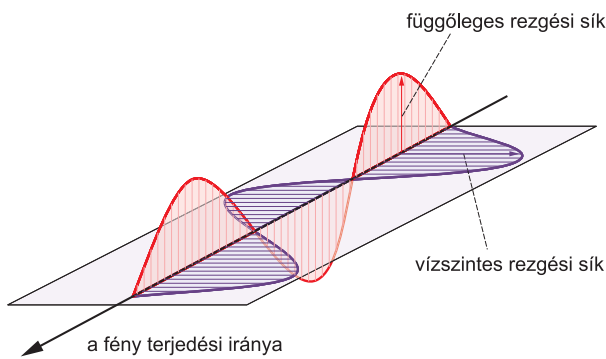
Körülbelül ennyi egy viaszgyertya fényerőssége. \rightarrow *candela* (latin) \equiv gyertya

- **Polarizáció**: amit az ember szeme nem érzékel, de egyes rovarok (pl. méhek, darazsak, lepkék) ennek alapján tájékozódnak, illetve a halak és más vízi élőlények a polarizált fény segítségével állapítják meg helyzetüket a vízfelszínhez képest.

(Részletesen lásd *Polarimetria* c. fejezet.)

A polarizáció az elektromágneses rezgés irányát jelenti.

A transzverzális hullámként terjedő fény törések, szóródások és/vagy visszaverődések következtében elveszítheti rezgési síkjainak egy részét vagy többségét és polarizálódik. A polarizáció mértékét a *polarizációfok* (δ) mutatja, melynek értéke 0 és 1 közé esik. A nem polarizált természetes fény esetén $\delta = 0$, míg az egyetlen rezgési síkkal rendelkező, teljesen **polarizált fény** esetén $\delta = 1$.



Valamely fényforrás által kibocsátott fény sohasem polarizált, jöllehet egyetlen atom mindig polarizált fényt bocsát ki. Viszont minden atom más-más polarizációs síkkal rendelkező fényt emittál, melyek összességben valamennyi lehetséges polarizációs síkot létrehozzák, azaz minden irányú E és M vektor előfordul a kisugárzott fényben.

A polarizáció jelenségének kutatása nagyban hozzájárult a fény sajátságainak és hullámtermészetének megismeréséhez.

1845-ben Michael FARADAY fedezte fel, hogy a síkban polarizált fény rezgési síkja mágneses térben *dielektrikum* (\equiv elektromosan szigetelő anyag) jelenlétében elfordul: ez a FARADAY-effektus, vagy FARADAY-forgás.

Ez volt az első bizonyíték arra, hogy a fény és az elektromosság-mágnesség között lényegi kapcsolat van; 1847-ben FARADAY már úgy gondolta – mint később kiderült, helyesen –, hogy a fény nagy frekvenciájú elektromágneses rezgés, amely közeg nélkül is képes terjedni.

FARADAY munkái alapján kezdett el foglalkozni a skót James MAXWELL az elektromágneses tér és a fény vizsgálatával, és dolgozta ki az elektromágneses sugárzás elméletét az 1860-as években (*lásd fentebb*).

• Terjedési sebesség

A fény terjedési sebességét – annak igen nagy értéke miatt – sokáig nem tudták meghatározni kísérletes úton.

Többek között az ismert olasz tudós, Galileo GALILEI is próbálkozott vele, aki távoli hegycsúcsokra helyezett lámpások fényének sebességét próbálta mérni a fény felvillanás és az észlelés között eltelt idő alapján. Azonban hamar rájött, hogy a fény terjedése sokkal gyorsabb, mint a felvillanások észlelési ideje, ezért ezzel a módszerrel nem mérhető a sebesség.

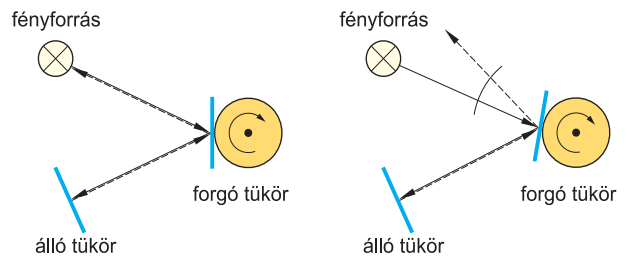
Elsőként 1675-ben Olaf RÖMER dán csillagász számította ki ténylegesen a fény sebességét a Jupiter bolygó Io nevű holdjának fogyatkozási idejei alapján. Úgy találta, hogy a fény sebessége 227 000 000 m/s.

Földi fényforrások és kísérleti eszközök felhasználásával 1849-ben előbb Hyppolite FIZEAU francia fizikus adott 313 000 000 m/s nagyságú kísérleti eredményt a fénysebességre, majd 1862-ben az ugyancsak francia Jean FOUCAULT szolgáltatott pontosabb adatot ugyanerre 298 000 000 m/s értékkel.

FIZEAU kísérlete azon alapult, hogy különböző sebességgel forgatható 720 fogú fogaskerék fogai között fénysugarakat bocsátott egy 8,633 kilométerre levő tükörrre. A fogaskerék álló helyzetében a fény ugyanazon a fogközön érkezik vissza a megtett kétszeres úthossz után. Ha a fogaskerék lassan elfordul, akkor a visszatérő fénysugár már a fogra esik; ha még tovább fordul a fogaskerék, akkor a fény a következő fogközön tud visszajutni. Fokozatosan növelve a fogaskerék forgási sebességét, a fény felváltva jut át, ill. nem jut át a fogközökön.

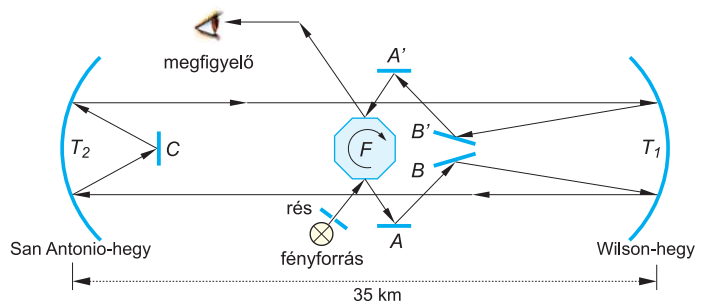
Ismerve a fogaskerék fordulatszámát és a fényvisszaverő tükör távolságát, a fény sebessége kiszámítható.

FOUCAULT a forgótükrös módszerében két szembefordított, egymástól 20 m távolságra elhelyezett síktükröt használt, melyek közül az egyik rögzítve állt, a másik pedig egy henger felületére erősítve 800 fordulat/s sebességgel forgott körbe. Ha a fényforrás fénye egy szűk résen áthaladva a forgó tükröt éppen megfelelő szögben érte, akkor arról visszaverődött az álló tükröre, onnan vissza a forgó tükröre, onnan pedig a résen keresztül a fényforrásra (autokollimáció) (I.). Az álló és forgó tükör közötti visszaút megtétele során a forgó tükör a legtöbb esetben már egy picit elmozdult az odaúti helyzetéhez képest, ezért a róla visszaverődő fénysugár már nem pontosan a fényforrásra jut, hanem az eredeti iránytól kissé eltér (II.). A fénysugár eltérési szögének ismeretében meg lehetett határozni a forgó tükör elfordulásának szögét is, melyekből a forgó tükör forgási sebességét ismerve kiszámítható volt a fénysebesség.



PERROTIN 1901-ben megismételte FIZEAU módszerét: tökéletesebb eszközöket használva és 46 km-es fényutat alkalmazva – figyelembe véve a levegő törésmutatóját is – a fény vákuumbeli sebességére 299 800 000 m/s értéket kapott. Az 1920-as években Albert MICHELSON amerikai fizikus FOUCAULT módszerét fejlesztette tovább, megnövelve a fényutat oly módon, hogy két hegycsúcs közötti 35 km-es távolságon vezette a fényt.

Forgó tükröként (F) egy 8 oldalú szabályos hasábot alkalmazott, melyre egy vékony résen keresztül jutott a fényforrás fénye. A 8 szögletű F tükrőről az A és B jelű síktükrök terelésével került a fény a Wilson-hegyen lévő nagy méretű T_1 homorú tükröre. Erről párhuzamos fénysugarak indultak a 35 km-re lévő San Antonio hegyen elhelyezett ugyancsak nagy méretű T_2 homorú tükrö felé. A T_2 előbb a kis C síktükörre fókuszálta a fényt, majd róla ismét a T_2 -re került, ahonnan a T_2 -re jutott vissza, majd a B' és A' kis síktükrökön, valamint a forgó tükrön való további visszaverődések révén érkezett végül a megfigyelőhöz.



Amíg a fény haladt a hegyek között, az F tükör elfordult, és a forgási sebessége határozta meg, hogy a nyolcszög következő oldalának felületéről mikor haladhatott ismét ugyanazon az útvonalon a fény.

A távolságok mm-es pontosságú megállapításával és a fény által megtett út idejének nagyon pontos mérésével – a T_1 és T_2 tükör közötti távolságot

0,000 23 sec alatt tette meg fény – kiszámított fénysebesség 299 796 000 m/s értéknek adódott 1926-ban.

A fény terjedési sebességének modern, radiofrekvenciás módszerrel megállapított, az SI-rendszer számára elfogadott, vákuumbeli értéke: $c = 299\,792\,458\text{ m/s}$ ($\cong 300\,000\text{ km/s}$).

A fénysebesség alapvető természeti állandó (az elektromágneses hullámok terjedési sebessége is ekkora); értéke minden vonatkoztatási rendszerben ugyanakkora. Nincs mérési bizonytalansága sem, ezért ún. *konvencionális*, valódi, pontos, egzakt (*exact*) érték.

Megkülönböztetésül a többi sebességtől, jele nem v (*velocitas*), hanem c {*celeritas* (latin) \equiv sebesség}.

A tudomány jelenlegi álláspontja szerint a fény vákuumbeli terjedési sebességénél nincs nagyobb sebesség.

A vákuumbeli fénysebességet (c_0) a vákuum *permittivitása* ($\varepsilon_0 \equiv$ a vákuum dielektromos állandója) és *mágneses permeabilitása* (μ_0) határozza meg:

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$$

A vákuumbeli terjedési sebességhez képest más közegekben a fény lassabban halad a közegellenállás miatt, melyet a törésmutató (n) határoz meg.

$$n = \frac{c_0}{c} \quad \begin{array}{l} c_0 \equiv \text{a fénysebesség vákuumban} \\ c \equiv \text{fénysebesség az adott közegben} \end{array}$$

Érdekesség, hogy a fentebb említett Albert MICHELSON fejlesztette ki a róla elnevezett *interferométert* is, melynek segítségével mérték 1898-tól 1960-ig a méter mint mértékegység tényleges hosszát.

Ehhez kapcsolódik, hogy 1960-ban a magyar BAY Zoltán kezdeményezésére az *Általános Súly- és Mértékügyi Konferencia* 11. ülése az újonnan bevezetésre került **SI mértékrendszerben a fény hullámhossza alapján** határozta meg a **méter** mint hosszúságegység definícióját.

1965-ben ugyancsak BAY Zoltán javasolta, hogy a méter definícióját szerencsésebb lenne a fénysebességre és az időegységre alapozni.

Az *Általános Súly- és Mértékügyi Konferencia* az 1983-ban tartott 17. ülésén fogadta el véglegesen, hogy a **fénysebesség és az időegység** (\equiv *sec*) **alján** „a méter a fény által vákuumban a másodperc $\frac{1}{299\,792\,458}$ -ad része alatt megtett út hossza”.

Ezt a meghatározást erősítette meg a 2011. évben tartott 24. ülés is.

3.2. Geometriai optika

3.2.1. Refraktometria

A fény mint elektromágneses sugárzás számára az anyagi halmazok (közegek) akadályt jelentenek, ezért ha a fény valamely fázis határfelületére érkezik, sebessége a halmazt alkotó részecskék (atomok, ionok, molekulák) elektromágneses terének hatására a vákuumban tapasztalható értékhez ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s) képest csökken. A fény számára könnyebben átjárható közeget – melyben sebessége nagyobb – optikailag ritkább közegnek, a kevésbé átjárható közeget, melyben a fény sebessége kisebb, optikailag sűrűbb közegnek nevezzük.

Az eltérő optikai sűrűségű fázisok határán való áthaladáskor a fénysugár megtörik; ez a jelenség a **refrakció** (fénytörés). Fénytörés tapasztalható minden olyan esetben, amikor a fénysugár merőlegestől eltérő beesési szögben érkezik két, számára átjárható (átlátszó) közeg határára.

3.2.1.1. A törésmutató

A fénytörés mértéke a **törésmutatóval** (más néven *refrakciós index*) jellemezhető.

A **törésmutató** (n) a két érintkező közegben mért fénysebesség (c_1 és c_2) hányadosával egyenlő.

$$n = \frac{c_1}{c_2} \quad \text{ahol } c_1 \text{ az optikailag ritkább, } c_2 \text{ az optikailag sűrűbb közegben mért fénysebesség}$$

A törésmutató mértékegység nélküli szám. Értéke annál nagyobb, minél sűrűbb a közeg.

Ha c_1 -t vákuumban mérjük (c_0), abszolút törésmutatóról beszélünk.

Ha valamely anyagnak egy másik, kisebb optikai sűrűségű közegre vonatkoztatjuk a törésmutatóját, relatív sűrűségről van szó.

$$n_{1,2} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{ahol } n_{1,2} \text{ a 2. anyagnak az 1.-re vonatkoztatott törésmutatója}$$

Mivel a törésmutatót leggyakrabban levegőben mérjük, általában a levegőre vonatkoztatott relatív törésmutatót használjuk. Ez csupán kis mértékben tér el a vákuumra vonatkoztatott abszolút törésmutatótól, ezért a mindennapi gyakorlatban a nem túl precíz munkákhoz rendszerint alkalmazható.

A gyakorlatban használt folyadék és szilárd halmazállapotú anyagok törésmutatója általában $n = 1,3 - 1,7$ közé esik, és rendszerint négy tizedesjegy pontossággal szokás megadni: pl. $n_{\text{víz}} = 1,3333$, $n_{\text{kvarc}} = 1,5440$. Vannak nagyobb törésmutatójú anyagok is: pl. $n_{\text{gyémánt}} = 2,4172$. A gázok törésmutatója jóval kisebb: pl. $n_{\text{levegő}} = 1,0003$.

A törésmutató elsősorban az anyagi minőségtől függ.

Gázok és homogén folyadékok törésmutatója a közeg minden részén azonos, és független az érkező és áthaladó fény irányától. Az ilyen **izotróp** anyagok mellett a szilárd testek között vannak olyan **anizotróp** sajátságúak is, melyekben a törésmutató értéke függ a beeső fénysugár irányától.

Az anyagi minőségen kívül **a törésmutató nagysága függ a hőmérséklettől, a nyomástól és a fény hullámhosszától.**

A hőmérséklet hatása a közeg részecskéinek mozgásával van összefüggésben, és főképp folyadékokban, ill. szilárd anyagokban jelentkezik.

Folyadékok törésmutatója a hőmérséklet növekedésével csökken, míg a szilárd anyagoké nő.

A **folyadékok** szerkezetében ugyanis a hőmérséklet emelésekor a megnövekedett mozgási energia miatt távolabb kerülnek egymástól a részecskék, nő a lyukak száma, ezáltal a fény előtt kevesebb lesz az „akadály”.

A hatás mértéke vizes oldatok esetében $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ nagyságrendű, tehát a negyedik tizedesjegyben okoz változást.

Szerves folyadékokban a változás nagyobb, jellemzően $3,5 - 5,5 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ értékű a csökkenés.

Az igazán pontos törésmutató-meghatározásokhoz a fentiek miatt állandó hőmérséklet (termosztálás) ajánlott $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ -ra.

Szilárd anyagokban a hőmérséklet emelésekor fellépő törésmutató-növekedés arra vezethető vissza, hogy a rácspontokban rögzített és a tömegközéppontjuk körül rezgő mozgást végző részecskék a hőmérsékletnövelés okozta energiafelvétel miatt nagyobb amplitúdóval és nagyobb frekvenciával rezegnek, ezáltal a fénysugár gyakrabban ütközik a részecskékkel, és emiatt „lelassul”. A hatás mértéke azonban csak kb. $1/10$ -e a folyadékokban tapasztalható értékhez képest ($10^{-5}/^{\circ}\text{C}$), így csak a különleges pontos méréseknél kell figyelembe venni. Megjegyzendő továbbá, hogy a hatás mértéke a rácstípustól is függ, emiatt a változás akár ellentétes irányú is lehet.

A fentiek miatt mindig fel kell tüntetni, hogy mekkora hőmérsékletre és milyen hullámhosszra (lásd alább) vonatkozik az adott érték: n_{λ}^t .

Pl. $n_{\text{víz}} = 1,3333$, 20°C -on és $\lambda = 589,3$ nm (a Na D-vonala) hullámhosszon.

Vízre vonatkoztatva: $n_{\text{D}}^{20} = 1,3333$, $n_{\text{D}}^{35} = 1,3318$, $n_{\text{D}}^{100} = 1,3182$.

A nyomás hatása leginkább a gázokat érinti, a folyadékok és a szilárd anyagok esetében a légköri nyomás változása okozta törésmutató-változás általában elhanyagolhatóan kicsi, nem kell számolni vele.

A fény hullámhossza befolyásolja leginkább a törésmutató nagyságát. Ebből a szempontból meg kell különböztetni a látható és az ultraibolya tartományt.

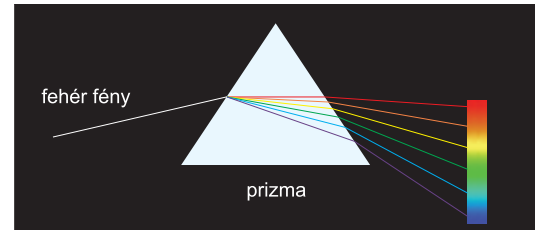
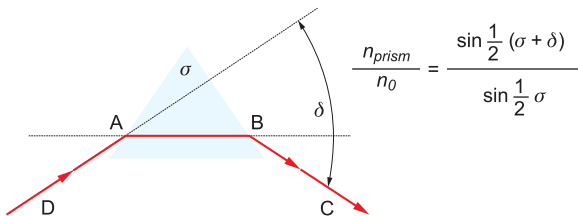
Törésmutatójának hullámhosszfüggését ($dn = d\lambda$) **diszperzió**nak (D) nevezzük.

Valamely anyag, pl. üveg diszperzióját legegyszerűbben két különböző hullámhosszon meghatározott törésmutató-érték különbségeként számíthatjuk ki.

Szintelen anyagok törésmutatója a látható tartományban a hullámhossz növekedésével csökken. Ez az ún. *normális diszperzió* jelensége (lásd alább).

$$D = \frac{dn}{d\lambda} < 0$$

Ez az alapja az ún. prizmás fényfelbontásnak, melyben a legnagyobb hullámhosszú vörös színű fény törik meg a legkevésbé, a legkisebb hullámhosszú ibolyaszínű fény pedig a legnagyobb mértékben.



A láthatónál kisebb, ill. nagyobb hullámhosszú UV-, ill. IR-tartományban a hullámhossz növekedésével a törésmutató is növekszik. Ez az ún. *anomális diszperziós hatás*.

A jelentős mértékű hullámhosszfüggés miatt a törésmutató megadásakor mindig fel kell tüntetni azt a hullámhosszat is, amelyen mértünk: n_λ .

A mérések hullámhosszaként leggyakrabban a könnyen előállítható, ismert hullámhosszakat használják, melyek általában gázok vagy gőzök jellemző, régóta ismert, nagybetűkkel jelölt színképvonalai.

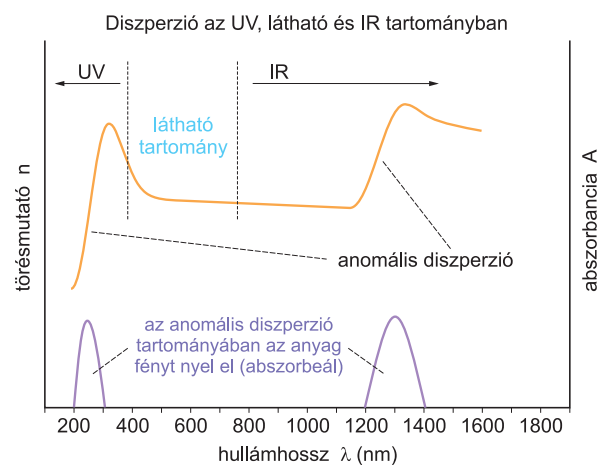
Pl. a nátriumgőz D-vonala: 589,3 nm, a hidrogéngáz spektrumának vonalai: $F \equiv 486,1 \text{ nm}$, $C \equiv 656,3 \text{ nm}$ $G \equiv 434,1 \text{ nm}$

A diszperzió megállapítására is leggyakrabban a $D = n_F - n_C$ és a $D = n_G - n_D$ különbségeket használják.

Optikai eszközökben a különböző összetételű üvegekből készült alkatrészek (lencsék, prizmák) törésmutatójának hullámhosszfüggését gyakran az ún. *ABBE-féle számmal* (v) jellemzik.

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad \text{ABBE-féle szám}$$

Az optikai gyakorlatban használt üvegek két nagy csoportba sorolhatók: *koronaiüvegek*, illetve *ólomüvegek* vagy más néven *flintüvegek*.



A **koronaüvegek** alkálifém-tartalmú szilikátok, melyek kb. 10% kálium-oxidot (K_2O) tartalmaznak. Jelölésük: *K*.

Törésmutatójuk alacsony ($\sim 1,52$), diszperziójuk kicsi (az ABBE-féle számuk 60 körül van, általában 50–85 közé esik). Kiváló optikai és jó mechanikai tulajdonságaik, a környezeti és kémiai hatásokkal szembeni ellenálló-képességük miatt főképp precíziós optikai lencsék készítésére használhatók.

Jellemző fajtáik egyéb adalékanyagokat tartalmaznak (bárium-oxid, cink-oxid, fluorit, foszfor-pentoxid, bór-trioxid), változtatva ezzel a törésmutatót és a diszperziót.

A boroszilikát-tartalmú *BK*-jelű üvegek (pl. *BK7*, ahol a szám a %-os összetételre utal) általában $\sim 10\%$ körüli bór-trioxidot tartalmaznak.

Az **ólom-** vagy **flintüvegek** (*F*) 4–60% ólom-oxid (PbO) tartalommal jellemezhetőek.

Törésmutatójuk magas ($n = 1,45\text{--}2,0$), ABBE-számuk viszont alacsony (30–55).

Mivel az összetétel változtatásával (főleg a PbO arányát illetően) a törésmutató is jelentősen változik, elsősorban fényfelbontó prizmák készítésére, illetve leképező lencsék anyagaként használják fel.

A 'flint' elnevezés az angol *görröngy*, *kavics* szóból (\equiv *flint*) ered. Dél-kelet-Anglia mészkőüledékeiben ui. igen gyakoriak a tiszta kvarcból álló rögök, melyeket a XVII. sz. közepétől az ólomkristály üvegek alapanyagaként használtak.

Optikai üvegek összetétele, törésmutatói és diszperziója									
	Összetétel [%]					Törésmutató			Abbe-szám
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	PbO	n_C	n_D	n_F	
Koronaüveg	74	9	11	6	–	1,508	1,510	1,516	63,75
Flintüveg	47	2	7	–	44	1,608	1,613	1,625	36,06

Csaknem függetleníthető viszont a hőmérséklet és a nyomás változásaitól egyes anyagok törésmutatója, ha az anyagok sűrűségét (ρ) is figyelembe vesszük. A sűrűség értéke ugyanis szintén tükrözi a hőmérséklet és nyomás okozta változásokat, így jelenlétével egyfajta kompenzáció válik lehetségessé. Az így kialakított paraméter a **fajlagos törésmutató** vagy **fajlagos refrakció** (r), melynek definícióképlete:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad \text{fajlagos refrakció}$$

A relatív molekulatömeggel (M) szorzott fajlagos refrakció a **mólrefrakció** (R_M):

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad \text{mólrefrakció}$$

Mind a *fajlagos refrakció*, mind a *mólrefrakció* függ a hullámhossztól.

3.2.1.2. A fénytörés törvényei

1621-ben kísérletekre alapozva előbb SNEL van Rojen (1580–1626) {más néven Willebrord SNELL vagy latinosan SNELLIUS}, majd néhány évvel később – 1629-ben – a fény részecske-elméletét figyelembe véve René DESCARTES (1596–1650) határozta meg a közeget határon átlépő fénysugár törési törvényét.

A törésmutató a SCHNELLIUS-DESCARTES-törvény szerint praktikusán megegyezik a beesési szög (i) szinuszának és a törési szög (r) szinuszának hányadosával.

beesési szög: a beeső fénysugár és a beesési merőleges által bezárt szög

törési szög: a megtört fénysugár és a beesési merőleges által bezárt szög

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} \quad \text{SCHNELLIUS-DESCARTES-törvény}$$

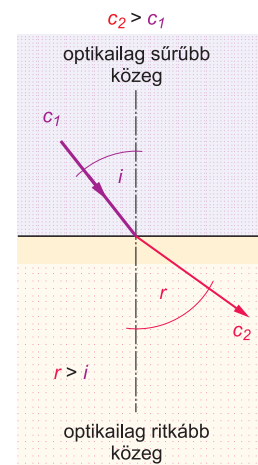
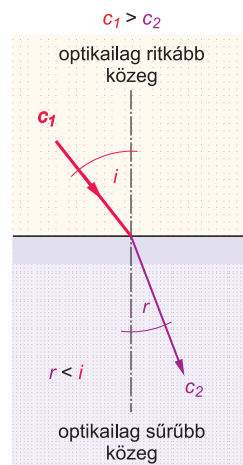
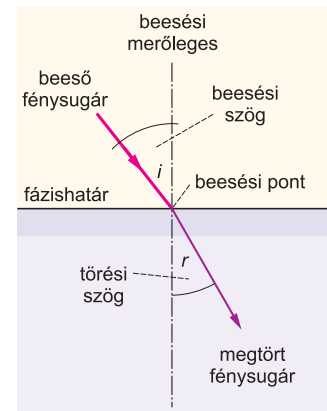
A közegek optikai sűrűsége alapján a fénytörés jellege kétféle lehet:

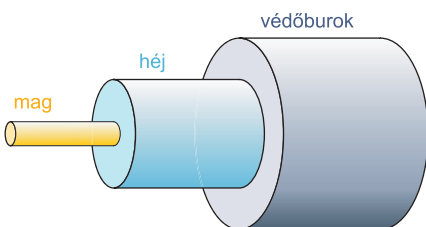
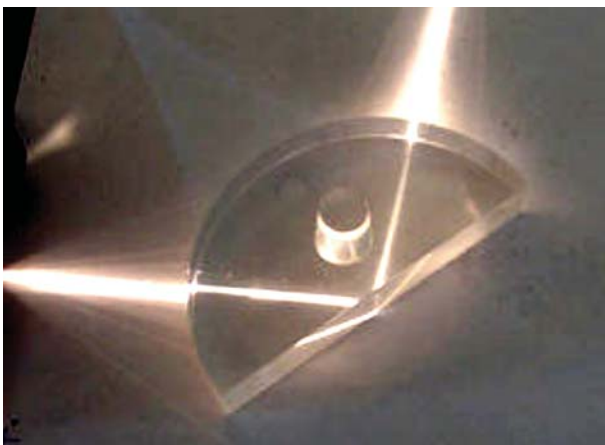
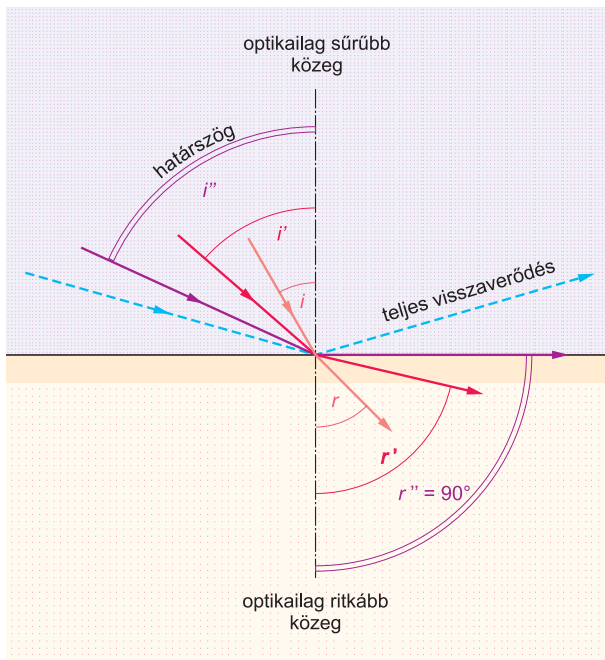
- ha a fénysugár optikailag ritkább közegből (ahol sebessége c_1) optikailag sűrűbb közegbe (ahol sebessége c_2) jut, a **beesési merőlegeshez** törik (bal oldali ábra)
- ha a fénysugár optikailag sűrűbb közegből (ahol sebessége c_1) optikailag ritkább közegbe (ahol sebessége c_2) jut, a **beesési merőlegestől** törik (jobb oldali ábra)

Optikailag sűrűbb közegből optikailag ritkább közegbe való átlépéskor speciális esetekkel is számolhatunk.

Ha ugyanis – az alábbi ábrán szemléltethető módon – növeljük a beesési szöget ($i \leftrightarrow i''$), a törési szög is nő ($r \leftrightarrow r'$), melynek végén elérkezünk egy olyan határesethez, amikor az i'' beesési szöghöz tartozó r'' törési szög 90° -os, azaz derékszög. Ebben az esetben a fénysugár nem lép át az új fázisba, hanem a fázishatáron halad tovább.

A 90° -os törési szöghöz tartozó beesési szöget *határszögnek* nevezzük.





A határszögnél nagyobb beesési szöggel érkező fénysugarak (szaggatott vonal) egyáltalán nem szenvednek törést, nem lépnek át a fázishatáron sem, hanem a fényvisszaverődés (reflexió) szabályainak megfelelően a beesési szöggel azonos visszaverődési szögben teljes egészében visszaverődnek.

Ez a **teljes visszaverődés** vagy **totális reflexió** esete.

A totális reflexió is csak optikailag sűrűbb közegből az optikailag ritkább közeg felé történő haladáskor lép fel.

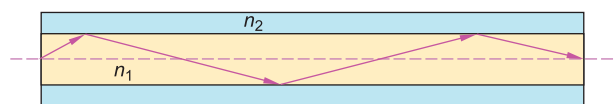
Totális belső reflexió látható a mellékelt képen.

Totális reflexió alapján „működnek” a fényfordító prizmak. (Lásd prizmás fényfelbontás c. fejezet.)

Az **optikai szálak** működési elve is a fény **teljes visszaverődésén** alapul: A fénykábel egyik végén belépő fénysugár mint optikai jel a vezetékben haladva sokszori totális reflexiót szenved, és a vezeték hajlítása esetén is csak a kábel másik végén tud kilépni.

A flexibilis szál egy olyan üvegmagból áll, amelyet védőhéj vesz körül.

A magban terjedő fénysugár azért nem tud onnan távozni, mert a mag törésmutatója nagyobb, mint a héjé.



3.2.1.3. A törésmutató mérése

A határszög megkeresése és értékének meghatározása lehetőséget ad ismeretlen törésmutatójú anyag törésmutatójának meghatározására (ún. *határszögmódszer*).

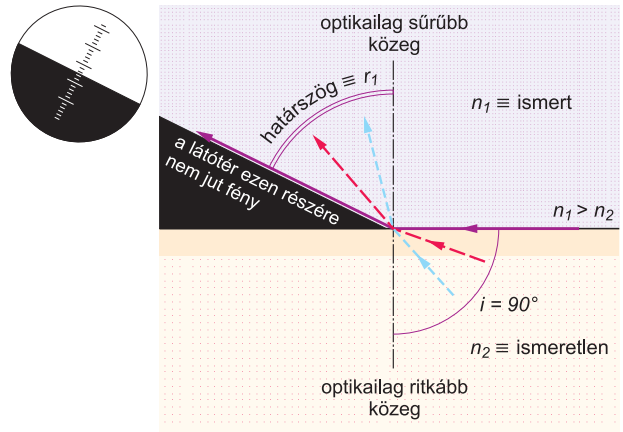
Ha az ismeretlen n_2 törésmutatójú közeg és az ismert n_1 törésmutatójú közeg viszonya $n_1 > n_2$, és közöttük határfelületet létesítünk oly módon, hogy a fénysugarak ezúttal a kisebb törésmutatójú (n_2) felől érkeznek, akkor merőleges beesési

szög estén a megtört fénysugár a határszögnek megfelelő irányban halad az n_1 törésmutatójú fázisban. („Megfordítottuk” a fénysugarak útját!) A megtört sugarakat egy célszerűen preparált távcsövön figyelve az látható, hogy a látómező egy része sötétben marad, mert oda nem jut fény, hiszen derékszögű beesésnél nagyobb beesési szög nem lehetséges.

A világos és sötét mező éles határvonala éppen a határszögnek felel meg. Kézi mérésnél ennek értékét az okulárra vetített skálán közvetlenül leolvashatjuk, automata műszernél pedig fénymérő detektor keresi meg és jelzi.

A SCHNELLIUS-DESCARTES-törvény alapján az ismeretlen törésmutató az alábbiak szerint számítható ki:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin 90^\circ}{\sin r_1} \quad \Rightarrow \quad n_2 = n_1 \cdot \sin r_1$$



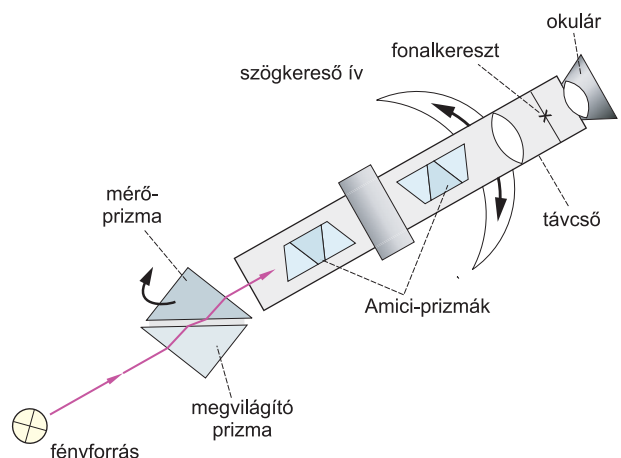
A határszögmódszer elvén működik az **ABBE-féle refraktométer**, mellyel elsősorban folyadékok törésmutatójának meghatározása végezhető el könnyen, gyorsan és pontosan. Fő részei a fényforrás, a megvilágító, ill. mérőprizma, a távcső és az okulár. A mérendő minta egy cseppjét a mérőprizma elforgatásával (felhajtásával) lehet a megvilágító prizma vízszintesre állított felületére juttatni.

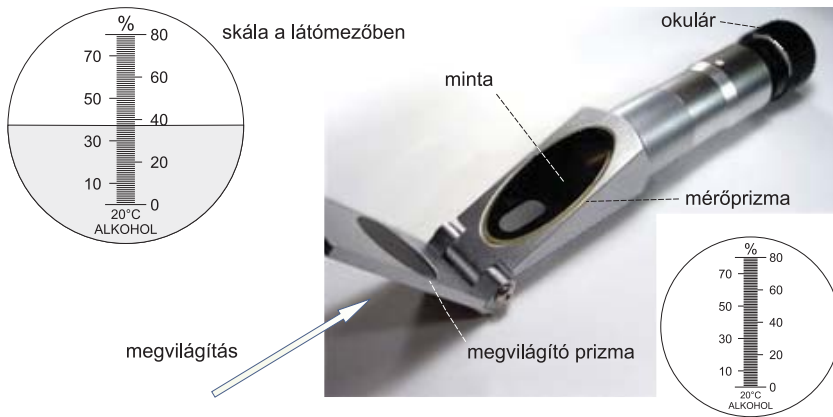
A fényforrás fénye a megvilágító prizmán keresztül jut a minta vékony rétegébe, majd onnan a mérőprizmába. A fény a folyadékfilm mindkét határfelületén törést szenved, majd a távcsőbe jutva az AMICI-prizmákon keresztül jut el az okulárba.

A távcsövet a szögkereső íven úgy kell elmozdítani (vagy a mérőprizmát a távcsőhöz képest úgy elforgatni), hogy a mérőprizmát elhagyó fény a határszögnek megfelelő irányba essen, amit az okulár fókuszpontjában elhelyezett szálkereszt segítségével állíthatunk be a látótér sötét és világos részének éles határvonalaként.

A távcsőben lévő 2 db AMICI-prizma a fényszóródás kiküszöbölésére szolgál. Az AMICI-prizmák mindegyike 3 részprizmából áll, melyekben a különböző hullámhosszú sugarak a fénytörések révén különböző mértékű eltérítést szenvednek (diszperzió). Mivel a második AMICI-prizma az elsőhöz képest 180° -kal elforgatva helyezkedik el, az első okozta eltérések ebben „visszatérülnek”, azaz egyfajta kompenzációs hatás révén a diszperzió kiküszöbölhető (lásd 3.4.1.3.2. fejezet).

Az **ABBE-féle refraktométer** nagy előnye, hogy csupán cseppnyi mintamennyiségekre van szükség. További előny, hogy a nem túl pontos mérésekhez kézi változatok (lásd alábbi eszköz és ábra) is készíthetők.





Ezeket a refraktométereket valamilyen fényforrás vagy a Nap felé tartva kell működtetni. A látómezőben a vizsgált komponensre vonatkoztatott skála is megjelenik.

3.3. Hullámoptika

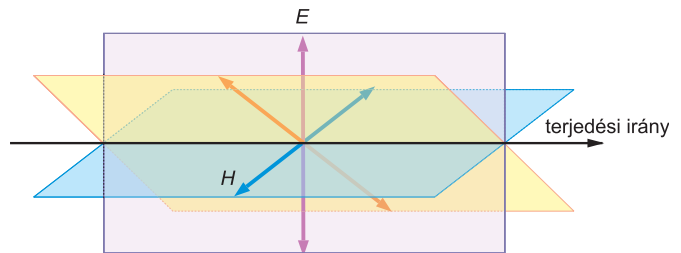
3.3.1. Polarimetria

A polarimetria az **optikai forgatóképesség** mérésével foglalkozik. Az optikai forgatóképesség valamely optikailag aktív anyagnak az a tulajdonsága, hogy **a síkban polározott fény polarizációs síkját képes elforgatni**.

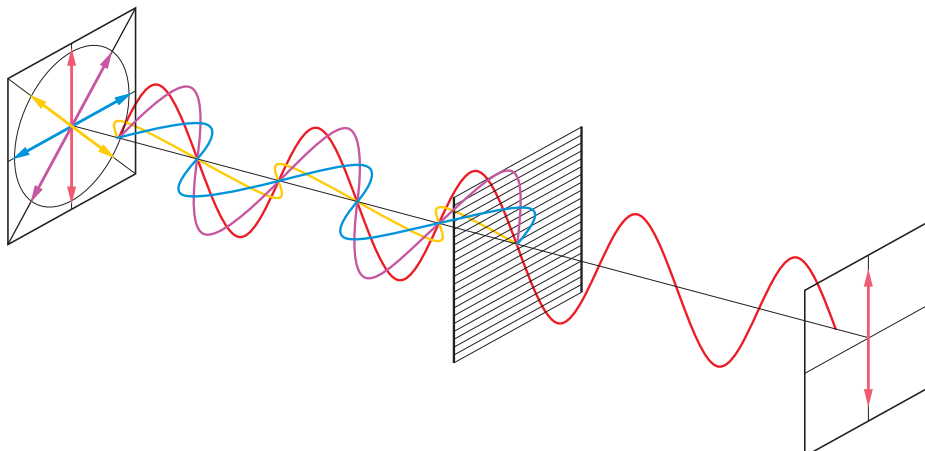
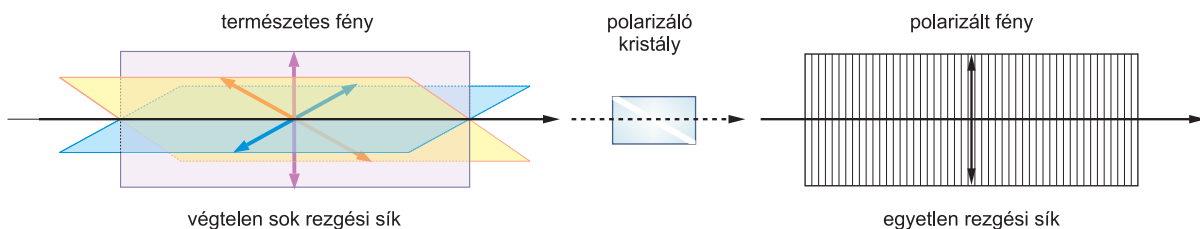
3.3.1.1. A polarizált fény

Az optikai aktivitás a fény mint elektromágneses hullám rezgése és valamely anyag közötti kölcsönhatással értelmezhető.

A fény transzverzális hullámok formájában terjed, azaz a rezgések iránya a terjedési irányra merőleges. Ha e rezgéseket vektorral ábrázoljuk – amely szemlélteti mind az elektromos (E), mind a mágneses térerősséget (H) –, a vektorok egy-egy síkban mozognak, melynek része az irányt jelölő egyenes. Elvileg végtelen számú ilyen sík képzelhető el, melyekben a vektorok azonos valószínűséggel fordulnak elő. (Az E vektorát *fényvektornak* is nevezik.)



A fény különböző közeghatárokon fénytöréssel járó átlépésnél vagy speciális szögben való visszaverődés esetén, illetve bizonyos kristályokon történő áthaladáskor bekövetkező szóródáskor „elveszítheti” rezgési síkjainak legtöbbjét, és csak egyetlen rezgési síkja marad: az ilyen fényt **polarizált** (más néven *sarkított*) fénynek nevezzük. (Ez az ún. lineáris polarizáció.)



A természetes fény (pl. napfény, izzólámpa fénye) polarizálatlan, benne a fényvektorok iránya bármilyen lehet. A polarizált fényben azonban a rezgéseknek mindig van egy kitüntetett irányuk, amelyik a terjedési irányra merőleges.

Isaac NEWTON (1642–1727) értelmezte először a fénysugár terjedését a benne lévő részecskék (korpuzkulák) rezgésével.

Miután korábban a dán ERASMUS BARTOLINUS (1625–1698) már 1669-ben megfigyelte a mészpát kristály (kalcit) kettőtörését, melyhez kapcsolódva 1690-ben a holland Christian HUYGENS (1629–1695) bebizonyította a mészpáton áthaladó kettőtörésű fénysugár sarkítottóságát, Newton feltételezte, hogy a korpuzkulák a terjedési irányra merőlegesen rezegnek (transzverzális hullám), és pólusokkal (\equiv *polar*) is rendelkeznek.

A 'fényrészecskék' poláros jellegéből alakította ki 1808-ban a francia Étienne-Louis MALUS (1775–1812) a **fénypolarizáció** fogalmát, miután felfedezte a tükröző felületekről visszaverődő fénynek a felülettel párhuzamos sarkítottóságát.

1809-ben a szintén francia Dominique ARAGO (1786–1853) fedezte fel, hogy a Napnak az atmoszféra levegőrétegein és a felhőkön át a Földre érkező szűrt fénye (az ún. égboltnfény) szintén polarizált. Ennek magyarázatát Lord RAYLEIGH (1842–1919; eredeti neve John William STRUTT) adta meg 1871-ben (RAYLEIGH-féle szóródási törvény).

1815-ben a skót David BREWSTER (1781–1868) bizonyította be, hogy a levegőből vízfelületre 53° -os beesési szögben érkező fény a vízről való visszaverődés után polarizált lesz úgy, hogy a rezgési sík párhuzamos a felülettel, míg a vízbe behatoló megtört sugár polarizációs síkja a felületre merőleges.

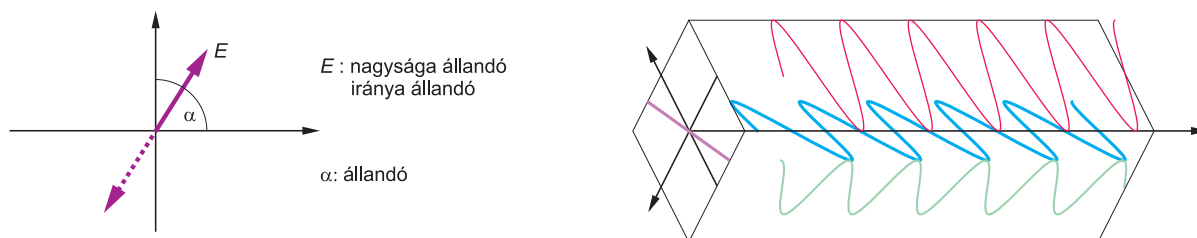
1817-ben az angol Thomas YOUNG (1773–1823) a fénysugár terjedését transzverzális hullámként értelmezte, bizonyítva NEWTON elméletét.

Mindezek alapján 1821-ben egy francia mérnök, Augustin FRESNEL (1778–1827) dolgozta ki a fénypolarizáció tudományos igényű elméletét.

Ha a polarizált fény terjedése során az E fényvektor mozgását koordináta rendszerben ábrázoljuk, iránya a **polarizációs szöggel** (α) jellemezhető. Ezek alapján a polarizáció típusa 3-féle lehet.

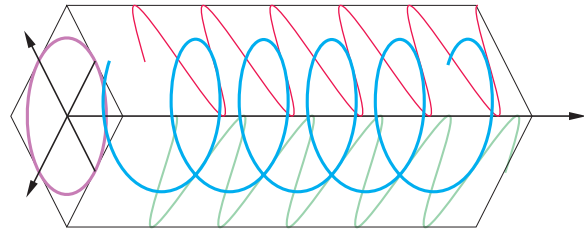
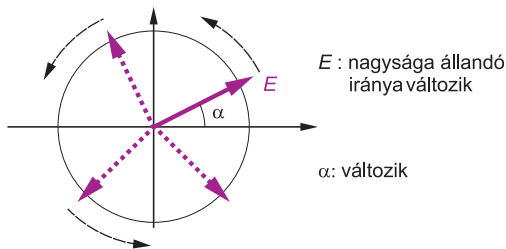
A) LINEÁRIS POLARIZÁCIÓ

– az E fényvektor mindig ugyanabban az irányban, egy síkban rezeg



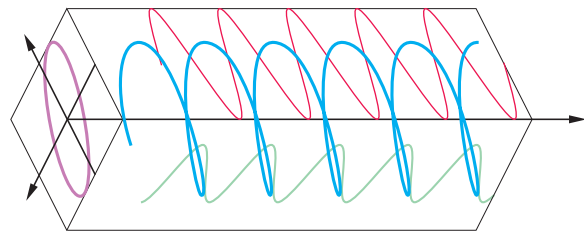
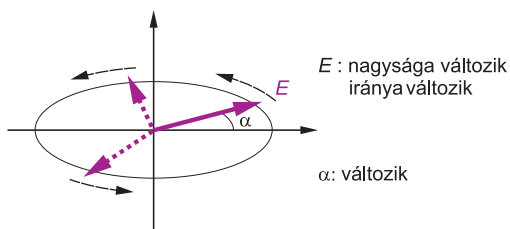
B) CIRKULÁRIS POLARIZÁCIÓ

– az E fényvektor csúcsa a terjedési irányra merőlegesen egy kör mentén mozog



C) ELLIPTIKUS POLARIZÁCIÓ

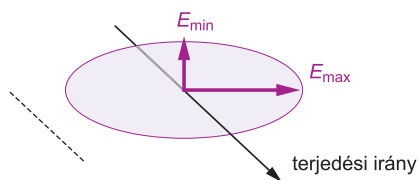
– az E fényvektor csúcsa a terjedési irányra merőlegesen elliptikus pályát rajzol



A lineáris és cirkuláris polarizáció tulajdonképpen az elliptikus polarizáció két szélső esetének tekinthető, amennyiben polarizálatlan fény esetén a polarizációs ellipszis körre egyszerűsödik, teljesen polarizált fényben pedig az ellipszis egyenessé nyomódik össze.

A polarizáció mértéke a **polarizációfok** (δ) vagy sarkítottság, amely azt mutatja meg, hogy a polarizált fény intenzitása (I) mekkora a természetes, nem polarizált fény teljes intenzitásához képest. Értéke 0 és 1 közé esik: természetes fény esetén $\delta = 0$, míg teljesen polarizált fény esetén $\delta = 1$.

Fentiekből következik, hogy a polarizációfok matematikailag a polarizációs ellipszis geometriai paramétereinek függvénye. Ha a fény terjedési irányára merőleges ellipszisben a nagytengely E_{\max} , a kistengely pedig E_{\min} , levezethető, hogy

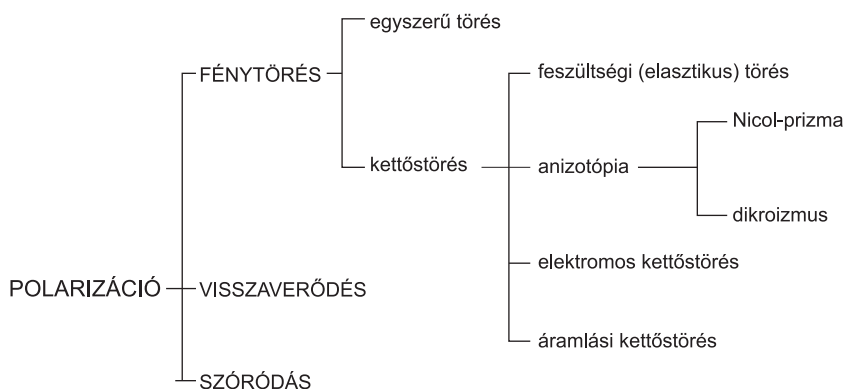


$$\delta = \frac{E_{\max}^2 - E_{\min}^2}{E_{\max}^2 + E_{\min}^2}$$

ill.

$$I = \frac{E_{\max}^2 + E_{\min}^2}{2}$$

Polarizált fény keletkezhet a fény törésénél, visszaverődésénél és szóródásánál.



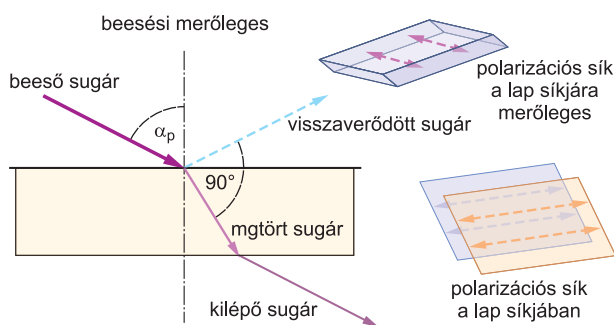
Részletesen csak fénytörés során kialakuló polarizációt tárgyaljuk.

3.3.1.2. Polarizált fény keletkezése fénytöréssel

a) Egyszerű törés

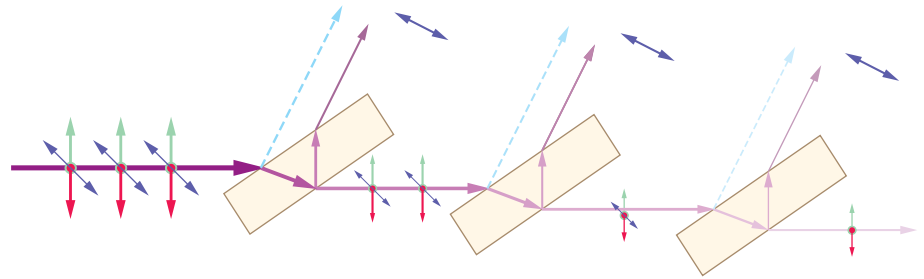
A természetes fény közeghatáron való áthaladásakor bekövetkező törés következtében a megtört fény részlegesen polarizált lesz.

Ha valamely átlátszó közegre megfelelő szög alatt esik be a fény, annak egy része visszaverődik, másik része pedig megtörve behatol a közegbe. A már említett David BREWSTER mutatta ki, hogy ha fénysugár az ún. polarizációs szögben (a_p) érkezik a fázishatárra, a visszavert fénysugár teljesen síkpolarizált lesz (lásd alább visszaverődéssel kialakuló polarizáció), és polarizációs síkje a beesési síkra (e lap síkjára) merőleges, azaz a határfelülettel párhuzamos. (Ugyanez a helyzet a fázisból való kilépéskor is.) A megtört fénysugár viszont csak részlegesen lesz poláros, és rezgési síkje a visszavert sugár rezgési síkjára merőleges, azaz a beesési síkkal egyezik.



– az a_p polarizációs szög (BREWSTER-féle szög vagy BREWSTER-feltétel) a közegek törésmutatójától függ; levegő-üveg fázishatár esetén $\sim 57^\circ$, levegő-víz fázishatáron pedig 53°

Üvegbe való belépéskor pl. az ún. polarizációs fok csekély: mindössze 0,08. A polarizáció mértéke javítható, ha több üveglemezt rakunk sorba.



Számos (20-25) egymás mögé helyezett vékony üveglapokból álló kötegen történő áthaladáskor a sok törés révén az áthaladt fénysugár egyre inkább poláros lesz, a köteg végén kilépve pedig szinte teljesen polarizált fény is előállítható (NÖRRENBURG-féle polarizátor), ám a fényintenzitás jelentős csökkenése miatt az eszköz fényszegény.

A Nap fénye az atmoszférán való áthaladáskor a különböző hőmérsékletű és különböző sűrűségű levegőrétegekben sorozatos törést szenved, ezért polarizálódik. A Föld felszínének különböző részein a Nap állásától függően eltérő az égboltfény polarizációs mintázata.

Az ember szeme a polarizált fényt nem érzékeli. Ennek alapján tájékozódik viszont sok rovar (méhek, tücskök, lepkék, legyek, egyes hangyák), amelyek szeme képes érzékelni a lineárisan polarizált fény rezgési síkját, illetve annak változását a Nap járása miatt. Mivel összetett szemükkel messzire rosszul látnak, a nagyobb vízfelületeket szintén a róluk visszaverődő vízszintesen polarizált fény alapján találják meg. Érdekes, hogy emiatt gyakran csapdába is esnek, mert a vízfelületet összetévesztik a szabadban levő olajtározók felületével a róluk visszaverődő ugyan csak polarizált fény miatt.

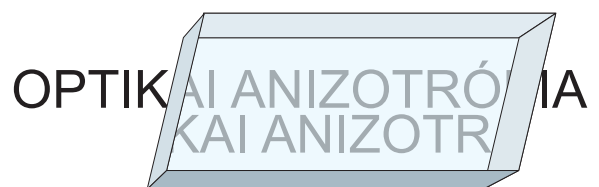
A postagalambok és egyes vonuló madárfajok tájékozódásában szintén szerepet kap a fény polarizációja.

Polarizáció következik be akkor is, amikor a napfény a fénytörést követően behatol vízbe, sőt a vízben való szóródás miatt még tovább polarizálódik; ezért a folyók, tavak, tengerek, víz alatti világának fénye sokkal inkább polarizált, mint a szárazföldön.

A vízben élő állatok számos faja (halak, rákok, lábasfejűek) rendelkezik a polarizációs látás képességével, és a tájékozódáson túl ennek segítségével állapítják a vízben levő tárgyak és élőlények (fajtatársak és zsákmány) helyzetét, de ezt használják a függőleges helyzethez való viszonyításra is.

b) Kettőtörés

Számos olyan kristályos anyagot is ismerünk (pl. kvarc, mézspát, kordirit, turmalin), melyekben **optikai anizotrópia** lép fel: bennük a fény terjedési sebessége az iránytól függ (nem mindegy, hogy a kristály melyik lapján lép be a fénysugár). Az ilyen anyagok optikai **kettőtörést mutatnak**.



A kettőtörő közegekben a természetes fény két lineárisan polarizált összetevőre bomlik: **ordináris** (rendes) és **extraordináris** (rendellenes) komponens keletkezik. Az ordináris sugár a SNELLIUS-DESCARTES-törvénynek megfelelően törik, az extraordináris sugár azonban nem követi e törvényt, sőt nem marad a beesés síkjában sem, hanem egy, a beesési merőlegest is tartalmazó ún. főmetszeti síkban halad. Annak ellenére, hogy a kristályban a két sugár iránya szöget zár be egymással, a kristályból való kilépéskor az ordináris és extraordináris sugár már párhuzamos lesz, polarizációs síkjuk pedig egymásra merőleges.

Mivel a két komponens a kristályban eltérő sebességgel halad, ezért törésmutatójuk (n_o , és n_{eo}) is különböző.

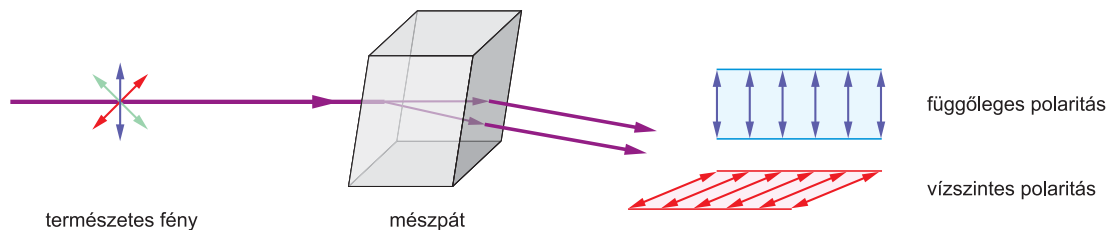
Azaz $n_o \neq n_{eo}$

ha $n_o > n_{eo}$ negatív kettőtörés

ha $n_o < n_{eo}$ pozitív kettőtörés

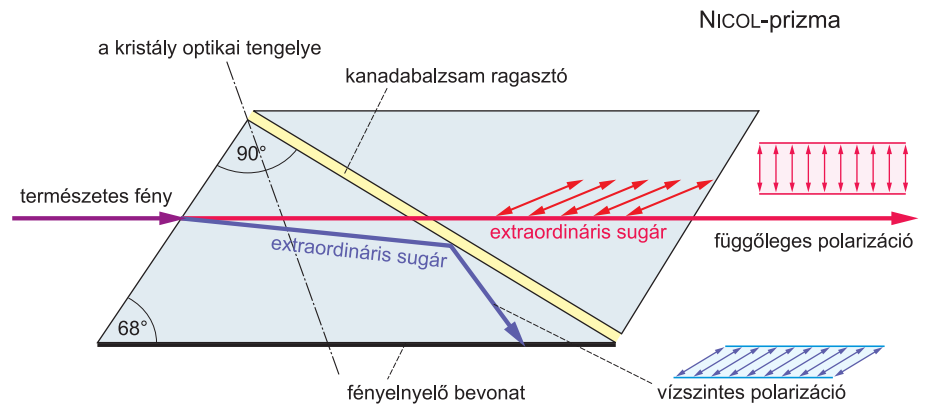
(Természetesen, ha $n_o = n_{eo}$, akkor nincs kettőtörés.)

Pl. mészpát kristály esetén az ordináris és az extraordináris sugár $6,5^\circ$ -ot zár be egymással.



Ha az ilyen és ehhez hasonló összeállításokat **polarizátorként**, azaz polarizált fény előállítására akarjuk használni, a kristályban haladó két sugár valamelyikét eliminálni kell. Ezt a módszert alkalmazzák pl. a mészpát egyik természetes módosulatából, az izlandi pátból készülő NICOL-féle prizmaiban.

William NICOL (1768–1851) az izlandi pát (kalcit, CaCO_3) speciális csiszolásával 1828-ban alakította ki a róla elnevezett prizmat. A természetes mészpát romboédere kristályainak két végén a lapok dőlésszögét 71° -ról 68° -ra lecsiszolják, majd a rövidebb átló mentén kettéhasítják, a felületeket simára polírozzák, végül a két darabot egy nem kettőtörő, átlátszó ragasztóanyaggal összeragasztják. Erre a célra általában *kanadabalzsamot* (egy kanadai fenyő színtelen gyantáját) használnak. Fontos, hogy a ragasztó törésmutatója (n_r) kisebb legyen a pát, ill. az ordináris sugár törésmutatójánál: $n_r < n_o$.

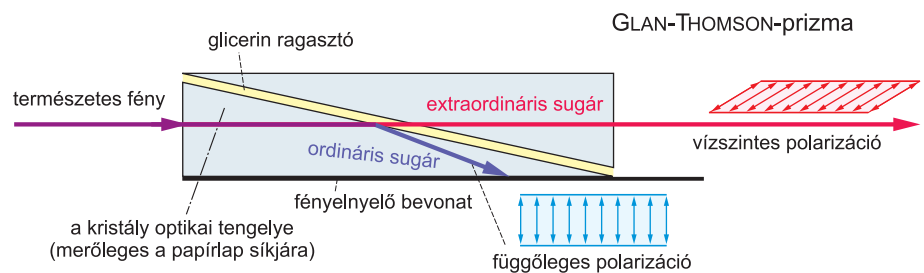


A két részre bomlott fény ordináris sugara a kanadabalsamon teljes visszaverődést szenved, és az oldalsó lap fekete fényelnyelő bevonatán teljesen elnyelődik. Az extraordináris sugár viszont az eredeti természetes fényvel azonos irányban halad át a prizmán, és abból kilépve is megtartja egyetlen rezgési síkját, biztosítva ezzel a sarkítottságot.

Mivel a NICOL-prizmába a fény nem merőleges beeséssel lép be, a prizma hossz tengelye mentén való forgatásnál a kilépő fény-sugár iránya folyamatosan változik, ami megfigyelési nehézségeket okoz.

Másrészt, ha nem monokromatikus fényt használunk, a szög alatti beesés miatt az ugyancsak zavaró fényszóródás (diszperzió) is jelentkezhet.

A NICOL-prizma hibáit küszöböli ki az ugyancsak mészpátból készült GLAN-THOMSON-féle prizma, melyet a kristály fő tengelyéhez képest másképp hasított két darabból glicerinnel összeragasztva készítenek. Ebben az esetben merőleges lesz a beesési szög, emiatt kevésbé jelentkezik a fényszóródás, jóval nagyobb, kb. 30°-os lesz az ordináris és extraordináris sugár iránya közti eltérés, a glicerines ragasztás miatt pedig nem csak a látható, hanem az UV-tartományban is használható polarizátorként.



A szintén mészpátból készített, csak az előzőekhez képest másképpen hasított és ragasztott WOLLASTON-féle prizma az ordináris és extraordináris sugarakat is átengedi, ám az eredeti fénysugár irányához képest szimmetrikusan jobbra és balra eltérítve. E tulajdonsága miatt a mérések során folyamatos detektálásra alkalmas ún. polarizációs fotométerekben alkalmazzák.

Dikroizmus {*dikhroos* (görög) \equiv kétszínű} lép fel a kettőtörő kristályok esetében akkor, ha a kristály anyaga az ordináris és extraordináris sugarat különböző mértékben nyeli el: eltérő lesz az ún. *abszorpció*s együtthatójuk (lásd később).

A mellékelt képen látható bonyolult összetételű és szerkezetű turmalin-kristályokból $\{Na(Li,Mg,Mn,Fe,Al)M_3Al(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,F)_4\}$ hasított lemezek pl. az ordináris sugarat csaknem teljesen elnyelik. Egyes feltételezések szerint ilyen, a skandináviai hegységekben gyakori turmalin-kristályokat használtak a vikingek tájékozódásra hosszú tengeri utazásaik során a IX-XI. században, még az iránytű felfedezése előtt. Az általuk „napkő”-nek

nevezett természetes turmalin-köveken át borús, felhős vagy ködös időben nézve az égboltot, a kristály forgatásával a szabad szemmel nem látható Nap helyzete az égboltfény erőssége és színe alapján megállapítható, mert a kristály bizonyos szögben tartva áttetszővé válik. Ennek magyarázata, hogy az égboltfény a levegőben való szóródás miatt részlegesen polarizált, a dikroizmust mutató „napkőn” pedig csak attól függően haladhat át a polarizált fény, hogy milyen irányból érkezik rá, és mekkora szöget zár be a kristály optikai tengelyével.

A műholdak alkalmazását megelőző időszakban ugyancsak az égboltfény polarizációja alapján végezték helyzetük meghatározását az északi-sarki utazók, mivel a pólushoz közel a Föld mágneses tere lehetlenné teszi a mágneses iránytű használatát.



turmalin

A dikroizmust mutató kettőtörő kristályok különösen alkalmasak **polarizációs szűrők** készítésére.

Elsőként 1852-ben HERAPATH készített a róla elnevezett, erős dikroizmust mutató *herapatit*-kristályokból (perjód-kinin-szulfát) polarizációs szűrőként (röviden *polaroid*) használható vékony lemezeket. Ezek az extraordináris sugarakat engedik át.

Ilyen mikroszkopikus méretű kristályokból készültek az első polaroid filmek is.

Mivel a már említett vékony turmalin-lemezek is gyakorlatilag teljesen elnyelik az ordináris sugarakat, a belőlük készített, egymáshoz képest elforgatható lemezek is polarizátorként viselkednek. Ezek az ún. *turmalinszűrők* kristálytani vizsgálatokhoz használhatók. Hátrányuk, hogy csak a látható tartomány bizonyos részein belül alkalmazhatók, mivel színesek.

Sokkal inkább elterjedtek a **műanyag alapú polaroidok**, melyek szintén az extraordináris sugarat engedik át. A réteggé nyújtott és jóddal megfestett poli-vinilalkoholban (PVA) a hosszú láncmolekulák kettőtörést okoznak, a jód pedig dikroizmust (ún. *H-polaroidok*). Hasonló technológiával PVC-ből is lehet polaroidot készíteni (ún. *K-polaroid*).

A **műanyag polaroidokat** az egyenletes sík réteg kialakítása és a sérülések megakadályozása végett rendszerint vékony üveglemezek közé préselik, esetleg az üveg anyagába is beépítik, vagy műanyag lapokba, filmekbe ágyazzák. Mivel sokkal olcsóbbak, mint a kristályos polaroidok, felhasználási területük igen széles körű: optikai szűrők anyagaként az erős fényű fényforrásokból (Nap, autoreflektor) érkező vagy a tükröző felületekről visszaverődő, vakítóan ragyogó, szórt fény

erősségének csökkentésére/kiküszöbölésére alkalmazzák a különböző feltételekben (pl. fényképező-gépek, kamerák), napszemüvegekben, autóüvegekben (szélvédők), folyadékkristályos képernyők (LCD) és polarizációs fóliák készítésekor, kommunikációs optikai szálak gyártásakor stb.

Az alábbi felvételek jól illusztrálják a polarizációs szűrők adta lehetőségeket pl. a fényképezésben.

A bal oldali képen a vízről visszatükröződő, csillogó, erősen szórt fény miatt csak a béka feje látszik a képen. Ha viszont polarizációs szűrőt alkalmazunk, ez elnyeli a szórt és ezért polarizált fény legnagyobb részét, így a vele készített jobb oldali kép már az állat víz alatti részeit is mutatja.



Polarizátor nélkül

Polarizátorral

A fotósok régóta ismerik azt a trükköt is, hogy az erős, szórt és polarizált napfényt polarizációs szűrővel gyengítve az égbolt sötétebbnek látszik, egyúttal kontúrosabb, nagyobb kontrasztú lesz a kép.



Polarizátor nélkül

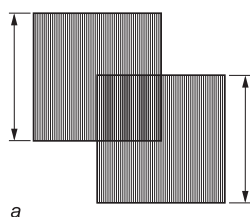
Polarizátorral

Mivel a polarizált szűrők csak a fény egyetlen polarizációs síkját, azaz az extraordináris sugarakat engedik át, két egymás mögötti polarizációs szűrőn áthaladó fény erőssége attól függően változik, hogy egymáshoz képest milyen állásban vannak.

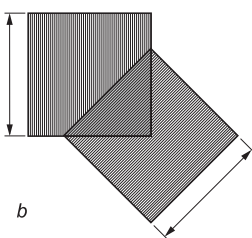
Párhuzamos (egyenes) állásban legnagyobb a fényerő, elforgatva közepes, keresztezett (merőleges) állásban pedig nem jut át a fény, mivel a polarizációs síkok egymással 90° -ot zárnak be.

Polárszűrők

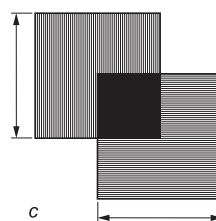
a) párhuzamos



b) átmeneti és



c) keresztezett állásban.



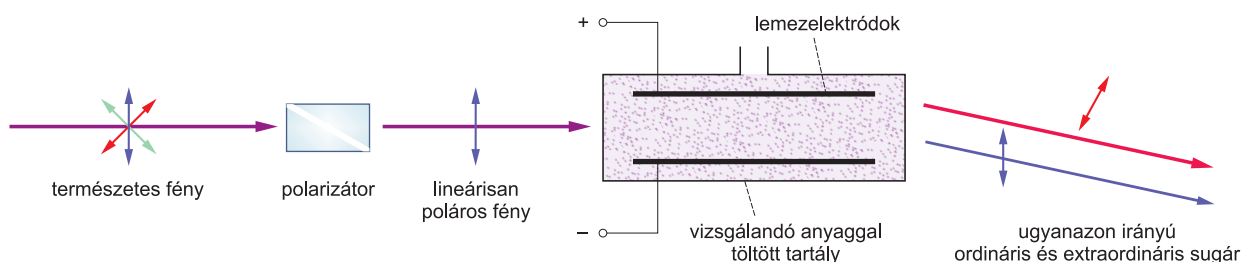
Ezen az elven működik a *polarizációs mikroszkóp*, és ez az alapja a **polarimetria** módszerének is.

FESZÜLTSEGI FÉNYTÖRÉS vagy **fotoelaszticitás** akkor lép fel, ha optikailag izotróp anyag, pl. mechanikai feszültség (nyomás, feszítés, görbítés) hatására anizotróppá válik, és kettőtörést mutat.

Ilyen lehet pl. az üveg vagy a plexi (és általában az amorf anyagok), melyeket képlékeny állapotukban egyoldali nyomásnak tesznek ki. Emiatt különösen ügyelni kell az üveg és egyes műanyagtárgyak készítésekor a kellően lassú hűtésre, mert a túl gyors hűtés szerkezeti egyenlőtlenségeket okoz, ami anizotrópiában is megnyilvánulhat. Ez kifejezetten hátrányt jelenthet optikai eszközök egyes elemeinél (pl. fényoszlopok vagy lencsék).

A celofán hengerléssel előállított vékony rétegekben szintén feszültségi kettőtörés jelentkezik.

ELEKTROMOS KETTŐSTÖRÉS akkor következik be, ha elektromos térben valamely optikailag izotróp anyag anizotróppá válik, és kettőtörést mutat. A jelenséget 1875-ben fedezte fel John KERR (1824–1907) és róla **KERR-effektusnak** is nevezik.



Az ún. **KERR-cellában** lemezelektrodokkal a lineárisan polarizált fény síkjára merőleges elektromos teret hoznak létre, melynek hatására a tartályba töltött elektroaktív anyag (pl. nitrobenzol) kettőtörővé válik, és benne a fénysugár két egymásra merőlegesen polarizált, párhuzamos irányú komponensre bomlik.

A **KERR-effektust** a molekulák dipólusmomentumának az elektromos tér irányában való beállása okozza. Mivel ez a folyamat igen gyors ($10^{-8} - 10^{-9}$ s), a cellát pillanat-történések szabályozására használják: régebben a hangosfilm-technikában volt fontos szerepe, napjainkban pedig pl. extra-gyors fényképezőgépek zárjaiban alkalmazzák.

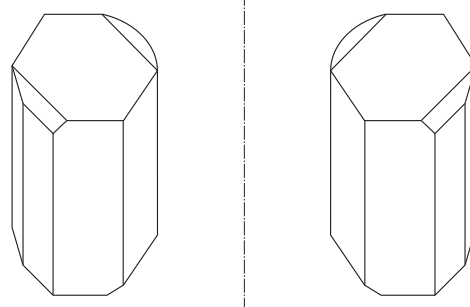
A KERR-effektust főleg egyes folyadékok és gázok mutatják, de előfordul szilárd anyagok esetében is. 1906-ban POCKELS észlelte először, hogy a kálium-dihidrogén-foszfát (KH_2PO_4) kristályai is kettőtörést mutatnak, ha optikai tengelyüknek megfelelő irányú elektromos térbe kerülnek.

Kettőtörést nemcsak elektromos tér, hanem **mágneses tér is kiválthat**: COTTON-MOUTON-effektus.

ÁRAMLÁSI KETTŐSTÖRÉS áramló folyadékokban alakul ki, és kifejezetten az áramlás folyamatához kötött. Jellemzői bonyolultak.

3.3.1.3. Optikai aktivitás és fajlagos forgatóképesség

Az **optikai aktivitás** jelensége 200 éve ismert. A poláros fény tulajdonságait vizsgálva 1811-ben ARAGO fedezte fel, hogy a kvarckristályok a poláros fény síkját elforgatják. A jelenséget több anyagnál is észlelték (pl. NaClO_3), és azt is megfigyelték, hogy az ilyen kristályoknak kétféle alakjuk van, melyek forgatóképessége ellentétes irányú, és úgy viszonyulnak egymáshoz, mint a valamely tárgy a tükörképéhez, vagy a jobb kéz a bal kézhez. Az ilyen anyagoknak nincs belső tükörsíkjuk és szimmetria-középpontjuk. Szerkezetük **enantiomorf** {*enantios* (görög) \equiv szembenálló, ellentétes, *morphe* (görög) \equiv alak}, azaz kétféle térszerkezetet alakíthatnak ki, melyek egymásnak tükörképi párjai: *enantiomerek*.



Ha az optikai forgatóképesség nemcsak kristályokban, hanem olvadékban, folyadék halmazállapotban vagy oldatban is észlelhető (pl. szerves anyagok, cukor, aminosavak stb.), akkor a sajátság nem kristályszerkezeti, hanem molekulaszervezeti okokra vezethető vissza; ezek közül a legfontosabb az **aszimmetriás szénatom** jelenléte a molekulában.

A szeretlen kristályok olvadéka vagy oldata ugyanis már nem mutat optikai aktivitást.

Először Jean Baptiste BIOT (1774–1862) észlelte 1815-ben, hogy folyadék (terpenolinolaj) is lehet optikailag aktív. Későbbi vizsgálatai során pedig több olyan szerves anyagot talált (kámfor, cukrok), melyek vizes oldatai is elforgatják a poláros fény síkját. A jelenséget Louis PASTEUR (1822–1895) is hosszabb ideig tanulmányozta. Klasszikus vizsgálatai során 1847–53 között borkósav és szőlősav kristályok, ill. oldataik forgatóképességét elemezve feltételezte, hogy a magyarázat a molekulák aszimmetriájából eredő térszerkezeti különbségekben keresendő.

1874-ben a holland Jacob Henrik **van't HOFF** (1852–1911) és a francia Joseph Archille LE BEL (1847–1930) egymástól függetlenül fogalmazták meg a szénatom tetraédres vegyértékszerkezetének elméletét, amelynek alapján lehetővé vált a molekulák térgeometriájában jelentkező szimmetriaviszonyok értelmezése.

Az aszimmetriás szénatomhoz (C^*) négy különböző atom vagy atomcsoport kapcsolódik, így a molekulának nincs belső tükörsíkja, **királissá válik** {*cheir* (görög) \equiv kéz; a királis szót Lord KELVIN alkotta



1884-ben, utalva a jobb és bal kéz szimmetriájára}, és tükörképi pár, *enantiomer* megjelenésével kell számolni.

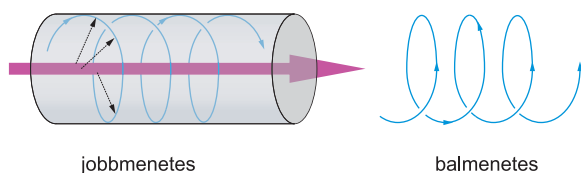
Az egyik enantiomer jobbra, az óramutató járásával megegyező (+) irányban, a másik pedig balra, az óramutató járásával ellentétes (–) irányban, ám egymáshoz képest azonos mértékben forgatja el a poláros fény síkját. A jobbra forgató változat jelölése *d* (*dexter* (görög) ≡ jobb), a balra forgatóé pedig *l* (*laevus* (görög) ≡ bal).

Ha mindkét enantiomer azonos mennyiségben van jelen, az ellentétes irányú forgatások eredője zérus lesz; úgy tűnik, mintha az oldat optikailag inaktív lenne. Ez az ún. *racém* elegy {*racemus* (görög) ≡ szőlő, utalva arra, hogy a szőlőből erjedő mustban a borkósav is a jobbra és balra forgató *d*- és *l*-változat 1:1 arányú keverékeként, azaz szőlősavként található meg}.

Az optikai aktivitás értelmezése bonyolult, ezért e helyen csak egy egyszerűsített modellt mutatunk be.

Az optikailag aktív anyag és a poláros fény kölcsönhatásának megértéséhez mind a poláros fény terjedését, mind az enantiomer molekulák össz-elektronszerkezetét egyfajta spirális mozgásként képzeljük el, mely lehet jobb- és balmenetes (analógia a királis szénatom körüli atomcsoportok körbejárási irányával).

A fény polarizációs lehetőségeinél említett cirkulárisan poláros fény a terjedés irányában szintén kétféle forgási irányú lehet: jobbmenetes vagy balmenetes.



A síkban poláros fény tekinthető e kétféle, jobbmenetes és balmenetes cirkulárisan poláros fény eredőjének, mivel ezek szuperpozíciója síkbeli rezgést ad.

Amikor a síkban poláros fény belép a királis anyagba vagy ilyen

anyagot tartalmazó oldatba, felbomlik egy jobbmenetes és egy balmenetes cirkulárisan poláros komponensre. A jobb- és a balmenetes komponens közül az egyik kölcsönhatásba lép a mintában lévő optikailag aktív anyag molekuláival: pl. a jobbmenetes komponens a jobbmenetes szimmetriájú elektronszerkezettel rendelkező enantiomerrel. Ezáltal ez a komponens a kölcsönhatás miatt lelassul, c_R sebessége kisebb lesz, mint a balmenetes komponens c_L sebessége. Amikor kilépnek az optikailag aktív anyagból, eredőjük már nem az eredeti polarizációs síkot hozza létre, hanem egy azzal szöveget bezáró új síkot.

Az **optikai aktivitás mértéke** a *fajlagos forgatóképesség*, más néven *specifikus rotáció* $[\alpha]_{\lambda}^t$

A *fajlagos forgatóképesség* annak az α szögnek a nagysága, mellyel a λ hullámhosszúságú, síkban polarizált fény polarizációs síkja elfordul, ha a mérés $t^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékletén a vizsgált ρ sűrűségű anyag $l = 1$ dm széles rétegén halad át.

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot \rho} \quad \text{szilárd anyagok esetében}$$

Oldatok vizsgálatakor a sűrűség helyett praktikusabban inkább olyan koncentrációval (c) számolunk, amely a 100 cm^3 oldatban lévő, grammokban kifejezett oldott anyag mennyiségét jelöli ($\equiv \text{g}/100 \text{ cm}^3$ mértékegység):

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100\alpha}{l \cdot c} \quad \text{oldatok esetében}$$

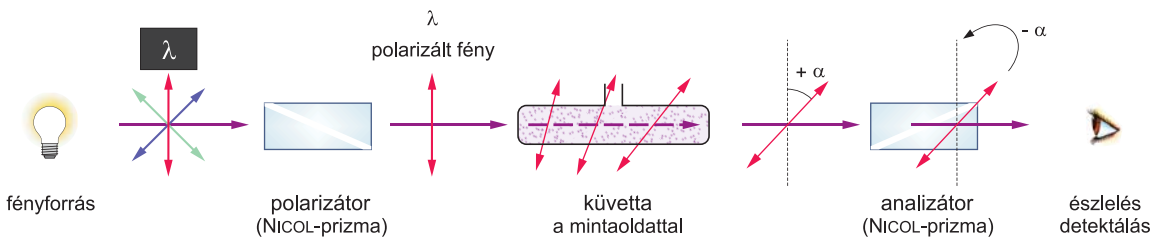
Ha a koncentrációt $p \equiv \text{g oldott anyag}/100 \text{ g oldat}$ ($\equiv \text{g}/100 \text{ g}$) mértékegységben adjuk meg, az oldat sűrűségére (ρ_{oldat}) is szükség van:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100\alpha}{l \cdot p \cdot \rho_{\text{oldat}}}$$

A fajlagos forgatóképesség jelentősen függ a hőmérséklettől és a hullámhossztól, ezért ezeket minden mérésnél figyelembe kell venni. A táblázatokban általában $t = 20^\circ\text{C}$ -ra és a nátrium D-vonalára ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) adják meg az egyes értékeket.

3.3.1.4. A polariméterek felépítése és működése

A fajlagos forgatóképesség meghatározására **polariméterek** alkalmasak. Az alábbi ábrán a **MITSCHERLICH-féle** polariméter sémája látható.



A fényforrás λ hullámhosszúságú polarizálatlan fényét a polarizátorként szolgáló NICOL-prizma polarizálja, így a küvettaiban lévő oldatba már lineárisan polarizált, egyetlen (függőleges) rezgési síkkal rendelkező fény jut. A mintaoldat optikailag aktív komponense(i) a fénysugár poláros síkját függőlegeshez képest elforgatják (pl. jobbra, ami a $+$ irány) α szöggel. Az elforgatás szöge akkor válik ismertté, amikor az analizátorként működő másik NICOL-prizma tengelyének elforgatásával az észlelő vagy az automata detektor ismét visszaállítja a függőleges polarizációt, amihez $-\alpha$ szöggel kell „visszaforgatni” a polarizációs síkot. Ezt a „visszaforgatási” szöget – ami megegyezik az elforgatási szöggel – lehet ugyanis mérni, és a megadott képletbe helyettesítve a küvetta hosszának (fényút) ismeretében számítható a fajlagos forgatóképesség vagy a koncentráció (pl. cukroké).

3.4. Optikai spektroszkópia

3.4.1. A színeképek (spektrumok) fajtái, keletkezése és jellemzése

A színeképet **megjelenésük** és **kialakulásuk** alapján szokás csoportosítani.

MEGJELENÉSI FORMÁJUK alapján a színeképek lehetnek

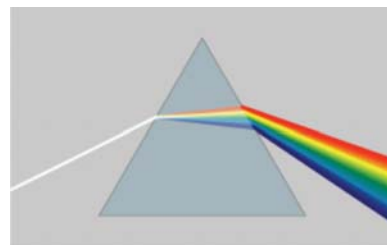
- **folytonos,**
- **vonalas,**
- **sávós színeképek.**

KIALAKULÁSUK SZERINT a színeképek lehetnek

- **kibocsátási** vagy **emissziós színeképek,**
- **elnyelési** vagy **abszorpciós színeképek.**

A folytonos színekép

A NEWTON által létrehozott első színekép a Nap által kibocsátott (emittált) fény – összetett fehér fény – prizmas felbontásával keletkezett.



Ebben a színeképben valamennyi spektrumszín megjelenik folytonosan, egyik a másikat követve. Az ilyen színekép **folytonos emissziós színekép.**

A folytonos színekép tulajdonképpen egyszínű (monokromatikus) hullámok sokasága, amelyek között minden hullámhossz, ill. frekvencia előfordul.

A folytonos színekép független a fényt kibocsátó test anyagi minőségétől.



folytonos színekép

Folytonos színeképet bocsátanak ki az **izzó szilárd testek** (pl. fémek) és a **folyadékok.**

Folytonos színeképet bocsát ki pl. a közönséges izzó (villanykörte), melynek volfrám izzószála kb. 2800-3000 °C hőmérsékletű.

Folytonos színekép az esős, párás időben megjelenő szivárvány is, amit az eső- és párapecsekben megtörő és a szemünkbe visszaverődő napfény hoz létre.



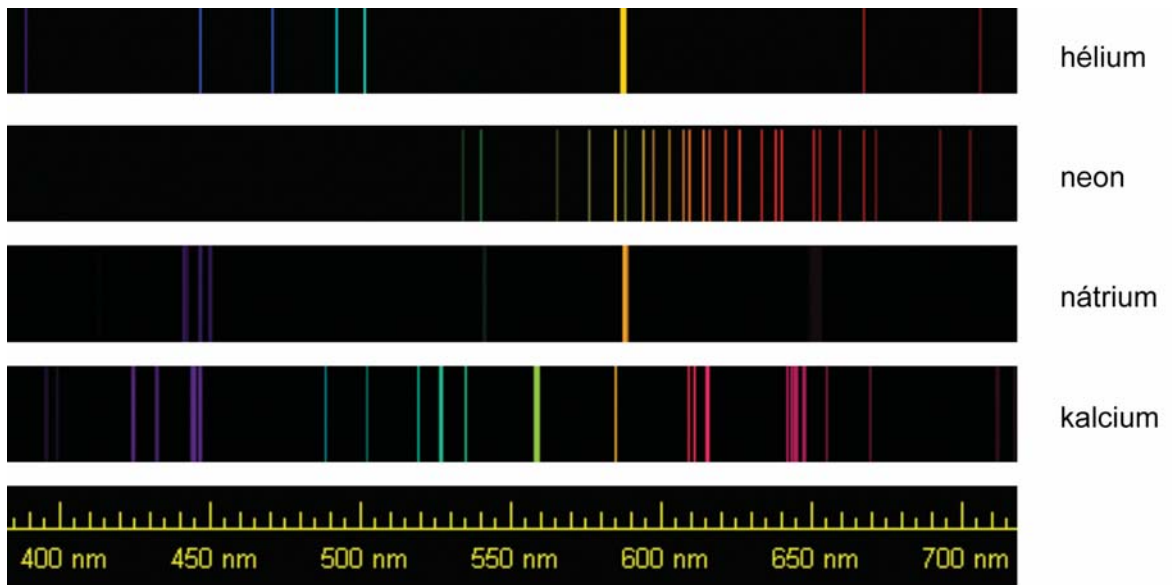
A vonalas színekép

Egyes színeképekben nem jelenik meg minden szín, hanem különböző hullámhosszaknál csupán több-kevesebb színeképvonal.

Az ilyen színeképet **vonalas színeképeknek** nevezzük.

A vonalas színeképen csak bizonyos szűk frekvenciatartománynak megfelelő hullámhosszúságú színeképvonalak láthatók.

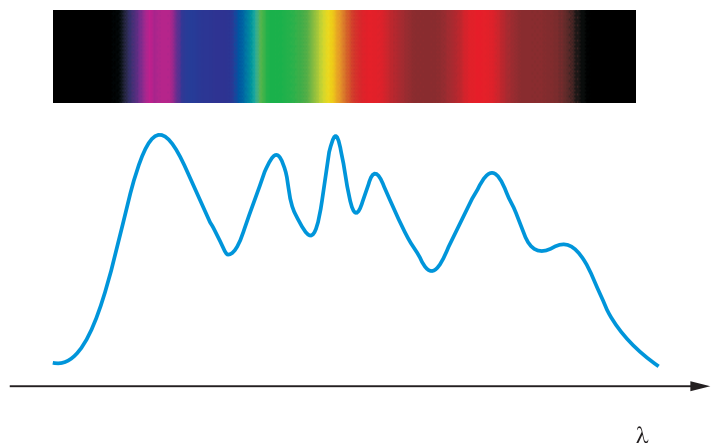
Vonalas színeképet mutatnak a kis nyomású, **szabad atomokból álló** vagy **szabadon mozgó, egyszerű molekulákat** tartalmazó **izzó gázok** és **gőzök**.



A sávós színekép

A sávós színeképen nem különálló vonalak láthatók, hanem szélesebb sávok. Az egymást követő vonalak ui. olyan sűrűn vannak egymás mellett, hogy megkülönböztethetetlenek, és sávokká olvadnak össze.

Sávós színeképet mutatnak az **összetettebb molekulák** halmazai és a **nem túl híg oldatok**.



3.4.1.1. Az emissziós (kibocsátási) színeképek keletkezése

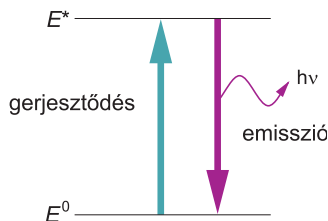
Tapasztalat szerint az anyagok akkor bocsátanak ki fényt, ha az anyagot atomizáljuk, és elektronjait gerjesztett állapotba hozzuk.

Gerjesztett állapot (E^*) valamilyen energiaközléssel, legkönnyebben hőátadással (hevítés), más részecskékkel való ütközés révén, kémiai reakciók segítségével vagy fényelnyeléssel valósítható meg.

Ha az atom gerjesztett állapotú elektronjai alapállapotba (E^0) visszatérve a felvett gerjesztési energiát fény formájában adják le, akkor **fénykibocsátás**, más néven **emisszió** következik be.

Amikor az emittált fény egymástól jól elkülöníthető hullámhosszak formájában jelenik meg, vonalas spektrum keletkezik, ha pedig a kisugárzott fény valamennyi lehetséges hullámhosszat tartalmazza, folytonos spektrum látható.

Mivel mind az energiafelvétel, mind a -leadás csak kvantált lehet, az Einstein-egyenlet értelmében:



$$E^* - E^0 = \Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$h \equiv \text{PLANCK-állandó} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$c \equiv \text{fénysebesség} \cong 3 \cdot 10^5 \text{ km/s}$$

$$\lambda \equiv \text{a sugárzás hullámhossza}$$

$$\nu \equiv \text{a sugárzás frekvenciája}$$

A képlet alapján minden egyes ΔE energiátmenet megfelel egy sugárzási frekvenciának, ez pedig egy színeképvonalnak.

Az összerendelés fordítva is igaz: **minden** megjelenő **színeképvonal** tulajdonképpen **valamilyen energiátmenetnek felel meg** a gerjesztett állapotból az alap- vagy egy közbülső állapotba történő átmenet során.

Ugyanannak az elektronnak nemcsak egyetlen gerjesztett állapota lehetséges, hanem több is: pl. E^{*1} , E^{*2} , E^{*3} stb. Mivel ezek energiállapota különböző, belőlük az alapállapotba való visszatéréskor rendre a

$$\Delta E^1 = E^{*1} - E^0 = h\nu_1 = h \frac{c}{\lambda_1}$$

$$\Delta E^2 = E^{*2} - E^0 = h\nu_2 = h \frac{c}{\lambda_2}$$

$$\Delta E^3 = E^{*3} - E^0 = h\nu_3 = h \frac{c}{\lambda_3} \text{ képletek által meghatározott } \nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$$

frekvenciájú sugárzás, ill. az ezekhez tartozó $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$ hullámhosszúságú színeképvonalak megjelenése várható.

Ily módon egy atom elektronjainak különböző gerjesztett állapotai révén az atomhoz több színeképvonal is rendelhető.

Pl. a hidrogénatomban egyetlen elektron van, ami gerjesztődhet.

Ha a hidrogént olyan magas hőmérsékleten hevítjük, hogy molekuláiból atomos gőzök keletkeznek – azaz szabad atomok jönnek létre –, és ezek gerjesztődhetnek is, akkor a számtalan gerjesztett H-atom között biztosan előfordul valamennyi lehetséges gerjesztett állapotú elektron. Amikor pedig ezek alapállapotba jutnak, kisugározzák a gerjesztett állapotok energiaszintjei és az alapállapotok energiaszintjei közti különbségeknak megfelelő hullámhosszúságú színeképvonalakat. A hidrogén színeképvonalaként tehát várhatóan több vonal fog látszani:



a H-atom spektruma

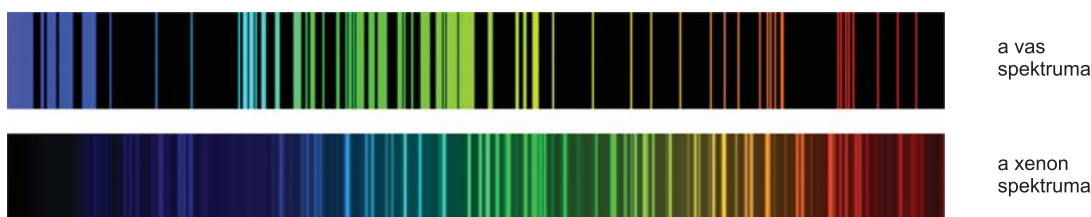
Ha valamely atom több elektront tartalmaz, ezekben több a lehetséges gerjesztett állapotok száma, ezért a színekpek több vonalat tartalmaznak, mint a hidrogéné.

A fentebb bemutatott 2 elektronos hélium színekpében pl. 8 vonal jelenik meg, a 10 elektronos neon spektruma pedig már jóval 'vonaldúsabb'.

Mivel a gerjesztődés során legkönnyebben a külső elektronhéjakon lévő elektronok gerjesztődnek, a külső héjon egy, ill. két elektronos nátrium- és kalciumatom színekpe közötti eltérés is szembetűnő: a külső héjon 1 elektront ($3s^1$) tartalmazó Na-atomhoz (alkálifém) képest a hasonló jellegű elektronszerkezettel rendelkező, a külső héjon 2 elektront ($3s^2$) tartalmazó Ca-atom (alkáliföldfém) színekpében jóval több a vonal.

A legtöbb színekpvonalat a külső héjon „sok” elektront tartalmazó átmenetifémek és nemesgázok spektrumai tartalmazzák.

Lásd pl. a vas és a xenon spektrumát:



Mivel a különböző anyagi minőségi atomok elektronszerkezetében az elektronok energiaállapotai mind az alap-, mind a gerjesztett állapotokat tekintve különbözőek, minden atomféleség más-más frekvenciájú sugárzást képes kibocsátani, és ennek megfelelően az emissziós színekpében más-más hullámhosszúságú színekpvonalak jelennek meg.

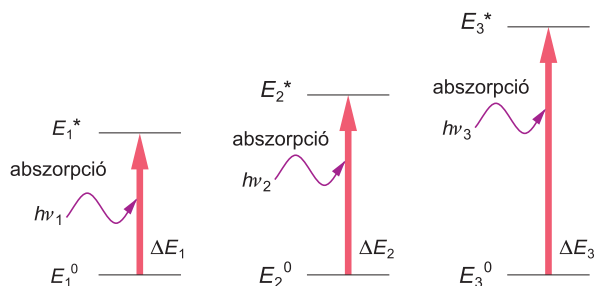
A színekpvonalak alapján tehát az egyes kémiai elemek azonosíthatók; a spektrumon **a színekpvonal hullámhosszának meghatározása minőségi azonosítást** tesz lehetővé.

Ez a **színekpelemzés** alapja, melynek elvét Robert BUNSEN és Gustav KIRCHHOFF német tudósok dolgozták ki a 19. század közepén (részletesen lásd alább).

3.4.1.2. Az abszorpciós (elnyelési) színekpek keletkezése

Ha folytonos színekpet kibocsátó fényforrás fényét izzó gázokon, gőzökön vagy híg oldaton vezetjük át, majd hullámhosszakra bontva felvesszük színekpét, abban **sötét vonalak jelentkeznek bizonyos hullámhosszaknál**. A gáz vagy gőz atomjai ugyanis a rá jellemző hullámhosszúságú vonalakat elnyelik.

A gázok, gőzök számára a rajtuk áthaladó fény ugyanis energiát hordoz, ezáltal az atomok számára gerjesztőforrásként jelentkezik. A gázok és gőzök atomjai tehát elnyelik azokat a $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$ hullámhosszúságú sugarakat, melyek $h\nu_1, h\nu_2, h\nu_3 \dots$ energiakvantumai éppen akkorák, hogy az alapállapotú atom egy vagy több elektronját az $E_1^0, E_2^0, E_3^0 \dots$ alapállapotokból gerjesztetni képesek az $E_1^*, E_2^*, E_3^* \dots$ gerjesztett állapotokba.



Az abszorbeált ΔE energiakülönbségeknek megfelelő hullámhosszak tehát hiányozni fognak az **abszorpció spektrumból**.

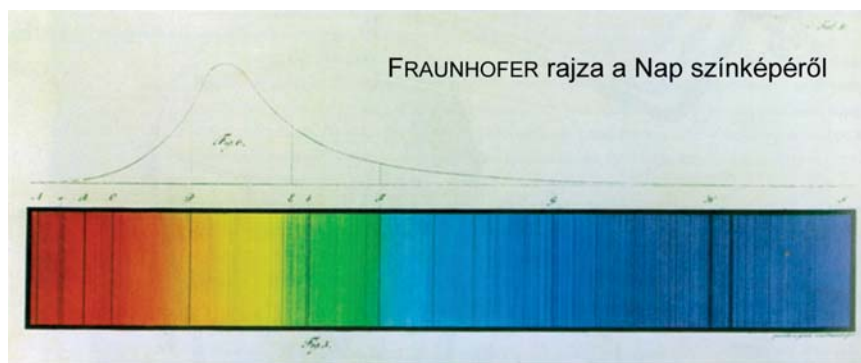
Összehasonlítva ugyanazon anyag emissziós és abszorpció spektrumát, jól látható, hogy az emissziós spektrumban jelentkező vonalak helyén az abszorpció spektrumban fekete vonalak vannak.

A hidrogén emissziós és abszorpció spektruma

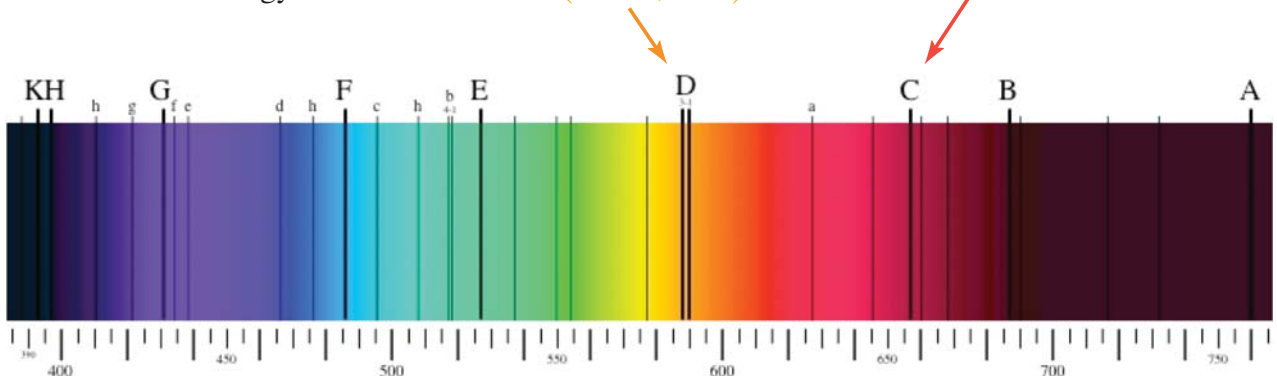


1802-ben az angol W. H. WOLLASTON fedezte fel a Nap színeképében látható fekete vonalakat.

1814-ben a német Joseph FRAUNHOFER a Nap színeképében **574 sötét vonalat** különített el, melyek közül többet később a Vénusz és a Szíriusz színeképében is azonosított.



FRAUNHOFER a legerősebb vonalakat a vöröstől a kék felé haladva abszorrendben betűkkel jelölte: az erősebbeket nagy betűkkel, a kevésbé erőseket pedig kis betűkkel. ezeket a jelöléseket máig is használjuk egy-egy fontosabb színeképvonal említésekor: a hidrogén **C-vonala** ($\equiv 656,3 \text{ nm}$) vagy nátrium **D-vonala** ($\equiv 589,3 \text{ nm}$) elnevezés is innen származik.



A fontosabb Fraunhofer-féle vonalak					
Jelölés	Elem	Hullámhossz [nm]	Jelölés	Elem	Hullámhossz [nm]
y	O ₂	898,765	c	Fe	495,761
y	O ₂	822,696	F	H β	486,134
A	O ₂	759,370	d	Fe	466,814
B	O ₂	686,719	e	Fe	438,355
C	H α	656,281	G'	H γ	434,047
a	O ₂	627,661	G	Fe	430,790
D₁	Na	589,593	G	Ca	430,774
D₂	Na	588,996	h	H δ	410,175
D ₃ v.d	He	587,562	H	Ca ⁺	396,847
e	Hg	546,073	K	Ca ⁺	393,368
E ₂	Fe	527,039	L	Fe	382,044
b ₁	Mg	518,362	N	Fe	358,121
b ₂	Mg	517,270	P	Ti ⁺	336,112
b ₃	Fe	516,891	T	Fe	302,108
b ₄	Fe	516,751	t	Ni	299,444
b ₄	Mg	516,733			

Későbbi szisztematikus kísérleteiben FRAUNHOFER azt is megállapította, hogy a borszeszegő lángjába juttatott nátriumsó színekében ugyanott jelenik meg az élesen világító D-vonal, ahol a Nap spektrumában egy fekete vonal jelentkezik.

D. BREWSTER a FRAUNHOFER-féle sötét vonalakról úgy gondolta, hogy azok azért jelennek meg a Nap színekében, mert a Föld légkörében lévő gázok és egyéb anyagok elnyelnek belőle bizonyos hullámhosszakokat: a fekete vonalak tehát tulajdonképpen 'hullámhosszhiányok'.

1823-ban J. HERSCHEL publikált képeket alkohol-lángba juttatott különböző alkálifém-sók színekével. Később (1848) a különböző Li-, Na, K., Ca-, Sr-, Ba-, Fe- és Cu-sók lángfestéséről részletes katalógust is készített.

1826-ban a skót H. TALBOT alkohol-lángban vizsgálta alkáli- és alkáliföldfém-sók (Na, K, Li, Sr) spektrumáról megállapította, hogy eltérőek, és így módon a különböző sók egyértelműen megkülönböztethetők: a módszer különböző anyagok laboratóriumi kémiai analizisére alkalmas. Innen származhat a **spektrálanalízis** mint tudományterület indulása.

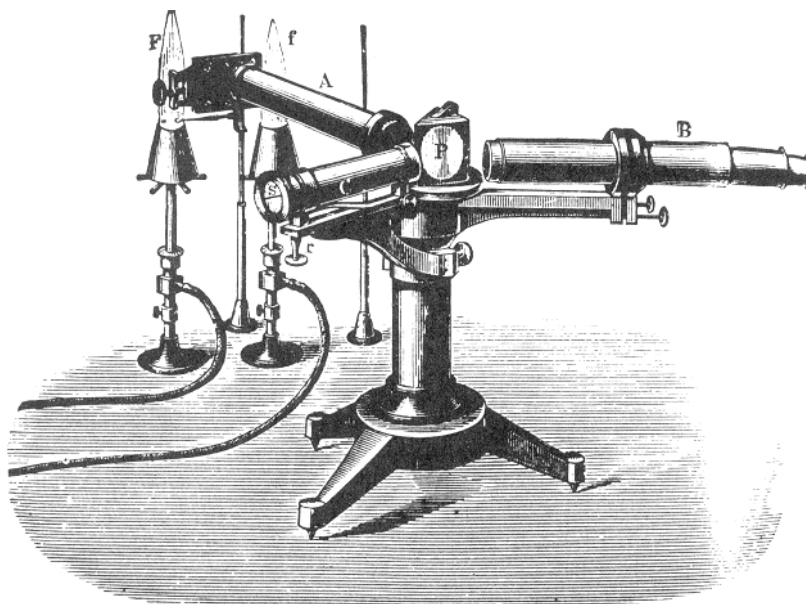
1835-ben C. WHEATSTONE arról számol be, hogy a különböző fémek szikraggerjesztéssel nyert spektrumában könnyen megkülönböztethető, éles vonalak látszanak, alternatív lehetőséget kínálva a lángspektroszkópia mellé. 1849-ben J. FOUCAULT kísérletekkel igazolja, hogy ugyanannak az anyagnak a kibocsátási és elnyelési spektrumában a vonalak azonos hullámhosszakon jelennek meg.

1851-ben M. A. MASSON összeállítja az első szikraemissziós spektroszkópot.

1853-ben a svéd Anders ÅNGSTRÖM gázok spektrumát tanulmányozta. Megállapította – nem ismerve FOUCAULT kísérleti eredményeit –, hogy az izzó gázok ugyanazokat a hullámhosszú fény sugarakat bocsátják ki, mint amiket elnyelnek.

ÅNGSTRÖM megméri a hidrogén emissziós spektrumában látható, később BALMER-sorozatnak nevezett vonalak pontos hullámhosszát.

Robert BUNSEN és Gustav KIRCHHOFF 1859-től kezdődő közös munkájuk során tanulmányozni kezdték a lángban gerjesztett elemek emissziós spektrumát. E célból építették meg az első prizmás spektroszkópot.



BUNSEN és KIRCHHOFF spektroszkópja 1862-ben

BUNSEN és KIRCHHOFF színeképvonalak pontos hullámhosszának megállapításával minden kétséget kizáróan bizonyították, hogy az akkor ismert elemek színeképe egyedi, így a színeképvonalak alapján bármelyik elem egyértelműen azonosítható. A módszer annyira sikeresnek bizonyult, hogy szinte azonnal új elemeket is felfedeztek a színeképek alapján: 1860-ban előbb a céziumot, majd 1861-ben a rubídiumot.

A színeképek vizsgálatával később mások további, addig ismeretlen elemeket is felfedeztek (1861, CROOKES: tallium; 1863, REICH és RICHTER: indium; 1875, BOISBAUDRAN: gallium).

KIRCHHOFF a Nap színeképe vizsgálatára is rájött, hogy ha a fény gázokon halad át, a hideg gázok elnyelik azokat a hullámhosszakokat, melyeket izzó állapotban, nagy hőmérsékleten kibocsátanak: ezért jelennek meg az izzó gázok és gőzök színeképeiben a fekete vonalak; KIRCHHOFF ezt nevezte 'fordított spektrum'-nak (abszorpciós spektrum). Ezzel értelmezhetővé váltak a Nap színeképeiben a FRAUNHOFER-féle vonalak is, egyúttal új korszak kezdődött a csillagászatban: lehetőség nyílt a csillagok

összetételének tanulmányozására és a bennük zajló folyamatok megismerésére.

1868-ban a francia P. JANSSEN és a brit N. LOCKYER egymástól függetlenül új elemet azonosított a Nap színképében, melyet LOCKYER 1871-ben héliumnak nevezett el (*Helios* (görög) \equiv Nap).

Mindezekkel együtt kialakult a **színképelemzés** módszere, amely kezdetben főleg fémek és sók minőségi meghatározására szolgált.

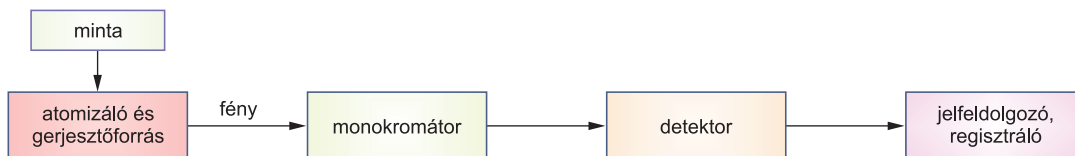
3.4.2. Emissziós spektrometria

Az optikai emissziós spektrometriás vizsgálatok során a mintát kémiai lángokban termikus vagy elektromágneses térrel létrehozott plazmákban atomos alkotórészeire bontjuk (atomizálás), ezután a gőz és gáz halmazállapotú szabad atomokat ugyanezen energiaforrás segítségével gerjesztjük, majd az általuk kisugárzott fényt monokromátorral hullámhosszakra bontjuk, melyek intenzitását fényérzékelő detektorral mérjük.

Az elemek atomjai által kibocsátott fény színképe az anyagi minőségre jellemző, a színképvonalak intenzitása pedig a hozzájuk rendelhető elem mennyiségével (koncentrációjával) arányos.

Az elemzésekhez többségében oldatokat, ritkábban szilárd mintákat használunk; ennek megfelelően a mérendő minták többségét a minta-előkészítés során oldatba kell vinni, illetve a már meglévő folyadékfázist megfelelő összetételű oldatformára kell hozni (pl. vér minta-előkészítése).

Az emissziós spektroszkópiai módszerek blokksémája:



Mennyiségi elemzésre a SCHEIBE-LOMAKIN-egyenlet ad lehetőséget, amely összefüggést állapít meg az oldat egyes atomi komponenseire vonatkozóan a színképvonalaik relatív intenzitása (I_{rel}) és a vizsgált oldatban lévő adott elem koncentrációja (c) között.

$$I = K \cdot c^m \quad \text{SCHEIBE-LOMAKIN-egyenlet}$$

- ahol: $K \equiv$ állandó (konstans), melynek értéke a gerjesztőforrástól (műszertől), általánosabban pedig a mérési körülményektől függ
- $m \equiv$ a vizsgált anyag szerkezetére jellemző tényező, melynek értéke általában 0,5–1,5 közé esik

Mivel oldatokra vonatkozóan $m \cong 1$, a színképvonal intenzitása egyenesen arányos a koncentrációval.: $I \sim c$

A meghatározáshoz a kalibráció elengedhetetlen, hogy a K hatását ki lehessen küszöbölni.

A gerjesztőforrások közül a láng és a plazma kerül részletes bemutatásra a *Lángfotometria* (3.4.2.4. fejezet) és a *Plazmaemissziós spektrometria* (3.4.2.5. fejezet) tárgyalásakor. Hasonlóan, a monokromátorokat és detektorokat is az alábbiakban részletezzük a megfelelő fejezetekben: lásd 3.4.2.3.3. és 3.4.2.3.5., ill. a 3.4.3.2.4. fejezet.

3.4.2.1. Gerjesztés

A szabad atomok gerjesztése alapvetően az alábbi mechanizmusok szerint mehet végbe:

- | | |
|---|---------------------------------|
| a) hő által | $M \xrightarrow{h\nu} M^*$ |
| b) az elektronokkal történő ütközés révén | $M \xrightarrow{e^-} M^*$ |
| c) metastabil állapotú atomokkal való ütközés következtében | $M \xrightarrow{\dot{x}^m} M^*$ |
| d) fényelnyeléssel | $M \xrightarrow{h\nu} M^*$ |

A gerjesztett állapotban lévő atomok száma (N), ill. aránya a BOLTZMANN-egyenlet alapján számítható, és főképpen a gerjesztési energia (E_g), valamint a hőmérséklet (T) határozza meg.

A gerjesztett állapotok benépesítésére érvényes a BOLTZMANN-eloszlás, azaz

$$\frac{n_q}{n_0} = \frac{g_q}{g_0} e^{-\frac{E_q}{kT}}$$

- n_q , ill. $n_0 \equiv$ a gerjesztett állapotú, ill. az alapállapotú részecskék száma
 g_q , ill. $g_0 \equiv$ a gerjesztett állapot, ill. az alapállapot statisztikus súlyfaktora, melyek az adott energiaszint kialakulásának valószínűségével arányosak az atom aktuális elektronszerkezetében
 $E_q \equiv$ a gerjesztett állapot energiája
 $k \equiv$ BOLTZMANN-állandó
 $T \equiv$ abszolút hőmérséklet

A fenti egyenlet teljes részecskesűrűsége ($n = \sum_m n_m$) vonatkozó alakja:

$$\frac{n_q}{n} = \frac{g_q e^{-\frac{E_q}{kT}}}{\sum_m g_m e^{-\frac{E_m}{kT}}} = \frac{g_q}{Z_m} e^{-\frac{E_q}{kT}}$$

$Z_a \equiv$ az atomokra vonatkozó eloszlásfüggvény (állapotösszeg), amely tartalmazza a lehetséges m gerjesztett állapotokat

A különböző gerjesztett állapotokban lévő atomok arányát a kémiai elemek anyagi minősége is befolyásolja.

Elmondható azonban, hogy az általánosan használt, szokásos gerjesztőforrások (láng, grafitkemence, ív, szikra, ICP-plazma) 2000–6000 K hőmérsékletén a gerjesztett állapotban

lévő atomok száma csekély, maximálisan is csak mindössze 1-2% az alapállapotú atomok számához képest.

A gerjesztett állapot(ok)ban levő atomok N_g száma az alapállapotban levő N_0 atomok számához képest:

$$\frac{N_g}{N_0} \approx 10^{-15} - 10^{-2} \text{ tartományon belül változik}$$

Például 3000 K hőmérsékleten a gerjesztett állapotú nátriumatomok (Na) számaránya $5,9 \cdot 10^{-5}$, a kalciumatomoké (Ca) pedig $3,7 \cdot 10^{-5}$, annak ellenére, hogy mindkét elem a könnyen gerjeszthető elemek közé tartozik (lásd alább a fejezetben).

A sokkal nehezebben gerjeszthető cinkatomokra (Zn) vonatkozóan viszont ugyanezen a hőmérsékleten ez az arányszám csak $5,6 \cdot 10^{-10}$.

Az atomok tehát rossz hatásokkal gerjeszthetők, ami jelentősen befolyásolja a spektrokémiai módszerek érzékenységét és kimutatási képességét.

A lángfotometria, valamint az ív- és szikragerjesztésű sugárforrásokkal működő vizsgálati módszerek ezért „sokkal rosszabb helyzetben vannak”, mint pl. az atomabszorpciós eljárás, mert ezeknek a módszereknek az érzékenységét a gerjesztett állapotú atomok száma igen erősen befolyásolja, mivel a gerjesztett állapotú mérendő atomok által kibocsátott fény intenzitásának mérése képezi a módszer elvi alapját. (A gerjesztett állapotú atomok számát ráadásul elég jelentősen csökkentheti az ionizáció.)

Az atomabszorpciós módszernél ugyanakkor nagy számú alapállapotú atomra van szükség, melyek az analízis során a megvilágító fényforrás (üregkatódlámpa) fénye által gerjesztődnek.

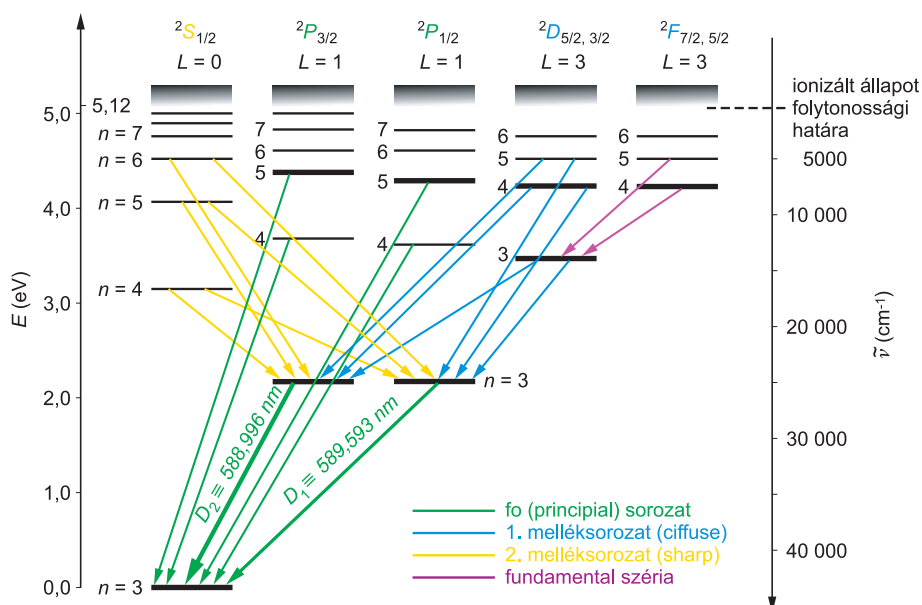
Az egyes elemek atomjainak gerjesztett állapotait az ún. GROTRIAN-féle termsémák ábrázolják részletesen.

Az energiaszinteket jelölő 'term' kifejezés még abból az időből származik (20. század eleje), amikor elsősorban a lángokat használták gerjesztőforrásként, és a láng *termikus* energiája segítségével ment végbe a gerjesztődés.

A termék a BOHR-SOMMERFELD-féle atommodell alapján számított lehetséges elektron-pályákat tünteti fel, megadva azok pályenergia-értékeit, az egyes energia szintek közti átmeneteknek megfelelő sugárzás hullámhosszát, frekvenciáját vagy hullámszámát.

Az azonos elektronhéjra érkező átmeneteknek megfelelő hullámhosszak egy-egy elemre jellemző sorozatba (szériába) rendeződnek. Általában a fő sorozat (*principal*) tartalmazza a **legkönnyebben gerjeszthető energiaszintnek megfelelő átmenetet, amelyeknek megfelelő színeképvonal a rezonanciavonal** (vagy rezonanciaátmenet), ami biztosan megjelenik az elemek színeképvonalaiban.

A nátrium rezonanciavonalának – ez a jellegzetes **D-vonal** – hullámhossza 589,3 nm, ami azonban tulajdonképpen „átlagérték”, mert ez a vonal valójában dublett: két, egymástól csak kis mértékben eltérő energiájú átmenetről van szó, melyeknek megfelelő hullámhosszak is elég közeliek: 588,996 nm és 589,593 nm.



A kémiai elemeket gerjesztési energiájuk nagysága alapján – a gyakorlati szempontokat is figyelembe véve – 3 csoportba szokás osztani:

1. Kis gerjesztési energiájú alkáli- és alkáliföldfémek $E_g = 1,5 - 3,0 \text{ eV}$

Az atommagtól relatíve nagy távolságban lévő, külső elektronhéjakon kis számú (1 vagy 2) elektron található, amelyek könnyen gerjeszthetők.

Ezeknek az elemeknek többi elemhez képest kicsi az ionizációs energiája is, ezért a módszerek többségénél gyakran kell számolni káros ionizációs folyamatokkal a meghatározás során.

2. Közepes gerjesztési energiájú átmeneti fémek és másodfajú fémek

$$E_g = 3,0 - 6,5 \text{ eV}$$

A külső vagy a külső héj alatti telítetlen héjon 2-10 elektront tartalmaznak.

3. Nagy gerjesztési energiájú nemfémek

$$E_g > 7,0 \text{ eV}$$

A nemfémes elemek (oxigén, nitrogén, halogének, nemesgázok) gerjesztési energiája (és ionizációs energiája) a legnagyobb. A legkülső elektronpályán maximális (8) elektronszámmal rendelkező nemesgázoké (Ne, Ar, Kr) különösen nagy, de ezeket is felülmúlja az első héjon 2 elektront tartalmazó héliumé (He).

A következő táblázatban mindez jól szemléltethető az 1–40. rendszámú elemek paramétereit tekintve.

A periódusos rendszer 1-40. rendszámú elemeinek gerjesztési és ionizációs energiája.

Rendszám	Vegyjel	Rezonanciavonal		Ionizációs energia [eV]
		gerjesztési energia [eV]	hullámhossz [nm]	
1	H	10,2	121,57	13,53
2	He	20,9	58,43	24,46
3	Li	1,8	670,78	5,36
4	Be	5,4	234,86	9,28
5	B	4,9	249,77	8,26
6	C	7,5	165,70	11,22
7	N	10,3	120,02	14,48
8	O	9,1	130,22	13,55
9	F	12,9	95,48	17,34
10	Ne	16,6	73,59	21,47
11	Na	2,1	589,00	5,12
12	Mg	4,3	285,21	7,61
13	Al	3,1	396,15	5,96
14	Si	5,1	288,16	8,12
15	P	6,9	178,75	10,9
16	S	6,8	180,74	10,30
17	Cl	8,9	137,96	12,95
18	Ar	11,7	104,83	15,68
19	K	1,6	766,49	4,32
20	Ca	2,9	422,67	6,09
21	Sc	3,2	391,18	6,70
22	Ti	3,3	498,17	6,81
23	V	3,1	437,92	6,71
24	Cr	2,9	425,43	6,74
25	Mn	3,1	403,07	7,41
26	Fe	3,3	371,99	7,83
27	Co	4,0	345,35	7,81
28	Ni	3,6	341,48	7,61
29	Cu	3,8	324,75	7,68
30	Zn	5,8	213,86	9,36
31	Ga	3,1	417,21	5,97
32	Ge	4,6	265,12	8,09
33	As	6,5	189,05	10,50
34	Se	6,3	196,02	9,70
35	Br	8,0	154,08	11,80
36	Kr	9,9	123,58	13,93
37	Rb	1,6	780,02	4,16
38	Sr	2,7	460,73	5,67
39	Y	2,7	467,48	6,50
40	Zr	3,6	360,12	6,92

3.4.2.2. Ionizáció

A gerjesztőforrásokban az elemek atomjainak gerjesztődése mellett mindig bekövetkezik ionizáció is.

Valamely egy értékű fém esetében: $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$

A megfordítható egyensúlyi folyamatra felírható a K_i ionizációs állandó, ami a hőmérséklet függvénye:

$$K_i = \frac{[M^+][e^-]}{[M]} = f(T)$$

Bevezetve az ionizációfokot (a_i):

$$a_i = \frac{[M^+]}{[M^+] + [M]} \quad \text{☞} \quad [M^+] = \frac{a[M]}{1-a}$$

ha $[M^+] = [e^-]$

behelyettesítve:

$$K_i = \frac{[M^+]^2}{[M]} \quad \text{☞} \quad K_i = \frac{a^2[M]}{(1-a)^2}$$

Mindezeket figyelembe véve, a hőmérséklettől függő ionizációs állandóra SAHA vezetett összefüggést:

$$K_i(T) = \frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \frac{Z_i}{Z_a} e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

$E_i \equiv$ ionizációs energia

$k \equiv$ BOLTZMANN-állandó

$T \equiv$ abszolút hőmérséklet

$h \equiv$ PLANCK-állandó

Z_i és $Z_a \equiv$ ionokra és atomokra vonatkozó állapotösszeg (értékük 1–80 közötti)

A gyakorlati atomspektrokémiai módszerek folyamataiban jelentkező ionizáció gyakran káros. Kiküszöbölésére kisebb hőmérséklet alkalmazása (a fenti képlet alapján), illetve **ionizációs pufferek** alkalmazása javasolható.

Az ionizációs pufferek a mérendő elem ionizációs energiájához képest kisebb ionizációs energiájú elemek. Ennek megfelelően könnyebben és hamarabb ionizálódnak a gerjesztőforrásban, mint a mérendő elem, ezáltal az energia egy részét felvéve kevesebb jut a mérendő elemre, másrészt pedig az általuk leadott elektronok nagy száma az ionizációs egyensúlyt a visszaalakulás, azaz az atomképződés irányába tolja el. Mindkét hatás csökkenti az ionizáció mértékét.

Ionizációs pufferként leggyakrabban kálium- vagy céziumvegyületeket (KCl, CsCl) használnak. A cézium alkalmazása azért előnyösebb, mert neki legkisebb az ionizációs energiája az elemek közül (3,9 eV); a cézium-sók viszont drágák.

3.4.2.3. A fény felbontása

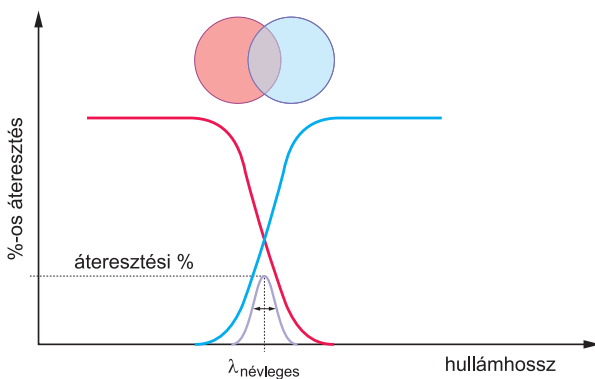
A sugárforrások fényének hullámhossz szerinti vizsgálatához, illetve belőle valamely adott hullámhossz kiválasztásához a fényt fel kell bontani. Egy adott hullámhossznak vagy hullámhossztartománynak a teljes színeképből való kivágásához optikai szűrőket, monokromátorokat vagy polikromátorokat lehet használni.

3.4.2.3.1. Optikai szűrők, színszűrők

Üvegszűrők

Az üvegszűrők színes üveglemezből készülnek. Általában két olyan darabot ragasztanak össze egymás mögé, melyek más-más hullámhossztartományt engednek át: az egyik a csak rövidebb hullámhosszakat, a másik pedig csak a nagyobb hullámhosszakat.

A szűrő csak azt a hullámhossz-szakaszt engedi át, amely mindkét anyagon átjut.



A színszűrők három jellemzője:

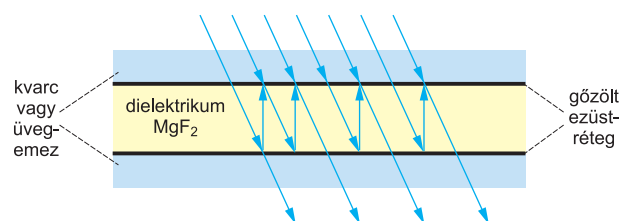
- a maximális átérésztéséhez tartozó névleges hullámhossz ($\lambda_{\text{névleges}}$)
- az átérésztési %
- a félértékszélesség

Az üvegszűrők előnye az egyszerűségük. Hátrányuk, hogy viszonylag széles hullámhossztartományt (30–60 nm) engednek át, továbbá gyenge a fényátérésztési % is, csupán 5-20%. Az üvegszűrőket ma már egyre kevésbé használják; leginkább csak ún. 'vágószűrőként' alkalmazzák egy bizonyos spektrumrész kiszűrésére.

Interferenciaszűrők

Színszűrőként manapság az interferenciaszűrők használatosak.

Az interferenciaszűrők két, felületükön fémekkel gőzölt rétegű sík üveg- vagy kvarclemez között d vastagságú fényátérésztő dielektrikumot tartalmaznak. A gőzölt fémréteg a fényt jól reflektáló ezüst (Ag) vagy neodímium (Nd), a dielektrikum pedig magnézium-fluorid (MgF_2).



Az interferenciaszűrőre érkező különböző hullámhosszúságú fénysugarak áthaladnak az első fémrétegen, a másodikon azonban már csak az tud átlépni, melynek hullámhossza, ill. a hullámhosszának n egész számú többszöröse megegyezik a dielektrikum d vastagságával. A többi hullámhosszúságú fénysugár a második fémrétegről visszaverődik, és mivel eltérő fázisban vannak, a két fémréteg között addig reflektálódnak oda-vissza, amíg gyengítik és kioltják egymást.

Ez pl. azt jelenti, hogy egy 500 nm-es interferenciaszűrőben a dielektrikum vastagsága 0,5 mm.

Az interferenciaszűrők félértékszélessége 8-10 nm, ezért túl közeli színekvonalak elválasztására tehát ezek sem alkalmasak. Fényáteresztési %-uk viszont elég jó, az eredeti intenzitás 50-60%-a.

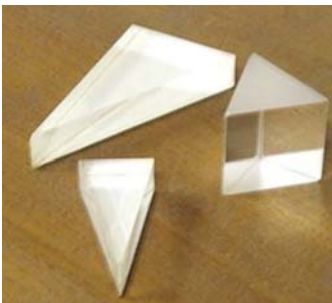
3.4.2.3.2. Fényfelbontás prizmával

A prizma átlátszó anyagból (üveg, kvarc, műanyag) készült, háromszög alapú **fénytani hasáb**, melynek **optikai sűrűsége** eltér a környezet (levegő) optikai sűrűségétől, és emiatt benne a fény terjedési sebessége megváltozik, ami fénytörést eredményez.

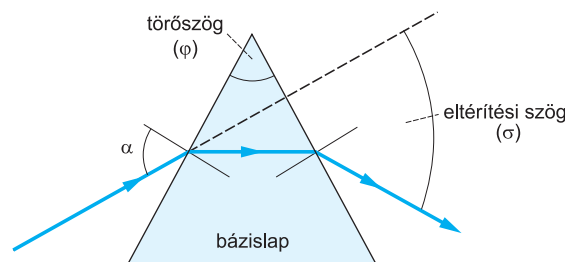
A prizmák többféle funkcióval használhatók:

- A **fényfelbontó** vagy **diszperziós prizma**k hullámhosszokra bontják az összetett fényt.
- A **fényfordító/képfordító** vagy **reflexiós prizma**k a fénysugár irányát változtatják meg.
- A **polarizációs prizma**k polarizált fény előállítására alkalmasak.

A **fényfelbontó prizmákban általában kétszer** törik meg a fény: először, amikor a prizmába belép, másodszor pedig, amikor abból kilép. Mindkétszer a prizma bázislapja felé törnek. (A fénytörés törvényeit részletesen lásd a Refraktometria c. fejezetben.)

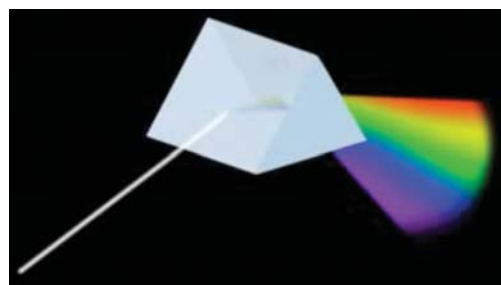
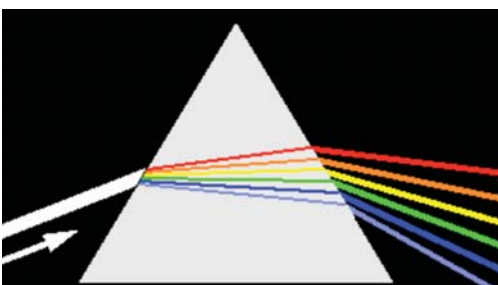


különböző formájú prizmák



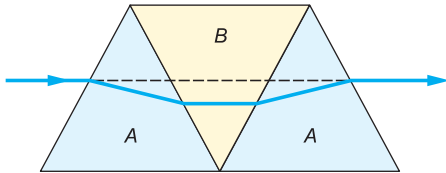
A fénysugár eltérülésének mértéke, azaz a σ eltérítési szög függ a prizma anyagától – amit a környezettel való kapcsolatában a törésmutató (n) jellemez –, a fény **beesési szögétől** (α) és a prizma törőszögétől (φ).

Prizmás fényfelbontás során a fénytörés(ek) következtében válik szét az összetett fény különböző színekre, illetve hullámhosszokra. A jelenség oka a **törésmutató hullámhosszfüggése**, azaz a diszperzió (részletesen lásd: Refraktometria c. fejezet), melynek eredményeképpen a nagyobb hullámhosszúságú sugarak (vörös, narancsszínű) a prizmán való áthaladáskor kevésbé törnek meg, mint a kisebb hullámhosszúak (kék és ibolyaszínű).

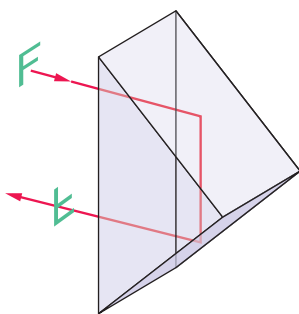


Vannak olyan prizmák is, melyek több darabból állnak. Ilyen pl. az **AMICI-prizma**.

Az ún. egyeneslátású AMICI-prizma 3 vagy 5 különböző törésmutatójú egyszerű prizmából van összeragasztva: az *A* részek koronaüvegből, a *B* részek flintüvegből készültek. Az AMICI-prizma a rajta keresztül haladó fényt úgy bontja színeire, hogy a fény a középső *B* darabon irányváltozás nélkül jut át.



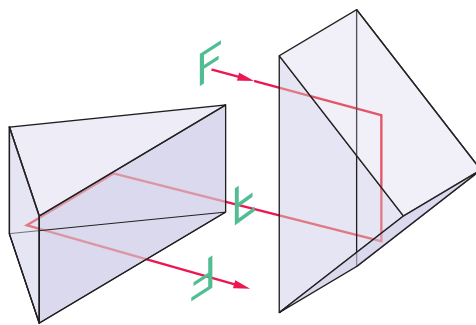
A **fényfordító prizmákban** a fény teljes visszaverődést (totális reflexiót) szenved. (A jelentéget részletesen lásd a Refraktometria c. fejezetben.) Az ilyen prizmákat a fény terelésére, a fénysugár irányának megváltoztatására és **képfordításra** használják a különböző tudományos-technikai és hétköznapi eszközökben.



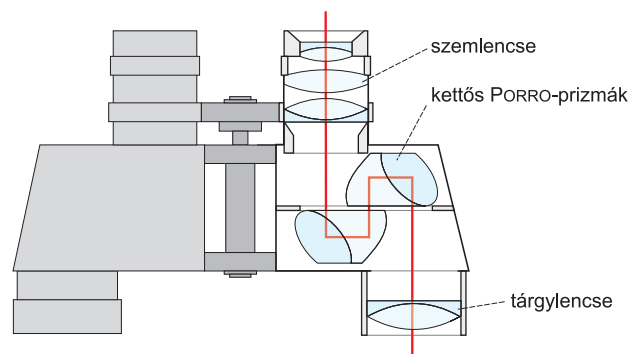
PORRO-prizma

A 90°-os törőszögű PORRO-prizmában (Ignazio PORRO olasz felfalálóról kapta a nevét) a fény kétszeri totális reflexióval az eredeti iránnyal ellentétes irányba fordulva az eredeti kép tükörképét állítja elő (fordított képállás).

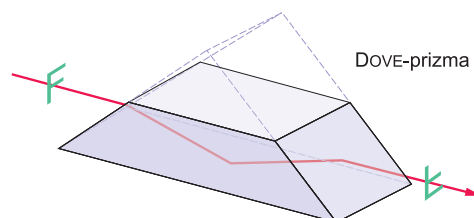
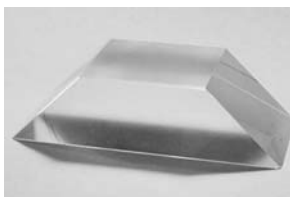
Kettős PORRO-prizmák terelik a fényt pl. a távcsőben.



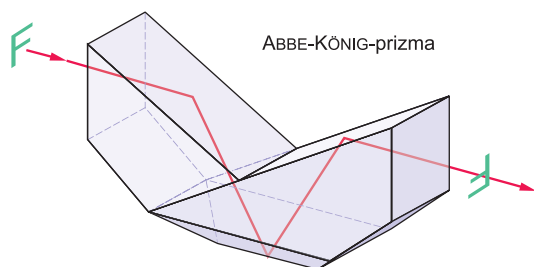
kettős PORRO-prizma



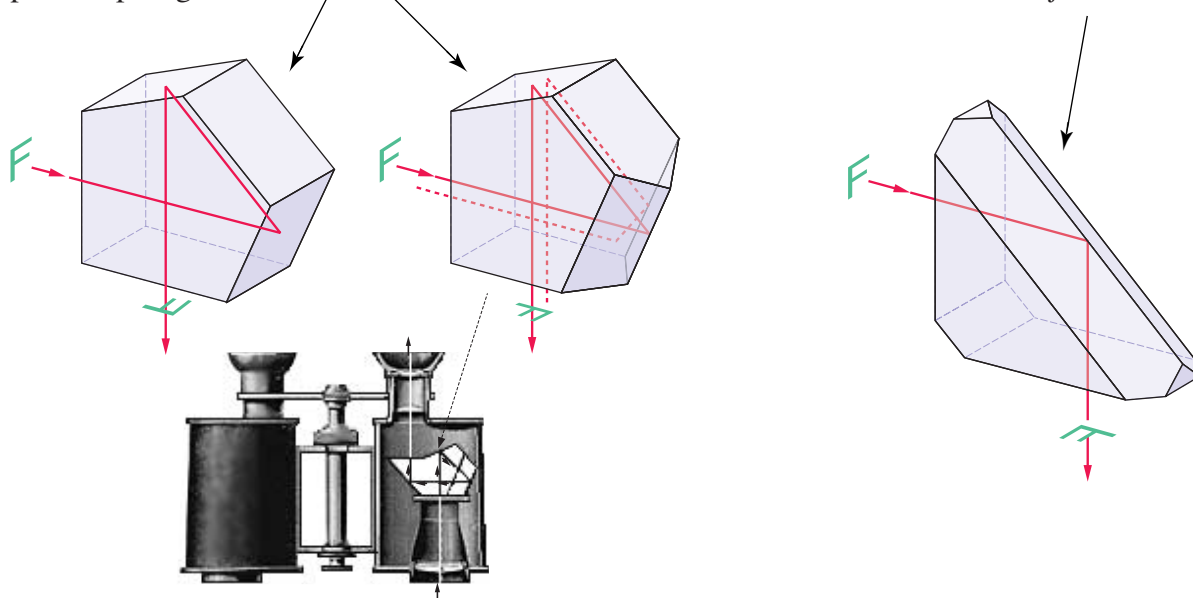
A Heinrich W. DOVE által készített csonka DOVE-prizma a fénysugár eredeti irányában állít elő fordított állású képet.



Az összetett **ABBE-KÖNIG-prizma** (Ernst **ABBE** és Albert **KÖNIG** alakította ki) az eredeti irányban hoz létre fordított állású tükörképet.



A pentaprizmák (pentagonális prizmák) 90° -kal fordítják el a képet, a képfordító **AMICI-prizma** pedig 90° -kal elfordítja és tükrözi azt.



A fényfordító prizmákat gyakran tükrök helyett is használják, mert a tükröző felületi reflexiók intenzitásvesztéshez képest a prizmákban a belső totális reflexiók intenzitásvesztéséig kisebb, továbbá nem lép fel polarizációs veszteség sem. (Felületi reflexió esetén ui. a visszaverődött fény egy kis része polarizálódik.)

A fényfordító prizmák alkalmazásának hátránya, hogy a prizmában a különböző hullámhosszú fénysugarak a diszperzió miatt esetleg másképp törnek, ami színhibákat (színeltolódást) okozhat. Célszerű a prizmákat tiszta kvarcból készíteni, hogy az üveg esetleges szennyező komponensei és szerkezeti hibái ne okozzanak problémát.

A **polarizációs prizmák** részletes tárgyalását lásd a 3.3.1. Polarimetria c. fejezetben.

3.4.2.3.3. Prizmás monokromátorok

A **monokromátorok egy adott hullámhosszú színképvonal kiválasztására szolgáló berendezések**, melyek az összetett fényt felbontásával állítják elő a kívánt hullámhosszat.

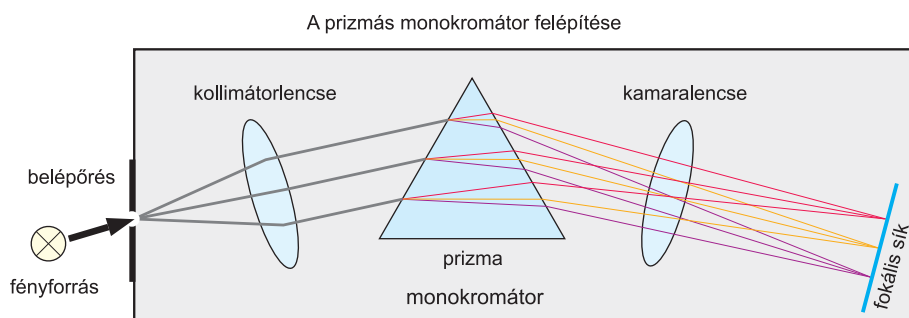
Két fajtájuk van: a prizmás és az optikai rácsos monokromátor, melyekben diszperziós prizma, illetve optikai rács a **fényfelbontó egység**. Ezeket általában egy fénymentes, **sötét tér részben** helyezik el, melyben gyakran **vákuumot** hoznak létre a levegő kizárásával.

Prizmás monokromátorokban a **fényfelbontó egység a prizma**, ami előtt és után egy-egy gyűjtőlencse áll: a kollimátorlencse és a kamaralencse.

A kollimátorlencse fókuszpontjában van kialakítva a belépőrés, melynek szélessége 0,01-0,001 mm pontossággal szabályozható. Ezen a résen lép be a monokromátorba a megvilágító fényforrás által kibocsátott, felbontandó fény. A pontszerű, szűk résen belépő fénysugár széttartóvá válik; a széttartó sugarakat a **kollimátorlencse párhuzamosítja** irányítja a prizmára. A fénynek a prizmában való haladása szempontjából legegyszerűbb az az eset, amikor a fény a bázislappal párhuzamosan halad.

A prizma a fényt hullámhosszakra bontja, majd az azonos hullámhosszúságú sugarakat a kamaralencse a fokális síkban egyesíti, létrehozva ezzel a fényforrás spektrumát.

Ha a fokális sík mögé kilépőrést helyezünk, ezen a kívánt hullámhosszúságú sugárzás kivezethető a monokromátorból. A kilépőrésre úgy vetíthető a választott hullámhossz, hogy a prizmát egy, a háromszög alapú lapjára merőleges, rögzített tengely körül kis mértékben elforgatjuk.



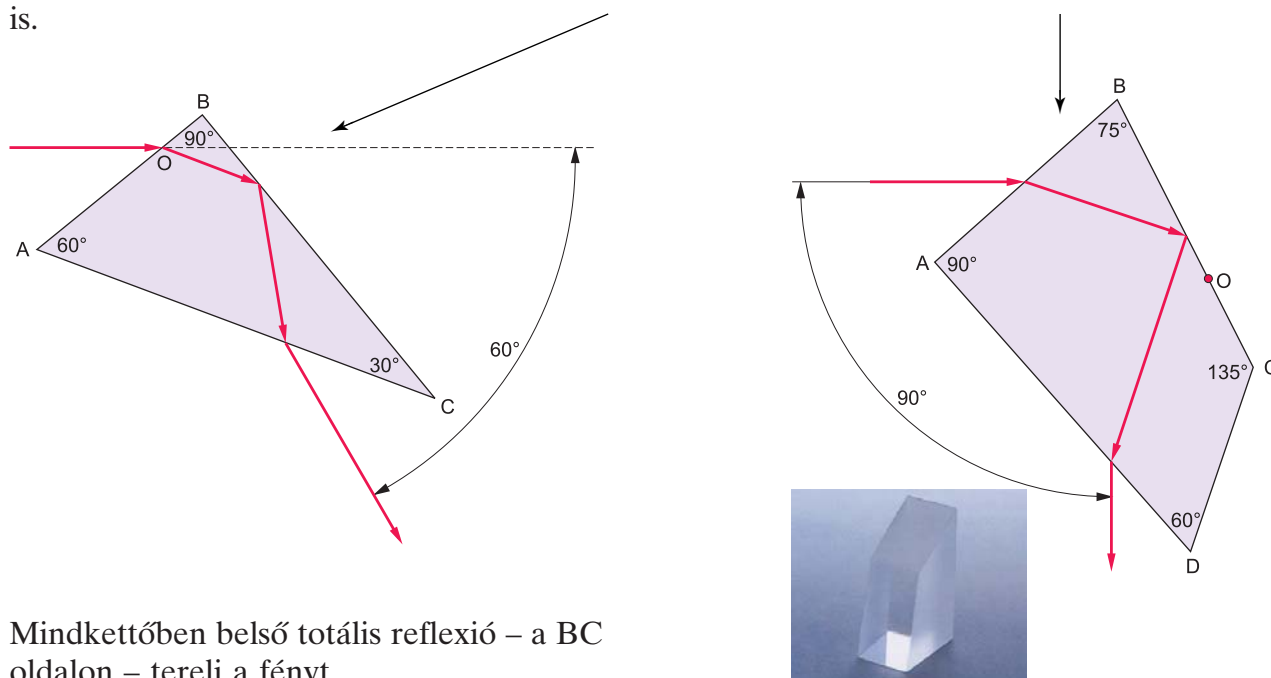
Ez a fajta prizmás fényfelbontás működött az első, BUNSEN és KIRCHHOFF által összeállított spektroszkópokban is, így tulajdonképpen ez biztosította a spektrometria gyakorlati alapjait.

Attól függően, hogy a monokromátor fokális síkja mögötti résen kilépő fényt hogyan vizsgálták, kialakultak a spektrometria ágai:

- A **spektroszkópia** a kilépőrés mögé helyezett okulár (szemlencse) segítségével **vizuálisan tanulmányozza** a spektrumot.
- A **spektrográfia** a fokális síkban elhelyezett **fényérzékeny film**en rögzített **színeképekkel** dolgozik. (Ma már kevésbé használják ezt a módszert, mivel a színeképeket és a vonalintenzitásokat elektronikusan rögzíteni sokkal kényelmesebb.)
- A **spektrométerek** a kilépőrés mögötti **fénymérő detektor segítségével** közvetlenül mérik a fényintenzitást.

Ezen belül a **spektrofotometria** a színeképek egy-egy tartományát vagy egészét vizsgálja.

A prizmás monokromátorok leginkább egyenlő oldalú, 60° -os prizmákkal dolgoznak. Használatosak azonban a 60° -os eltérítésű ABBE-prizmák és a 90° -os PELLIN-BROCA-prizmák is.



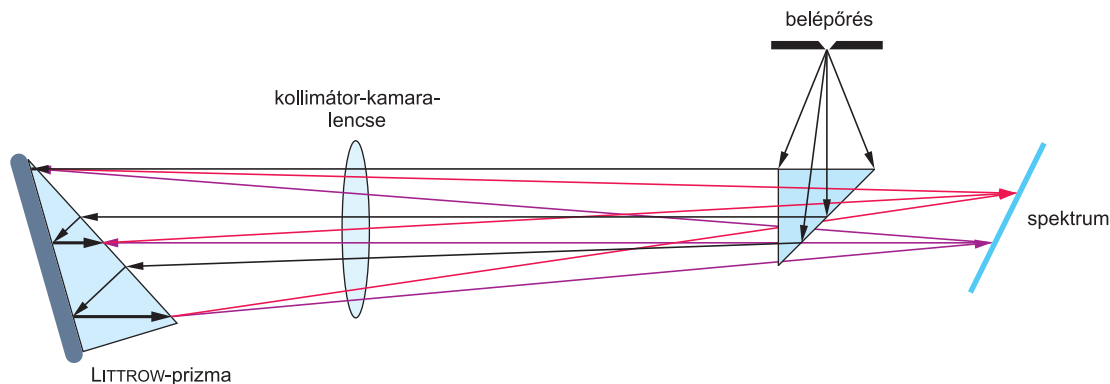
Mindkettőben belső totális reflexió – a BC oldalon – tereli a fényt.

Mindezek mellett a prizmák számos további változata ismert.

A monokromátorokban az optimális fényfelbontás elérése végett különböző térbeli összeállításokat is kidolgoztak a belépő rés, a prizma és spektrum helyének egymáshoz való geometriai helyzetére.

A monokromátor egységeinek térbeli elhelyezkedését **montírozásnak** (*mounted*) nevezzük.

A LITROW-féle montírozás 30° -os törőszögű prizmat alkalmaz, melynek hátsó lapja tükröző felülettel van bevonva, ezáltal kétszer halad át rajta a fény. A belépő résen keresztül érkező fényt egy 90° -os eltérítésű fényfordító prizma juttatja a kollimátorlencsén át a LITROW-prizmára, melyről a fény már komponenseire bontva érkezik vissza ugyanerre a lencsére, mert ez a kollimátor- és kamaralencse szerepét is betölti (*autokollimáció*).



A LITROW-montírozás jó felbontást és nagy fényerőt eredményez, mivel kevés benne az intenzitásvesztést okozó optikai egység (tükör, lencse). Hátránya,

hogy az ilyen felépítésű monokromátoroknak az egyik dimenzióban nagy a kiterjedése, ami a műszer elhelyezésénél esetleg számít.

3.4.2.3.4. Fényfelbontás optikai rácossal

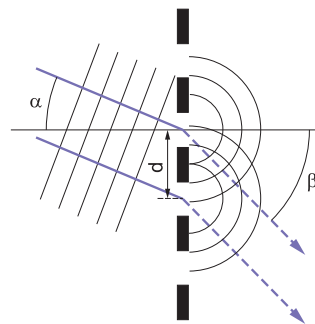
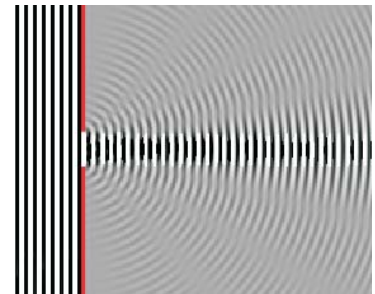
Az optikai rácós fényfelbontó berendezések a **fényelhajlás** (*diffrakció*) **jelenségén** alapulnak.

Ha változtatható szélességű vékony résen fény halad keresztül, először csak az látható, hogy a rés szélességének megfelelő szélességű fénynyaláb jut át rajta.

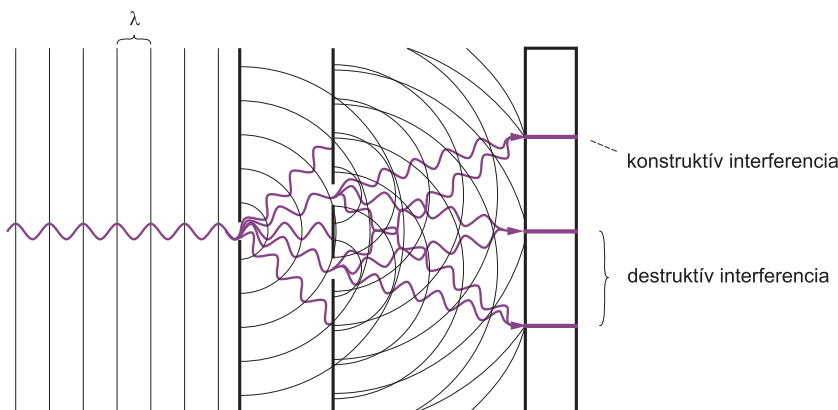
A rés szűkítésével elérhető, hogy már oda is jut fény a rés mögötti térben, ahol korábban árnyék volt: azaz a résen átjutva a fény 'elhajlik' az árnyékos térbe. A rés további szűkítésével – amikor a résszélesség már összemérhető a fény hullámhosszával – interferenciaképp jeleníthető meg a rés mögötti falon: a résen áthaladt koherens fénysugarak ugyanis erősítik egymást.

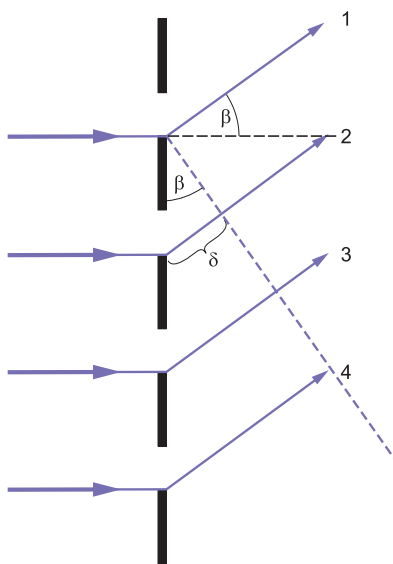
Ha több rést helyezünk el egymás mellé, az interferenciaképp a rések számának növekedésével egyre élesebb lesz. Az egymás mellett sűrűn elhelyezett rések ui. a HUYGENS-FRESNEL-elv értelmében a rájuk eső fény hullámfrontját feldarabolva úgy viselkednek, mint új fényforrás; az ezekből kiinduló, azonos fázisú koherens sugarak aztán erősítik egymást, míg az ellentétes fázisúak gyengítik, ill. kioltják egymást.

Sok egymás melletti rés alkotja az optikai rácot.



	azonos fázisban	ellentétes fázisban
1. hullám		
2. hullám		
eredő		nincs
	erősítés konstruktív interferencia	kioltás destruktív interferencia





Az eredeti irányval β szöget bezáró irányba induló sugarak között δ úthosszkülönbség lép fel.

Ha a két szomszédos résen áthaladó fénysugár közti δ úthosszkülönbség a félhullámhossz ($\lambda/2$) páros egész számú többszöröse, erősítés lép fel, ha pedig az úthosszkülönbség a félhullámhossz páratlan egész számú többszöröse, kioltás jelentkezik.

Mindez a felfogó ernyőn fehér, ill. fekete sávokként jelentkezik.

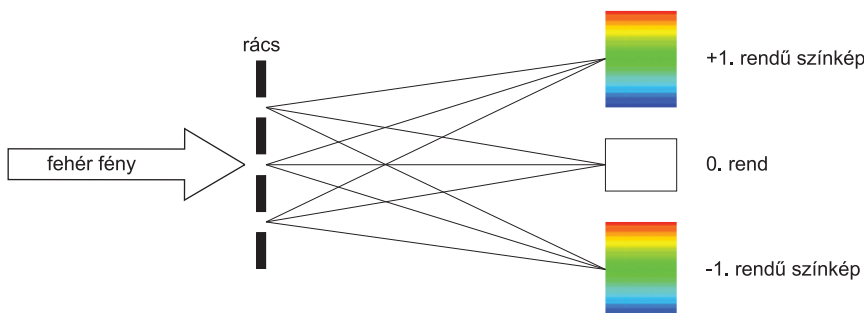
A $\beta = 0^\circ$ -kal eltérített, azaz az eredeti irányban továbbhaladó sugarak adják az interferencia nulladrendű maximumát. Mivel a résekkel szemközti pontokba eső fénysugarak esetében úthosszkülönbség nincs, ezért erősítés sem jelenkezik. Az 1, 2, 3, 4 ... irányokban viszont ún. első-, másod-, harmadrendű stb. maximumok alakulnak ki.

Valamely λ hullámhosszúságú színekvonal csak akkor jelentkezik, ha a d rácsállandó nagysága összemérhető a hullámhosszával. Az ún. **rácsegyenlet** szerint:

$$d(\sin \alpha \pm \sin \beta) = n\lambda \quad \text{ahol } d \equiv \text{rácsállandó, } \alpha \text{ és } \beta \text{ pedig a beeső fénysugárnak, ill. az elhajlott fénysugárnak a rács normálisával (felületre merőleges egyenes) bezárt szöge}$$

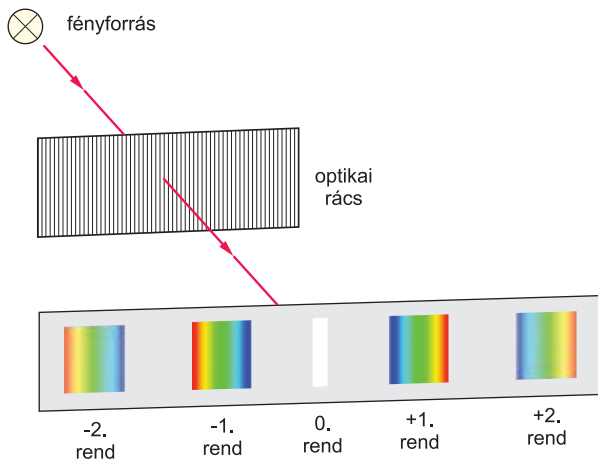
A fehér fény különböző hullámhosszú komponenseit az optikai rács eltérő mértékben téríti el, azaz a különböző hullámhosszak elkülönülnek: a rács – akárcsak a prizma – diszkrét hullámhosszokra bontja az összetett fehér fényt.

Az egyes hullámhosszak más-más irányba eső éles színekvonalak formájában jelentkezik: az eltérítetlen sugarak által előállított, középen lévő nulladrendű spektrumtól (fehér folt) annak mindkét oldalán egyre távolabb jelennek meg az elsőrendű, másodrendű, harmadrendű stb. diffrakciós színeképek, mindegyikében az ibolyától a vörös felé növekvő hullámhosszak szerint.



A rácsegyenlet alapján az is kiszámítható, hogy ugyanazon a helyen jelenik meg az elsőrendű színekép λ hullámhosszúságú vonala, a másodrendű színekép $\lambda/2$ hullámhosszúságú vonala, a harmadrendű színekép $\lambda/3$ hullámhosszúságú vonala stb., ami átfedéseket okozhat. Ugyancsak átfedésbe kerülhet két különböző rendű, szomszédos színekép egyikének na-

gyobb hullámhosszú tartománya a másik rövidebb hullámhossztartományával. Ezeket pl. szűrőkkel lehet elkülöníteni.



A színek fényereje a rendűség növekedésével egyre csökken

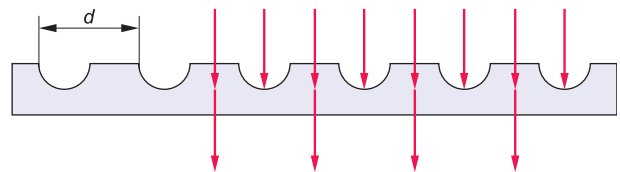
Az első diffrakciós optikai rácsot 1785-ben DAVID RITTENHOUSE amerikai asztrológus készítette hajszálakból. Hasonlót készített 1821-ben Joseph FRAUNHOFER is.

Az első megmunkált optikai rácsok ún. **transzmissziós rácsok** voltak.

A transzmissziós rácsokat üvegből vagy kvarcból készítették oly módon, hogy azok felületére rovátkákat, vágatokat karcoltak.

A magyar feltaláló, Jedlik Ányos olyan készüléket állított össze, ami már 230-300 vágat/mm felosztást volt képes végezni.

A transzmissziós rács rései a sima csiszolatlan felületrészek, amelyeken a fény átjuthat, a karcolatok durva belső felületén viszont elnyelődik.

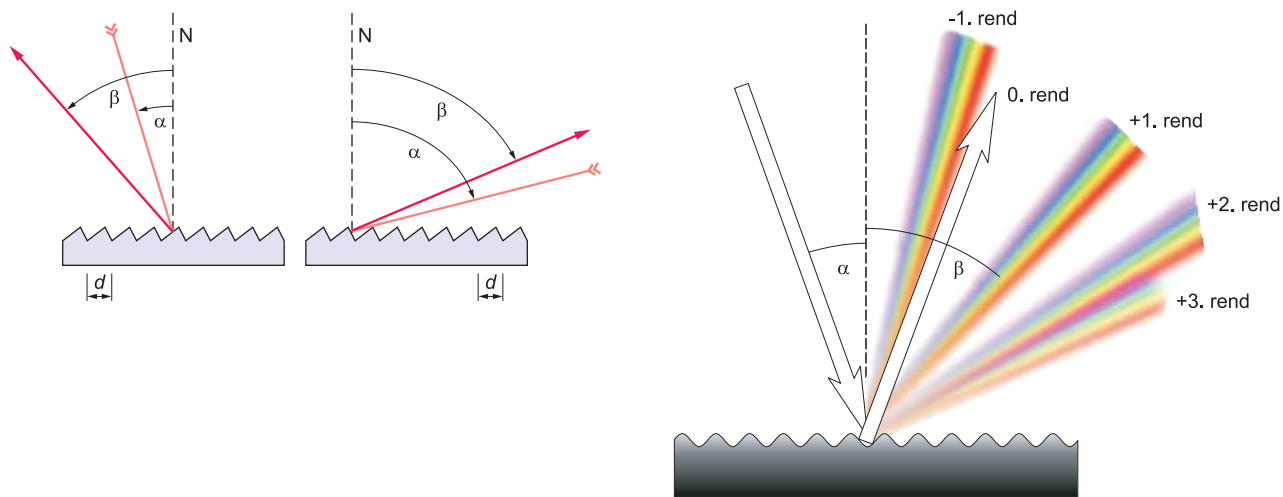


Ahhoz, hogy a látható fényt ily módon fel lehessen bontani, a d rácsállandónak és a látható fény hullámhosszának összemérhetőnek kell lennie. $\lambda = 500 \text{ nm}$ esetén – ez a látható fény középső tartományába esik – 2000 karcolat/mm rovátkolás szükséges. Ez soknak tűnik, de a mai technológiával már 3000-4000 karcolat/mm „sűrűség” is megvalósítható.

A transzmissziós rácsok azonban elég fényszegények, mivel a fénynek mindenképpen át kell haladni az üveg vagy kvarc anyagán, ami alatt intenzitásából sokat veszít.

Ma már inkább **fűrészfogas** vagy **lépcsős felületű reflexiós rácsokat** (*echelette*-rácsok) használnak, melyek felületén szabályos szögletű, lejtős fogakat, lépcsőket alakítanak ki. Ezek száma 3000-4000/mm is lehet. Egy-egy fog szélessége felel meg a d rácsállandónak.

A fogak felülete fényvisszaverő réteggel van bevonva, ami a fényintenzitás nagy részének reflexióját biztosítja. A fogak lejtésszöge, az ún. *csillogási szög* (*blase*) határozza meg, hogy a felületre eső fénysugár milyen rendű színekbe verődik vissza, azaz mennyire lesz fényerős a színek.



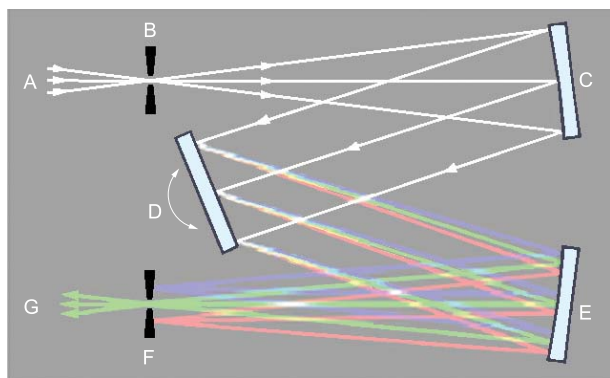
Hangsúlyozandó, hogy a rácsos fényfelbontásnál a felbontás mértéke (diszperzió) gyakorlatilag független a hullámhossztól, szemben a prizmás berendezésekkel, ahol az ultraibolyától a vörösig a felbontás folyamatosan csökken.

3.4.2.3.5. Optikai rácsos monokromátorok

A **rácsos monokromátorok** felépítése hasonló a prizmásokéhoz, csak bennük prizma helyett optikai rács a fényfelbontó egység.

További különbség, hogy lencsék helyett inkább tükröket használnak a fény terelésére és fókuszálására, csökkentendő a lencsék anyagán való áthaladásból adódó intenzitásvesztést.

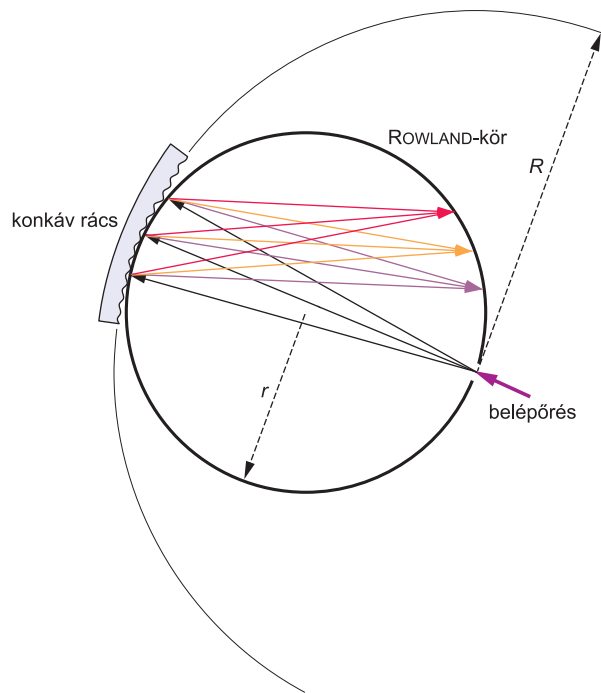
Ezeknek megfelelően jellegzetes CZERNY-TURNER montírozás:



A *B* belépőre ékező széttartó sugarakat a *C* homorú tükör párhuzamosítja vetíti a reflexiós rácsra (*D*), melyről hullámhosszakra bontva jutnak az *E* homorú tükörre, ahonnan visszaverődve a tükör fókuszpontjában képezik a spektrumot. A fokális síkban elhelyezett *G* kilépő résen a kiválasztott hullámhosszúságú fény távozhat.

Ez fokozható azáltal, hogy síkrács helyett homorú rácsot alkalmaznak, ami a homorú tükrök helyett egyúttal a felbontott fény fókuszálását is elvégzi.

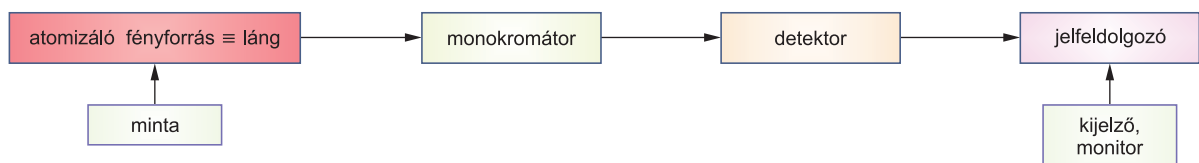
Tipikus példa erre a **ROWLAND-montírozás** (Henry ROWLAND amerikai fizikusról elnevezve), melyben egy R görbületi sugarú konkáv (homorú) reflexiós rács bontja fel a fényt. Ha a belépő rés a ráccsal szemben egy $r = R/2$ sugarú, a homorú rács görbületi ívét szimmetrikusan érintő kisebb körön van elhelyezve, akkor a rács által létrehozott különböző rendű spektrumok ugyanezen a kis körön jelennek meg.



3.4.2.4. Lángfotometria (Flame Emission Spectrometry, FES)

A **lángfotometria** fémes elemek mennyiségi meghatározására szolgáló **emissziós spektrokémiai módszer**.

Elve, hogy a vizsgált anyagot gázlángba juttatjuk, ahol az elpárolog, gőzzé alakul, és a gőz állapotú molekulák termikus disszociációja révén keletkező szabad atomok gerjesztődnek, majd alapállapotba visszatérve fényt sugároznak ki. Az emittált fényt monokromátor segítségével hullámhosszakra bontjuk, ezekből kiválasztva a mérendő elem rezonanciavonalát, és megmérve annak intenzitását, kalibráció segítségével számítható az elem koncentrációja. Elsősorban a kis gerjesztési energiájú alkáli- és alkáliföldfémek, ill. egyes átmenetifémek meghatározására alkalmas ($E_g = 1,5\text{--}4\text{ eV}$).

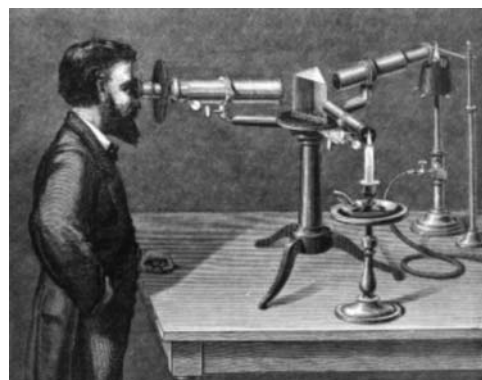
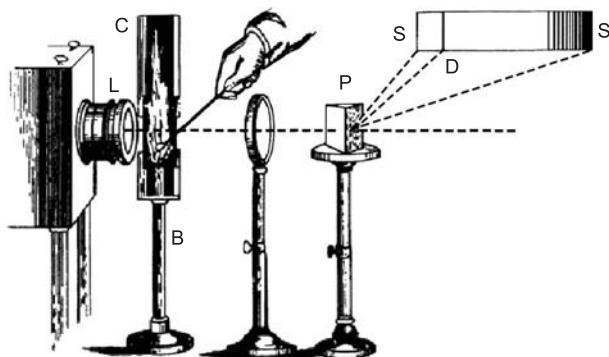


Andreas MARGGRAF német kémikus már 1758-ban a lángok elszíneződése alapján különböztette meg a nátrium- és káliumsókat.

Miközben FRAUNHOFER az 1815-től kezdődő vizsgálatainak során a Nap spektrumában számos színekvonalat azonosított, ehhez kapcsolódóan azt is felfedezte, hogy az alkohol lángjába helyezett nátrium színekében ugyanaz a D-vonal jelenik meg, ami a Nap színekében is megtalálható. Ennek alapján 1822-ben F. William HERSCHEL már azt is megállapította, hogy a lángokba juttatott különböző sók spektruma eltérő, ami lehetővé teszi azok egyértelmű azonosítását.

Robert BUNSEN ásványvizek elemtartalmának meghatározására használta fel a lángok elszíneződését. Munkatársa közreműködésével azért tökéletesítette a később róla elnevezett égőt, hogy színtelen gázlángot tudjon előállítani, mert ezzel könnyebb volt a vizsgálatok elvégzése.

1859-ben BUNSEN és Gustav KIRCHHOFF új eljárást dolgozott ki, mely szerint platinadrótra felvitt fémeket és sókat tartottak a Bunsen-égő lángjába, a kisugárzott fényt pedig az általuk összeállított nagy felbontású spektroszkóppal vizsgálták (1860).



Az 1860-ban készített első spektroszkóp

BUNSEN és KIRCHHOFF munkássága megalapozta azt a kvalitatív **színképelemzési** eljárást, melynek segítségével az egyes kémiai elemeket a színképvonalaik hullámhossza alapján azonosítani lehetett.

JANSSEN 1870-ben elsőként bizonyította be, hogy a Bunsen-láng fénye a benne lévő anyagok mennyiségi meghatározására is alkalmas.

CHAMPION, PELLET és GRENIER platinadróton juttatott növényi hamukat a lángba, és az emittált fény színképe alapján vizsgálták a hamuk mennyiségi elemösszetételét. 1928–1934 között a növények fiziológiájával és biokémiájával foglalkozó svéd Henrik LUNDEGÅRDH növények hamujának oldatait szabályozott körülmények között, porlasztó segítségével, aeroszol formájában juttatta levegő-acetilén lángba. Az emittált fényt kvarc prizmával felbontotta és színképlemezre fényképezte, majd a kiválasztott színképvonalak intenzitását ugyanazon lángba juttatott, ismert koncentrációjú elemek által keltett színképvonalak intenzitásához hasonlította (kalibráció), ezáltal alkalmassá téve a módszert mennyiségi meghatározásra.

Ez az eljárás lényegében azonos a ma is használatos lángfotométerek működési elvével, ezért LUNDEGÅRDH tekinthető a lángfotometria első alkalmazójának.

A lángfotometriás módszer elméletével és a felhasznált lángok vizsgálatával a magyar PUNGOR Ernő is részletesen foglalkozott az 1955–1965 közötti időszakban.

A lángok jellemzői

A különböző gázlángok tulajdonképpen folyamatos termikus robbanások, melyeknél az éghető és az égést tápláló gáz **gyökös égési láncreakcióban** gáz halmazállapotú égéstermékkeket hoz létre, melyek a keletkező hővel együtt a környezetbe távoznak.

A lángokat többféleképpen csoportosíthatjuk:

- **Stacionáris lángok**, melyeknél a láng térbeli helye állandó és az időtől független.
- **Tovahaladó lángok**, melyeknél a láng helye időben változik.

A lángfotometria stacionárius lángokat használ.

A stacionárius lángok lehetnek:

- diffúziós lángok,
- előkevert lángok.

Amikor az égést tápláló oxigén a láng környezetében lévő levegőből diffúzióval jut be a lángba, **diffúziós láng**ról van szó; pl. a gyertya lángja diffúziós láng, csakúgy, mint a láng-atomizációjú atomabszorpciós módszernél időnként használt hidrogén-argon láng.

A diffúziós lángokban nincs külön égési zóna, az égés a láng teljes térfogatában folyik. Ha a gázok már az égés megindulása előtt összekeverednek (elegyednek), **előkevert lángokról** beszélünk; ilyen pl. a Bunsen-égő lángja és a spektrometriában használatos lángok többsége, melyekben hidrogén vagy szénhidrogén ég levegőben/oxigénben.

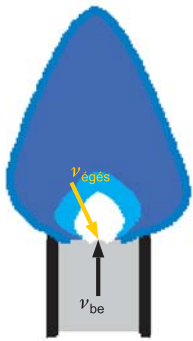
Ha a lángok gázainak utánpótlási sebessége megfelelő, a láng helyben marad és folyamatosan ég. Ilyen stacionáris, álló láng akkor alakul ki, ha az égést létrehozó gázok beáramlási sebessége (v_{be}) kb. azonos az égés $v_{égés}$ sebességével: $v_{be} \cong v_{égés}$.

Ha ugyanis a gázok áramlási sebessége nagyobb, mint az égés sebessége ($v_{be} > v_{égés}$), a lángot a beáramló gázok elfújják, a láng „elszáll”.

A gyertya lángját tápláló levegő beáramlási sebességét 'ráfújással' megnövelve a láng elszalzik.

Ha viszont az égés sebessége nagyobb lesz a beáramló gázok sebességénél ($v_{be} < v_{égés}$), a láng „visszaég” a beáramlási csőbe, és azon visszafelé haladva esetleg robbanást is okozhat a gáztartályban vagy palackban.

Biztonságos előkevert láng tehát akkor állítható elő, ha a beáramlási sebesség kicsivel meghaladja az égési sebességet: $v_{be} \geq v_{égés}$.



Előkevert lángoknál az égés a láng reakciózónájában és utóégési zónájában megy végbe (lásd alább).

Attól függően, hogy milyen a beáramló gázok áramlási sebessége, beszélhetünk lamináris és turbulens lángokról, melyek a REYNOLDS-szám (Re) értéke alapján különíthetők el. A dimenzió nélküli REYNOLDS-szám gázok és folyadékok kör keresztmetszetű csőben való áramlásának típusáról ad információt:

$$Re = \frac{2\rho vr}{\eta}$$

$\rho \equiv$ a gáz sűrűsége

$v \equiv$ a gáz sebessége

$r \equiv$ a cső sugara

$\eta \equiv$ a gáz viszkozitása

Ha $Re < 2300$ a gázok áramlása *lamináris* ☞ az ilyen láng az ún. *lamináris láng*.

A lamináris lángokat a kisebb áramlási sebesség miatt az égés megindulása előtt össze lehet keverni (*előkevert lángok*), és ez az előkevert gázelegy jut az égőfejbe, ahol megkezdődik az égés.

Ha $Re > 3200$ a gázok áramlása *turbulens* ☞ az ilyen láng ún. *turbulens (örvénylő) láng*.

A lángfotometriás mérésekhez mind lamináris mind turbulens lángok használhatók.

Az éghető gáz általában hidrogén (H_2) vagy valamilyen kis szénatomszámú szénhidrogén, ill. ez utóbbiak elegye: metán, propán, propán/bután, acetilén. Mindezekről az alábbi táblázat nyújt összefoglalót.

A spektrometriában használt fontosabb lángok összetétele, jellemzői és alkalmazási területe					
Éghető gáz	Égést tápláló gáz	Maximális lánghőmérséklet [≡ C]	Max. égési sebesség [cm/s]	Lángtípus	Alkalmazási terület
hidrogén	levegő	2000–2100	350–400	turbulens	FES
hidrogén	oxigén	2550–2700	900–1400	turbulens	FES
acetilén	oxigén	3050–3150	1100–2450	turbulens	FES
metán	oxigén	2700–2800	370–390	turbulens	FES
metán	levegő	1700–1950	40–55	lamináris	FES
propán	levegő	1980	82	lamináris	FAAS
propán/bután	levegő	1920	80	lamináris	FAAS
acetilén	levegő	2400	160–260	lamináris	FES/FAAS
acetilén	dinitrogén-oxid	2950	285	lamináris	FAAS
hidrogén	argon	980	40	diffúziós	FLAAS

A táblázat adataiból látható, hogy a tiszta oxigénnel előállított **turbulens lángok** égési sebessége kb. 5-10-szerese a levegővel táplált lamináris lángokénak. Ezeket a lángokat a nagy égési sebesség miatt nem lehet előkeverni, mert nagy a visszaégés veszélye, ami könnyen robbanáshoz vezet. (Ezért veszélyes a tiszta oxigén használata bármilyen égéshez!) Emiatt a turbulens lángokhoz olyan speciális égőfejet használnak, ahol az éghető gáz csak az égőfejből kilépve találkozik az oxigénnel.

Turbulens lángokat általában egyes lángfotometriás mérésekhez (FES) még ma is használnak, de a **lángfotometria gyakorlatában a lamináris acetilén-levegő láng** a meghatározó.

A szénhidrogének levegőben való elégetése **lamináris lángot** eredményez. Mivel ezek a lángok biztonságosak, és a levegő kényelmesen adagolható gázpalackból vagy kompresszor segítségével, mind a lángemissziós (FES), mind a láng-atomabszorpciós terület (FAAS) használja őket.

Az atomabszorpciós alkalmazások között előfordul a hidrogén-argon összetételű **diffúziós láng** is. Ez is előkevert láng, ami azonban az égéshez szükséges oxigént a levegőből nyeri annak diffúziós bejutása révén.

A hidrogén-argon láng különlegessége, hogy teljesen színtelen, ezáltal nincs háttér-sugárzása, ami főleg a 180–220 nm UV-tartományba eső rezonanciavonalú elemek lángatomizációjú atomabszorpciós meghatározása során előnyös.

A lángfotometriás mérésekhez manapság leggyakrabban **acetilén-levegő lángot** használnak.

A láng részei

Az alábbi ábra a szénhidrogén-levegő lángok jellemző részeit (zónáit) mutatja a gyakran használt acetilén-levegő láng példáján:



Az utóégési zónában fejeződik be az égési folyamat.

A reakciózónában megy végbe az égés: a C-tartalom szén-dioxidá, a H-tartalom vízzé ég el. Itt a legnagyobb a hőmérséklet.

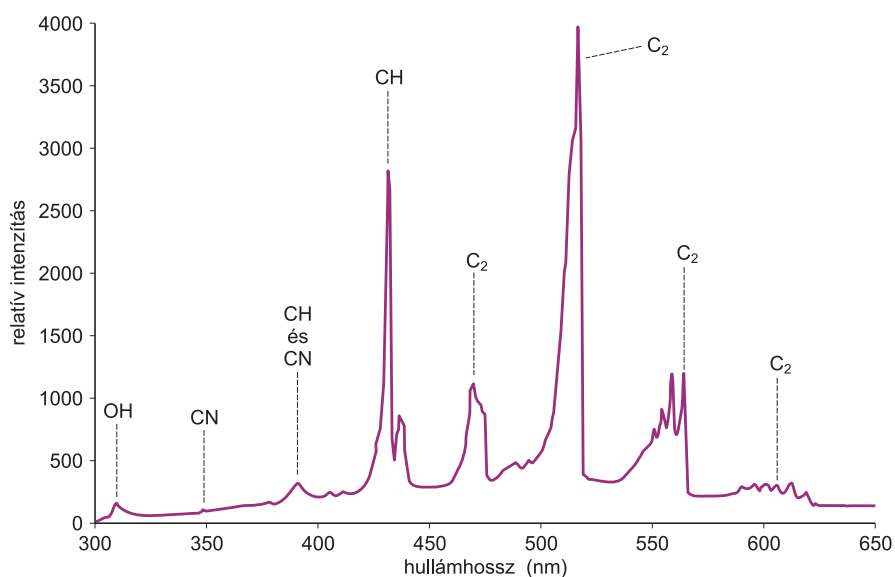
Az előmelegedési zónában még nincs égés, a lángba kerülő nedves aeroszol deszolvatációját segíti.

A beáramlási zónában a gázok elegyednek.

A láng legfontosabb rész a **reakciózóna**, ahol a szénhidrogén-gázok szén-dioxidá (CO_2) és vízzé (H_2O) oxidálódnak gyökös típusú láncreakcióban, melynek során számos gyök jelenik meg: $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}$, $\cdot\text{CO}$, $\cdot\text{C}$, $\cdot\text{C}_2$, $\cdot\text{CN}$, $\cdot\text{NO}$, $\cdot\text{NH}$, melyek már eleve gerjesztett állapotban képződnek, vagy gerjesztett állapotba kerülnek.

A folyamat ugyanis olyan gyors, hogy a keletkező gyökök a reakciólépéseknél sokkal lassabb diffúzióval nem tudnak a zónából tovább kerülni az utóégési zónába, ezért felszaporodnak, és mivel a termelődő reakcióhő sem tud elég gyorsan távozni a környezetbe, a felhalmozódó energia a gyököket gerjesztett állapotba hozza. A gyökök aztán alapállapotba visszatérve kisugározzák a gerjesztett energiát: ettől világít a reakciózóna intenzív világoskék színnel.

A szénhidrogén-lángok emissziós spektrumában a fenti gyökök jellegzetes sávokat hoznak létre:



Az OH- és CN-sávok a kisebb hullámhosszak (közele UV) tartományában, a CH- és a C₂-sávok pedig nagyobb hullámhosszaknál jelentkeznek, gyakorlatilag a teljes látható színekpet átfedve.

Jellegzetes OH-sávok mutatkoznak pl. a 281, 295, 306, 348 és 380 nm környékén.

CN-sávok a 358 és 386 nm tájékán azonosíthatók.

Megjelennek a spektrumban a CO-, CO₂- és N₂-molekulasávok is, ezek intenzitása azonban jóval kisebb.

Az előzőkkel magyarázható, hogy a reakciózóna és a közvetlenül fölötte lévő rész a láng legmelegebb része, általában ezt a **megfigyelési magasságot** használjuk mind a láng-emissziós, mind a lángatomizációjú atomabszorpciós meghatározásokhoz.

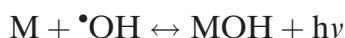
Egyes gyökök (pl. •H, •CN, •C₂) az atomizáció szempontjából kedvezően hatnak, amennyiben redukáló sajátosságuk révén csökkentik a lángban a termotabil fém-oxidok kialakulását, más gyökök viszont (pl. •O és •OH) éppen az oxidok és hidroxidok kialakulását segítik. Ez abban az esetben előnyös, ha könnyen bomló oxidokról van szó.

Inert gázok jelenléte – mint pl. a levegő nitrogéntartalma (N₂) – a láng hőmérsékletét csökkenti: részben azért, hogy hígul a gázelegy, részben pedig a gyökös láncreakció egyes lépéseire gátló hatást fejt ki. Az égést tápláló gáz (levegő) nitrogéntartalmából képződnek továbbá a sávosan sugárzó nitrogéntartalmú gyökök (•CN, •NO, •NH, •N₂).

Szerves oldószerek jelentősen módosíthatják a lángot. Az éghető szerves oldószerek megnövelik a lángban az éghető anyag mennyiségét, ami fokozza a termelődő hőt, megnövelve a láng térfogatát, és ezen keresztül megváltoztatva annak szerkezetét. Halogénezett szénhidrogéneknek kioltó hatásuk is lehet.

Mindezekkel együtt fontos megemlíteni, hogy szénhidrogén-lángoknál a sávos emissziós színek mellett mindig jelentkezik **folytonos háttérsugárzás** is. Ezt részben a lángba jutott mintaoldat és annak alkotói okozzák.

Pl. az alkálifémek és alkáliföldfémek lángfotometriás meghatározásakor igen gyakori az •OH-gyök és a gőz állapotú fématom reakciója, melynek során fém-hidroxid molekula képződik, a folyamat azonban fénykibocsátással is jár:



Folytonos sugárzást okoznak a lángban végbemenő mindazon folyamatok is, melyeknél az energiaátadás nem kvantált: ilyenek lehetnek pl. az ütközések vagy a láng hidegebb részein bekövetkező ion-rekombinációs lépések.

Az égési folyamat a láng **utózónájában** fejeződik be. Az utózónában sokkal kevesebb a gyökök száma, ezért az utózóna hőmérséklete is kisebb.

Jellegzetes utózóna-reakció a CO $\xrightarrow{\text{O}_2}$ CO₂ átalakulás, amely főleg a láng szélén, a levegővel érintkező rétegben megy végbe; ez a reakció okozza a láng külső burkának világosabb kék színét.

A lángfotometriás lángok előállításához ún. Mäker-égőfejet használnak, melynek sajátossága, hogy a gázok több (sok) lyukon keresztül kiáramolva hozzák létre a lángot. Alkalmazásuk jellemzően a kis sebességgel égő lángokhoz ajánlott.



Mäker-égőfej

A lángok összetétele

A lángba juttatott anyagok/vegyületek atomizációját a láng hőmérséklete és összetétele nagy mértékben befolyásolja. Az a cél, hogy a mérendő elem minél nagyobb mértékben atomizálódjon, a vegyületekből minél nagyobb számban keletkezzenek szabad állapotú atomok (atomgőzök).

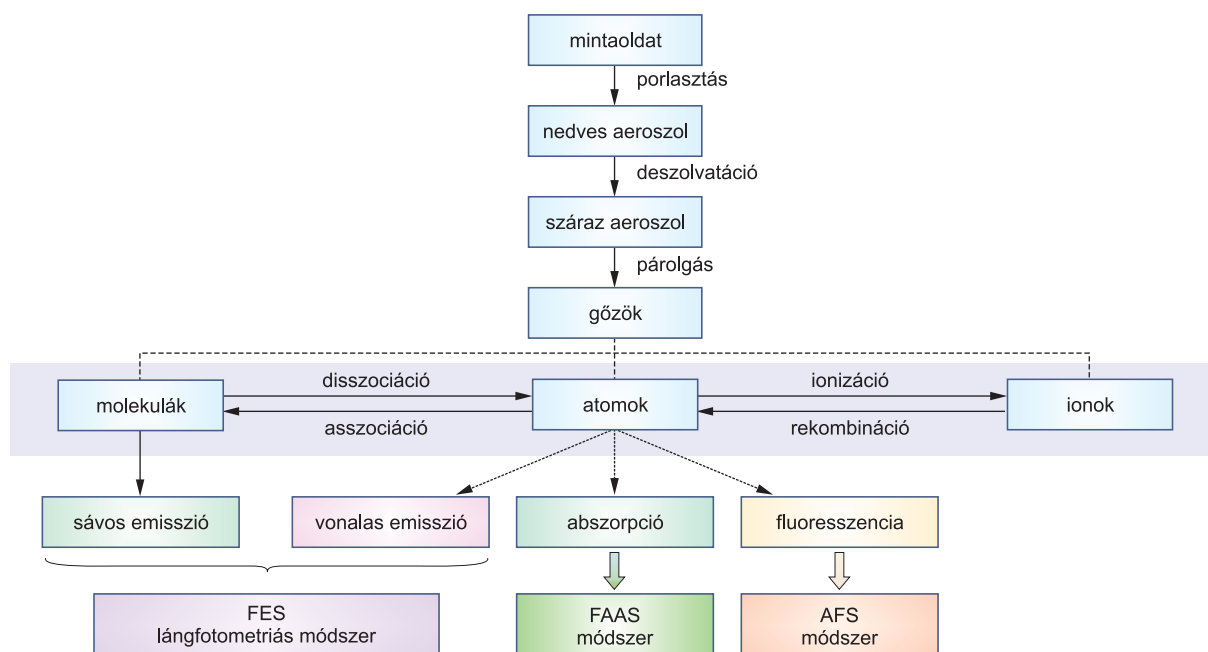
Az atomizáció természetesen elsősorban a láng hőmérsékletének függvénye – hiszen ez határozza meg az átadott energia nagyságát –, a szabad atomok keletkezési folyamataiban azonban a láng oxidatív és redukív sajátságai is fontos szerepet játszanak. A szénhidrogén-láng oxidációs és redukációs tulajdonságait az éghető gáz és az égést tápláló gáz sztöchiometrikus aránya szabja meg, amit leginkább a **szén-oxigén arány** (C:O) jellemez. Acetilén-levegő láng esetében:



Ha lángban a $\text{C} : \text{O} < 0,4$ ☞ az oxigén túlsúlya miatt a láng oxidáló hatású lesz, ha pedig $\text{C} : \text{O} > 0,4$ ☞ a láng oxigénben szegény és redukáló sajátságú lesz. Az oxidatív vagy redukív jelleg pl. akkor válik fontossá, amikor olyan elemek meghatározására kerül sor, amelyek a lángban oxidokat képeznek: ilyenkor redukatív lángösszetételt kell kialakítani az oxidképződés csökkentésére.

Fizikai és kémiai folyamatok a lángfotometriás mérések során

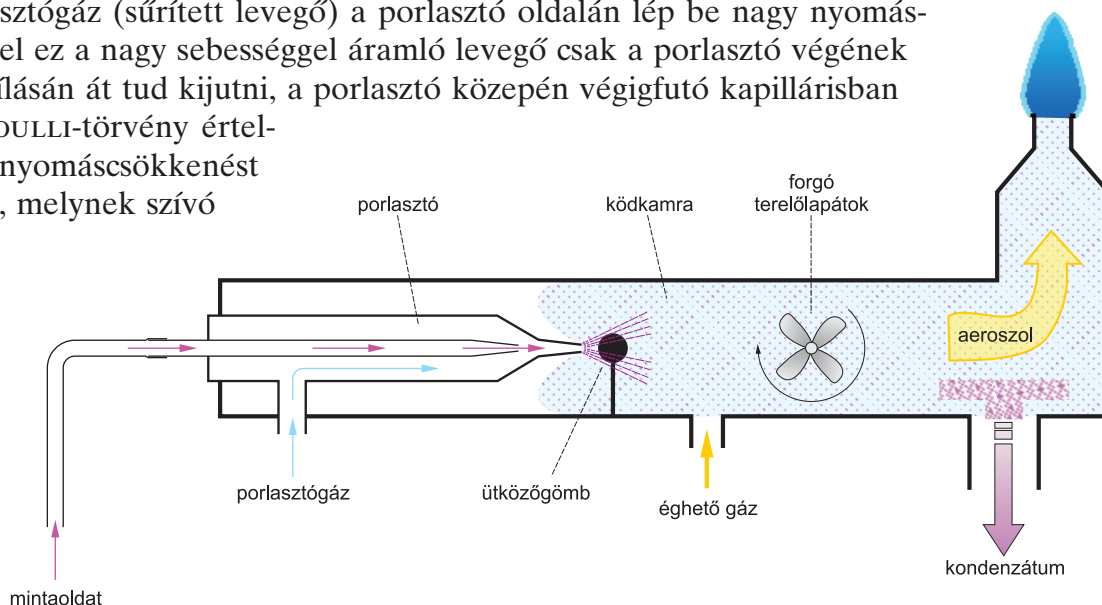
A mintaoldatot porlasztással aeroszol formában juttatjuk a lángba, ahol a meghatározás során az alábbi blokséma szerinti fontosabb folyamatok mennek végbe, és az alul jelzett analitikai módszerek alkalmazását teszik lehetővé:



A mintaoldat lángba juttatása; porlasztás

A porlasztás célja, hogy a mintaoldat aeroszol formában, egyenletes sebességgel jusson a lángba. Az oldatoknak mikroméretű cseppekké való alakítására többféle porlasztási eljárást is kidolgoztak, de a lángfotometriában gyakorlatilag a nagy sebességű gázáram segítségével megvalósított **pneumatikus porlasztást** alkalmazzák. Ez a legrégebbi eljárás, többféle változata közül az ún. koncentrikus pneumatikus porlasztó a legelterjedtebb.

A porlasztógáz (sűrített levegő) a porlasztó oldalán lép be nagy nyomással. Mivel ez a nagy sebességgel áramló levegő csak a porlasztó végének szűk nyílásán át tud kijutni, a porlasztó közepén végigfutó kapillárisban a BERNOULLI-törvény értelmében nyomáscsökkenést idéz elő, melynek szívó hatása



szívja fel folyamatosan a mintaoldatot. Amint a mintaoldat kilép a kapillárisból, a nagy nyomású levegőáram apró cseppekre szaggatva préseli ki a porlasztó végén a ködkamrába. A cseppecskék itt azonnal nekicsapódnak az ütközőgömbnek, ami a méretüket tovább csökkenti. Bekerülve a terelőlapátok gyorsan forgó lemezei közé, az áramlásuk lelassul, sebességük méret szerint rendeződik, és csak a legapróbb méretű aeroszol jut át a propellerszárnyak között; a nagyobb méretű cseppek leülepedve kondenzálódnak, és kifolynak a ködkamrából. A lángba irányított vizes aeroszol **cseppmérete < 5 mm**, ami biztosítja, hogy a minta egyenletesen eloszlatva kerüljön be a lángba, annak teljes térfogatába.

Az aeroszol cseppméretét alapvetően a felületi feszültség nagysága határozza meg; minél kisebb a felületi feszültség, annál könnyebb a cseppek 'aprításával' egyre inkább növelni az összfelületet, azaz annál könnyebb egyre kisebb méretű cseppeket létrehozni.

A pneumatikus **porlasztás hatásfoka** mindössze 5-10%; azaz a beszívott mintaoldatnak csupán ilyen kis részét tudjuk 5 μm -nél kisebb átmérőjű cseppekké alakítani. Igen fontos viszont, hogy ezen belül időben állandó legyen a porlasztási hatásfok, mert csak ezáltal biztosítható, hogy minden mérés során ugyanannyi mintaoldat jusson a lángba.

A **porlasztási sebesség** (v) elsősorban a porlasztó kapilláris két vége közötti nyomáskülönbségtől (Δp) és az oldat viszkozitásától (η) függ. A HAGEN-POISEUILLE-törvény szerint az l hosszúságú, r sugarú csövön kiáramló gáz V térfogata t idő alatt:

$$v = \frac{V}{t} = \frac{\Delta p r^4 \pi}{8l\eta} + \frac{\Delta p r^3 \pi}{2lB} \quad \text{HAGEN-POISEUILLE-egyenlet gázokra}$$

Kis átmérőjű kapillárisokban a kapilláris falán adszorbeálódott gágréteg leszűkíti a keresztmetszetet, ezáltal jelentősen növelni kell a nyomáskülönbséget az áramoltatáshoz.

A hatást B állandóval lehet figyelembe venni.

Vizes oldatok esetében a porlasztási sebesség általában $4\text{-}5\text{ cm}^3$ mintaoldat percenként. A víznél kisebb viszkozitású szerves oldószerek (etanol, metil-izobutil-keton) porlasztási sebessége ennél nagyobb. (Szerves oldószerek mintaoldatokkal főleg az extrakciós mintaelőkészítéseket követően dolgozunk.)

Tekintettel a felületi feszültségnek és viszkozitásnak a porlasztási jellemzőket befolyásoló hatására, mindig ügyelni kell arra, hogy a mintaoldatok és a kalibráló oldatok oldószere azonos legyen, összetétele pedig hasonló, kiküszöbölendő a porlasztási paraméterek változásaiból eredő mérési hibákat.

Szilárd aeroszol (szilárd permet) keletkezése és párolgása

A porlasztással a lángba juttatott nedves aeroszorból a szilárd aeroszol képződése és párolgása egyaránt bonyolult folyamat, amit számos tényező (összetétel, koncentráció, hőmérséklet, illékonyság, oldhatóság, zárványképződés) befolyásol. Modellezése is nehéz, mert az egyes jellemező sajátságok esetenként ellentétesen hatnak (pl. a nagyobb oldhatóság nem mindig jelent nagyobb illékonyságot), ill. sok esetben az egyedi sajátságok is jelentősek valamely vegyület esetében.

Általánosságban elmondható, hogy az aeroszolcseppből **legelőször mindig a legrosszabbul oldódó só válik ki** – és képez mikrokristályokat –, majd az oldhatósági sorban utána következő és így tovább. Azt tehát, hogy a meghatározandó fémion sóként kiválása hányadik a sorban, a mellette jelenlévő fémionok és anionok együttesen határozzák meg attól függően, hogy milyen kation-anion kombinációk jöhetnek szóba szilárd sóként, és azoknak milyen az oldhatósága.

Ha többféle anion is jelen van az aeroszolcseppben, **a fémionok mindig azzal az anionnal képeznek szilárd aeroszolt, melynek illékonysága a legkisebb.**

A gyakoribb anionokat tekintve az illékonyság $\text{Cl}^- \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ sornak felel meg, azaz legkönnyebben a kloridok, legnehezebben pedig a foszfátok párolognak. Savas oldatokból – mint amilyen a mintaoldat is – ugyanis előbb mindig a sósav (HCl), majd a salétromsav (HNO₃) stb. párolog el, és a fémion számára az aeroszolcseppben legtovább maradó szulfát- vagy foszfátion jut, amivel szilárd sót alkothat.

Ha a mintaoldatban komplexképző ligandumok is jelen vannak, melyek egy-egy fémionhoz kötődve és azt körülveve álcázzák az anionok elöl – megakadályozva a csapadékképződést –, a fémionok mindig a legstabilabb komplexet kialakító ligandummal képeznek szilárd aeroszolt. Ilyen értelemben tehát a komplexképzőkkel javítható az oldhatóság; célszerű pl. cianidot (CN⁻) alkalmazni, ami igen erős komplexképzőnek számít.

Az atomizációra és az emisszióra vezető lépések

A konkrét lépések a nátrium-klorid (NaCl) példáján szemléltetve:

Az oldószert (víz) elpárolgása: $\text{NaCl}_{(aq)} \rightarrow \text{NaCl} + \text{aq}$

Szilárd permet keletkezése: $\text{NaCl}_{(aq)} \rightarrow \text{NaCl}_{(sz)}$

Párolgás: $\text{NaCl}_{(sz)} \rightarrow \text{NaCl}_{(g)}$

Disszociáció: $\text{NaCl}_{(g)} \rightarrow \text{Na}_{(g)} + \text{Cl}_{(g)}$

Gerjesztődés: $\text{Na}_{(g)}^0 \xrightarrow{h\nu} \text{Na}_{(g)}^*$

Emisszió: $\text{Na}_{(g)}^* \rightarrow \text{Na}_{(g)}^0 + h\nu$ **vonalas atomemisszió**

A láng hőmérsékletén a gerjesztés mellett mindig jelentkezik ionizáció is:

Ionizáció: $\text{Na}_{(g)}^0 \xrightarrow{h\nu} \text{Na}_{(g)}^+$

Mindezek mellett a molekulák és az ionok is gerjesztődhetnek:

$\text{NaCl}_{(g)}^0 \xrightarrow{h\nu} \text{NaCl}_{(g)}^*$ majd $\text{NaCl}_{(g)}^* \rightarrow \text{NaCl}_{(g)}^0 + \text{fény}$ **sávós emisszió**

$\text{Na}_{(g)}^+ \xrightarrow{h\nu} \text{Na}_{(g)}^{+*}$ majd $\text{Na}_{(g)}^{+*} \rightarrow \text{Na}_{(g)}^+ + h\nu$ **vonalas ionemisszió**

Az atomizáció hatásfoka

A lángfotometriás méréseknél az atomizáció hatásfokát a fentebb felsorolt és részletezett **fizikai és kémiai folyamatok együttesen** határozzák meg: a folyamatsor a mintaoldattól a lángban keletkező szabad atomok keletkezéséig tart. Az atomok lángbeli koncentrációját a gőz halmazállapotú részecskék (atomok, molekulák, ionok) koncentrációja, a molekulák disszociációja és az ionizáció határozza meg. A folyamatsor egyes lépéseit tekintve általánosságban elmondható, hogy a gyakorlatban csak **kis részük megy végbe 100%-os mértékben**. Mindezekkel együtt az atomizáció hatásfokának számításakor/megállapításakor valamennyi fentebb említett folyamatot figyelembe kell venni. Ezért is fontos a mérési paraméterek stabilitása és állandó értéken tartása. Természetesen ezek között a különböző lángok összetétele és hőmérséklete kiemelt paraméternek számít.

Összességében elmondható, hogy az **atomizáció hatásfoka** a lángfotometriás méréseknél az egyes elemeket tekintve nagyon eltérő lehet.

A lángfotometriásan mérhető fontosabb elemek atomizációs hatásfoka 2400°C-hőmérsékletű acetilén-levegő lángban:

Li: 12%	Na: 100%	K: 9,3%	Rb: 100%	Cs: 70%
	Mg: 100%	Ca: 7%	Sr: 6,8%	Ba: 0,18%
		Mn: 60%	Fe: 84%	Cu: 100%

Ionizáció és egyéb zavaró hatások

Lángfotometriás méréseknél az **alkálifémek ionizációja** igen **jelentős**.

Sztöchiometrikus összetételű acetilén-levegő lángban a szokásos koncentrációkat alkalmazva kb. az alábbi mértékű ionizációfokkal lehet számolni:

Li: 10% Na: 20% K: 60% Rb: 75% Cs: 95% annak megfelelően, hogy ezen elemek ionizációs energiája a feltüntetett sorrendnek megfelelően egyre kisebb.

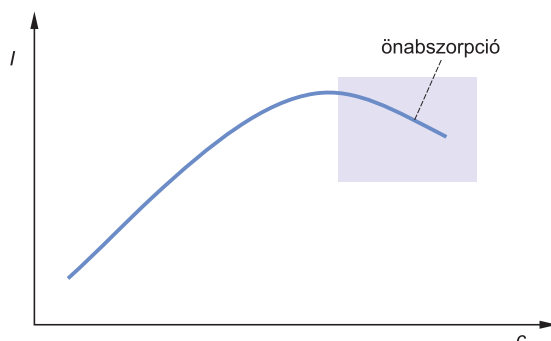
Mivel az ionizálódott részecskék a mérés számára elvesznek, ezért törekedni kell az ionizáció visszaszorítására:

- Kisebb lánghőmérséklet alkalmazása; ez azonban ronthatja az atomizáció hatásfokát, továbbá a gerjesztési energiát is mindenképpen biztosítani kell.
- **Ionizációs pufferek** használata: a mérendő elem ionizációs energiájánál kisebb ionizációs energiájú elem sójának adagolása a mintaoldathoz (pl. a nátrium meghatározásakor kálium-klorid (KCl) használata).
 - Ionizációs pufferként a legkisebb ionizációs energiájú cézium alkalmazása ajánlott általában (pl. CsCl), ám mivel a cézium-sók igen drágák, gyakran kálium-kloridot (KCl) használnak.

Az ionizáció mellett további **zavaró hatások** is jelentkezhetnek a lángban:

- Nagyobb koncentrációk mérésekor gyakran fellép az **önabszorpció** jelensége, amikor valamelyik elem gerjesztett atomjai által kisugárzott fényt ugyanennek az elemnek a láng külső részében lévő még vagy már nem gerjesztett állapotban lévő atomjai elnyelik, és emiatt az emittált fény intenzitása – főleg nagyobb koncentrációk esetén – nem lesz arányos a koncentrációval.

- az önabszorpció következményeként a kalibráló görbék nagy koncentrációk esetén – amikor a mérendő elemből már nagyon sok atom van a lángban – nemcsak telítésbe mennek át, hanem 'visszahajlanak'.



- Az **alkálifémek könnyen oxidálódnak** – alkálifém-oxidokat hozva létre – csökkentve ezáltal a vonalas emisszió intenzitását – és növelve a sávos intenzitást –, ezért a meghatározásuk során a redukív jellegű lángok alkalmazása előnyösebb.
- Az alkáliföldfémek egyes sói (pl. szulfátok, foszfátok, szilikátok, alumínátok) a levegő-acetilén láng hőmérsékletén nehezen disszociálnak, ún. **termostabil vegyületek** alkotnak, ami számottevően ronthatja az atomizáció hatásfokát.
 - Ha ez a hatás az anionok jelenlétével van összefüggésben, akkor **anionzavarásnak** nevezzük, ha pedig töményebb savak jelenléte okozza – melyek pl. a feltárás során kerültek a mintába –, akkor **savhatásként** említhető.

A savhatás azáltal küszöbölhető ki, ha híg sósavas vagy salétromsavas oldatokat használunk, melyekből nem szabadulnak fel termostabil sókat képező anionok.

A termostabil vegyületek képződésének csökkentése érdekében növelhetjük a lánghőmérsékletet – ami viszont fokozhatja az ionizációt –, vagy más összetételű lángot használunk a nagyobb hőmérsékleten.

Használhatunk olyan **mátrixmódosító segédanyagokat** is, melyek a lángba juttatva csökkentik a termostabil vegyületek képződését.

Ilyenek pl. az ún. **felszabadító adalékok** (*releasing agent*), melyek a zavaró anionnal stabil vegyületet képezve 'felszabadítják' a mérendő elemet az anionhatás alól.

A foszfát-ionoknak (PO_4^{3-}) Ca^{2+} -ionokra gyakorolt zavaró hatása jelentősen csökkenthető **lantán-sók** (pl. LaCl_3) mintaoldathoz való adagolásával. A keletkező lantán-foszfát ugyanis termikusan stabilabb, mint a kalcium-foszfát, ezért a foszfát-ionok a lantán-sóban kötve maradnak a kalcium atomizációja során, így a kalcium a mérés számára felszabadul.

- Bonyolultabb összetételű minták átmenetifém-tartalmának (pl. mangán, vas, réz) lángfotometriás meghatározásakor ajánlott a **védő adalékok** (*protecting agent*) alkalmazása. Ezek olyan komplexképző anyagok, melyek a mérendő ionnal nagyon stabil komplexet képeznek, és mellőle minden egyéb komplexképző és zavaró iont kiszorítanak, így a vizsgálandó elem egyetlen komplexféleségben lesz jelen, ami egységesebbé és könnyebbé teszi az atomizációját.

Pl. a Fe^{3+} - és Mn^{2+} -ionok mérése előtt feleslegben adagolt **kálium-cianid** a minták teljes iontartalmát stabil cianid-komplexbe viszi, és mivel az elemek ebből

a formából fognak egységesen atomizálódni, a többi jelenlévő zavaró komponens/ion hatása kevésbé számít.

Vérszérum kalciumtartalmának meghatározásakor **EDTA komplexképzőt** adagolnak (megfelelő pH-n), ami a Ca^{2+} -ionokkal stabil komplexet képezve mintegy „kiemeli” a Ca^{2+} -ionokat a többi, ligandunként szóba jöhető komponens környezetéből.

- Biológiai eredetű minták esetén jelentős lehet a **mátrixhatás** is, ezért nagyon fontos a megfelelő kalibrációs módszer alkalmazása.
 - A kalibráló oldatok összetétele minél jobban közelítse a mintaoldatok összetételét, hogy a zavaró hatások összessége hasonló mértékű legyen.
 - Célszerű standard addíciós módszert használni a kalibrációhoz (lásd fentebb), mivel így a mérendő oldat és a mintaoldat mátrixa azonos.

A lángfotometriás módszer jellemzői, előnyei:

- egyszerű
- gyors: a mintaoldatból valamely elem 10-15 s alatt meghatározható
- a mérés pontos és precíz
- a zavaró hatások viszonylag könnyen csökkenthetők és jól kézben tarthatók
- könnyen automatizálható
- költsége alacsony

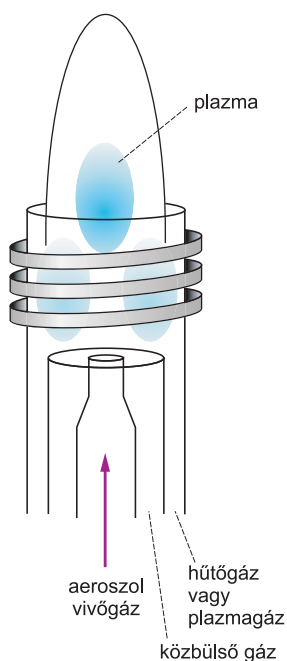
Azokra az elemekre használható elsősorban, melyek könnyen gerjeszthetők, pl. alkáli- és alkáliföldfémek (Li, Na, K, Mg, Ca, Ba); ezekre nézve a kimutatási határ ng/cm^3 nagyságrendű, ami jobb, mint a lángatomizációjú atomabszorpciós meghatározásoké. Mérhető továbbá egyes átmenetifémek (Fe, Mn és Cu), ezek kimutatási határa $\sim 0,1\text{-}1 \text{ mg}/\text{cm}^3$.

A mennyiségi elemzések megbízhatósága 1-2%.

A lángfotometria vizek, talajok, környezeti és biológiai minták (pl. vizelet, vérszérum, szervekből készült kivonatok), élelmiszerek, vegyszerek stb. elemzésére alkalmas.

3.4.2.5. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria; ICP AES

(ICP \equiv *Inductively Coupled Plasma*)



A módszer neve az emissziós sugárforrásként alkalmazott plazmaállapot létrehozásának módjára utal.

Az ICP spektrométer tulajdonképpen két részből áll: a plazma sugárforrásból, a működtetéséhez szükséges rádiófrekvenciás generátorral és mintabeviteli egységekkel, valamint a plazma által kibocsátott fény felbontására és intenzitásának mérésére alkalmas spektrométerből.

A plazma sugárforrást három koncentrikus kvarccsőben áramló argongáz hozza létre. A plazmaégőt körbevevő indukciós tekercsbe nagyfrekvenciás áramot vezetve, egy, a mellékelt ábrán bejelölt erővonalakkal jellemzett elektromágneses tér jön létre. Ennek előjele másodpercenként $27,12 \cdot 10^6$ -szor változik, melyet minden töltéssel bíró részecske megpróbál követni. Ily módon a nagyfrekvenciás tér energiája átadódik a plazmát alkotó elektronoknak és ionoknak.

A plazma begyűjtéséhez a tekercs által közrefogott térben elektroncsírákat kell létrehozni, melyet Tesla-kisüléssel (Tesla-szikkra) lehet egyszerűen megvalósítani.

A *skin*-hatás miatt kialakuló toroidális (gyűrű alakú) plazma lehetővé teszi az aeroszolok jó hatásfokú bevitelét az 5000–7000 K hőmérsékletű analitikai csatornába, elkerülve az alapállapotú atomok külső plazmaköpenybe jutását. Ennek következtében önabszorpciómentes, optikailag átlátszó plazma jön létre.

Plazmaállapotban az atomok részben vagy egészben elvesztik elektronjaikat; az ún. forró plazmában – ami akár több millió °C hőmérsékletű is lehet – jobbra atommagok vagy atomtörzsek (atommag és a belső 1-2 elektronhéj) vannak jelen (pl. a csillagokban vagy a villámban), míg a hideg plazma – ilyen az ICP is – csak kismértékben ionizált atomi részecskéket tartalmaz.

A ICP-sugárforrás $10^{13} - 10^{15}$ elektron/cm³ elektronkoncentrációval jellemezhető.

A gerjesztési és ionizációs folyamatok elsődlegesen gyors elektronokkal való ütközések révén mennek végbe.

A gyakorlatban elsősorban tiszta argonplazmát alkalmazunk, melyben alapállapotú, gerjesztett és ionizált argonatomok (Ar^+) egyaránt jelen vannak.

A gerjesztett állapotú argonatomok közül kiemelt szerepet játszanak a metastabil állapotúak, melyek relatív hosszú élettartamuknak (10^{-2} s) köszönhetően ionizálni és ionizálódni is képesek, ezért ún. puffer szerepet töltenek be.

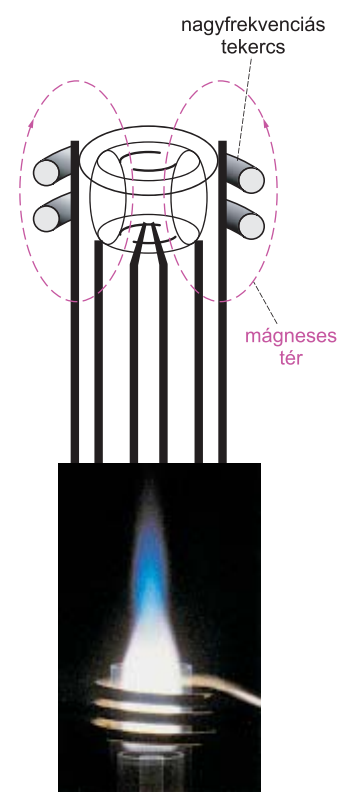
A plazmaégők méretét és alakját úgy alakítják ki, hogy a plazmát az áramló argon gáz folyamatosan az égő tetejére tolja.

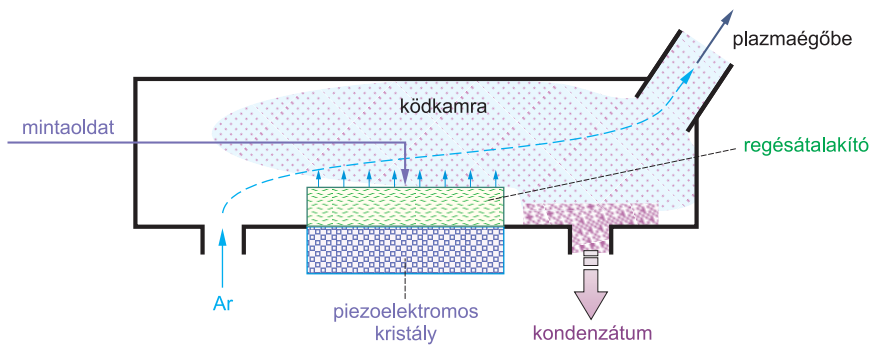
A vizes vagy szerves oldószeres mintaoldatot általában perisztaltikus pumpa juttatja a porlasztóba, ahonnan az aeroszol argon vivőgáz közvetítésével alulról (axiális irányból) kerül a plazmába.

Az ICP módszernél többféle típusú porlasztót is alkalmaznak. A lángfotometriás módszerrel megismert pneumatikus porlasztó különböző változatai mellett elsősorban az ultrahangos porlasztó előfordulása gyakori.

Az ultrahangos porlasztóban egy piezoelektromos kristály nagy frekvenciával (> 1 MHz) rezeg. Rezgéseit a rezgésátvivő (transzduktor) közvetíti porlasztókamrába.

A rezgésátalakító felületére kis térfogati sebességgel ($\sim 0,2-0,3$ cm³/min) juttatott mintaoldatot a nagyfrekvenciás hullámok mechanikai hatása elporlasztja. Az aeroszolt argongáz továbbítja a plazmaégőbe.



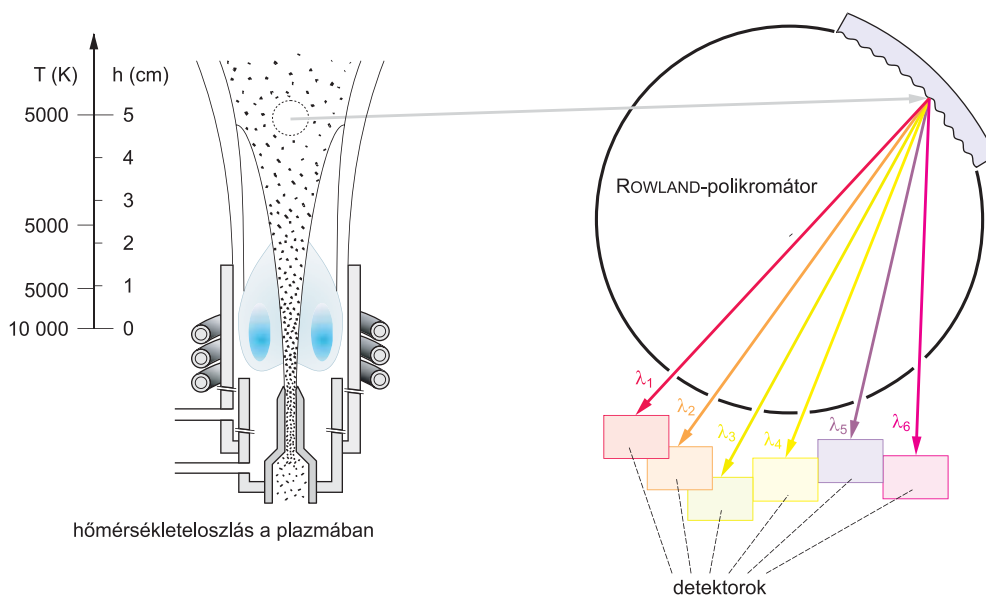


Az ultrahangos porlasztó kb. 10-szeres hatékonyságú, mint a pneumatikus porlasztók; hatásfoka 20-30%-os is lehet, azaz a porlasztóba juttatott oldat 20-30%-át képes 5 mm-nél kisebb cseppekké alakítani.

Túlságosan tömény oldatokból keletkező aeroszol a plazmát kiolthatja, ezért <0,5% só-koncentrációjú oldatok készítése ajánlott.

Lehetőség van száraz aeroszol bevitelére is. Ilyen esetben a nedves aeroszolt a plazmába juttatás előtt egy deszolvatációs egységben 120–200°C-ra hevítik az oldószer elpárologtatása céljából, majd az oldószergőzőket kondenzáltatják egy hűtött vezetékben.

Az argon vivőgáz axiális irányból a plazma aljának középső részébe juttatja az aeroszolt, ami a plazma közepében enyhén kúposodó profillal áramlik felfelé. Ezáltal a plazma és a fölötte lévő térrész külső felén kevés számú atom és ion található, így a plazma belsejéből az atomok és ionok által kibocsátott fény nem fog (nem képes) elnyelődni önabszorpció révén a plazma külső rétegeiben.



hőmérsékleteloszlás a plazmában

A plazma hőmérséklete vertikális (függőleges) és horizontális (vízszintes) irányban is különböző, legnagyobb a gyűrű forma belsejében (~10 000 K), legkisebb a plazma közepében (5000–7000 K). A plazmának ebbe a középső részébe – az ún. analitikai csatornába – történik a mintabevitel; a komponensek viszonylag rövid időt (1-2 msec) töltenek ebben a térrészben, ahol az 5000–7000 K hőmérsékleten hamar és nagy mértékben atomizálódnak, gerjesztődnek és részben ionizálódnak is.

Mivel a plazma hőmérséklete vertikálisan is jelentősen változik, ez pedig mind az atomizáció, mind az ionizáció mértékére hat, igen fontos a plazma sugárforrásban az észlelési magasság meghatározása; egy-egy adott elemre nézve ajánlott előzetes méréseket végezni, és/vagy a módszertani útmutatóból tájékozódni.

Észlelési vagy **megfigyelési magasság**ként az indukciós tekercs felső síkjától számított 2-4 cm magasságban lévő plazmatérelmet kell kiválasztani, ahol a vizsgálni kívánt elemek legérzékenyebb színképvonalai a legnagyobb intenzitással mérhetők.

Az ICP-sugárforrás energiája akkora, hogy a **fémek mellett** néhány **félfém** és **nemfémes elem is** (As, Se, P, S) meghatározható, mindösszesen a periódusos rendszer elemei közül kb. 70 szimultán mérhető.

A plazma fényét rendszerint **polikromátor**ba vezetik, ahol az hullámhosszkomponensekre bomlik, melyek intenzitása detektorokkal mérhető. Jellegzetes és „kényelmes” a fényfelbontás és az intenzitásmérés az ábrán látható ROWLAND-montírozású polikromátorral.

Ma már elterjedt, hogy a plazmát körülvevő optikai szálak vezetik a kibocsátott fényt – így kisebb az intenzitásvesztés –, és egy-egy műszer több polikromátort is tartalmaz, mert ezáltal egyszerre több elem mérhető.

Egyetlen polikromátor kimenőréseinek számát ui. a detektorok mint fizikai és térbeli testek helyigénye korlátozza. Jellemzően 20-25 hullámhossz mérhető szimultán, ha elektronsokszorozókat használnak detektorként. Diódasoros detektorok alkalmazása esetén a teljes spektrum is átfogható.

Az ICP-emissziós módszernél gyakran gondot okoz a spektrális **zavaró hatás**, ami a színképvonalak 'átlapolódásából' ered. Ugyanis a mintában jelenlévő valamennyi komponens számos hullámhosszon sugároz, ami összetett minta esetében több száz, vagy akár több ezer, netán tízezer színképvonalat jelenthet. A spektrométerek felbontóképességének növelésével a szisztematikus (rendszeres) hibát eredményező spektrális átfedések száma csökkenthető, de különös figyelmet kell fordítani a zavarásmentes analitikai színképvonalak kiválasztására.

Az esetleges spektrális zavaró hatások felderítése céljából előnyös a polikromátorok mellett egy szkennelő monokromátor alkalmazása, amely lehetővé teszi a színképvonalak profiljának vizsgálatát és a spektrális zavarások feltárását.

ICP-módszerrel egyetlen mintából, **egyszeri méréssel néhány másodperc alatt** – előzetes kalibrációt követően – akár **60-70 elem kvalitatív és kvantitatív analízise elvégezhető**.

Az egyes elemek **kimutatási határa** különböző, általában a **0,1-10 ng/cm³** tartományban mozog.

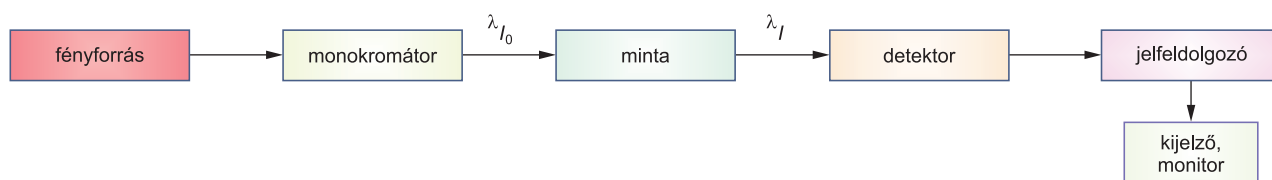
A **kalibráló görbék linearitási tartománya 4-6 nagyságrend**, ami ritka az analitikai módszerek között.

3.4.3. Abszorpciós spektrometria

Az abszorpciós spektrometria fényabszorpció alapján végez minőségi és mennyiségi vizsgálatokat. Jellemzően mintaoldatokat használ.

Az abszorpciós spektrofotometria a fényabszorpció mértékének spektrális eloszlásával foglalkozik, és minta adott hullámhosszon való fényelnyeléséből von le következtetéseket a mintakomponensek mennyiségére vonatkozóan.

Az abszorpciós spektrometria bloksémája:



A megvilágító fényforrás fényéből a monokromátor választja ki a szükséges λ hullámhosszúságú sugarat, amelynek kezdeti I_0 intenzitása – a mintán áthaladva – I intenzitására csökken. A fényelnyelődés mértéke arányos az elnyelő komponens oldatbeli koncentrációjával (LAMBERT–BEER-törvény: lásd alább).

3.4.3.1. A LAMBERT–BEER-törvény és a hozzá kapcsolódó fogalmak

A tiszta anyagok fényelnyelésére vonatkozóan először Pierre BOUGUER francia fizikus állított fel tapasztalati képletet 1729-ben, majd 1760-ban Johann LAMBERT svájci matematikus fogalmazta meg egzakt formában az abszorpcióból eredő fényintenzitás-csökkenés mértékét. A LAMBERT-féle törvényt 1852-ben August BEER oldatok fényelnyelésének vizsgálatára alkalmazta, kidolgozva ezzel az abszorpciós fotometria alapjait.

BOUGUER arra jött rá, hogy a színes folyadékok fényelnyelésének mértéke arányos az elnyelő folyadékréteg vastagságával.

Ha I_0 kezdeti intenzitású fényelvilágítjuk meg az oldatot, annak első, l vastagságú rétegén áthaladva a fényintenzitás a I_1 -re csökken; a csökkenés mértéke tehát I_1/I_0 .

Ha az I_1 intenzitású fénysugár továbbhaladva az oldatban belép a második l vastagságú rétegbe, akkor abban ez a kezdeti intenzitás I_1 lesz, és az áthaladt fény intenzitása ismét csökken, ezúttal I_2 -re: a csökkenés mértéke ekkor I_1/I_0 , és azonos az első réteg intenzitáscsökkenésével. A következő rétegekben hasonló a helyzet, tehát

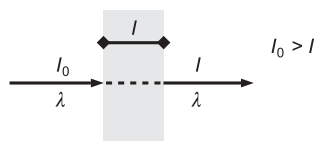
$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{I_2}{I_1}, \text{ melyből } \Rightarrow I_2 = \frac{I_1^2}{I_0},$$

azaz a fényintenzitás csökkenésének mértéke mértani sorral írható le.

LAMBERT ezt a teóriát matematikai formába öntötte: $I = I_0 e^{-kl}$

– ahol $l \equiv$ az elnyelő rétegvastagsága, $k \equiv$ arányossági tényező

Az abszorpció mennyiségi törvényszerűségének meghatározásához tekintsük az alábbi egyszerű elrendezést, amelynél a λ hullámhosszúságú, I_0 kezdeti intenzitású, párhuzamos fénynyaláb merőleges beesési szögben érkezik az l rétegvastagságú fényelnyelő anyagra:



A rétegbe belépő és onnan kilépő fény intenzitásának ΔI különbségét – hangsúlyozandó az intenzitás csökkenését – az alábbi képlettel szokás felírni:

$$\Delta I = I - I_0 \quad \leftarrow \Delta I \text{ előjele negatív lesz}$$

Az intenzitás csökkenés arányos a fénynyaláb kezdeti intenzitásával és a fénynek a fényelnyelő rétegben megtett Δl úthosszával:

$$\Delta I = -a'_{(\lambda)} I_0 \Delta l \quad a'_{(\lambda)} \equiv \text{arányossági tényező, ami a hullámhossztól és az anyagi minőségtől függ}$$

Egzakt összefüggés az intenzitáscsökkenésre akkor írható fel, ha a rétegvastagság kicsiny (dl), és nullához tart; ekkor a dI intenzitáscsökkenést meghatározó differenciálegyenlet:

$$dI = -a' dl$$

– az a' arányossági tényező negatív előjele az intenzitáscsökkenésre utal

A differenciálegyenlet megoldásához a változókat szeparáljuk:

$$\frac{dI}{I} = -a' dl$$

Az egyenletet integrálva:

$$\int \frac{dI}{I} = \int -a' dl$$

$$\ln I = -a'l + C \quad C \equiv \text{integrálási konstans}$$

A C integrálási konstans értéke meghatározható a kezdeti feltételek alapján:

$$\text{ha } l = 0, \text{ azaz a fényelnyelő rétegnek nincs rétegvastagsága} \quad \leftarrow I = I_0$$

A kezdeti feltételek értékeit visszahelyettesítve, majd a két egyenlet egymásból kivonva az integrálási konstans „kiesik”:

$$\ln I_0 = -a' \cdot 0 + C$$

$$-(\ln I = -a'l + C)$$

$$\ln I_0 - \ln I = -a' \cdot 0 + C - (-a'l + C)$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = a'l$$

Áttérve 10-es alapú logaritmusra:

$$\lg \frac{I_0}{I} = al \quad \text{ahol } a' \text{ és } a \equiv \text{abszorpciós koefficiensek és } a = 0,4343a'$$

Az abszorpciós koefficiensek az egységnyi vastagságú réteg fényelnyelését mutatják.

Másképpen kifejezve: az $1/a'$ ill. az $1/a$ érték az a rétegvastagság, melyen áthaladva a fény intenzitása a kezdetinek e -ed (= 2,71-ed), ill. tized részére csökken.

A $\lg \frac{I_0}{I}$ képlet a fényelnyelés (abszorpció) mértékét jellemző **abszorbancia** (A)

$$\lg \frac{I_0}{I} = A$$

Az abszorbancia dimenzió nélküli paraméter.

Az abszorbanciát régebben *extinkciónak* (E) nevezték {*extinkció* \equiv *kioltás*}

A levezetett összefüggéssel kapcsolatban August BEER ismerte fel, hogy oldatokra is alkalmazható, amennyiben az oldott anyag részecskéi – ionok és molekulák – kis fényelnyelő centrumoknak tekinthetők, így az abszorpció mértéke ezek számával, azaz az oldat koncentrációjával (c) lesz arányos. (Valódi oldatok esetében.) Az oldószermolekulák okozta abszorpciót azáltal lehet kiküszöbölni, hogy az oldat fényelnyelését a tiszta oldószeréhez viszonyítjuk.

Mindezek alapján az abszorpciós koefficiens két tag szorzataként fogható fel:

$$a = \varepsilon c \quad \begin{array}{l} \varepsilon \equiv \text{moláris abszorpciós koefficiens} \\ \text{(moláris abszorbancia)} \\ c \equiv \text{koncentráció} \end{array}$$

Az ε moláris abszorpciós koefficiens egységnyi koncentrációjú és egységnyi rétegvastagságú oldatok abszorbanciáját mutatja, ha a c koncentrációt mol/dm³-ben fejezzük ki.

$$\lg \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon c l \quad \text{LAMBERT-BEER-törvény}$$

A LAMBERT-BEER-törvényt sokszor BOUGUER-LAMBERT-BEER-törvénynek is nevezik.

A LAMBERT-BEER-törvény – ahogy említettük – csak valódi oldatokra érvényes az alábbi feltételek teljesülése esetén:

- Az oldatbeli abszorbeáló részecskéknél egymástól függetleneknek kell lenniük, azaz a törvény csak **híg oldatok esetén** alkalmazható, jellemzően $c < 10^{-3}$ mol/dm³ koncentrációtartományban.

Ehhez képest nem túlságosan tömény oldat esetén az oldószer és az oldott anyag közti kölcsönhatások erősségének változása elsősorban az oldat törésmutatóját (n) módosítja, amit a *korrigált moláris abszorbancia* (ε') révén lehet figyelembe venni, és ezáltal a fentnél nagyobb koncentrációk esetén is alkalmazható a LAMBERT-BEER-törvény.

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon n}{(n^2 + 2)^2}$$

- Az abszorbeáló részecskék eloszlásának egyenletesnek kell lennie az oldatban, azaz **homogén oldatok** szükségesek.
- Az oldatban **nem léphet fel fényszóródás**, azaz az oldat tiszta és szennyeződésmentes legyen (pl. szilárd fázisú vagy kolloid méretű részecskéket nem tartalmazhat).
- **Ne változzon az oldószer**; oldószercsere esetén ui. az oldószermolekulák és az oldott anyag között ható kölcsönhatás(ok) jellegének és erősségének változásai következtében változhat az abszorbeáló részecskék elektronszerkezete is, ami a fényelnyelési viszonyokat is befolyásolhatja.

- Az oldatban **ne menjen végbe olyan fizikai és/vagy kémiai reakció**, ami módosíthatja az abszorbeáló részecskék számát (disszociáció, asszociáció, komplexképződés, pH-változás), mert ezáltal változik a fényelnyelő részecskék koncentrációja.
- Legyen állandó a hőmérséklet; a hőmérsékletváltozás hatására az abszorbeáló részecskék elektronszerkezete, energiaállapota is változik, ami a moláris abszorpciós koefficiens értékét is befolyásolja.
 - Hőmérsékletváltozás hatására változhat továbbá az oldószermolekulák és az oldott anyag részecskéi közti kölcsönhatások erőssége is (*lásd fentebb*).
- A beeső fénysugár csak egyetlen hullámhosszúságú fényt tartalmazó, **monokromatikus sugarakból** álljon.
- A beeső fénysugár merőleges beeséssel érkező **párhuzamos sugarakból** álljon, melyek azonos nagyságú utat tesznek meg oldatban.

Az abszorpciós meghatározások során az abszorbancia mellett szokás további paramétereket is használni:

A **transzmittancia** (T) az egyes anyagok vagy oldatok **fényáteresztő-képességét** jelenti az áthaladt és a kezdeti fényintenzitás hányadosaként:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{A transzmittancia értéke 0 és 1 közé eshet: } 0 < T < 1$$

$$\text{A transzmittancia \% (T\%)} \text{ az előbbi 100-szorosa: } T\% = \frac{I}{I_0} 100$$

Az **abszorpciófok** (a) – más néven *relatív intenzitáscsökkenés* – az intenzitáscsökkenés ($I_0 - I$) és a kezdeti intenzitás hányadosa:

$$a = \frac{I_0 - I}{I_0}$$

A **transzmittancia** és az **abszorpciófok** összege mindig 1, megfelelően annak, hogy a fényintenzitás áteresztett hányada és az elnyelt hányad együttesen a kezdeti intenzitást mint egységet jelenti.

$$T + a = 1$$

Felírható összefüggés a **transzmittancia** és az **abszorbancia** között is:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = \frac{I_0}{I}$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad \Rightarrow \quad A = \lg \frac{1}{T} = \lg 1 - \lg T$$

$$A = -\lg T, \quad \text{melyből } T = 10^{-\epsilon cl}$$

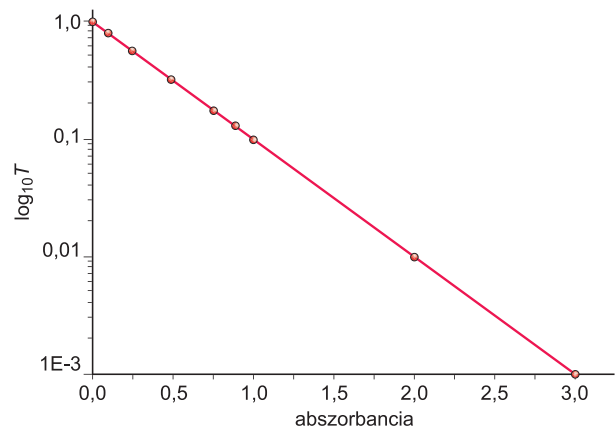
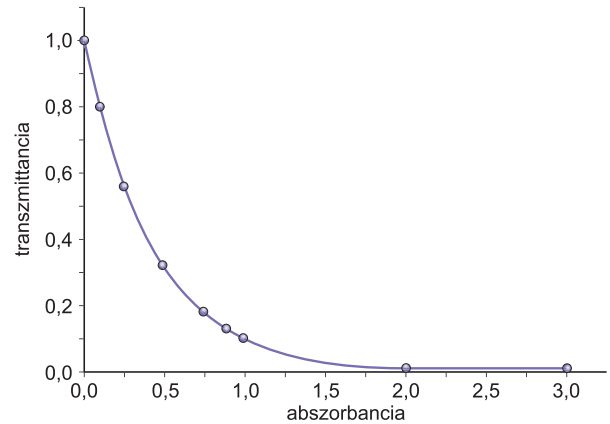
Transzmittancia %-ot használva, a fentihez hasonló behelyettesítésekkel:

$$A = \lg \frac{100}{T\%} = \lg 100 - \lg T\% \quad \Rightarrow \quad A = 2 - \lg T\%$$

Az abszorbancia- és a transzmittancia-értékek „kapcsolatát” mutatja az alábbi táblázat és az ennek alapján elkészített grafikonok:

Abszorbancia	Transzmittancia
$A = \lg \frac{I_0}{I}$	$T = \frac{I}{I_0}$
0	1
0,1	0,79
0,25	0,56
0,5	0,32
0,75	0,18
0,9	0,13
1	0,1
2	0,01
3	0,001

Ha az egyik koordinátatengelyen logaritmusos léptéket választunk ($\log_{10} T$), a két paraméter közti összefüggés lineárisává válik.



3.4.3.1.1. Az abszorbanciaméréssel való koncentrációmeghatározás hibája

A LAMBERT–BEER-törvény alkalmazása során olyan koncentrációjú oldatokat célszerű használni, melyek abszorbanciájának mérésekor a lehető legkisebb hiba jelentkezik a koncentráció meghatározásakor.

Ennek megállapításához tekintsük az alábbi számolást:

$$A = \varepsilon c l \quad \Rightarrow \quad c = \frac{A}{\varepsilon l} = -\frac{\lg T}{\varepsilon l} = -\frac{0,4343 \ln T}{\varepsilon l}$$

Differenciálisan kis *transzmittancia*hibának (dT) megfelelő koncentrációeltérés (dc):

$$dc = -\frac{0,4343}{\varepsilon l} \frac{dT}{T}$$

melyből a koncentráció relatív hibája (dc/c):

$$\frac{dc}{c} = -\frac{0,4343}{\varepsilon l} \frac{dT}{T} \left(-\frac{\varepsilon l}{0,4343 \ln T} \right) = \frac{1}{\ln T} \frac{dT}{T} \quad \Rightarrow \quad \frac{dc}{c} \frac{1}{dT} = \frac{1}{T \cdot \ln T}$$

A dT *transzmittancia*hibának megfelelő dc/c koncentrációhiba akkor a legkisebb, ha a függvény értéke minimális, azaz az első differenciálhányados (derivált) értéke nulla:

$$\left(\frac{dc}{c} \frac{1}{dT}\right)' = \frac{d}{dT} \frac{1}{T \cdot \ln T} = -\frac{1 + \ln T}{T^2 (\ln T)^2}$$

A tört értéke akkor nulla, ha a számlálója nulla:

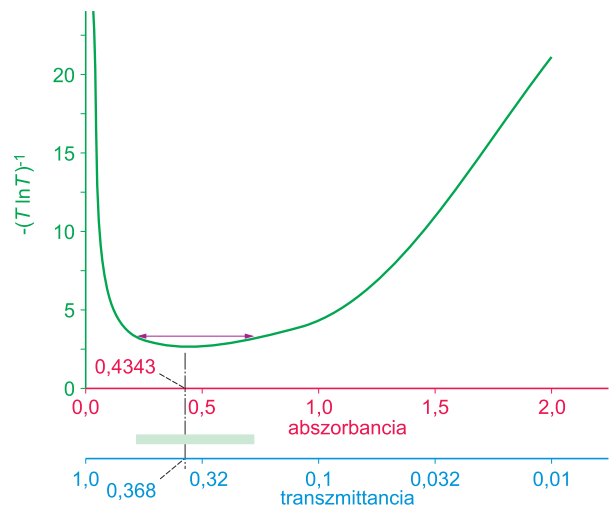
$$-(1 + \ln T) = 0 \quad \Rightarrow \quad -\ln T = 1 \quad \Rightarrow \quad -0,4343 \ln T = 0,4343 \quad \Rightarrow \quad -\lg T = 0,4343$$

$$A = 0,4343 \quad \Rightarrow \quad T = 0,368$$

Tehát akkor legkisebb a koncentrációsámítás hibája, ha az abszorbancia értéke $A = 0,4343$, a transzmittancia pedig ennek megfelelően $T = 0,368$.

Ha az abszorbancia és/vagy a transzmittancia mint független változó függvényében ábrázoljuk a koncentráció relatív hibáját $\left(-\frac{1}{T \ln T}\right)$ mint függő változót, olyan minimumgörbét kapunk, melynek minimuma környezetében a görbe ellaposodik (lásd alábbi ábra).

Ahhoz, hogy a legkisebb hiba terhelje a koncentrációsámítást, olyan koncentrációjú oldatokkal célszerű dolgozni, melyek abszorbanciája az $A = 0,4343$ érték környezetébe esik; ez jellemzően az $A = 0,2-0,7$ tartományt jelenti, ahol – a hibafüggvény görbéje szerint is – a relatív hiba a minimális értékhez képest nem sokkal nagyobb (a görbe minimuma körüli, lapos rész). Transzmittanciát tekintve ez a tartomány a $T = 0,368$ érték körüli, $T = 0,2-0,6$ értékek közti szakasz.



3.4.3.1.2. Koncentrációmeghatározás több komponensű rendszerekben

Ha ugyanabban az oldatban egymás mellett többféle fényelnyelő részecske is jelen van, az oldat fényelnyelésének mérésekor az ezek által okozott abszorbanciaértékek összeadódnak; az **abszorbancia** tehát **additív**.

$$A_\lambda = \sum_{i=1}^n \varepsilon_\lambda^i c_i l$$

Többféle komponens egyenkénti abszorbanciáját akkor lehet meghatározni, ha **annyi hullámhosszon lehet abszorbanciamérést végezni, ahány komponensű a rendszer**; lehetőség szerint célszerű az egyes komponensek abszorpciós maximumának megfelelő hullámhosszakon dolgozni.

Pl. kétkomponensű rendszer esetén, ha egy-ségnyi rétegvastagság (fényút) esetén meg-mérjük az egyik (I), ill. a másik (II) kompo-nens λ_1 , ill. λ_2 hullámhosszán az A_{λ_1} és A_{λ_2} abszorbancaértékeket, akkor az $\varepsilon_{\lambda_1}^I$ és $\varepsilon_{\lambda_1}^{II}$, valamint $\varepsilon_{\lambda_2}^I$ és $\varepsilon_{\lambda_2}^{II}$ ismeretében felírható mindkét mérésre a LAMBERT–BEER-törvény:

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_{\lambda_1}^I c^I + \varepsilon_{\lambda_1}^{II} c^{II}$$

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{\lambda_2}^I c^I + \varepsilon_{\lambda_2}^{II} c^{II}$$

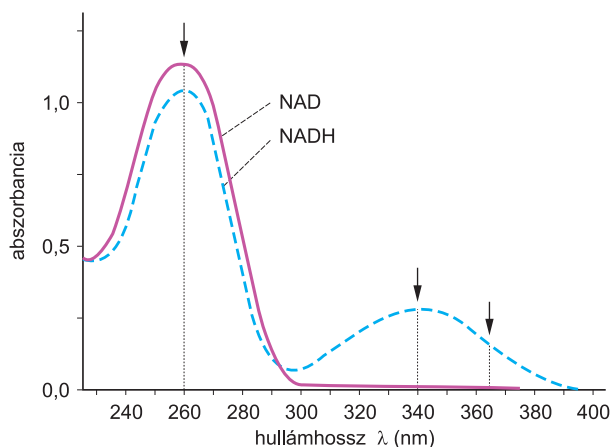
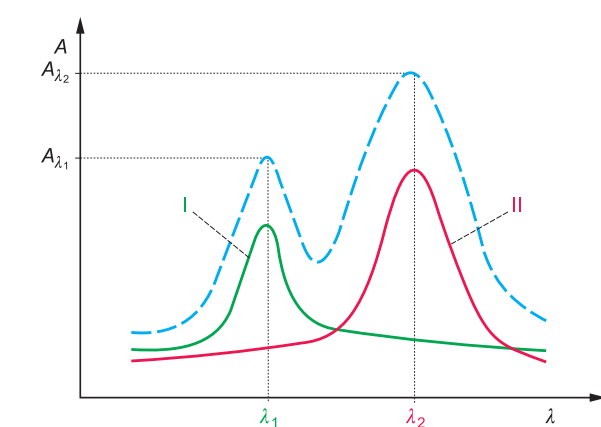
E két egyenletből a c^I és c^{II} kiszámítható:

$$c^I = \frac{A_{\lambda_1} \varepsilon_{\lambda_2}^{II} - A_{\lambda_2} \varepsilon_{\lambda_1}^{II}}{\varepsilon_{\lambda_1}^I \varepsilon_{\lambda_2}^{II} - \varepsilon_{\lambda_1}^{II} \varepsilon_{\lambda_2}^I} \quad \text{és} \quad c^{II} = \frac{A_{\lambda_2} \varepsilon_{\lambda_1}^I - A_{\lambda_1} \varepsilon_{\lambda_2}^I}{\varepsilon_{\lambda_1}^I \varepsilon_{\lambda_2}^{II} - \varepsilon_{\lambda_1}^{II} \varepsilon_{\lambda_2}^I}$$

Szerencsésebb az a helyzet, és egyszerűbb a számítás abban az esetben, ha csak egyik hullámhosszon nyel el mindkét komponens, a másik hullámhosszon pedig csak az egyiknek van mérhető abszorbancaja.

Ez utóbbi hullámhosszon „kényelmesen” ki lehet számítani az egyik komponens koncent-rációját, ennek alapján pedig a másik hul-lámhosszon okozott abszorbancait is, amit az ezen a hullámhosszon mért abszorban-ciából levonva már könnyen számítható a másik komponens koncentrációja.

Ennek tipikus és a biokémiai gyakorlatban gyakran alkalmazott példája a WARBURG-féle optikai teszt, ami a NAD^+/NADH redoxrendszer koncentrációváltozásának kö-vetését teszi lehetővé. 260 nm-en ui. mind-két komponens abszorbeál, 340 nm-en vagy 360 nm-en viszont csak a NADH-nak van elnyelése.



3.4.3.2. Fotometria és spektrofotometria

A **fotometria** és a **spektrofotometria** az ultraibolya (UV), a látható (VIS) fény vagy az infravörös (IR) sugárzás hullámhossztartományába eső spektrum, spektrumrész vagy diszk-rét **hullámhossz fényintenzitásának mérésén alapuló spektrometriai analitikai módszer**.

Elve, hogy valamely megvilágító fényforrás fényét a vizsgálandó mintán átvezetve mérjük ezen fény intenzitását a minta előtt és után, majd a kapott adatokat minőségi és mennyiségi meghatározásokhoz használjuk fel.

A **fotometria** a spektrumból valamilyen fényfelbontó berendezés (monokromátor) segítségével kiválasztott diszkrét λ hullámhosszon dolgozik, a **spektrofotometria** pedig **spektrumrészek**en vagy a **teljes spektrumon** méri a fényintenzitásokat.

Ha adott hullámhosszúságú és ismert I_0 kezdeti intenzitású fényt juttatunk a mérendő mintára, a fény egy része a mintáról visszaverődik, másik része a mintán áthalad, harmadik része pedig a mintában elnyelődik, azaz rendre **reflexió**, **transzmisszió** és **abszorpció** megy végbe. Mindezt intenzitásokkal felírva:

$$I_0 = I_R + I_T + I_A \quad - \text{ ahol } I_R, I_T, \text{ és } I_A \text{ sorban a reflektálódott, transzmittálódott és abszorbeálódott fény intenzitása}$$

Ennek megfelelően beszélhetünk **reflexiós**, **transzmissziós** és **abszorpciós fotometriáról**.

Reflexióval való vizsgálatra jellemzően a fényt át nem eresztő, szilárd minták esetében van lehetőség. Ezt a fajta eljárást azonban mára már az egyéb szerkezetvizsgáló módszerek gyakorlatilag kiszorították, így a továbbiakban ezzel nem foglalkozunk.

A **transzmissziós** és **abszorpciós eljárás** tulajdonképpen egymás komplementerei, amennyiben – ha a minta reflexiója elhanyagolható – az áteresztett és az abszorbeált fény intenzitásának összege a kezdeti I_0 intenzitással egyezik meg.

Az ehhez kapcsolódó fogalmakat és összefüggéseket (*abszorbancia*, *transzmittancia*, *abszorpciófok* stb.) lásd a 3.4.3.1. fejezetben.

A gyakorlati munkában az intenzitásmérésekből inkább az elnyelődés mértékét, azaz az **abszorbanciát** szokás kiszámítani, és kevésbé az áteresztést jellemző **transzmittanciát**, ezért a fotometriát az abszorpciós módszerek között szokás említeni: az **abszorpciós fotometria** a leginkább elterjedtebb módszer a fotometria területén.


Abszorpciós fotometriával leginkább olyan anyagok vizsgálhatók tehát, melyeknél a reflexió elhanyagolható, azaz amelyeknek nincs egybefüggő szilárd felülete: porok, **oldatok**, **gázok** és **gőzök**.

Attól függően, hogy milyen hullámhosszakkal dolgozunk, megkülönböztethető az ultraibolya (UV), a látható (VIS) és az infravörös (IR) tartomány.

Az infravörös sugárzás (IR) hullámhosszak szerint három részre osztható: a látható fényhez közeli rész (*near infrared* \equiv NIR) 800–14 000 nm (0,8–1,4 μm) terjedelmű, a közép infravörös tartomány (*middle infrared* \equiv MIR) 1,4–30 μm szélességű, a távoli IR tartomány (*far infrared* \equiv FIR) 30–1000 μm hullámhosszúságú.

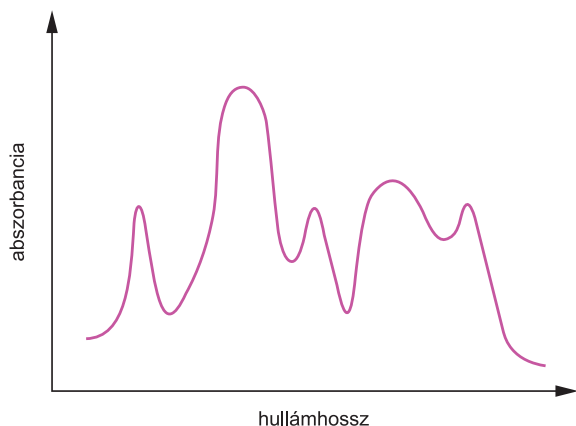
Az IR-sugarak által hordozott energia jellemzően már nem elég az elektronok energiaszintjeinek gerjesztésére, hanem a molekulák rezgési és forgási (vibrációs és rotációs) energiaállapotait gerjesztik. Az ezzel foglalkozó tudományterület az **infravörös spektroszkópia**, ami jellemzően a molekulák összetételével és a bennük lévő **funkciós csoportok minőségi analízisével** foglalkozik.

Mivel az infravörös spektroszkópia nem elektrongerjesztési folyamatokat vizsgál, további részletező tárgyalására e jegyzet keretei között nem kerül sor.

Az 1–380 nm hullámhosszúságú ultraibolya és a 380–760 nm hullámhosszat átfogó látható tartomány sugarai az atomok külső elektronhéjain lévő elektronokat gerjesztik, illetve molekuláknál még az ezekre telepedő rezgési és forgási energiákat megváltoztató energiaátmenetek gerjeszthetők. Az abszorpciós fotometria jellemzően ezekkel az UV és VIS hullámhosszakkal dolgozik  **UV-VIS fotometria**.

Az UV-VIS fotometriával elsősorban oldatokat és folyadékokat vizsgálunk.

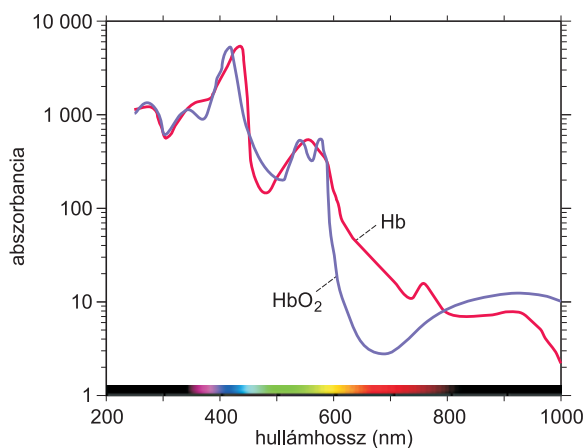
Mivel halmazokról van szó, annak elemei (pl. az oldószermolekulák és az oldott anyagok) kapcsolatban vannak a szomszédos elemekkel, nincsenek jelen egyedülálló atomi és/vagy molekuláris egységek. Ez egyúttal energiakapcsolatot is jelent az alkotórészek között, ami a diszkrét energiaszintek egymás melletti sokaságában nyilvánul meg oly módon, hogy az elnyelt energiának megfelelő hullámhosszak **nem elváló színeképvonalakkal** jelentkeznek, hanem a sűrűn egymás mellé került színeképvonalak alkotta széles **sávok regisztrálhatók**.



Ezek az elnyelési sávok azonban – szemben az infravörös spektrumok sávjaival – nem, vagy csak nehezen rendelhetők hozzá a molekulák egyik vagy másik funkciós csoportjához, mivel azok között is lehet/van energiaátfedés. Ehhez még hozzájárul az oldószert és az oldott anyag molekulái között kialakuló kapcsolatrendszer, ami szintén befolyásolja az elektronok energiaállapotait.

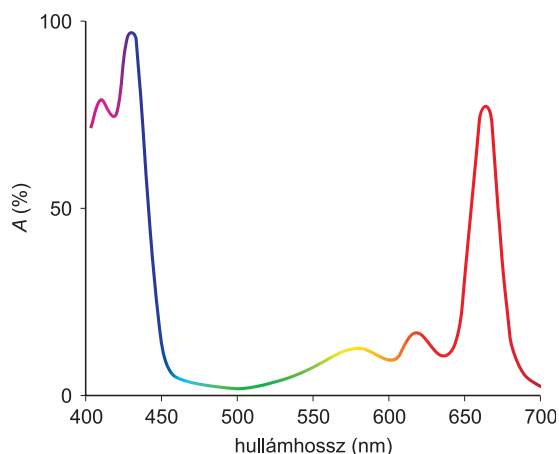
Mindezeket figyelembe véve elmondható, hogy az oldatok UV-VIS tartományú abszorpciós spektruma és az oldott anyag kémiai szerkezete közötti megfeleltetés nem mindig egyértelmű, ezért az UV-VIS fotometriát a gyakorlatban **kvalitatív meghatározásra nem alkalmazzák**.

A különböző molekulák abszorpciós spektruma természetesen eltér egymástól és alkalmas azok megkülönböztetésére.



A hemoglobin (Hb) és az oxigenált hemoglobin (HbO₂) abszorpciós spektruma

Forrás: www.indiana.edu/~sexlab/ei-vp-uvaprobe.html



A klorofill- α abszorpciós spektruma

Forrás: www.ch.ic.ac.uk/local/projects/steer/chloro.htm

Két azonos spektrum azonos vegyületeket is jelent. Egyetlen rendelkezésre álló spektrumról azonban nehéz vagy lehetetlen megmondani, hogy milyen/melyik vegyületről készült, azaz milyen összetételű molekula tartozik hozzá.

Oldatok ismeretlen komponensének abszorpciós spektruma tehát minőségi azonosításra nem alkalmas.

Ha azonban **spektrofotometriás módszerrel** felvesszük a meghatározandó komponens oldatának abszorpciós spektrumát (sávós spektrum), az abszorpciós maximum(ok) helyén vagy annak közelében mért abszorbancia a LAMBERT–BEER-törvény értelmében arányos a koncentrációval (lásd 3.4.3.1. fejezet), így az a fényelnyelő molekula (*kromofor*) **menyiségi meghatározására alkalmazható**.

Ilyenformán tehát oldatok UV-VIS spektrumán az elnyelési maximumokhoz tartozó hullámhosszak az anyagok minőségére jellemzőek, az **abszorbanciaértékek** pedig a **menyiséggel**, azaz az **oldat koncentrációjával arányosak**.

Fontos azonban, hogy az abszorpciós sávnak nem az emelkedő vagy csökkenő szakaszán mérjük, hanem a maximális elnyelésnek megfelelő hullámhosszon. Ugyanis itt a legkisebb a hullámhossz pontatlan beállításából származó rendszeres hiba.

Ha nyomelemzést végzünk, szintén célszerű a legnagyobb abszorbanciát mutató hullámhosszon dolgozni, mivel így eleve nagyobb a mérés érzékenysége.

Számos esetben alkalmazható a spektrofotometria akkor is, amikor **a mérendő komponensnek nincs fényelnyelése**, vagy az elnyelési hullámhosszán a jelenlévő egyéb anyagok – esetleg a szennyezők – is abszorbeálnak.

Ilyenkor kémiai reakció(k) segítségével az egyes anyagokat olyan formára kell hozni, amelyek már mutatnak abszorbanciát.

Jellemző példája ennek a mangán és a króm meghatározása. Vizes oldatban mind a Mn^{2+} -ion, mind a Cr^{3+} -ion színes ugyan(gyengén), de elnyelésüket az oldatban található további ionok (pl. Fe^{2+} , Fe^{3+}) zavarják. Ha viszont oxidáció révén átalakulnak $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$ permanganát-ionná, vagy $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ kromát-ionná, ezek abszorbanciamérését a többi ion nem zavarja.

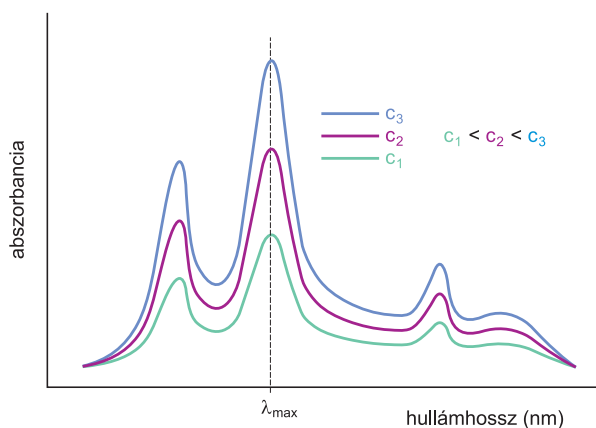
Kompleképzők alkalmazásával számos szerves ion fotometriás mérése igen érzékennyé és szelektívvé tehető.

Pl. a Ni^{2+} -dimetil-glioxim-komplexet apoláros szerves oldószerbe extrahálva és ily módon fotometrálnva, a Ni^{2+} mennyisége kvantitatíven meghatározható.

A Fe^{2+} -ion *a,a'*-dipiridil-komplexének vörös színe vizes közegben is kellően érzékeny az abszorbanciaméréshez.

A NO_2^- -ionok *p*-amino-benzolszulfonsavval (szulfanilsav) adott reakciója savas közegben diazónium-vegyületet eredményez, ami *a*-naftil-aminnal piros színű azoszínézzé alakítható, melynek színintenzitása arányos a nitrit-tartalommal, ezért fotometrián mérhető.

A PO_4^{3-} -ionok a molibdo-vanadát komplexszel kialakuló sárga színű $\text{H}_{3+x}[\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}]$ heteropolisav-komplex formában fotometrálnak.



3.4.3.2.1. Fotometriás titrálás

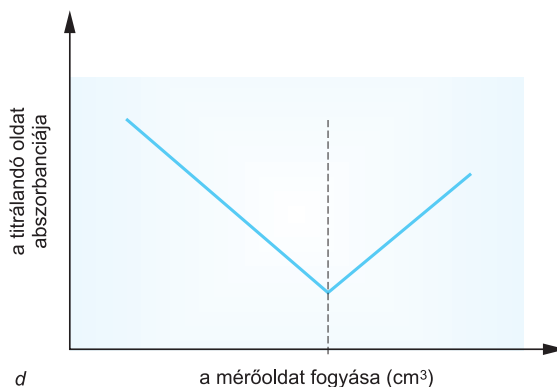
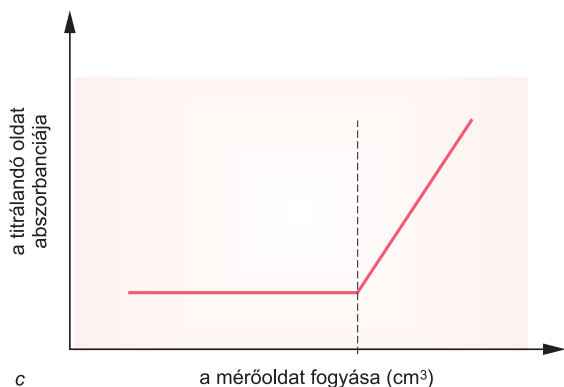
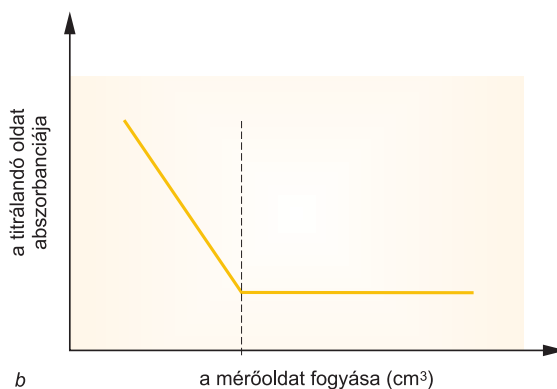
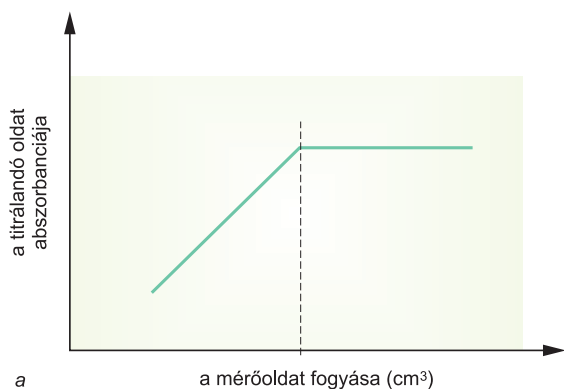
A fotometria **kémiai reakciók nyomon követésére** is szolgálhat.

A **fotometriás titrálás** a színváltozással járó titrálások végpontjának pontos megállapítására alkalmazható eljárás. Ilyenkor vagy a mérendő komponens és/vagy a keletkező termék színintenzitás-változását követjük nyomon abszorbanciameréssel egy adott hullámhosszon, illetve az indikátorok színváltozása következtében előálló abszorbanciaváltozás is regisztrálható.

Általában a mérőoldat fogyásának függvényében mérjük és ábrázoljuk az abszorbanciaváltozást, és a titrálási görbéket felvéve, azok töréspontja – azaz az ekvivalenciapont – sokkal pontosabban állapítható meg műszeres intenzitásméréssel, mint vizuálisan.

Ha nem az indikátor, hanem a reagáló anyagok okozta abszorbanciaváltozást mérjük, a különböző lehetséges színváltozásoknak megfelelő titrálási görbék alakját az alábbi táblázat alapján készült ábraszorozat szemlélteti.

változat	meghatározandó komponens	reagens	keletkező termék
A)	színtelen	színtelen	színes
B)	színtelen	színes	színtelen
C)	színes	színtelen	színtelen
D)	színes	színes	színtelen



A titrálási görbék ilyenformán való felvételének további lehetséges előnye, hogy csak az UV-tartományban elnyelő vegyületek – melyek vizuálisan nem érzékelhetők, hiszen a látható tartományban színtelenek – reakciójának mérése is megvalósítható UV-fényre érzékeny detektorral.

A fotometria a **klinikai-kémiai diagnosztika** alapvető módszere.

Szinte minden területén fotometriás mérések adják egy-egy paraméter meghatározási módszerénél a detektálás lehetőségét.

Pl.: Glükóz

Triglicerid

Koleszterin

Karbamid

Kreatinin

Húgysav

Hemoglobin

Enzimaktivitás-mérések: GOT/GPT, LDH, g-GT, CK

Immunológiai mérések

Fehérjekomponensek meghatározása

Nefelometriás mérések

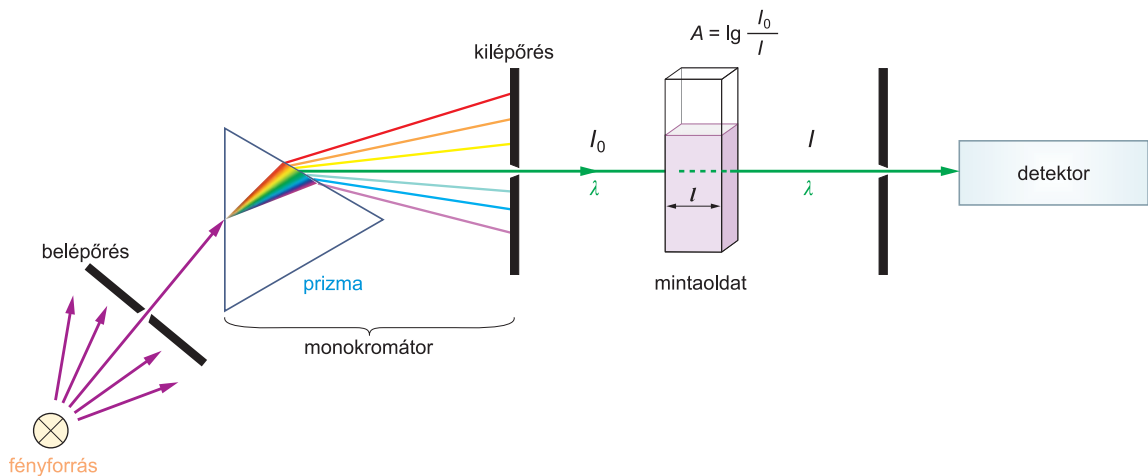
Turbidimetriás mérések

Fluoreszcenciás analízisek

Enzimassay módszerek

3.4.3.2.2. A fotométerek felépítése és főbb egységei

A fotométerek felépítését az alábbi ábra szemlélteti:



A megvilágító fényforrás fényéből a monokromátor fényfelbontó egysége választja ki a kívánt λ hullámhosszú sugárzást, ami a kilépőréseken keresztül jut a mintára. A fotometria általában oldatokkal dolgozik.

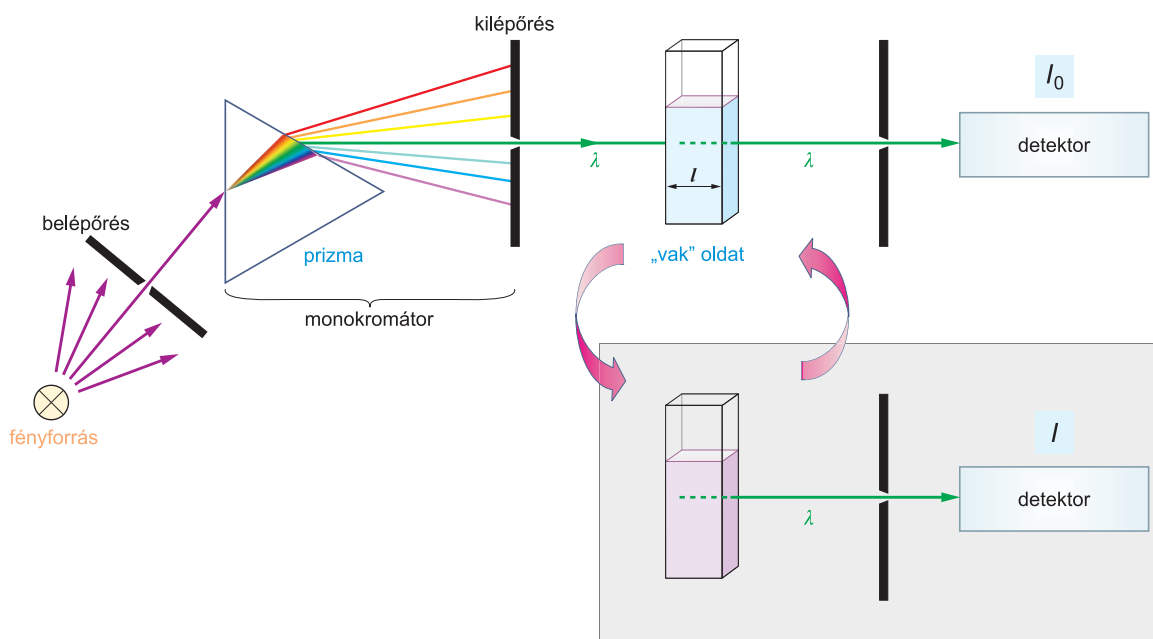
Az oldat mérendő mintakomponense a kezdeti I_0 fényintenzitás egy részét elnyeli, a rajta áthaladt, csökkent intenzitású fény (I) jut a detektorba. Ha megmérjük a küvetta előtt (I_0) és a küvetta után (I) a fényintenzitást, a két érték logaritmusának hányadosaként számítható az abszorbancia, majd a LAMBERT–BEER-törvény $A = \epsilon cl$ képlete alapján meghatározható az oldat koncentrációja.

Az itt feltüntetett egységek mellett a gyakorlatban használt fotométerek egyéb optikai elemeket és elektromos kiegészítőket, erősítőket is tartalmaznak. Az optikai elemek (terelő és fókuszáló tükrök, fókuszáló lencsék, fényosztók stb.) feladata, hogy a fényt koherens

sugárba gyűjtve irányítsák a mintára, illetve a detektorba. Az erősítőknek elsősorban a jel-növelésben és a jel/zaj arány javításában van szerepük.

A fotométerek optikai elrendezésüket tekintve lehetnek **egyfényutas** (egysugaras) vagy **kétfényutas** (kétsugaras) készülékek.

Az **egysugaras működési elv** szerint a fotométerben egyetlen küvetta számára van hely. Ide helyezzük egymást követően előbb a vizsgálandó komponens nélküli, összehasonlító (vak) oldatot, és az ezen áthaladt fény intenzitását fogadjuk el I_0 intenzitásnak, majd sorban a vizsgálandó komponens is tartalmazó mérendő mintákat, és a rajtuk áthaladt fény intenzitása lesz egy-egy mintaoldat I értéke. Ezek az I értékek kerülnek összevetésre az I_0 értékkel az egyes mintaoldatokra vonatkozó abszorbanciaértékek számításakor.

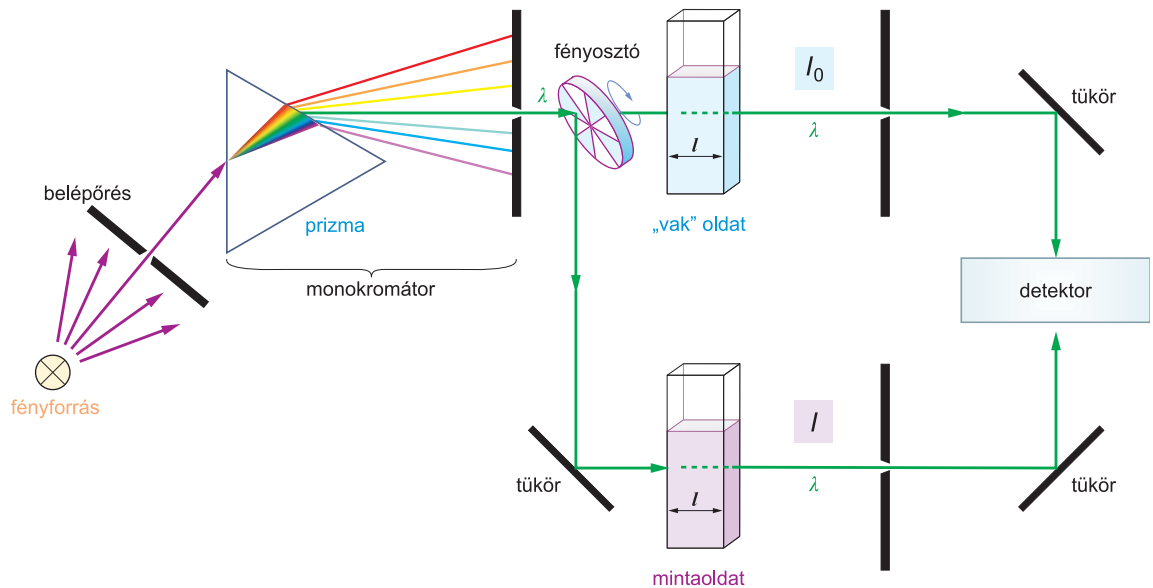


A kétsugaras működési elv

Kétsugaras készülékekben két küvetta számára van hely, melyekhez külön-külön fényút tartozik.

Az egyik fényútba a vizsgálandó komponens nélküli, összehasonlító ('vak') oldatot helyezünk (referenciaút), a másikba pedig a mintakomponens tartalmazó mintaoldatokat (mérőút).

Egy fényosztó biztosítja, hogy a megvilágító fénysugár másodpercenként többször az egyik vagy a másik fényútra jusson; így gyakorlatilag azonos időben valósul meg az I_0 és I intenzitások mérése. Ezzel kiküszöbölhető a fényforrás vagy elektronikai egységek ingadozásából eredő hiba. (A detektor a fényosztó periódusaira van hangolva.)



A fényosztó egy több részre osztott forgó tárcsa, melynek egyes részein felváltva tükröző felületet, illetve nyílásokat alakítottak ki. Amikor a λ hullámhosszú fény-sugár éppen a tárcsa nyílására érkezik, akadálytalanul jut a 'vak' oldalba és azon át a detektorba I_0 . Amikor viszont a fény-sugár éppen a tárcsa tükörfelületére esik, onnan visszaverődik, és egy másik tükör segítségével a mintaoldalra vetül, majd azon keresztülhaladva érkezik a detektorba (I). Ezáltal a tárcsa forgási sebességétől függően másodpercenként többször, ill. sokszor képezhető a két útvonalon haladt fény-sugár intenzitásaránya (I/I_0).

A fotometria/spektrofotometria előnye az egyszerűsége, gyorsasága, kis mintaigénye és a viszonylag nagy érzékenysége és pontossága.

Hátránya, hogy a meghatározandó komponenst előzetesen azonosítani kell.

3.4.3.2.3. Fényforrások

A fotometriás fényforrásoknak jellemzően a látható és a közeli ultraibolya tartományt kell „bevilágítaniuk” megfelelően nagy fényerővel.

A fényforrásokat a **fénygerjesztési mechanizmus** alapján **3 csoportba szokás sorolni**:

➤ **Hőmérsékleti sugárzók**, melyekben nagy hőmérsékletű, izzó testek ($T = 2500\text{--}3300\text{ K}$) sugároznak. Fényük folytonos.

pl. izzólámpa, halogén izzó

➤ **Gázkisülési csövek**, melyek elektromos kisülés révén ionizált gáztérben bocsátanak ki fényt $T = 2500\text{--}3300\text{ K}$ hőmérsékleten.

A két elektród között a keletkező plazmában nagy sebességgel mozgó elektronok gerjesztik a töltőgáz atomjait, majd amikor azok visszatérnek alapállapotba, kisugározzák a rájuk jellemző hullámhosszúságú sugarakat. A keletkező fény a csökkent nyomású kisülések esetében **vonalas színképű**, míg a nyomás növelésével az emittált sugárzás **folytonossá válik**.

pl. fénycső, kompakt fénycső, kis- és nagynyomású kisülési lámpák)

➤ **Lumineszcens sugárzók**: olyan szilárd anyagok, melyek félvezető diódként működve szobahőmérsékleten is képesek fénykibocsátásra.

Pl. a LED (\equiv **L**ight **E**mitting **D**iode) olyan np-típusú félvezető dióda, amely a megfelelő polaritással rákapcsolt feszültség hatására a benne ellentétes irányban elmozduló elektronok és elektronhiányos 'lyukak' semlegesítődésekor felszabaduló energiát fotonok formájában emittálja. Mivel a fényemisszió nem okoz felmelegedést, a lumineszkáló sugárzások közé tartozik. (A félvezető diódák működését részletesen lásd a 3.4.3.2.4. *Fényintenzitás-mérő detektorok c. fejezetben.*) A különböző anyagból készült diódák különböző hullámhosszak kibocsátására alkalmasak.

A LED mellett ismert még a szerves alapú, molekuláris kristályok fénykibocsátása (OLED \equiv **O**rganic **L**ED) és a foszforeszkáló LED is (PHOLED).

Mivel a lumineszkáló fényforrások fényereje kicsi, spektrokémiai fényforrásként való alkalmazásuk nem jellemző.

A felsoroltak közül csak azokat a típusokat tárgyaljuk részletesen, melyek a fotometria/spektrofotometria szempontjából fontosak és használatosak.

Izzólámpák: volfrám-jodid izzólámpa

Az izzólámpákban a fényt egy **volfrám izzószál** bocsátja ki, melyet áramkörbe kapcsolva 2500–3000°C-ra hevítenek. A fényhasznosítási tényező és a kisugárzott teljesítmény érdekében minél nagyobb hőmérséklet szükséges, mert az egységnyi izzó felület által kisugárzott teljesítmény (P) az abszolút hőmérséklet (T) negyedik hatványával arányos (STEFAN–BOLTZMANN-törvény):

$$P = \sigma T^4 \quad \sigma \equiv \text{STEFAN–BOLTZMANN-állandó} \\ = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$$

A magas olvadáspontú volfrám ilyen szempontból kifejezetten alkalmas izzószálként való használatra.

A volfrámszál meggyulladásának és elégésének megakadályozására a szál nemesgázzal (argon, kripton) töltött üveg- vagy kvarcburában foglal helyet. A kripton védőgáz „hasznosabb”, mint az argon, mert nagyobb atomtömege miatt a kriptonatomok diffúziósebessége kisebb, ezáltal pedig a káros hővezetés mértéke is csökken, így az izzószál nagyobb hőmérsékleten tartható, hatékonyabb lesz a lámpa.

Az izzás magas hőmérsékletén azonban a volfrámszál is párolog, és ennek következtében előbb-utóbb „elfogy”, elszakad, és a lámpa „kiég”. Hosszabb ideje használt lámpák burájának belső felületén jól látható az izzószálról származó, fekete, kondenzálódott volfrám-réteg.

A volfrám párolgásának csökkentésére a burába nyomnyi mennyiségű jódot juttatnak. Az elpárolgott (szublimált) volfrámatomok a bura gőzterében reakcióba lépnek a jóddal, mely során WI_2 összetételű molekulák keletkeznek. Amikor ezek a molekulák a hőmozgás során a volfrámszálhoz érnek, annak nagy hőmérsékletén elbomlanak, így a volfrám visszakerül a szálra, csökkentve annak párolgási veszteségét és elvékonyodását, számottevően növelve viszont ezáltal a lámpa élettartamát.

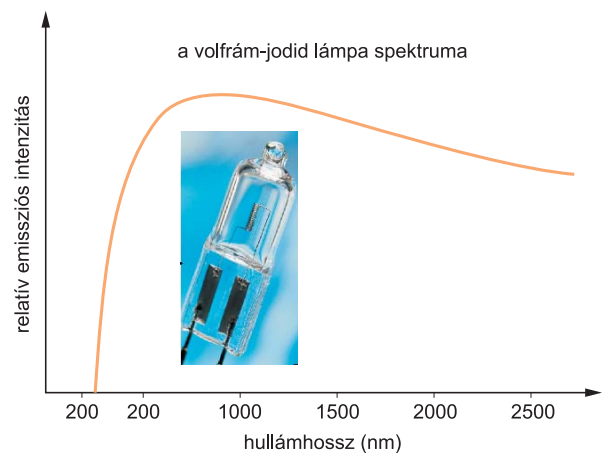
A spektrállámpákhoz **pontszerű fényforrásra** van szükség, ezért az ilyen célokra készített izzókban a **volfrámszál igen rövid**.

Mivel az izzó teljesítményét a szál hőmérséklete igen jelentősen befolyásolja, ez pedig elsősorban az áramkör feszültségének függvénye, fontos, hogy az izzólámpára eső feszültség állandó legyen; ellenkező esetben a lámpa által kibocsátott fény intenzitása ingadozik, ami az összehasonlító méréseknél komoly hibákat okozhat. Ennek kiküszöbölésére a fe-

szültséget stabilizálni kell oly mértékben, hogy a feszültségingadozás ne haladja meg a $\pm 0,01$ V értéket.

A **volfrám-jodid lámpák** a 350–2500 nm tartományban bocsátanak ki **folytonos sugárzást**, ezért a VIS vagy az UV-VIS fotométerek/spektrofotométerek **látható hullámhossztartományának legáltalánosabban használt fényforrásai**.

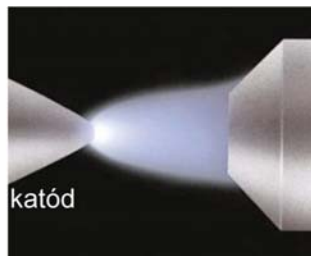
Színképük és formájuk az alábbi ábrán/képen látható:



Xenonlámpa

A xenonlámpák xenon nemesgázzal töltött **ívkisülési csövek**.

Az ilyen, a légköri nyomásnál nagyobb nyomású (0,4-4 MPa) xenonnal töltött, egyenárammal működő kisülési csövek két elektródja egy kis méretű kvarcburába van forrasztva. Mivel az elektródok igen közel vannak egymáshoz, az ívköz csupán 1-2 mm, ezért a fényforrás **pontszerű**, és **rendkívül nagy intenzitású fényt sugároz**.

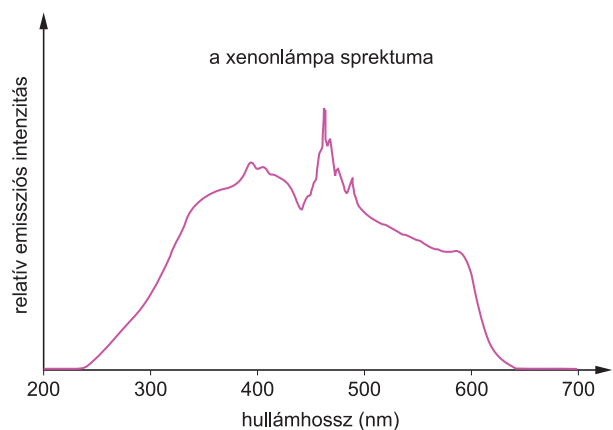


A xenonlámpa **folytonos spektruma** a közeli UV-tartományból indulva ($230 \text{ nm} < \lambda$) átfogja csaknem a teljes látható tartományt, ezért a volfrám lámpa mellett a másik, gyakran alkalmazott spektrállámpa a látható hullámhossztartományban.

Folytonos színképében a 400–500 nm-es tartományban kisebb-nagyobb intenzitású vonalak, vonalcsoportok és sávok emelkednek ki a kontiumból (*lásd* ábra).

A spektrum jellege hasonlít a természetes napfény színképéhez, ezért alkalmazásakor nem lép fel színtévesztés.

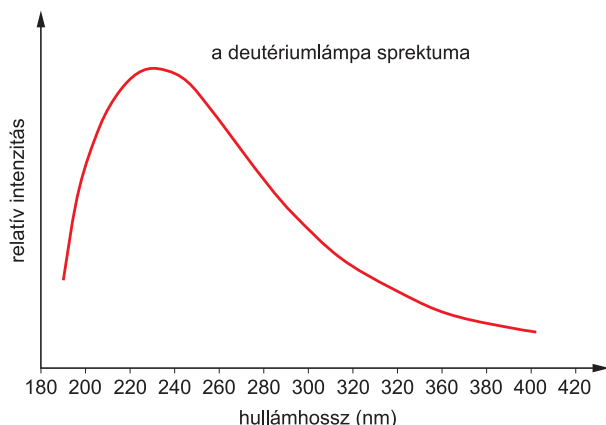
A természetes fényhez hasonló spektruma miatt a különböző kivitelezésű és ívhosszúságú, rendkívül intenzív fényű xenonlámpákat biológiai kísérletekben a napfény imitálására, nagy külső és belső terek bevilágítására, autók fényszóróiban vagy erős fényt igénylő egyéb optikai eszközökben is (pl. vetítőgépek, projektorok) használják.



Deutériumlámpa

A deutériumlámpa erősen **csökkentett nyomású** (vákuum) **gázkisülési cső**.

A kis számú gőztérbeli deutériummolekula az elektromos kisülés hatására gerjesztett állapotba kerül, melyből az alapállapotba való visszatéréskor **folytonos spektrumú** fényt bocsát ki a **180–380 nm-es** hullámhossztartományban, mely a közeli UV-régiót teljesen átfogja.



A deutériumlámpa a legelterjedtebb UV-fényforrás a spektroszkópiában.

Mivel az üveg nem engedi át az UV-fényt, a lámpatest kimeneti ablaka, kvarcból vagy UV-re érzékenyített üvegből készül, továbbá a mérések során kvarcküvettek használata szükséges.

Higanygőzlámpa

A több változatban is ismert és használt higanygőzlámpa a típusát tekintve gázkisülési lámpa.

Attól függően, hogy mekkora töltőgáznomás mellett megy végbe a kisülés, megkülönböztünk **kis-, közepes és nagy nyomású higanygőzlámpát**.

A higanygőzlámpában a kisülés a lámpaburán belül kialakított kis méretű kvarcfiolában zajlik a beforrasztott elektródok között. A fiola és a külső bura közti légritkított tér a megfelelő hőszigetelést biztosítja.



A különböző nyomású higanygőzlámpáknak eltérő a spektruma, amennyiben a higany színképvonalai közül valamennyit vagy csak néhányat sugároznak.



A higany spektruma

A higany fontosabb színeképvonalai			
Tartomány	Hullámhossz	Jelölés	Szín
UV-C	184,95 nm		
UV-C	253,65 nm		
UV-B	296,73 nm		
UV-B	313,20 nm		
UV-A	334,17 nm		
UV-A	365,16 nm	I-vonal	
látható	404,66 nm	H-vonal	ibolya
látható	435,83 nm	G-vonal	kék
látható	491,60 nm		kékeszöld
látható	546,07 nm	E-vonal	zöld
látható	576,96 nm		sárga
látható	579,07 nm		sárga
látható	614,95 nm		narancs

A **kis nyomású higanygőzlámpa** jellemzően az UV-C tartomány két vonalát sugározza (184,95 nm és 253,65 nm), közülük a 253,65 nm-s vonal sokkal nagyobb intenzitású. Az ilyen lámpa tehát főleg akkor használatos, ha erre a hullámhosszra van szükség: pl. egyes szerves aromás vegyületek ilyen hullámhosszúságú fény hatására fluoreszkálnak.

A higanygőzök mennyiségének növelésével további UV-hullámhosszú Hg-vonalak is 'megjeleníthetők'.

A közepes nyomású és **nagy nyomású** ($\equiv \sim$ légköri nyomás) **higanygőzlámpa spektruma vonalas**; színeképvonalai a közeli UV-ben és a látható tartományban mutatkoznak **jól meghatározható hullámhosszakkal**. Az UV-C 184,95 nm-es és a 253,65 nm-es vonalak sugárzását az elektródok közti plazma elnyeli, ezért jellemzően csak a $\geq 365,16$ nm UV és VIS vonalak jelennek meg. Ezek viszont kellően intenzívek és stabilak ahhoz, hogy a higanygőzlámpát spektrofotométerekben és fotométerekben hullámhosszkalibrációra lehessen alkalmazni.

Hullámhosszkalibrációra való alkalmazásuk azért is praktikus, mert így egyetlen fényforrással megoldható az UV-A és a VIS tartomány kalibrálása.

Az **ultranagy nyomású higanygőzlámpa** spektruma **folytonos**.

Nátriumgőzlámpa

A **nátriumlámpa** jellegzetes sárga fényű (narancssárgás) **nagy fényerejű gázkisülési lámpa**. A **kisnyomású nátriumlámpa** kis mennyiségű szilárd nátrium mellett kevés neon- és argongázt is tartalmaz egy üveg kapszulában, melybe elektródok vannak építve.

A kapszulát csőszerű külső bura veszi körül, melyben vákuumot alakítanak ki, hogy a belső kapszulában termelődő hőtől ($T < 2000 \text{ K}$) a külső lámparészt szigeteljék.

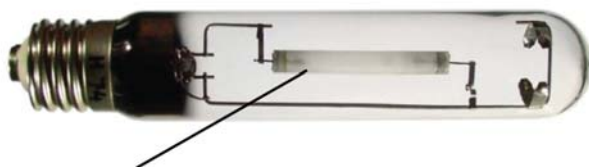
A lámpa bekapcsolása után a kapszulában lévő nemesgázatomok ionizációja következtében kialakuló plazma hőmérsékletén a szilárd nátrium elpárolog (a nyomás kb. századezred része a légköri nyomásnak: $p < 1 \text{ Pa}$), majd a nátriumatomok a plazma elektronjaival való ütközés révén gerjesztett állapotba kerülnek, amiből alapállapotba visszatérve fényt bocsátanak ki. A kisugárzott fény főként a nátrium D-vonalaként ismert dublett szerkezetű $588,99 \text{ nm}$ és $589,55 \text{ nm}$ hullámhosszúságú sárga színű vonalpárból áll, amelyek mellett a töltőgáz csekély intenzitású színeképvonalai is megjelennek.



A kisnyomású nátriumlámpa spektruma



kisnyomású xenon atmoszférában hozzák létre, melyet külső, vákuumozott üvegbura vesz körül hőszigetelés végett. Ebben külső burában van a kerámiaacso vezetékelése is.



A nátrium a kerámiahengerben található folyékony nátrium-higany-amalgám formájában. A kerámiatest elektródja közt kialakuló kisülés elindulása után a felmelegedő amalgám elbomlik, és először a higany, majd a nátrium kerül atomos gőzök formájában a kisülési plazmába, ahol a nátriumatomok a higanyatomokkal és az elektronokkal való ütközések során gerjesztődnek, majd alapállapotba visszatérve sugároznak.

Jóllehet a nyomás ebben az esetben $10\text{-}100 \text{ kPa}$ ($\equiv \sim$ légköri nyomás), a nátrium emittált **színeképe vonalas** lesz, de a kisnyomású nátriumlámpáéhoz képest a vonalak sokkal intenzívebbek. A D-vonal pl. jelentősen kiszélesedik, a dublett szerkezet nem érvényesül.

A nagynyomású nátriumlámpa spektruma



A **nagynyomású nátriumlámpa** fényét higanygőzök által gerjesztetett **nátriumgőz sugárzása** adja. A gázkisülést egy hosszúkás, zárt alumínium-oxid kerámiaacso-ben,

A nátriumlámpákat leginkább standardizáláskor használják: pl. egyes anyagok törésmutatójának vagy fajlagos forgatóképességének pontos megállapításakor.
☞ $n_D, [a]_D$

3.4.3.2.4. Fényintenzitásmérő detektorok

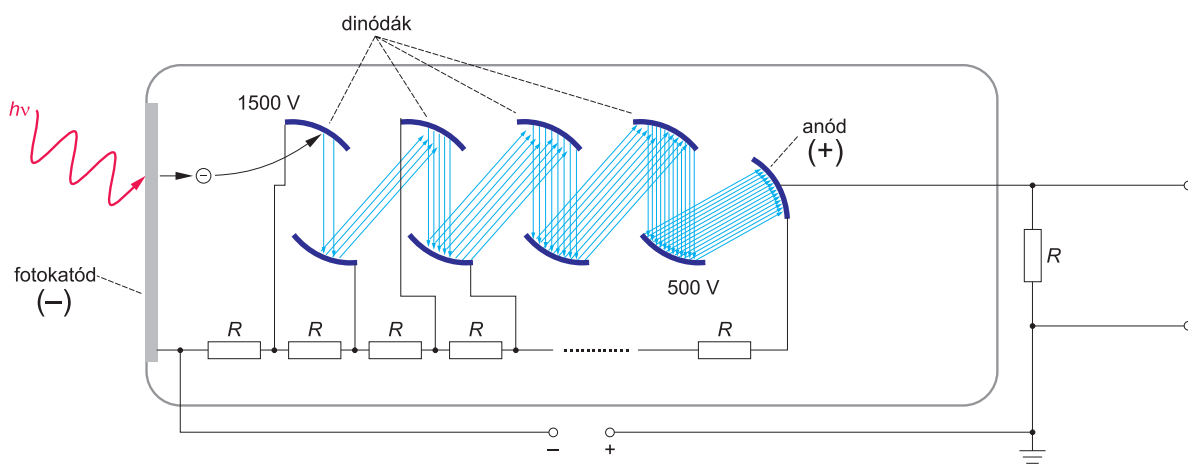
A detektorok feladata, hogy a fény intenzitását mérjék az UV és látható hullámhossztartományban, azaz legalább a 160–800 nm-s sávon. Ennek érdekében **a fény energiáját elektromos energiává kell alakítani.**

A spektrometriában többféle detektortípus használatos.

Fotoelektron-sokszorozó (*photomultiplier tube* \equiv PMT)

Az elektronsokszorozó működésének alapja az ún. **külső fényelektromos hatás** (fotoeffektus): az EINSTEIN által 1905-ben értelmezett jelenség lényege, hogy bizonyos anyagokból a fény fotonjainak hatására elektronok lépnek ki. A kilépő elektronok energiája a fény frekvenciájával (hullámhosszával), az elektronok száma pedig a fény intenzitásával lesz egyenesen arányos. Nagyobb intenzitású fény tehát több elektron kilépését eredményezi. Az elektronsokszorozó tulajdonképpen egy kvarcból készült, vákuum alatt lévő kisülési cső, melynek katódja a fotokatód. A fotokatód alapanyaga kis ionizációs energiájú alkálifém, leginkább cézium, amit antimonnal, galliummal, esetleg arzénal vagy ezüsttel ötvöznek attól függően, hogy milyen hullámhossztartományba tartozó fotonok detektálását kívánják megvalósítani.

A fotokatódból kilépő elektronok az anód felé haladva egyre csökkenő feszültségre kapcsolt (1500 V \rightarrow 500 V) **dinódákba** ütköznek, és azokból egyre több elektront generálva számuk több lépésben megsokszorozódik. Az anódot elérve már mérhető elektronáramot hoznak létre.



A fotokatód alapanyaga kis ionizációs energiájú alkálifém, leginkább cézium, amit antimonnal, galliummal, esetleg arzénal vagy ezüsttel ötvöznek attól függően, hogy milyen hullámhossztartományra kívánatos a fényérzékenység.

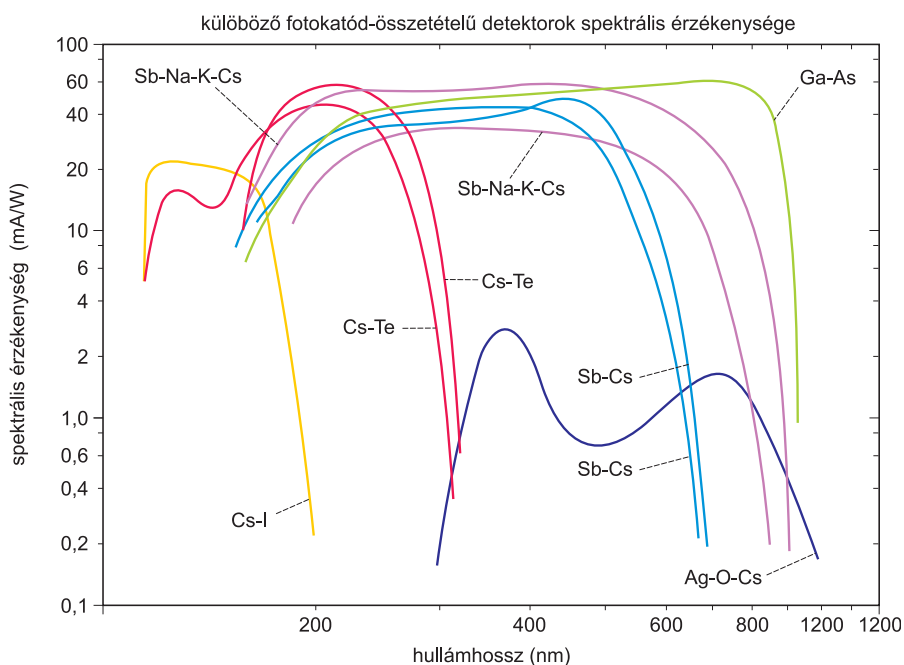
A fotokatódból kilépő, $h\nu$ energiájú foton keltette elektront az első dinóda nagy feszültségre jelentősen felgyorsítja, majd amikor abba beleütközik, kinetikus energiája révén onnan 2-5 elektront lök ki. Ezek a szekunder elektronok a második dinóda felé száguldanak, haladási sebességüket a második dinódára kapcsolt feszültség növeli. A második dinóda ütközve, onnan a számukhoz képest megint csak 2-5-szörös mennyiségű elektront szabadítanak fel. Ezek a harmadik dinóda szintén megsokszorozzák a számukat és így tovább. Mivel a dinódákra kapcsolt feszültségkülönbségek állandó értékek ($\Delta U = \text{konstans}$, ezt a dinódákra kapcsolt azonos nagyságú ellenállások sorával – az ún. *osztólánccal* – lehet elérni), ugyanakkora mértékű lesz az elektronok gyorsítása, ezáltal pedig az egy elektron által kiváltott további elektronok száma is megegyezik.

A folyamatsor eredményeképpen az anódra érkező elektronok száma a katódból kilépő elektronszámhoz képest 10^8 - 10^{12} -szeresére növelhető.

Az anód elektronjait aztán egy nagy ellenállás földeli, aminek következtében az áramkörben nagy feszültség keletkezik, ami kényelmesen mérhető.

Mivel a katódból kilépő elektronok száma a megvilágító fény intenzitásának függvénye, a csőben mért feszültség a fény intenzitásával lesz arányos.

A különböző hullámhossztartományokra érzékenyített katódötvet alkalmazásával az elektronsokszorozók **spektrális érzékenysége**, azaz a különböző hullámhosszakon adott válaszjel nagysága megválasztható. Akár a nem túl távoli UV és a teljes látható tartományt átfedve használhatók detektorként fotométerekben, lángfotometriás, atomabszorpciós és ICP készülékekben.



Szilárdtest detektorok

A szilárdtest detektorok a **belső fényelektromos hatás alapján** működnek: olyan félvezető kristályok (pl. Si, Ge, Se, CdS, Cu_2O), melyek fény hatására vezetővé válnak – ez a fényelektromos vezetőképesség – oly módon, hogy az elektromos vezetést a kristály belsejében biztosító **elektronok nem hagyják el a kristályrácsot**.

A szilárdtest detektorok tipikus képviselője a **szilícium félvezető** kristály.

A 4 vegyértékű szilícium a négy vegyértékelektronjával négy kovalens kötés kialakítására képes. Ebben a kristályszerkezetben azonban a termikus mozgás hatására már szobahőmérsékleten is egy-egy kötőelektron kiléphet a kötésből és szabadon mozoghat a kristályban a rácspontokban rögzített szilíciumatomok között. A helyén a töltés kiegyenlítetlen marad, azaz egy pozitív lyuk keletkezik a szerkezetben. Ebbe a lyukba beugorhat egy másik elektron és megszünteti, így viszont ennek az elektronnak marad üresen a helye, majd ezt is elfoglalhatja egy következő elektron és így tovább. Ez azt eredményezi, hogy a lyuk lépésenként mozogva, folyamatosan változtatja a helyét a kristályrácsban, ellentétes irányban az elektronok mozgásával. Ez a mechanizmus jelenti a szilícium vezetőképességét.

A vezetőképesség növelhető, ha a szilícium kristályszerkezetébe szándékosan III. vagy V. főcsoportbeli szennyező atomo(ka)t építünk be, pl. galliumot (Ga) vagy arzént (As).

Ha pl. galliumot építünk be a szilícium kristályrácsába, mivel neki csak 3 vegyértékelektronja van, körülötte egy elektron eleve hiányozni fog, azonnal kialakul a pozitív töltésű lyuk, ami létrehozza az elektromos vezetést az elektronok sorozatos lyukba ugrálásával: ez ún. **p-típusú vezetés** (a pozitív lyukról mint töltéshordozóról elnevezve).

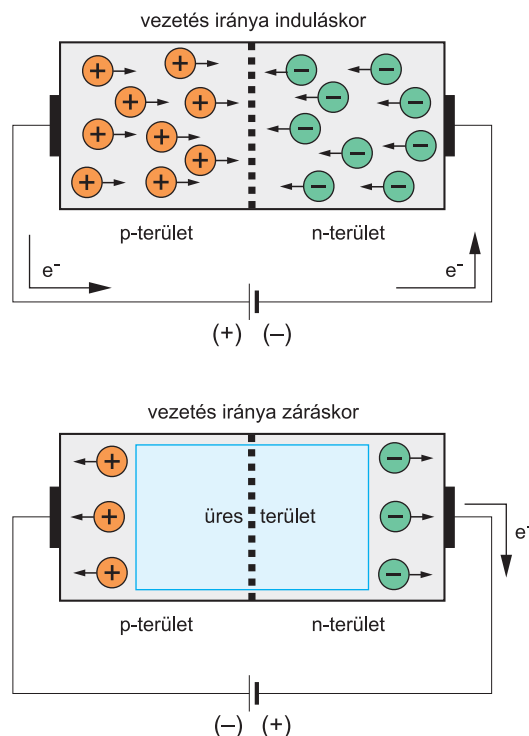
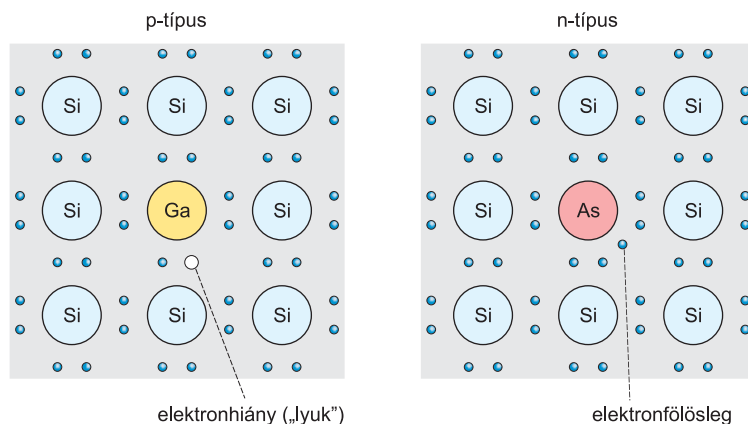
Az 5 vegyértékű arzénatom beépítésével viszont egy elektron azonnal „fölösleges” lesz a szerkezetben, és mivel nem tud kötésbe kerülni, szabadon elmozoghat, biztosítva az áramvezetést, Az ilyen vezetést **n-típusú vezetésnek** nevezzük, utalva a negatív töltéshordozóra.

Egy p- és egy n-típusú diódát összekapcsolva **pn-típusú diódát** {*dia* ≡ át (görög) és *odosz* ≡ út (görög) } kapunk, ami az egyik irányban vezeti az áramot, a másik irányban viszont nem.

A dióda p-oldalához egy egyen-áramú áramforrás pozitív sarkát kapcsoljuk, az n-oldalához pedig az áramforrás negatív sarkát. Ez lesz a dióda 'nyitó' iránya, amikor az n-régióból az elektronfölösleg a p-régió felé, míg az p-területről a lyukak az n-terület felé vándorolnak, mígnem az érintkezési felületre érve a töltések közömbösítik egymást. Azonban az áramforrás a negatív pólusról pótolja az elektronokat az n-terület irányába, hol azok fenntartják a vezetést. Ugyanakkor a p-területről az áramforrás pozitív sarka elektronokat von el, ezáltal új lyukakat hoz létre, így a p-zónában is fennmarad a vezetés.

A rendszert fordított irányban működtetve ('záró' irány) az áramforrás kivonja a töltéseket mindkét régióból, így azok eltávolodnak az érintkezési felülettől, melynek két oldalán üres terület marad, ahol töltéshordozók hiányában nem vagy csak nagyon kis mértékben lehetséges vezetés, ami a vezető irányhoz képest legfeljebb 10^{-6} - 10^{-8} -szoros érték.

Ez a fordított polaritású dióda alkalmazható fényintenzitásmérő detektorként, mert az UV-VIS tartomány fotonjainak energiája elegendő ahhoz, hogy a dióda szerkezetében ismét létrehozzanak az üres zónában elektronokat és lyukakat, aminek következtében a dióda ismét vezet, és vezetőképességének mértéke arányos a megvilágító fény intenzitásával.



A félvezető detektorok méretének csökkenésével, miniaturizálásával lehetővé vált, hogy a monokromátorok/polikromátorok által felbontott fény teljes spektrumán egyidőben mérhető legyen a fényintenzitás.

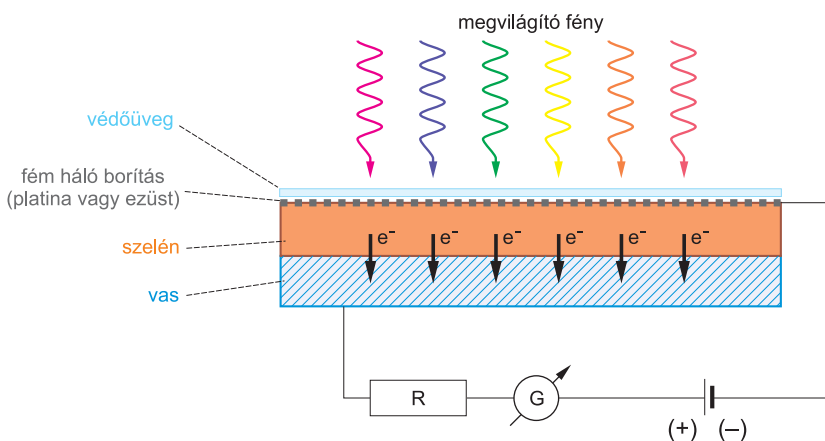
A miniaturizált félvezető diódákat sorban egymás mellé helyezve ki lehet alakítani belőlük egy olyan sort, ami átfogja a spektrum teljes szélességét, így annak minden hullámhosszán lehetővé válik az intenzitásmérés: ilyen elrendezésű a **diódasoros detektor**.

(*photodiode array* \equiv PDA)

A diódasoros detektorokban általában **512 vagy 1024 kis méretű diódát** helyeznek egymás mellé, így a spektrum felvétele és az intenzitásmérés akár 0,5-1 sec (!) alatt is megtörténhet.

A **fényelemek** is a **belső fényelektromos hatás** elvén működnek.

Ezekben egy réz vagy vaslemezre terítik a fényérzékeny anyag – általában réz (I)-oxid vagy ma már inkább szelén (Se) – rétegét, amelyre platina vagy ezüst, esetleg aranyból készült vékony fémhálót nyomnak, ami elektródként biztosítja a kontaktust az áramkörhöz. Mindezek fölé védőüveg vagy műanyag is kerül.



Ha a fényérzékeny réteget megvilágítás éri, a fény energiájának hatására a szelénkristály elektronjainak energiája megnő, kiszabadulnak rögzített pozíciójukból és a helyükön képződő lyukakkal ellentétes irányban elmozdulva átlépnek a szelénnel érintkező fém vas szerkezetébe, elektromos áramot hozva létre.

A fényelem árama tehát akkor is jelentkezik, ha nincs külső áramforrás, elég hozzá a szelént megvilágítani. (Az áramot termelő galvánelemek mintájára a 'fényelem' elnevezés is az áramtermelő tulajdonságot jelzi.)

Ha a vaslemezen és a fémhálóborításon át a szelén félvezetőt kis ellenállású külső áramkörbe kapcsoljuk, az áramkörben folyó áram erőssége galvanométerrel (G) mérhető: az áramerősség egyenesen arányos a megvilágító fény intenzitásával.

A szelén fényelemek főként a látható tartomány fényintenzitásának mérésére alkalmasak; használják pl. lángfotométerekben.

Spektrális érzékenységüket ki lehet szélesíteni a szelénnel együtt alkalmazott egyéb fényérzékeny rétegekkel az UV-tartomány irányába.

3.4.3.3. Atomabszorpció (AAS)

Az atomabszorpciós módszer olyan analitikai eljárás, mely szabad atomok fényelnyelésén alapszik. Elve, hogy a szabad atomok elnyelik azt a hullámhosszúságú fényt, amit önmaguk is képesek kibocsátani.

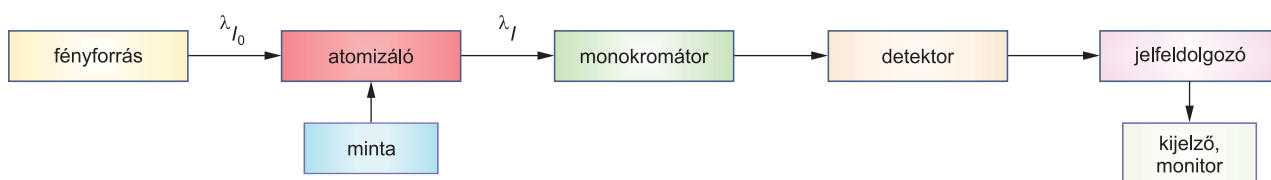
Az atomabszorpciós mérés során termikus vagy elektrotermikus atomizációval (lángban vagy grafitküvetében magas hőmérsékleten), illetve kémiai módszerekkel előállított szabad atomok gőzének fényelnyelését mérjük.

A fényelnyelés mértéke – azaz az abszorbancia – a LAMBERT–BEER-törvénynek megfelelően arányos a koncentrációval.

$$A \sim c$$

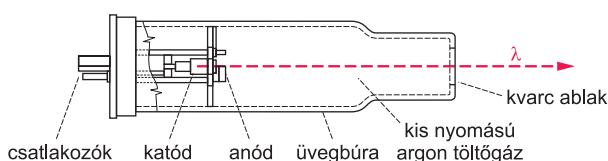
Az abszorbancia mérésével és megfelelő kalibrációval a koncentráció kiszámítható. Az atomabszorpció során tehát tulajdonképpen fény segítségével gerjesztjük a szabad, alapállapotú atomokat, és az általuk felvett gerjesztési energiával arányos abszorbanciát tudjuk mérni.

A módszer alapjait az ausztrál Alan WALSH fektette le 1955-ben.



3.4.3.3.1. Az üreghatólámpa felépítése és működése

Mivel az atomabszorpciós módszernél a megvilágító fényforrás gerjesztőforrásként is szolgál, igen fontos, hogy pontosan a mérendő atomok rezonanciavonalának megfelelő hullámhosszúságú fény jusson az atomizálóba a gerjesztéshez. Ehhez igen szűk, 0,01-0,001 nm szélességű fénytartományra van szükség, melyet a szokásos volfrám- vagy deutériumlámpák fényéből az 1-0,5 nm-s felbontóképességű monokromátorok nem tudnak biztosítani. Ezért az atomabszorpciós vizsgálatokhoz speciális fényforrást, **üreghatólámpát** használnak (vájtkatólámpának is nevezik). (Hollow Cathode Lamp \equiv HCL)

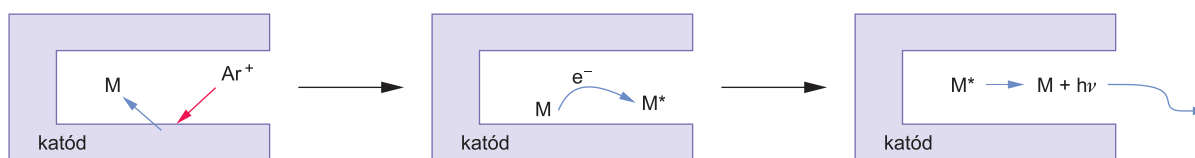


Az üreghatólámpa csökkentett nyomáson működő gázkisülési cső.

A kvarcablakkal ellátott, hengeres kialakítású, 4-5 átmérőjű üvegcső 100-500 Pa nyomású argongázzal (vagy neonnal) van töltve. A gyűrű alakú anód anyaga volfrám, a hengeres furatú, 3-5 mm belső átmérőjű üreghatólámpa pedig abból az anyagból készül vagy azzal van bevonva, aminek a rezonancia-hullámhosszát elő akarjuk állítani. Ez azt jelenti, hogy az egyes elemek meghatározásához más-más lámpára – értsd alatta: a megfelelő anyagú katódból készült lámpára – van szükség.

Ezen sugárforrások jellemzően 100-300 V feszültségen működnek, a katód fűtőárama általában 5-20 mA.

Ha az üreghatólámpát bekapcsoljuk, és az elektródok áram alá kerülnek, a katód-ból elektronok lépnek ki, melyek nagy sebességgel az anód felé tartanak. Útjuk során ütköznek az argonatomokkal, és ionizálják azokat. A keletkező argonionok (Ar^+) aztán töltésük miatt egyre gyorsulva a negatív töltésű katód felé vándorolnak. Amikor becsapódnak a katód üregének belső falába, onnan atomokat ütnek ki és juttatnak a katódüreg gázterébe (katódporlasztás). A katódüregben kialakuló plazmában a katód anyagából származó, alapállapotú fématomok (M) gyors elektronokkal és metastabil állapotú nemesgáz atomokkal való ütközések révén gerjesztődnek (M^*), majd az alapállapotukba való visszatérésük során a rezonáns elektromágneses sugárzásnak megfelelő energiájú, ill. hullámhosszúságú fotonokat emittálnak ($\Delta E = h\nu = hc/\lambda$).



Az üreghatólámpa főleg a katód elemének rezonanciavonalát bocsátja ki nagy fényerővel, de színeképében az ütközéses gerjesztődések miatt megjelennek egyéb, a katódfém és a töltőgáz nagyobb gerjesztési energiáinak megfelelő hullámhosszúságú színeképvonalak is.



A katódporlasztás miatt a katód anyaga lassan fogy, ezért a lámpák élettartama véges, általában 1000-2000 üzemóra.

Készítenek 'többelemes' lámpákat is: ezeknél a katód anyaga fémötvözetből készül, vagy intermetallikus vegyületeket használnak, esetleg a katódot több fém összeréselésével vagy fémporok szinterelésével állítják elő. Az ilyen lámpák leginkább 2-6 elem mérésére alkalmasak. Fontos, hogy az egyes elemek párolgási és gerjesztődési sajátságai hasonlóak legyenek: pl. Ca-Mg lámpa, Cu-Fe-Mn-Zn lámpa.

Mivel az aktuálisan mérésre használt elem mellett a többi elem is jelen van a rendszerben, és befolyásolja a lámpa működését és fénykibocsátását, a többelemes lámpák kevésbé stabilak, rövidebb élettartamúak az egyelemesekhez képest, illetve az egyes elemek jelenléte zavaró hatással is lehet a többire.

A kisugárzott rezonanciavonal intenzitásának fokozására kifejlesztettek **nagyintenzitású üreghatódos lámpákat** (High-Brightness Lamp \equiv HBL).

A nagyintenzitású lámpákban a katód két oldalán két segédelektrod is található, melyek között a kisülés során elektronok áramlanak. Ez az elektronáram a katód belsejének gázterében lévő alapállapotú atomok számára főképp a rezonanciaállá-

pot tekintetében további ütközéses gerjesztési lehetőséget jelent, ami által növekszik a gerjesztett állapotban lévő fématomok száma, ezáltal pedig a kisugárzott rezonanciavonal intenzitása (nagyobb számú gerjesztett állapotú atom bocsátja ki ugyanazt a hullámhosszúságú sugárzást). Másrészt, mivel a segédelektrodok elektronárama elsősorban a fématomokat gerjeszti és kevésbé a töltőgáz atomjait, így az argonvonal(ak) intenzitása csökken, ami szintén kedvező a mérés szempontjából.

Bizonyos esetekben szükség van különösen nagy intenzitású atomabszorpciós fényforrásokra is: ilyenkor **elektród nélküli kisülési csöveket** alkalmaznak (Electrodeless Discharge Lamp \equiv EDL).

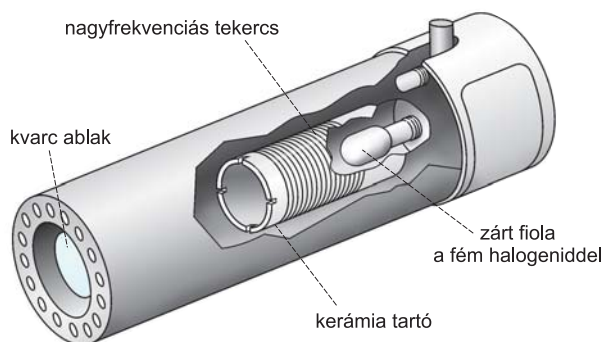
Azoknál az elemeknél, melyek rezonanciavonala a nem túl közeli ultraibolya-tartományban vagy éppenséggel a távoli (vákuum) UV-ben van, az ürekatód lámpák által kibocsátott fényintenzitás nagy részét a lámpa és az atomizáló, illetve a lámpa és a detektor közötti műszertérben a levegő oxigénmolekulái elnyelik.

Pl. Zn: 213,9 nm	Cd: 228,8 nm	Hg: 253,7 nm
As: 193,7 nm	Se: 196,0 nm	Pb: 283,3 nm
Sn: 224,6 nm	Sb: 206,8 nm	

A szükséges fényintenzitás eléréséhez elektronikus erősítésre van szükség, ami viszont felerősíti a zajszintet is, rontva ezáltal a jel/zaj arányt és a mérés érzékenységét.

Ráadásul ezek az elemek viszonylag könnyen párolognak, ami az ürekatódlámpájukat instabilissá és az átlagosnál rövidebb élettartamúvá teszi. Ezeknek a kedvezőtlen hatásoknak a csökkentésére/kiküszöbölésére tervezték a meg az elektród nélküli kisülési lámpákat.

Az EDL központi eleme egy nagyfrekvenciás tekercs (27,12 MHz) belsejében elhelyezkedő 2-3 cm hosszú, ovális, kvarc fiola, amely a mérendő elem valamely illékony vegyületét – általában halogenidjét – tartalmazza zárt térben, csökkentett nyomáson (~ 100 Pa).



A tekercsre nagyfrekvenciás generátor segítségével áramot adva, annak energiája a tekercs belsejében koncentrálódva – hasonlóan az ICP-tekercshez – elpárologtatja a halogenid-sót, majd disszociáció révén szabad atomok gőze keletkezik belőle, és ezek a szabad atomok gerjesztődnek is. Végül a gerjesztett atomok alapállapotba való visszatérésekor igen intenzív vonalas színkép emittálódik, melyben a rezo-

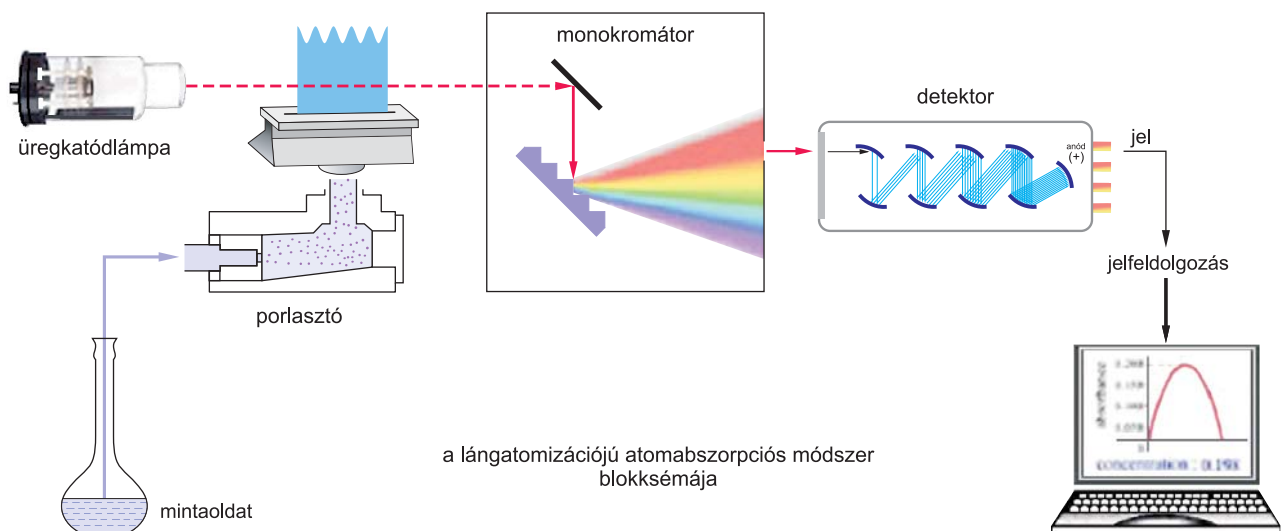
nanciavonal különösen erős. Az EDL által kibocsátott fény intenzitás kb. 5-10-szerese az üreghatólámpáénak.

Az EDL nagyfrekvenciás tekercse által termelt hő miatt a lámpa külső burka is felmelegszik kb. 80-100°C-ra, ezért a vele való manuális munkánál, szerelvényezésnél óvatosan kell eljárni, betartva az érintésvédelemi szabályokat.

3.4.3.3.2. Lángatomizációs Atomabszorpciós Spektrometria (FAAS) (Flame Atomic Absorption Spectrometry)

Az atomabszorpciós spektrometria egyik ága a lángatomizációs módszer, amelynél a mintából egy kémiai **láng** mint **atomizáló egység** segítségével állítunk elő szabad atomokat (atomgőzöket).

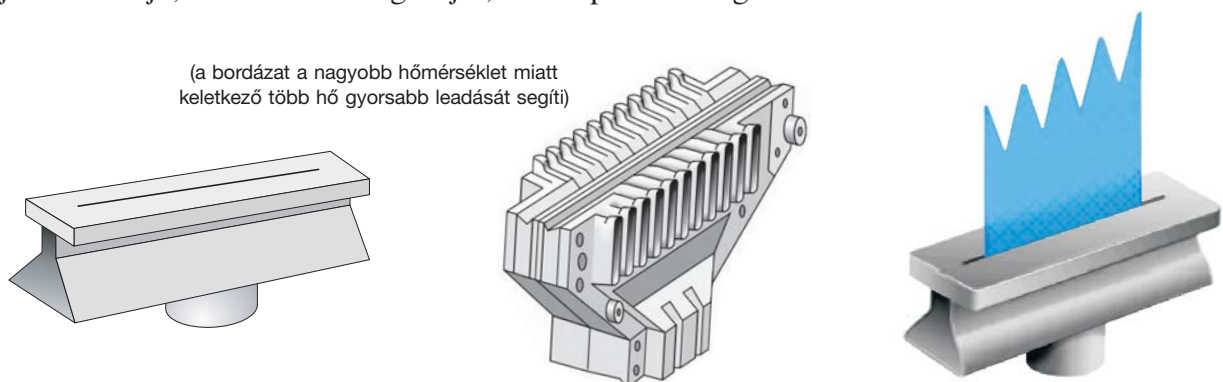
A lángok összetétele hasonló vagy azonos a lángfotometriás módszernél alkalmazottakkal; hangsúlyozni kell azonban, hogy atomabszorpciós eljárásnál **a lángnak csak atomizáló szerepe van** – erre a megfelelően magas hőmérséklet alkalmassá teszi –, de **nem gerjesztőforrás**. A gerjesztést ui. ebben az esetben az üreghatódos lámpa által emittált fotonok végzik.



Az atomabszorpciós módszernél alkalmazott lángok és a lángban végbemenő folyamatok

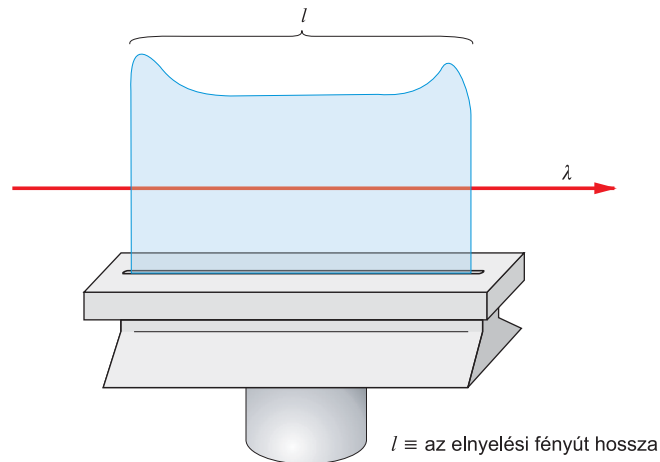
Lángatomizációs atomabszorpciós eljárások nem alkalmaznak turbulens lángokat, hanem szinte kizárólag szénhidrogén-lángokat használnak: az éghető gáz rendszerint acetilén, az égést tápláló pedig levegő vagy dinitrogén-oxid (N_2O).

A lángatomizációs atomabszorpciós módszer továbbá nem a lángfotometriás Mäker-égőfejet használja, hanem réses égőfejet, ami lapszerű lángot állít elő.

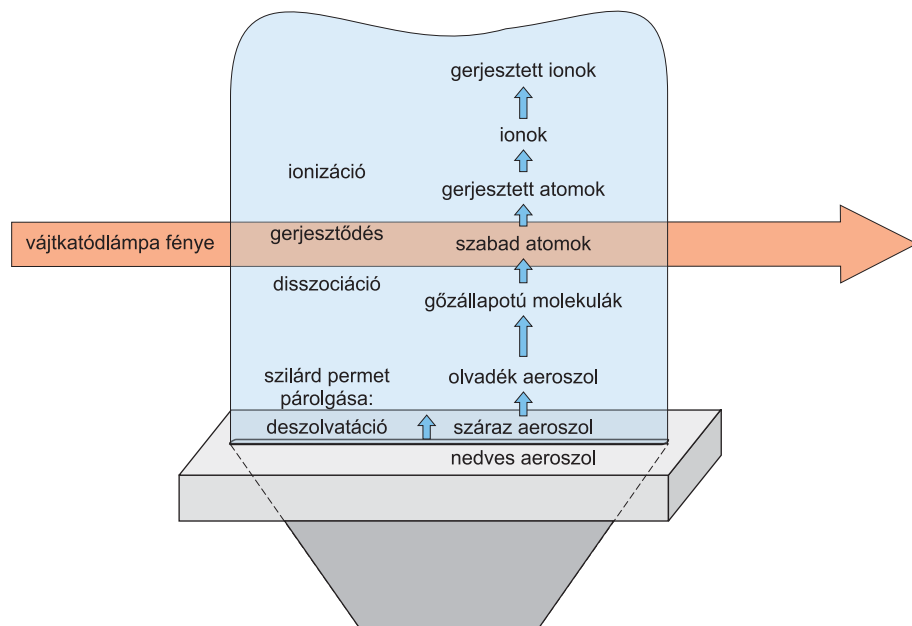


A égőfejeken kialakított 0,4–0,6 mm szélességű és 5–10 cm hosszúságú résen kiáramló gázok stabil lángot hoznak létre.

Az a tény, hogy lángnak 'szélessége' van, növeli az AAS mérés érzékenységét, mivel a LAMBERT–BEER-törvény szerint az abszorbanca (A) egyenesen arányos az elnyelő közeg vastagságával/szélességével (l): $A = \varepsilon cl$.



A lángatomizációjú atomabszorpciós módszernél annak ismerete is fontos, hogy az egyes elemek atomizációja a láng melyik részén, milyen magasságban és milyen összetételű lángban (redukáló vagy oxidáló sajátosságúban) a legnagyobb mértékű, hol keletkeznek a legnagyobb mennyiségben a szabad atomok, milyen észlelési magasságban mérhető a legnagyobb abszorbanca.



A lángban végbemenő folyamatok megegyeznek a lángfotometriás módszernél tárgyaltakkal. Az atomabszorpciós módszernél azonban a gerjesztődésnek nincs szerepe, az atomizációra vezető lépések ismerete a legfontosabb.

A mintaoldat lángba juttatása – akárcsak a lángfotometriás módszernél – porlasztó segítségével biztosítható. A további lépések is a lángfotometriánál tárgyaltakhoz hasonlóan mennek végbe.

Mivel a láng az égőfejet kb. 100-120°C-ra felmelegíti, a nedves aeroszol deszolvatációja már az égőfejben megkezdődik, és a kiáramlási rés fölötti előmelegedési zónában be is fejeződik. Az e fölötti lángrészen a szilárd aeroszol (szilárd permet) részben megolvad, és részben – a komponensek mikrokristályainak sajátosságaitól függően – megkezdődik a párolgása (szublimáció). A párolgás során előbb molekulagözök keletkeznek – ezek bizonyos hányada gerjesztődhet is –, majd a gőz állapotú molekulák termikus disszociáció révén szabad atomokra bomlanak. A lángnak ezt a zónáját kell megvilágítani az üreghatárolólámpa fényével, ebben a magasságban legnagyobb az atomabszorpció mértéke.

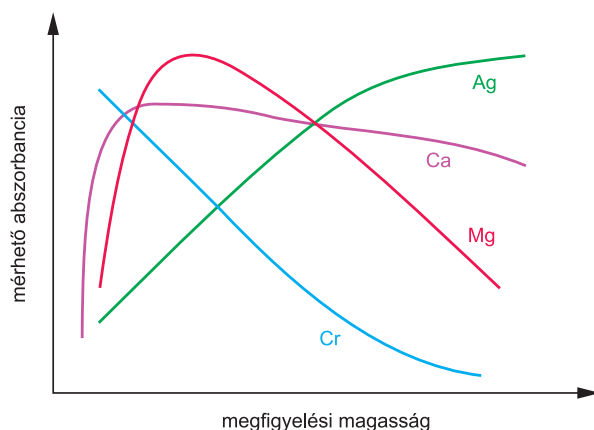
Természetesen a szabad atomok gerjesztődhetnek és ionizálódhatnak is, sőt gerjesztett ionok is létrejöhetnek, ezek a részecskék azonban nem képesek abszorbeálni a vájtkatódlámpa rezonanciavonalát, így a mérés számára elvesznek.

Arra kell tehát törekedni, hogy a lángban a párolgási és disszociációs folyamatok eredményeképpen **minél nagyobb számban keletkezzenek szabad atomok, és ezek minél nagyobb mértékben maradjanak alapállapotban.**

- Az **észlelési magasság**, azaz az abszorbanciamérés helye a lángban az egyes elemek esetében különböző lehet attól függően, hogy milyen az aeroszol összetétele, mekkora a lánghőmérséklet, milyen a láng összetétele (C:O arány) és milyen az oxidatív és redukzív gyökök eloszlása a lángban. Mindezeket együttesen nagyon nehéz figyelembe venni, ezért a meghatározás előtt ajánlott az optimalizációs mérések végzése.

Sztöchiometrikus összetételű lángban a króm a láng alsó részein, az ezüst a láng magasabb részén atomizálódik jobban.

A kalcium és magnézium atomizációja a láng alsó részein felfelé haladva nő, majd a láng magasabb részein a magnézium jele erőteljesen csökkenni kezd, míg a kalciumé egy rövid stagnálási szakasz után vált át enyhé csökkenésbe (lásd ábra).



- A **levegő-acetilén láng összetétele** elsősorban a lángban **oxidot képező elemek** atomizációs hatásfokát befolyásolja.

Pl. a réz (Cu), cink (Zn), mangán (Mn) és ezüst (Ag) esetében a láng összetétele gyakorlatilag nem befolyásolja az atomizáció hatásfokát, mert oxidjaik és egyéb sóik a láng hőmérsékletén termikus disszociáció révén könnyen bomlanak és csaknem teljes mértékű az atomizációjuk.

A vas (Fe), kobalt (Co) és nikkell (Ni) szintén nagyon jó atomizációs hatásfokkal vizsgálható, ha $C:O < 0,5$. Az oxidatív vagy gyengén redukzív lángokban ezen elemek atomizációjának mértékét a fémionok melletti anionok különbözősége – azaz a szilárd aeroszol összetétele – sem befolyásolja. $C:O \gg 0,6$

esetén az erősebben redukáló jellegű lángokban azonban jelentősen romlik az atomizációs hatásfok, ami ráadásul a jelenlévő anionoktól is függővé válik.

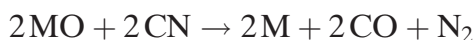
A kifejezetten erős oxidképző króm (Cr) esetén csak a nagyon redukatív $C:O > 0,9$ összetételű lángban tapasztalható az atomizáció romlására visszavezethető abszorbanciacsökkenés.

Az acetilén-levegő láng egyes alkáliföldfémek (Ca, Mg) és számos átmenetifém (Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) és nemesfémek (Ag, Au) atomabszorpciós meghatározására alkalmas.

Bizonyos elemek az acetilén-levegő lángban nem atomizálhatók. Az alumínium, szilícium, titán, ón meghatározása során ui. a lángban keletkező termotabil monoxidjaik (AlO, SiO, TiO, SnO) a láng legnagyobb hőmérsékletén sem bomlanak, mert disszociációs energiájukat a láng energiája nem fedezi.

A termotabil oxidok képződését **acetilén-dinitrogén-oxid** ($C_2H_2-N_2O$) összetételű láng alkalmazásával lehet csökkenteni.

Egyrészt az ilyen lánggal elérhető hőmérséklet akár $2950^\circ C$ is lehet – szemben az acetilén-levegő láng $2400^\circ C$ -os maximális hőmérsékletével itt az égést tápláló gáz oxigéntartalmának kötési energiája is felszabadul, és hozzájárul a nagyobb hőmérséklet kialakításához –, ezáltal több energiát biztosít a disszociációs folyamatokhoz, másrészt pedig a benne nagy mennyiségben keletkező CN-gyökök miatt erősen redukatív sajátosságú, és a keletkező oxidokat elemi fémmé – szabad fématomokká – redukálja:



Mind a magas hőmérséklet, mind a redukatív jelleg a termotabil oxidok kialakulásának lehetőségét jelentősen csökkenti.

Hátrányként jelentkezhet viszont, hogy az acetilén-dinitrogén-oxid lángban az atomok nagy mértékben gerjesztődnek és ionizálódnak is.

Fentieket figyelembe véve az acetilén-dinitrogén-oxid láng főleg a nehezen párologó vegyületeket alkotó és a nagy disszociációs energiájú molekulákból atomizálódó elemek atomabszorpciós meghatározásához nyújt kedvező feltételeket, mint pl. az Al, Si, Ti, V, Mo, Ba.

Az acetilén-levegő és az acetilén-dinitrogén-oxid lángban atomabszorpciós módszerrel a **periódusos rendszer kb. 70** fémes és félfémes karakterű **eleme** vizsgálható.

Nem vizsgálhatók az erősen nemfémes elemek, pl. a H, C, N, O, S, halogének, nemesgázok, ill. az erősen radioaktív, gyorsan bomló aktinidák az urán kivételével.

A **kimutatási határ** az elemektől függően változó, mondhatni szélsőséges. Erősen függ a mintaoldat mátrixától, de a készülékek optikai paramétereitől is.

Az alkáli- és alkáliföldfémekre, valamint a IV. periódus átmeneti fémeire vonatkozóan – ezek közé tartozik a biológiailag fontos makro- és mikroelemek többsége: Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn, Fe, Co, Mn, Ni –, és figyelembe véve mindkét lángtípust, jellemzően **0,5–10 mg/dm³**.

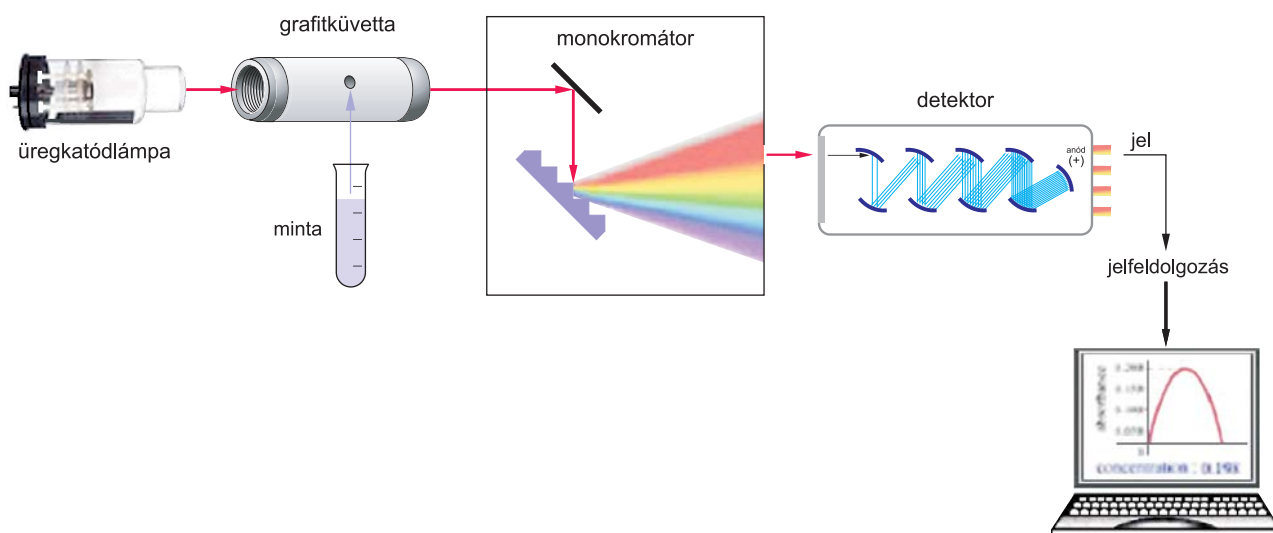
Az Al, As, Hg, Se elemeknek az előbbihez képest 10-100-szoros, a B, Ir, La, W elemeké pedig >1000-szeres.

3.4.3.3. Elektrotermikus Atomizációjú Atomabszorpció (ETA AAS)

(más néven **grafitküvettás** (*graphite furnace*) eljárás \equiv **GF AAS**)

Az elektrotermikus atomizációjú atomabszorpció módszer láng helyett egy kb. 20-25 mm hosszúságú, 5-8 mm belső átmérőjű, elektromos áramkörbe kapcsolt 2800-3000°C-ra hevítendő **grafitcsövet** (grafitküvettát) **használ atomizáló** forrásként. Ezen halad át az üregekatódlámpa fénye. A mintaoldat vagy a szilárd minta a cső felső részén kialakított adagoló nyíláson jut a küvettába. Oldatból rendszerint 10-50 ml térfogatot injektálnak mikropipettával vagy automata mintaadagolóval.

A jelenleg használt grafitküvetták többsége a MASSMAN által kifejlesztett típus.

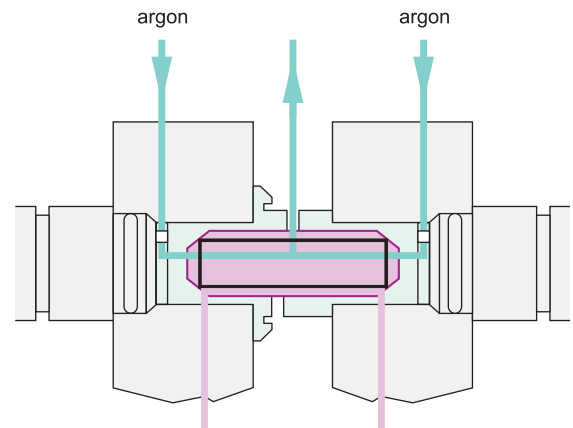
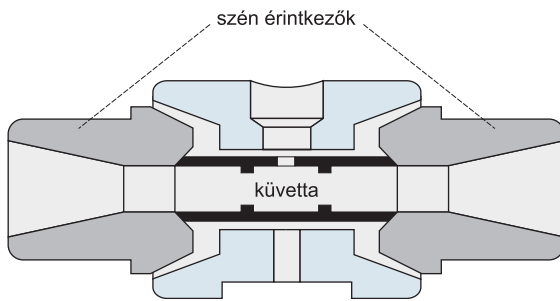


A grafitcső anyaga polikristályos elektrografit, melynek felülete a porózusság csökkentésére **pirolitikus bevonatú** (az ezüstös színű pirolitikus réteg jól elkülönül a fekete színű normál grafitfelülettől). Ez megakadályozza a minta beszívódását a grafit pórusaiba, egyúttal csökkenti a grafitfal reakciókészségét, és mérsékli a termostabil fém-karbidok képződésének lehetőségét.

A grafitcső elektromos áramkörbe van kötve, ahol az alkalmazott kis feszültségű, nagy áramerősségű árammal (10 V, 500 A) szemben ellenállástestként viselkedik és felmelegszik; hőmérséklete az áramerősség függvényében szabályozható. Maximum 3000°C hőmérsékletre fűthető, és nagy előnye, hogy akár 1500-2000°C/sec fűtési sebesség is alkalmazható.

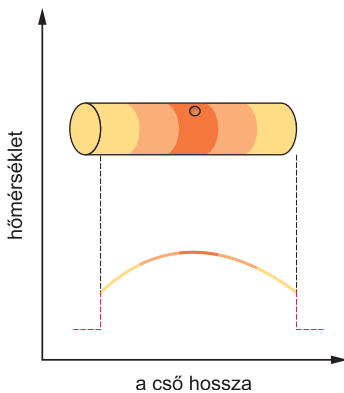


A grafitcső szénérintkezőkön (szénpofák) keresztül kapcsolódik az áramkörbe. Fontos továbbá, hogy a küvetta környezetében ne legyen levegő (oxigén), mert ennek jelenlétében a felhevített grafitcső nemcsak izzik, hanem el is ég. Ennek megakadályozására áramló argon védőgázzal veszik körül a küvettát; a gáz folyamatosan áramlik a küvetta körüli térrészben, csak az abszorbanciamérés néhány másodpercére áll le.



Azáltal, hogy a grafitküvetta csak a végein, néhány ponton érintkezik a kontaktust biztosító szénpofákkal, melyeket a magas hőmérséklet miatt hűtenek, a felfűtés során a cső végein kisebb lesz a hőmérséklete, mint a cső közepén: a küvetta hőmérsékleti profilja a cső hossza mentén maximumgörbe szerint változik. Mivel így a cső közepének hőmérséklete mindig nagyobb a végek hőmérsékletéhez képest, ami viszont egyes méréseknél előnytelen lehet, mert pl. a hidegebb részekben az atomgőzök lecsapódhatnak. Ennek kiküszöbölésére újabban ún. **keresztfűtésű csöveket** is használnak. Ezeknél nem a cső hossz tengelyének irányából érkezik a fűtés, hanem a hossz tengelyre merőleges kapcsolódás révén, gyakorlatilag csaknem a cső teljes hosszában, ami a grafitküvetta teljes hosszán egyenletes hőmérsékletet biztosít.

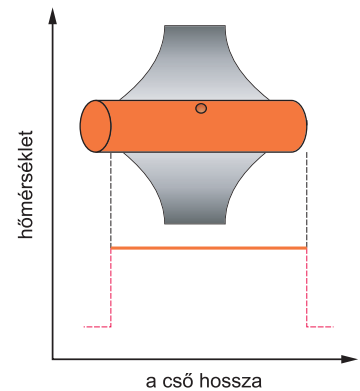
hőmérsékleteloszlás
hagyományos fűtésű küvettaiban



keresztfűtésű
grafitküvetta



hőmérsékleteloszlás
keresztfűtésű küvettaiban



A grafitkemencét előzetesen meghatározott fűtési program szerint hevítik. A **fűtési program** megfelelő megválasztása a mérés szempontjából kritikus, mert ennek segítségével nemcsak az atomizáció optimális hőmérsékleti körülményeit lehet beállítani (pl. minimalizálni az ionizáció mértékét is), hanem a minta összetételéből adódó zavaró hatások is csökkenthetők.

➤ A fűtési program első lépése a kb. 10-30 sec-ig tartó **szárítás (1.)** Vizes oldatok esetében általában a víz forráspontja felett, 105-130°C-on végzik, célja a minta bepárlása, az oldószer eltávolítása olyan szárítási sebességgel, hogy szétfröccsenés ne történjen.

➤ A **2. lépcső az előkezelés, hamvasztás vagy hőbontás** (régebben *pirolízisnek* is nevezték). A minta jellegétől és a meghatározandó elem sajátosságaitól függően 300-1500°C hőmérsékleten végzik; időtartama 10-30 sec. Célja, hogy a mintából hevítéssel eltávolítsuk a kísérő és zavaró anyagok (mátrix) lehető legnagyobb részét (pl. biológiai minták esetén elbontsuk a szerves anyagokat), és a mérendő komponens atomizációját a lehető legjobban előkészítsük.

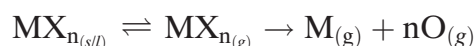
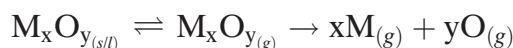
- A hatékonyabb hamvasztás érdekében ilyenkor némi oxigént vagy levegőt is szoktak keverni az argon védőgázhoz.
- Ebben a szakaszban hatnak pl. az előzetes adagolt **mátrixmódosító anyagok** is, melyek a kísérő anyagokat kémiai reakciókkal úgy módosítják, hogy az előkezelés során távozhassanak a küvetából.
- Ezen szakasz alkalmazása miatt az elektrotermikus atomizációnál nem szerencsés az illékony halogenidek jelenléte – pl. sósavas (HCl) oldatok használata –, ugyanakkor a nitrátok jelenléte kedvező – salétromsavas (HNO₃) mintaoldatokban –, mert belőlük a kevésbé illékony oxidok keletkezhetnek a hőbomlás során.

➤ Az **atomizálási 3.** szakasz célja az előkezelés után a küvetában visszamaradt anyag teljes elpárologtatása, és a molekulagőzökből termikus disszociációval szabad atomok előállítása. Ezt a lépcsőt igen gyors felfűtési sebességgel (~ 2000°C/sec) kell elérni, hogy a mérendő komponensre nézve ne legyen veszteség, azaz az adott elemet tartalmazó vegyületek/molekulák az abszorbanciamérés előtt ne távozzanak a küvetából anélkül, hogy atomizálódtak volna.

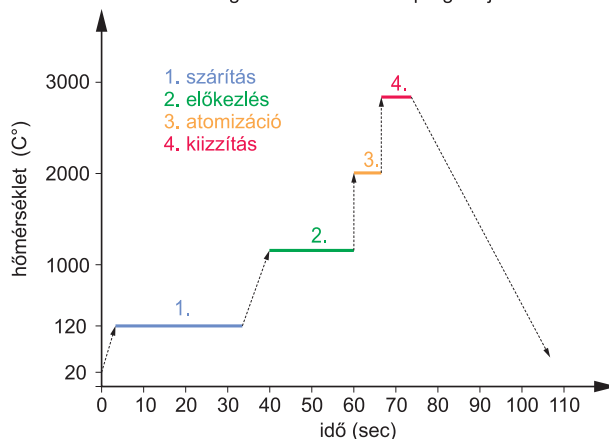
Az atomizálási szakasz hőmérsékletét a mérendő elem vegyületeinek párolgási és disszociációs paramétereire optimalizálják a 1500-2700°C hőmérséklet-tartományban: lehetőség szerint teljesen menjen végbe a párolgás és a disszociáció, de minél kisebb mértékű legyen az ionizáció. Időtartama rövid, általában 3-5 sec, hogy minél nagyobb legyen a küvetta belsejének gőzterében a mérendő atomok koncentrációja, minél nagyobb legyen az ezen néhány sec alatt mért abszorbancia. Ezt segítő, atomizációs szakasz néhány másodpercére a védőgáz áramát is leállítják ('gázstop').

A grafitküvetában alapvetően három lehetőség kínálkozik az elemek atomizációjára:

A) Az atomgőzök **fém-oxidok** vagy **fém-halogenidek elpárologása** és **gőztérbeli disszociációja** révén képződnek:



a grafitkemence fűtési programja



- az s, l, g rendre szilárd, folyadék és gáz halmazállapotot jelöl
- $X \equiv$ halogenid

Ilyen mechanizmus szerint atomizálódnak a következő fémek:

Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cd salétromsavas oldatból

Fe, Zn, Cd sósavas oldatból

B) A fém redukálódik a grafitküvetta falán, és onnan már **atomos gőzként párolog** el.

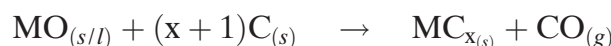


Így atomizálódik a Cu, Cr, Co, Ni, Mo, V salétromsavas oldatból.

C) A fém-oxidokból redukcióval közvetlenül is képződhetnek **atomos gőzök**.



A grafitküvetta falán **termosztabil fém-karbidok** is képződhetnek, melyeket nagyon nehéz onnan mobilizálni és elbontani, ezért a karbidképződés általában veszteséget jelent a meghatározás során.

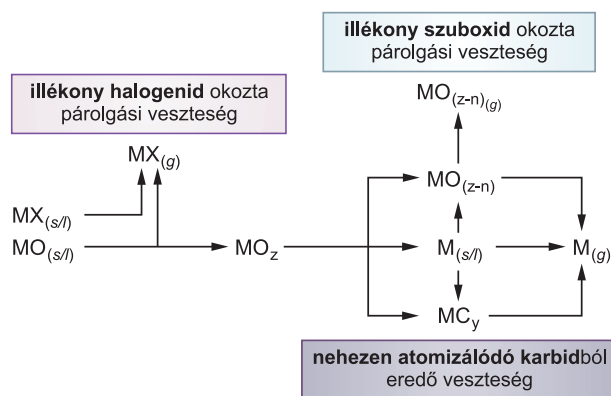


A fontosabb karbidképző elemek: Ba, B, Cr, Si, Ti, Mo, V, W.

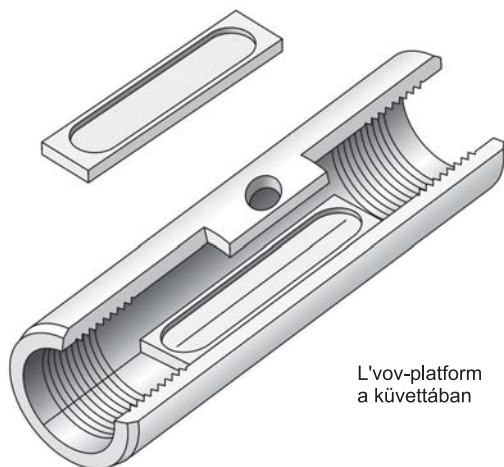
Mindezeket figyelembe véve a grafitküvetta falán az **atomizációra vezető** és/vagy atomizációs veszteséget okozó **lehetséges folyamatokat** az alábbi folyamatábra foglalja össze:

A atomizációs szakasz rövid ideje alatt mindenképpen számolni kell „természetes” párolgási veszteséggel. Hiába gyors ugyanis a grafitküvetta felfűtése az atomizációs periódusra, ahhoz, hogy a mérendő komponens atomizálódni tudjon, előbb el kell párolognia, de a párolgás hőmérsékletén a gőz halmazállapotú molekulák még nem képesek disszociációra. A bomlás hőmérsékletének eléréséig a keletkezett molekulagőzök egy része bomlás nélkül, disszociálatlanul távozik a küvettaból. A „távozási veszteség” mértékét lehet csökkenteni a védőgáz áramoltatásának szüneteltetésével, de a diffúzió – ami ilyen nagy hőmérsékleten már igen jelentős – biztosan kijuttatja a csőből a gőzök bizonyos hányadát.

Ez a fajta párolgási veszteség oly módon csökkenthető, hogy időben eltolva legyen jelen egy kisebb és egy nagyobb hőmérsékletű térrész az atomizációhoz, ill. a párolgáshoz. Ez valósul meg a L'vov által kifejlesztett platform segítségével.



A L'vov-platform egy pirolitikus grafitból készült peremes lapka ('csónak'), ami vízszintesen illeszkedik a grafitküvetta alsó részére, csupán széleivel vagy sarkaival érintve a kemence falát.



L'vov-platform
a küvettában

A mintaoldatot erre a platformra injektáljuk, majd a fentiekben részletezett módon szárítjuk és hamvasztjuk. Az atomizációs szakaszhoz vezető igen gyors fűtés miatt azonban a platform hőmérséklete nem éri el a küvetta falának hőmérsékletét, mert a kis felületű éleken való érintkezés miatt rossz a hőátadás hatékonysága. A platformot ezért a gőztér hevíti fel: emiatt viszont az atomizációs szakasz rövid idején a platform hőmérséklete a gőztér hőmérséklete alatt marad, ill. csak késve éri el azt.

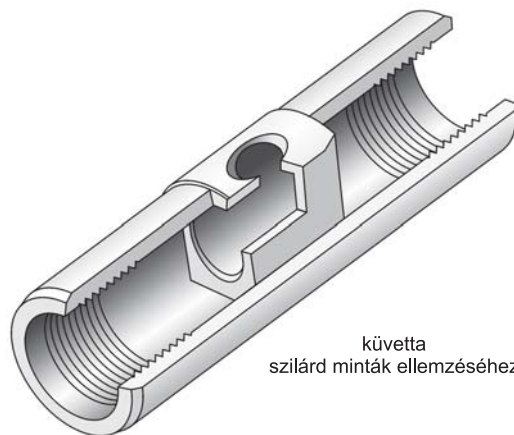
Amikor a minta elpárolog a platformról, a küvetta gőztérében már nagyobb a hőmérséklet, így az oda érkező molekulagözök bomlásához kedvezőbbek a termikus feltételek, és azonnal megindulhat az elpárolgott mintamennyiség teljes egészének disszociációja. A párolgási veszteségek ezáltal számottevően csökkenthetők.

- A grafitküvetta AAS meghatározás befejező, 4. lépése a **kiizzítás**; célja a küvetta kitisztítása. Az atomizációs szakasz hőmérsékleténél nagyobb hőmérsékleten az atomizáció után esetleg visszamaradt anyagot a küvettából maradéktalanul el kell távolítani annak érdekében, hogy a következő mérést ne zavarja.

A kiizzítási szakaszt követően a küvetta és a rendszer visszahűl szobahőmérsékletre, és kezdődhet a következő mérés.

A grafitkemencés módszernél kézenfekvőnek látszik a **szilárd minták közvetlen meghatározása** is elsősorban akkor, ha a mintát nehéz oldatba vinni, netán nagyon kevés a minta mennyisége, vagy a mintaelőkészítési műveletek kikerülésével csökkenteni kívánjuk a szennyeződés lehetőségét, illetve egyszerűen csak rövidíteni akarjuk az elemzés idejét. Mindezen kedvezőnek tűnő szempontok mellett a szilárd mintás elemzés számos nehézséget is felvet, amelyekkel érdemes számolni még az analízis megkezdése előtt. Ilyen lehet pl. a minta inhomogenitásából adódó lehetséges hiba, a küvettába juttatott minta tömegének reprodukálása és a minta helyének változásai a küvettában, a kalibráló sorozat előállításának nehézségei, a jelentősebb mértékű háttérsugárzás, a sokkal nagyobb előkezelési és atomizációs hőmérséklet miatt a grafitküvetta használhatóságának drasztikus csökkenése.

A szilárd mintás elemzésekhez a minta elhelyezéséhez általában valamilyen betétet használnak



küvetta
szilárd minták ellemzéséhez

– ez nemcsak grafitból, hanem inert fémből is készülhet –, melyet a grafitkemence alján helyeznek el a platformhoz hasonlóan; ezzel késleltetik a szilárd anyag párolgását.

Másik lehetőség, hogy a szilárd mintás analízisekhez külön erre a célra kialakított küvétát vesznek igénybe.

A szilárd mintás elemzések reprodukálhatósága, pontossága és precizitása sokkal rosszabb, mint az oldatos meghatározásoké, ezért nem túl gyakran alkalmazzák. Jellemző felhasználási területe a szilárd anyagok termikus viselkedésének, bomlásának vizsgálata.

A direkt szilárd mintás vizsgálatok nehézségeit és pontatlanságait kiküszöbölendő, kidolgozták viszont a szilárd anyagok **szuszpenzió formában** (*slurry*) való grafitkemencés mérési módszerét. A szuszpenzió előállításához a szilárd mintát előbb el kell porítani, majd megfelelő oldószerben – nem feltétlenül vízben – diszpergálni. A szuszpenzió kezelése és grafitkemencébe juttatása hasonló, mint az oldatoké: pipettával jól reprodukálható a mérési térfogat, automatizálható is, csak injektálás előtt mindig gondosan fel kell keverni a szuszpenziót (pl. ultrahang-keverővel), vagy stabilizálószereket (pl. TRITON-X) kell addicionálni.

A grafitkemencés eljárás kimutatási határa **0,005-0,05 mg/dm³**, ami nagyságrendekkel jobb, mint lángatomizáció esetén. Ennek főbb okai:

- A lángba kerülő mintamennyiség eloszlik a láng teljes térfogatában, de ennek csak kis hányadát érinti az abszorbciamérés, mert az üreghatólámpa fénye a lángnak csak kis részét világítja át, emiatt a lángba jutó és annak viszonylag nagy térfogatában eloszló mérendő atomoknak csak kis töredéke vesz részt az abszorpciós folyamatban. A grafitkemencének viszont csaknem teljes keresztmetszete át van világítva, ezáltal az atomizációs periódusban keletkező atomok csaknem teljes mennyisége az abszorbciamérés rendelkezésére áll.
- A láng térfogatához képest a grafitküvetta belső térfogata sokkal kisebb, ezért benne sokkal inkább koncentrálnak az atomgőzök, mint a lángban, azaz nagyobb a fényútban való tartózkodási idő, és ezért a grafitkemencébe injektált mintának csaknem teljes mennyisége részese az analitikai jel képzésének.

3.4.3.3.4. Hideggőzös eljárás

CVAAS (\equiv *Cold Vapor*)

A hideggőzös eljárást a higany atomabszorpciós meghatározására fejlesztették ki, mivel a lángatomizációjú és a grafitkemencés eljárás a rossz kimutatási határ miatt nem alkalmas a természetes mintákban előforduló kis mennyiségű higany meghatározására.

A higany az egyetlen olyan fém, ami szobahőmérsékleten folyadék halmazállapotú, emiatt már ilyen körülmények között is jelentős a gőz nyomása, ráadásul atomos formában párolog.

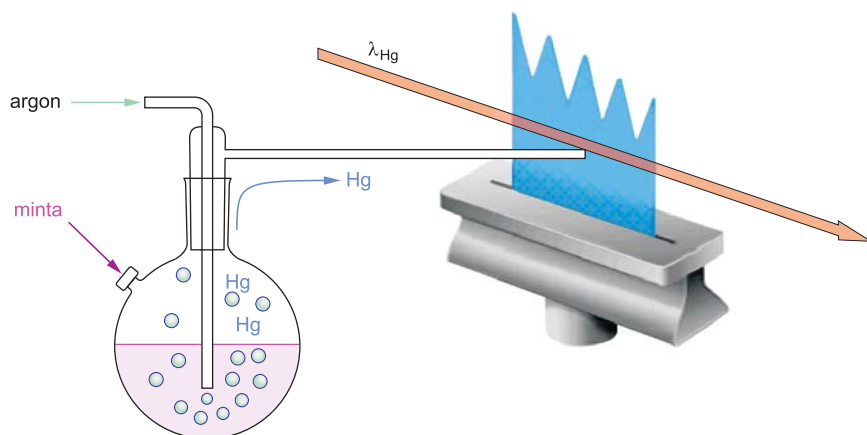
(Egyébiránt még mindig nem született egyértelmű tudományos magyarázat a higany cseppfolyós tulajdonságának okairól.)

A fémhigany számára tehát nem kell külön atomizáló egységet létrehozni – ami egyszerűsíti a meghatározási módszert –, csupán a különböző kémiai formákból atomos állapotba kell hozni. Erre leginkább a BETTENDORF-próba reakcióját ajánlják, ami a klasszikus minőségi elemzésben régóta ismert a higany kimutatására.

Erősen kénsavas közegben a Hg²⁺-ionok ón(II)-kloriddal fémhigannyá redukálhatók, és fekete csapadék formájában leválaszthatók:



Ha azonban higanyvegyület mennyisége $<10^{-4}$ mol/dm³, és az oldaton keresztül argongáz áramlik, a higany nem képez folyadékfázist – azaz a Hg-atomok nem állnak össze folyadékcseppekké –, hanem az átáramló argonnal atomos higanygőzök formájában távoznak a reakcióedényből. Ezek az atomos Hg-gőzök egy kvarccsőven keresztül közvetlenül bejuttathatók az atomabszorpciós készülék levegő-acetilén lángjába, melyen egy higany-vájtatólámpa fényét átvezetve ($\lambda_{\text{Hg}} \equiv$) mérhető az abszorbanációjuk.



Előfordulhatnak olyan természetes eredetű biológiai minták, melyben a higany mennyisége a kimutatási határ alatti. Ekkor lehetőség van a higany dúsítására oly módon, hogy a reakcióedényből kivezetett higanygőzök még a lángba jutás előtt egy kis csőbe helyezett arany (Au) vagy platina (Pt) adszorbensen amalgámot képezve rögzüljenek. Kellő mennyiségű Au-Hg vagy Pt-Hg amalgám gyűjtése után a kis csövecske körüli fűtőszál hevítésével az amalgám elbontható, és a belőle felszabaduló higany most már dúsított mennyiségben jut a lángba, mérhető abszorbanációt okozva.

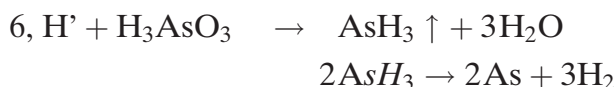
3.4.3.3.5. Hidridképzési módszer

HG AAS (\equiv *Hydride Generation*)

Hidridképzési atomabszorpciós eljárással a periódusos rendszer IV-V-VI. oszlopában helyet foglaló, kovalens kötésű vagy kovalens jellegű hidridet képező félfémek (B, Ge, As, Sb, Se, Te) és másodfajú fémek (Sn, Pb, Bi) mérhetők.

Ezen elemek ionjai ugyanis erősen redukáló sósavas közegben naszcens hidrogénnel (H^{\cdot}) szobahőmérsékleten stabil hidriddé alakíthatók. Tipikus példája ennek a reakciónak a kis mennyiségű arzén kimutatására szolgáló, a kvalitatív analitikai gyakorlatban régóta alkalmazott MARSH-próba.

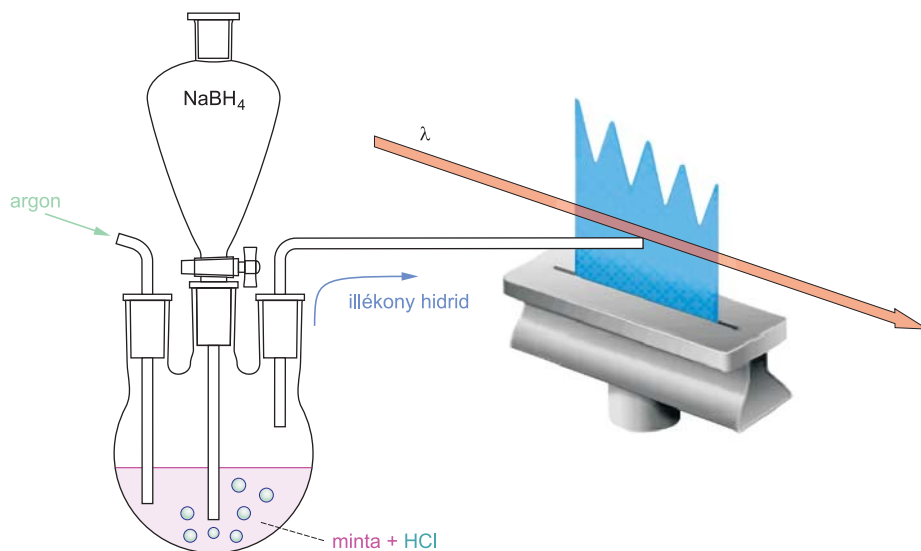
Sósav és cink reakciójával a reakcióközegben előállított atomos állapotú hidrogén hatására az arzénből AsH_3 keletkezik, melyet egy felhevített vékony csövön átvezetve az arzén fémarzéné oxidálódik, és lerakódik a cső falára (arzéntükör).



A HG AAS módszer nátrium-borohidriddel (NaBH_4) állítja elő a naszcens hidrogént a mintát is tartalmazó erősen sósavas közegben. Az atomos hidrogén a vizsgálandó fém-

komponenst illékony hidriddé alakítja, melyet a reakcióelegyen átáramló inert gáz (argon vagy nitrogén) öblít egy nyitott kvarccsőbe, mely az atomabszorpciós készülék levegő-acetilén lángjába torkollik. A láng által felhevített csőben a hidrid atomjaira bomlik, majd a keletkező fématomok a lángba jutnak, ahol a mérendő elem üreghatólámpájának fényét elnyelve bekövetkezik az atomabszorpció.

Az ún. **szakaszos módszernél** a hidridképződési reakció egy reakciólombikban megy végbe, és ebből kerül át a lángba.



A **folyamatos módszernél** a mintaoldat és a sósavoldat áramló közegébe adagolódik a nátrium-borohidrid. A kialakuló hidridet egy elválasztó tartályban különítik el a folyadékfázistól, majd ezt követően jut a kvarccsőn át a lángba.

A folyamatos módszer munkamenete – eltérően a szakaszostól – automatizálható.

A hidridgenerációs módszer kimutatási határa a néhány mérhető elemre vonatkozóan kb. azonos a grafitkemencés módszerével.

Nagy előny viszont, hogy a hidridképződés mintegy kiemeli a mátrixból a mérendő elemeket, ezáltal az abszorbanciamérés pontossága javítható. A grafitkemencéből viszont nehéz kiűzni az összetett mátrix komponenseit az előkezeléssel, így a maradék szennyező anyagok az atomizációs lépésben zavarhatnak.

3.4.3.3.6. Háttérkorrekció

Az atomabszorpciós eljárások során gyakran lép fel olyan zavaró hatás, amelynek következtében nemcsak a mérendő elem gőzállapotú atomjai nyelik el az üreghatólámpa fényét, hanem más fizikai folyamatok is csökkentik a detektorba jutó fény intenzitását. Ezen ún. „látszólagos” abszorbancia kialakulásáért a disszociálatlan molekulák és gyökök általi fényelnyelés, valamint az atomizátorban lévő szilárd aeroszol részecskéken bekövetkező fényszóródás a felelős.

Az említett jelenségekkel mind a láng-, mind a grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriai eljárások alkalmazásánál számolni kell.

Főleg akkor fordul elő, ha a mintaoldat a szokásosnál töményebb, nagyobb a só-tartalma vagy a szervesanyag-tartalma. Ilyenkor ugyanis a nagy mennyiségű mátrix-

anyagoknak hosszabb időre lenne szükség az elpárolgáshoz és a termikus bomláshoz, mivel a mérés rövid ideje alatt (néhány sec) nem képesek atomos állapotba kerülni, és egy részük szilárd permet (száraz aeroszol) formában marad. Ezek a mikrokristályos részecskék – az ún. 'háttér' – okozzák aztán azt a látszólagos abszorbanciát, ami a valódi abszorbanciához hozzáadódva meghamisítja az eredményt, és a ténylegesnél nagyobb abszorbanciaértéket mérünk, illetve az abszorbancia nem lesz arányos a mérendő elem mintaoldatbeli koncentrációjával.

Megemlítendő még, hogy a fényszóródás mértéke annál nagyobb, minél kisebb a megvilágító fény hullámhossza; ezért ez a fajta zavaró hatás főleg az ultraibolya-tartományban jelentkezik.

A látszólagos abszorbancia, azaz a háttér okozta zavarás kiküszöbölésére, ill. csökkentésére **háttérkorrekciós módszereket szokás alkalmazni.**

Ezek az alábbiak lehetnek:

- a) **Két hullámhosszon való mérés**
- b) **Deutériumlámpás háttérkorrekció**
- c) **SMITH–HIEFTJE-féle módszer**
- d) **ZEEMAN-effektuson alapuló háttérkorrekció**

a) Két hullámhosszon való mérés

Ebben az esetben a mintának két hullámhosszon mérjük meg az abszorbanciáját.

Az egyik hullámhossz a minta rezonanciavonala (elemző hullámhossz), a másik hullámhossz pedig egy, az elemzővonalától nem túl távol eső olyan másik hullámhossz, ahol a mérendő elem atomjainak nincs fényelnyelése, ezért itt csak a molekulák és gyökök, valamint a fényszóródás miatt van mérhető abszorbancia.

A rezonanciavonalon mért abszorbancia a mérendő elemek atomjai által mérhető abszorbancia (atomabszorpció jel $\equiv A_{\lambda_1}^{\text{AAS}}$) és a háttérabszorbancia ($A_{\lambda_1}^{\text{háttér}}$) összege. A másik vonalon viszont csak a háttérabszorbanciát ($A_{\lambda_2}^{\text{háttér}}$) mérhetjük. A két mért érték különbsége adja a mérendő atomok által okozott abszorbanciát, ha feltételezzük, hogy a két hullámhosszon mért háttérabszorbancia közel azonos ($A_{\lambda_1}^{\text{háttér}} \cong A_{\lambda_2}^{\text{háttér}}$).

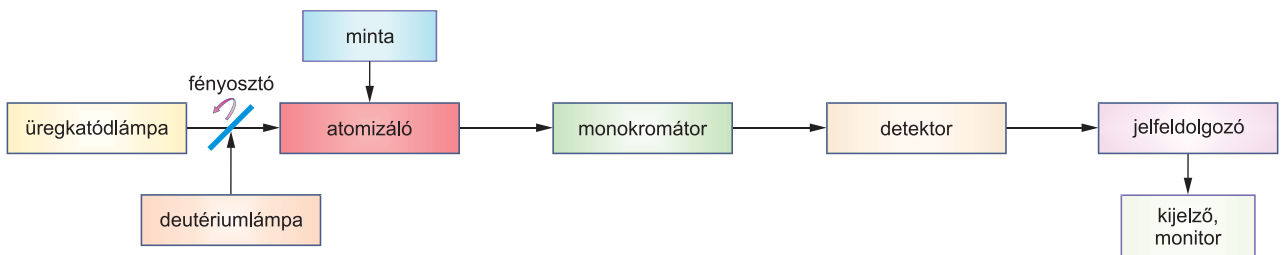
$$A = (A_{\lambda_1}^{\text{AAS}} + A_{\lambda_1}^{\text{háttér}}) - A_{\lambda_2}^{\text{háttér}}$$

A módszer hátránya, hogy minden mintát két hullámhosszon kell lemérni, továbbá ha a két hullámhosszon mért háttérabszorbancia nem egyezik meg, akkor a zavaró hatás teljesen nem küszöbölhető ki, csak csökkenthető.

b) Deutériumlámpás háttérkorrekció

Deutériumlámpás háttérkorrekció az ultraibolya-tartományban alkalmazható, mivel a deutériumlámpa csak az UV-tartományban sugároz (lásd 3.4.3.2.3. *Fényforrások c. fejezet*) folytonos színképet.

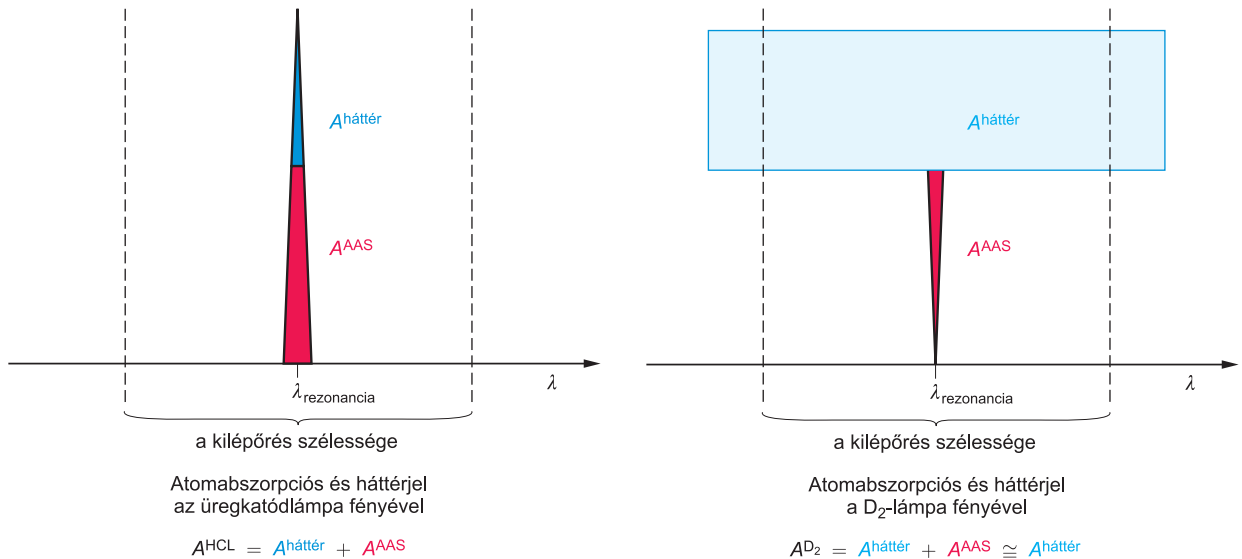
Az ilyen elven működő készülékekben az üregkatódlámpa (Hollow Cathode Lamp \equiv HCL) mellett egy deutériumlámpa (D₂-lámpa) is található, melynek fénye az üregkatódlámpa fényével váltakozva jut a lángba vagy a grafitkemencébe egy fényosztó segítségével. Egyik pillanatban az üregkatódlámpa fénye világítja meg az atomizátor gőzterét, a másik pillanatban pedig a deutériumlámpa fénye jut ugyanoda.



Ha az üreghatólámpa rezonanciasugárzása jut az atomizálóba, akkor a mért abszorbanciaérték (A^{HCL}) a mérendő atomok által okozott 'valódi' abszorbancia, (azaz atomabszorpció $\equiv A^{\text{AAS}}$) és a „látszólagos”, azaz a háttérabszorbancia ($A^{\text{háttér}}$) összege.

Ha viszont a D_2 -lámpa folytonos fénye világítja meg az atomizáló gőzterét, akkor ezáltal szinte csak a háttérabszorbancia mérhető (A^{D_2}).

A deutériumlámpa ugyanis a kilépőrést által átfogott hullámhossztartományon belül egyenletesen sugároz, így a rezonanciavonal környezetében valamennyi hullámhosszon van kölcsönhatás az atomizálóban jelenlévő molekulákkal, gyökökkel és szilárd aeroszol részecskével. Ennek megfelelően a monokromátor kilépőréseinek teljes szélességében jelentkezik a háttérabszorbancia jele. Ehhez képest a mérendő atomok okozta atomabszorpció jel nagysága elhanyagolható, szemben az üreghatólámpa fényénél a rezonanciavonalon mért abszorbanciaértékkel, ahol sokkal szűkebb a jel hullámhossz-szélessége, és ezért jóval nagyobb a háttérjel aránya.



A jelfeldolgozó a detektorba egymást követően érkező, az üreghatólámpa általi megvilágítás, ill. a D_2 -lámpás megvilágítás során mérhető abszorbanciaértékeket egymásból kivonja, így különbségként az atomabszorpció jel értéke (A^{AAS}) adódik.

Fontos azonban, hogy a deutériumlámpa fényének intenzitása pontosan megegyezzen az üreghatólámpa által kibocsátott rezonancia-hullámhossz

intenzitásával, ezért a deutériumlámpa emissziójának nagyon pontos szabályozására van szükség.

Hátrányként jelentkezhet továbbá, hogy csupán az „általános” nagyságú háttér mérésére alkalmas, mivel nem az elemző vonalon méri a háttérrel. Nem alkalmas a látható tartományban jelentkező háttér-abszorbancia meghatározására sem, mivel látható fényt a D_2 -lámpa nem emittál. Ilyenkor helyette volfrámlámpát alkalmaznak háttérkorrekcióra, aminek a látható tartományban van folytonos spektruma.

c) SMITH–HIEFTJE-féle háttérkorrekció

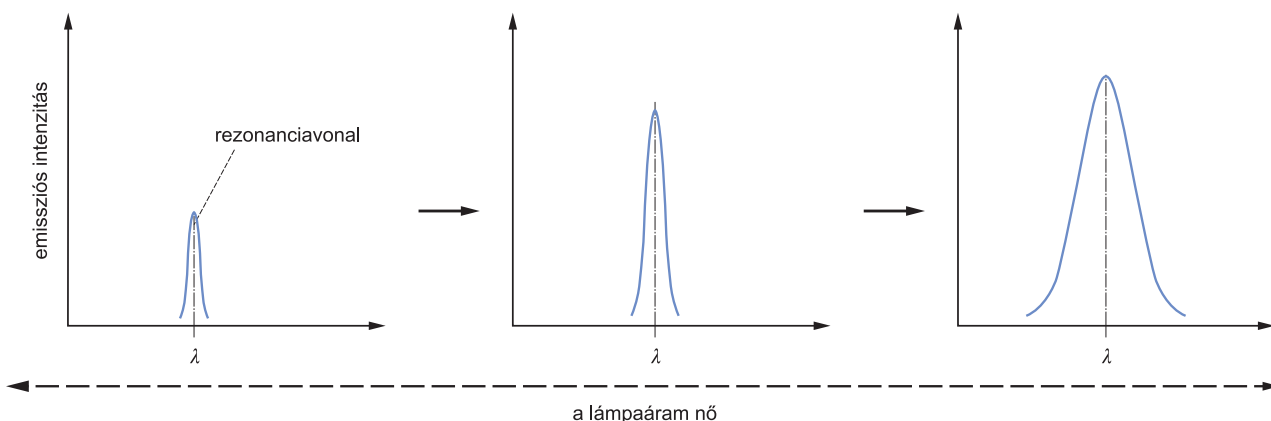
A módszer alapja az **önabszorpció** jelensége (lásd 3.4.2.4. fejezet, zavaró hatások). Az atomspektroszkópiában akkor beszélünk önabszorpcióról, ha valamely elem magas hőmérsékletű atomos gőzeinek belső térrészében található, gerjesztett állapotú atomok által kibocsátott fényt a külső, hidegebb zónában ugyanazon elem alapállapotú atomjai részben vagy egészben elnyelik.

Önabszorpció okozza a Nap színképében megjelenő FRAUNHOFER-féle sötét vonalakat is: a Nap belsejéből érkező, a különböző elemek által emittált sugárzást a Nap koronájának külső részében található 'saját' atomok elnyelik.

Ugyanez tapasztalható a lángfotometriás mérés fent említett zavaró hatásai között tárgyalt önabszorpciónál is.

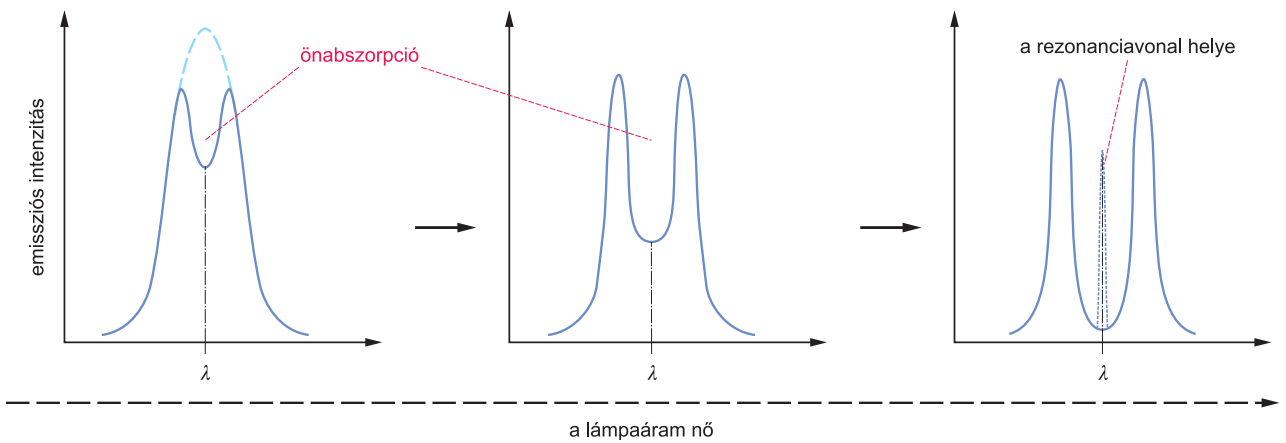
Az üreghatólámpa katódjának üregében az önabszorpció szintén jelentkezik, ha a lámpaáramot növeljük: ilyenkor ui. megnő a katódporlasztás mértéke, ezáltal a katód felületéről nagy számú atom kerül a katód üregének gőztérébe, és az üreg hátsó részében keletkező sugárzást az üreg elején, ill. az üreg előtti térrészben lévő atomok elnyelik.

A lámpaáram fokozatos növelésével kezdetben a rezonancia vonal egyre nagyobb intenzitású és egyre 'szélesebb' lesz, annak megfelelően, hogy egyre több atom „porlasztódik” a gőztérbe, és így egyre nő a fényt emittáló atomok száma is.



Tovább növelve a lámpaáramot, a vonal intenzitása már nem nő tovább, hanem csökkenni kezd, és „önmagába fordul vissza” – ez a 'vonalt-visszafordulás' jelensége –, melynek oka az önabszorpció.

Az erősen megnövelt lámpaáram hatására a gőztérbe jutó igen nagy számú atom a katódüreg belsejéből indul, λ hullámhosszúságú rezonanciasugárzás egyre nagyobb részét nyeli el az üreg elején.

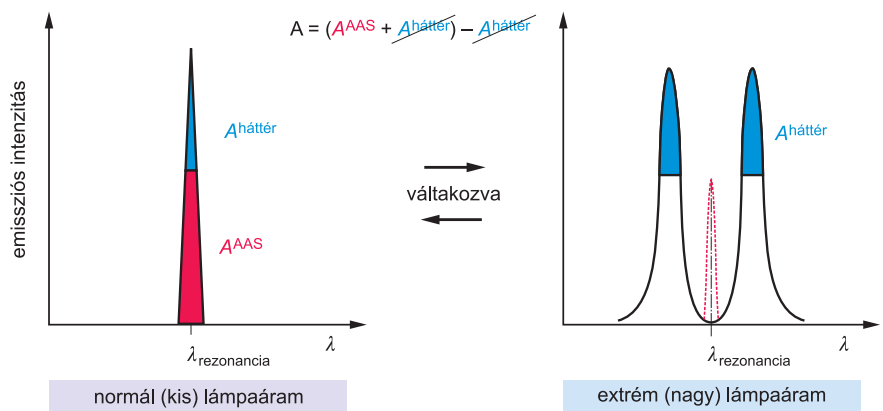


Extrém nagy lámpaáram esetén a vonal-visszafordulás olyan nagy mértékű, hogy a rezonanciavonal hullámhosszán egyáltalán nem jelentkezik emissziós intenzitás: a rezonanciavonal helye üresen marad, és csak annak két oldalán mutatkozik egy-egy különállónak látszó vonal; ezek azonban nem „új” színképvonalak, hanem csupán a kiszélesedett rezonanciavonal két szélé, melyeket az önabszorpció „nem enged közelebb egymáshoz”.

A SMITH–HIEFTJE háttérkorrekciós módszer alkalmazásánál a lámpaáramot pillanatonként változtatva az egyik pillanatban normál (kis) lámpaárammal üzemeltetik az ürekatódlámpát – ekkor normál spektrális eoszlást mutat a rezonanciavonal –, a következő pillanatban pedig extrém nagy áramerősséget kapcsolnak rá, ekkor az önabszorpció miatt a rezonanciavonal eltűnik.

A normál lámpaáram pillanatában mért abszorbancia az atomabszorpciós jel és a szóródás miatti háttérjel összegéből adódik ($A^{\text{AAS}} + A^{\text{háttér}}$), az extrém nagy lámpaáram alatti üzemmódban pedig csak a szóródás okozta abszorbancia mérhető ($A^{\text{háttér}}$), mivel a rezonanciavonal helyén ekkor nem érzékelhető ürekatódlámpa-emisszió, melyet a mérendő atomok abszorbeálni tudnának ($A_{\lambda_{\text{rez}}}^{\text{AAS}} = 0$).

A kis lámpaáramnál mért abszorbanciaértékből kivonva a nagy lámpaáram alatt mért abszorbanciaértéket a háttérabszorbancia értéke kiesik.



Mivel a SMITH–HIEFTJE-módszer a rezonanciavonal közvetlen környezetében levő hullámhosszon méri a háttérrel, a korábbi módszerekhez képest pontosabb abszorbancia-mérést tesz lehetővé.

A nagy gerjesztési energiájú elemek mérésekor azonban kevésbé alkalmazható, mert ezeknél az önabszorpció sokkal kisebb mértékű, és így nagy lámpaáramok mellett sem valósul meg a teljes vonal-visszafordulás, a rezonanciavonalon is lesz mérhető abszorbanancia ($A_{\lambda_{\text{rez}}}^{\text{AAS}} \neq 0$).

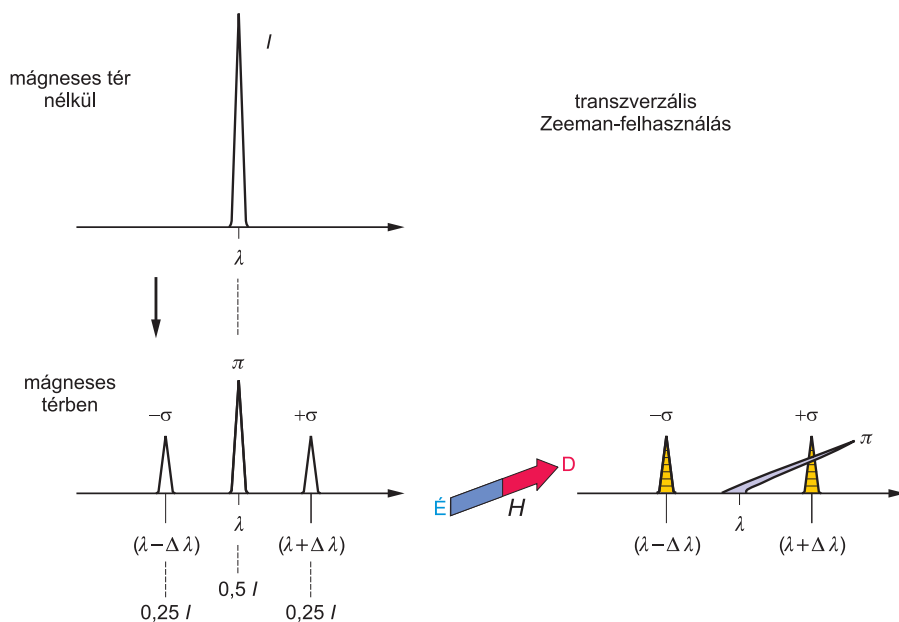
Hátrányként említhető továbbá, hogy az extrém nagy áramerősségű lámpa működtetése erősen „fogyasztja” a katód anyagát, ami jelentősen csökkenti az üreghatólámpa élettartamát, ezért a 'kis áram' ↔ 'nagy áram' pulzáltatást csak a tényleges abszorbanciamérés néhány másodperces időtartamára alkalmazzák.

d) ZEEMAN-effektuson alapuló háttérkorrekció

A ZEEMAN-effektuson alapuló háttérkorrekció alapja a Pieter ZEEMAN által 1896-ban felfedezett jelenség, mely szerint erős mágneses térben a fényt kibocsátó vagy elnyelő atomok színekvonalai több komponensre hasadnak fel, melyek intenzitása és polarizációja eltérő.

Az atomabszorpció módszer esetén tehát vagy az üreghatólámpa mint fényt kibocsátó egység, vagy a grafitkemence gőztérét mint abszorbeáló térrész kerül mágneses térbe. Az ún. anomális ZEEMAN-effektus a színekvonalat általában 2, 4 vagy 6 színekvonalra bontja, míg a normális ZEEMAN-felhasadás során a színekvonal a mágneses térerő irányától függően (lásd alább) 3 vagy 2 komponensre hasad.

A ZEEMAN-háttérkorrekciós módszer gyakorlatában a **normális ZEEMAN-felhasadást** használják ki oly módon, hogy az atomizáló egységet – a grafitküvetét – helyezik erős mágneses térbe egy elektromágnes pólusai közé. A 120 kHz váltóáramú frekvenciával létrehozott, $H \cong 10\,000\text{ G}$ (\equiv Gauss) térerősségű mágneses tér iránya az üreghatólámpa fénysugarának irányához, az ún. optikai tengelyhez képest lehet *transzverzális* (arra merőleges) vagy *longitudinális* (azzal párhuzamos).



Transzverzális Zeeman-felhasadás esetén a mágneses térben 3 komponens jelentkezik:

A π -komponens hullámhossza azonos az eredetivel, intenzitása az eredeti intenzitás 50%-a. A π -komponens két oldalán, hozzá képest szimmet-

rikusan, $\lambda \pm \Delta\lambda$ hullámhosszértékeknél két σ -komponens jelenik meg ($+\sigma$ és $-\sigma$) az eredeti intenzitás 25-25%-ával. E három vonal intenzitásának összege megegyezik az eredeti, fel nem hasadt rezonanciavonal intenzitásával.

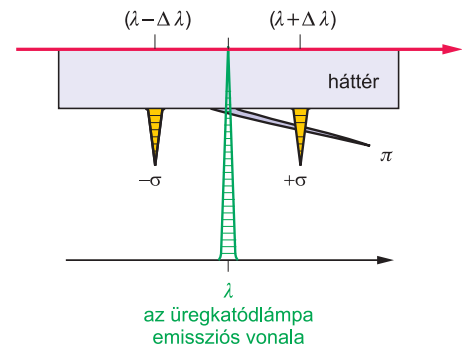
Mindhárom komponens síkban polarizált: a π -komponens polaritása a H mágneses térerő irányával párhuzamos, míg a σ -komponensek polaritása a mágneses térerő irányára merőleges.

A készülékbe egy polarizátor is be van építve, ami az üreghatódos lámpa fényét a mágneses térerő irányára merőlegesen polarizálja.

Amikor a váltóárammal vezérelt **elektromágnes éppen nincs bekapcsolt állapotban**, azaz a térerő nulla, az elemzővonal (rezonanciavonal) hullámhosszán az **atomabszorpciós jel** és a fényszóródás okozta **háttérjel összege** mérhető.

Ha viszont a **mágnes be van kapcsolva**, és a küvetta körül mágneses térerő jelentkezik, **csak a háttérjel** mérhető.

A mágneses térben a 3 komponensre hasadt abszorpciós elemzővonal közül a $\pm\sigma$ -komponensek azért nem képesek atomabszorpcióra, mert hullámhosszuk az elemzővonal hullámhosszához képest $\pm\Delta\lambda$ értékkel el van tolódva az elemzővonal két oldalán, a π -komponens pedig azért nem tud abszorbeálódni, mert polaritása merőleges az üreghatódos lámpa fényének polarizációs síkjára. (Az üreghatódos lámpa fényét ui. a beépített polarizátor a mágneses térerő irányához képest arra merőlegesen polarizálja – az ábrán ez függőleges helyzetű –, a π -komponens polarizációs síkja viszont erre az irányra merőleges – az ábrán ez a vízszintes helyzet –, így a hullámvektoraiknak nincs „találkozási pontja”.)



Az atomizálóban tehát sem a σ -komponensek nem nyelődnek el – mivel nem megfelelő a hullámhosszuk –, sem pedig a π -komponens, mivel nem megfelelő a polarizációs síkjának irányultsága. Ezért atomabszorpciós jel nem, csak háttérjel mérhető, mert a végtelenül sok háttérkomponens között számos olyan van, melynek vagy a hullámhossza, vagy a polarizáció síkja – netán mindkettő – megegyezik a felhasadt abszorpciós vonalak jellemzőivel.

Mágnes kikapcsolva: $(A^{\text{AAS}} + A^{\text{háttér}})$

Mágnes bekapcsolva: $A^{\text{háttér}}$

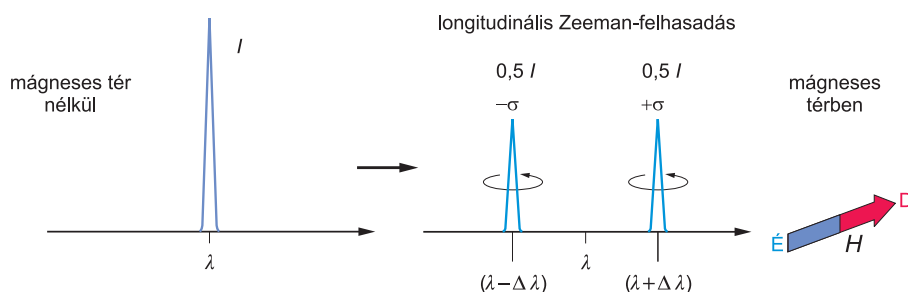
$$A = (A^{\text{AAS}} + A^{\text{háttér}}) - A^{\text{háttér}}$$

A ZEEMAN-háttérkorrekció azért előnyös, mert a háttér az atomabszorpciós jel mindkét oldalán, annak közvetlen környezetében méri, ezáltal kiküszöböli azt a pontatlanságot, amit a háttérhullámhosszak szerinti eltérése okozhat, hiszen mind a $+\sigma$ -komponens, mind a $-\sigma$ -komponens hullámhosszán lehetséges a korrekció. Mindez úgy valósul meg, hogy nincs szükség külön fényforrásra, ami növeli a pontosságot.

Mindezekkel együtt a ZEEMAN-elven működő háttérkorrekciós módszerrel az atomabszorpciós jelhez képest 100-szoros háttérjel is korrigálható, ami igen kis koncentrációk mérését teszi lehetővé összetett mátrixú mintákban is.

A ZEEMAN-felhasadás elvén működő háttérkorrekcióra nemcsak a transzverzális ZEEMAN-felhasadás, hanem a longitudinális felhasadás is alkalmazható (ma már számos készülék ezen az elven működik).

A longitudinális ZEEMAN-felhasadásban három helyett csak két vonal jelentkezik a mágneses térben.



A longitudinális felhasadáskor keletkező két σ -komponens helye az eredeti hullámhosszhoz képest szimmetrikusan, $\pm\Delta\lambda$ értékkel elcsúszik.

Mindkét σ -komponens cirkulárisan polarizált.

Mivel az elemzővonal eredeti hullámhosszán nem jelenik meg újabb színképvonal, a háttérkorrekciós elv a transzverzális felhasadáshoz hasonlóan érvényesíthető azzal a könnyítéssel, hogy nincs szükség beépített polarizátorra az üregkatódlámpa fényének módosításához; ez egyúttal azt is jelenti, hogy a fényforrás fényének intenzitását az atomizálóig semmi sem csökkenti.

Megemlítendő továbbá, hogy mind a transzverzális, mind a longitudinális ZEEMAN-korrekciós eljárás óriási előnye, hogy a mágneses térerő változtatásával a felhasadás mértékét és ezen keresztül a háttér mérés hullámhosszát egyszerűen lehet módosítani.

4. ELEKTROANALITIKAI MÓDSZEREK

Az elektroanalitikai módszerek közé olyan eljárások tartoznak, melyekben az analitikai jelet az **elektrolitokban való áramvezetés**, illetve az elektrolitok és a beléjük merülő **elektrodok fázishatárán** lejátszódó **töltésátmeneti jelenségek** szolgáltatják. Általában maga az elektrolit a mérendő minta, ebből következően az elektroanalitikai módszerek jellemzően folyadékmintákat vizsgálnak.

Az **analitikai jel** lehet feszültség, áramerősség, ellenállás, töltés, illetve ezeknek térbeli vagy időbeli változása, eloszlása.

Megkülönböztetik továbbá az egyes módszereket az alkalmazott elektródok típusai, fajtái és az összeállítások rendszere szerint is.

Az elektrolitokban elektromos áram hatására bekövetkező töltésmozdulások (ionvándorlás) mérésével az oldat vezetőképessége határozható meg. Ezzel foglalkozik a **kondukto-metria**.

A **dielektrometria** az elektromos erőtér hatására a molekulákon belüli pozitív és negatív töltések súlypontjainak elmozdulását méri.

A fázishatár-átmeneteket érintő módszerek közül a **potenciometria** alapja az elektrolit-elektrod fázishatáron átlépő töltések (elektronok és/vagy ionok) okozta potenciálváltozás. A **voltametria** az elektrolizáló cellán átfolyó áram erősségének változását méri az alkalmazott feszültség függvényében.

Az elektrolízis során az elektródokon áthaladt töltésmennyiség mérése a **coulombmetria** tárgykörébe tartozik.

Az **elektrogravimetria** az elektrolízis során kivált anyag tömegének mérésén alapul, az **elektrogazometria** (elektromos gázanalízis) pedig az elektrolízis által fejlesztett gázok térfogatmérését végzi.

A fentiek közül gyakorlati jelentősége miatt elsősorban a **potenciometriával** és a hozzá kapcsolódó fogalomrendszerrel foglalkozunk részletesebben.

4.1. Potenciometria

A **potenciometria** heterogén elektrokémiai rendszerekben működő elektródokon kialakuló **elektródpotenciál-változások mérésével** foglalkozik.

4.1.1. Elektródok és elektródfolyamatok

Az **elektród** olyan elektrokémiai rendszer, amelyben legalább két egymással érintkező fázis közül az egyik fémes vezető (elektronvezető) vagy félvezető, a másik pedig ionvezető (elektrolit).

A fázisok találkozásánál határfelület alakul ki, melyen a töltések átléphetnek egyik fázisból a másikba.

Az elektródokon a töltések átrendeződését rendszerint **elektronok** és/vagy **ionok fázis-határon át való elmozdulása** okozza, melynek eredményeképpen **elektromos kettős réteg** alakul ki.

Bizonyos esetekben akár 2-3 elektromos kettős réteg is létrejöhet egymás fölött.

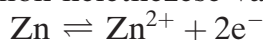
Az elektród **elektródfolyamatok** révén „működik”.

Az **elektródfolyamat** mindazon fizikai és kémiai változások összessége, amely az elektród felületén és annak környezetében a töltések áthaladása előtt és után végbemegy.

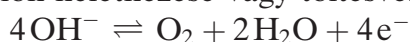
Az elektródfolyamat magában foglalja a részecskék elektródhoz való érkezését és távozását (anyagtranszport), az adszorpciós és deszorpciós lépéseket, valamint a töltések tényleges fázisátlépését is.

Elektródfolyamat lehet:

- Kationok keletkezése vagy töltésvesztése



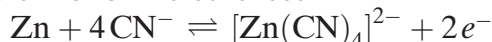
- Anionok keletkezése vagy töltésvesztése



- Ionok töltésszámának változása



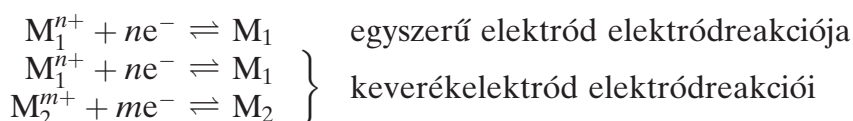
- Komplex ionok keletkezése



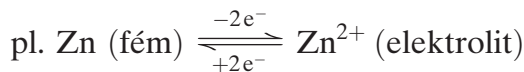
Az elektródfolyamatnak azokat a lépéseit, melyek a határfelületen játszódnak le, **elektródreakciónak** nevezzük. Ezek leggyakrabban fizikai és/vagy kémiai reakciók.

A töltések tényleges átlépése egyik fázisból a másikba az ún. **elektrokémiai reakció** vagy más néven **töltésátlépési reakció**.

Ha az elektródon csak egyetlen elektródreakció zajlik, **egyszerű elektródról** beszélünk, ha viszont az elektródon több elektródreakció is végbemegy, **keverékelektrodról** van szó.



Reverzibilis az elektród működése akkor, ha a határfelületen végbemenő elektrokémiai változások megfordíthatók.



Irreverzibilis működésű az olyan elektród, melynek elektródreakciói csak egy irányban mennek végbe.

Az anód az az elektród, melyen oxidáció (elektronleadás) játszódik le, a katód pedig az, amelyiken redukció (elektronfelvétel) megy végbe.

Az **elektrokémiai cellák** olyan rendszerek, amelyekben kémiai folyamat (vagy koncentrációkülönbség kiegyenlítődése) elektromos áramot termel (galváncella), vagy külső áramforrásból áramot át bocsátva rajtuk, bennük kémiai folyamat megy végbe (elektrolizáló cella).

A galváncellában az anód negatív, a katód pedig pozitív töltésű elektród, míg elektrolíziskor az anód a pozitív, a katód a negatív töltésű elektród.

A legtöbb elektrokémiai cella két elektródból áll (félcellák), melyek elektrolitoldatai közősek vagy érintkeznek.

Mind a galváncellában, mind az elektrolizáló cellában **a katód és az anód elektródreakciói (félcella-reakciók) térben elkülönülnek.**

Az elektrokémiai cellák, ill. az ott lejátszódó elektródreakciók szokásos jelölése:

anód (red. alak) | **anód** (ox. forma) **elektrolit** || **elektrolit katód** (ox. forma) | **katód** (red. alak)

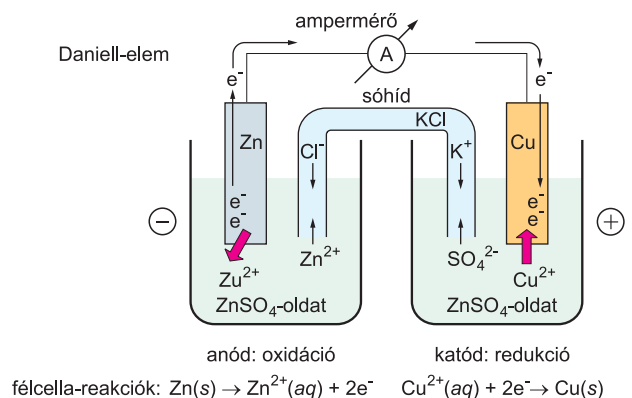
Mindig az anóddal kezdjük a felírást balról indulva a résztvevő anyagok vegyjelével vagy kémiai képletével. A fázishatárt függőleges vonal mutatja, a félcellákat pedig kettős függőleges vonal vagy kettős szaggatott függőleges vonal választja el egymástól.

Az ilyen összeállítás-rendszernek tipikus példája a galváncellaként működő **DANIELL-elem**.

A John DANIELL angol fizikus által 1836-ban létrehozott **DANIELL-elem** egyik elektródja rézlemez, ami réz(II)-szulfát-oldatba (CuSO_4) merül, másik elektródja pedig cinklemez, ami cink-szulfát-oldatba (ZnSO_4) merül, miközben a két fémet elektromos vezető köti össze, a két elektrolit pedig kálium-klorid (KCl) sóhídon keresztül érintkezik.

A **sóhíd** egy fordított U-alakú csőbe töltött, tömény sóoldattartalmú kocsonya (pl. kálium-kloriddal impregnált agaragar gél).

Sóhíd helyett ún. **pórusos diafragmát** is használnak. A diafragma tulajdonképpen agyagból égetett, mázatlan cserép, amelynek pórusain át ionok képesek vándorolni anélkül, hogy a diafragma által elválasztott oldatok keverednének.



A DANIELL-elem áramtermelésre képes: működése alatt a cinklemez atomjai cink-ionokként oldatba mennek, miközben két elektront a fémbe hátrahagynak (elektronleadás \equiv oxidáció). Ezek a cinklemezen visszamaradt elektronok az összekötő külső vezetéken a rézlemezre áramlanak, és annak felületén az oldatbeli rézionokat semlegesítik (elektronfelvétel \equiv redukció). A külső vezetőkben ezáltal elektronáram folyik, azaz elektromos áram mérhető, amit az ampermérő jelez, és amit pl. elektromos fogyasztók ellátására lehet felhasználni.

Eközben azonban a cinklemez az elektrolitban lassan feloldódva elfogy, a rézlemez pedig a rá kivált réz miatt egyre nagyobb tömegűre hízik.

A DANIELL-elem cellaszerű jelölése:



ill. egyszerűbben:



A potenciometriás elektródok a Daniell-elemhez hasonlóan működnek.

4.1.2. Elektromotoros erő és kapocsfeszültség

A galvánelemekben az elektromos áram termelődésének feltétele, hogy a rendszer távol legyen az egyensúlyi állapottól. Az áram termelődése annál nagyobb, minél nagyobb a két elektród közti potenciálkülönbség.

A katód és az anód elektromos potenciáljának különbsége a kapocsfeszültség (E_k) vagy más néven **cellapotenciál**, melynek mértékegysége a volt [V].

$$E_k = \frac{R_k}{R_k + R_b} \cdot E_{\text{eme}}$$

- ahol $R_k \equiv$ az áramkör külső ellenállása, $R_b \equiv$ az áramkör belső ellenállása,
- $E_{\text{eme}} \equiv$ az ún. **elektromotoros erő**, amely a terheletlen, nem működő áramforrás elektródjai között mért potenciálkülönbség.

Ha a galvánelemben a két elektród egyensúlyban van környezetével, elektronáram nem alakul ki, tehát a galvánelem nem termel áramot: ebben az esetben a kapocsfeszültség az **elektromotoros erővel** (E_{eme}) egyezik meg; ilyenkor az **elektródok egyensúlyban vannak környezetükkel, reverzibilis folyamatok** zajlanak.

4.1.3. Elektromos kettősréteg az elektródokon; elektródpotenciál

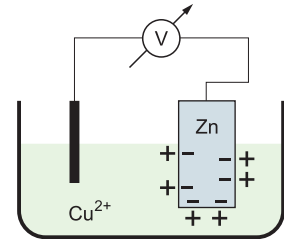
Minden olyan helyen, ahol fázisok érintkeznek, és ezeken a fázishatárokon elektromos töltéshordozók (ionok vagy elektronok) lépnek át, ezek diffúziója **elektromos kettősréteget** alakít ki a határfelületen.

A galvánelemek esetében a fázisok érintkezésekor háromféle határfelületen jöhet létre elektromos kettősréteg:

- FÉM–FÉMION_(oldat) határfelület
- ION_(oldat)–ION_(oldat) határfelület
- FÉM–FÉM határfelület

Elektromos kettősréteg FÉM–FÉMION_(oldat) határfelületen

A galváncellák elektródjain árammentes állapotban egyensúly alakul ki az elektródfém és az oldat között. Ha az oldatban a fémionok kémiai potenciálja kisebb, mint a fémrácsban (pl. $\mu_{\text{Zn}^{2+}(\text{aq})} < \mu_{\text{Zn}^{2+}(\text{rács})}$), akkor elektronjaikat hátrahagyva fémionok kerülnek az oldatba. Ezáltal az oldat fémmel határos része pozitív töltésű lesz, a fém pedig negatív töltésűvé válik.



Az oldatba került fémionok és a fémbe maradt elektronok azonban elektrosztatikus vonzóerőként hatnak, melyek nem engedik sem az ionokat, sem az elektronokat túlságosan eltávolodni a fázisok érintkezési felületétől, ezért **a fázishatáron** ionokból és elektronokból álló **elektromos kettősréteg alakul ki**, ami aztán már akadályozza a fémionok és az elektronok további mozgását.

Ha az elektródfém olyan oldatba merül, melyben az ionok kémiai potenciálja nagyobb, mint a fémrács ionjaié (pl. $\mu_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})} < \mu_{\text{Cu}^{2+}(\text{rács})}$), akkor a pozitív fémionok válnak ki az oldatból a fém felületére, és hoznak létre ott pozitív töltésfelesleget, miközben a felülettel érintkező oldatréteg a hátrahagyott elektronok miatt negatív töltésű lesz.

A kialakult elektromos kettősréteg miatt mindkét esetben **potenciálkülönbség jön létre a fém és az oldat között**. Ez a potenciálkülönbség annál nagyobb, minél nagyobb az elektródfém ionjainak kémiai potenciálja és az oldatbeli ionjainak kémiai potenciálja közti különbség. Ennek a potenciálkülönbségnek az **értéke közvetlenül nem mérhető**, mert a fémet és az oldatot vezetővel kellene összekapcsolni, ami további kettősréteg(ek) létrejöttét okozná.

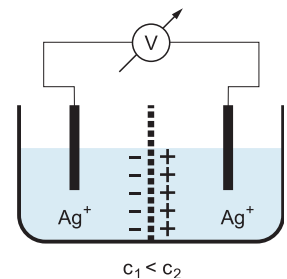
Végeredményben tehát a fémfelület és a vele érintkező oldatrészben kialakult elektromos kettős réteg által létrehozott potenciálkülönbség határozza meg az ún. **elektródpotenciált (E)**.

Az elektródpotenciál a fémnek az oldattal szemben kialakult potenciálja.

Az elektródpotenciál mindkét elektródnál fellép.

Elektromos kettősréteg ion_(oldat)–ion_(oldat) határfelületen

Ha két, egymással ionáteresztő rétegen át érintkező oldatban az azonos ionok koncentrációja különböző, és ezáltal az oldatok kémiai potenciálja is eltérő, a koncentráció kiegyenlítésére diffúzió indul meg a nagyobb kémiai potenciálú helyről a kisebb kémiai potenciálú hely felé, azaz a nagyobb koncentrációjú helyről a kisebb koncentrációjú hely irányába.



Mivel a kationok és az anionok vándorlási sebessége különböző, a kisebb méretű és ezáltal nagyobb sebességgel mozgó kationok gyorsabban érik el a kisebb koncentrációjú fázist, ahol töltésfelesleget okoznak. Az ellentétes töltésű, nagyobb méretű,

lassúbb anionok viszont ekkor még a töményebb oldatban vándorolnak, így a fázishatár két oldalán kettősréteg alakul ki.

A kationok és anionok ellentétes töltéséből adódó vonzás lassítja a gyorsabb ionok mozgását, így a kationok és az anionok nem tudnak jelentősen eltávolodni egymástól, de a köztük fennálló sebességkülönbség mindig megújítja a kettősréteget.

Az ellentétes töltésű, mozgó ionokat párosával szemlélve a pár egyik tagja mindig gyorsabb, és ezáltal nagyobb távolságot tesz meg, mint a párja; ezáltal előbb éri el a hígabb oldatot, ahol viszont a töltése nincs kiegyenlítve, hiszen a lassabban mozgó párja még csak a töményebb oldatban van a kompenzálatlan töltésével.

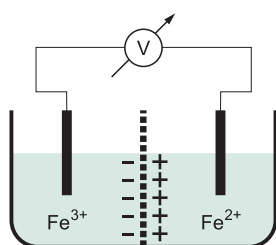
A kettősréteg miatt a két oldat között potenciálkülönbség alakul ki, melyet a létrehozó folyamatról **diffúziós potenciálnak** (E_{diff}) neveznek.

A **diffúziós potenciál** értéke az alábbi képlet szerint határozható meg:

$$E_{\text{diff}} = \frac{u_{\text{k}}^{\text{rel}} - u_{\text{a}}^{\text{rel}}}{u_{\text{k}}^{\text{rel}} + u_{\text{a}}^{\text{rel}}} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

- ahol $u_{\text{k}}^{\text{rel}}$ és $u_{\text{a}}^{\text{rel}}$ a kation, ill. anion relatív mozgékonyasága,
- $T \equiv$ abszolút hőmérséklet, $F \equiv$ Faraday-szám ($\cong 96\,500 \text{ C/mol}$)
- c_1 és c_2 ionkoncentrációk az érintkező oldatokban.

A képlet alapján látható, hogy a diffúziós potenciál annál nagyobb, minél nagyobb a kationok és az anionok mozgékonyaságának különbsége, és minél nagyobb a koncentrációkülönbség. Ha a kation és az anion mozgékonyasága azonos, diffúziós potenciál nem lép fel. Előjelét szintén a mozgékonyaságkülönbség szabja meg: a hígabb oldat töltése a mozgékonyabb ion töltésével lesz azonos. A H^+ -ion és OH^- -ion rendkívül nagy mozgékonyasága miatt ezért savas oldatokban mindig a hígabb oldat lesz pozitív töltésű, míg lúgos oldatban a hígabb oldat mindig negatív töltésűvé válik a membránnal érintkező rétegen.



Diffúziós potenciál abban az esetben is kialakul, ha azonos koncentrációjú, de különböző ionokat tartalmazó oldatok érintkeznek egymással; a különböző ionok mozgékonyasága ui. eltérő.

Különböző ionnak számítanak továbbá valamely adott fém különböző töltésű ionjai (pl. Fe^{3+} és Fe^{2+}) még akkor is, ha azonos koncentrációban vannak jelen, mert a mozgékonyaságuk viszont nem azonos.

A diffúziós potenciál az elektródpotenciállal ellentétben nem egyensúlyi potenciál. Egyensúly ugyanis mindaddig nem alakulhat ki, amíg fennáll a koncentrációkülönbség, mert a diffúzió folyamatosan ez ellen hat, és a fázishatárra irányuló irreverzibilis iontranszport fenntartásával folyamatosan megújítja a kettősréteget.

A diffúziós potenciál az elektrolitoldatok érintkezési helyén mindig jelentkezik, és teljesen sohasem küszöbölhető ki.

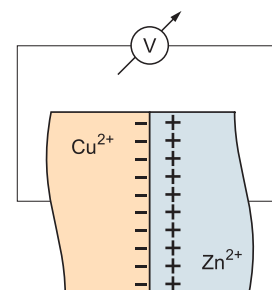
Ha azonban a két elektrolitkoncentráció közel azonos, nagysága általában elhanyagolható az elektródpotenciálhoz képest.

Célszerű továbbá **sóhíd alkalmazása**, mert egyrészt jelentősen kisebb lesz az érintkezési felület, másrészt a gélben kötött kationok és anionok azonos töltése és hasonló mozgékonyága miatt kevésbé alakul ki a kettősréteg (a képlet első tagjának számlálója közel nulla).

Fentiek miatt a diffúziós potenciált az elektromotoros erő számításánál általában nem szokták figyelembe venni.

Elektromos kettősréteg FÉM–FÉM határfelületen

Két fém érintkezésének határfelületén elektronok lépnek át a nagyobb kémiai potenciálú fémből a kisebb kémiai potenciálú fémbe. Az elektront leadó fém a rácspontokban visszamaradó, töltéseit tekintve kompenzálatlan fémionok miatt pozitív töltésű lesz, az elektront fogadó fém pedig negatív töltésű. (Pl. réz-cink érintkezés esetén e két fém kémiai potenciáljának nagysága által meghatározottaknak megfelelően cinkből diffundálnak elektronok a rézbe.)



A határfelületen emiatt igen vékony (0,1 μm) elektromos kettősréteg alakul ki, amely ún. **kontaktpotenciált**, más néven **érintkezési feszültséget** hoz létre. (Ez az ún. VOLTA-potenciál, melyet 1793-ben fedezett fel Alessandro VOLTA.)

A kontaktpotenciál nagysága – általában 1-2 V – az anyagi minőségtől függ.

Értékét jellemzően az elektronok ún. *kilépési munkája* szabja meg, amely annak az energiának a nagysága, amellyel az elektronok képesek elhagyni a fémrácsot. Ennek megfelelően a „leglazábban” kötött elektronokat tartalmazó alkálifémek (legkisebb ionizációs energiájú elemek) jelenlétében legkisebb a kontaktpotenciál.

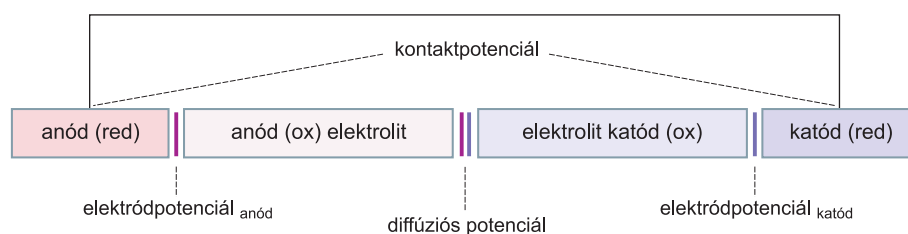
A fémeket már VOLTA sorba rendezte aszerint, hogy egymással érintkezve melyik válik pozitív és melyik negatív töltésűvé. Ezt a **VOLTA-féle feszültségi sort** máig is használjuk – a *fémek feszültségi soraként* említjük (lásd alább) – a fémes jelleg erősségének és a redox tulajdonságok jellemzésére.

A kontaktpotenciál nagysága az érintkező felületek állapotától (tisztaság, simaság) és a hőmérséklettől is függ. Eltérő hőmérsékletű fémek érintkezésekor ugyanis termoelektromos feszültség is fellép.

4.1.4. Az elektromotoros erő és számítása

A galvánelem elektromotoros erejét (EME) a cella két elektródja között kialakuló potenciálkülönbség határozza meg, ha a diffúziós potenciáltól és a kontaktpotenciáloktól eltekintünk.

A galváncellában ugyanis elvileg minden fázishatáron számolni kell potenciálkülönbséggel az elektromos kettősrétegek kialakulása következtében. Ennek megfelelően bármely galvánelemben potenciálkülönbségek jelentkeznek:



Az elektromotoros erő a potenciálkülönbségek előjeles összege. Ha a fentiek miatt a kontaktspotenciálokkal nem számolunk:

$$EME = E_{\text{katód}} + E_{\text{anód}} + E_{\text{diff}}$$

Mivel az anód potenciálja mindig negatívabb, és a diffúziós potenciál általában elhanyagolható:

$$EME = E_{\text{katód}} + E_{\text{anód}} = E_1 - E_2$$

Az elektromotoros erő nagyságát tehát a két elektród elektródpotenciáljának különbségeként számíthatjuk ki.

Megállapodás szerint mindig a katód elektródpotenciáljából vonjuk ki az anód elektródpotenciálját: mindig a pozitívabb elektródpotenciál-értékből vonjuk ki a negatívabb elektródpotenciál-értéket.

Másképpen felírva:

$$\Delta E = E_{\text{eme}} = E_1 - E_2 (= EME)$$

(Az elektromotoros erőt gyakran EME rövidítéssel is jelölik.)

Az elektromotoros erő tehát tulajdonképpen a katódnak az anódra vonatkoztatott elektródpotenciálja.

4.1.5. Az elektródpotenciál NERNST-képlete

Hermann NERNST német fizikus dolgozta ki a galvánelemek működésére vonatkozó elméletet, és vezette le 1889-ben a róla elnevezett matematikai összefüggést az elektródpotenciálok elméleti értékére.

A galvácella elektródjainak elektródpotenciálja *elsőfajú elektródok* alkalmazása esetén (fémlemez merül saját, jól oldódó sójának oldatába mint elektrolitba) az elektródfém és a vele érintkező elektrolit (FÉM–FÉMION_(oldat)) határfelületén kialakuló elektromos ket-tősréteg okozta potenciálkülönbségből adódik.

Ha az elektródfém és az elektrolit termodinamikai egyensúlyban van – azaz közöttük reverzibilis folyamatként mind oxidáció, mind redukció végbemehet (fémionok juthatnak oldatba és onnan ki is válhatnak) –, az egyensúly feltétele, hogy a reverzibilis átmenet maximális hasznos munkája, azaz a szabadentalpia-változás értéke nulla.

$$-W_{\text{max}} = \Delta G = 0$$

A munka ebben az esetben is elektromos munka, amely az ionoknak a fázishatáron való átlépéséhez szükséges:

$$\Delta G = -W_{\max} = -zFE$$

$$F \equiv \text{Faraday-szám} = 96\,485 \text{ C/mol}$$

$$z \equiv \text{az ion töltés-száma}$$

A szabadentalpia-változás nagyságát (ΔG) a kémiai potenciálok értékei határozzák meg; adott fém ionjának oldatbeli kémiai potenciáljából (μ_{ion}) ki kell vonni ugyanezen ion fémrácsbeli kémiai potenciálját ($\mu_{\text{fém}}$):

$$\Delta G = \mu_{\text{ion}} - \mu_{\text{fém}}$$

Figyelembe véve a kémiai potenciál definícióképletét: $\mu_{\text{ion}} = \mu_{\text{ion}}^{\ominus} + RT \cdot \ln c_{\text{ion}}$

$$\Delta G = \mu_{\text{ion}}^{\ominus} + RT \cdot \ln c_{\text{ion}} - \mu_{\text{fém}} \quad \leftarrow \text{standardpotenciál}$$

$$-zFE = \mu_{\text{ion}}^{\ominus} + RT \cdot \ln c_{\text{ion}} - \mu_{\text{fém}}$$

Átalakítva:

$$\text{kationok esetében } E = \underbrace{\frac{\mu_{\text{ion}}^{\ominus} - \mu_{\text{fém}}}{zF}} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln c_{\text{ion}}$$

Megállapodás szerint az elektródpotenciál előjelét az ion töltésének előjele határozza meg: kationok esetében ezért lesz az elektródpotenciál pozitív.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln c_{\text{ion}}$$

NERNST-egyenlet

$E^0 \equiv$ standard elektródpotenciál, ami az anyagi minőségre jellemző

A NERNST-egyenletből látható, hogy az elektródpotenciál függ az anyagi minőségtől (E^0), a hőmérséklettől (T), a potenciált létrehozó ionok töltésétől (z) és mólkonzentrációjától (c).

A E^0 **standard elektródpotenciál az egységnyi koncentrációjú oldat elektródpotenciálját jelenti standard állapotban** (ha ugyanis $c_{\text{ion}} = 1$, $\rightarrow \ln 1 = 0$, ezáltal a NERNST-képletben az összeg második tagja nulla értékű lesz $\rightarrow E = E^0$).

Az egyes elektródreakciók E^0 értékeit a hidrogénelektrod megállapodás szerint nullának választott standard elektródpotenciáljához ($E_{\text{H}}^0 = 0$) viszonyítják (lásd alább).

Az egészen híg oldatok kivételével a **koncentráció helyett aktivitásokkal** (a_i) kell számolni, amely már figyelembe veszi az elektrolitban az ionok közti kölcsönhatásokat. Ennek megfelelően a NERNST-egyenlet alakja:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{\text{ion}}$$

Ha a NERNST-egyenletbe behelyettesítjük az állandókat ($R = 8,314 \text{ J/Kmol}$ és $F = 96485 \text{ C/mol}$), standard hőmérsékletet választunk ($T = 298,15 \text{ K}$), továbbá a természetes alapú logaritmusról a gyakoribb tízes alapú logaritmusra térünk át ($\ln c_{\text{ion}} = 2,3 \lg c_{\text{ion}}$), a következő egyszerűbb formájú képletet kapjuk:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \ln a_{\text{ion}}$$

Látható, hogy híg oldatokban lévő egyértékű ionok esetében a koncentráció 10-szeres változása az elektródpotenciál értékében $0,059 \text{ V}$ ($= 59 \text{ mV}$) változást okoz.

Az egyes elektródpotenciálok kísérleti úton külön-külön nem határozhatók meg, hiszen nem lehetséges a két elektród szeparálásával csak külön oxidáció és külön redukció; az elektron(ok) átadás-átvétele mindig két fél között mehet végbe (egyik adja, a másik pedig fogadja). Tehát **csak a galvánelemmé kapcsolt elektródok elektródpotenciáljainak különbsége, azaz az elektromotoros erő mérhető.**

Egyetlen elektród ui. csak valamilyen vezető anyag (pl. fémdrót) révén képes érintkezni a mérőműszerrel, és az érintkezési ponton mindenképpen fellép egy második elektródpotenciál. Ezáltal minden esetben **csak két elektródpotenciál különbsége mérhető**, az elektródpotenciálok abszolút értéke kísérletes módon nem állapítható meg; **az elektródpotenciál mindig relatív.**

Az elektromotoros erő mérése lehetőséget ad a NERNST-egyenletben szereplő koncentráció kiszámítására.

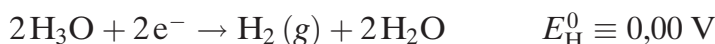
$(E^0)_{\text{smrse}}; 2; 5;^b \text{ mklvl}; 0 > 4:1:5:1: \text{Astandardelektrdpotencil}(E^0)_{\text{smrse}}$

A **standard elektródpotenciál az egységnyi koncentrációjú elektrolitot tartalmazó elektród elektródpotenciálja standard körülmények** ($T = 273,15 \text{ K}$ és $p = 0,1 \text{ MPa}$) **között.**

Igen fontos adatnak számít a kémiában, mert segítségével előre megállapítható, hogy egy adott ion oxidációs és redukciós tulajdonságait illetően miként viselkedik valamely másik ionnal szemben.

A standard elektródpotenciál is relatív.

Vonatkoztatási alapja a **standard hidrogénelektrod** (lásd alább részletesen) reverzibilis működése során végbemenő elektródfolyamat standardpotenciálja ($E_{\text{H}}^0 = 0$), melyet megállapodás szerint **0,00 V** értéknek fogadunk el.

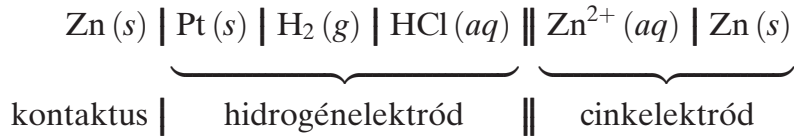


Ehhez viszonyítjuk az **egységnyi koncentrációjú elektrolittal** működő, további elektródreakciók potenciálját \hookrightarrow a NERNST-képletben szereplő logaritmusos szorzattag az egységnyi koncentráció miatt nulla értékűvé válik (lásd fentebb).

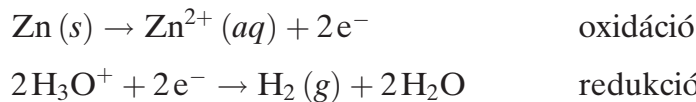
Valamely kémiai elem standard elektródpotenciáljának meghatározásakor tehát összeállítunk egy olyan diffúziós potenciál nélküli galvánelemet, melynek egyik

elektrodja a standard hidrogénelektrod, másik elektrodja pedig a meghatározni kívánt standard elektrodpotenciálú elektrod, melynek elektrolitkoncentrációja egységnyi. A kontaktust biztosító vezető szintén a meghatározandó anyagból (kémiai elemből) készül.

Pl. cink esetében:



A két félcella-reakció:



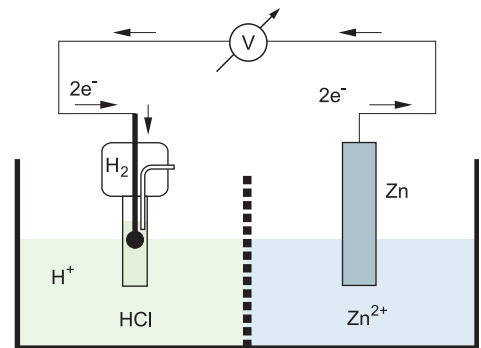
Az egyesített cella reakciója:



$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln c_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln c_{\text{H}}$$

$$\text{ahol } c_{\text{Zn}} = c_{\text{H}} = 0$$



$$\text{Ha pedig } c_{\text{Zn}} = 0 \rightarrow \frac{RT}{2F} \cdot \ln c_{\text{Zn}} = 0 \rightarrow E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^0$$

$$\text{és } c_{\text{H}} = 0 \rightarrow \frac{RT}{F} \cdot \ln c_{\text{H}} = 0 \rightarrow E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^0$$

Ezekből az elektromotoros erő: $E_{\text{eme}} = E_{\text{Zn}} - E_{\text{H}} \equiv E_{\text{Zn}}^0 - E_{\text{H}}^0$

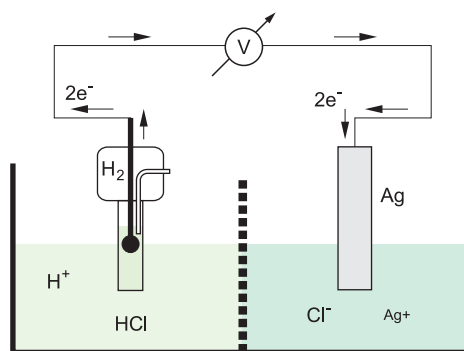
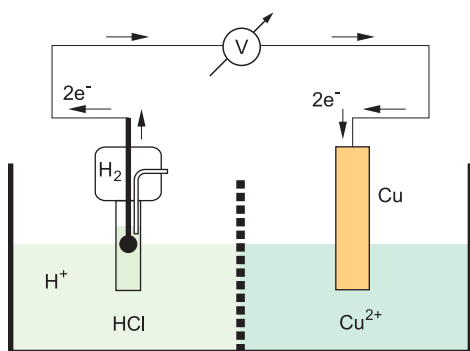
$$\text{Mivel } E_{\text{H}}^0 \equiv 0 \rightarrow E_{\text{eme}} \equiv E_{\text{Zn}}^0 = -0,76 \quad \text{megállapodás szerint } \equiv 0$$

(lásd standardpotenciál-táblázat)

A standard elektrodpotenciál előjelének meghatározáskor mindig olyan sorrendben írjuk fel a celladiagramot, hogy a standard hidrogénelektrod kerüljön a bal oldalra. Ennek megfelelően (ez esetben is) mindig a jobb oldalon feltüntetett cella standard elektrodpotenciáljából (katód) vonjuk ki a bal oldali cella (anód) standard elektrodpotenciálját.

$$E^0 = E_{\text{katód}}^0 - E_{\text{anód}}^0 \quad (\equiv E_{\text{jobb}}^0 - E_{\text{bal}}^0)$$

Ha ugyanis réz- vagy ezüstelektrodot kapcsolunk szembe a hidrogénelektroddal, a cinkhez képest megváltozik az elektronáramlás iránya, és ezekben az esetekben a réz- és ezüst-elektrodokon megy végbe redukció, tehát anódként fognak működni.



Elvégezve a potenciálkülönbség meghatározását:

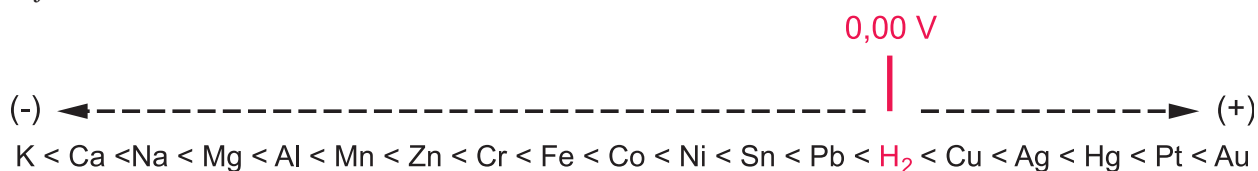
$$E_{\text{Cu}}^0 = +0,3419 \text{ V}$$

ill.

$$E_{\text{Ag}}^0 = +0,7996 \text{ V}$$

Ilyen és ehhez hasonló standard elektródpotenciál adatokból készíthető el a **fémek ún. feszültségi sora**. Jelentősége abban áll, hogy általa megtudhatjuk, hogyan viselkedik egy-egy adott fém valamely másik fém ionjaival szemben.

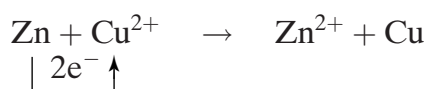
Az várható, hogy **a tiszta fémek a tőlük pozitívabb standard-potenciálú elemek ionjait** – adott esetben a H^+ -ionokat is – **kiredukálják az oldatból**, azaz elemi állapotban felszabadítják azokat.



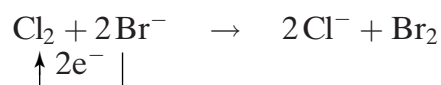
Fémek és nemfémek elektródreakcióinak standardpotenciálja			
Elektródreakció	E^0 [V]	Elektródreakció	E^0 [V]
$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$	-3,04	$\text{CuI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{I}^-$	+0,00
$\text{Cs} \rightleftharpoons \text{Cs}^+ + \text{e}^-$	-3,03	$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,0713
$\text{Rb} \rightleftharpoons \text{Rb}^+ + \text{e}^-$	-2,98	$\text{W}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{W}$	+0,10
$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{e}^-$	-2,93	$\text{Ge}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ge}$	+0,124
$\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,91	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Sr} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,89	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,87	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,2223
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2,71	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,308
$\text{La} \rightleftharpoons \text{La}^{3+} + 3\text{e}^-$	-2,38	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,3419
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,37	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{Be} \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1,85	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,521
$\text{U} \rightleftharpoons \text{U}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1,80	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,5355
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1,66	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0,536
$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1,37	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1,185	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,797
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,76	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,7996
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,744	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,851
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,447	$\text{Br}_2(l) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,066
$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,40	$\text{Ir}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ir}$	+1,156
$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,28	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,18
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,257	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,20	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,358
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,1375	$\text{Au}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,126	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1,72
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,037	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,92
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,00	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,866

Általános szabály, hogy a **negatívabb standardpotenciálú rendszer redukált alakja redukálja a pozitívabb standardpotenciálú rendszer oxidált alakját.**

Pl. a Zn/Zn^{2+} és Cu/Cu^{2+} rendszer viszonylatában a $-0,76$ V standardpotenciálú rendszer redukált alakja, azaz a fémcink (Zn) fogja redukálni a $+0,34$ V standardpotenciálú Cu/Cu^{2+} rendszer oxidált alakjait, azaz a Cu^{2+} -ionokat.

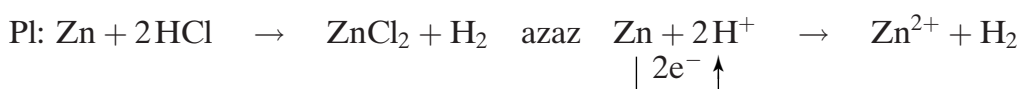


A pozitívabb standardpotenciálú nemfémes elem viszont elemi állapotúvá képes oxidálni a kevésbé pozitív standardpotenciálú elem anionját.



A legnegatívabb standardpotenciálú alkálifémek ezért erős redukálószer, a legpozitívabb standardpotenciálú nemfémes elemek pedig oxidálószer.

Ugyancsak értelmezhető az adatok alapján, hogy bizonyos fémek a savakból miért képesek hidrogéngázt felszabadítani, mások viszont miért nem:



A fémcink sósavból azért képes hidrogéngázt fejleszteni, mert a Zn/Zn²⁺ rendszer standard elektródpotenciálja (-0,76 V) negatívabb a H⁺/H₂ rendszer standardpotenciáljánál (0,00 V).

A $\text{Cu} + 2\text{HCl} \not\rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2$ reakció viszont nem megy végbe, mert a Cu/Cu²⁺ rendszer standardpotenciálja (+0,34 V) pozitívabb a H⁺/H₂ rendszer standardpotenciáljánál.

A hidrogénnél pozitívabb standardpotenciálú fémek (Ag, Ir, Pt, Au) 'nemesfém' elnevezése is arra utal, hogy savakkal nem reagálnak, ill. legalábbis H₂-t nem fejlesztenek.

A fémek közti reakció végbemenetelét a környezeti tényezők (pH, komplexképzők) jelentősen befolyásolhatják; pl. a felületi tömör oxidréteg kialakulásával járó passzíválódás akár meg is akadályozhatja azt. Ezen tényezők hatása az elektródpotenciál vagy redoxipotenciál értékének megváltoztatásán keresztül érvényesül, amennyiben az aktuális környezeti tényezők jelentősen módosíthatják azt.

Gázelektrodok

A galvancia cella elektródjaként gázok is szerepelhetnek: pl. H₂, O₂, Cl₂.

Mivel azonban ezek a gázok nem vezetnek az elektromos áramot, a kontaktust és az áramvezetést valamely elsőfajú vezető közbeiktatásával kell megoldani. Indifferens fémként erre leggyakrabban platinát használnak, amely az áramvezetés mellett katalizátorként is működik.

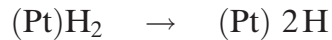
A gázelektrodokban a gáz egyensúlyban van az oldatbeli saját ionjaival, ami praktikusán és folyamatosan úgy oldható meg, hogy a gázionokat tartalmazó oldatba merülő inert fém (platina) környezetében gázt buborékoltatnak keresztül az oldaton (részletesen lásd még 4.1.7.1.5. fejezet).

4.1.5.2. A hidrogénelektród és a standard hidrogénelektród

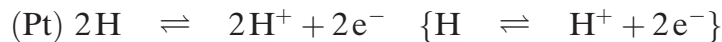
A hidrogénelektród a legfontosabb gázelektród.

A hidrogénelektród elektrolitja H^+ -ionokat tartalmazó sósavoldat (HCl), melyen hidrogéngáz (H_2) buborékol keresztül úgy, hogy a hidrogéngáz áramába nagy felületű platina-elektród (Pt) van elhelyezve.

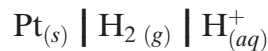
A platina felülete a molekuláris hidrogént 'szinte' atomos formában köti,



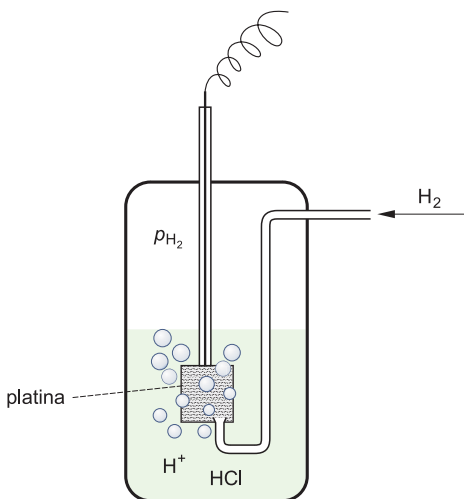
aminek alapján az elektródreakció:



jelölése:



– ebben az esetben anódként működik



A **standard hidrogénelektród** 25°C-on működik ($T = 298 \text{ K}$).

Benne a H^+ -ionok koncentrációja (c_{H^+}) és a H_2 gáz nyomása (p_{H_2}) egységnyi, azaz a HCl-oldat 1 mol/dm³ koncentrációjú, a H_2 gáz nyomása pedig 0,1 MPa (1 atm).

A standard hidrogénelektród standardpotenciálja (E_{H}^0) megállapodás szerint nulla.

A hidrogénelektród elektródpotenciálját az elsőfajú elektródokéhoz hasonló elvek alapján számíthatjuk ki:

A szabadentalpia-változás (ΔG) értéke ebben az esetben az oldatbeli (ionos) és gáz halmazállapotú (molekuláris/atomos) hidrogénforma kémiai potenciáljának különbsége.

$$\Delta G = \mu_{\text{H}^+} - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}$$

$$\text{Mivel } \mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^\ominus + RT \cdot \ln c_{\text{H}^+}$$

$$\text{és } \mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \cdot \ln p_{\text{H}_2}$$

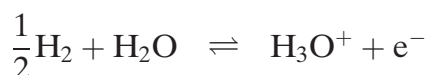
$$\Delta G = -zFE = (\mu_{\text{H}^+}^\ominus + RT \cdot \ln c_{\text{H}^+}) - \frac{1}{2}(\mu_{\text{H}_2}^\ominus + RT \cdot \ln p_{\text{H}_2})$$

A H^+ -ion esetében $z = 1$

$$E_{\text{H}} = \underbrace{\frac{\mu_{\text{H}^+}^\ominus - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\ominus}{F}} + \frac{RT}{F} (\ln c_{\text{H}^+} - \frac{1}{2} \ln p_{\text{H}_2})$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}$$

Az egyenletben szereplő E_{H}^0 a molekuláris hidrogén (H_2) szolvatált (vagy hidratált) protonná (H^+) való oxidációs cellareakciójának standardpotenciál értéke.



Ez az érték megállapodás szerint nulla, azaz a $\mu_{\text{H}^+}^{\ominus} - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^{\ominus}$ különbséget NERNST javaslatára önkényesen nulla értékűnek választjuk.

Így lehetőség nyílik valamennyi elektródreakció standardpotenciálját a hidrogénelektrodéhoz viszonyítani.

Mivel standard körülmények között a nyomás egységnyi, továbbá tízes alapú logaritmusra áttérve és beírva az állandók (R , T , F) értékét:

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^0 + 0,059 \cdot \lg c_{\text{H}^+}$$

A mólkonzentrációt másképp jelölve:

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^0 + 0,059 \cdot \lg [\text{H}^+]$$

A képlet jól mutatja, hogy a hidrogénelektrod elektródpotenciálja jelentősen függ a pH-tól:

$$\text{Mivel } -\lg [\text{H}^+] = \text{pH}$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^0 - 0,059 \text{ pH}$$

A képlet tulajdonképpen még tovább egyszerűsíthető, ha figyelembe vesszük, hogy a hidrogénelektrod standard elektródpotenciálja megállapodás szerint nulla $E_{\text{H}}^0 = 0$:

$$E_{\text{H}} = -0,059 \text{ pH}$$

A pH-függés igen nagy jelentőségű, mert ez adja a hidrogénelektrod egyik fontos felhasználási területét, nevezetesen a **potenciometriás pH-mérés** lehetőségét.

4.1.6. Redoxipotenciál, redoxielektrodok

A galvánecellák elektródjainak oxidációs és redukációs folyamataiban az anódon lejátszódó oxidáció során a fémből (vagy gázmolekulákból) elektronleadással pozitív ionok keletkeznek, illetve az elektrolit pozitív ionjaiból elektronfelvétellel redukációs reakcióban elemi fém (vagy gáz) válik ki az oldatból.

Előfordul azonban olyan eset is, amikor **az elektrolit ugyanannak a kémiai elemnek különböző oxidációfokú ionjait tartalmazza** (pl. Fe^{2+} és Fe^{3+} , Co^{2+} és Co^{3+}), melyek reverzibilisen átalakíthatók egymásba (reverzibilis redoxrendszer); ilyenkor az elektrolitba merülő indifferens platina- vagy aranyelektrodán az oxidáció és redukció úgy is végbemehet, hogy az elektronleadás és -felvétel nem a fémelektroda és az elektrolit ionjai között zajlik, hanem az elektrolit azonos anyagi minőségű, különböző töltésű ionjai között. Az elektrodoknak ezt a típusát **redoxielektrodoknak** nevezzük.

Az alkalmazott arany- vagy platinafém is pontosan meghatározott potenciált vesz fel az elektrolittal szemben, melynek egyensúlyi értékét – utalva az elektrolitban lévő redukált és oxidált ionformákra – **redoxipotenciálnak** hívják.

A redoxipotenciál tehát olyan elektródpotenciál, melynek nagyságát két azonos anyagi minőségű, ám különböző töltésű ion határozza meg.

Jelölése: **Pt | ox + red** pl: Pt | Fe³⁺ + Fe²⁺

A redoxielektrod potenciálja, azaz a redoxipotenciál az előzőekhez hasonlóan számítható:

valamely általános $a \cdot \text{red} \rightleftharpoons b \cdot \text{ox} + ze^-$ reakcióra

$$\Delta G = b \cdot \mu_{\text{ox.ion}} - a \cdot \mu_{\text{red.ion}}$$

$$\text{Mivel } \mu_{\text{ox.ion}} = \mu_{\text{ox.ion}}^\ominus + RT \cdot \ln c_{\text{ox.ion}}$$

$$\text{és } \mu_{\text{red.ion}} = \mu_{\text{red.ion}}^\ominus + RT \cdot \ln c_{\text{red.ion}}$$

$$\Delta G = b \cdot (\mu_{\text{ox.ion}}^\ominus + RT \cdot \ln c_{\text{ox.ion}}) - a \cdot (\mu_{\text{red.ion}}^\ominus + RT \cdot \ln c_{\text{red.ion}})$$

$$-zFE_{\text{ox/red}} = (b \cdot \mu_{\text{ox.ion}}^\ominus - a \cdot \mu_{\text{red.ion}}^\ominus) + (b \cdot RT \cdot \ln c_{\text{ox.ion}} - a \cdot RT \cdot \ln c_{\text{red.ion}})$$

$$E_{\text{ox/red}} = \underbrace{\frac{b \cdot \mu_{\text{ox.ion}}^\ominus - a \cdot \mu_{\text{red.ion}}^\ominus}{zF}} + \frac{RT}{zF} \cdot \{\ln (c_{\text{ox.ion}})^b - \ln (c_{\text{red.ion}})^a\}$$

Kationokra: $E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(c_{\text{ox.ion}})^b}{(c_{\text{red.ion}})^a}$ NERNST-PETERS-egyenlet (1889)

Nagyobb koncentrációk esetében természetesen itt is az aktivitásokkal kell számolni.

Az $E_{\text{ox/red}}$ **standard redoxipotenciál** az a standard állapotban mérhető elektródpotenciál, amely az oxidált és redukált alak egységnyi koncentrációja esetén kialakul. (Ekkor ugyanis az egyenletben a logaritmusos tag értéke nulla.)

Néhány fontosabb redoxirendszer standardpotenciálja standard hidrogénelektrodra vonatkoztatva			
Redoxirendszer	$E_{\text{ox/red}}^0$ [V]	Redoxirendszer	$E_{\text{ox/red}}^0$ [V]
SO ₄ ²⁻ /SO ₃ ²⁻ (lúgos közeg)	-0,903	IO ₃ ⁻ /I ⁻ (savas közeg)	+1,085
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	-0,407	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺ (savas közeg)	+1,232
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	+0,150	Au ³⁺ /Au ⁺	+1,401
Cu ²⁺ /Cu ⁺	+0,153	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺ (savas közeg)	+1,507
[Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	+0,358	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	+1,542
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂ (lúgos közeg)	+0,589	MnO ₄ ⁻ /MnO ₂ (savas közeg)	+1,679
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0,771	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	+1,720
Hg ²⁺ /Hg ₂ ²⁺	+0,920	Co ³⁺ /Co ²⁺	+1,920

A NERNST-PETERS-egyenletet gyakran más jelölésmóddal írják fel:

ha $c_{\text{ox.ion}} \equiv [\text{ox}]$ az oxidált alak mólkoncentrációja

ill. $c_{\text{red.ion}} \equiv [\text{red}]$ a redukált alak mólkoncentrációja

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{ox}]^b}{[\text{red}]^a}$$

Ha a töltésváltozás $z = 1$, pl. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ esetében:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]^b}{[\text{Fe}^{2+}]^a}$$

A képlet alapján megállapítható, hogy valamely redoxi-elektrolit **redoxipotenciálja annál pozitívabb, minél nagyobb az oxidált alak koncentrációja** (aktivitása), és annál negatívabb, minél nagyobb a redukált alak koncentrációja (aktivitása) a másikéhoz képest.

Ezzel függ össze a redoxirendszerek oxidáló és redukáló képessége is (lásd alább).

A redoxielektródon tartósan és folyamatosan akkor megy végbe oxidáció vagy redukció, ha galváncella részeként egy másik elektróddal kapcsoljuk össze. Az elektronok mozgásának iránya a másik elektród elektródpotenciáljának nagyságától függ.

Ha a redoxielektród a másik elektródhoz képest negatívabb (kevésbé pozitív) potenciálú, akkor az elektronok az összekötő vezetón keresztül a másik elektród felé vándorolnak, így a redoxielektródon elektronleadás, azaz oxidáció zajlik.

Pl. ha a $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ redoxirendszert tartalmazó ($E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = -0,407 \text{ V}$) redoxielektródot hidrogénelektróddal ($E^0 = 0,00 \text{ V}$) kapcsoljuk össze, a félcellában a króm oxidálódni fog, és a $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + e^-$ reakció megy végbe.

Fordított esetben a redoxielektródon redukció történik.

Ha pl. a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoxirendszert kapcsoljuk szembe hidrogénelektróddal, a pozitívabb redoxipotenciálú redoxirendszerben a vasionok fognak redukálódni: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, miközben a hidrogéngáz oxidálódik a másik elektródon.

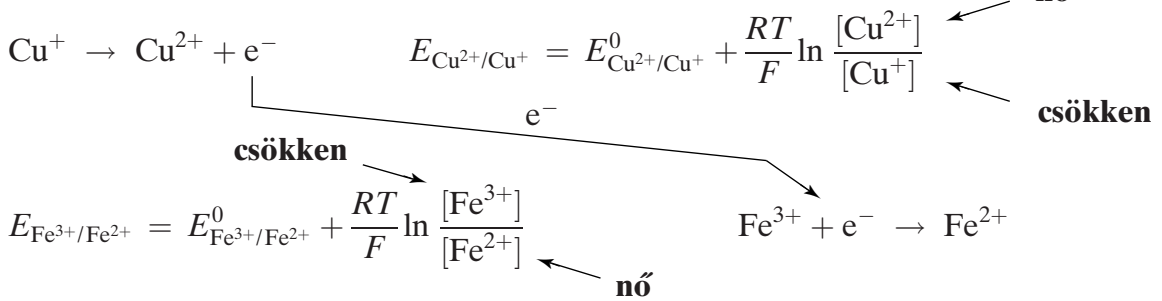
Természetesen olyan **galvánelem** is kialakítható, melynek **mindkét elektródja redoxielektród**.

Ilyen lehet pl. a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ és $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ redoxirendszerekből összeállított galvánelem az alábbi celladiagramnak megfelelően:



Ha mindkét félcella esetében olyan kezdeti körülményeket választunk, hogy $c_{\text{ox}} = c_{\text{red}}$, a galváncella mindaddig áramot termel, amíg a két elektród potenciálja – azaz a két redoxipotenciál – ki nem egyenlődik, és értékük azonos nem lesz. Mivel $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771 \text{ V}$ és $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = +0,153 \text{ V}$, a vasrendszer redoxipotenciáljának csökkennie, a rézrendszer redoxipotenciáljának pedig növekednie kell. A NERNST-PETERS-egyenletet is alkalmazva jól látható, hogy ez a rézrendszerben az oxidált forma (Cu^{2+}) koncentrációjának növekedésével és/vagy a redukált alak (Cu^+) koncentrációjának csökkenésével, a vasrendszerben pedig az oxidált alak

(Fe³⁺) koncentrációcsökkenésével és/vagy a redukált forma (Fe²⁺) koncentrációjának növekedésével valósulhat meg.



A Cu²⁺/Cu⁺ redoxirendszerben tehát oxidáció, a Fe³⁺/Fe²⁺ redoxirendszerben pedig redukció zajlik. Cu⁺-ionok által leadott elektronok a külső vezetõn átáramlanak a Fe³⁺/Fe²⁺-elektródra, ahol a Fe³⁺-ionokat redukálják. Az összesített cellareakció ennek megfelelően:



Mindezek alapján belátható, hogy a NERNST-egyenlet tulajdonképpen a NERNST-PETERS-egyenlet speciális, **szélső esetének** fogható fel.

A NERNST-PETERS-egyenletben szereplő redukált alak a tiszta elektródfém, ami végeredményben az elektrolit pozitív ionjainak redukált formája, hiszen a Cu²⁺/Cu⁺ rendszer ugyanolyan redoxirendszernek számít, mint a Cu²⁺/Cu rendszer.

A NERNST-PETERS-egyenletet aktivitásokkal felírva, z = 1 esetén:

$$E = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

↓

$$E = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{ox/ion}}$$

← Az elektródfémre mint tiszta kémiai elemre vonatkozóan a = 1.

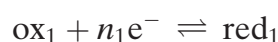
A negatív töltésű ionokat képező gázelektrodoknál az oxidált formának megfelelő elemi gáz (Cl₂, O₂) aktivitása lesz egységnyi. Ha ugyanis a gyökös tagban levő parciális nyomás egységnyi, az elemi gázok aktivitása definíciószerűen nulla.

4.1.6.1. Oxidálószeres és redukálószeres

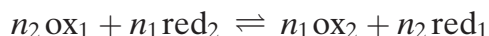
A redoxipotenciálok alkalmasak valamely redoxirendszer oxidáló és redukáló képességének jellemzésére.

Általános szabály, hogy a **pozitívabb redoxipotenciálú rendszer oxidált alakja (ox₁) oxidálja a kevésbé pozitív (negatívabb) redoxipotenciálú rendszer redukált alakját (red₂).**

Ha két redoxirendszer E₁⁰ és E₂⁰ redoxipotenciálú, és köztük E₁⁰ > E₂⁰ reláció áll fenn:



A végbemenő redoxireakció:



A két redoxirendszer között – pl. ha azok oldatát egy oldatba összeöntjük – mindaddig zajlik a redoxireakció, amíg a két rendszer redoxipotenciálja ki nem egyenlítődik (hasonlóan az előzőekben tárgyalt redoxielektrodokból álló galvánelemhez).

$$E_1 = E_2 = E$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[\text{ox}_1]^{n_2}}{[\text{red}_1]^{n_2}} = E_2^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[\text{ox}_2]^{n_1}}{[\text{red}_2]^{n_1}} = E_2 = E$$

Az E_1 -rendszer oxidált alakja mindaddig elektronokat vesz át az E_2 -rendszer redukált alakjától, amíg a koncentrációk által meghatározott redoxipotenciálok értéke azonos nem lesz.

Az oxidálószer elektron felvételére, a redukálószer elektron leadására képes anyagok.

Az **oxidálószer** a reakciópartnerüket elektronleadásra készítetik, azaz tulajdonképpen „elektronrablók”, mert a reakciótárstól elektron(oka)t átvéve oxidálják azt, ők maguk pedig az átvett elektronok által redukálódnak.

A **redukálószer**et az elektronleadás kényszere hajtja; sok anyagra gyakran „ráerőltetik” elektronjaikat, redukálva a partnert, miközben ők maguk az elektronleadás révén oxidált állapotba kerülnek.

Az oxidáció és redukció mindig két reagáló anyag között zajlik, hiszen az elektronátmenetnél mindig kell egy átadó és egy fogadó fél. Így az oxidálószer és redukálószer fogalma is viszonylagos, attól függően, hogy a reakciópartner elektront ad le vagy elektront vesz fel.

Gyakran előfordul, hogy ugyanaz a redoxirendszer az egyik reakciópartnerrel szemben oxidálószerként, a másik partnerrel szemben pedig redukálószerként viselkedik. Pl. a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoxirendszer a I_2/I^- rendszerrel szemben oxidáló hatású, a $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ rendszert viszont redukálja.

Mivel egy-egy redoxirendszer potenciálját a standard redoxipotenciál jellemzi leginkább, indokolt, hogy mindenekelőtt gyakorlati szempontokat figyelembe véve a standard redoxipotenciál alapján csoportosítsuk az egyes anyagokat redukáló vagy oxidáló jellegük szerint.

Ha	$E_{\text{ox/red}}^0$	> +1,5 V	erős oxidálószer	pl. KMnO_4 , H_2O_2
	+1,5 V	– +1,0 V	közepes oxidálószer	pl. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Br_2
	+1,0 V	– +0,5 V	gyenge oxidálószer	pl. FeCl_3 , I_2
	+0,5 V	– 0,0 V	gyenge redukálószer	pl. SnCl_2 , H_2S , Cu
	0,0 V	– –0,5 V	közepes redukálószer	pl. H_2 , Fe , Ni
	–0,5 V	> $E_{\text{ox/red}}^0$	erős redukálószer	pl. Na_2SO_3 , Zn

(lásd táblázat)

A legerősebb alkáli- és alkáliföldfémek (Li, Cs, Na, K, Rb, Sr, Ba) ennek megfelelően **erős redukálószer**, a leginkább **nemfém elemek** (O₂, Cl₂, F₂) pedig **a legerősebb oxidálószer**.

Az oxidáló- és redukálóképesség nyilván összefügg az **elektronegativitással**.

A legkisebb elektronegativitású alkálifémek ragaszkodnak legkevésbé elektronjukhoz, és a külső héj *s*-elektronját szinte ráerőszakolják bármire, csak hogy megszabaduljanak tőle, és pozitív ionként zártabb elektronszerkezethez, telítettebb elektronhéjhoz jussanak, mert az stabilabb állapotot jelent. A fémek ezért hajlamosak kationképzésre, a reakciópartner viszont ezáltal redukálódik.

A nagy elektronegativitású nemfém elemek viszont anionképzők, mindenáron elektróra vágyanak a külső héj 8 elektronos szerkezetének kialakításához. Ez a kényszer olyan erős, hogy szinte minden anyagot megtámadnak, és elektronleadásra (oxidációra) kényszerítnek.

4.1.6.2. A redoxipotenciált befolyásoló tényezők

A NERNST–PETERS-egyenlet szerint az elektródpotenciált és a redoxipotenciált a standardpotenciálon kívül elsősorban az ionok koncentrációja, illetve aktivitása határozza meg. Minden olyan körülmény és változás, amely a koncentrációt és/vagy az aktivitást befolyásolja, hatással van a redoxipotenciál értékére is.

Az egyenlet szerint az oxidált és redukált állapotú alak koncentrációjának aránya ([ox]/[red]) szabja meg a konkrét értéket.

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{A két forma aránya} \\ \text{a meghatározó.} \end{array} \right.$$

Befolyásoló tényező lehet redoxi tulajdonságai révén maga a közeg, az **oldószer** is. Befolyásoló lehet még a **csapadékképződés**, netán **komplexek kialakulása**, az oldat **kémhatásának változása** (pH-változás) és az **ionerősség megváltozása** (aktivitás- és koncentrációváltozás) is.

Ezek részletezésétől e helyen eltekintünk.

Mindezeket a hatásokat kihasználják viszont az analitikai módszerek (pl. redoxi titrálás, csapadékos titrálás) alkalmazása során is.

Ugyanezen elvek szerint működnek a biokémiai redoxirendszerek is, melyek egyszerre több hatást is „alkalmaznak” (lásd 4.1.6.4. fejezet).

A gyakorlati analitika fontosabb oxidáló- és redukálószerének standard redoxipotenciálja (pH = 0 értéken)

Redoxireakció	$E_{\text{ox/red}}^0$ [V]
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,076
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,010
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,920
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,770
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,679
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,691
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1,720
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,507
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,451
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,423
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,358
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,232
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,224
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,151
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,085
$\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,841
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,695
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,560
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,420
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,172
$\text{Sn}^{\text{IV}} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,151
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,080
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,407
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,8277
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,930
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,930
$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,120
$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,650
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{'H'}$	-2,100

4.1.6.3. A redoxiexponens ($r H$)

Vizes oldatokban és általában minden olyan oldószerben, amelynek molekulái protonleadással autoprotolízisre képesek, „működik” egy olyan hidrogénelektrod,



amely egyensúlyba kerülhet az oldószerben ugyancsak jelenlévő ox/red redoxirendszerrel:



$$E = E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[ox]}{[red]} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]} = E_{H^+/H_2}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Mivel } E_{H^+/H_2}^0 = 0 & \text{és} \quad \lg [H^+] = -pH \\ & \text{ill.} \quad [H_2] = -p_{H_2} \end{array}$$

$$E = -\frac{0,059}{2} \cdot 2pH - \frac{0,059}{2} - \lg p_{H_2}$$

Bevezetve, hogy $-\lg p_{H_2} = r H$

$$E = \frac{0,059}{2} r H - 0,059 \text{ pH}$$

A $r H$ kifejezést **redoxiexponensnek** nevezzük. **A redoxiexponens valamely ox/red redoxirendszer oxidáló- és/vagy redukálóképességét jellemzi.**

A redoxiexponens mértékegység nélküli szám, akárcsak a pH.

Értéke 0 – 41,6 között változhat.

Az $r H$ skála tartományát a hidrogén- és oxigénelektrod redoxipotenciálja szabja meg. A fenti egyenletről kifejezve az $r H$ -t:

$$r H = 2 \cdot \frac{E + 0,059 \cdot \text{pH}}{0,059} = 33,9E + 2\text{pH}$$

A hidrogénelektrodra $\text{pH} = 0$ értéken, ill. $E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 = 0$ $\Rightarrow r H = 0$

Az oxigénelektrodra $\text{pH} = 14$ értéken, ill. $E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^0 = 0,401$

melyből $\Rightarrow r H = 41,6$

Két redoxirendszer közül adott pH-n az képes a másikat oxidálni, amelyiknek nagyobb az $r H$ értéke, mivel ekkor az adott rendszer redoxipotenciálja is nagyobb lesz a másikhoz képest.



Az $r H = 0-15$ tartományban a közeg redukáló hatású, $r H > 25$ esetén pedig oxidáló sajátosságú.

A redukáló, ill. oxidáló 'erő' a skála szélső értékei felé haladva nő.

Pl. az $rH = 1$ értékű közeg redukáló ereje megfelel a $p = 10^{-1}$ bar parciális nyomású, platinafelülettel érintkező, aktivált (azaz 'majdnem' atomos állapotú) hidrogéngáz redukáló erejének, ami elég jelentős.

Az rH értékének ismeretében a redoxipotenciált a fenti definícióegyenlet alkalmazásával **bármely pH-értékre** kiszámíthatjuk. Az egyenletből egyébként az is látható, hogy a pH növelésével a redoxipotenciál értéke csökken, míg a pH csökkenése a redoxipotenciált növeli. Azaz

- *lúgosodó közeg egy adott redoxirendszer redukálóképességét fokozza,*
- *savasodó közeg egy adott redoxirendszer oxidálóképességét növeli.*

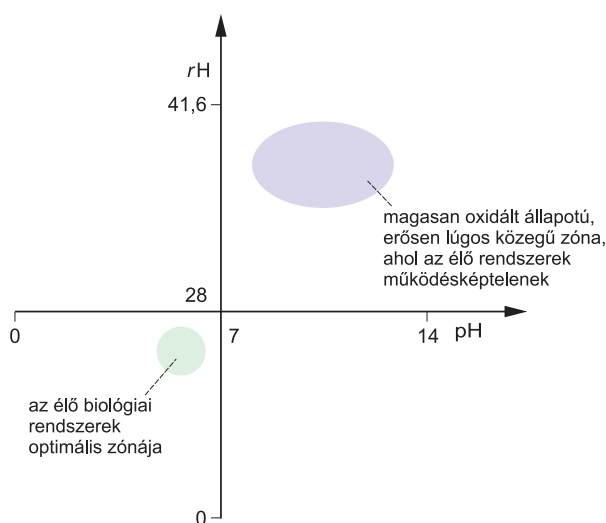
Az rH -értékek viszonylagosak, akárcsak az oxidálószer vagy redukálószer erőssége. Ugyanaz az rH -értékű oldat oxidáló és redukáló hatású is lehet attól függően, hogy mekkora rH -értékű másik közeggel kerül szembe.

Az rH -fogalmat jellemzően biológiai, biokémiai és élelmiszerkémiai eredetű közegekre alkalmazzák. Néhány anyag rH -értékei láthatók az alábbi táblázatban:

Közeg	rH
vér	~22
vizelet	20-24
nyál	20-22
bor	10-12
talaj (opt.)	25-28

Látható, hogy a testnedvek rH -értékei az oxidációs-redukációs szempontból leginkább közömbös $rH = 20-22$ tartományba esnek.

Ha a biológiai eredetű minták pH és rH -értékeit közös koordináta-rendszerben ábrázoljuk, jól kirajzolódik az a terület, ahol az élő anyag működni képes.



4.1.6.4. Szerves kémiai és biokémiai redoxirendszerek

A szerves redoxirendszerekhez hasonlóan nagyon sok szerves vegyület és számtalan biokémiai anyag redoxirendszerként fordul elő. Ezek között az ox/red viszony a vegyületek elnevezése miatt esetenként talán nehezebben ismerhető fel, pedig egymásba való átalakulásuk ugyancsak elektronátmenettel jár, sőt ehhez nagyon gyakran hidrogénfelvétel vagy -leadás is társul.

Mivel a biokémiai redoxifolyamatokban a H^+ -ion szinte mindig jelen van, a pH befolyásával állandóan számolni kell.

A biokémiai rendszerek azonban nem képesek működni a standard hidrogénelektrod működésének megfelelő $pH = 0$ értéken, ezért a biokémiai redoxirendszerek tárgyalásakor a redoxipotenciálok értékét a tényleges környezetet sokkal jobban közelítő $pH = 7,0$ értékre vonatkoztatjuk.

Ezáltal az ún. *biokémiai standardállapot* a hőmérséklet ($T = 298\text{ K}$) és a nyomás ($p = 0,1\text{ MPa} \equiv 1\text{ bar}$) mellé két újabb paramétert is rögzít: mégpedig a $pH = 7,0$ értéket és az **egységnyi koncentrációt** ($\equiv 1\text{ mol/dm}^3$). Jelölése: ' („felülvessző”)

A biokémiai standard redoxipotenciál jelölése ennek megfelelően: $E^{0'}$

Mivel a standard hidrogénelektrod elektródpotenciálja is függ a pH-tól, $pH = 7$ esetén

$E^{0'} = 0,413\text{ V}$ értékű lesz, azaz a redukáló jelleg irányába tolódik el. Ugyancsak eltér az oxigénnek víz-zé való redukációjakor fellépő standardpotenciál-változás értéke, ami a korábbi $pH = 0$ -ra vonatkozó $E^0 = +1,229\text{ V}$ helyett ebben az esetben $E^{0'} = +0,815\text{ V}$ -nak adódik.

A táblázatban szereplő vegyület-rendszerek sorrendje jól mutatja a magasabb rendű szervezetek energianyerésének folyamatát.

A tápanyagok hidrogénjei a lebontási folyamatok során előbb NAD^+ -ra és FAD -ra tevődnek át, majd a $NADH + H^+$ és $FADH_2$ hidrogénjei a terminális oxidációban apró oxidációs lépések sorozatán (ubikinon, cytochrom-*b*, cytochrom-*c*, cytochrom-*a* és *-a₃*) haladva végül a levegő oxigénjének felhasználásával oxidálódnak vízzé.

A felszabaduló energia az ATP nagyenergiájú kötéseinek kialakítására fordítódik.

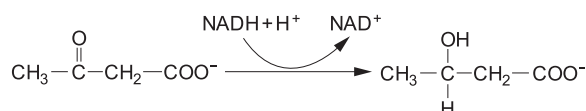
Néhány szerves kémiai és biokémiai redoxirendszer biokémiai standard redoxipotenciálja	
Redoxifolyamat	$E^{0'}\text{ [V]}$
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+0,815
$cyt-a_3(Fe^{3+}) + e^- \rightleftharpoons cyt-a_3(Fe^{2+})$	+0,385
$cyt-a(Fe^{3+}) + e^- \rightleftharpoons cyt-a(Fe^{2+})$	+0,290
$cyt-c(Fe^{3+}) + e^- \rightleftharpoons cyt-c(Fe^{2+})$	+0,254
$cyt-b(Fe^{3+}) + e^- \rightleftharpoons cyt-b(Fe^{2+})$	+0,077
$ubikinon + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ubikinol$	+0,045
$fumarát^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons szukcinát^-$	+0,031
$dehidroaskorbinsav + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons askorbinsav$	+0,08
$oxálacetát^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons malát^-$	-0,166
$piruvát^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons laktát^-$	-0,185
$acetaldehid + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons etanol$	-0,197
$FAD + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons FADH_2$	-0,219
$NAD^+ + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NADH + H^+$	-0,315
$NADP^+ + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NADPH + H^+$	-0,315
$glutathion_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{ glutathion}$	-0,230
$liponsav + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons dihidroliponsav$	-0,285
$acetoacetát^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons \beta\text{-hidroxi-butirát}^-$	-0,346
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	-0,413
$acetát^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons acetaldehid + H_2O$	-0,581

A terminális oxidáció iránya

Szervezetünkben számos olyan anyag van, amely az oxidatív folyamatok szinten tartását és a káros oxidáló vegyületek (pl. oxidatív szabad gyökök) hatásának kiküszöbölését/csökkentését szolgálja. Közülük a táblázatban is szereplő *aszorbinsavat* (C-vitamin) és *glutathiont* említjük mint fontos redukálószeret.

A biokémiai redoxirendszerekben a koncentráció által történő szabályozásnak is igen nagy szerep jut.

Az élő szervezet sejtjeiben glükózhiány esetén ún. *ketontestek* képződése indul meg, melynek egyik lépése az acetecetsav átalakulása β -hidroxi-butánsavvá. A folyamathoz a $\text{NADH} + \text{H}^+$ szolgáltatja a hidrogéneket.



A standard redoxipotenciálok E^0 értékei alapján azonban úgy tűnik, hogy az acetecetsav β -hidroxi-butánsavvá való redukcióját a $\text{NADH} + \text{H}^+$ mint redukálószer nem képes elvégezni, mert a $\text{NAD}^+/\text{NADH} + \text{H}^+$ redoxirendszer standardpotenciálja ($E^0 = 0,315 \text{ V}$) pozitívabb, mint az aceto-acetát/ β -hidroxi-butirát rendszeré ($E^0 = -0,346 \text{ V}$).

Ez a megállapítás azonban csak a kiindulási anyag és termék 1:1 koncentrációaránya esetén igaz $\{[\text{ox}] = [\text{red}]\}$, ami természetes körülmények között szinte soha nem fordul elő.

Mivel fiziológias körülmények között az aceto-acetát mint oxidált forma koncentrációja mindig nagyobb a β -hidroxi-butirát koncentrációjánál, a rendszer redoxipotenciál-értéke a standardpotenciálnál jóval pozitívabb értéket vesz fel, ezáltal biztosíthatja a reakció lejátszódását.

$$E = -0,346 + \underbrace{\frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{oxálacetát}^-]}{[\beta - \text{keto} - \text{butirát}^-]}}_{\text{nő}} \leftarrow \text{nagy}$$

Ha pl. a $\text{NADH} + \text{H}^+$ koncentrációja ($\equiv [\text{red}]$) meghaladja a NAD^+ ($\equiv [\text{ox}]$) koncentrációját, a NERNST-PETERS-egyenlet szerint a redoxipotenciál csökkenni fog, és az egyenlet szerint

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH} + \text{H}^+]}$$

$\sim 11,2$ -szeres $\text{NADH} + \text{H}^+$ -többlet esetén éri el az aceto-acetát/ β -hidroxi-butirát rendszer $-0,346$ V értékét, melynél nagyobb $\text{NADH} + \text{H}^+$ -felesleg esetén a reakció már akár spontán is végbemehet.

A végbemenetelt az acetoacetát/ β -hidroxi-butirát rendszer is segítheti azáltal, hogy növeli az oxidált alak (aceto-acetát) koncentrációját.

Hogy a biokémiai rendszerek mennyire nem alkalmazkodnak az egységnyi koncentrációkhoz és egyéb egységnyi paraméterekhez, a $\text{NAD}^+/\text{NADH} + \text{H}^+$ rendszer működése is igazolja. Ha pl. egy $\text{pH} = 7$ kémhatású oldatban 1:1 koncentrációarány mellett, standard körülmények között kiszámítjuk az rH -t:

$$rH = 2 \left(\frac{E^0}{0,059} + \text{pH} \right) = \left(\frac{-0,315}{0,059} + 7,0 \right) = 3,32$$

Az $rH = 3,32$ érték azt mutatja, hogy ez már egyáltalán nem az optimális zóna tartománya, azaz az oxidált és redukált forma egységnyi koncentrációjával egyáltalán nem lenne kedvező a folyamatok végbemenetele.

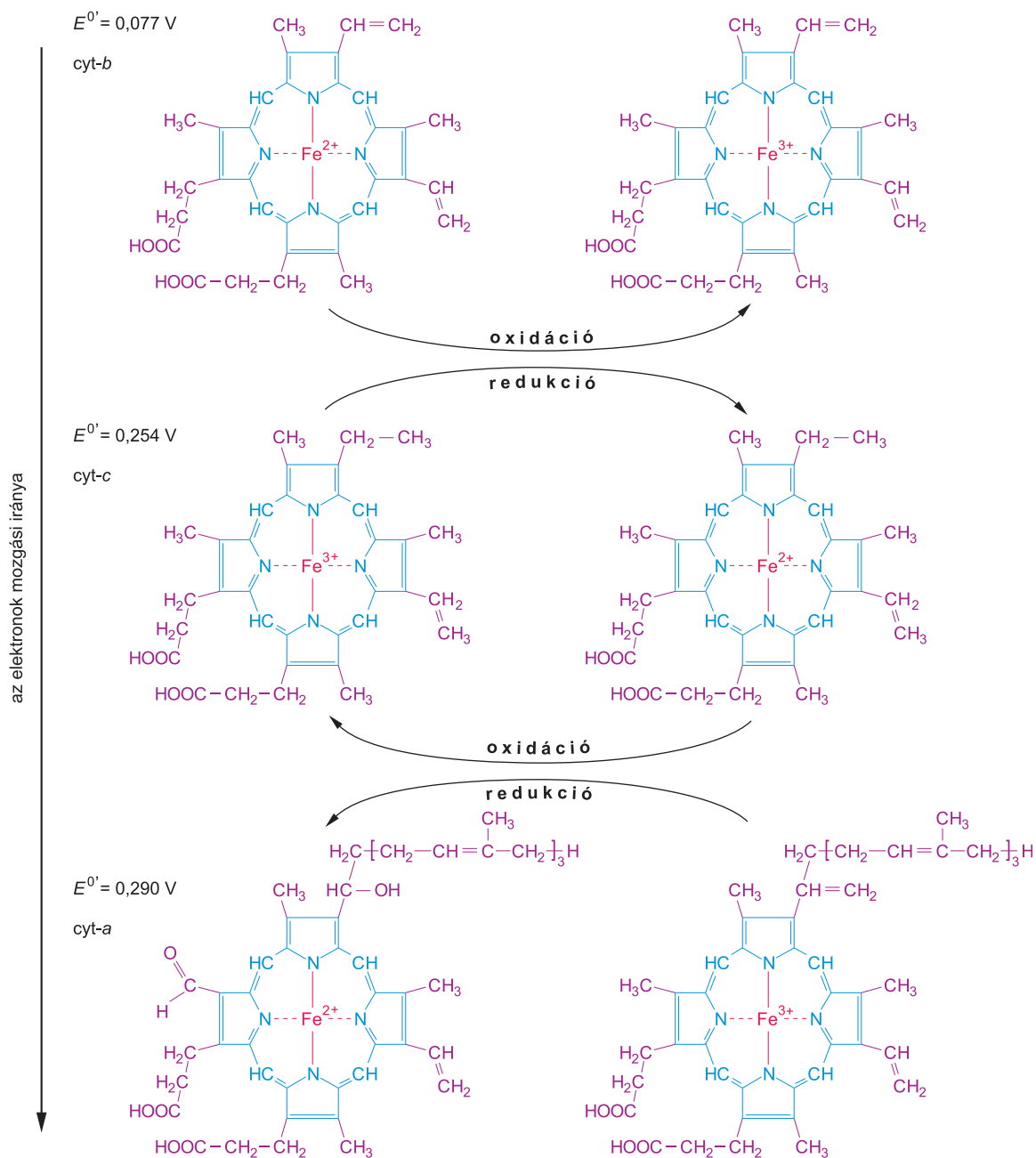
Meg kell jegyezni továbbá, hogy a biokémiai rendszerek standardpotenciáljait a környezet, főképp a jelenlevő enzimek jelentősen megváltoztatják, lehetővé téve ezáltal olyan folyamatok lejátszódását is, melyek sejtmentes környezetben egyáltalán nem mennének végbe.

A **komplekképződés szerepe** különösen fontos a **biológiai** és **biokémiai redoxirendszerekben**, melyekben a fémionok többek között nagy méretű szerves molekulák által kialakított gyűrűs komplexekben (kelátok) vannak kötve.

Pl. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ rendszer a citokrómokban (porfin-váz) vagy a vas-kén (Fe-S) fehérjékben (ferredoxin); $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^+$ rendszer a korrinvázban (B_{12} -vitamin), illetve $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$ -komplexek a fehérjékben stb.

Egyrészt a kelátok által kialakított komplexek igen nagy stabilitása, másrészt a fehérjék biztosította környezet jelentősen megváltoztatja egy-egy redoxirendszer redoxipotenciáljának értékét. Tehát nemcsak a komplekképző ligandum, hanem a komplexet körülvevő környezet is hat a potenciálértékekre.

Nagyon jó példa erre a különböző citokrómokban működő $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ rendszer, melynek standardpotenciálja az eredeti $+0,771$ V értékhez képest jóval kisebb.



4.1.7. Az elektródok fajtái

Az elektródokat leggyakrabban annak megfelelően szokták csoportosítani, hogy **milyen anyagokból állnak**, és **bennük/rajtuk milyen folyamatok mennek végbe**.

Ennek megfelelően beszélhetünk

- **egyszerű elektródokról**, melyeken egyetlen elektródreakció zajlik, és
- **összetett elektródokról**, melyeken egyszerre több elektródreakció folyik.

Mind az egyszerű, mind az összetett elektródokat tovább osztályozhatjuk, és összetételük alapján az alábbi csoportokat különböztethetjük meg:

Egyszerű elektródok:

1. Elsőfajú elektródok
 - a) Fémelektródok
 - b) Amalgámelektródok
 - c) Fémkomplexelektródok
 - d) Gázelektródok
2. Másodfajú elektródok
3. Harmadfajú elektródok
4. Redoxi elektródok

Összetett elektródok:

1. Keverékelektródok
2. Ionszelektív membránelektródok
 - a membránok típusa és összetétele alapján további felosztás lehetséges

4.1.7.1. Elsőfajú elektródok

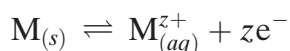
Elsőfajú elektródoknak nevezzük azokat az elektródokat, melyeknél **valamely elemi állapotú anyag** (kémiai elem, ami általában fém vagy gáz) **a saját ionjait tartalmazó oldattal** (elektrolit) **érintkezik**.

Az elsőfajú elektródok **elektródreakciója a kémia elem semleges részecskéi** (atomok vagy molekulák) **és a belőlük képződött ionok között** megy végbe.

4.1.7.1.1. Fémelektródok

A fémelektródok olyan elsőfajú elektródok, melyekben **elemi fém** (elektróda) **merül saját, jól oldódó sójának ionjait tartalmazó oldatba** (elektrolit).

Működésük során a FÉM-FÉMION_(oldat) határfelületen zajlik az elektródreakció az alábbi általános egyenlet szerint:



Jelölése: $M(s) \mid M^{z+}(aq)$

Így működik pl. a DANIELL-elem cink- és réz-elektródja.

Fémelektródok esetében a fém-oldat határfelületen kialakuló potenciálkülönbség határozza meg az elektródpotenciált, amely a NERNST-képlettel számolható (lásd 4.1.5. fejezet):

Elsőfajú elektród elvileg minden olyan fémből készíthető, amely nem lép kémiai reakcióba a vízzel, azaz standardpotenciálja $-0,827 \text{ V} - +1,229 \text{ V}$ közé esik.

Általában azok az elektródok működnek megbízhatóan, melyek standardpotenciálja pozitív, mivel így a közeg pH-jának változása (savasodás) egy bizonyos határig nem okoz problémát (lásd alább).

Mivel csak kémiailag tiszta, elemi állapotú fémek használhatók fémelektród-készítésre, leginkább elektrolízissel platinára kiválasztott fémeket alkalmaznak erre a célra.

Ennek megfelelően elsőfajú **fémelektrod készíthető** cinkből (Zn), ónból (Sn), ólomból (Pb), bizmutból (Bi), ezüstből (Ag), higanyból (Hg).

A krómból (Cr) és rézből (Cu) készült elektrod csak **oxigénmentes környezetben** használható, mert könnyen oxidálódik, így nem alakulhat ki a NERNST-egyenlet szerinti egyensúlyi potenciál és reverzibilis működés.

Nem készíthető fémelektrod vasból (Fe), kobaltból (Ni) és nikkeltől (Ni), mert felületük passzíválódik a kialakuló oxidréteg miatt, megakadályozva ezáltal a fázis-határon végbemenő reverzibilis elektrodreakciót.

Savas közegben a viszonyok természetesen megváltoznak, és már csak olyan fémelektrodok használhatók melyek standardpotenciálja nullánál pozitívabb, azaz nem képesek redukálni a H^+ -ionokat (Cu, Ag, Hg).

4.1.7.1.2. Keverékelektrodok

A keverékelektrodokban két vagy több fém alkotta ötvözet vagy egymással érintkező fémek kisebb-nagyobb darabjainak keveréke merül az oldatba. (Az ötvözet végül is szintén keverék, hiszen az alkotó tiszta fémek mikroszemcsés kristálykáinak keverékéből áll.)

Egyensúlyban az ötvözetben belül a fémek kristályai között nincs potenciálkülönbség, csak úgy, mint a kisebb-nagyobb fémdarabok között, mivel a fémek mindegyike jól vezeti az áramot. (Az érintkezési helyeken *kontaktpotenciálok* felléphetnek, de ezek előjeles összege szinte mindig nulla.) Emiatt az ötvözetet alkotó mindkét (vagy valamennyi) fémnek egyensúlyban ugyanakkora lesz az oldattal szemben kialakult potenciálkülönbsége.

Ha pl. vas–cink ötvözetet vagy e két fémből álló darabos keveréket saját sójának oldatával – pl. $ZnSO_4$ -oldattal – érintkeztetünk, a vas és az oldat között kialakuló potenciálkülönbség (E_{Fe}) megegyezik a cink és az oldat között kialakuló (E_{Zn}) potenciálkülönbséggel.

$$E_{Fe} = E_{Fe}^0 + \frac{RT}{2F} \ln Fe^{2+} = \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{2+}] + E_{Zn}^0 = E_{Zn}$$

$$-0,447 + 0,0295 \lg [Fe^{2+}] = -0,763 + 0,0295 \lg [Zn^{2+}]$$

Átrendezve:

$$0,316 = 0,0295 \lg [Zn^{2+}] - 0,0295 \lg [Fe^{2+}]$$

$$10,7 = \lg \frac{[Zn^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Mivel az oldatban eredetileg nem volt vas, az egyensúly beállításához csak elenyészően kis mennyiségű vasnak kellett feloldódnia, hiszen az arányok:

$$[Zn^{2+}] : [Fe^{2+}] = 10^{10,7} : 1$$

Látható, hogy **az elektródpotenciált** végeredményben **a negatívabb standardpotenciálú fém** ionjának koncentrációja határozza meg. A másik (vagy a többi) fémiónnak potenciál-meghatározó szerepe gyakorlatilag nincs.

Ez egyúttal azt is jelenti, hogy **a keverékelektrod tulajdonképpen a kevésbé nemes fém elsőfajú elektródjaként** viselkedik.

A kijelentés igazán csak akkor igaz, ha a két fém standard elektródpotenciálja közt legalább 0,05-0,08 V eltérés van.

Két érintkező fém viszonylatában tehát mindig a negatívabb fém lesz a potenciálmeghatározó.

Ha az egyensúly bármilyen okból megváltozik, annak helyreállításához a kevésbé nemes fém oldatba megy (feloldódik), a nemesebb viszont kiválik az oldatból mindaddig, míg a kialakuló koncentrációk révén visszaáll az eredeti elektródpotenciál.

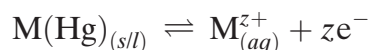
A fenti törvényszerűség az oka annak, hogy a mindennapi életben a két vagy több fémből készült eszközök, szerkezeti elemek oldatokkal vagy vizes közeggel tartósan érintkezve keverékelektrodként „működnek”, aminek következtében a legkevésbé nemes komponens gyakran kioldódik az ötvözetből. Ez a **korrozio** jelensége, ami főleg a vasat tartalmazó fémtárgyak/ötvözetek esetében óriási jelentőségű.

4.1.7.1.3. Amalgámelektrodok

Az amalgámok tulajdonképpen higanyban oldott, több komponensű, szilárd vagy folyékony halmazállapotú fémek, azaz keverékek vagy elegyfázisok, ezért összetétel szerint a keverékelektrodokhoz is tartozhatnának.

Működésük és az elektródpotenciáljukat meghatározó folyamatok alapján azonban inkább az elsőfajú elektrodok közé sorolják őket.

Az amalgámelektrodok elektródfolyamata:



Celladiagramjának jelölése: $\text{M(Hg)} (s/l) \mid \text{M}^{z+} (aq)$

Az elektródpotenciált az elektrolitbeli fémionok és az amalgámban levő, higanyban oldott fém aktivitásának aránya határozza meg:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M(Hg)}}$$

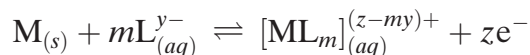
Ha az amalgámelektrod egyensúlyban van, és az amalgám fémtartalma nem változik ($a_{\text{M(Hg)}}$ = állandó), az **elektrodpotenciált az oldatbeli fémionok aktivitása** (koncentrációja) **szabja meg**; a **higany** tehát „csak” hordozó, a befolyásoló tényezők szempontjából **indifferens** (lásd *Keverékelektrodok*).

Mivel az amalgámban lévő fémek könnyebben oxidálódnak, az amalgámelektrodok felhasználása leginkább oxigénmentes környezetre korlátozódik.

4.1.7.1.4. Fémkomplex elektrodok

A fémkomplex elektrodokban tiszta fém merül a fémből képződő fémionoknak valamely ligandummal képzett, komplex vegyületét tartalmazó oldatába.

Az elektródpotenciált meghatározó folyamatban a fémelektódról leváló M^{z+} fémionok az oldatban lévő negatív töltésű L^{y-} ligandumokkal $[ML_m]^{(z-my)+}$ összetételű komplexet képeznek:



Celladiagramjának jelölése: $M(s) \mid [ML_m](aq)$

Az elektródpotenciált az elektrolit komplex ionjainak és ligandum ionjainak aktivitáshányadosa határozza meg:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{[ML_m]}}{a_L^m}$$

A fémkomplex elektródok felhasználási területe pl. a komplexometriában a titrálás nyomon követése potenciometriásan, illetve a stabilitási állandók meghatározása.

4.1.7.1.5. Gázokkal működő elektródok

A gázelektrodok olyan speciális elsőfajú elektródok, ahol indifferens fém (platina) merül valamely, elektrokémiaailag aktív gázzal (pl. H_2 , O_2 , Cl_2) telített olyan oldatba, amely az adott gáznak megfelelő kation- vagy anionformájú ionokat (H^+ , Cl^- , OH^-) is tartalmaz. Az oldatban lévő gázmolekulák a platina aktív felületén adszorbeálódva disszociációs folyamat révén „csaknem” atomos állapotba kerülnek, majd az elektródreakciót képző elektronleadással vagy -felvétellel jutnak ionos formába.

$X_2 \equiv$ kétatomos gáz esetén az elektród jelölése: $Pt(s) \mid X_2(g) \mid X^\pm(aq)$

A gázelektrodok elektródpotenciálja rendszerint a NERNST-PETERS-egyenlet alábbi formájával számítható:

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ion}}{\sqrt[k]{p_{X_2}}}$$

$p \equiv$ a gáz parciális nyomása

$k \equiv$ a gázmolekulánként keletkező ionok száma

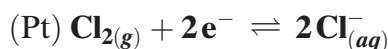
A logaritmusos tag \pm előjele a gázmolekulákból képződő pozitív vagy negatív töltésű ionok töltésének megfelelő.

A gázelektrodok közül legfontosabb a hidrogénelektrod, melyet a 4.1.5.2. fejezetben részletesen tárgyaltunk.

Klörgáz elektród

A hidrogénelektrodhoz hasonlóan hozható létre a **klörgáz elektród** is, amelynél a platina-elektrod kloridionok oldatába merül, miközben klörgáz atmoszféra veszi körül.

A klörgáz elektród elektródreakciója:



jelölése: $\text{Pt} (s) \mid \text{Cl}_2 (g) \mid \text{Cl}^- (aq)$

A klórgáz elektród elektródpotenciálja a levezetés mellőzésével:

$$E_{\text{Cl}_2} = \frac{2\mu_{\text{Cl}^-}^\ominus - \mu_{\text{Cl}_2}^\ominus}{2F} - \frac{RT}{F} \left(\ln c_{\text{Cl}^-} - \frac{1}{2} \cdot \ln p_{\text{Cl}_2} \right)$$

$$E_{\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Cl}^-}}{\sqrt{p_{\text{Cl}_2}}}$$

A logaritmusos tag előjele ebben az esetben negatív, ami abból adódik, hogy a klórgáz elektród negatív töltésű ionokat (Cl^-) képez. Elektródpotenciálja tehát annál nagyobb (pozitívabb), minél kisebb az oldatban a Cl^- -ionok koncentrációja.

Oxigénelektrod

Az oxigénelektrodban oxigéngáz veszi körül a platinaelektrodot. Az elektródpotenciált meghatározó elektródreakció:



A oxigénelektrod elektródpotenciálja

$$E_{\text{O}_2} = \frac{4\mu_{\text{OH}^-}^\ominus - \mu_{\text{O}_2}^\ominus}{4F} - \frac{RT}{F} \left(\ln c_{\text{OH}^-} - \frac{1}{4} \cdot \ln p_{\text{O}_2} \right)$$

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{OH}^-}}{\sqrt[4]{p_{\text{O}_2}}}$$

A logaritmusos tag előjele ebben az esetben is negatív az OH^- -ionok negatív töltése miatt.

Oxigénelektrodot az előző gázelektrodokkal ellentétben nehéz megvalósítani és működtetni, mert az oxigén a platinával reakcióba lép, és vele vegyületeket képez. Emiatt az elektródpotenciál nem lesz stabil, változik (ingadozik). A működtetés előtt a platínát gondos előkezeléssel inertté kell tenni a reakciók megakadályozása végett.

További hátrány, hogy az elektródreakció kifejezetten lassú folyamatként zajlik.

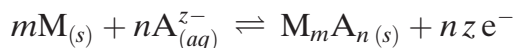
4.1.7.2. Másodfajú elektródok

Másodfajú elektródokról akkor beszélünk, ha a **kémiailag tiszta elektródfém** saját, **szilárd halmazállapotú, rosszul oldódó sójával** és **annak** az anionokra nézve **telített, csapadékos oldatával érintkezik**.

A rosszul oldó só oxid is lehet, ez esetben az anion hidroxidion (OH^-) lesz.

A másodfajú elektródok ilyenformán *háromfázisú elektródoknak számítanak*.

A másodfajú elektródok elektródreakciója az elektródfém atomjainak elektronleadásával keletkező fémionok és az elektrolit A^{z-} anionjai között végbemenő csapadékképződés.

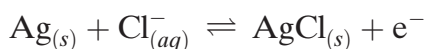


A másodfajú elektródok **elektródpotenciálját** az **anion oldatbeli aktivitása** (koncentrációja) **határozza meg**, ahogy azt az alábbiakban konkrét példákban be is mutatjuk.

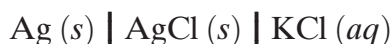
A másodfajú elektródok tipikus példája az **ezüst-ezüst-klorid-elektrod**.

Az ezüst-ezüst-klorid elektród (Ag/AgCl) ezüst-klorid csapadékot tartalmazó, telített kálium-klorid (KCl) oldatba merülő fémezüstről áll.

Elektródreakciója:



Celladiagramja:



Az elektródreakció során a fémezüstről ezüstionok (Ag^+) képződnek, melynek alapján az elsőfajú fémelektrodokra érvényes NERNST-képlet írható fel az elektródpotenciál nagyságának kiszámítására:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln [Ag^+]$$

A keletkező kis mennyiségű Ag^+ -ion azonban az oldat sokkal nagyobb mennyiségben jelenlévő Cl^- -ionjaival azonnal AgCl csapadékot képez, és kiválik az oldatból. Csupán annyi Ag^+ -ion maradhat oldott állapotban, amennyit az ezüst-klorid csapadék oldhatósági szorzata (L) 'megenged'.

$$L_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \quad \Rightarrow \quad [Ag^+] = \frac{L_{AgCl}}{[Cl^-]}$$

A NERNST-képletbe helyettesítve:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{AgCl}}{[Cl^-]}$$

Mivel az L_{AgCl} is állandó érték, összevonható a standardpotenciállal:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]$$

$$E = \underbrace{E^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl}}_{E_{L_{AgCl}}^0} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]$$

Az elektródpotenciál láthatóan független az Ag^+ -ionok koncentrációjától, és csak az anionok koncentrációjától, valamint az oldhatósági szorzattól függ (természetesen a standardpotenciáltól mint az anyagi minőségre jellemző állandótól és a hőmérséklettől ugyancsak függ).

Mivel az elektrolit telített Cl^- -ionokra nézve – hiszen telített KCl-oldatról van szó –, a Cl^- -ionok koncentrációja is állandó, így az **elektródpotenciál is konstans**.

Az ezüst–ezüst-klorid elektróddal jól értelmezhető továbbá a másodfajú elektródoknak az a sajátossága, hogy **elektródpotenciáljuk állandó**, és az ionok koncentrációváltozása gyakorlatilag nem okozza az elektródpotenciál változását, azaz az elektród **nem polarizálható**.

Polarizáció alatt azt a jelenséget értjük, amikor az elektród potenciálja a rajta átfolyó áram hatására megváltozik. Az ún. **koncentrációs polarizáció** pl. akkor lép fel egy-egy elektródnál, amikor azok működése során áram halad át rajtuk, és az elektronok révén ionok keletkeznek vagy semlegesítődnek, megváltoztatva ezzel a potenciálmeghatározó ionok koncentrációját.

Ha az ezüst–ezüst-klorid elektródon átfolyó áram olyan irányba halad, hogy a fém-ezüstből Ag^+ -ionok keletkeznek, ezek oldatbeli koncentrációja nem növekedhet, mert a nagy feleslegben jelenlevő Cl^- -ionokkal – amelyek az oldott KCl-ből származnak – azonnal AgCl csapadékká alakulnak, és kiválnak az oldatból, visszaállítva az oldhatósági szorzat által meghatározott eredeti Ag^+ -ionkoncentrációt. A Cl^- -ionok koncentrációja viszont olyan nagy, hogy a kevés Ag^+ -ionnal való reakció nem változtatja meg lényegesen, így az elektródpotenciál sem változik.

Ha az ezüst–ezüst-klorid elektródon átfolyó áram az Ag^+ -ionokat semlegesíti, és ezáltal csökkenti azok oldatbeli koncentrációját, akkor az AgCl csapadékból fog annyi feloldódni, hogy visszaállhasson az eredeti Ag^+ -ion koncentráció. A Cl^- -ionok koncentrációjában viszont ez nem okoz lényeges változást.

Az AgCl csapadék tehát megszünteti a pillanatnyi polarizációt, azaz **depolarizátor**-ként viselkedik.

A másodfajú elektródok elektródpotenciáljának állandósága ($\pm 0,1\text{--}1\text{ mV}$) és az a tény, hogy ezek az elektródok kevéssé polarizálhatók, teszik alkalmassá ezt az elektródtípust **összehasonlító** vagy **referenciaelektródként** való alkalmazásra az elektrokémiai gyakorlatban.

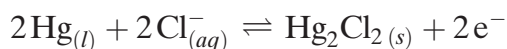
Az összehasonlító elektródokat galvánelemek egyik elektródjaként kapcsolják, és mivel potenciáljuk állandó, az *elektromotoros erő* mérésével megállapíthatók másik elektród elektródpotenciáljának változásai.

Az ezüst–ezüst-klorid elektródot általában Cl^- -ionokat tartalmazó oldatokban és nemvizes közegben használják összehasonlító elektródként.

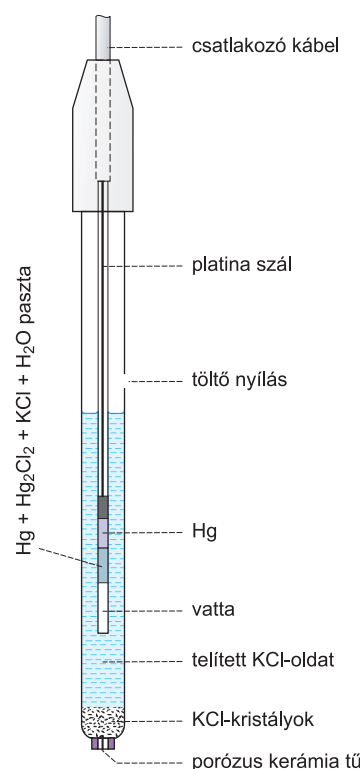
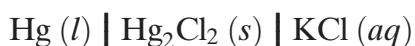
A másodfajú elektródok másik igen elterjedt és általánosan használt képviselője a **kalomelelektrod**.

A kalomelelektrod elektródfémként folyékony fémhiganyt tartalmaz, amely telített KCl-oldatban higany^I-kloriddal ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \equiv \text{kalomel}$) érintkezik.

Elektródreakciója:



Celladiagramjának jelölése:



Elektródpotenciálja:

$$E = E_{L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cl}^-]^2 = E_{L_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$$

Látható, hogy a kalomelelektrod elektródpotenciálja is – akárcsak az ezüst–ezüst-klorid-elektrodé – az elektrolit Cl^- -koncentrációjától függ (az elektrolit anionjaira nézve működik reverzibilisen).

A kalomelelektrod potenciálja pozitívabb, mint az ezüst–ezüst-klorid elektrodé (lásd alábbi táblázat).

A kalomelelektrodot jellemzően a Cl^- -ionokat tartalmazó savas oldatokban (HCl) szokták összehasonlító elektródként alkalmazni.

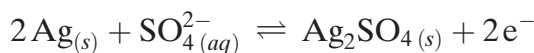
A gyakorlatban általában $0,1 \text{ mol/dm}^3$ és 1 mol/dm^3 koncentrációjú, illetve telített KCl-oldatokat tartalmazó elektródokat szoktak alkalmazni.

Másodfajú elektródok elektródpotenciáljai ($t = 25^\circ\text{C}$)	
Elektród	E [V]
$\text{Ag (s)} \mid \text{AgCl (s)} \mid 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl (aq)}$	+0,289
$\text{Ag (s)} \mid \text{AgCl (s)} \mid 1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl (aq)}$	+0,236
$\text{Ag (s)} \mid \text{AgCl (s)} \mid \text{telített KCl (aq)}$	+0,197
$\text{Hg (l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (s)} \mid 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl (aq)}$	+0,334
$\text{Hg (l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (s)} \mid 1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl (aq)}$	+0,280
$\text{Hg (l)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (s)} \mid \text{telített KCl (aq)}$	+0,241

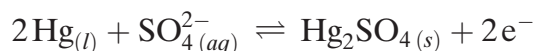
A különböző összetételű és pH-jú oldatokban való munkákhoz egyéb másodfajú elektródok is használatosak:

Az **ezüst–ezüst-szulfát** és a **higany–higany-szulfát elektródok** kénsavas közegben vagy szulfáttartalmú oldatokban használhatók, mert a szulfát-ionokra nézve működnek reverzibilisen.

Elektródreakcióik:



illetve:



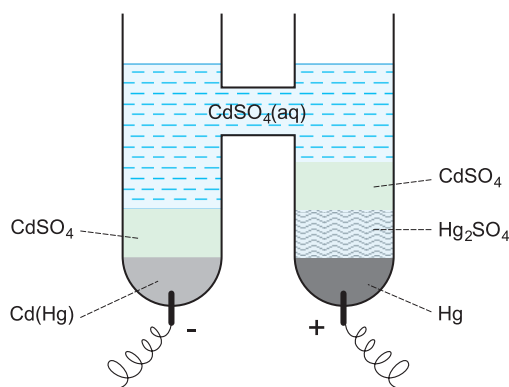
A **higany–higany-oxid elektród** lúgos közegben alkalmazható, mert elektródfolyamata a hidroxidionokra (OH^-) nézve reverzibilis.



A különlegesen pontos mérésekhez kifejlesztett ún. **normálemek** elektródjai szintén másodfajú elektródokból állnak.

A normálemek elektródjainak potenciálja rendkívül jól reprodukálható, ezért a különböző összeállítású galvancellák elektromotoros erőinek meghatározásakor a feszültségértékek nagy pontosságú méréséhez etalonként használhatók. További előnyük, hogy az elektródpotenciáljaik csak igen kis mértékben függenek a hőmérséklettől.

Ilyennek számít a **Weston-féle normálem**, melynek celladiagramja:



Egyik elektródja (–) 12% Cd-t tartalmazó amalgám, másik a fémhigany (+), az elektrolit pedig kadmium-szulfát ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{ H}_2\text{O}$) telített oldata. Az amalgámra szilárd kadmium-szulfát és telített oldatának pépjét rétegezik, míg a higany fölé higany^I-szulfátnak és kadmium-szulfátnak az elektrolittal készített pépje kerül.

A WESTON-féle normálem elektromotoros ereje 1,0183 V. Ez az érték nemcsak a polarizáció kiküszöbölése miatt marad állandó, hanem a hőmérsékletváltozásokra is kevésbé reagál: a szobahőmérsékleten szokásos 20-25 °C környékén csak 0,04 mV-tal (!) változik.

4.1.7.3. Harmadfajú elektródok

Harmadfajú elektródoknak nevezzük azokat az elektródokat, melyekben valamely tiszta fém két rosszul oldódó, közös aniont tartalmazó só oldatába merül. A két rosszul oldódó só közül az egyik az elektródfém sója.

Például:

- ólom merül ólom-oxalátot $\{\text{Pb}(\text{COO})_2\}$ és kalcium-oxalátot $\{\text{Ca}(\text{COO})_2\}$ tartalmazó oldatba
- cink merül cink-oxalátot $\{\text{Zn}(\text{COO})_2\}$ és kalcium-oxalátot $\{\text{Ca}(\text{COO})_2\}$ tartalmazó oldatba

Az elektródreakció a fémsók ionjai között megy végbe. Pl. a Pb- és Ca-oxalátos összeállítást tekintve:



A fémólmon kialakuló elektródpotenciált az oldatbeli szabad ólomionok aktivitása, ill. koncentrációja $[\text{Pb}^{2+}]$ szabja meg:

$$E = E_{\text{Pb}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a_{\text{Pb}^{2+}} \equiv E_{\text{Pb}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln [\text{Pb}^{2+}]$$

A szabad ólomionok koncentrációja azonban az oxalátionok koncentrációjától $[\text{COO}^-]$ is függ az oldhatósági szorzat által meghatározottan:

$$L_{\text{Pb}(\text{COO})_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [(\text{COO})_2^{2-}] \quad \Rightarrow \quad [\text{Pb}^{2+}] = \frac{L_{\text{Pb}(\text{COO})_2}}{[(\text{COO}^{2-})_2]}$$

$$E = E_{\text{Pb}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{L_{\text{Pb}(\text{COO})_2}}{[(\text{COO}^{2-})_2]} \quad \leftarrow$$

Az oxalátionok koncentrációját viszont a kalciumionok koncentrációja $[\text{Ca}^{2+}]$ is befolyásolja a kalcium-oxalát oldhatósági szorzata ($L_{\text{Ca}(\text{COO})_2}$) által:

$$L_{\text{Ca}(\text{COO})_2} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [(\text{COO})_2^{2-}] \quad \Rightarrow \quad [(\text{COO})_2^{2-}] = \frac{L_{\text{Ca}(\text{COO})_2}}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

Behelyettesítve:

$$E = E_{\text{Pb}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{L_{\text{Ca}(\text{COO})_2} \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{L_{\text{Ca}(\text{COO})_2}}$$

$$E = E_{\text{Pb}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{L_{\text{Pb}(\text{COO})_2}}{L_{\text{Ca}(\text{COO})_2}} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln [\text{Ca}^{2+}]$$

$$E = E_{\text{Pb}}^{0, L_{\text{Pb}}, L_{\text{Ca}}} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln [\text{Ca}^{2+}]$$

A harmadfajú elektródok elektródpotenciálját tehát az **elektródfém ionja mellett lévő fémion koncentrációja** határozza meg.

Lényeges azonban, hogy elektródpotenciál értékére mind az elektródfém ionja, mind a mellette lévő fémion **oldhatósági szorzata is hatással van**. Fontos továbbá, hogy az elektród fentiek szerint levezetett működése csak abban az esetben valósul meg, ha az elektródfém sójának oldhatósági szorzata kisebb, mint a másik só oldhatósági szorzata. Esetünkben ez a feltétel teljesül, mivel

$$2,7 \cdot 10^{-11} = L_{\text{Pb}(\text{COO})_2} < L_{\text{Ca}(\text{COO})_2} = 1,6 \cdot 10^{-9}$$

A harmadfajú elektródokat a mindennapi gyakorlatban kevéssé használják. Alkalmazásuk akkor kerülhet előtérbe, amikor valamely ion vizes oldatbeli meghatározása azért nem lehetséges potenciometriásan, mert a kérdéses ion standardpotenciálja erősen negatív, és elsőfajú elektródként nem vehető számításba. Viszont harmadfajú elektródként a fentiek szerint lehet mérni ólomfém oxalát formában pl. a kalcium- vagy báriumionokat.

4.1.7.4. Redoxielektródok

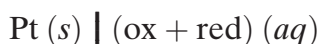
Redoxielektród akkor alakul ki, ha közömbös, **inert fém** (pl. platina vagy arany) **merül** olyan oldatba, amely **ugyanannak a kémiai elemnek kétféle oxidációs állapotú formáját** oldott állapotú ionként tartalmazza (oxidált és redukált alak együtt fordul elő az elektrolitban). (Lásd még 4.1.6. fejezetet.)

A redoxielektrod végeredményben azért különbözik az elsőfajútól, mert a redukált ionforma nem külön fázisban, nem fémrács alkotójaként, hanem szabadon található az elektrolitban, és így aktivitása (koncentrációja) is változhat, befolyásolva az elektródpotenciált.

Elektródreakció:



A celladiagram jelölése:

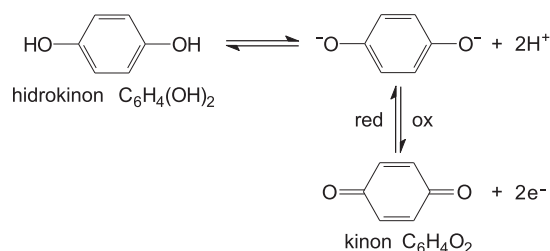


Az elektródpotenciált a NERNST–PETERS-egyenlet szerint az oxidált és redukált állapotú forma aktivitásának (koncentrációjának) aránya határozza meg.

$$E = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \cong E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

A 4.1.6. fejezet táblázatában számos szerves redoxirendszer látható, a 4.1.6.4. fejezetben pedig szerves kémiai és biokémiai redoxirendszereket is bemutatunk.

E helyen egy már klasszikusnak számító szerves kémiai, disszociációs folyamattal működő redoxirendszert, a **kinon–hidrokinon** rendszert ismertetjük, melyből az ún. **kinhidronelektrod** állítható elő. (A *kinhidron* kinon és hidrokinon 1:1 arányú elegye.)



A potenciálmeghatározó folyamat a kétértékű hidrokinonion oxidációja kinonná.

$$E = E_{\text{kinhidron}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}]}$$

Mivel a kétértékű ion disszociációval képződik két lépésben, koncentrációját a disszociációállandók (K_1 és K_2) segítségével a tömeghatástörvény alapján tudjuk megadni:

$$K_1 = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]} \quad \text{ill.} \quad K_2 = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}^-]}$$

A két egyenlet alapján: $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}] = K_1 \cdot K_2 \frac{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}{[\text{H}^+]^2}$

Behelyettesítve a NERNST–PETERS-egyenletbe:

$$E = E_{\text{kinhidron}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$$

A disszociációs állandókat beolvasztva a standard elektródpotenciálba ($E_{\text{kinhidron}}^{0,K}$), és a logaritmusos tagban a H^+ -ionok koncentrációját különválasztva:

$$E = E_{\text{kinhidron}}^{0,K} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]$$

Jól látható, hogy a H^+ -ionok befolyása miatt az elektródpotenciál pH-függő. Átalakítás után:

$$E = E_{\text{kinhidron}}^{0,K} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{kinon}]}{[\text{hidrokinon}]} - 0,059 \text{ pH}$$

Ha a $[\text{kinon}]/[\text{hidrokinon}]$ arányt állandó értéken tartjuk, az elektródpotenciál csak a pH-tól függ, ezért a pH meghatározására is alkalmas.

A kinhidron elektród standard elektródpotenciálja +0,699 V. Az üvegelektrodok elterjedése előtt a gyakorlatban ténylegesen is használták pH-mérésre, azonban mivel csak $\text{pH} < 0$ esetén alkalmazható, és az elektródpotenciálját befolyásoló számos egyéb hatás (sók okozta aktivitásváltozás, a disszociációt befolyásoló tényezők, pl. hígítás) miatt mára inkább csak elméleti jelentőségű maradt.

Kinon \leftrightarrow hidrokinon átalakulás zajlik a terminális oxidáció folyamatsorozatának közepén is; ez biztosítja a kapcsolatot a protontranszport- és az elektrontranszportlánc között.

4.1.8. Ionszelektív membránelektrodok

Az ionszelektív membránelektrodok **valamely ion szelektív meghatározását** teszik lehetővé több más (sok) ion jelenlétében. Ez csak akkor lehetséges, ha elektródpotenciáljuk csak ezen egyetlen ion aktivitásának (koncentrációjának) függvénye.

Az ionszelektív elektrodok legfontosabb és kritikus alkotórésze egy **vékony membrán**, amely üveg- vagy műanyag cső végére van forrasztva (lásd ábra.).

A csövet belülről ún. *belső elektrolit* tölti ki, amely a membrán belső oldalával érintkezik. A belső elektrolitba *belső viszonyító elektródként* másodfajú elektród (rendszerint Ag/AgCl) merül. A membrán külső oldala a mérendő ionok oldatával érintkezik. Ehhez az oldathoz sóhídon keresztül kapcsolódik a külső viszonyító elektród oldata. A sóhíd és külső viszonyító elektród a könnyebb kezelhetőség érdekében gyakran egybe van építve az ionszelektív elektróddal (kombinált elektrodok).

Ha a membrán külső és belső felülete két különböző aktivitású (koncentrációjú) oldattal érintkezik, a két felületen egymástól eltérő nagyságú, E_{Don}^k és E_{Don}^b DONNAN-potenciál jelentkezik, az ionok (és töltéseik) elmozdulása következtében pedig **diffúziós potenciál** (E_{diff}) lép fel.

A membrán két oldala között ennek megfelelően E_m membránpotenciál alakul ki, amely a DONNAN-potenciálok és a diffúziós potenciál összege:

$$E_m = E_{Don}^k + E_{Don}^b + E_{diff}$$

A diffúziós potenciál nagyságát a membrán külső és belső felületével érintkező, azzal egyensúlyba kerülő ionok a_k és a_b aktivitásának (koncentrációjának) aránya határozza meg.

$$E_m = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_k}{a_b} \quad \leftarrow \text{mérendő ionok aktivitása}$$

Az ábra szerinti összeállításban a membrán belső felületével érintkező belső elektrolit összetétele és pH-ja állandó (pufferoldat), ezért a_b is konstans. A membránpotenciált és vele együtt az ionszelektív elektród elektródpotenciálját tehát a membrán külső felével érintkező mérendő oldat M^+ -ionjainak aktivitása (a_k) határozza meg. Mivel a sóhíd és a külső referenciaelektród elektrolitjának állandó összetétele miatt a diffúziós potenciál is kicsi és állandó értéken tartható, a galváncella elektromos erejének mérésekor az M^+ -ionok okozta koncentrációváltozások jelentkezők.

Ha tehát ismert M^+ -koncentrációjú kalibráló oldatokkal meghatározzuk a cella elektromos erejének változásait, valamely ismeretlen koncentrációjú oldattal mért elektromos erő révén a koncentráció kiszámítható.

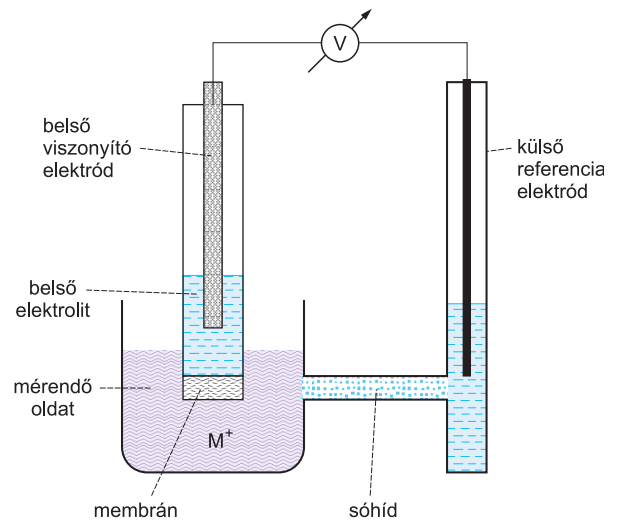
Igen fontos, és ismételten hangsúlyozandó, hogy a fenti eljárásmenet csak akkor alkalmazható, ha a membrán csak egyetlen ionra érzékeny.

A mindennapi munka során sokkal gyakoribb az az eset, amikor a mérendő oldatban jelenlévő többi ion is befolyásolja a membránelektrod potenciáljának értékét, ezáltal zavarják a mérést. Hatásukat a NIKOLSKY–EISENMANN-**egyenlet**tel lehet figyelembe venni. Ha a_i a mérendő és a_j a zavaró ionok aktivitása, z_i és z_j pedig a töltése:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + \sum_{i \neq j} K_{i,j} a_{i,j}^{z_i/z_j} \right)$$

– ahol $K_{ij} \equiv$ szelektivitási tényező

A szelektivitási tényező igen fontos faktor a zavaró ionok hatásának kiküszöbölésében. Értékét csak tapasztalati úton lehet meghatározni egy-egy zavaró ion és a mérendő ion különböző koncentrációjú oldatait tartalmazó cellák potenciáljának mérésével.

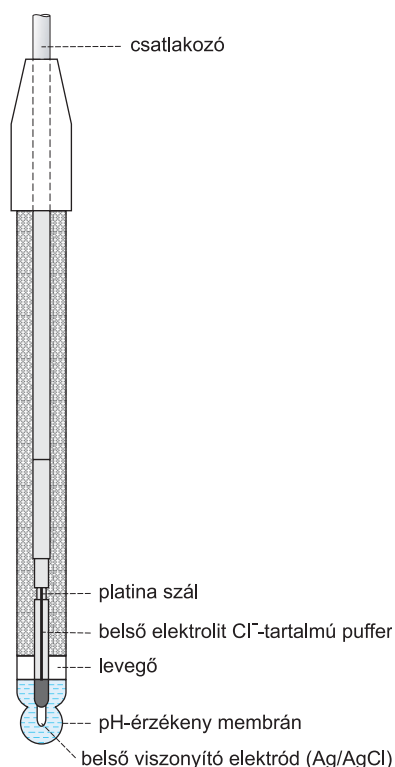


Az ionszelektív elektród szelektivitása annál nagyobb, minél kisebb K_{ij} értéke, hiszen $K_{ij} = 0$ esetén az egyenlet a NERNST-képletté alakul.

4.1.8.1. Üvegelektrod és potenciometriás pH-mérés

1906-ban CREMER figyelte meg először, hogy oldatba mártott, vékony falú üvegből készített elektródokon kialakuló potenciál az oldat savasságától függ.

Az üvegelektrodok azonban csak az 1960-as évektől kezdődően terjedtek el a különböző összetételű oldatok pH-jának meghatározására.



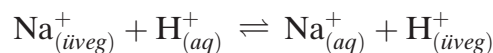
Az üvegelektrod membránja egy speciális összetételű üvegből készült, megfelelő geometriájúvá – általában gömb formájúvá – alakított 50 mm vastag üveghártya, amelyet üvegcső végére forrasztanak.

Az üvegmembrán belülről a belső pufferelektrolittal érintkezik, amelybe a potenciálváltozás érzékelésére Ag/AgCl másodfajú elektród is benyúlik, mint belső viszonyító elektród. Így a membrán belülről állandó pH-jú közeggel ($\text{pH} = 6-7$ és konstans) érintkezik a belső pufferoldat révén.

Az üvegmembrán külső felülete érintkezik a mérendő vagy a kalibráló oldattal.

A kialakuló potenciált platinaszál közvetíti ki a csatlakozóhoz, ami a külső viszonyító elektróddal áll kapcsolatban.

Az üvegmembrán oldattal érintkező felületének mintegy 10–50 nm-es hidratált, duzzadó rétegében mindig végbemegy egy kicserélődési reakció az oldatban lévő H^+ -ionok és az üvegfalban lévő Na^+ -ionok között:



Mivel ez a folyamat az üvegmembrán két oldalán soha nem lesz azonos mértékű, a membrán két felülete között ún. **aszimetriapotenciál** (E_a) alakul ki.

A felület Na^+ -ionjainak beoldódása egyúttal legalább egy zavaró ion megjelenése is. Alkalmazva a NIKOLSKY–EISENMANN-**egyenletet**, az elektródpotenciál:

$$E = E^m + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{Na}^+} + K_{\text{H}^+, \text{Na}^+} \cdot a_{\text{Na}^+})$$

– ahol E^m a membrán sajátosságaitól, az elektród felépítésétől és a referenciaelektrodtól függő állandó

Savas, semleges és enyhén lúgos oldatokban általában teljesül, hogy

$$a_{\text{H}^+} \gg K_{\text{H}^+, \text{Na}^+} \cdot a_{\text{H}^+}$$

ezért

$$E = E^m + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

tehát az üvegelektrod potenciálja a hidrogénelektroddal analóg módon a közegben levő H^+ -ionok aktivitásától függ, így alkalmas az oldatok pH-jának meghatározására.

Erősebben lúgos közegben viszont

$$a_{\text{H}^+} \ll K_{\text{H}^+, \text{Na}^+} \cdot a_{\text{H}^+}$$

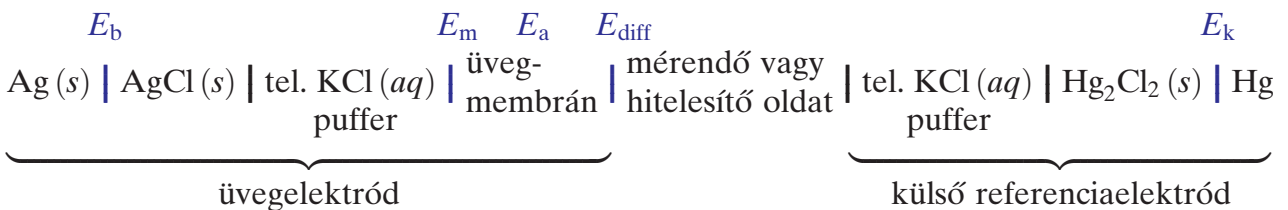
ami azt jelenti, hogy az üvegelektrod potenciálját már nem a H^+ -ionok, hanem a Na^+ -ionok határozzák meg, és az elektrod nátriumelektrodként viselkedik.

$$E = E^{m'} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Többek között ez okozza az üvegelektrod működésében az ún. **alkálihibát**, ami az elektrodpotenciál elméletileg várt értékeihez képest negatív irányú eltérést okoz. Kiküszöbölése, ill. csökkentése az üveg összetételének megváltoztatásával (pl. Na^+ -ionok helyett Li^+ -ionok) valósítható meg.

Töményebb sóoldatokban és erősen savas közegben előfordul a szintén negatív irányú potenciálváltozást okozó ún. **savi hiba** is, amit az üvegfelületnek savak hatására történő módosulására vezetnek vissza.

Az üvegelektrod működtetéséhez össze kell állítani egy olyan galvánelemet, melynek egyik elektrodja maga az üvegelektrod, másik elektrodja pedig egy külső referenciaelektrodként szolgáló másodfajú elektrod (pl. kalomelektrod) az alábbi celladiagramnak megfelelően:



A galvánelem elektromotoros ereje:

$$EME = E_b + E_k + E_m + E_a + E_{\text{diff}}$$

$$EME = E_b + E_k + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+_{\text{külső}}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+_{\text{belső}}} + E_a + E_{\text{diff}}$$

A konstans értékű tagokat egy $E \sum \text{konstansok}$ állandóba összevonva:

$$EME = E \sum \text{konstansok} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+_{\text{külső}}}$$

Nem túl nagy koncentrációk esetén: $a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]$

$$EME = E \sum \text{konstansok} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] = E \sum \text{konstansok} + 0,059 \lg [\text{H}^+]$$

$$EME = E \sum \text{konstansok} - 0,059 \text{ pH}$$

Ezen egyenlet alapján válik lehetővé üvegelektroddal a **potenciometriás pH-mérés**. A kifejezés megegyezik a hidrogénelektrod esetében levezetett képlettel. Az üvegelektroddal való munka azonban sokkal kényelmesebb.

Az ilyen típusú üvegelektrodoknak ugyanis nagy előnye, hogy felépítésük egyszerű, könnyen kezelhetők, a mérés során nem szennyeződnek, nem igényelnek különleges feltételeket vagy segédanyagokat, gyorsan beáll rajtuk az egyensúly, pontos eredményeket szolgáltatnak, különféle közegekben (pl. kolloidokban) is alkalmazhatók, és a közeg redoxi sajátságai nem befolyásolják működésüket.

Az aszimmetriapotenciál és a diffúziós potenciál kiküszöbölése végett azonban mindenképpen szükséges az ismert koncentrációjú oldatokkal elvégzett kalibráció valamely ismeretlen pH-jú oldat mérése előtt. Ha az $EME - \text{pH}$ koordinátarendszerben felvett kalibráló egyenes meredeksége nem 0,059, az üvegelektrod működése valamilyen szempontból nem megfelelő. Általában a megnövekedett diffúziós potenciál és a töményebb oldatokban jelentkező aktivitás \neq koncentráció probléma jelentkezése okoz eltéréseket az elméleti értékektől. Ez egyúttal azt is jelzi, hogy az **üvegelektrod által szolgáltatott jel mindig relatív**, mivel mindig változást mutat (a kalibráló oldatokhoz képest).

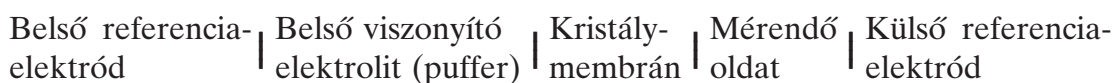
A H^+ -ionok üvegelektroddal való meghatározásának mintájára számos egyéb fémionra érzékeny üvegmembrán-elektrodot is kifejlesztettek. Ezek az üveg összetételétől függően más-más ionra érzékenyek.

4.1.8.2. Kristály- és műanyag membrán alapú ionszelektív elektródok

Az ionos kristályokból készült elektródok felépítése az üvegelektrodhoz hasonló, csupán az üvegmembrán helyén **egykristályból** vagy **polikristályos** anyagból készült membrán található. A kristálymembránok saját ionjaikra érzékenyek, tehát kation- és anionszelektív tulajdonságaik vannak.

Működésük azon alapszik, hogy az ilyen kristályos anyagok legerősebben a saját ionjaikat, illetve azt az iont adszorbeálják, amellyel a saját ionok valamelyike a legrosszabbul oldódó csapadékot adja (PANETH-FAJANS-szabály). Ezek a saját ionok hoznak létre a membrán két oldala között potenciálkülönbséget.

A kristálymembrán-elektrodokat is galvánelemmé kell kapcsolni egy külső referenciaelektroddal szemben az alábbi celladiagramnak megfelelően:



A kristály egyik oldala a belső viszonyító oldattal (puffer) érintkezik, amely a saját ionjára mint mérendő ionra nézve telített. Ezáltal az állandó koncentrációjú saját ionok a membrán belső felületén konstans potenciált alakítanak ki. A kristály másik (külső) oldala a mérendő oldattal érintkezik, melyben a saját ionok szintén kialakítanak a felületen egy potenciálértéket, és ezzel lesz arányos az elektród-potenciál.

A **műanyag membránok** jellemző képviselője a PUNGOR Ernő által az 1961-től kezdődően az 1970-es évekre kifejlesztett **szilikongumi membrán**.

A gumi itt csak hordozó, amelynek pórusaiba impregnálják a potenciált létrehozó ionszelektív anyagot. A szelektivitást végeredményben ez esetben is a mérendő ion rosszul oldódó csapadéka biztosítja, amelyet a szilikongumiba préselnek egymással érintkező csapadékrezecskék formájában.



Az elektród működése hasonló a kristálymembrán-elektrodokhoz.

A szilikongumi membrán egyik felülete a csapadék saját ionját tartalmazó, állandó aktivitású (koncentrációjú) pufferrel érintkezik, amellyel szemben konstans potenciált vesz fel a PANETH–FAJANS-szabály értelmében megkötött saját ionok révén. A membrán másik oldalán, a csapadékrezecskék felületén a mérendő oldatban lévő saját ionok ugyancsak adszorbeálódnak és potenciált alakítanak ki, amelynek nagysága a koncentrációval lesz arányos.

Az elektródpotenciált a csapadék oldhatósági szorzata és a szelektíven mérhető ion aktivitása határozza meg.

A szilikongumi membrán mellett használnak más műanyagokat is (pl. PVC) mátrixanyagként, melyekbe különböző anyagokat diszpergálva számos további elektród-fajtát is kidolgoztak. Ezek speciális kölcsönhatások révén (pl. ionpárkapcsolatok, komplexképződés) működve teszik lehetővé a szelektív meghatározásokat.

4.1.9. A potenciometria heterogén transzportfolyamatai

Az **elektród-folyamatok** során zajló történések az elektród határfelületén végbemenő töltésátmenethez kapcsolódnak. A **töltés fázisátmenetén való áthaladását** azonban rendszerint számos egyéb folyamat előzi meg, illetve kíséri. Ezek lehetnek:

- kémiai reakciók,
- felületen végbemenő folyamatok,
- anyagtranszporttal járó folyamatok.

Az egyes részfolyamatok és lépések az adott rendszertől függően igen változatosak lehetnek, és nem feltétlenül egymást követően játszódnak le, hanem egymás mellett (szimultán)

is folyhatnak; néha nem is különíthetők el, sőt bizonyos esetekben egy vagy több lépés akár hiányozhat is.

Mindezekkel együtt valamely heterogén elektródfolyamat általában az alábbi **részfolyamatokra** bontható:

- 1. Anyagtranszport diffúzió segítségével az oldat belsejéből** az elektród fázishatárral érintkező rétegébe az elektródfolyamatban elhasználódott vagy átalakult komponensek pótlására.
- 2. A diffúzióval érkezett részecskék beépülése** az oldat elektróddal érintkező részén **az elektromos kettősrétegbe**.
- 3. A részecskék adszorpciója** (kemisorpció) az elektród felületén.
- 4. Töltésátmenet** a részecskék és az elektród között az elektród felületén.
Ez a tényleges **elektrokémiai reakció**, melyben ionok képződnek vagy semlegesítődnek (esetleg változik a töltésük) az elektródtól átvett vagy annak leadott töltések révén. A töltéseket jellemzően elektronok, ritkábban ionok hordozzák → **elektronátmenet** vagy **ionátmenet**.
- 5. Az elektrokémiai reakció elsődleges** (primer) **termékeinek adszorpciója** az elektród felületén. Pl. reakció az elektród anyagával
- 6. Az elsődleges termékek deszorpciója a felületről.**
- 7. Az elsődleges termékek átalakulása** további (szekunder) **kémiai reakciókban** végtermékekké. Pl. gázatomokból gázmolekulák képződése.
- 8. A termékek távozása** az elektród felületéről diffúzióval.

A fenti folyamatok részletezése és vizsgálata leginkább **reakciókinetikai elvek** szerint lehetséges.

Minden részfolyamathoz aktiválási energia szükséges, így a bruttó reakció sebességét az energetikailag leginkább gátolt lépés vagy a leglassúbb transzportfolyamat sebessége határozza meg. Ez általában a diffúzió vagy a töltésátmenet.

Az előbbi esetben *diffúziós kinetikáról*, utóbbi esetben pedig *elektrokémiai kinetikáról* beszélünk.

Természetesen előfordulhat, hogy más reakciók lesznek a bruttó sebesség meghatározói. Gyakran előfordul, hogy pl. a primer termékek adszorpciója vagy a kémiai reakciók válnak sebességhatározóvá.

Az említett részfolyamatok többsége rendszerint szerepet játszik a következőkben tárgyalandó **polarizáció, túlfeszültség, elektrolízis** stb. jelenségeiben is.

Mivel a töltésátmeneti lépés, azaz a tényleges elektrokémiai reakció aktiválási energiája az elektródpotenciál értékétől is függ, az oldat és az elektród közti potenciálkülönbség módosításával befolyásolni/szabályozni lehet az elektródfolyamatok sebességét. Pl. az elektrolízis sebessége a külső áramforrás feszültségétől és áramerősségétől (is) függ.

A potenciálkülönbség változtatásával az elektródfolyamat sebességváltozásának mértéke tanulmányozható.

Az elektrokémiai kettősréteg szerkezete szintén befolyásolja a reakciósebességet, hiszen benne az ionok elhelyezkedése és elmozdulási lehetősége, illetve az elmozdulás sebessége hatással van a bruttó reakciósebességre is.

A heterogén elektrokémiai reakciók sebességét általában az **áramsűrűséggel** (j) szokás kifejezni, ami egységnyi felületre ($A \equiv \text{dm}^2$ vagy cm^2) vonatkozó áramerősséget (I) jelent.

$$j = \frac{I}{A} \quad \text{mértékegység: } \left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right] \quad (\text{A} \equiv \text{amper})$$

Az áramsűrűséget úgy is felfoghatjuk, mint az egységnyi felületen egységnyi idő alatt bekövetkező töltésátmenet $[Q]$.

$$j = \frac{Q}{T} \quad \text{mértékegység: } \left[\frac{\text{C/s}}{\text{cm}^2} \right] \equiv [\text{C/cm}^2 \cdot \text{s}]$$

A szokásos reakciósebességet ($v \equiv$ egységnyi időre eső koncentrációváltozás: $\text{mol/dm}^3 \cdot \text{sec}$) ez esetben nem térfogatra, hanem egységnyi felületre célszerű vonatkoztatni:

$$v \rightarrow [\text{mol/cm}^2 \cdot \text{s}]$$

Mivel a z töltésű részecskék 1 móljának átalakulása a felületen $z \cdot F \equiv [\text{C/mol}]$ töltésátmenetet jelent,

$$j = v \cdot z \cdot F$$

a j áramsűrűség valójában reakciósebességet jelent, hiszen az általánosan használt v reakciósebesség-fogalomnak egy, az elektrokémiában gyakori állandóval (zF) szorzott értéke.

Ha az elektrolittal érintkező elektródon bizonyos idő elteltével az elektródfolyamatok állandósulnak a két fázis között, és már nem változik az elektródpotenciál, az elektród nyugalmi állapotba kerül, amit a **nyugalmi potenciál** (E_{ny}) jellemez.

Egyszerű elektród esetében az elektródon csak egyetlen elektródfolyamat zajlik, ezért a nyugalmi potenciál egyúttal **egyensúlyi potenciál** (E_e) is.

Ha az elektródokon végbemenő oxidációs és redukációs folyamatok azonos sebességgel mennek végbe, vagy nem folyik eredő áram rajtuk, **egyensúlyi potenciál** (E_e) alakul ki.

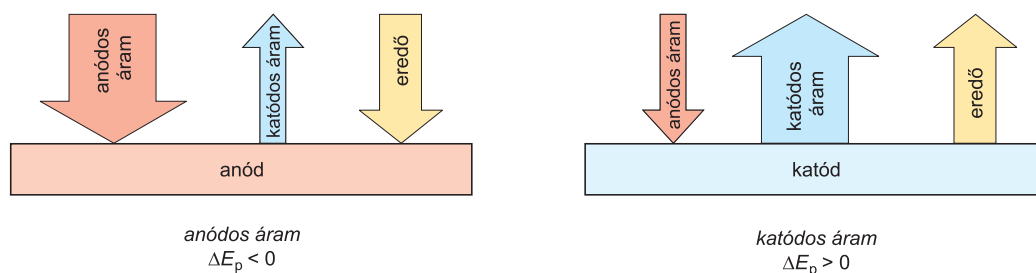
Ekkor az oxidációs és redukációs folyamatoknak megfelelő j_A anódos és j_K katódos ún. **részáramsűrűségek** megegyeznek,

$$j_A = j_K = j_0$$

ahol a j_0 a **csereáram-sűrűség**.

Ha $j_A > j_K$, az eredő áram – ami a részecskék által leadott elektronokat jelenti – az anód felé irányul (**anódos áram**), a végbemenő eredő folyamat oxidáció.

$j_A < j_K$ esetén viszont az elektronok a katódról áramlanak – ezeket veszik fel az oda érkező ionok –, így a végbemenő eredő folyamat redukció (**katódos áram**).



4.1.9.1. Polarizáció

Ha az elektrolitba merülő elektródon és/vagy az elektroliton akár a galvánelem által termelt, akár a külső forrásból származó elektromos áram halad át, mind az elektrolitban, mind az elektródon olyan változás történik, aminek következtében **megváltozik az elektród potenciálja**. Ez a jelenség a **polarizáció**.

A polarizáció mindig olyan irányú, hogy a galvánelemeknél csökkenti a kapocsfeszültséget, elektrolízisnél pedig növeli a szükséges feszültséget.

A polarizáció mértékét a **polarizációs potenciál** jellemzi. Jelölése E_p vagy ε_p .

A **polarizációs potenciál** az az elektródpotenciál, ami az E_{ny} nyugalmi potenciálhoz képest ahhoz szükséges, hogy az elektródon átfolyhasson az adott nagyságú áram.

A polarizációs potenciál és a körülményeknek megfelelően beálló **nyugalmi potenciál** különbsége adja az elektród **polarizációs feszültségét** (ΔE_p):

$$\Delta E_p = E_p - E_{ny}$$

Ha a nyugalmi potenciál egyúttal egyenlő az elektród egyensúlyi potenciáljával is ($E_{ny} = E_e$), a polarizációs feszültséget **túlfeszültségnek** (η) nevezzük.

$$\eta = E_p - E_e$$

A túlfeszültség az **egyensúlyi elektródpotenciáltól való azon eltérést** jelenti, ami biztosítja adott nagyságú áram áthaladását az elektródon. A túlfeszültség fogalmát jellemzően az **elektrolízis kapcsán** használják.

Polarizáció vagy túlfeszültség esetén a katódos és anódos áramsűrűség a továbbiakban már nem lesz egyenlő,

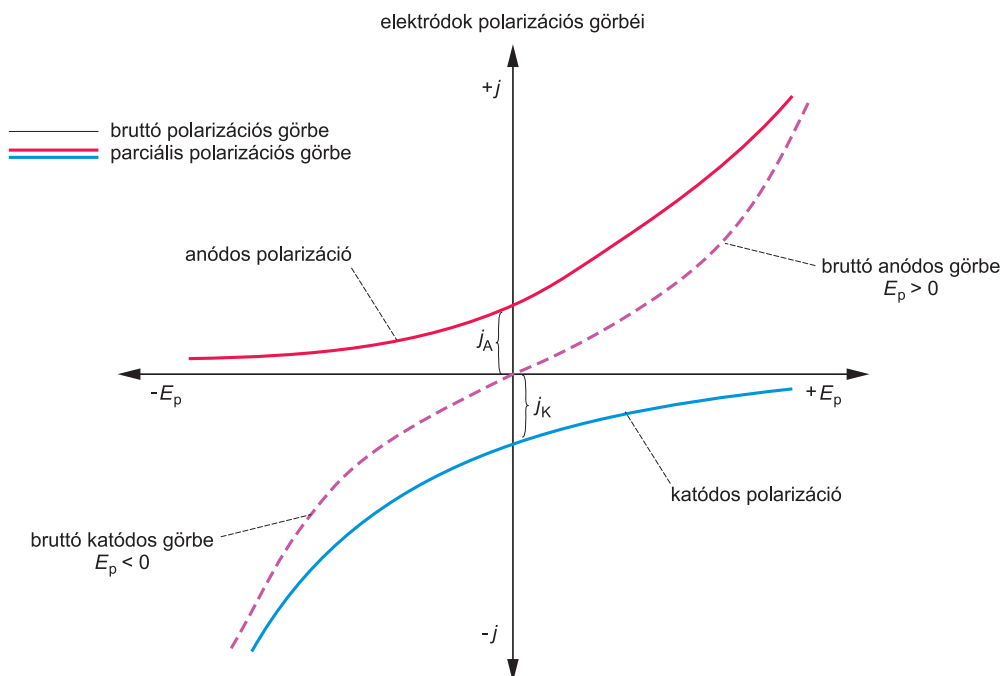
$$j_A \neq j_K$$

hanem különbségük egyezik meg a külső áramforrás j áramsűrűségével:

$$j_A - j_K = j$$

A polarizációs potenciál és a túlfeszültség tehát nyilvánvalóan függ az áramsűrűségtől; az összefüggés a **polarizációs görbével** mutatható be.

A polarizációs görbe felvehető pl. oly módon, hogy az elektród potenciálját folyamatosan változtatva mérjük a rajta kialakuló áramsűrűséget (potenciodynamikus módszer).



A ábrán látható típusgörbék valamely külső áramforrás hatására – pl. elektrolízis esetén – bekövetkező polarizáció *bruttó* és *parciális polarizációs görbéi*.

Kis polarizációs potenciálok esetén ($E_p < 0,01$ V) az $E_p - j$ függvénykapcsolat lineáris – az áramsűrűség egyenesen arányos a polarizációs potenciállal –, ahogy ezt a szaggatott vonallal rajzolt bruttó görbék is jól szemléltetik az origó közelében.

Nagy negatív polarizációs potenciáloknál – ilyen eset áll elő pl. elektrolíziskor a katódon – az anódos parciális polarizáció értéke elhanyagolható a katódosé mellett; hatására az elektródon (katódon) fémionok semlegesítődnek.

Nagy pozitív polarizációs potenciáloknál a katódos polarizáció értéke hanyagolható el az anódos mellett; ilyenkor elektronok áramlanak az anódra, miközben pl. fémionok oxidálódnak (ionizáció, elektronleadás).

Nagy pozitív polarizációs potenciáloknál, valamint nagy túlfeszültségeknél az áramsűrűség változása exponenciális a polarizációs feszültség függvényében. A konkrét matematikai összefüggést a TAFEL-egyenlet írja le, melyet a 4.1.9.2.3. *Túlfeszültség az elektródokon* c. fejezetben tárgyalunk részletesen.

A **polarizációt kiváltó okok** általában több nagyobb csoportra oszthatók.

- Az egyik terület jellemzően azzal függ össze, hogy a fémoldat-határfelületen végbemenő töltésátmeneti folyamatnak – az ún. **töltésátmeneti** vagy **átlépési reakciónak** – nagy az aktiválási energiája, és emiatt az ionizációhoz vagy a semlegesítődéshez szükséges elektronátmenet gátolt. A töltésátmenet csak akkor mehet végbe kellő sebességgel, ha a polarizáció hatására az elektródpotenciál megváltozásával csökken az aktiválási energia: **átlépési** vagy **aktiválási polarizáció**.

➤ A másik csoportba azok a jelenségek sorolhatók, melyek az elektród közelében és felületén a részecskék mozgásával, transzportjával, eloszlásával, netán további reakcióikkal kapcsolatosak. Ezen folyamatok némelyikének gátlása akár az átlépési reakció előtt (pl. a lassú diffúzió), akár pedig azt követően (pl. kristályosodás az elektrolízis után) az elektródreakcióban részt vevő anyagok koncentrációjában változást okoz: **koncentrációs polarizáció**.

Koncentrációs polarizációt okozhat pl.

- a lassú diffúzió, amely nem képes kellő mennyiségű részecskét szállítani az elektród-folyamathoz → **diffúziós polarizáció**
- az átlépési folyamatot megelőző olyan kémiai reakció, amely a nagy aktiválási energiája miatt csak viszonylag lassan megy végbe, emiatt kialakul a → **reakciós polarizáció**
- az átlépési reakció termékének lassú kristályosodása vagy lassú beépülése az elektród anyagába → **kristályosodási polarizáció**

➤ Az elektród akkor is polarizálódik, ha az elektrolitban vagy az elektród felületén **kémiai reakciók** mennek végbe → **kémiai polarizáció**.

E kémiai reakció révén a már jelenlévő anyagok fogynak el és/vagy új anyagok keletkeznek, melyek azonban mindenképpen koncentrációváltozást okoznak. Így a kémiai polarizációt gyakran a koncentrációs polarizáció egyik fajtájaként (reakciós polarizáció) tárgyalják.

➤ Ha az elektród felületén olyan réteg alakul ki, amely az elektromos áramot rosszul vezeti, szintén megváltozik az elektródpotenciál, hiszen e réteg ellenállása is potenciálkülönbséget hoz létre → **ellenállási polarizáció**.

A **koncentrációs polarizáció** általában **reverzibilis polarizáció**, míg az **átlépési**, a **kémiai** és **ellenállási polarizáció** jellemzően **irreverzibilis polarizációk**.

(Lásd még a 4.1.9.2.3.fejezet.)

Az elektródok polarizációját csökkentő folyamatot **depolarizációnak** nevezzük. Ez általában diffúzió vagy kémiai reakciók révén következik be. Ez utóbbit ki lehet váltani pl. az elektródok közelében elhelyezett szilárd vagy folyékony anyagokkal, ún. **depolarizátorokkal** is. Ilyen depolarizátorokat alkalmazunk pl. a másodfajú elektródok összeállításakor a pillanatnyi koncentrációs polarizációk kiküszöbölésére, segítségükkel állandósítva a másodfajú elektródok elektródpotenciálját.

4.1.9.2. Elektrolízis

A másodfajú vezetőkben (elektrolitokban) folyó villamos egyenáram kémiai változásokat idéz elő.

Az elektroliton (oldat, olvadék) áthaladó egyenáram által okozott kémiai változások összességét **elektrolízisnek** nevezzük.

Az elektrolízis során az elektromos áram energiája redoxireakciók révén kémiai energiává alakul át.

Az elektrolízis folyamatait két nagy csoportra,

- elsődleges (*primer*) és
- másodlagos (*szekunder*) folyamatra oszthatjuk.

Ahogy nő az elektródokon kivált gázok mennyisége, úgy polarizálódnak egyre nagyobb mértékben az elektródok: a hidrogénelektrod elektródpotenciálja egyre negatívabb, a klórgáz elektródé pedig egyre pozitívabb lesz. A cellában ilyenkor egészen kis áram, az ún. **maradékáram** folyik. Ez arra elég, hogy folyamatosan pótolja a diffúzióval távozó gázmolekulákat. A folyamat mindaddig tart, amíg a H_2 és Cl_2 molekulák gázbuborékokat alkotva makroszkopikus méretekben el nem hagyják a reakcióteret, és teszik ezáltal irreverzibilissé a folyamatot. Ez akkor következik be, ha a leváló gázok nyomása azonos lesz a külső légköri nyomással.

Ekkor a polarizációs galvánelem elektromotoros ereje (EME_p) megegyezik a külső egyenfeszültség ($E_{k\ddot{u}ls\ddot{o}}$) nagyságával.

Ahhoz, hogy **tartós elektrolízis folyjon**, az elektrolízis során kialakuló galvánelem elektromotoros erejének megfelelő potenciálnál nagyobb külső egyenfeszültséget kell alkalmazni: $E_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} > EME_p$

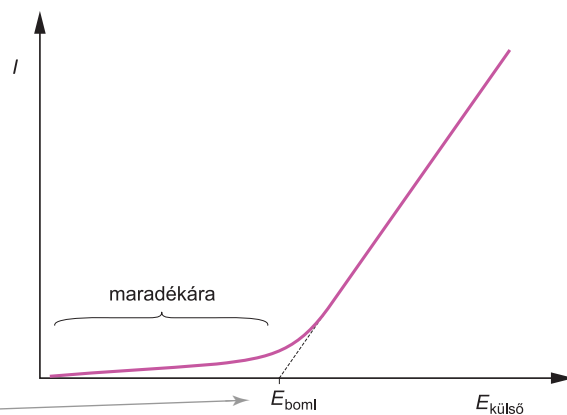
Másképpen megfogalmazva: tartós elektrolízis csak akkor tartható fenn, ha az elektrolizáló cellára kapcsolt külső egyenfeszültség nagyobb, mint az elektródok egyensúlyi potenciáljának különbsége.

$$E_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} > E_{e1} - E_{e2}$$

Mivel az elektrolitban a külső egyenfeszültség értékét a polarizációs feszültség csökkenti, így az OHM-törvény elektrolitokban az alábbiak szerint alakul:

$$R = \frac{U}{I} = \frac{E_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} - E_p}{I}$$

A külső feszültség függvényében ábrázolt áramerősség kezdetben csak lassan nő – ez az ún. *maradékáram* tartománya –, majd meredeken emelkedik. Ennek az emelkedő lineáris szakasznak az abszcisszára extrapolált metszés-pontja a **bomlásfeszültség**.



A külső egyenfeszültségnek azt a minimális értékét, melynél az adott elektrolitban már tartós elektrolízis mehet végbe, **bomlásfeszültségnek** (E_{boml}) nevezzük.

A bomlásfeszültségnél nagyobb elektrolizáló feszültség esetén azonban az áramerősség csak akkor változik lineárisan, ha az elektródfolyamatok kellően nagy sebességgel mennek végbe. Ha ugyanis egy vagy több részfolyamat lassú, az elektródon *túlfeszültség* jelentkezik (lásd alább).

Az elektrolízis során az elektród és az oldat között potenciálkülönbség alakul ki. Ez a potenciálkülönbség teszi lehetővé, hogy az elektrolit valamely ionja semlegesítődve az elektrolitból az elektródra leváljon (kiváljon). A **leválási potenciál** (E_{lev}) az elektród és az elektrolit közti azon minimális potenciálkülönbség, amelynek hatására megindulhat egy

adott ion leválása. Értéke a reverzibilisen működő galvánelem elektródpotenciáljával lesz azonos.

Mivel mindkét elektródon folyik egy-egy ion (kation és anion) leválása, leválási potenciáljaik ($E_{\text{lev},1}$ és $E_{\text{lev},2}$) különbsége adja az elektrolit bomlásfeszültségét.

$$E_{\text{boml}} = E_{\text{lev},1} - E_{\text{lev},2}$$

Reverzibilis esetben a bomlásfeszültség egyenlő a kialakult galváncella elektromotoros erejével (amint azt a képlet alakja is jól tükrözi).

A bomlásfeszültség és a leválási potenciál tehát ugyanolyan kapcsolatban van, mint az elektromotoros erő és az elektródpotenciál.

Ha az elektrolitban többféle, azonos előjelű töltéssel rendelkező ion is van, akkor a növekvő elektrolizáló feszültségen **először az az ion semlegesítődik, amelynek legkisebb a leválási potenciálja**, azaz amelyik a legkisebb pozitív potenciálon oxidálódik, illetve a legkevésbé negatív potenciálon redukálódik. A feszültség növelésével a sorban következő pozitívabb, ill. negatívabb leválási potenciálú ion fog semlegesítődni. Innen ered egyébként 'a fémek feszültségi sora' kifejezés.

Mivel az elektródpotenciál számos esetben több tényezőtől is függ (túlfeszültség, az elektród anyagi minősége és felülete, a kiváló iont tartalmazó elektrolit összetétele, pH, koncentráció, komplexképződés stb.), a leválasztási potenciálokat is sok egyéb tényező befolyásolhatja, melyek közül néhányat az alábbiakban is részletezünk.

Leválási potenciálok [V] platinaelektródon – a fémionok koncentrációja az elektrolitban 0,5 g/dm ³						
Fém	Elektrolit					
	1	2	3	4	5	6
Au ⁺⁺⁺	+0,70	+0,70	+0,60	+0,50	–1,00	–
Hg ⁺⁺	+0,40	+0,40	+0,15	+0,25	–0,80	–0,05
Ag ⁺	+0,40	+0,40	–	+0,30	–0,80	–0,05
Cu ⁺⁺	–0,05	–0,05	–0,15	–0,30	–1,55	–0,45
Bi ⁺⁺⁺	–0,05	–0,08	–0,15	–0,35	–1,70	–
Sn ⁺⁺	–	–	–0,50	–	–	–
Pb ⁺⁺	–	–	–0,55	–0,50	–	–
Cd ⁺⁺	–	–0,80	–0,80	–0,90	–1,20	–0,90
Zn ⁺⁺	–	–	–	–1,10	–1,50	–1,40
Ni ⁺⁺	–	–	–	–	–	–0,90
Co ⁺⁺	–	–	–	–	–	–0,85

1 ≡ 0,7 m HNO₃

2 ≡ 0,2 m H₂SO₄

3 ≡ 0,3 m HCl + 0,14 m NH₂OH · HCl

4 ≡ 0,4 m Na-tartarát + 0,1 m Na-H-tartarát

5 ≡ 0,4 m KCN + 0,2 m KOH

6 ≡ 1,2 m NH₄OH + 0,2 m NH₄Cl

4.1.9.2.1. Elektrogravimetria

A leválási potenciál a NERNST-képletből következően az ionok koncentrációjától is függ. **Két ion elektrolízissel akkor választható el kvantitatíven egymástól, ha leválási potenciáljuk között kellő „távolság” van.** Elektrokémiai értelemben egy ion akkor tekinthető kvantitatíven leválasztottnak (kiválnak), ha koncentrációja az oldatban 10^{-6} mol/dm³ alá csökken.

Így a NERNST-képlet alapján ideális esetben legalább $\Delta E_{\text{lev}} = \frac{0,059}{z} \cdot \lg 10^{-6}$ V különbség szükséges két ion leválási potenciálja között az adott ion elektrolízisének befejezésekor. Egyértékű ionok esetében ez > 0,354 V eltérést, kétértékű ionok esetében pedig > 0,177 V különbséget feltételez.

Azért szükséges a befejezést hangsúlyozni, mert az elektrolízis során az elektród potenciálja az oldott ion koncentrációjának a kiválás miatt történő csökkenésével egyre csökken (a katód potenciálja egyre negatívabbá válik), és így előfordulhat, hogy az egyik ion teljes leválásának befejeződése előtt megkezdődik a leválási potenciál sorrendjében következő másik ion leválása is. (Az anódpotenciál egyébként az elektrolízis során rendszerint nem csökken számottevően.)

Az oldatbeli ionok elektrolízissel való kiválasztásának elvén alapul az **elektrogravimetria** módszere, ahol az elektródra sorban **kiválasztott elemek tömegének mérésével** határozható meg az elektrolit mennyiségi összetétele.

Az egyes ionokra jellemző leválási potenciálok nagyság szerinti sorrendje magyarázatot ad arra a tapasztalati tényre is, hogy sóoldatok elektrolízisekor gyakran vízbomlás történik, az anódon oxigéngáz, a katódon hidrogéngáz fejlődik. Ilyenkor ugyanis a kation leválási potenciálja sokkal negatívabb, mint a hidrogénelektrod standardpotenciálja, ezért előbb a víz H⁺-ionjai semlegesítődnek; az anion leválási potenciálja pedig pozitívabb az OH⁻-ionok leválási potenciáljánál, emiatt az anódon először ezek fognak kiválni O₂ fejlődését eredményezve.

Pl. nátrium-szulfát-oldat elektrolízisekor inert platinaelektrodon a katódon hidrogéngáz, az anódon oxigéngáz keletkezik, mert a Na⁺-ionok leválási potenciálja semleges oldatban jóval negatívabb a H⁺-ionokénál, az SO₄²⁻-ionok pedig pozitívabb potenciálon oxidálódnak, mint az OH⁻-ionok.

AgNO₃-oldatot elektrolizálva viszont csak az anódon lesz gázfejlődés (O₂), mivel a katódon az Ag⁺-ionok még a H⁺-ionok előtt leválnak.

CuI₂-oldat elektrolíse pedig egyáltalán nem mutat gázfejlődést, mert mind a Cu²⁺-ionok, mind a I⁻-ionok leválnak már a víz ionjai előtt.

Az oxisavak és sóik elektrolízisekor általában O₂-fejlődéssel kell számolni – lásd az iménti példákat –, mert az oxisavak anionjainak (pl. NO₃⁻, SO₄²⁻) leválási potenciálja pozitívabb, mint az OH⁻-ionoké.

A fémionok leválását gyakran zavarhatja a vele együtt leváló H⁺-ionok miatti hidrogéngáz fejlődése. Ezt megakadályozandó, az oldat pH-ját meglúgosítjuk a H⁺-ionok számának csökkentése végett.

A leválási potenciálok értéke függ az **elektrod minőségétől** is. Más-más értékű lesz ugyanannak az ionnak a leválási potenciálja pl. platina-, réz-, grafit- vagy higanyelektrodon. Befolyásoló hatású az elektrod felülete is: pl. sima felületű platinaelektrodon mások a viszonyok, mint a nagy felületű, platinakorommal bevont felületen.

Az elektrolit összetétele bizonyos esetekben szintén meghatározó tényező lehet a leválás során: módosíthatja a leválási potenciálok értékét, ill. együttleválást is eredményezhet.

Pl. CN^- -ionokat tartalmazó oldatból a Cu^{2+} és Zn^{2+} -ionok sárgaréz ötvözet formájában együtt válnak le, ami keverékelektrod kialakulását eredményezi (lásd táblázat az előző oldalon).

Kompleképzők alkalmazásával a leválási potenciálok közti különbség jelentősen növelhető. Pl. a Cu^{2+} -ionokat komplexbe vivő tartarát adagolásával a réz mellől a Bi^{3+} -ionok kényelmesen leválaszthatók.

Általánosságban elmondható, hogy **az elektrolízis során azok a folyamatok mennek először végbe, melyekre vonatkozóan legkisebb a bomlásfeszültség.**

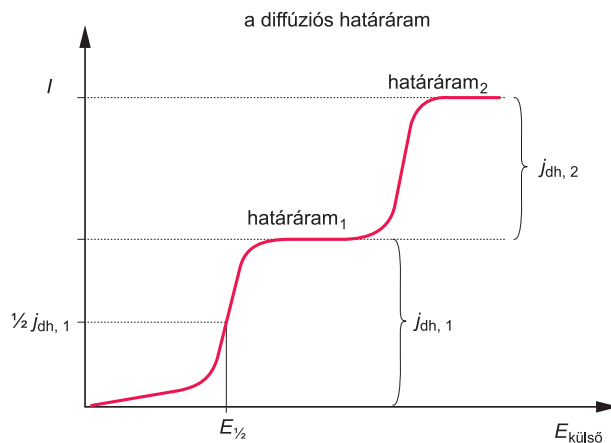
4.1.9.2.2. Voltametria (Polarográfia)

Egy elektrolizáló cellán átfolyó áram erőssége és az elektrodpotenciál közötti függvénykapcsolat mérésén alapuló módszereket **voltametriás eljárásoknak** nevezik.

Amennyiben katódként **csepegő higanyelektrodot** vagy higanyfilmet alkalmaznak, akkor **polarográfiáról** beszélünk.

A külső elektrolizáló feszültség növelésével az elektrolitban folyó áramerősség csak egy határig nő lineárisan, majd egyre lassabban, végül határértéken stagnál: ez az ún. **határáram**. Értéke mindaddig állandó, amíg a leválási potenciálok meghatározta sorban a következő ion leválása el nem kezdődik, amikor ismét növekszik az áramerősség egészen az újból kialakuló határáramsztig. A feszültség–áramerősség függvénykapcsolatát ábrázoló görbék képe „határáramlépcsőket” mutat. Az ilyen típusú $I = f(E)$ függvénykapcsolati görbéket **voltametriás görbéknek** nevezzük.

A határáram kialakulásának oka, hogy nagyobb áramerősségeknél a leváló ionok igen gyorsan és nagy mennyiségben válnak ki az oldatból, ezért az elektrod felületén, ill. annak környezetében az adott ion koncentrációja jelentősen csökken: **koncentrációs polarizáció** alakul ki. Az elektrod körüli, leváló ionban elszegényedett térrész a koncentrációgradiens által (**diffúziós transzport**) vagy az elektromos erőtér hatására történő töltések vándorlása révén (**vándorlási transzport**) pótlódhat ionokkal. Azonban az oldatban jelenlévő és az adott feszültségen elektrod-reakcióba nem lépő egyéb ionok – az ún. **vezetősóionok** – az elektromos erőtér hatására történő elmozdulásukkal a leváló ionok átviteli számát közel nullára csökkenthetik. Így a leváló ionok elektrodhoz való szállítását csak a diffúzió bizto-



síthatja. A diffúzió azonban csak egy bizonyos határig képes növelni az iontranszportot, melyet elérve a továbbiakban konstans marad, kialakítva a határáram értékét. A határáramot emiatt **diffúziós határáramnak** (j_{dh}) is nevezik.

Mivel a diffúzió sebessége a koncentrációgradienssel arányos, a **diffúziós határáram nagysága** (j_{dh}) **arányos** a leváló ionok oldatbeli **koncentrációjával** (c).

$$j_{dh} = \frac{c D z F}{\delta}$$

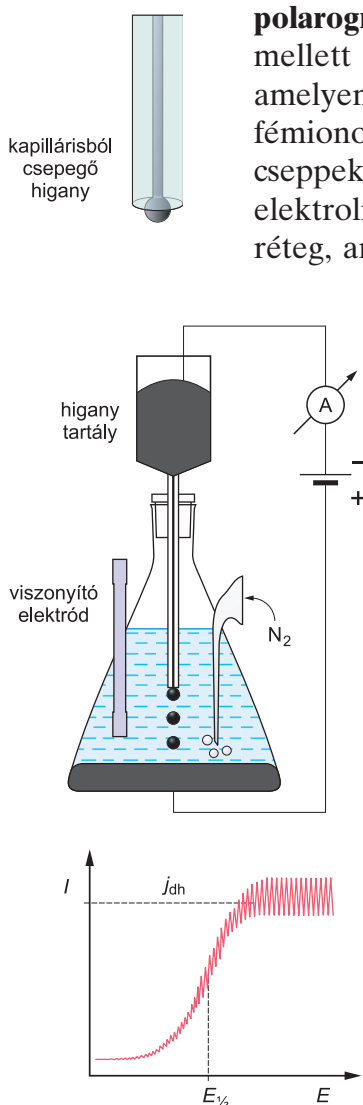
$D \equiv$ diffúzióállandó

$\delta \equiv$ annak a felületi rétegnek a vastagsága az elektrod felületén, ahol a koncentrációgradiens állandó

A diffúziós határáram nagyságának, azaz a lépcső magasságának mérésével az elektrolit adott ionjának koncentrációja meghatározható, tehát a **j_{dh} értékének mérése mennyiségi analízisre** ad lehetőséget.

A diffúziós határáram lépcsőmagasságának feléhez tartozó értéket **féllépcső-potenciálnak** ($E_{1/2}$) nevezzük. Mivel a féllépcső-potenciál a leválási potenciáltól befolyásoltan az anyagi minőségre jellemző, az elektrolitbeli ionok minőségi meghatározására alkalmas.

Ezeken az elveken alapul a cseh HEYROVSKÝ által 1922-ben kidolgozott **polarográfia** módszere. A polarográfia növekvő elektrolizáló feszültség mellett az elektrolitban katódként **csepegő higanyelektrod**ot alkalmaz, amelyen a H^+ -ionok a nagy túlfeszültség miatt nem válnak le, ezért főleg fémionok meghatározására alkalmas. Az elektrodként használt higanycseppek felülete állandóan megújul, így nem halmozódhatnak fel rajta az elektrolízis termékei, ugyanakkor újra és újra kialakul rajta az a diffúziós réteg, ami lehetővé teszi a határáram elérését.



A koncentráció meghatározására szánt oldatot kis Erlenmeyer-lombikba töltjük, melynek aljára kevés higanyt is teszünk. Ebbe merítjük a kb. 0,05 mm átmérőjű üvegkapillárist, amely fölött helyezkedik el a higanytartály. A kapillaris végén 2-3 secundum alatt képződik egy kb. 0,5-1 mm átmérőjű higanycsepp, melyek az oldaton át csepegvé a lombik alján gyűlnek össze. A tartályban lévő és a lombik alján összegyűlt higany egyenfeszültséggel áramkörbe van kapcsolva úgy, hogy a csepegő higany a katód, a fenékre lecsepegett higany pedig a 'fenékanód'. Ez egyúttal összehasonlító elektród is lehet a viszonyító elektród helyett.

A kapillaris végéről leszakadó negatív töltésű higanycseppek a felületük néhány századmilliméternyi közvetlen környezetében a fémkationokat az adott potenciálnak megfelelően fématomokká redukálják, melyek aztán a higanycseppekbe amalgám képződése közben beleoldódnak. Ezáltal a redukálódó fémionok mint depolarizátorok is eltávoznak az oldatból. Az új csepp már ismét új felülettel jelentkezik, és eredeti oldatnak megfelelő összetétellel találkozik.

A fenékanódon a fémhigany részben higanyionokká oxidálódik, melyeket az oldathoz adagolt HCl kloridionjai csapadékba visznek, így nem fejtenek ki zavaró hatást.

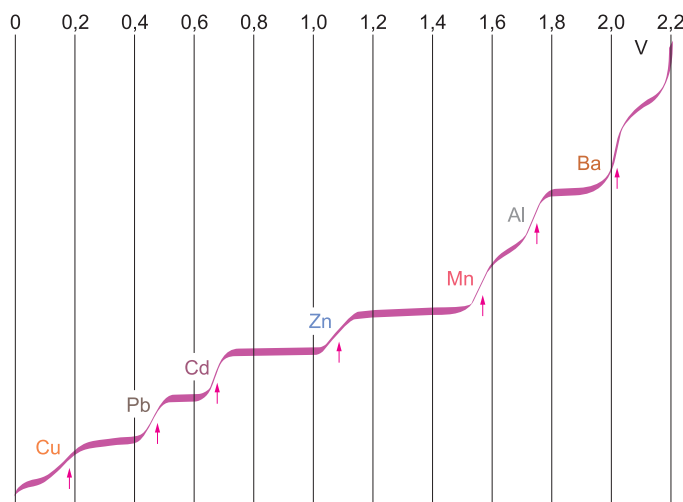
Növelve az áramkör feszültségét, ez esetben is kialakul a diffúziós határáram, ám az áramerősség a cseppek képződése és a felületet periodikus növekedése, ill. pillanatnyi megszűnése miatt ritmikusan változva oszcillál (lásd a szöveg melletti ábrán).

A higany azért alkalmas katódként való alkalmazásra, mert a rajta mutatkozó nagy hidrogén-túlfeszültség miatt a negatív potenciáltartományban $-2,5$ V-ig is alkalmazható, így akár az alkálifémek is leválaszthatók rajta. Anódként viszont kevésbé használható, mert $+0,3$ V-nál nagyobb potenciálon már anódosan oldódik.

Ennek megfelelően számos fémion mérhető polarográfiásan, hiszen növekvő potenciálokon egymást követően jelentkeznek a különböző fémionok féllépcső-potenciáljai ($E_{1/2}$), ahogy a mellékelt ábrán is jól szemlélhető.

Fontos viszont megjegyezni, hogy a $E_{1/2}$ -potenciálok nagysága erősen függ az elektrolit összetételétől és egyéb tényezőktől, pl. a pH-tól is.

A mérésekhez ezért pufferolt közegű polarográfiás cellákat használnak.



Amíg a féllépcső-potenciálok nagysága az anyagi minőségre, addig a határáramértékek az oldat koncentrációjára adnak információt.

Tapasztalati úton már HEYROVSKÝ is megállapította, hogy a polarográfiás határáram (i_d) és a depolarizátorion koncentrációja (c) között lineáris függvénykapcsolat van, a konkrét matematikai összefüggés elméleti levezetését azonban ILKOVIČ végezte 1934-ben.

$$i_d = 0,627 z F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

$$\downarrow \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\aleph}$$

$$i_d = \aleph c$$

ILKOVIČ-egyenlet

D : az ion diffúzióállandója [cm^2/s]

m : a higany kifolyási sebessége \equiv a kapillárisból 1 sec alatt kifolyt higany tömege [mg/s]

t : a cseppek élettartama a kialakulás kezdetétől a leszakadásig [s]

4.1.9.2.3. Túlfeszültség az elektródokon

Számos esetben tapasztalható az elektrolízis során, hogy a leválási potenciál értékén nem indul meg az elektrolízis. A leválási potenciál ugyanis a reverzibilisen működő elektród elektródpotenciáljával egyenlő. Ez azonban csak akkor teljesül, ha az ion semlegesítődése is reverzibilis, amit viszont a gyakorlatban számos körülmény zavarhat. Az elektrolizáló

áram áthaladása közben ugyanis az elektród polarizálódik, ami a leválási potenciálok értékét megnöveli, és így az elektródon **túlfeszültség** (η) jelentkezik.

A túlfeszültség a polarizációs potenciál (E_p) és az egyensúlyi potenciál (E_e) különbsége.

$$\eta = E_p - E_e$$

Túlfeszültség alatt a kationok leválasztásához a leválási potenciálnál negatívabb, az anionokéhoz pedig pozitívabb potenciálra van szükség.

A túlfeszültség polarizációs okokra vezethető vissza. Rendszerint az elektródon végbemennő semlegesítődési folyamat valamely részlépésének nem megfelelő sebessége (lassúsága) és/vagy a folyamat aktiválási energiájának nagy értéke miatt kialakuló töltésátmeneti gátlás okozza.

Ennek alapján polarizációs lehetőségeket is figyelembe véve a túlfeszültségnek az alábbi fajtáit szokás megkülönböztetni:

➤ **diffúziós túlfeszültség** (η_d)

Az elektród felületén és közvetlen környezetében az elektródreakció folytán az oldat belsejéhez képest csökken a semlegesítendő ionok koncentrációja, és nő a termékkoncentráció, melyet a lassú diffúzió nem tud kiegyenlíteni; emiatt az elektródfolyamat bruttó sebességét meghatározó lépés leglassúbb részfolyamata a diffúzió lesz.

➤ **átlépési** vagy aktiválási **túlfeszültség** (η_a)

A töltéshordozó, semlegesítendő ion átlépése az elektrolit és a szilárd elektródfelület közti fázishatáron gátolt, ami általában nagy aktiválási energiát jelent, emiatt a folyamat lassú. A túlfeszültségnek megfelelő potenciálkülönbség-’többlet’ ebben az esetben azt az aktiválási energiát biztosítja, ami lehetővé teszi az átlépési folyamat megfelelő sebességét.

➤ **reakciós túlfeszültség** (η_r)

Ha az átlépési reakciót megelőzően vagy követően olyan kémiai reakció megy végbe, amelynek aktiválási energiája nagy, akkor az átlépésre váró részecskék koncentrációja csökken, ill. a termékek koncentrációja nő az elektród felületén, ami reakciós túlfeszültséget okoz. Mivel azonban az aktiválási energiák ez esetben nem túl nagyok, általában sem a gátlás mértéke, sem ez a fajta túlfeszültség nem számottevő, és nem is túl gyakran fordul elő.

➤ **kristályosodási túlfeszültség** (η_{kr})

Az elektródon semlegesítendő fémionok beépülhetnek a fémelektrod kristályrácsába, illetve ellentétes irányú folyamat esetén onnan kilépve az oldatba is távozhatnak. Ha ez a beépülési vagy kilépési folyamat gátolt, kristályosodási túlfeszültség lép fel.

➤ **ellenállási túlfeszültség** (η_Ω)

Az elektrolízis során kivált anyag az elektród felületét vékonyan bevonva új fázist és az áram számára elektromos ellenállást kifejtő réteget hoz létre, ami ellenállási túlfeszültséget okoz.

A teljes túlfeszültség a fentiek algebrai összegeként számolható:

$$\eta = \eta_d + \eta_a + \eta_r + \eta_{kr} + \eta_\Omega$$

Rendszerint a *lassú diffúziós lépések* és az *átlépés nagy aktiválási energiája* okoz nagyobb mértékű túlfeszültséget.

Túlfeszültség mind a katódon ($\eta_{\text{katód}}$), mind az anódon ($\eta_{\text{anód}}$) jelentkezhet. Ennek megfelelően a bomlásfeszültség értéke túlfeszültség esetén:

$$E_{\text{boml}} = (E_{\text{anód}} + \eta_{\text{anód}}) - (E_{\text{katód}} + \eta_{\text{katód}})$$

A túlfeszültség nagysága a tapasztalatok szerint az áramsűrűség (j) logaritmusával lineárisan nő, amit a **TAFEL-egyenlet** határoz meg.

$$\eta = a + b \cdot \lg |j| \quad \text{TAFEL-egyenlet}$$

– ahol a és b állandók

A TAFEL-egyenlet a és b állandójának értékét egy-egy adott rendszerre korábban tapasztalati úton állapították meg, ma már elméleti levezetésekkel is számíthatók. Értelmezésük leginkább az *átlépési túlfeszültség* és a *diffúziós túlfeszültség* esetén kielégítő; a b állandó ennek megfelelően a semlegesítődésre jellemző ún. *átlépési faktorról* van kapcsolatban.

A katódon a fémek többsége jellemzően az egyensúlyi potenciáljuknak megfelelő vagy ahhoz közeli értéken, egészen kis túlfeszültséggel válik le:

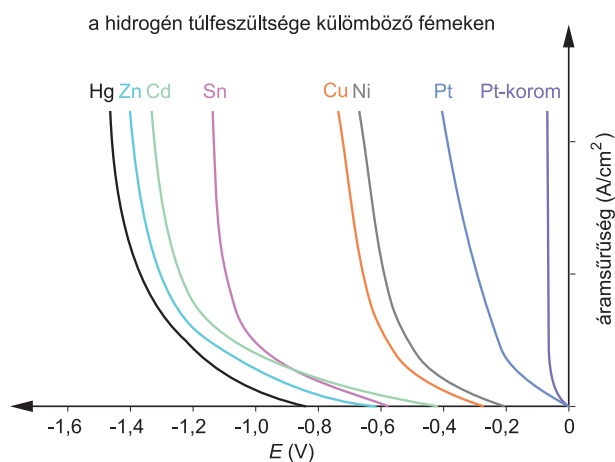
– pl. Pb, Sn, Hg, Cd, Bi

Egyes fémek közepes túlfeszültségen válnak le, pl. Au, Ag, Cu, Zn.

Vannak olyan fémek is, melyek csak nagy túlfeszültséggel választhatók le, pl. Co, Ni.

A kationok között különleges helyet foglal el a hidrogén, melynek leválási potenciálját az elektród minősége nagyban befolyásolja.

Kicsi a hidrogén túlfeszültsége azokon a fémeken, melyeken a hidrogén jól 'oldódik', azaz a fém jó hidrogénadszorbens, mint pl. a platinakorom. Más fémeken viszont a hidrogén csak igen nagy túlfeszültséggel válik le – különösen nagy a hidrogén túlfeszültsége higanyon –, ami lehetővé teszi olyan fémek leválasztását, melyek pl. platinaelektrodra nem választhatók le, mert ott az oldat H^+ -ionjai semlegesítődnek először, azaz a fémleválás helyett vízbontás történik.



Jelentősen befolyásolja a hidrogén túlfeszültségét az áramsűrűség is.

4.1.9.2.4. Passzivitás

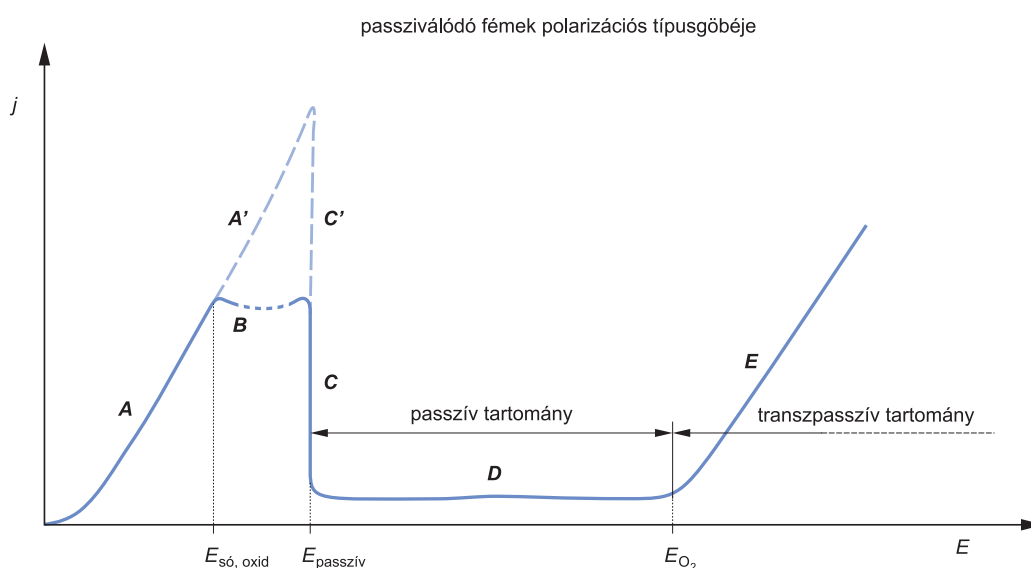
Ha valamely fém erőteljes oxidatív hatásokkal szemben – mint pl. a levegő oxigénje vagy oxidáló hatású tömény savak – sokkal **ellenállóbban viselkedik**, mint az az adott körülmények között a kémiai sajátságok és a standardpotenciálok alapján várható lenne, **passz-**

szivításról beszélünk. A fém ilyenkor „nemesebbnek” mutatkozik annál, mint ami a kémiai tulajdonságaiból következne.

A passzivitás jelensége mutatkozik akkor is, amikor egy adott fémet az elektrolízis során anódként kapcsolunk, ám az nem oldódik a standardpotenciáljának megfelelő feszültségértéken. Ennek oka az **anódos polarizáció**, amely a fém felületén okoz maradandó változásokat, módosítva ezáltal a reverzibilis viszonyokat és az elektródpotenciált, aminek következtében a fém oldódása helyett oxigéngáz fejlődik, akárcsak a nemesfém elektródokon.

Pl. nikkel-, króm-, alumínium- vagy vas-elektrodokat anódként alkalmazva e fémek nem fognak oldódni az elektrolitban, hanem helyette a platinaelektrodhoz hasonlóan O_2 gáz fejlődése tapasztalható.

Anódos polarizáció esetén a passziválódás további feltétele a kellően nagy áramsűrűség. A passziválódás tanulmányozására *polarizációs görbét* szokás felvenni, ami a passziválódásra hajlamos fémek esetében jellegzetes szakaszokból áll (lásd az alábbi ábrán).



Kis polarizációs potenciáloknál a görbe kezdeti, emelkedő **A** szakaszán az elektródfém elkezd oldódni, felülete aktív, rajta az áramsűrűség növekszik. Az oldódás egészen az $E_{s\acute{o}}$ potenciálnak megfelelő értékig tart, ahol a fémfelületen só- vagy oxid-hidroxidréteg képződése indul meg. Mivel ez a réteg porózus és az áramot nem vagy rosszul vezeti, így az elektrolit csak e réteg pórusain érintkezhet az elektródfémmel; emiatt az áramerősség innentől már nem növekszik tovább, hanem többé-kevésbé állandó marad – **B** szakasz –, miközben a fém továbbra is oldódik, és belőle a felületen só/oxid/hidroxid keletkezik.

A felületi réteg egy része bizonyos sebességgel természetesen oldódik is az elektrolitban, ám ugyanekkor a sebességgel az áram újraképezi ezt a réteget. Mivel az oldódás sebességét a diffúzió állandó transzportsebessége szabja meg az oldódott termékek elszállítása révén, ez egyúttal a **B** szakasz platomagasságát is befolyásolja.

A **B** szakasz bizonyos esetekben nem is alakul ki, hanem az emelkedési tendencia az **A'** szakaszon folytatódik egészen az $E_{passzív}$ passziválódási potenciál eléréséig, ahol a görbe meredeken zuhan: **C** ill. **C'** szakasz. Ezen a potenciálon indul meg azoknak a vegyületeknek (oxidok, hidroxidok stb.) a képződése, melyek már pórusmentes réteget alkotnak a felületen, és gyakorlatilag befedve azt, kialakul a **felület passzív állapota**. A passzivitást tehát végeredményben a felületen kialakuló mintegy 10 nm vastag rosszul oldódó és az

adott közegben/elektrolitban inert réteg okozza. Ez a passzíváló réteg csak igen kis mértékben oldódik az elektrolitban, és ez a csekély mértékű oldódás okozza a **D** szakasz alacsony áramsűrűségét, ami a polarizációs görbe minimumát jelenti.

A passzív állapot igen kis áramsűrűsége a polarizációs potenciál jelentős növelésével mindaddig állandó marad, amíg az anódpotenciál értéke el nem éri az oxigénfejlődéshez szükséges értéket (E_{O_2}).

Az $E_{\text{passzív}}$ és E_{O_2} közti szakaszt **passzív tartomány**nak nevezzük, ahol a fém a kémiai és elektrokémiai reakcióktól védve van a felületén kialakult passzív hártya miatt. A kis áramsűrűség és a vele együtt járó kis mértékű oldódás azonban ahhoz elég, hogy pl. korróziót okozzon.

Az oxigénfejlődéshez szükséges E_{O_2} -nél nagyobb potenciálok alkalmazásakor a polarizációs görbe ismét emelkedő tendenciát mutat: **E** szakasz. Ebben az ún. **transzpasszív tartomány**ban a fém ismét oldódik, ám ez vagy oxigénfejlődéssel jár együtt, vagy a fém magasabb oxidációfokú formában való oldódását jelenti.

Oxigénfejlődés nélkül oldódik pl. a V, Mo, Cr és a W. A króm esetében pl. a transzpasszív oldódás azt jelenti, hogy nem a szokásos Cr^{2+} , ill. Cr^{3+} -ionok keletkeznek, hanem a króm +6-os oxidációs formájának megfelelő CrO_4^{2-} , ill. savasabb oldatban $Cr_2O_7^{2-}$ -ionok.

Passzivitás kialakulhat külső áramforrás nélkül is. Erősen oxidáló hatású anyagok (pl. O_2 , cc H_2SO_4 , cc HNO_3) ugyanis szintén oxidálják, azaz oldják a fémek felületét, és ennek során is kialakulhatnak a felületen azok a sók és oxidok, melyek tömör, pórusmentes réteget képezve megvédik a fémet a további oxidációtól. A már passzíválódott fémfelület a továbbiakban aztán olyan körülmények között is passzív marad, amelyeknél nem passzíválódott volna.

A vas híg kénsavban oldódik, a tömény kénsav viszont passzíválja. (Ezért lehet a tömény kénsavat vastartályokban szállítani.) Ám a passzíválódást követően már híg kénsavban sem oldódik.

A fémek passzíválódási hajlama eltérő. Könnyen passzíválódik a Fe, Ni, Al, Cr, Mo, W, Ta.

Bizonyos ionok jelenléte az elektrolitban fokozza, másoké gátolhatja a passzivitás kialakulását.

Pl. a vas passzíválódását bizonyos oxigéntartalmú anionok (CrO_4^{2-} , PO_4^{3-}) serkentik, a Cl^- -ionok pedig megakadályozzák.

Az oxigéntartalmú anionok hatása azzal hozható kapcsolatba, hogy a fémek felületén kettős réteg, ún. *duplex film* alakul ki. A felülettel érintkező belső réteg főleg fémoxidból áll, és a fém kis mértékű oldódása miatt fémionfelesleggel rendelkezik. A fémionok pozitív töltést adnak e belső filmnek, amely ezáltal vonzza az anionokat. A külső film főleg fém-hidroxidokból áll, viszont fémionokban szegény, ezért benne a negatív töltések kerülnek túlsúlyba. A CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , WO_4^{2-} , MnO_4^- -ionok a külső rétegbe épülve negatív töltésük révén javítják a belső filmmel való kötődést, ellenállóbbá téve a passzív réteget.

A passzív állapot megszüntethető, ha a felületet védő réteget redukív hatásnak tesszük ki, pl. hidrogéngázt fúvatunk rá, vagy katódosan polarizáljuk.

Ha a polarizációs típusgörbe **D** szakaszán csökkentjük a polarizációs feszültséget – azaz katódosan polarizálva balra haladunk a görbén –, az áramsűrűség egy, az $E_{\text{passzív}}$ -hoz közeli értéken hirtelen megnő: ez az érték az ún. FLADE-potenciál, amelynél a felületi oxidréteg védő hatása megszűnik, és a réteg porúsossá válásával a fém ismét oldódni kezd.

$$E_{\text{passzív}} \approx E_{\text{flade}} \quad \text{de} \quad E_{\text{passzív}} \neq E_{\text{flade}}$$

4.1.9.2.5. Az elektrolízis mennyiségi törvényei

Az elektrolízis mennyiségi viszonyait elsőként az angol Michael FARADAY (1791-1867) tanulmányozta részletesen a 19. században, és 1833-ban állította fel a róla elnevezett törvényeket.

Számos elektrolittal elvégzett kísérlet alapján állapította meg, hogy az elektrolízis során az elektródon kivált anyag tömege (m) egyenesen arányos az elektródon átfolyó stacionáris áram erősségével (I) és az elektrolízis idejével (t), vagyis az áthaladó töltéssel (Q).

$$m = k \cdot I \cdot t = k \cdot Q$$

FARADAY I. törvénye

– a k arányossági tényező az anyag **elektrokémiai egyenértéke**

Az elektrokémiai egyenérték az egységnyi töltésmennyiség által leválasztott anyag tömegét jelenti: \equiv [g/C] vagy [mg/C]

k értéke tehát függ az anyagi minőségtől.

Pl. ezüst esetében $k = 1,118$ g/C, ami azt jelenti, hogy 1 coulomb elektromos töltés ($\equiv 1$ A·s) hatására a katódon 1,118 mg ezüst válik le.

FARADAY azt is megállapította, hogy **kémiaileg egyenértékű anyagmennyiségek leválasztásához azonos töltésmennyiség szükséges.**

Ez Faraday II. törvénye.

A különböző elemek azonos töltésmennyiség hatására leváló mennyiségei tehát úgy aránylanak egymáshoz, mint az egyenértéktömegeik.

$$\frac{m_{e_1}}{m_{e_2}} = \frac{\text{egyik anyag egyenértéktömege}}{\text{másik anyag egyenértéktömege}} \quad \text{ahol} \quad m_e = \frac{A_r}{z}$$

Az m_e kémiai egyenértéktömeg valamely részecske (atom, molekula, ion) relatív atomtömegének (A_r), ill. relatív molekula-tömegének (M_r) és a semlegesítődéskor bekövetkező oxidációfok változásának (z) hányadosa.

Bármely elem kémiai egyenértéktömegének leválasztásához 96 485 C ($\equiv 1 F$) töltésmennyiség szükséges.

1 F töltésmennyiség tehát 1 mol K^+ -iont, $\frac{1}{2}$ mol Ca^{2+} -iont, $\frac{1}{3}$ mol Al^{3+} -iont és $\frac{1}{2}$ mol SO_4^{2-} -iont választ le.

Hangsúlyosan meg kell azonban jegyezni, hogy a kémiai egyenértékek leválasztásához szükséges **azonos töltésmennyiség nem jelent azonos nagyságú elektromos (villamos) energiát**. A különböző anyagi minőségű ionokat ugyanis eltérő feszültségértékeken lehet leválasztani, ami az elektromos teljesítmények különbözőségét is jelenti.

Ha FARADAY I. törvénye alapján figyelembe vesszük, hogy 1 coulomb töltés 1 k tömeget választ le valamely anyagból:

$$m_e = k \cdot F \quad \Rightarrow \quad k = \frac{m_e}{F} = \frac{A_r}{z \cdot F}$$

Az elektrokémiai egyenérték tehát más paraméterekkel meghatározható, és ennek alapján FARADAY I. és II. törvénye egyetlen képletben is kifejezhető:

$$m = \frac{A_r}{z \cdot F} \cdot I \cdot t \quad \text{egyesített FARADAY-törvény}$$

A FARADAY-törvények egyik fontos jelentősége – ami főleg a felfedezésük idején volt különösen előremutató – az elektromosság és a töltés „darabos”, azaz kvantum jellegének bizonyítása.

Másrészt a FARADAY-törvényeken alapul a **coulombmetria** módszere, ami az elektrolizáló oldaton áthaladt töltésmennyiség vagy az áramkörben folyó áramerősség meghatározására szolgál.

Az ezüstcoulombméterekben AgNO_3 -oldatba platinakatód merül, melyre az elektrolízis során ezüst válik ki. A kiváló fémezüst tömege nagy pontossággal mérhető, amelyből FARADAY I. törvénye alapján az átfolyt töltés mennyisége számítható.

Egészen 1948-ig ezt a módszert alkalmazták 1 coulomb töltés nagyságának (mérőszámának) meghatározására.

Jelenleg ampermérők hitelesítésére és egyes elektrokémiai folyamatok (elektrolízis) hatásfokának megállapítására használják.

Az elektrolízis alkalmazásai során gyakran találkozhatunk olyan esetekkel is, amelyek a FARADAY-törvényeknek ellentmondani látszanak: pl. a ténylegesen leválasztott anyag mennyisége nem egyezik a számított értékkel. Az eltérések legtöbb esetben melléktermékek képződésére vezethetők vissza.

Pl. ZnSO_4 -oldat elektrolízise esetén a katódon a cink kiválása mellett hidrogéngáz (H_2) is fejlődik.

Az áthaladt összes töltés egy része ilyenkor ugyanis a melléktermék leválasztására fordítódik.

2. rész

5. A KÉSŐBBI FEJEZETEKHEZ SZÜKSÉGES ALAPVETŐ ISMERETEK

A továbbiakban a műszeres analitika olyan területeivel fogunk megismerkedni, amelyeknek közös jellemzője az, hogy valamilyen *elválasztási* lépést alkalmaznak. (Az elválasztás fogalmával a 6.1. fejezetben ismerkedünk meg). Az eddig megtanultakra alapozva haladunk tovább. Ismét találkozunk például a fényabszorpcióval, a fluoreszcenciával, a törésmutatóval, a zaj és a kimutatási határ fogalmával, készítünk standard oldatokat és felveszünk kalibrációs görbéket. Meg fogjuk látni, hogy a már megismert analitikai műszerek a több egységből felépülő analitikai készülékekben detektorként szerepelnek. Ezen detektorok működése a már megismert elveken alapul, csupán a céloknak megfelelően alakították ki őket.

A tárgyalandó analitikai eljárásokban általában *heterogén rendszerekkel* fogunk találkozni. Előjáróban néhány ezekre vonatkozó alapfogalmat kell tisztáznunk, majd olyan jelenségeket tárgyalunk, amelyek különböző heterogén rendszerekben lépnek fel, és ismeretük fontos a különböző analitikai eljárások lényegének megértéséhez.

5.1. Komponensek, fázisok, homogén és heterogén rendszerek

Bevezetőként tekintsünk egy hétköznapi példát!

Egy nyári limonádé készítése során, bár erre valószínűleg még nem gondoltunk, *többkomponensű heterogén és homogén rendszerekkel* van dolgunk. Tekintsük a vizet az egyszerűség kedvéért egyetlen *komponensnek*, mintha kémiailag tiszta víz lenne. A cukor egy másik komponens, a vízhez adva többkomponensű rendszert nyerünk. A cukor kezdetben oldatlan állapotban van, majd lassan feloldódik. Viselkedése alapvetően különbözik a két állapotában. A fel nem oldott cukor nem édesíti a vizet, szemcséi összegyűlnek és szemmel láthatóak a víz alján. A víz és a cukorszemcsék között határfelület van, amelynek két oldalán (a szemcsék illetve a víz belsejében) egy sor fizikai tulajdonság más és más. Ilyen fizikai tulajdonság például a sűrűség, a szín, a törésmutató, a halmazállapot, a vezetőképesség, és még sorolhatnánk. Ezek a fizikai tulajdonságok a *határfelületen* ugrásszerűen változnak meg.

Ha a cukor teljesen feloldódik, akkor a határfelületek eltűnnek, a fizikai tulajdonságok azonosak lesznek a rendszer minden pontjában.

Tekintsük most át a fent említett fogalmak pontos definícióit.

Általánossága miatt talán a rendszer definiálása a legnehezebb. Kémiai értelemben rendszernek vagy anyagi rendszernek a fizikai valóság egy olyan részletét nevezzük, amelyet valóságosan vagy gondolatban körülhatárolva elválasztunk a környezetétől. Valóságosan körülhatárolt rendszer lehet például a gáz egy zárt gázpalackban, de, ha céljainknak megfelelő, a rendszerhez tartozónak tekinthetjük a palackot is. Gondolatban is körülhatárolha-

tunk egy térrészt például a légkörben, és vizsgálhatjuk a bejutó és kijutó részecskék számát, minőségét, energiáját stb.

Az olyan rendszereket, amelyeknek a belsejében határfelületek találhatóak, heterogén rendszereknek nevezzük, amelyekben viszont nincsenek határfelületek, azok a homogén rendszerek. A heterogén rendszerekben a határfelületek különböző *fázisokat* választanak el.

A fázis olyan homogén anyag, amelynek fizikai tulajdonságai mindenütt azonosak. Környezetétől éles határfelületek, a fázishatárok választják el, attól optikailag megkülönböztethető és mechanikai úton elválasztható. Az optikai megkülönböztethetőség azt jelenti, hogy szemmel, nagyítóval, illetve legfeljebb optikai mikroszkóppal szemlélve fázishatárt tudunk megfigyelni. Elektronmikroszkóppal már nagyon sok homogén rendszerben tudnánk alkotórészeket elkülöníteni, de a definíció szerint ezek már nem heterogén rendszerek.

A fázishatár olyan felület, amelyen átlépve a fizikai tulajdonságok ugrásszerű változását figyelhetjük meg. Ilyen fizikai tulajdonság például a szín, a törésmutató, a sűrűség, a keménység, a halmazállapot, az elektromos vezetőképesség stb. Természetesen nem szükséges minden jellemzőnek megváltoznia, például a cukorkristály és a víz határfelülete eltérő halmazállapotú, keménységű és sűrűségű fázisokat választ el, amelyeknek színe azonban megegyezik.

A heterogén rendszer tehát legalább két különböző fázist, míg a homogén rendszer csak egy fázist tartalmaz.

A komponens a fázissal szemben kémiai fogalom, kémiailag egységes részecskék (atomok vagy molekulák) halmazát jelenti.

A limonádé példájában két komponens szerepelt, a cukor és a víz. Ezek kémiailag eltérő anyagok, vagyis a cukros víz kétkomponensű rendszer. Heterogén fázis létrehozásához azonban nem feltétlenül szükséges két különböző komponens. Ha a vízbe jégkockát dobunk, akkor a definíciónak tökéletesen megfelelő heterogén rendszert kapunk. Ebben is vannak belső határfelületek, amelyek optikailag megkülönböztethető és fizikailag szétválasztható fázisokat határolnak el egymástól. Létezik tehát *egykomponensű homogén* rendszer (például a tiszta víz), *egykomponensű heterogén* rendszer (a víz és a rajta úszó jégkocka), *többkomponensű homogén* rendszer (vizes cukoroldat) és *többkomponensű heterogén* rendszer (víz feloldatlan cukorral az alján). Megjegyezzük, hogy tökéletesen egykomponensű rendszer csak elvben létezik. A gyakorlatban nem tudjuk megvalósítani, hogy egy anyaghalmaz csupa egyforma részecskéből – molekulából vagy atomból – épüljön fel. Egyetlen példa: a félvezetőipar legfontosabb alapanyaga, a szupertiszta szilícium is „csak” 99,999 999 9%-os tisztaságú, vagyis körülbelül minden 1 000 000 000 atomból egy nem szilícium benne, hanem szennyező anyag. Könnyű utánaszámolni, hogy 1 mol ilyen szilíciumban mintegy $6 \cdot 10^{14}$ darab idegen atom van! Ennek ellenére a gyakorlatilag tisztának tekintett anyagokat általában egykomponensűnek nevezzük. Ilyen az ioncserélt víz, az analitikai tisztaságú vegyszerek, vagy akár a boltban kapható kristálycukor is.

Létezik olyan rendszer is, amelyben bár nincs éles határfelület, mégsem egyeznek meg a fizikai tulajdonságai minden pontjában. Ilyen például a cukoroldat közvetlenül a cukor feloldódása után, ha a cukor úgy oldódik fel, hogy nem keverjük fel az oldatot. Ilyenkor a cukor koncentrációja az oldat alján nagyobb, mint feljebb, az ilyen rendszert *inhomogénnek* nevezzük. Az inhomogén állapot időben átmenetinek tekinthető, diffúzió (lásd 5.7. fejezet) révén a koncentráció rövidebb-hosszabb idő alatt kiegyenlítődik.

Átmeneti jellegűek a *kolloid* rendszerek is. Jellemző rájuk, hogy a bennük található valamelyik fázis részecskemérete 1 és 500 nm közé esik. Ezek a részecskék normál optikai

mikroszkóppal nem, csak ultramikroszkóppal láthatóak. Viselkedésük eltér mind a homogén, mind a heterogén rendszerektől. A továbbiakban sem az inhomogén, sem a kolloid rendszereket nem tárgyaljuk, csupán a teljesség kedvéért említettük meg őket.

5.2. Gázok oldódása folyadékokban

Ha folyadék érintkezik gázfázissal, akkor a gáz egy része feloldódik a folyadékban. A már feloldott gáz ki tud lépni a folyadékból. Ha a gázfázis anyagmennyisége elegendően nagy ahhoz, hogy az oldódás miatt bekövetkező csökkenés ne legyen számottevő mértékű, akkor az oldódás sebessége állandónak vehető, ellenkező esetben az oldódás sebessége csökken. Az oldódás következtében nő a folyadékban oldott gáz anyagmennyisége, ezzel együtt nő a gáz oldatból történő kilépésének sebessége is. Ha elegendő ideig várunk, akkor a két folyamat sebessége meg fog egyezni, a rendszer *egyensúlyba* kerül. A koncentráció eléri az adott körülményekre jellemző lehetséges maximumot, azaz az *oldhatóság* mértékét (ennél több gáz ugyanis már nem képes feloldódni).

Az ideális gázok folyadékban történő oldhatóságára a HENRY–DALTON-törvény vonatkozik:

$$c = Kp, \quad (5.1.)$$

ahol c az ideális gáz oldhatósága a folyadékban, p a gáz parciális nyomása az oldat felett, K pedig a folyadék-gáz párra jellemző, a parciális nyomástól független arányossági tényező. **(A parciális nyomás azt a nyomást jelenti, amit egy gázelegy egyetlen komponense egyedül fejtene ki, ha kitöltené a gázelegy számára rendelkezésre álló teljes térfogatot. Egykomponensű gáznál a parciális nyomás megegyezik a teljes nyomással, ideális gázelegynél az összes nyomás a komponensek parciális nyomásainak összege.)**

A fenti összefüggés csak akkor igaz, ha a keletkező oldat *ideális elegy*nek tekinthető. **Ideális elegyről akkor beszélünk, ha az elegy térfogata megegyezik az összetevők térfogatának összegével, illetve az elegyítés során nem történik sem hőleadás, sem hőfelvétel, az elegyedési hő nulla.** Ezt másképpen úgy is megfogalmazhatjuk, hogy az ideális elegyben a részecskék közötti kölcsönhatások nem térnek el számottevően a tiszta komponensekben fellépő kölcsönhatásoktól. Gáz folyadékban történő oldódásánál a térfogatok biztosan nem összegződnek, így csak az elegyedési hő nulla volta jelezheti, hogy ideális oldattal van dolgunk.

Kicsi parciális nyomású, az oldódás során kémiai változást el nem szenvedő gázok esetében a HENRY–DALTON-törvény nagyon jó közelítéssel érvényes.

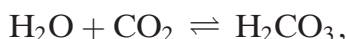
A törvény szerint a gázok oldhatóságát javíthatjuk, ha parciális nyomásukat megnöveljük. Ezt használjuk ki a gyakorlatban például a szódavíz készítésénél. A szódásüvegben mindig jóval nagyobb a nyomás a környező légköri nyomásnál, ez elősegíti a széndioxid oldódását. Ha a szódavizet pohárba engedjük, akkor felette a széndioxid parciális nyomása a normális légnyomás törtrésze lesz, a széndioxid kiválik az oldatból és buborékok formájában felszáll a felszínre.

A törvényben szereplő K értéke függ a hőmérséklettől, a hőmérséklet emelkedésével mindig csökken. Ez azt jelenti, hogy a gázok oldhatósága csökken a hőmérséklet emelésével, a gázok *kiforralhatóak* a folyadékokból. (A 16.4.1. fejezetben fogunk erre hivatkozni.) Ha például valaki vizet melegít, akkor felforrás előtt közvetlenül a vízben oldott levegő buborékok formájában távozik a vízből, ami jól megfigyelhető.

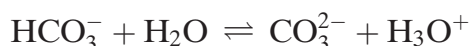
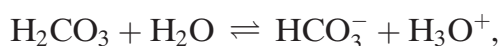
Mint már említettük, a törvény csak ideális esetben érvényes. Reális oldatoknál azonban sokszor eltérések tapasztalhatóak, azaz az oldhatóság nem arányosan növekszik a parciális nyomással. Ez különösen akkor igaz, ha az oldatban valamilyen erősebb kölcsönhatás jön létre, például kémiai reakció játszódik le. Ilyen esetekben az oldat már nem tekinthető ideálisnak, ez a helyzet például a széndioxid, az ammónia vagy a sósavgáz vízben történő oldásánál.

Részletezzük ezek közül a széndioxid oldódásánál lejátszódó folyamatokat!

Megtalálható lesz a vízben valamennyi változatlanul maradó CO_2 molekula is, de az oldott széndioxid nagy része szénsavat képez:



ami részben disszociációt is szenved:



Látható, hogy több kémiai reakció is lejátszódik, erre a rendszerre tehát a HENRY–DALTON-törvény biztosan nem érvényes.

Az oldhatóság az egyenes arányosságnál sokkal rohamosabban növekszik az ilyen gázok esetében. A sósav oldatának viselkedése annyira eltér az ideálistól, hogy a sósav forralással ki sem űzhető az oldatából. A 20,2 tömegszázalékos oldat gőze ugyancsak 20,2 tömegszázalékos, tehát az oldat változatlan összetétellel párolog. Ha hígabb oldatot forralunk, akkor a gőzben több lesz a víz mint az oldatban, az oldat addig töményedik, amíg el nem éri a 20,2 százalékot. Ha töményebb oldatot forralunk, akkor a gőzben a sósav lesz több, az oldat a 20,2 százalék töménység eléréséig hígul. Az olyan oldatot, amelynek forralásánál a folyadék- és a gőzfázis összetétele megegyezik, *azeotróp* elegynek nevezzük.

5.3. Folyadékok elegyedése

Nagyon sok folyadékpár korlátlanul elegyedik egymással, azaz bármilyen arányban keverjük össze őket, homogén elegyet kapunk. Ilyenek például az etanol–víz, metanol–víz, etanol–éter, hexán–toluol párok. Nagyon sok folyadékpár azonban nem elegyedik korlátlanul.

Nézzük a víz–butanol pár viselkedését szobahőmérsékleten!

Ha tiszta vízhez egy kevés butanolt adunk és összerázzuk, akkor a butanol feloldódik, homogén oldatot kapunk. Növelve a butanol arányát elérünk egy olyan koncentrációértéket (7,8 tömegszázalék butanol), ami után már több butanolt nem tudunk feloldani, a víz butanollal telített lesz. Az összetétel megfelel a butanol vízben való oldhatóságának.

Induljunk ki egy másik kísérletben tiszta butanolból, és adjunk hozzá egy kevés vizet! Összeszerázva itt is homogén oldatot kapunk. Ha a víz arányát növeljük, akkor itt is eljutunk egy olyan koncentrációhoz (19 tömegszázalék víz), ami után több víz már nem oldódik fel, a butanol telítve lesz vízzel. Az összetétel megfelel a víz butanolban való oldhatóságának. Ha még adunk a rendszerhez vizet, akkor összerázás után két fázis keletkezik. A felső vízzel telített butanol (19% víz, 81% butanol), az alsó butanollal telített víz (7,8% butanol

és 92,2% víz). A víz mennyiségét tovább növelve a fázisok összetétele nem változik, hiszen mindegyik telített oldat, csak mennyiségük aránya tolódik el, a vízzel telített butanol aránya csökken. Ha elég sok vizet adunk a rendszerhez, akkor a vizes butanol teljesen eltűnik, azaz az összes butanol fel fog oldódni a vízben.

Ha *egymással nem elegyedő* folyadékokról beszélünk (ilyen például a hexán–víz pár), akkor sem igaz az, hogy a két folyadék *egyáltalán* nem elegyedik egymással. Mindig a fenti jelenség játszódik le, azaz a folyadékok kölcsönösen telítődnek egymással. A vizet és a hexánt összerázva szinte mindig két fázist kapunk, de *egyik sem tiszta!* A felső fázis vízzel telített hexán, az alsó hexánnal telített víz, de a telítési koncentrációk nagyon alacsonyak. 0,014 tömeg % hexán oldódik fel vízben, a víz hexánban való oldhatósága hasonlóan kicsi. Erre a korlátozott, de mégis létező elegyedésre bizonyos esetekben figyelemmel kell lenni, de a gyakorlatban általában jogosan mondjuk, hogy a hexán és a víz nem elegyedik egymással.

A folyadékok egymással történő elegyedését vizsgálva az állapítható meg, hogy hasonló összetételű és szerkezetű folyadékok oldódnak jól egymásban, például a metanol vízben, szénhidrogének szénhidrogénekben, éterek éterekben. A korlátoltan elegyedő folyadékok elegyeinek viselkedése erősen eltér az ideálistól, azeotróp elegyet is képezhetnek, de azeotróp elegyet képez például a korlátlanul elegyedő etanol és víz is, 96 térfogatszázalék alkoholtartalommal. Általánosságban megállapíthatjuk, hogy a poláros folyadékok a polárosakkal, az apolárosak az apolárosakkal elegyednek jobban, de ebből messzemenő következtetéseket nem vonhatunk le.

5.4. Megoszlás két folyadékfázis között

Tegyük fel, hogy van egy vizes jóoldatunk. Ha ehhez a rendszerhez kloroformot adunk, az nem fog elegyedni az oldatunkkal, hanem az alján egy másik fázist alkot. A jód sokkal jobban oldódik kloroformban, mint vízben, ezért a kloroform–víz fázishatáron átlépve nagy része átkerül az alsó, kloroformos fázisba. Az átoldódás nem lesz teljes, marad egy kis jód a vízben is. Ha a folyadékokat alaposan összerázzuk, akkor az átoldódást nagyon meggyorsíthatjuk.

A folyamat fordítva is lejátszódik, vagyis ha kloroformos jóoldatra öntünk vizet, akkor is lesz átoldódás. A jód egy része átlép a vízbe annak ellenére, hogy a kloroformban való oldhatósága nagyobb. Ez a tény azt mutatja, hogy valamiféle egyensúlyra való törekvés érvényesül a folyamatban.

Az ilyen rendszerekre, amelyekben egy komponens két, egymással nem elegyedő folyadék között oszlik meg, a NERNST-féle megoszlási törvény érvényes:

$$\frac{c_1}{c_2} = K \quad (5.2.)$$

Az összefüggésben c_1 az oldott anyag koncentrációja az egyik, míg c_2 a másik fázisban. Hányadosuk, a K megoszlási hányados egy adott rendszerben állandó, de értéke függ a hőmérséklettől. A hőmérséklettől való függés kisebb mértékű, mint a HENRY–DALTON-törvény állandójának esetében. Változásának irányát nem tudjuk megjósolni, ami természetes is. Gondoljuk meg, hogy ha a koncentrációk indexeit felcseréljük, akkor a kapott megoszlási hányados az eredeti reciproka lesz, vagyis ha az egyik nő a hőmérséklet növekedésével, akkor a másik csökken.

A megoszlási törvény nem érvényes az olyan rendszerekre, amelyekben az oldott anyag molekuláris állapota eltér a két oldószerben. Eltérő molekuláris állapot disszociáció vagy asszociáció eredményeképpen valósulhat meg.

Tömény oldatokban is mutatkozhat eltérés a törvénytől, szigorúan véve ugyanis az állandóság nem a koncentrációkra, hanem az aktivitásokra érvényes.

Ha az egyik fázis térfogata olyan kicsi, hogy telítődik az oldott anyaggal azelőtt, mielőtt az egyensúly beállhatna, akkor azt mondjuk, hogy túlterheltük a rendszert. Ilyen jelenséggel a rétegekromatográfiában és a kapilláris gázkromatográfiában is találkozhatunk (10.4.1. illetve 17.3.4. fejezet).

5.5. Adszorpció

Egy szilárd fázist a részecskéi között ható vonzóerők tartanak össze. Ezek a vonzóerők kémiai kötések és másodlagos kötések is lehetnek. A fázis belsejében a részecskék – atomok vagy molekulák – a szomszédjaikat vonzzák. Ha elmetsszük a fázist, akkor a metszlepon lévő részecskék a fázishatárra kerülnek, nem lesz szimmetrikus a környezetük. Vákuumban nem lesz külső szomszédjuk, ha folyadék vagy gáz veszi körül a szilárd fázist, akkor abból részecskéket lesznek képesek megkötni.

A megköttetés azt eredményezi, hogy a felületen nagyobb lesz a megköttött anyag koncentrációja, mint a folyadék vagy a gáz belsejében, ezt a koncentrációnövekedést *adszorpciónak* nevezzük. (A jelenséget ne keverjük össze az *abszorpcióval*, ami a gázok oldódása folyadék illetve néha szilárd fázisban. Erre a folyamatra az a jellemző, hogy a gázmolekulák behatolnak a fázis belsejébe is! A szó ismerős az abszorpciós spektrofotometria területéről is, ott a fény elnyelődésére vonatkozik.)

A szilárd fázist, aminek a felületén az adszorpció történik, *adszorbensnek*, a megköttött anyagot *adszorptívumnak* nevezzük.

Az adszorbens természetesen annál több anyagot köt meg, minél nagyobb a felülete. Mivel egy adott adszorbens felülete arányos a tömegével, célszerű a felület abszolút nagysága helyett az egységnyi tömegű, általában 1 g adszorbens felületét megadni. Ez az adat jellemző az adszorbensre, annak fontos tulajdonsága, neve *fajlagos felület*.

A fajlagos felület a legegyszerűbb módon aprítással növelhető. Könnyen utána lehet számolni, hogy megfelelő mértékű aprítás után értéke elérheti a néhány 100 m²/g értéket is. Az aprítás azonban nem folytatható korlátlanul. Bizonyos, anyagonként eltérő szemcseméret elérése után a kisebb részecskék összetapadnak, az aprítás folytatása hiábavaló.

A fajlagos felület akkor is nagy lehet, ha felület az adszorbens belsejében is kialakul, azaz a fázis *porózus*. Természetesen a pórusok felületének összeköttetésben kell lenniük a gáz- illetve folyadékfázissal, hogy azok hozzájuk férjenek.

A valódi felület tehát lényegesen eltérhet a fázis makroszkopikusan látható felületétől, annál általában nagyobb. Felületnövekedést okoz már az is, ha a fázis felülete nem teljesen sima, hanem kiemelkedések, barázdák, csúcsok vannak rajta, a porózusság okozta növekedés pedig hatalmas lehet.

A felület sem elvileg, sem gyakorlatilag nem egyenletes, vannak rajta olyan helyek, amelyek képesek molekulákat megkötni, ezek az *aktív centrumok*, míg más helyek nem kötnek meg anyagot.

Az adszorpcióval járó szabadentalpia-változásra vonatkozó képlet, amit a termodinamikából már jól ismerünk, a következő:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

ahol G a szabadentalpia, H az entalpia, T az abszolút hőmérséklet, S az entrópia.

Ebből a folyamat entalpiája, másnéven az *adszorpció hő* kifejezhető:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S. \quad (5.3.)$$

Vizsgáljuk meg az adszorpció hő előjelét!

A folyamat önként megy végbe, a szabadentalpia változása tehát negatív:

$$\Delta G < 0. \quad (5.4.)$$

A felületen kötött molekulák rendezettebben helyezkednek el, mint a gáz- vagy folyadék-fázisban. A rendezettség nő, vagyis a rendezetlenség és vele az entrópia csökken:

$$\Delta S < 0,$$

ezzel

$$T\Delta S < 0, \quad (5.5.)$$

mivel T értéke mindig pozitív.

Ha az (5.4.) és az (5.5.) összefüggéseket összevetjük az (5.3.)-mal, akkor láthatjuk, hogy (5.3.) jobboldala egyértelműen és mindig negatív. Ez azt jelenti, hogy a baloldal is negatív, azaz az adszorpció mindig exoterm folyamat, amelynek során hő, az adszorpció hő szabadul fel.

Ha az adszorpció hő nagyságrendileg a halmazállapot-változások során felszabaduló hő nagyságrendjébe esik, akkor *fizikai adszorpcióról* vagy *fiziszorpcióról*, ha a kémiai reakciók során tapasztalható hőátmenetek tartományába esik, akkor *kémiai adszorpcióról* vagy *kemiszorpcióról* beszélhetünk.

A két tartomány között éles határvonalat nem tudunk húzni, ezért néha nem is tudjuk eldönteni, hogy melyik eset valósul meg egy adott rendszerben. Fizikai adszorpciónál az adszorbens és az adszorptívum között csak másodlagos kötőerők lépnek fel, ezért ez a folyamat mindig reverzibilis, a kötött részecskék fizikai úton eltávolíthatóak a felületről. Kemiszorpciónál sokszor kémiai kötés alakul ki a részecskék között, itt az adszorptívum fizikai módszerekkel már nem távolítható el, a folyamat irreverzibilis.

A továbbiakban csak a reverzibilis adszorpcióval foglalkozunk, mivel, mint később látni fogjuk, az analitikában ennek van nagyon nagy jelentősége.

Vizsgáljuk a felületen kötött anyag mennyiségét úgy, hogy a hőmérsékletet állandó értéken tartjuk, a gáztér nyomását viszont változtatjuk! Ha az adszorbeált anyag mennyiségét ábrázoljuk a nyomás függvényében, akkor *adszorpció izotermát* kapunk.

A múlt század elején *Irving LANGMUIR* amerikai vegyész és fizikus (New York, 1881–Woods Hole, 1957) tanulmányozta behatóan az adszorpció jelenségét, alapvetően az előbbieken vázolt módszerrel. Munkássága úttörő jelentőségű volt, 1932-ben megkapta érte a kémiai Nobel-díjat.

A következőkben az ő egyik legalapvetőbb eredményével ismerkedünk meg. Levezetjük a legáltalánosabban használt izoterma, a *Langmuir izoterma* egyenletét egy nagyon egy-

szerű modellt használva. Olyan eseteket vizsgálunk, amikor az adszorbenssel érintkező gázfázis csak egyetlen komponenset tartalmaz.

A modell megalkotásához a következőket feltételezzük:

- Az adszorpció reverzibilis.
- A felületen lévő aktív centrumok erőssége egyenlő, azaz mindegyik ugyanakkora erővel köti meg a molekulákat.
- Mindegyik aktív centrum maximum egy molekulát köt meg, azaz csak monomolekulás borítottság alakul ki a felületen.
- Az adszorbeált molekulák nem lépnek kölcsönhatásba, illetve a köztük fellépő kölcsönhatás elhanyagolható.

Definiáljuk a *felületi borítottság* (Θ) fogalmát:

$$\Theta = \frac{n_s}{n_m}. \quad (5.6.)$$

Az összefüggésben n_s a felületen megkötött anyag mennyisége molban (az s index a *surface* angol szó kezdőbetűje, jelentése felület), n_m pedig a maximálisan megköthető anyagmennyiséget jelöli (m akár a maximális, akár a monomolekulás szóból eredhet). Mivel egy aktív centrum csak egy molekulát köthet meg, n_m a felület aktív centrumainak számát is jelöli, az anyagmennyiségekhez hasonlóan *mol* egységekben kifejezve. n_s mindig kisebb vagy egyenlő n_m -mel, ezért Θ maximális értéke 1 lehet.

A felület szabad aktív centrumainak mennyisége ($n_m - n_s$). Ennek n_m -hez viszonyított aránya, azaz $\frac{(n_m - n_s)}{n_m}$ a felületi borítatlanság, amelyről az (5.6.) összefüggés átrendezésével belátható, hogy értéke $(1 - \Theta)$ -val egyenlő.

Az adszorpciós folyamat sebességét arányosnak tekinthetjük a gázfázis nyomásával, p -vel, valamint a felületi borítatlansággal:

$$v_a = k_a p (1 - \Theta),$$

ahol v_a az adszorpció sebessége, k_a az adszorpció sebességi állandója.

A *deszorpció* sebessége a felületi borítottsággal arányos, értékét a nyomás nem befolyásolja:

$$v_d = k_d \Theta,$$

ahol v_d a deszorpció sebessége, k_d a deszorpció sebességi állandója. A deszorpció az adszorpcióval ellentétes folyamat, amelyben a kötött részecskék elhagyják a felületet.

Egyensúlyban a két folyamat sebessége megegyezik:

$$v_a = v_d,$$

azaz

$$k_a p (1 - \Theta) = k_d \Theta,$$

Ebből egyszerű átrendezéssel a

$$\Theta = \frac{p}{\frac{k_d}{k_a} + p}$$

összefüggés adódik. Beírhatjuk ebbe Θ értékét az (5.6.) definícióból, ezzel

$$\frac{n_s}{n_m} = \frac{p}{\frac{k_d}{k_a} + p},$$

illetve

$$n_s = n_m \frac{p}{\frac{k_d}{k_a} + p}$$

adódik.

Az n_m jelölés helyett inkább az a használatos. A nevezőben szereplő $\frac{k_d}{k_a}$ érték két állandó hányadosa, maga is állandó, általában b -vel szokás jelölni. Ezeket beírva kapjuk a LANGMUIR izoterma szokásosan használt alakját:

$$n_s = a \frac{p}{b + p}. \quad (5.7.)$$

A számlálóban és a nevezőben egyaránt szereplő nyomás, p mértékegysége Pascal, ezért b mértékegységének is Pascalnak kell lennie, hiszen b és p csak így adhatók össze. A másik állandó, a mértékegysége mol.

Ha a értékét mondjuk 0,01 mol-nak, b -ét $0,3 \cdot 10^5$ Pa-nak választjuk, akkor a kapott görbe képe az 5.1. ábrán látható lesz.

Az ábrából illetve az (5.7.) egyenletből a következő egyszerű összefüggések olvashatók ki:

- Ha a nyomás nagyon kicsi, azaz $p \ll b$, akkor a nevezőben p értékét elhanyagolhatjuk b mellett. Az izoterma egyenlete

$$n_s = \frac{a}{b} p$$

alakú lesz. Mivel a és b állandó, hányadosuk is állandó, ezt K -val jelölve egy nagyon egyszerű összefüggés adódik:

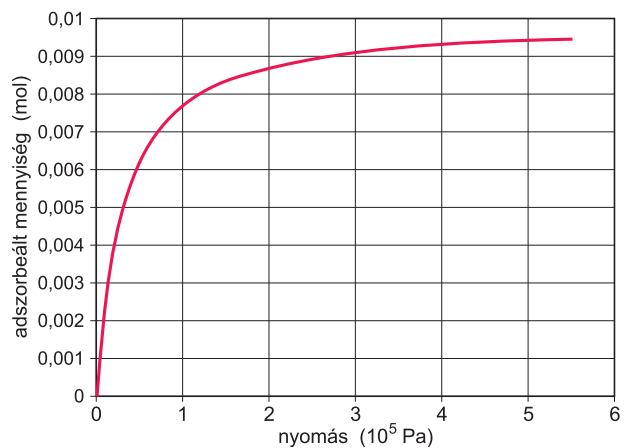
$$n_s = Kp, \quad (5.8.)$$

illetve

$$\frac{n_s}{p} = K,$$

vagyis az adszorbeált mennyiség arányos a gáz nyomásával, a köztük fennálló összefüggés formailag megfelel a NERNST-féle megoszlási törvénynek.

Ez a szakasz az 5.1. ábrán körülbelül a 0 Pa és a $0,1 \cdot 10^5$ Pa közötti tartománynak felel meg, ezen a szakaszon a görbe képe közel lineáris. Ez az eset nagyon fontos, a későbbiekben többször fogunk az (5.8.) összefüggésre hivatkozni.



5.1. ábra Egy hipotetikus LANGMUIR izoterma
 $a = 0,01$ mol, $b = 0,3 \cdot 10^5$ Pa

- Ha a nyomás nagyon nagy, azaz $p \gg b$, akkor a nevezőben b értékét hanyagolhatjuk el p mellett, az izoterma egyenlete

$$n_s = a \frac{p}{p} = a$$

alakú lesz. Ez azt jelenti, hogy a nyomást hiába növeljük, az adszorbeált anyag mennyisége nem nő tovább, a görbe *telítési jelleget* mutat, képe egy vízszinteshez közeli egyenes lesz. A telítési érték a (eredeti jelöléssel n_m), ami a maximális felületi borítottságnak felel meg, érthető tehát, ha nem képes adszorbeálódni több anyag a felületen.

A két tartomány közötti görbült szakasz egyenletét sokszor

$$n_s = kp^m \quad (5.9.)$$

alakban közelítik, ez a FREUNDLICH-féle izotermaegyenlet. Ezt az egyenletet sokszor alkalmazzák a teljes izoterma leírására is, ha a LANGMUIR-féle egyenlet nem jól írja le az adszorpciót. Az összefüggésben k és m az anyagi minőségtől és a hőmérséklettől függő, de a nyomástól független állandók, értéküket úgy állapítják meg, hogy az egyenlet a lehető legjobban írja le az adszorpciós izotermát. Az állandóknak fizikai tartalmat nem tulajdonítanak.

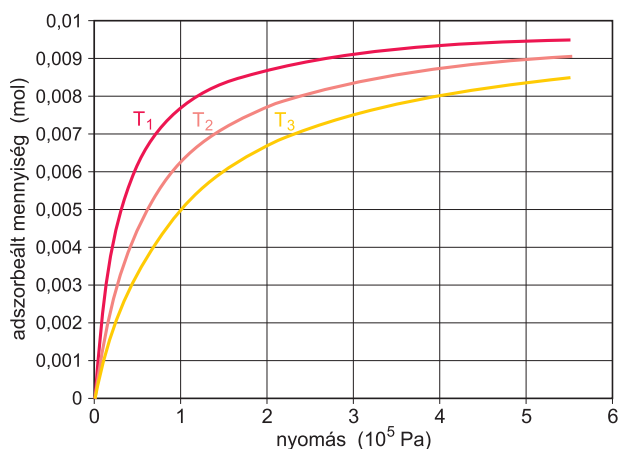
Láttuk, hogy az adszorpció mindig exoterm. A LE CHATELIER–BRAUN *elv* szerint ez azt jelenti, hogy a hőmérséklet csökkenése kedvez a folyamatnak. Más szóval a hőmérséklet emelése az adszorbeált anyag mennyiségének csökkenését eredményezi, melegítéssel az adszorbeált gáz elúzható a felületről. A különböző hőmérsékleteken kialakuló izotermákat az 5.2. ábra mutatja be egy hipotetikus adszorbens–adszortívum pár esetében. A alacsonyabb hőmérsékletre magasabban haladó görbe tartozik.

A jelenség egyszerű megfontolással is könnyen belátható. A hőmérséklet emelése

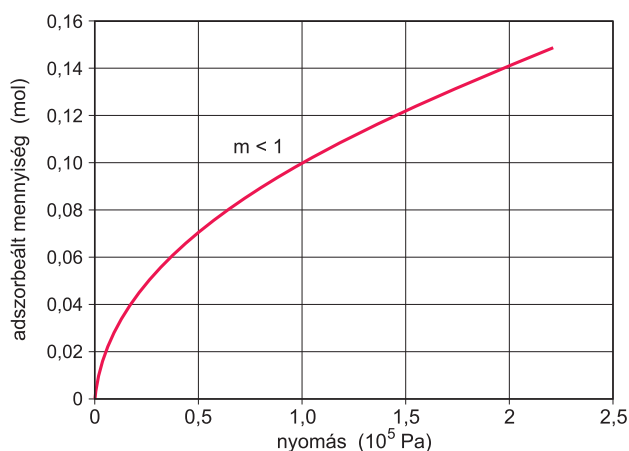
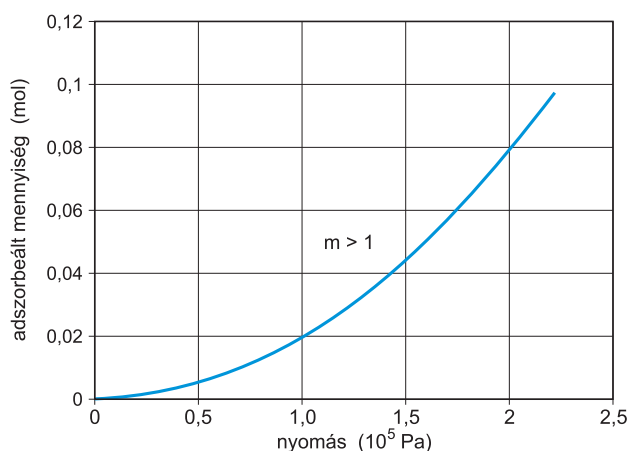
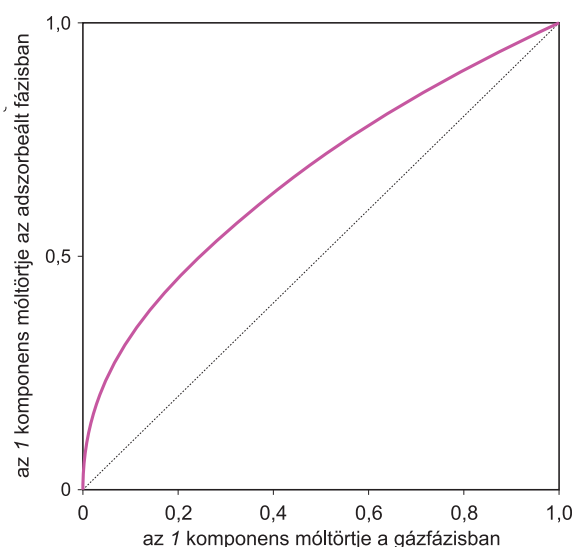
azt jelenti, hogy az adszorbens részecskéi nagyobb energiával rezegnek egyensúlyi helyzetük körül. Ez azt eredményezi, hogy a gázmolekulák nehezebben kötődnek az aktív centrumokhoz, illetve könnyebben tudnak deszorbeálódni.

Annak ellenére, hogy a modell megalkotásánál kikötött feltételek nem mindig teljesülnek, LANGMUIR izotermával sokszor nagyon jól leírható a mérésekkel kapott görbe. Amennyiben mégsem, akkor az (5.9.) alakú FREUNDLICH izotermával lehet közelíteni az izoterma egyenletét. Az 5.3. ábra mutatja be az izoterma alakját az $m > 1$ és $m < 1$ esetekben.

Ha kétkomponensű a gázfázis, akkor általában versengő adszorpció történik, azaz a két gázkomponens molekulái versenyeznek a kötőhelyekért. Az adszorpció általában nem írható le a tiszta komponensek izotermáinak összevonásával. Szemléltetésre az eddigiektől eltérő típusú grafikon, az *egyensúlyi görbe* használatos. Egy ilyen hipotetikus görbét az 5.4. ábrán mutatunk be.



5.2. ábra LANGMUIR izotermák különböző hőmérsékleteken ($T_1 < T_2 < T_3$)

5.3. ábra A FREUNDLICH izoterma alakja $m > 1$ és $m < 1$ esetén

5.4. ábra Elegyadszorpciós egyensúlyi görbe

Az egyensúlyi görbén általában a móltörtöket ábrázoljuk. Megegyezés szerint x a gázfázisban mérhető móltört jele, y az adszorbens felületén mérhető. A jobban adszorbeálódó komponenst megegyezés szerint az 1 index, a rosszabbul adszorbeálódót a 2 index jelöli. A móltörtök maximális értéke 1 , ezért az egyensúlyi görbék tengelyeinek hossza mindig 1 , a görbék négyzetben foglalnak helyet.

Ha a két komponens egyformán adszorbeálódna, akkor az azt jelentené, hogy a felületen és a gázfázisban mindig megegyezik az összetétel, $x_1 = y_1$ minden esetben. Ilyenkor a négyzet átlója írná le az elegyadszorpciót.

Ha az 1 komponens minden x_1 érték mellett jobban adszorbeálódik a 2 komponensnél, akkor y_1 mindenütt nagyobb x_1 -nél, kivéve a végpontokat, a görbe az átló felett halad. A végpontok a tiszta komponenseket jelölik. Magától értetődik, hogy ha $x_1 = 0$, akkor $x_2 = 1$, vagyis csak a 2 komponens van jelen a gázfázisban. A felületen is csak ez tud megkötődni, y_1 értéke nulla lesz. Hasonló megfontolás érvényes az $x_2 = 0$ esetre.

Találkozhatunk olyan esettel is, amikor bizonyos összetétel-tartományban y_1 kisebb lesz x_1 -nél, a görbe az átló alá kerül. Ez azt jelenti, hogy ilyen gázösszetételnél a 2 komponens adszorbeálódik jobban.

Ha a felületen az 1 komponens móltörtje nagyobb, mint a gázfázisban, akkor azt mondjuk, hogy az 1 komponens *dúsul* a felületen.

Definiálhatunk egy paramétert, amellyel a dúsulást tudjuk jellemezni:

$$a = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}}. \quad (5.10.)$$

a neve *szелеktivitási együttható* vagy *elválasztási tényező*.

Mivel I a jobban adszorbeálódó komponenst jelöli, $a \geq 1$ mindig teljesül. Minél inkább meghaladja az 1-et az értéke, annál jobban dúsul az I komponens a felületen. Ha $a = 1$, akkor nincs dúsulás.

Az (5.10.) egyenletben szereplő törtet kicsit átalakítva érdekes eredményre jutunk:

$$a = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{x_2}{x_1} = \frac{y_1}{x_1} \cdot \frac{x_2}{y_2} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{D_1}{D_2}, \quad (5.11.)$$

ahol

$$D_1 = \frac{y_1}{x_1} \quad \text{és} \quad D_2 = \frac{y_2}{x_2}.$$

A két új mennyiség, D_1 és D_2 analóg az (5.2.) összefüggésben szereplő K megoszlási hányadossal. Ezek is koncentrációk hányadosai, csak itt a koncentrációkat móltörtben adtuk meg, emiatt ezeket is nevezhetjük megoszlási hányadosoknak, amelyek a felület és a gázfázis közötti megoszlásra vonatkoznak. (Figyelem! Itt a NERNST-féle megoszlási törvénnyel szemben nem állítjuk azt, hogy D_1 és D_2 állandó, csak definiáltuk a hányadosokat.) Az egyszerűség és a jobb érthetőség kedvéért mondhatjuk tehát, hogy a szelektivitási együttható megoszlási hányadosok hányadosa.

Ha $a > 1$, akkor a két komponens az adott adszorbensen lezajló adszorpció segítségével elválasztható egymástól (lásd a például a 6.3.2. illetve a 8. fejezetet). Ha a szelektivitási tényező lényegesen eltér az egységtől, ráadásul az erősebben adszorbeálódó komponens parciális nyomása lényegesen kisebb a gyengébben adszorbeálódóénál, akkor gyakorlatilag teljes elválasztás érhető el. Így működnek például a gázálcok adszorpciós szűrőbetétei, amelyek a levegőből ki tudják választani és meg tudják kötni az egészségre ártalmas szennyező anyagokat, míg az oxigént átengedik. Mivel a értéke az adszorbens anyagi minőségétől is erősen függ, a gázálcokban minden veszélyes anyaghoz a neki megfelelő szűrőbetétet kell használni.

Oldott anyagok adszorpciójára is felírható a LANGMUIR izotermához hasonló egyenlet:

$$n_s = a' \frac{c}{b' + c},$$

ahol c az oldott anyag koncentrációját jelöli, a' és b' a koncentrációtól független állandók.

Az egyenlet érvényessége azonban nagyon szűk körű, mivel szó sincs ideális gázállapotról, hiszen oldatból történik az adszorpció. Az oldat mindig legalább két komponenst tartalmaz, nevezetesen az oldószert és az oldott anyagot, így mindig versengő adszorpcióval találkozunk, ugyanis az oldószert molekulái is adszorbeálódhatnak, így még inkább érthető az összefüggés érvényességének korlátozottsága.

Az izoterma kezdeti, kis koncentrációkhoz tartozó szakasza esetenként leírható lineáris összefüggéssel:

$$n_s = Kc,$$

a gázadszorpcióhoz hasonlóan. Oldatok adszorpciójánál azonban a lineáris koncentráció-tartomány szűk, illetve sok esetben csak durva közelítéssel tekinthetjük lineárisnak még az izoterma kezdeti szakaszát is.

5.6. Az adszorbensek jellemzése; a legfontosabb adszorbensek

5.6.1. Általános jellemzők

Az adszorbensek minőségét többnyire három tulajdonsággal jellemezhetjük: a *kapacitással*, az *aktivitással* és a *szelektivitással*, de fajlagos felületük és a felület polaritása is fontos. A három fogalom elkülönítése alapvető fontosságú. A kapacitás talán a legegyszerűbb fogalom, általában **az adszorbens egységnyi tömege által adszorbeálható anyag mennyiségét** jelenti. Értékét megadhatjuk *g/g*-ban vagy *mol/g*-ban is. Szorosan összefügg az adszorbens fajlagos felületével, hiszen minél nagyobb egy adszorbens fajlagos felülete, annál több anyagot képes adszorbeálni. Általában a nagy kapacitású adszorbenseket tekintjük értéke-sebbeknek.

Az aktivitás **a kötőképesség erősségét** jelenti, azaz minél erősebben képes egy adszorbens egy anyagot megkötni, annál aktívabb. Ez nem függ össze a felület nagyságával, annál inkább a felület és az adszorptívum között ható erőekkel, vagyis az adszorpciós hővel. Ha egy adszorbens nagyon aktív, az azt jelenti, hogy az adszorbeált anyagot erősen köti, nehéz róla eltávolítani. Ha egy anyagot adszorpció után vissza akarunk nyerni, el akarjuk távolítani az adszorbens felületéről, akkor a közepes aktivitású adszorbens használata a megfelelő.

A szelektivitás az (5.10.) összefüggéssel definiált szelektivitási tényezővel hozható kapcsolatba. **Egy adszorbens annál szelektívebb az 1 komponensre nézve a 2 komponenssel szemben, minél nagyobb a rendszerben érvényes szelektivitási együttható.** Mivel a szelektivitás értékelésénél mindig két adszorptívum szerepel, nem mondhatjuk azt, hogy egy adszorbens általában szelektívebb, mint a másik, hanem csak azt, hogy szelektívebb az 1 anyagra nézve 2-höz képest, mint egy másik adszorbens.

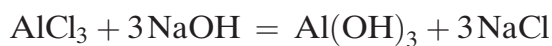
Kvalitatív jellemző az adszorbens felületének polaritása, ami segítséget nyújthat egy adott feladatra megfelelő adszorbens kiválasztásához. Összefügg a szelektivitással és az aktivitással is, általánosságban egy apoláros felület szelektívebben adszorbeálja az apoláros anyagokat a polárosokhoz képest, mint egy poláros felület, és erősebben is köti őket. A poláros adszorbensek természetesen a poláros anyagokat kötik erősebben, azokra nézve szelektívek.

Fontos paraméter az adszorbens szemcsemérete is. Nem porózus adszorbenseknél a szemcseméret csökkenésével nő a fajlagos felület és így a kapacitás is, porózus adszorbenseknél azonban ilyen közvetlen összefüggés nincs, a szemcseméretnek csak másodlagos jelentősége van. Magától értetődőnek tűnik a kapacitás növelése érdekében a szemcseméret csökkentése, vagyis az adszorbens aprítása, ennek azonban vannak technikai határai. Sokszor használjuk az adszorbenseket oszlopba töltve úgy, hogy folyadékot vagy gázt áramoltatunk át rajta (8.1. fejezet, 17.3. fejezet). Ha a szemcseméret nagyon kicsi, akkor az áramoltatáshoz esetleg olyan nagy nyomás szükséges, ami egy adott rendszerben a szerkezeti anyagok nem elegendő szilárdsága vagy a vizsgálandó komponensek instabilitása miatt már nem biztosítható.

5.6.2. A legfontosabb adszorbensek

5.6.2.1. Alumínium-oxid

Mesterségesen állítjuk elő, például a következő egyenlet szerint:



Alumínium-klorid vizes oldatából lúg hatására alumínium-hidroxid csapódik ki. Kimossuk belőle a sótartalmat, majd az igényeknek megfelelően szárítjuk és hőkezeléssel víztelenítjük.

Tulajdonságait az előállítás módja alapvetően befolyásolja. A hevítés során több fázisátmenet történik, különböző összetételű alumínium-oxidhidrátok képződnek. 600–850 °C között az igen aktív α -alumínium-oxid keletkezik, amely tovább hevítve 1000 °C-on a nem porózus *korund*dá alakul. A korund nagyon kemény anyag, csiszolóporként alkalmazzák, illetve csiszolásra, polírozásra alkalmas eszközöket készítenek belőle. Adszorpciós aktivitása elhanyagolható. Csupán az érdekesség kedvéért említjük meg, hogy a smaragd és a zafír a korund kissé szennyezett változatai.

Az alumínium-oxid az előállítás módja miatt eredően tartalmaz egy kevés maradék lúgot, ilyenkor bázisos alumínium-oxidnak nevezzük. Ha semleges alumínium-oxidra van szükség, akkor a bázisosat vízzel addig mossuk, míg a lefolyó mosóvíz semleges nem lesz. Savas alumínium-oxidot sósavas mosást követő vizes öblítéssel kaphatunk.

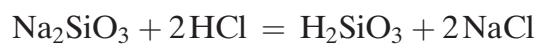
Mindegyik típusnak megvan a saját alkalmazási területe, egymással általában nem helyettesíthetők. A kereskedelemben szabványosított alumínium-oxid adszorbensek szerezhetőek be, általában a BROCKMANN skálát használjuk (például Brockmann IV-es alumínium-oxid).

Az alumínium-oxid felülete poláros, a fajlagos felület nagysága a minőségtől és összetételtől függ, általában a 200–400 m²/g tartományban változik.

Az adszorbenseknél szokásos eljárás az *aktiválás*. Ez általában hőkezeléssel történik, és az aktivitás növekedését eredményezi. A levegőn tartott adszorbensek különböző anyagokat, a polárosak elsősorban vizet kötnek meg állás közben. Az aktiválás az ilyen kötött anyagok eltávolítását jelenti. Az alumínium-oxidokat használat előtt általában a módszerleírásoknak megfelelően aktiválni kell.

5.6.2.2. Szilikagél

A szilikagél szintén mesterségesen előállított anyag, vízüvegből savas kicsapással nyerhető:



Ha a reakcióban keletkező kovasavat kimossuk és megszáritjuk, akkor kapjuk a szilikagélt. Tulajdonságai az előállítás körülményeitől függően széles határok között változnak. Aktivitása a felületén megkötött víz mennyiségének növekedésével erősen csökken. Mivel 200 °C felett maga is vizet veszít és romlanak tulajdonságai, maximum 150 °C-on szabad aktiválni.

A módszerek sokszor úgy adják meg a felhasználandó szilikagél aktivitását, hogy hány tömegszázalék vízzel kell dezaktiválni. Ennek megvalósítása úgy történik, hogy a szilikagélt 150°C-on több órán át melegítve aktiváljuk, majd a számított mennyiségű vizet hozzáadjuk és légmentesen lezárva hosszabb ideig, általában 15-45 percig rázzuk.

Ha a szilikagél sokáig állt felhasználás előtt, és ezért aktivitása bizonytalan, az aktiválás-dezaktiválás műveletét meg kell ismételni.

Felülete erősen poláros, fajlagos felületének nagysága 250–800 m²/g lehet.

Egy különleges módszerrel, amely már régről ismeretes, nagyobb molekulákra erősen szelektívvé tehetjük a szilikagélt. A módszer neve *molekuláris lenyomatkészítés*. Ha például metilnarancs jelenlétében csapjuk ki az oldatból a kovasavat, akkor a csapadék körbeveszi a metilnarancs molekuláit. Ha a szárítást követően kioldjuk a metilnarancsot, akkor a molekula lenyomata ott marad a gélben. A lenyomat egy festékelegyből erősen szelektíven képes a metilnarancsot megkötni. Optikai izomerek elválasztására is alkalmas ez a technika, ha a gélt úgy választjuk le, hogy csak az egyik izomer van jelen a reakcióelegyben. A módszert napjainkban újra felfedezték, elterjedten alkalmazzák bonyolult nagymolekulák szelektív adszorpciójára és ezzel kinyerésükre.

5.6.2.3. Szilikátok

A szilikátok általában bányászott, ritkán mesterségesen előállított anyagok. Általában a bányászott szilikátokat alkalmazzuk az analitikában, ezek közül is elsősorban a kovaföldet. Ezek kovamoszatok leülepedett vázainak megkövesedése útján keletkeztek. Kibányászás után szükség szerint őrlik, savval vagy lúggal mossák és szárítják őket. Fajlagos felületük és aktivitásuk is kicsi, ezért nem is adszorbensként, hanem általában *szűrési segédanyagként* vagy *hordozóanyagként* használjuk őket. Márkanéveik változatosak: Kovaföld, Kieselguhr, Celite, Diatomaceous Earth, Hyflow Supercel stb. néven is előfordulhatnak, és ezek egymással általában jól helyettesíthetők.

Alapvetően tehát nem adszorbensek, csupán a kémiai rokonság és a felhasználási területük miatt kerültek be a fejezetbe.

5.6.2.4. Aktív szenek

Az aktív szeneket általában természetes eredetű szerves anyagokból elszenesítéssel, azaz levegőtől elzárt térben történő hevítéssel állítják elő. A hevítés során a szerves anyagok túlnyomó része elbomlik és gáz vagy folyadék formájában távozik, elvileg csak a szénváz marad vissza. A gyakorlatban azonban szenesítés után a termék a pórusaiban még sok szerves anyagot tartalmaz, ezt utólagos aktiválással távolítják el. Az utókezelés történhet oxigén, egyéb gázok vagy vízelvonó anyagok jelenlétében történő hevítéssel.

A keletkező termék fajlagos felülete, mivel porózus, nagyon nagy lehet, elérheti az 1200 m²/g értéket is. Felülete általában apoláros.

Mint neve is mutatja, nagyon aktív, ez tisztítási feladatoknál előnyt, elválasztásoknál, ahol az adszorbeált anyagot is vissza akarjuk nyerni, inkább hátrányt jelent. Hátrányos tulaj-

donsága fekete színe is, mivel még színes anyagok adszorpciója sem követhető szemmel a felületén.

5.7. A diffúzió

Az 5.1. fejezetben példaként már említett limonádében a cukor kevergetés nélkül is feloldódik, illetve a már feloldódott cukor keverés nélkül is egyenletesen eloszlik az oldatban, ha kellő ideig várunk. Másik példa: ha egy ammónium-hidroxidos üveget kinyitunk, akkor az ammónia szagát az üveg szájához közel hajolva megérezzük, és minél tovább várunk, annál távolabb is érezhető lesz az ammóniaszag. Mi a közös a két jelenségben?

Ha meg akarjuk ragadni a folyamatok lényegét, akkor azt kell észrevennünk, hogy mindkét rendszerben vannak eltérő koncentrációjú helyek. A cukoroldat alján kezdetben nagyobb a cukor koncentrációja, mint feljebb, az ammónium-hidroxid oldat felett pedig nagyobb az ammónia koncentrációja, mint az üvegtől távolabb. A koncentrációkülönbség egy olyan vándorlási folyamatot indít el, amelyben az anyag a nagyobb koncentrációjú helyekről a kisebbek felé mozog. Hogyan értelmezhetjük ezt a mozgást? Tekintsük az 5.5. ábrát!

Az ábrán egy cső metszete látható vázlatos formában. A csőben felülről lefelé csökkenő koncentrációjú oldat található. Az x koordinátájú helyen a koncentráció c , az $x + dx$ koordinátájú helyen $c + dc$, de a keresztmetszetekben, vízszintes irányban a koncentráció nem változik.

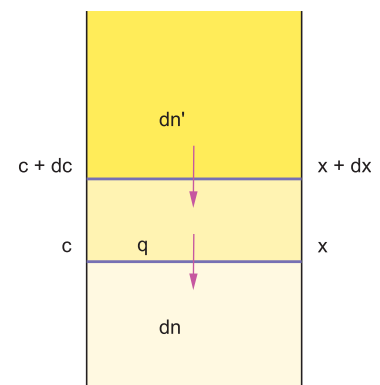
Egy adott rétegben körülbelül a részecskék felének van x irányú, a másik felének $-x$ irányú sebességkomponense. Tekintsünk két réteget! Az előbbi réteg felett legyen egy másik, amiben több oldott anyag van, magasabb a koncentrációja! Itt is a molekuláknak körülbelül a fele mozog x , fele $-x$ irányba, de ez a fél több, mint az előző rétegben lévő oldott molekulák számának fele. A felső rétegből tehát több molekula lép át az alsóba, mint amennyi az alsóból a felsőbe. Ahol kevesebb az oldott molekula, arrafelé történik a vándorlás.

A koncentráció megváltozása a dx távolságon tehát dc . Nyilvánvaló, hogy minél kisebb dx , illetve minél nagyobb dc , a koncentráció annál gyorsabban változik. A koncentráció változási sebességének mértéke a $\frac{dc}{dx}$ hányados, a koncentráció deriváltja, amit általában *koncentráció gradiens*nek nevezünk.

Egy adott felületen átdiffundáló részecskék száma arányos a felület nagyságával, azaz q -val, a rétegre merőleges koncentráció gradienssel, valamint a megfigyelés idejével, azaz dt -vel:

$$dn \sim -q \frac{dc}{dx} dt.$$

A jobboldalon a negatív előjel arra utal, hogy az anyag vándorlási iránya a koncentráció gradienssel ellentétes. (A koncentráció x növekedésével nő, míg a vándorlás a csökkenő x -ek irányába történik.) Ahhoz, hogy az arányosságból egyenlet legyen, be kell vezetnünk



5.5. ábra A diffúzió jelensége

egy arányossági tényezőt. Ennek neve *diffúziós állandó* vagy *diffúziós együttható*, jele általában D . Beírva az arányosságba egyenlőséget kapunk:

$$dn = -Dq \frac{dc}{dx} dt, \quad (5.12.)$$

kicsit átrendezve

$$\frac{dn}{dt} = -Dq \frac{dc}{dx}. \quad (5.13.)$$

A diffúziós állandó nagysága gázoknál néhány tized cm^2/s , míg folyadékoknál $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ nagyságrendű. A nagy eltérés abból adódik, hogy a gázmolekulák két ütközés között viszonylag nagy utat képesek megtenni, így D értéke viszonylag nagy. Folyadékban csak úgy változtathat helyet egy részecske, ha van számára üres hely a szomszédságában, de ekkor is csak nagyon kicsi utat tud megtenni, ezért D értéke kicsi lesz.

Az (5.12.) illetve az (5.13.) összefüggés *Fick* első törvényének két kissé különböző alakja egydimenziós, azaz csak x irányú vándorlást feltételezve. (Adolf Eugen Fick német fiziológus és biofizikus volt, 1829 és 1901 között élt.) Az (5.13.) összefüggésben szereplő $\frac{dn}{dt}$ hányados a diffúzió *sebessége*. Kimondhatjuk tehát, hogy a diffúzió annál gyorsabb, minél nagyobb a koncentráció-gradiens, azaz minél kisebb távolságon belül minél nagyobbat változik a koncentráció, minél nagyobb a felület, amelyen keresztül a diffúzió történik, és minél nagyobb a diffúziós állandó.

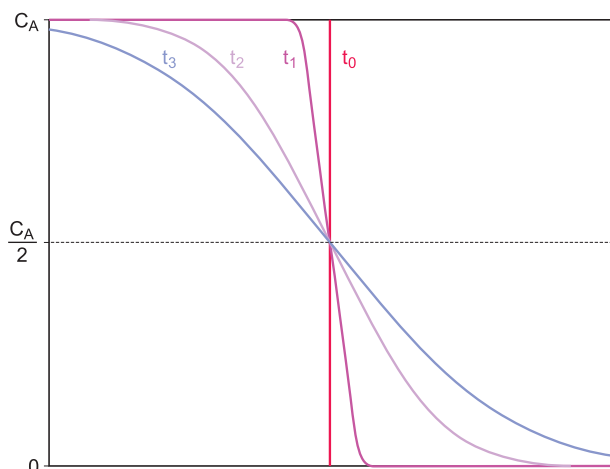
Az egyenlet típusa szerint differenciálegyenlet, megoldása egy

$$c = f(x, t)$$

függvény, ami megadja a koncentráció mindenkori értékét bármely x koordinátára. Ilyen függvény általánosan nem ismeretes, speciális esetekre léteznek megoldások.

Nézzünk meg két egyszerű modellt, a matematikai összefüggéseket most már mellőzve, hogy időben hogyan zajlik a diffúzió!

Az 5.6. ábrán egy vízszintes cső vázlatos rajzát látjuk. A csövet középen válaszfal osztja két egyenlő térfogatú részre. Baloldalon kezdetben az A anyag c_A koncentrációjú oldata, a jobb oldalon tiszta oldószer van. A csövet olyan koordinátarendszerbe tesszük, amelynek függő-



5.6. ábra Oldott anyag diffúziója tiszta oldószerbe

leges tengelyén a koncentrációt, a vízszintesen a cső hosszát ábrázoljuk! A maximális c_A koncentráció jelzése essen egybe a cső felső szélével! Amíg a válaszfal benn van a cső közepén, addig A koncentrációja a baloldalon c_A , a jobboldalon zérus. A koncentráció grafikonja egy tört vonal, függőleges közepét a t_0 -val jelölt vonal mutatja. Amint kihúzzuk a válaszfalat, A elkezd diffundálni jobbra, koncentrációja a középvonaltól balra kissé lecsökken, jobbra pedig megnő.

Ezt az állapotot a t_1 -gyel jelölt vonal mutatja. Az idő előrehaladásával a diffúzió

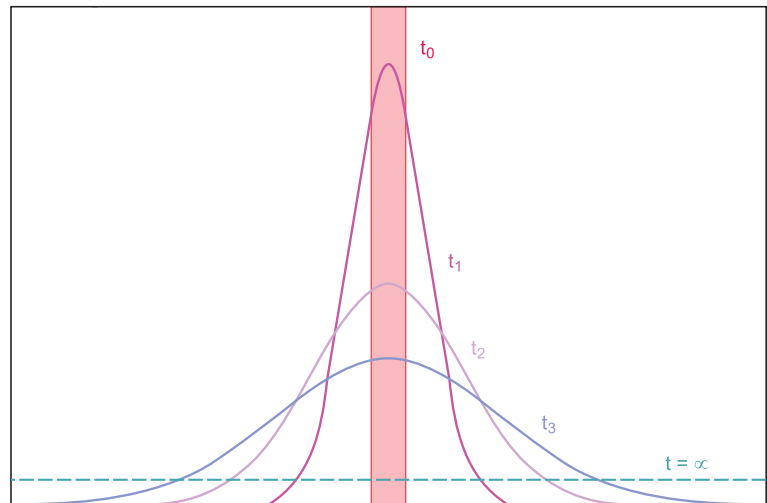
hatására a koncentrációváltozás egyre szélesebb rétegre terjed ki, a középtől balra a koncentráció csökken, jobbra nő. Ezeket a közbenső helyzeteket a t_2 és a t_3 jelű vonal mutatja. Ha elegendő ideig várunk, akkor A koncentrációja mindenütt $\frac{c_A}{2}$ lesz. Ezt a helyzetet a középső vízszintes egyenes mutatja.

Ez a kísérlet a gyakorlatban viszonylag körülményesen végezhető csak el, a következő folyamat viszont nagyon gyakran játszódik le.

Ha kezdetben az A anyag oldata csak egy keskeny sáv vagy dugó a csőben, amit például injekciós tűvel történő befecskendezéssel tudunk létrehozni, akkor a kialakuló viszonyokat az 5.7. ábra szemlélteti.

A sávból a diffúzió mindkét irányban megindul. Mivel a sáv keskeny, közepén is hamar elkezd csökkenni a koncentráció. A sáv egyre inkább szétterül, a maximális koncentráció értéke, amely a sáv közepénél található, egyre kisebb lesz. A koncentráció-profilok alakja a normális eloszlás sűrűségfüggvényének görbéjére emlékeztet.

Ha kellően sokat várunk, akkor az A anyag egyenletesen eloszlik a cső teljes hosszában, koncentrációja egyenletesen alacsony lesz mindenütt.



5.7. ábra Egy komponens keskeny sávjának szétterülése az idő előrehaladtával

A később tárgyalandó anyag megértéséhez tehát annyit jegyezzünk meg, hogy ha egy, az A anyagot nem tartalmazó fázis belsejében létrehozunk egy olyan sávot, amelyben megtalálható az A anyag, akkor ez az A -t tartalmazó sáv az idő előrehaladtával a diffúzió miatt egyre szélesebb lesz, míg benne A maximális koncentrációja egyre csökken. A folyamat neve *természetes sávszélesedés*, attól függetlenül zajlik, hogy a folyadék a csőben áramlik-e vagy sem.

A diffúziós együttható gázok esetében változik a nyomással, a hőmérséklettel és a molekulatömeggel.

Ha a gáz nyomása megnő, akkor lecsökken benne a molekulák közepes szabad úthossza, azaz a molekulák rövidebb utak megtétele után ütköznek egymással. Emiatt D csökken a nyomás növekedésével, pontosabban fordítottan arányos a nyomással.

Ha a hőmérséklet emelkedik, akkor ezzel a molekulák kinetikus energiája és a sebessége emelkedik, tehát a diffúzió is gyorsabb lesz. D egyenes arányban változik a hőmérséklet négyzetgyökével.

A nagyobb molekulák diffúziója lassúbb, D fordítva arányos a molekulatömeg négyzetgyökével. Ennek magyarázata viszonylag egyszerű. Ha a hőmérséklet a rendszerben mindenütt azonos, akkor a molekulák átlagos mozgási energiája megegyezik. Kisebb tömegű molekulának csak úgy lehet ugyanakkora a mozgási energiája, mint a nagyobbaknak, ha a sebessége nagyobb. Ha a sebessége nagyobb, akkor gyorsabban vándorol, gyorsabban diffundál.

Oldatokban a diffúziós együttható változásának tendenciái hasonlóak, de nem kapunk ilyen egyszerű arányosságokat.

A diffúzió számos folyamatban szerepet játszik. Ilyen az összes jelenség, amiket az előzőekben tárgyaltunk, tehát a gázok oldódása, a folyadékok elegyedése, a folyadék-folyadék extrakció illetve az adszorpció is. Az egyensúly beállása mindig diffúzió következménye. Teljesen világos, hogy a NERNST-féle megoszlási egyensúly beáll akkor is, ha a két folyadékfázist egymásra rétegezzük és magára hagyjuk a rendszert; az oldott anyag megfelelő mennyisége a határfelületen lassan átdiffundál a másik fázisba. Az egyensúly beállítását azonban a fázisok összerázásával nagyságrendekkel gyorsíthatjuk meg, a rázással ugyanis egyrészt sokszorosára növeljük a határfelületet, másrészt kiegyenlítjük a koncentrációkat a fázisokon belül, így a határfelület két oldalán nagyobb lesz a koncentrációkülönbség.

Csupán érdekességként említjük meg, hogy a diffúzió jelenségét koncentrációkülönbség kialakítására is lehet használni. Ennek egyik gyakorlati példája az urán dúsítása. A természetes uránnak körülbelül 0,7%-a a ^{235}U izotóp, 99,3%-ot a 238-as tömegszámú izotóp tesz ki. Az atomerőművek 3-4% ^{235}U tartalmat, az atombombák 90% feletti koncentrációt igényelnek, a 235-ös izotóp koncentrációját tehát növelni kell. A két uránizotóp kémiai tulajdonságai teljesen megegyeznek, csak a tömeg szerinti elválasztás jöhet szóba. Az egyik megoldás a diffúzió alapul.

Az uránból urán-hexafluoridot állítanak elő, ami standard közönséges hőmérsékleten szilárd, $56,5^\circ\text{C}$ -on viszont már szublimál. Ha gőzét meghatározott vastagságú porózus szilárd anyaggal hozzák érintkezésbe, akkor belediffundál a pórusokba. Ha a pórusok elegendően kicsik, akkor fékezik a diffúziót, emiatt a kisebb tömegű molekula kicsit gyorsabban vándorol. A szilárd anyag túloldalán kilépő elegyben kicsivel több lesz a 235-ös izotóp. A folyamatot a kilépő eleggyel megismételve további dúsulás érhető el, megfelelő számú lépéssel a kívánt dúsulás elérhető.

A diffúzióval további tanulmányainkban, elsősorban a biológiai jellegű kurzusokon sokszor fogunk találkozni, mivel a biológiai rendszerek működésében jelentősége alapvető.

Kérdések, feladatok

1. Fogalmazza meg, mit jelent a fázis illetve a komponens fogalma!
2. Mondjon példát többkomponensű homogén és többkomponensű heterogén rendszerekre!
3. Mi befolyásolja a gázok folyadékokban való oldhatóságát?
4. Írja fel a NERNST-féle megoszlási törvényt és értelmezze!
5. Írja fel a LANGMUIR izoterma egyenletét és értelmezze! Hogyan alakul az izoterma nagyon kicsi illetve nagyon nagy nyomáson?
6. Definiálja a szelektivitási együtthatót!
7. Hogyan függ a diffúziós állandó gázokban a hőmérséklettől, a nyomástól illetve a molekulatömegtől?

6. ELVÁLASZTÁSI MŰVELETEK

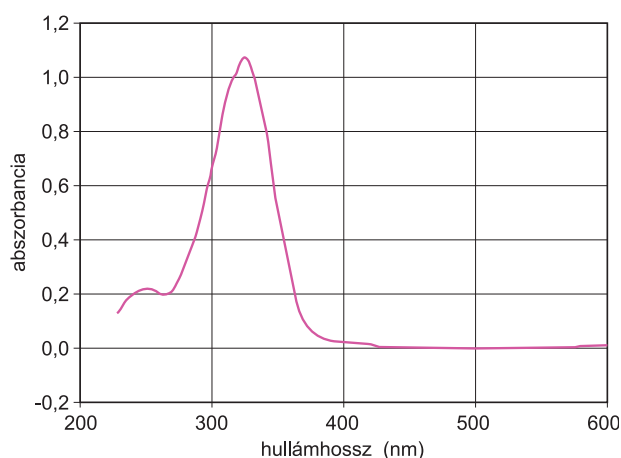
6.1. Definíciók

A definíciók kimondása előtt nézzünk két gyakorlati példát!

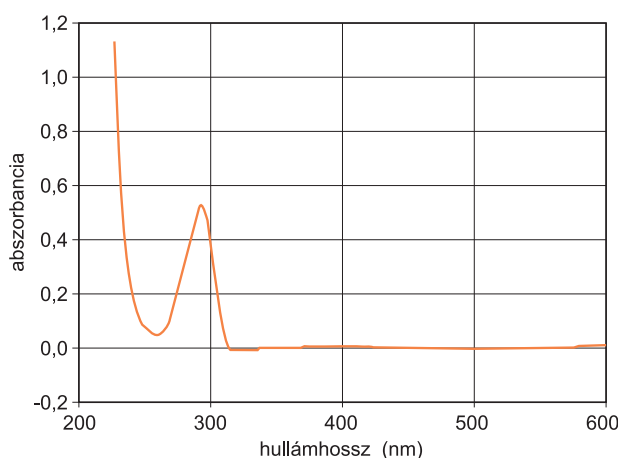
A víz-alkohol elegyek alkoholtartalma az elegy sűrűségének megméréseivel nagyon pontosan meghatározható. A pálinka gyakorlatilag ilyen elegynek tekinthető, a benne lévő egyéb anyagok koncentrációja nagyon kicsi. Sűrűségméréssel a vizes cukoroldat cukortartalmát is megkaphatjuk. Ha likőrrel találkozunk, akkor az összetétel megállapításához a sűrűségmérés önmagában nem elegendő. Mivel a sűrűséget az alkohol- és a cukortartalom egyaránt befolyásolja, nem tudhatjuk, hogy egy adott sűrűségérték milyen víz-alkohol-cukor arány miatt áll elő. Egyszerűbben is meggondolhatjuk a dolgot: egyetlen sűrűségadatból nem kaphatunk meg két koncentrációt.

A feladatot úgy tudjuk megoldani, hogy a likőr alkoholtartalmát ledesztilláljuk, felfogjuk, és megmérjük külön a desztillátum (víz-alkohol elegy) és a desztillációs maradék (vizes cukoroldat) sűrűségét. A desztillálással az alkoholt és a cukrot *elválasztottuk* egymástól.

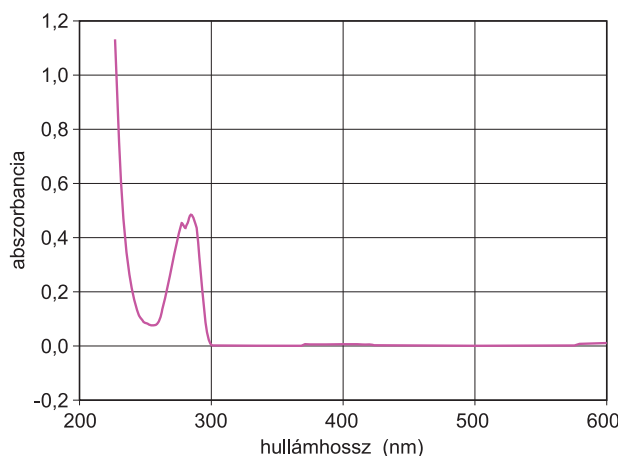
A másik, tantárgyunkhoz közelebbi példa zsíroltható vitaminok, retinol (A-vitamin), α -tokoferol (E-vitamin) és egy származék, E-vitamin-acetát meghatározása. A meghatározást spektrofotometriás módszerrel kívánjuk végrehajtani. A komponensek abszorpciós spektrumai a 6.1., 6.2. és a 6.3. ábrán láthatók. Az A-vitamin abszorpciós maximuma 325 nm-nél van. Ha egyedül szerepel az oldatban, akkor koncentrációja kalibrációs görbe felvétele után gyorsan és egyszerűen meghatározható a 325 nm-en mért elnyelése alapján. Hasonlóan meghatározhatjuk az E-vitaminszintet önmagában 291, illetve az E-vitamin-acetátot 284 nm-en. Ha azonban a komponensek együtt vannak jelen az oldatban, akkor problémák adódnak. Az A-vitamin és az E-vitamin esetében a maximális elnyelések hullámhosszai eltérnek ugyan, de az A-vitaminnak is van elnyelése 291 nm-en, illetve az E-vitaminnak is egy kevés 325 nm-en. Egy olyan oldatnak az elnyelési spektruma, amelyben mindkét vitamin jelen



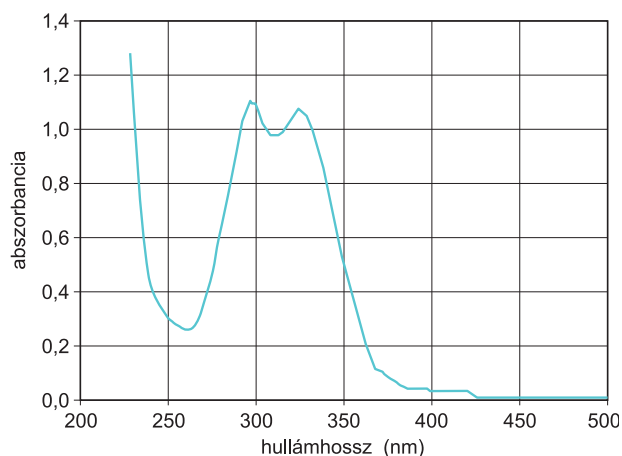
6.1. ábra Az A-vitamin abszorpciós spektruma metanolban



6.2. ábra Az E-vitamin abszorpciós spektruma metanolban



6.3. ábra Az E-vitamin-acetát abszorpciós spektruma metanolban



6.4. ábra A-vitamint és E-vitamint is tartalmazó metanolos oldat spektruma

van, a 6.4. ábrán látható. Látjuk, hogy a spektrum a két egyedi spektrum kombinációja. A LAMBERT–BEER-törvény szerint az abszorbancia (fényelnyelés) egyenesen arányos a koncentrációval:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} c l,$$

ahol A az abszorbancia, ε az abszorpciós együttható, c a vizsgált komponens koncentrációja, l a fény úthossza a mintában, λ a fény hullámhossza.

Egyforma kuvettákat használunk egy mérés során (általában 1 cm-eseket, tehát $l = 1$ cm), vagyis egy mérésnél l állandó, ahogyan adott komponensnél adott hullámhosszon ε is állandó. A két állandó egy harmadikban összevonható:

$$\varepsilon_{\lambda} l = f_{\lambda},$$

vagyis

$$A_{\lambda} = f_{\lambda} c. \quad (6.1.)$$

Az új arányossági tényező, f_{λ} értéke a kalibrációs egyenes iránytangense. (A számítások egyszerűsítése érdekében feltételezzük, hogy a kalibrációs egyenes tengelymetszete nulla vagy elhanyagolhatóan kicsi. A valóságban a mérések pontatlansága miatt ez nincs mindig így.)

Az A- és az E-vitamint egyaránt tartalmazó oldatban az abszorbancia 291 és 325 nm-en egyaránt a két anyag abszorbanciájából tevődik össze:

$$A_{K, 291} = A_{A, 291} + A_{E, 291}$$

és

$$A_{K, 325} = A_{A, 325} + A_{E, 325}.$$

A K index a vitaminok elegendőre, A index az A-vitaminra, E az E-vitaminra utal. Mindkét egyenlet jobboldalát átalakíthatjuk a összefüggést felhasználva:

$$A_{K, 291} = f_{A, 291} c_A + f_{E, 291} c_E \quad (6.2.)$$

és

$$A_{K, 325} = f_{A, 325} c_A + f_{E, 325} c_E. \quad (6.3.)$$

A két koncentráció a (6.2.) és a (6.3.) egyenletből álló lineáris egyenletrendszer megoldásával meghatározható. Az egyenletekben szereplő f faktorokat úgy kapjuk meg, hogy mindkét anyag kalibrációs görbéjét felvesszük mindkét hullámhosszon, az A_K értékeket pedig úgy, hogy megmérjük a két vitamint tartalmazó vizsgálandó elegy abszorbanciáját szintén mindkét hullámhosszon. Ezek után következhet az egyenletrendszer megoldása. Látjuk, hogy két komponens meghatározásához két abszorbanciamérés kell, mert két egyenletünk van. Általánosságban ahány komponens meg akarunk határozni, annyi abszorbanciamérésre és hullámhosszanként annyi f faktorra lesz szükségünk. Ha az anyagok spektrumai jelentősen eltérnek, mint a fenti példánál, akkor a meghatározás nem okoz problémát.

Figyeljük meg a 6.1. és a 6.2. ábrán, hogy az A-vitamin abszorpciós együtthatója sokkal nagyobb 325 nm-en, mint 291 nm-en (abból látható, hogy az abszorbanciája ott sokkal nagyobb), az E-vitaminnál ez meg éppen fordítva van! Tehát

$$\frac{\varepsilon_{A, 325}}{\varepsilon_{A, 291}} \neq \frac{\varepsilon_{E, 325}}{\varepsilon_{E, 291}},$$

ezzel párhuzamosan

$$\frac{f_{A, 325}}{f_{A, 291}} \neq \frac{f_{E, 325}}{f_{E, 291}}. \quad (6.4.)$$

Emiatt oldható meg az egyenletrendszer. Minél nagyobb az eltérés a két arány között, annál megbízhatóbb a megoldás. Az ideális eset az, amikor egyik hullámhosszon az egyik faktor (illetve abszorpciós együttható) nulla az egyik komponensnél, a másik hullámhosszon pedig a másik komponens faktora nulla. Ilyenkor ténylegesen nincs is kétismeretlenes egyenletrendszerünk, hiszen mindkét egyenlet jobboldalán csak egy-egy tag marad, az egyenletekből a komponensek koncentrációi rögtön kifejezhetők. Ilyenkor azt mondjuk, hogy egyik komponens *nem zavarja* a másik meghatározását, vagy azt, hogy a komponensek *zavarásmentesen, egymástól függetlenül* meghatározhatók.

Minél közelebb van egymáshoz a (6.4.) összefüggés két oldalának értéke, annál bizonytalanabb a meghatározás, annál pontatlanabb lesz az eredmény. Ha a két arány egyenlő vagy nagyon közeli, akkor nem határozható meg a két komponens koncentrációja egymás mellett.

Gyakran előfordul, hogy a spektrumok lefutása nagyon hasonló, mint például az E-vitaminé és az E-vitamin-acetaté (6.2. és 6.3. ábra). Matematikai szempontból ez azt jelenti, hogy nem találunk két olyan hullámhosszt, amelyeknél az f faktorok aránya jelentősen eltér a (6.4.) összefüggésnek megfelelően, ezért a feladat ilyen egyszerűen, vagyis néhány abszorbanciaméréssel nem oldható meg, más megoldást kell keresnünk.

Mindezek után fogalmazzuk meg a problémát általánosabban!

A spektrum két koordinátája közül a hullámhossz, azaz a vízszintes koordináta a meghatározandó anyag *minőségére* utal, ugyanis az abszorpciós maximum *helye* jellemző az anyag minőségére. Az abszorbancia *értéke*, azaz a függőleges koordináta az anyag *koncentrációjával* arányos. Mondhatjuk tehát, hogy az abszcissza a minőségi, az ordináta a mennyiségi koordináta, illetve tengely.

Hasonló felépítésű diagramokat kaphatunk emissziós színképelemzésnél, ahol a kibocsátott fény hullámhossza a minőségi, intenzitása a mennyiségi koordináta. *HPLC-* illetve *gázkromatogramokon* (17.8., 17.9., 17.13., 16.9. ábra) a *retenció idő* a minőségi, a *csúcsmagasság* a mennyiségi koordináta, míg *tömegspektrumokon* (15.1. ábra) a *tömegszám* a minőségi, az

intenzitás a mennyiségi koordináta. A két utóbbi diagramtípus még nem szerepelt tanulmányainkban, ismertetésükre a jegyzet későbbi részeiben kerül sor.

Ha a minőségi koordinátán minden meghatározandó komponenshez találunk olyan helyet, amelyen az adott komponens hozzájárulása a mennyiségi koordináta értékéhez sokkal nagyobb, mint a többié, akkor a komponensek egymás mellett meghatározhatóak, az eljárást *szelektívnek* nevezzük. (Ekkor kapjuk a megoldható többismeretlenes egyenlet-rendszeret.) Ha sikerül olyan értékeket kiválasztani a minőségi koordinátán, hogy *mind-egyik* helyen csak *egyetlen* komponens adja a mennyiségi koordináta értékét, a többi hozzájárulása zérus, akkor *ideálisan szelektív* az eljárás, a komponensek ilyenkor nem zavarják egymás meghatározását. Ez a helyzet például jól megválasztott gázkromatográfiás eljárások esetében (17. fejezet).

Ha az egész minőségi koordináta mentén csak egyetlen komponens ad jelet, akkor az eljárást *specifikusnak* nevezzük.

Azt, hogy egy eljárás specifikussága előny vagy hátrány, nem lehet egyértelműen eldönteni. Nagyon jó, ha egy mintából egy komponens zavarás nélkül meghatározható. Ha viszont ugyanabból a mintából másik komponens is meg akarunk határozni, akkor másik specifikus eljárás kell, egy harmadikhoz még egy, és így tovább. Ezt az elvet követi például a klinikai kémia. A vér illetve vérszérum komponenseit legtöbbször specifikus eljárásokkal határozza meg, ezért ahány komponens vizsgál, annyi eljárásra van szüksége.

Másfajta megoldást kínálnak az ideálisan szelektív eljárások, ilyenekkel párhuzamosan akár 50-100 különböző komponens koncentrációja is meghatározható. Ilyen eljárásokkal a későbbi fejezetekben bőségesen fogunk találkozni.

Gyakran előfordul, hogy *vegyületcsoportokra* specifikus egy adott eljárás. Például a HPLC-ben a fluorimetriás detektorok (16.4.6. fejezet) csak fluoreszkáló anyagokra adnak jelet, vagy a lángfotometriás detektor (17.3.5. fejezet) a gázkromatográfiában 394 nm-en csak kénvegyületekre ad jelet.

Ha nem áll rendelkezésünkre olyan eljárás, amely szelektív vagy specifikus a meghatározni kívánt komponensre, akkor az adott komponens *el kell választani* a zavaró anyagoktól.

Az elválasztások olyan analitikai illetve ipari eljárások, amelyek alkalmasak különböző keverékek komponenseinek elkülönítésére, vagy egyes anyagok tisztítására.

Akkor is kell elválasztást alkalmaznunk, ha a minta valamelyik komponense valamilyen egyéb módon zavarja a meghatározást. Gázkromatográfiában például (17. fejezet) zavarnak a nem illékony komponensek (zsírok, cukrok, fehérjék, ionos vegyületek), mert beszennyezik a készüléket, el kell távolítanunk őket. Az aminosav-analízist (12. fejezet) zavarja a minta zsírtartalma, ezért zsírtalanítani kell.

A komponensek szétválasztásához mindig energiát kell befektetni. Általában le kell győzni a részecskék között ható vonzóerőket egymástól való eltávolításukhoz. Még ha erre nincs is szükség, az elválasztás mindig entrópiacsökkenéssel jár, az entrópiát pedig csak munkavégzés árán tudjuk csökkenteni. Az entrópiacsökkenés azzal magyarázható, hogy keverékek rendezetlensége, azaz entrópiája mindig magasabb, mint a keveréket alkotó tiszta komponenseké együttesen.

6.2. Az elválasztási módszerek különböző csoportosításai

A gyakorlatban nagyon sokféle elválasztási módszert használnak, ezek különböző szempontok alapján csoportokba sorolhatók.

6.2.1. Csoportosítás a felhasznált energia szerint

Mint már említettük, az elválasztáshoz mindig munkát kell végezni, azaz energiát kell befektetni. A felhasznált energia szerint a következő csoportok alkothatók meg:

6.2.1.1. Mechanikus eljárások

Az ide tartozó eljárásokban a nehézségi erőt, centrifugális erőt, nyomást vagy vákuumot használunk az elválasztásra. Ilyen eljárás a szitálás, szűrés, üleptetés, dekantálás, ozmózis, fordított ozmózis, flotálás, centrifugálás.

A fentiek többségét a hallgató már ismeri, csak két fogalmat magyarázunk meg. Dekantálásnak azt az eljárást nevezzük, amikor folyadékban szuszpendált szilárd részecskéket hagyunk leülepedni, majd a folyadék tisztáját leöntjük. Itt a folyadék a számunkra értékes fázis, az tartalmazza a meghatározandó vagy kinyerni kívánt komponenst.

Flotálással szilárd szemcséjű anyagok választhatók szét, az elválasztás alapja a szemcsék sűrűségének különbsége. Ha a szilárd részecskék sűrűsége kellő mértékben különbözik, akkor megfelelő sűrűségű folyadékban az egyik anyag szemcséi leülepednek, a másiké felúsznak a felszínre és így szétválnak. Ha nincs meg a kellő sűrűségkülönbség, akkor létrehozhatjuk például úgy, hogy olajat vagy levegőt, esetleg mindkettőt adunk a rendszerhez. Ha az olaj vagy a levegő jobban tapad valamelyik anyag szemcséihez, akkor azok átlagos sűrűsége lecsökken, a szemcsék felúsznak és lekanalazhatók a felszínről.

6.2.1.2. Termikus eljárások

A termikus eljárásokban hőmérsékletemeléssel hatására fázisátmenet vagy fázisátalakulás játszódik le. Ide tartozik a desztillálás, rektifikálás, szublimálás, kristályosítás, adszorpció, abszorpció, bepárlás, szárítás, kondenzálás, olvasztás.

A fenti fogalmak közül talán csak a rektifikálás idegen. Ez olyan desztillálást jelöl, amit oszlop alakú készüléken végeznek. Az oszlop belső kialakítása olyan (például *tányérokra* osztott, vagy szilárd töltetet tartalmaz), hogy a felfelé szálló gőz a lefelé csorgó folyadékkal találkozik, a két fázis között így újra és újra beáll az egyensúly. Így gyakorlatilag egyetlen művelettel többszörös desztillálást végezhetünk. Nem csak az oszlop tetején távozó párlat lehet értékes, különböző forráspontú párlatok szedhetők az oszlop különböző magasságában. A kőolajok frakciókra történő választását végzik így.

6.2.1.3. Elektromos és mágneses eljárások

Az ilyen eljárásokban elektromos vagy mágneses tér energiáját hasznosítjuk. Ide tartozik az elektroforézis, az elektrooszmózis, a tömegspektrometria, vagy például az elektrosztatikus portalanítás.

A fentiek közül az elektrooszmózis elektromos tér által kiváltott illetve elősegített oszmózist jelent. A tömegspektrometriával és az elektroforézissel a későbbiekben részletesen foglalkozunk (15. illetve 18. fejezet).

6.2.1.4. Kémiai eljárások

A kémiai elválasztási eljárásoknál az elválasztandó anyagokat kémiaileg átalakítjuk. Létrehozhatunk különböző vegyületeket, de ide tartozik az elektrolízis és az ioncsere is. Az ioncserével a későbbiekben szintén fogunk találkozni (11. fejezet).

6.2.2. Csoportosítás fázisok szerint

Másik csoportosítási alap lehet az elválasztásban résztvevő fázisok száma.

6.2.2.1. Heterogén rendszerek fázisainak elkülönítése

Ezek a legegyszerűbb elválasztások, ide tartozik a szűrés, centrifugálás, flotálás stb.

6.2.2.2. Új fázis kialakítása a rendszerben

Valamilyen módon új fázist és ezzel új fázishatárt alakítunk ki a rendszerben. Ez a mód lehet melegítés és gőzzé alakítás, hűtés és kristályosítás, vagy éppen a minta érintkeztetése egy vele nem elegyedő folyadékfázissal. Az elválasztani kívánt komponensek megoszlanak a régi és az új fázis között, a különböző komponensek különböző arányokban, és ez biztosítja a lehetőséget az elválasztásra. Ilyen eljárás a desztillálás, szublimálás, extrakció szilárd vagy folyékony mintából, gázkomponens elnyelése folyadékban, adszorpció vagy a kromatográfiás elválasztások. A kromatográfiás eljárásokat a továbbiakban nagyon részletesen fogjuk tanulmányozni.

6.2.2.3. Azonos fázison belüli elválasztások

Elválasztás egyetlen fázison belül úgy történhet, hogy a komponensek részecskéit vándorlásra készítjük, és a különböző részecskék vándorlási sebessége eltérő lesz. A részecskék vándorolhatnak elektromos, mágneses és gravitációs tér hatására. Ilyen módszer az elektroforézis, a mikrodifúzió, az ülepítés, a flotálás, a tömegspektrometria.

Elmondható, különösen a fázisok közötti megoszlásokon alapuló módszerek esetében, hogy a komponensek egyetlen elválasztási lépésben nem különülnek el teljesen egymástól. Jó elválasztást ilyenkor úgy kaphatunk, hogy egy adott eljárást többször egymás után

végrehajtunk. Ezt használjuk ki akkor, amikor a folyadék–folyadék extrakciót többször megismételjük.

Legyen például egy komponens megoszlási hányadosa akkora, hogy egy lépésben 70 százalékát tudjuk kinyerni a mintából. Ilyenkor a mintában marad 30 százalék, a következő extrakcióval ennek a 70 százalékát, azaz még 21 százalékot tudunk extrahálni. Így már csak 9 százalék maradt a kiindulási oldatban. Egy újabb lépéssel ennek a 70 százalékát is kinyerjük, ez a kiindulási mennyiség 6,3 százaléka, azaz már csak 2,7 százalék anyag marad a kiindulási oldatban. Ezzel az eredménnyel sokszor megelégszünk; ez a magyarázata annak, hogy a folyadék–folyadék extrakciót nagyon sok esetben háromszor hajtjuk végre. Természetesen végrehajthatunk még egy lépést, ha szükséges, illetve elég lehet két lépés is, ha a megoszlási hányados értéke megfelelő.

Az elválasztást nagyon hatékonyá tehetjük úgy, hogy több *különböző* elválasztási lépést iktatunk be. Ha az analitikai feladat bonyolult, akkor az elválasztási folyamatok egész arzenálja bevethető a folyadék–folyadék extrakciótól a bepárláson át a származékképzésig és kromatográfiáig.

A sok elválasztási lépés idő-, munka- és eszközigényessé, ezáltal drágává teszi az eljárást, ezért mindig előnyben részesítjük a kevesebb lépést igénylő módszereket. Az ilyen irányú fejlesztésekre világszerte sok energiát fordítanak.

6.3. Néhány modern analitikai elválasztási módszer

A következő fejezetekben olyan elválasztási módszereket ismertetünk, amelyek nem túl régen jelentek meg az analitikában. Egyik sem univerzális módszer, de közös vonásuk, hogy kevés élőmunkát igényelnek, egyszerűek, ezért gazdaságosak. Kevés szerves oldószert igényelnek, emiatt környezetbarát eljárások, tehát mindenképpen korszerűeknek tekinthetők.

6.3.1. Szuperkritikus fluidextrakció

A módszer angol nevének elterjedt rövidítése: SFE (Supercritical Fluid Extraction). Ismertetése előtt tekintsük át a kritikus állapotjelzők illetve a kritikus állapot fogalmát!

Végezzünk el egy gondolatkísérletet! Zárjunk be vizet egy nyomásálló edénybe úgy, hogy a víz feletti gázteret csak vízgőz tölti ki, és kezdjük el melegíteni! Figyeljük a hőmérsékletet, a nyomást és a sűrűséget.

A hőmérséklet emelkedik, a víz párolog és növeli a gőztér nyomását. Ezzel egyidőben a gőztérből molekulák válnak ki a folyadékfázisba és kondenzálódnak. Ha a két folyamat sebessége egyenlővé válik, akkor létrejön az egyensúly, a fázisok tömege nem változik. A kialakuló nyomást a vízgőz tenziójának nevezzük. A hőmérséklet emelésével a tenzió egyre növekszik.

A tenzió növekedése azt is jelenti, hogy a gőz sűrűsége egyre nő. A hőmérséklet emelkedésével párhuzamosan a hőtágulás miatt a víz sűrűsége egyre kisebb lesz, vagyis a két fázis sűrűsége közelít egymáshoz. Ehhez hasonlóan viselkedik a többi fizikai jellemző, például a törésmutató, az elektromos ellenállás, a diffúziós állandó és mások. Egyszer csak elérünk egy olyan állapotot, amelynél a két fázis fizikai jellemzői egyenlővé válnak, eltűnik a fázis-

határ (5.1. fejezet). A két fázis *megkülönböztethetetlen* lesz, illetve inkább azt kell mondanunk, hogy csak egy fázisunk lesz, homogén rendszert kapunk, de nem tudjuk megmondani, hogy a tartályban víz vagy gőz, folyadék vagy gáz van. Az ehhez az állapothoz tartozó hőmérsékletet *kritikus hőmérsékletnek*, nyomást *kritikus nyomásnak*, moláris térfogatot *kritikus térfogatnak* nevezzük. A kritikus hőmérséklet és nyomás felett nincs különbség a folyadék és a gáz halmazállapot között. A sűrűség a folyadék sűrűségéhez áll közelebb, az állapotot *szuperkritikus állapotnak* vagy *fluid állapotnak* nevezzük.

A víz kritikus hőmérséklete 647 K, azaz 374 °C, kritikus nyomása 21 700 kPa, vagyis körülbelül 217 bar. Ezek az értékek az analitika szempontjából nagyon magasak. Egyrészt a szerves molekulák nagyrésze elbomlana a szuperkritikus vízben, másrészt az ilyen magas hőmérsékletű és nyomású közeg technikailag nagyon nehezen kezelhető.

Mindezzel szemben a széndioxid kritikus hőmérséklete 304 K, azaz 31 °C, kritikus nyomása 7300 kPa, körülbelül 73 bar. Ilyen körülmények már viszonylag egyszerűen kialakíthatók.

A szuperkritikus állapotú széndioxid képes komponenseket feloldani illetve egy másik fázisból kioldani. A diffúzió sebessége sokkal nagyobb benne, mint egy folyadékban, ezért az extrakció nagyon gyors lehet. Tehát ha alkalmas készülékben a széndioxid szuperkritikus jellemzőinek megfelelő nyomást és hőmérsékletet alakítunk ki, akkor a létrejövő fluid széndioxiddal gyors és hatékony extrakciót végezhetünk.

A módszer speciális, drága készüléket igényel, ez tekinthető egyetlen hátrányának. A készülék működése automatizálható, szilárd minták extrahálhatóak vele. Ha a minta folyadék halmazállapotú, akkor fel lehet itatni valamilyen adszorbenssel, ezután szilárd mintaként lehet vele bánni.

A széndioxid érdekes jellemzője, hogy tulajdonságai a nyomás és a hőmérséklet változtatásával széles skálán variálhatók, így adott komponens extrakciójához optimalizálhatók. Az extrakció végrehajtása után az extraktum nyomását lecsökkentve a széndioxid elpárolog, csak a kivont komponensek maradnak vissza.

A módszer nagy előnye, hogy gyors, automatikus, és hogy nem igényel szerves oldószert. Ez utóbbi miatt abszolút környezetbarát, az oldószer ára is megtakarítható.

Ha a széndioxid önmagában nem megfelelő az extrakcióhoz, akkor lehet bele kis koncentrációban metanolt, acetont vagy más oldószert keverni, így tovább javítható a módszer hatékonysága.

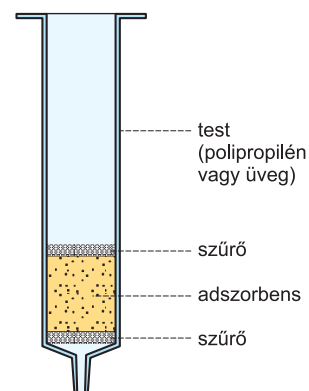
6.3.2. Szilárd fázisú extrakció

A módszer angol nevének rövidítése SPE (Solid Phase Extraction), Magyarországon is ezzel a betűszóval emlegetjük.

Legfontosabb kelléke egy kis cső, ami külsőre injekciós fecskendőhöz hasonlít (6.5. ábra).

A csőben szilárd töltet található, tömege általában 250 mg és 1 g között van. A töltet nagyon sokszor adszorbens, de lehet ioncserélő gyanta (11.1. fejezet) vagy folyadékfilmmel borított hordozó is.

Működési elve nagyon egyszerű. A legegyszerűbb esetben a rá felvitt majd rajta átbocsátott mintaoldatból megköti a minket érdeklő komponenst, a szennyeződések eltávoznak róla. A meg-



6.5. ábra Szilárd fázisú extrakciós (SPE) cső

kötött komponens alkalmas oldószerrel leoldható. Természetesen az extrakció több lépést is tartalmazhat. Szokásos eljárás a töltet előzetes mosása, előkezelése valamilyen oldószerrel, majd a mintaoldat átbocsátása után a szennyeződések lemosása és az elválasztani kívánt komponens leoldása.

Adott komponensek adott típusú mintákból történő kivonásához részletes leírások tartoznak, melyeket szigorúan be kell tartani a megfelelő eredmény elérése érdekében.

Mivel a töltetek általában tömörek, nehezen folyik át rajtuk a folyadék, a fecskendő egy vákuumtartályhoz csatlakoztatható egy kis csapon keresztül, így az áramlás nagyon gyors lehet.

Megszokott dolog két különböző csövet kapcsolni egymás után, így az extrakció hatékonysága nagyban növelhető.

6.3.3. Szilárd fázisú mikroextrakció

A szilárd fázisú mikroextrakció (SPME, Solid Phase Micro Extraction) az egyik legegyszerűbb elválasztási módszer, egyértelműen műszeres analitikai célokat szolgál. A lengyel származású, a Waterloo Egyetemen dolgozó *Janusz PAWLISZYN* az 1990-es években alkotta meg a módszert (Gdanskban, Lengyelországban született 1954-ben).

Eszköze a *mikroextraktor*, ami egy injekciós tűhöz hasonlít (6.6. ábra). A tűben egy vékony szál található, amelynek a felületére adszorbenst vagy folyadékfázist vittek fel. A folyadé-



6.6. ábra Szilárd fázisú mikroextrakciós (SPME) készülék

kok a gáz–folyadék kromatográfiában (17.3.2.2. fejezet) általánosan használtak közül kerülnek ki.

Az extrakciós művelet nagyon egyszerű. A tűt gumitömítésen keresztül beleszúrjuk a mintatárolóba és kitoljuk a belsejéből a szálát. A szál vagy folyadékfázisba merül, vagy a minta feletti légtérből vesz mintát. Megvárjuk, amíg kialakul a megoszlási egyensúly a folyadék és a szál, illetve a légtér és a szál között, majd a szálát visszahúzzuk a tűbe. A tűt kihúzzuk a mintatároló edényből és beleszúrjuk a gázkromatográf injektorába és a szálát kitolva injektálunk (17.3.4. fejezet).

Mint látható, az eljárás nem igényel sem oldószert, sem speciális készüléket, végrehajtása gyors és egyszerű. A legkülönbözőbb komponensek meghatározásánál használható, a meghatározás nagyon érzékeny lehet.

6.3.4. Membránszűrés

A membránszűrésben elvi újdonság nincs, mikrobiológiai vizsgálatokban például már régóta alkalmazzák. Egyszerű szűrést jelent, azaz szilárd szennyeződések távolíthatunk el vele folyadékokból. Fő eszköze a *membránszűrő*, ami különböző anyagokból készülhet. Használhatnak cellulóz-acetát, cellulóz-nitrát, teflon és más anyagból készült szűrőket is.

A szűrő anyagát mindig az oldószernek megfelelően kell megválasztani. A szűrők alapvető jellemzője pórusméretük, ami általában a $0,2\ \mu\text{m}$ – $5,0\ \mu\text{m}$ nagyságrendbe esik. Minden feladathoz a hozzá megfelelő pórusméretű szűrőt kell választani.

Segítségükkel a legcsekélyebb opálosodást okozó, illetve láthatatlan szilárd szennyeződések is eltávolíthatók az oldatokból. Mivel a pórusméret kicsi, a szűréshez mindenképpen túlnyomást, esetleg a kifolyó oldalon vákuumot kell biztosítani. A szokásos eljárás szerint kis folyadéktérfogatokat injekciós fecskendőbe töltünk, a szűrőt tartójával a fecskendőre erősítjük és a dugattyúval nyomjuk át a folyadékot. Nagy mennyiségű folyadék szűréséhez a szűrőtartót szívópalackhoz csatlakoztatjuk és vákuummal szívadjuk át a folyadékot.

A módszer elterjedten használatos HPLC mérések (lásd 16. fejezet) előtti végső mintaszűrésre, illetve nagy tisztaságú oldószer előállításánál.

Kérdések, feladatok

1. Miért kell elválasztási műveleteket végrehajtani az analitikai laboratóriumban?
2. Hogyan érhetjük el a komponensek szétválását egy homogén rendszerben?
3. Mit jelent az analitikai módszer szelektivitása?
4. Miért széndioxidot használunk a szuperkritikus fluidextrakcióhoz?
5. Mit jelent az SPE betűszó?

7. A KROMATOGRÁFIÁS MÓDSZEREK ÁLTALÁNOS ÁTTEKINTÉSE

7.1. A kromatográfia kialakulása

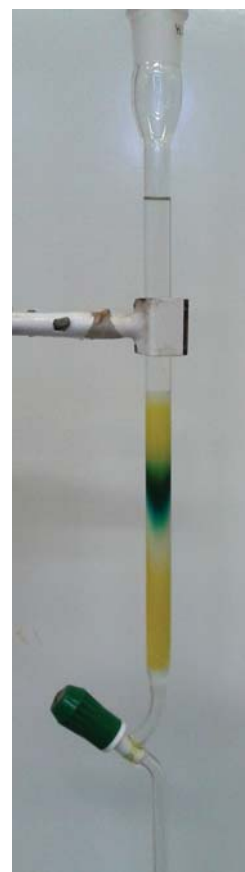
A kromatográfia alapvetően elválasztási módszer, kialakulása és mai fejlettségi állapotának elérése nagyon hosszadalmas fejlődés eredménye.

Már a XIX. században megfigyelték, hogy ha festékkeverékek oldatába mártanak papírt, vagy a papír közepére felviszik az oldatot, akkor a különböző komponensek eltérő mértékben szívódnak fel illetve vándorolnak el a papíron, színes sávokat alkotva. A módszert textílfestékek vizsgálatára használták, ezek a vizsgálatok a *papírkromatográfia* (9.3. fejezet) előfutárainak tekinthetők.

DAY, még szintén a XIX. században, ásványolajat áramoltatott át egy szilikáttal, *fullerföld*-del töltött oszlopon. Észrevette, hogy a lefolyó anyagban a desztillációs frakciókhoz hasonló frakciókat lehet elkülöníteni. Az ő vizsgálatai mai szóval élve az *adszorpciós oszlopokromatográfia* (8. fejezet) körébe tartoztak.

Mai nézeteink szerint a kromatográfia mint módszer kialakulása egyértelműen *Mihail Szemjonovics CVET* orosz botanikus (Asti, Olaszország, 1872–Voronyezs, Oroszország, 1919) munkásságához köthető.

A varsói egyetem botanikatanára 1903-ban kalcium-karbonát örleményt töltött üvegoszlopba, levélfesték-kivonatot öntött rá majd petroléterrel rámosta. A petroléter lefelé történő áramlásának hatására a festékelegy összetevői színes sávokat képeztek a tölteten. CVET meg tudta állapítani, hogy a levélfesték kétféle zöld és kétféle sárga összetevőből áll. A látvány hatására nevezte el módszerét *kromatográfiának* (kroma: szín, grafia: írás, mindkettő görög). Módszerében az volt az alapvető újítás a korábbiakhoz képest, hogy nem folyamatosan áramoltatta át az oszlopon a kivonatot, hanem csak egy kis adagot vitt fel belőle, majd oldószerrel végezte az átáramoltatást. A 7.1. ábrán bemutatunk egy kísérletet, amely hasonló CVET kísérletéhez. Az eltérés annyi, hogy az oszlopban szilikagél töltet található. CVET alapvető érdeme, hogy helyesen értelmezte az oszlopon lejátszódó folyamatokat. 1910-es monográfiájában 100 különböző adszorbensre vonatkozó tapasztalatait, a kromatográfia általa kidolgozott módszertanát és eszközeit is leírta. Munkásságának jelentőségét kortársai nem ismerték fel. Csak orosz nyelven publikált, de a háborús események és politikai körülmények is közrejátszottak abban, hogy eredményei nem kapták meg a kellő elismerést. Ma már tudjuk, hogy a kémiai analitikát forradalmian változtatta meg, gyakorlatilag nincs olyan analitikai laboratórium, amelyben valamilyen kromato-



7.1. ábra Levélfestékek elválasztása szilikagél oszlopon

gráfiás eljárást ne használnának. Sokak véleménye szerint CVET mindenképpen Nobel-díjat érdemelt volna.

A kromatográfia igazi fejlődése az 1930-as években indult el. Ebben a magyar ZECHMEISTER László (Győr, 1889–Pasadena, 1972) és CHOLNOKY László (Ozora, 1899–Pécs, 1967) munkássága alapvető jelentőségű, mindkét kutató nemzetközi elismertségnek örvendett. Napjainkra a kromatográfiás módszerek családja nagyon terebélyessé vált, alkalmazásuk széleskörű. Az analitika mellett ipari méretekben is elterjedten alkalmazzák őket.

7.2. A kromatográfia definíciója

Ma már a kromatográfiás módszerek többségének semmi köze nincs a „szín szerinti elválasztáshoz”. A módszerekre az elválasztás fizikai elvei alapján nem adhatunk egységes definíciót, ezért az általánosan elfogadott definíció a végrehajtás módját rögzíti.

Az egyik megfogalmazás szerint **a kromatográfia olyan elválasztási folyamatok neve, amelyekben a szétválás annak következtében megy végbe, hogy az elválasztandó komponensek megoszlanak egy nagy felületű álló fázis és egy azon keresztülhaladó mozgó fázis között.**

Az irodalomban különböző egyéb definíciók is találhatóak, de a fentiben megtaláljuk azokat a jellemzőket, amelyek alapján a kromatográfiás módszerek egységesen tárgyalhatók.

7.3. A kromatográfiás módszerek csoportosítása

A kromatográfiás módszerek családja nagyon sok tagot tartalmaz. Ismertetésükhöz valamilyen módon csoportba kell sorolni őket. Az alább ismertetett csoportosítási elvek alkalmaznak arra, hogy a tárgyalás alapját képezzék.

7.3.1. Csoportosítás fázisok szerint

A legkézenfekvőbb csoportosításnak a fázisok halmazállapota szerinti besorolás tűnik. Egyszerűen belátható, hogy az álló fázis nem lehet gáz, a mozgó vagy áramló pedig nem lehet szilárd, a többiekkel bármilyen párosítás elképzelhető. Eszerint van

gáz–szilárd,
gáz–folyadék,
folyadék–szilárd és
folyadék–folyadék kromatográfia.

Érdekes lehet talán, hogy hogyan lehet folyadékot álló fázisként alkalmazni, és azon keresztüláramoltatni folyadékot vagy gázt. A megoldás nagyon egyszerű. A folyadék kötődhet szilárd szemcsés hordozóhoz, annak felületét beborítva, ilyenkor az áramlás a szemcsék közötti üregekben történik. Köthetjük a folyadékot üres cső falához is, ekkor a mozgó

fázis a cső üreges közepén áramlik. A kötődés történhet másodlagos kötőerőkkel, illetve kémiai kötésekkel is.

7.3.2. Csoportosítás az álló fázis geometriája szerint

Az álló fázis elrendezése alapvetően egydimenziós (lineáris) illetve kétdimenziós (síkbeli vagy planáris) lehet. A két esetnek megfelelően létezik

oszlop- és
síkkromatográfia.

Megjegyezzük, hogy a síkkromatográfia elnevezés nem használatos, helyette papír- illetve rétegekromatográfiáról beszélünk.

7.3.3. Csoportosítás az elválasztási mechanizmus szerint

Rendező elv, mégpedig talán a legfontosabb rendező elv lehet az elválasztási mechanizmus is. Itt tehát azt vizsgáljuk, hogy milyen kölcsönhatás lép fel az elválasztandó komponensek és az elválasztást végző fázisok között. Találkozunk

adszorpciós,
megoszlásos,
ioncserélő,
méretkizárásos és
affinitáskromatográfiával.

Az adszorpciós kromatográfiánál a komponensek adszorbeálódnak a szilárd álló fázis felületén. Megoszlásos kromatográfiánál az álló fázis folyékony, a komponensek folyadék–folyadék vagy gáz–folyadék megoszlást szenvednek a két fázis között. Az ioncserélő kromatográfiával töltéssel rendelkező részecskék választhatók el.

A méretkizárásos kromatográfia különleges eljárás. Az előbbiekkal szemben a lényege az, hogy *semmilyen* kölcsönhatás nem lép fel a mintakomponensek és az álló fázis között, csupán az elválasztandó anyagok molekulaméretének és az álló fázis pórusméretének a viszonya szabályozza az elválasztást.

Az affinitáskromatográfia kicsit kilóg a fenti definícióból. Fő területe a biológiailag aktív anyagok tisztítása. Az álló fázis és a mintakomponens között speciális kötődés alakul ki (pl. enzim–szubsztrát kötés), az adott komponens nem is vándorol tovább, külön lépésben kell eltávolítanunk az álló fázisról.

Már most meg kívánjuk jegyezni, hogy a kölcsönhatás jellege nem mindig egyértelmű. Például folyadék–folyadék kromatográfiában nem csak a megoszlás játszhat szerepet, érvényesülhet a hordozó adszorbeáló vagy éppen ioncserélő hatása is. A módszereket mindig az alapvetőnek tekintett kölcsönhatások alapján tárgyaljuk.

7.3.4. Csoportosítás a végrehajtás szerint

Itt a csoportosítás alapja az, hogy mi alkotja a mozgó fázist. Ebben az osztályozásban

frontális,
kiszorításos és
elúciós

módszerrel találkozunk.

A frontális módszer lényege az, hogy a szétválasztandó elegyet folyamatosan áramoltatjuk át az álló fázison, az elegy maga a mozgó fázis.

A kiszorításos módszernél felvisszük az álló fázisra a minta egy részletét, majd olyan oldatot áramoltatunk át rajta, amelynek egyik komponense *erősebben* kötődik az álló fázishoz, mint bármelyik mintakomponens.

Az elúciós módszernél szintén a minta egy részletét visszük fel, majd olyan oldószert vagy gázt alkalmazunk mozgó fázisként, amelynek minden komponense *gyengébben* kötődik az álló fázishoz, mint bármelyik mintakomponens. A mozgó fázist ilyenkor *eluensnek* is nevezzük. Ha a mozgó fázis folyamatosan áramlik át az álló fázison, akkor a mintát bemérhetjük az eluensáramba is. Az eluens a mintát az álló fázisra szállítja, majd lezajlik a kromatográfiai elválasztás.

A három módszer jellemzőit az adszorpciós oszlopkromatográfia tárgyalása során ismertetjük, de már most megemlítjük, hogy az analitikában szinte kizárólagos az elúciós módszer alkalmazása.

Felhívjuk a figyelmet, hogy a fenti besorolások egymás mellett léteznek. Mindegyik kromatográfiai eljárás besorolható mindegyik fenti szempont szerint. Van például kiszorításos adszorpciós oszlopkromatográfia (ez folyadék-szilárd kromatográfia, hiszen az adszorpció szilárd fázis felületén történik), vagy mondjuk elúciós megoszlásos gázkromatográfia (ez gáz-folyadék kromatográfia, ugyanis a megoszláshoz gáz-folyadék vagy folyadék-folyadék fázispár szükséges). Nem létezik azonban mindenféle kombináció. Nincs például planáris affinitáskromatográfia (az affinitáskromatográfia mindig oszlopot használ), nem létezik méretkizárásos gázkromatográfia sem.

Kérdések és feladatok:

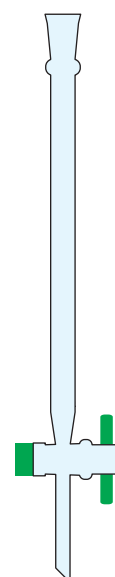
1. Mit jelent a kromatográfia mint fogalom?
2. Milyen halmazállapotú mintákat kromatografálhatunk?

8. ADSZORPCIÓS OSZLOPKROMATOGRÁFIA

8.1. Általános ismertetés

A 7.1. fejezetben említettük Mihail CVET 1903-as kísérletét, melynek során üvegcsőbe töltött adszorbensen levélfestékeket választott el. Innen számítjuk a kromatográfia történetét, nem feledkezve meg az elődök munkásságáról.

Az adszorpciós oszlopkromatográfia alapvető eszköze a *kromatográfias oszlop*, ami az esetek többségében nagyon egyszerű készülék (8.1. ábra). Lényegében egy üvegcső, aminek az aljába üvegszűrőt, végére pedig csapot forrasztanak. Az üvegszűrőnek az a feladata, hogy a csőbe töltött adszorbent megtartsa, a csappal pedig szabályozni tudjuk a folyadék áramlását az adszorbensen keresztül. Az oldószer általában saját nyomásának következtében képes átáramolni az adszorbensrétegen. Könnyen előfordulhat, különösen kisebb szemcseméret, illetve magasabb réteg esetében, hogy a megfelelő áramlási sebesség elérése érdekében növelnünk kell a nyomáskülönbséget az oszlop teteje és alja között. Ilyenkor célszerű a csapot szívópalackoz csatlakoztatni és az oszlop alján vákuummal elősegíteni az áramlást, mert az üvegzácsolatok a vákuumot jól, míg a túlnyomást alig bírják. Enyhe túlnyomást alkalmazhatunk az oszlop tetején, de ha nagyobb nyomásra van szükségünk, akkor fém oszlopot kell használnunk.



8.1. ábra Kromatográfias oszlop

A kromatografálás menete sem bonyolult.

Első lépésként a megfelelő adszorbenssel megtöltjük az oszlopot. A töltés történhet úgy, hogy szárazon az oszlopba töltjük az adszorbent, majd oldószert öntünk rá, de célszerűbb nedves töltést alkalmazni. Ilyenkor az oszlopba egy kevés oldószert töltünk, az adszorbent pedig egy edényben elszuszpendáljuk az oldószerral. Ezután a szuszpenziót töltjük az oszlopba. E művelet legfőbb célja az, hogy az adszorbens ne tartalmazzon levegőbuborékokat, mert az rontaná a kromatografálás hatékonyságát.

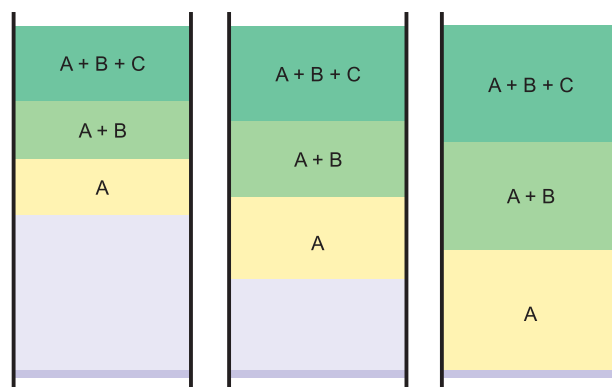
Ha az adszorbens kész, akkor az oldószert leengedjük az adszorbens tetejéig, majd felvisszük a tetejére a mintaoldatot. A kromatografálást különböző módszerekkel hajthatjuk végre.

8.2. Végrehajtási lehetőségek

8.2.1. Frontális kromatográfia

Frontális kromatográfiánál úgy járunk el, hogy a mintaoldatot folyamatosan visszük fel az adszorbens tetejére. Nézzük meg, hogy mi történik ilyenkor az oszlopon!

Tegyük fel, hogy a mintaoldat három oldott komponenset tartalmaz, jelöljük őket A , B és C betűkkel. A adszorbeálódik a legkevésbé, B jobban, C pedig a legerősebben. Az oldószer adszorpcióját tekintjük elhanyagolhatónak, olyan mértékűnek, ami a mintakomponensek viselkedését nem befolyásolja. Amikor a mintaoldat első részlete rákerül az adszorbensre, kialakul egy *zóna*, amiben A , B és C is adszorbeálódik. Elhelyezkedésük nem egyenletes, a komponensek általában kölcsönösen befolyásolják egymást. Hozzávetőlegesen a 8.2. ábra baloldali oszlopán látható képpel jellemezhető a kialakuló helyzet. A legerősebben adszorbeálódó C komponens a zóna elején megkötődik. A gyengébben kötődő A és B tovább tud haladni, de ezek is foglalnak el aktív centrumokat C magasságában is. A legtovább halad, mivel ez adszorbeálódik a leggyengébben, neki kell a legtöbb adszorbens a megkötődéshez. Tehát lesz egy sáv, amiben mindhárom komponens jelen van, ez lesz legfelül. Alatta egy sáv lesz A -val és B -vel, majd legalul egy sávban csak A lesz található.



8.2. ábra A sávok kialakulása és vándorlása frontális adszorpció kromatográfia során

Ha újabb mintaoldat részletet áramoltatunk az oszlopra, akkor a legfelső sávban A és B egy részét az érkező C kiszorítja és lejjebb kényszeríti. Érkezik azonban A és B is a mintaoldatban, ezért mindhárom komponens jelen lesz ebben a sávban, ami természetesen szélesedik. Az alatta lévő sávból szintén szorul ki A komponens az érkező B és C hatására, és lejjebb vándorol. Ez a sáv szintén szélesedik. A tiszta A -t tartalmazó sáv is szélesedik és vándorol lefelé. Ez látható az ábra középső oszlopán.

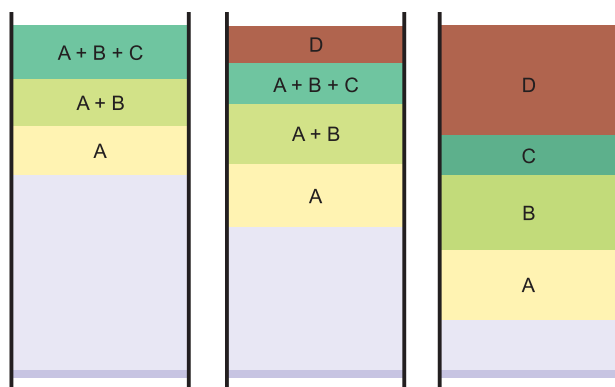
Mindeközben az oszlopról tiszta oldószer folyik le. Frontális kromatográfiánál tehát tulajdonképpen a felvitel során kialakuló zóna terjed tovább, szélesedik ki az oszlopon lefelé, majd folyik le az oszlopról. Amikor A megjelenik az oszlop alján, akkor azt mondjuk, hogy *áttört*. Ez az állapot látszik a jobboldali oszlopon. Addig gyűjthetjük a tiszta A -t tartalmazó frakciót, amíg B is át nem töri az oszlopot.

Az elmondottakból kitűnik, hogy frontális kromatográfiával csak a legrosszabbul adszorbeálódó komponensből kaphatunk tiszta oldatot, a többiből már nem. Elemzési célokra a módszer nem jó, de preparatív célokra megfelelhet. Ha a legkevésbé adszorbeálódó komponens akarjuk tisztán kinyerni, a többi komponens koncentrációja pedig viszonylag kicsi, akkor van értelme frontális kromatográfiát végezni.

A módszer hátrányos tulajdonsága, hogy befejeztével az oszlop mintával telítetten marad vissza. El kell döntenünk, hogy mit tegyünk a töltettel. Ha drága, akkor általában oldószeres mosással regeneráljuk és újabb használatra alkalmassá tesszük. Ha annyira olcsó, hogy a regenerálás nem érne meg, akkor a töltetet egyszerűen kiöntjük és új adszorbensadaggal új oszlopot töltünk.

8.2.2. Kiszorításos kromatográfia

Ha a mintaoldat egy részletének felvitele után olyan oldatot áramoltatunk az oszlopra, amelyben mindhárom komponensnél erősebben kötődő komponens van (legyen a jele D), akkor *kiszorításos kromatográfiáról* beszélünk.



8.3. ábra A sávok kialakulása és vándorlása kiszorításos adszorpciós kromatográfia során

Az érkező D az oszlop tetejéről kiszorítja a többi komponenst, amelyek elindulnak lefelé. A kiszorult C meg akar kötődni, ezért kiszorítja A -t és B -t, amelyek még lejjebb vándorolnak. De B is ki tudja szorítani A -t, ezért A vándorol a leggyorsabban. Végeredményben, ha megfelelően magas az adszorbenssége, akkor a komponensek sávokra különülnek a 8.3. ábrának megfelelően.

Ha a kromatografálást tovább folytatjuk, akkor a különböző komponensek egymás után hagyják el az oszlopot, tiszta frakció-

kat gyűjthetünk. A technika elemzési és preparatív célokra is használható.

Hátrányos vonása a módszernek, hogy a kromatografálás befejeztével az oszlop az erősen kötődő D komponenssel telített, így az előzőekben leírtak szerint kell eljárunk. A regenerálás problémásabb lehet, hiszen a mintakomponenseknél erősebben kötődő komponenst kell az adszorbensről eltávolítani.

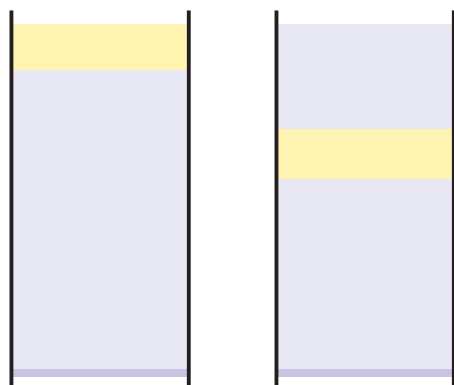
8.2.3. Elúciós kromatográfia

Az analitikában szinte kizárólagosnak tekinthető az *elúciós kromatográfia* alkalmazása, amit a következőkben röviden ismertetünk.

Az oszlopra itt is a mintaoldatnak csak egy részletét visszük fel, majd a folyadékszintet az adszorbenssége felszínéig leengedjük. Ezután olyan oldószert vagy oldószerkeletet viszünk fel, amelynek minden komponense *gyengébben* kötődik az adszorbensséhez, mint bármelyik mintakomponens. Ezt a műveletet nevezzük elúciónak, az alkalmazott oldószert vagy oldószerkeletet pedig sokszor eluálószernek vagy eluensnek.

Próbáljuk meg elképzelni, hogy mi történik az oszlopon! A könnyebb tárgyalás kedvéért olyan mintát tárgyalunk, amiben csak egyetlen oldott anyag szerepel, de később látni fogjuk, hogy több komponens esete teljesen hasonlóan értelmezhető.

A minta felvitele után a 8.4. ábra baloldali oszlopán ábrázolt állapot alakul ki.



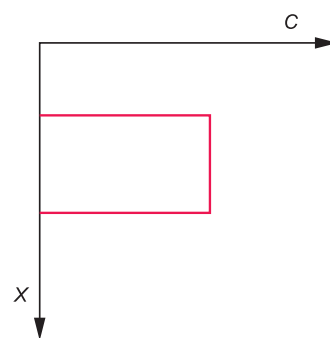
8.4. ábra A sávok kialakulása és vándorlása elúciós adszorpciós kromatográfia során

A sávban a komponens koncentrációja közel állandónak tekinthető, a sávon kívül a koncentráció zérus. A sáv minden pontján beállt az adszorpciós egyensúly (5.5. fejezet).

Ha a sáv tetejére tiszta eluens érkezik, akkor az egyensúlynak megfelelő koncentrációjú folyadékfázis lejjebb vándorol. Az oszlop tetején megbomlik az adszorpciós egyensúly, az oldószer deszorbeálja a mintakomponens egészen addig, amíg annak koncentrációja meg nem felel az adszorpciós egyensúlynak. Ezután változatlan összetétellel haladnak lefelé.

A sávból kilépő, az adszorpciós egyensúlynak megfelelő oldat tiszta adszorbenssel találkozik. Itt is meg-

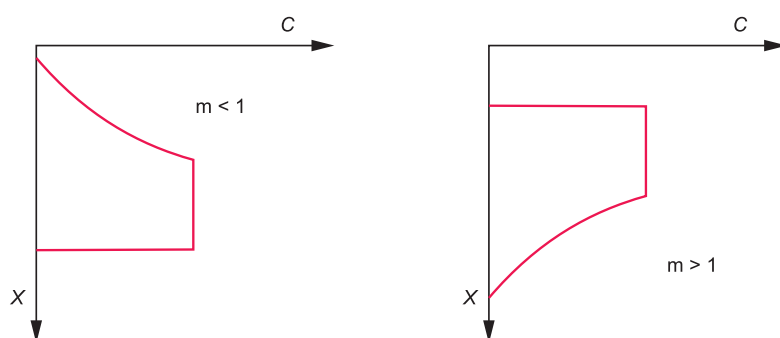
bomlik az egyensúly, de igyekszik helyreállni. Az adszorbens megköti a szállított komponenst, olyan mértékben, ami az adszorpció egyensúlyának megfelel. Azt látjuk tehát, hogy a sáv felső és alsó éle is egyaránt lefelé vándorol, vagyis maga a sáv mozog lefelé a 8.4. ábra jobboldali oszlopán látható módon. Ha a diffúzió hatása elhanyagolható lenne, továbbá feltételezhetnénk, hogy az adszorpció egyensúly pillanatszerűen beáll, akkor a sáv lényegében változatlan alakban vándorolna lefelé (8.5. ábra). Ennek érvényességéhez azonban még az is szükséges, hogy a mintakomponens adszorpció izotermája lineáris legyen. Ha van egy másik komponens is az oldatban, amelynek az adszorpció izotermája eltér az előzőétől, akkor annak vándorlási sebessége is eltérő lesz. Amelyik komponens erősebben adszorbeálódik, az fog lassabban vándorolni, mert több oldószer szükséges a deszorpciójához. A több oldószer a kevésbé adszorbeálódó komponenst közben viszi lefelé. Ha a körülményeket (oldószer, az adszorbens típusa, szemcsemérete, aktivitása, az adszorbens magassága stb.) jól választjuk meg, akkor a komponensek teljesen elválnak egymástól és külön-külön hagyják el az oszlopot. Ha az adszorpció izoterma nem lineáris, hanem görbült (lásd az 5.1. és az 5.3. ábrát), akkor a sáv alakja előrehaladás közben torzul (8.6. ábra).



8.5. ábra A sáv alakulása lineáris izoterma esetében, idealizált körülmények között

Ha az izoterma LANGMUIR típusú vagy olyan FREUNDLICH izoterma, amelyben a kitevő, m 1-nél kisebb, akkor a sáv eleje éles, a vége pedig hosszan elhúzódik, a koncentráció lassan csökken nullára (a 8.6. ábra baloldali görbéje). Ez az eset nagyon gyakori. Ha az izoterma FREUNDLICH típusú 1-nél nagyobb kitevővel, akkor a 8.6. ábra jobboldali görbéjével ábrázolhatjuk a sávban a koncentráció alakulását. A sáv eleje elhúzódó, a koncentráció lassan éri el a maximális értéket, a végén viszont hirtelen esik vissza nullára. Természetesen mindkét esetben rosszabb az elválasztás, mint az ideálisnak tekinthető lineáris izotermánál, mert a sávok szélesednek, esetenként nagyon nagy mértékben.

Ha figyelembe vesszük, hogy lineáris görbével csak a LANGMUIR izotermák kezdeti, kis koncentrációtartományokra eső szakaszán találkozunk [(5.8.) összefüggés], megértjük azt a tapasztalati tényt, hogy az adszorpció kromatográfiában ideális sávok alig-alig fordul elő, a leggyakoribb a 8.6. ábra baloldali görbéjével szemléltetett eset.



8.6. ábra A sáv alakulása nemlineáris izotermák esetében, egyéb szempontokból idealizált körülmények között

8.3. Az adszorbensek kiválasztásának szempontjai

Egy feladat különböző adszorbensekkel és különböző oldószerekkel is megoldható. Munkánk során általában irodalomból vett, mások által kidolgozott módszereket alkalmazunk, de természetesen előfordulhat, hogy nekünk magunknak kell módszert kidolgozni, vagy egy leírt módszert adaptálni saját viszonyainkra. A következőkben megadunk néhány szempontot, amelyeket érdemes figyelembe venni az adszorbens kiválasztásánál.

Az adszorbensek tárgyalásánál az 5.6.1. fejezetben említettük a kapacitást, az aktivitást és a szelektivitást. Kromatográfias célra az optimális adszorbens szelektivitása az elválasztandó komponensekre nézve a lehető legnagyobb, kapacitása is legyen minél nagyobb, aktivitása viszont csak közepes. A kis aktivitás ugyanis rossz adszorpciót jelent, ha viszont túl nagy az aktivitás, akkor a sávok vándorlása lassul le nagyon a túl erős kötődés miatt. Előfordulhat az is, hogy olyan erősen kötődik egy komponens az adszorbenshez, hogy egyáltalán nem mozdul el.

Belső felület nélküli, azaz nem porózus adszorbenseknél a kapacitás nő a felület növelésével, azaz a szemcseméret csökkentésével. Ha viszont a szemcseméret túl kicsi, akkor a szemcsék olyan tömör ágyat alkotnak, hogy az eluens nem tud átáramolni rajta, ezért a szemcseméretet optimálisan kell megválasztani. Általában jól használható a 0,05–0,25 mm közötti méretű szemcséket tartalmazó adszorbens. Porózus adszorbenseknél a szemcseméret csökkentése nem okoz jelentős felületnövekedést, mivel ezeknél a pórusok adják a nagy felületet.

Nagyon fontos, hogy az adszorbens *homodiszperz* legyen, azaz a szemcsék mérettartománya minél szűkebb legyen. Ha sokféle méretű szemcse alkotja az adszorbenságyat, akkor a töltet kromatográfias célra gyakorlatilag alkalmatlan lesz.

A 8.3. fejezetben a sávok vándorlásának tárgyalásánál a diffúzió hatását elhanyagoltuk. A valóságban a szemcsék közötti térben mindig zajlik diffúzió, porózus adszorbensek esetében a szemcsék belsejében is. A diffúzió mindig szélesíti a sávokat, azaz rontja az elválasztást. E jelenséget a későbbiekben részletesebben tárgyaljuk (16.3. fejezet).

8.4. Detektálási lehetőségek

A komponensek vándorlását természetesen valamilyen módszerrel meg kell figyelniük. Színes anyagok detektálása nem jelent problémát, mivel a folyamatokat szabad szemmel követni tudjuk. Ha az anyagaink nem színesek, akkor egyéb módszereket kell alkalmaznunk.

Ilyen lehet például az ultraibolya fényel történő megvilágítás. UV-fényben sok anyag fluoreszkál és láthatóvá válik. Az UV-fény alkalmazásának másik lehetősége, hogy az oszlop anyagába fluoreszkáló anyagot, például cink-szulfidot keverünk. Ennek hatására az egész oszlop fluoreszkálni fog, ott azonban, ahol valamilyen egyéb anyag van az oszlopon, a fluoreszcencia gyengül, vagy meg is szűnik, emiatt sötét sávot fogunk látni. Természetesen ha ultraibolya fényt használunk, akkor csak kvarcüveg oszlopban végezhetjük a kromatografálást, mivel a normál üveg nem engedi át az ultraibolya fényt.

Alkalmazhatunk színreakciókat kromatografálás előtt, az oszlopon, és kromatografálás után is. Ha kromatografálás előtt anyagainkból színes származékot képezünk, akkor szabad szemmel is megfigyelhetjük a sávokat. Ha az oszlopot alkalmas reagenssel, például sav-bázis indikátorral preparáljuk, akkor a komponens vándorlását az indikátor színváltozása jelzi. Megtehetjük azt is, hogy a sávokat nem oldjuk le az oszlopról, csak elválasztjuk őket, majd egy rosszul eluáló oldószerrel reagenst áramoltatunk át az oszlopon.

Előfordul olyan detektálási mód is, hogy a sávokat elválasztjuk, de nem eluáljuk az oszlopról, hanem kitoljuk a töltetet és utána alkalmazzuk a fenti módszerek valamelyikét. Megtehetjük azt is, hogy nem színes, hanem fluoreszkáló származékot képezünk a vizsgált komponensből, majd UV-fényben kromatografálunk. Minden származékképzésnek az a feltétele, hogy a molekula megfelelő reakcióképes funkciós csoportot tartalmazzon, és találjunk hozzá megfelelő származékképzőt.

Nagyon elterjedt detektálási mód az, amikor az oszlopról lefolyó anyagnak valamilyen fizikai tulajdonságát (törésmutató, vezetőképesség, fényabszorpció) folyamatosan követjük. Ehhez természetesen alkalmas készülékre van szükségünk. Ha ilyen készülék nem áll rendelkezésünkre, akkor az oszlop alatt időről időre szedett cserélhetünk (*frakciókat szedhetünk*), majd a különböző frakciókat tetszőleges módszerrel analizálhatjuk.

8.5. A kromatogram

Végezzünk el egy gondolatkísérletet! Ebben olyan oldatot kromatografálunk, amelyben két anyagot oldottunk fel. Mindkét anyagnak van fényelnyelése egy adott hullámhosszon. Elúciós kromatografálást végzünk, az eluens megegyezik a minta oldószerével. A két komponens eredeti koncentrációja akkora, hogy fényelnyelésük az eluensben jól mérhető. Az eluensnek nincs fényelnyelése a mérés hullámhosszán.

A két komponens eltérő sebességgel vándorol, és mire végigérnek az állófázison, addigra teljesen szétválnak. A folyamatot frakciónedéssel követjük, az egyszerűség kedvéért legyen az egyes frakciók térfogata konkrét érték, mondjuk 5 ml! A frakciókat külön-külön kémcsövekbe gyűjtjük, majd mindegyiknek megmérjük az abszorbanciáját. A hipotetikus mérési eredményeket a 8.1. táblázatban mutatjuk be.

Ha a táblázat adatait grafikonon ábrázoljuk, a *kromatogramot kapjuk* (8.7. ábra). A kromatogram mint grafikontípus jellemzői a következők:

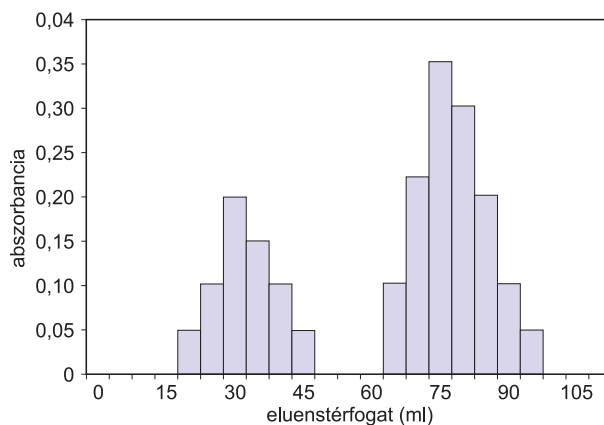
- A vízszintes tengelyen olyan mennyiség szerepel, ami a kromatografálás előrehaladását mutatja. Esetünkben ez az oszlopról lefolyt eluens térfogata.
- A függőleges tengelyen az oszlopról távozó eluens valamilyen fizikai jellemzőjét ábrázoljuk, természetesen olyat, ami kapcsolatban van a kromatografálandó komponensek koncentrációival. Ez a fizikai mennyiség lehet abszorbancia, törésmutató, elektromos vezetőképesség, fluoreszcens fény intenzitása és sok egyéb is, ami egy adott feladatnál számunkra hasznos információt hordoz.
- Az olyan esetekben mérhető jelet, amikor csak tiszta eluens távozik az oszlopról, *alapjelnek* nevezzük, az alapjel értékeinek ábrázolását *alaplapon* jelöljük. Mivel esetünkben a tiszta eluensnek nincs fényelnyelése, alapjelünk értéke nulla. Ez természetesen nincs mindig így. Ha például törésmutatót mérünk, akkor a tiszta eluens törésmutatója nem nulla, az alapjel is nullától eltérő érték.
- A kifolyó eluensben megjelenő mintakomponensek megnövelik a jelet (esetünkben az abszorbanciát), emiatt észleljük megjelenésüket. A különböző anyagok ideális esetben külön-külön jelennek meg az oszlop végén, így a grafikon más-más helyén okoznak jelnövekedést. Ha a kromatografálás körülményeit állandó értéken tartjuk (ugyanazon az állófázison, ugyanazzal az eluenssel, ugyanolyan hőmérsékleten, ugyanolyan áramlási sebességgel végezzük az elválasztást), akkor az egymás utáni elemzéseknél az azonos komponensek mindig ugyanott jelennek meg a kromatogramon. A komponens helyét a kromatogramon jelmaximumának helyével jellemezzük. A maximum helye tehát az anyag *minőségére* utal, a vízszintes a kromatogram minőségi koordinátája (6.1. fejezet).
- Ha egy adott komponens eltérő koncentrációban van jelen két különböző mintában, akkor nyilvánvaló, hogy a nagyobb koncentráció nagyobb jelet (nagyobb abszorbanciát) okoz, tehát a frakciókra kapott jelek nagyobbak lesznek. A függőleges tengelyre mérjük fel tehát a *mennyiségi* koordinátát. A koncentrációra következtethetünk a legnagyobb abszorbanciájú frakció abszorbanciájából, de bármelyik másikéből is. A gyakorlat azon-

8.1. táblázat. Oszlopkromatográfiás frakciók abszorbanciái

A frakció kezdőtérfogata, ml	A frakció végtérfogata, ml	Abszorbancia
0	5	0
5	10	0
10	15	0
15	20	0
20	25	0,05
25	30	0,1
30	35	0,2
35	40	0,15
40	45	0,1
45	50	0,05
50	55	0
55	60	0
60	65	0
65	70	0,1
70	75	0,22
75	80	0,35
80	85	0,3
85	90	0,2
90	95	0,1
95	100	0,05
100	105	0
105	110	0
110	115	0

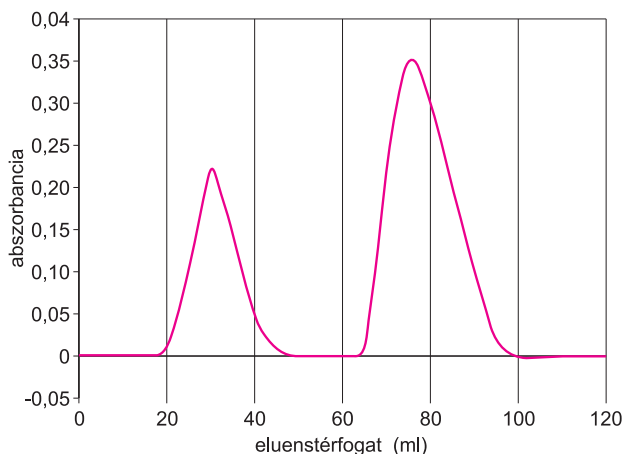
ban azt mutatja, hogy nem tudjuk a körülmények tökéletes állandóságát biztosítani az egymás utáni kromatografálásoknál, így a frakciók közötti anyageloszlás kissé változhat elválasztásról elválasztásra. Emiatt úgy kapunk igazán pontos eredményt, ha minden egyes frakciót számításba veszünk, amelyben a vizsgált komponens jelen van. Az eredményeket összegezzük, és a különböző kromatografálásoknál kapott összegekből következtetünk a komponens mintabeli koncentrációjára.

- A grafikonon sávokat látunk, egy-egy sáv egy-egy frakciónak felel meg. A sávok szélessége a frakciók térfogatával egyenlő. Ha a frakciók térfogatát csökkentjük, akkor a sávok szélessége csökken, a jelben kisebb



8.7. ábra Frakciószedéssel készült oszlopkromatográfiás kromatogram

mértékű ugrásokat tapasztalunk. Elvileg, ha a frakciók térfogata nagyon kicsi, akkor lépcsők nélküli, sima vonalat kapunk. Ténylegesen ezt úgy tudjuk megvalósítani, hogy az oszlopból kifolyó eluent átflowatjuk egy erre alkalmasan kialakított spektrofotométeren. Ebben az esetben a fotométer *detektorként* szerepel a kromatográfiai rendszerben. A detektor feladata a kromatográfiában az, hogy folyamatosan kövesse a rajta átáramló közeg valamilyen fizikai tulajdonságát, és ennek alapján elektromos jelet (általában feszültséget) generáljon számunkra. Ezt a jelet regisztrálva és ki-rajzoltatva kapjuk meg a legegyszerűbben a kromatogramot. A 8.7. ábrán bemutatott kromatogramon frakciók fényelnyelését ábrázoltuk. Ha frakciószedés helyett fotométer detektorral követjük az elválasztást, akkor a 8.8. ábrán bemutatott kromatogramot kapjuk.



8.8. ábra Spektrofotometriás detektorral felvett oszlopkromatográfiai kromatogram

- A hagyományos oszlopkromatográfiánál az eluens áramlási sebessége változik az oszlopban lévő folyadék réteg magasságával, ezért az áramlási sebesség állandóságát nem tudjuk biztosítani. Műszeres eljárásoknál azonban, ahol az eluent szivattyúval áramoltatjuk, illetve áramlási sebességét szabályozzuk, könnyen tudjuk biztosítani azt, hogy az eluens állandó sebességgel áramoljon keresztül az állófázison. Ilyen esetekben a kromatogram vízszintes tengelyén a kifolyt eluens térfogata helyett az időt is ábrázolhatjuk, hiszen a két mennyiség teljesen egyértelmű kapcsolatban van a (16.1.) összefüggés szerint. Nagyon sokszor használjuk az ilyen ábrázolási módot.
- A kromatogram alapján levonható minőségi és mennyiségi következtetésekkel, azaz a kromatogramok minőségi és mennyiségi értékelésével a 17.4. és a 16.5 fejezet foglalkozik részletesen.

8.6. A hagyományos adszorpció oszlopkromatográfia helye a mai analitikában

A kromatográfia történetére visszatekintve azt látjuk, hogy a múlt század elejétől a negyvenes évek elejéig csak az adszorpció oszlopkromatográfia létezett. Alkalmazása rengeteg eredményt hozott, elmondhatjuk, hogy új korszak kezdetét jelentette az analitikában. A ma létező modern, nagyműszeres eljárásokhoz hasonlítva elmondhatjuk, hogy sok hátrányos tulajdonsága van.

- Viszonylag nagy mintatérfogatokat, sok szerves oldószert és sok manuális munkát igényel.
- Az adszorbensek poláros felülete miatt alapvetően apoláros eluenseket használ és apoláros komponensek elválasztására alkalmas igazán. Nagyon sok vegyület létezik, melyek elválasztására szóba sem jöhet.
- Elválasztó képessége gyenge.
- Közvetlenül nem szolgáltat sem mennyiségi, sem minőségi információt.

Ezek miatt a hátrányai miatt jelentősége mára erősen lecsökkent. Ma már alapvetően csak mintaelőkészítésre, mintatisztításra használatos módszer.

Kérdések, feladatok

1. Ismertesse az elúciós adszorpciós oszlopkromatográfia lépéseit!
2. Miben különbözik az elúciós és a kiszorításos kromatográfia?
2. Hogyan tudja követni az oszlopon zajló folyamatokat?
3. Mire használjuk ma a hagyományos adszorpciós oszlopkromatográfiát?

9. MEGOSZLÁSOS KROMATOGRÁFIA

9.1. Általános ismertetés

A megoszlásos kromatográfiában a fő kölcsönhatás a folyadék–folyadék illetve a folyadék–gáz megoszlás. Az álló fázis mindig folyékony halmazállapotú, a mozgó fázis lehet folyadék vagy gáz.

A folyékony álló fázison csak úgy tudunk egy másik fázist átáramoltatni, ha az álló fázist szilárd hordozóhoz rögzítjük, és biztosítjuk annak a lehetőségét, hogy a mozgó fázis mellette illetve benne áramolhasson. A szilárd hordozó lehet szemcsés szilárd anyag, itt a szemcsék felületét vonjuk be az álló fázissal, a mozgó fázis a szemcsék közötti üregekben áramolhat. Lehet kapilláris cső is, ilyenkor a cső belső felületére visszük fel az álló fázist, a mozgó fázis a cső közepén maradó üregben haladhat.

Az álló fázis kötődhet a hordozóhoz másodrendű kötőerőkkel, vagyis hidrogénhidakkal, dipólus–dipólus illetve dipólus–indukált dipólus kölcsönhatással, vagy diszperziós erőkkel. Az ilyen kapcsolat viszonylag könnyen megbontható, hőmérsékletemelés vagy az álló fázist oldani képes oldószer hatására a fázis könnyen eltávozik, ami káros jelenség. Ha az álló fázist kémiai kötésekkel kötjük a hordozóhoz, akkor megszűnik az álló fázis távozásának veszélye.

A papírkromatográfiát is megoszlásos kromatográfiának tekintjük, itt az álló fázis a papír rostjaihoz kötődő víz, de semmiképpen nem hanyagolhatjuk el a cellulózrostok adszorpciós hatását sem.

A megoszlásos kromatográfia első megjelenési formája a papírkromatográfia. *A. H. GORDON* 1943-ban írta le az eljárás alapjait, amit *Archer J. P. MARTIN* (London, 1910–Llangarion, Anglia 2002) és *Richard L. M. SYNGE* (Liverpool, 1914–Norwich, 1994) fejlesztett tovább. *MARTIN* az E-vitamin vizsgálatában, *SYNGE* fehérjeszerkezet-kutatásaiban használta a módszert. Munkásságuk jelentőségét érzékelteti az a tény, hogy a fehérjék szerkezetkutatása sokáig azért topogott egyhelyben, mert nem létezett olyan analitikai módszer, amellyel az aminosavakat el tudták volna választani egymástól, és mennyiségüket meg tudták volna határozni. (Mint a 8.7. fejezetben leírtuk, az adszorpciós oszlopkromatográfia nem alkalmas poláros komponensek elválasztására). *MARTIN* és *SYNGE* megosztott Nobel-díjat kapott 1952-ben.

9.2. A tényérmodell

Egy oszlopkromatográfiás elválasztás során több olyan folyamat is zajlik, melyek matematikai leírása külön-külön is nagy feladatot jelent:

- Áramlik a mozgó fázis az álló fázison keresztül. Az áramlás leírása a szemcsés töltet nélkül, tehát üres csőben is komoly megfontolásokat igényel. (Gondoljuk meg például, hogy az áramlási sebesség nagyobb a cső közepén, mint a fala mellett.) A töltet jelenléte a leírást sokkal-sokkal bonyolultabbá teszi.

- Többféle diffúziós folyamat zajlik. A feloldott komponens megkötődik az állófázison, esetleg bele is diffundál, ezzel megváltoznak a koncentrációs viszonyok a mozgó fázisban, majd a komponens elhagyja az álló fázist, esetleg kidiffundálva belőle, ami újabb koncentrációváltozásokat eredményez. Mindig zajlik a természetes sávszélesedés (5.7. fejezet).
- A komponens megoszlik az álló és a mozgó fázis között, a megoszlási egyensúly időről időre megbomlik, majd igyekszik beállni. Ha el is fogadjuk, hogy képes ténylegesen beállni, akkor is komplikált a folyamatok matematikai megközelítése. Ha csak a részleges beállásával kalkulálunk, az csak bonyolítja a helyzetet.

Érthető talán, hogy nincs olyan elmélet, ami az összes, a kromatográfia során zajló folyamatot, azok egymásra hatását képes lenne számításba venni. Létezik olyan elmélet, ami a diffúzióra koncentrál, egy ilyen vázlatosan a 16.3. fejezetben ismertetünk. Vannak olyanok, amelyek a megoszlási egyensúly beállítását és megbomlását helyezik a középpontba, ezek közül egyet ebben a fejezetben tárgyalunk. Az elmélet ismertetésének az a célja, hogy az olvasó kapjon egy félkvantitatív képet arról, hogy milyen folyamatok és tényezők okozhatják a komponensek szétválását, és hogy hogyan tudjuk befolyásolni az eredményt. Az elmondottakból azt is megértjük, hogy a kromatográfia nem elméleti tudomány, a tapasztalatnak és a kísérletezésnek óriási a jelentősége. Az elmélet célja inkább csak a gyakorlati tapasztalatok megszerzését követően azok értelmezése.

A megoszlásos kromatográfia viszont olyan eljárás, ami elméleti megfontolásokat követően született. MARTIN és SYNGE úgy jutottak el a megoszlásos kromatográfiáig, hogy elválasztási feladataikat sorozatos extrakciókkal akarták megoldani. Amikor kiszámították, hogy az eredményes elválasztáshoz több száz extrakciót kell egymás után végrehajtaniuk, rájöttek, hogy a klasszikus, választótölcsérekben zajló extrakciók sorozata megvalósíthatatlan. Arra a gondolatra jutottak, hogy a mintaoldatot és az extrahálószeret nem rázótölcsérekben érintkeztetik, hanem a mintaoldatot átáramoltatják a helyhez kötött extrahálószeren, így az extrakciós lépések áramlás közben újra és újra lezajlanak.

A különböző elválasztandó komponensek kromatográfiás viselkedése tehát jól vizsgálható egy olyan modell segítségével, amelyben a kromatográfiás elválasztást sorozatos oldószer-oldószer extrakciókkal helyettesítjük.

A modell felállítása előtt céljainknak megfelelően kissé átalakítjuk a folyadék–folyadék megoszlásra vonatkozó (5.2.) összefüggést. (Gáz–folyadék kromatográfiára (17.3. fejezet) a mintakomponensek kis parciális nyomása miatt a HENRY–DALTON törvény (5.1.) vonatkozik. Mivel az is lineáris megoszlási összefüggés, elegendő csak a folyadék–folyadék kromatográfiával foglalkoznunk, eredményeink a gáz–folyadék kromatográfiára is érvényesek lesznek.)

Az eredeti összefüggés:

$$K = \frac{c_s}{c_m}, \quad (9.1.)$$

ahol az s index az álló (stacionárius), az m a mozgó (mobil) fázisra utal. A koncentrációkat kifejezzük az anyagmennyiségek és a térfogatok hányadosaként:

$$c_s = \frac{n_s}{V_s} \quad \text{és} \quad c_m = \frac{n_m}{V_m},$$

a törteket beírjuk a (9.1.) összefüggésbe és átalakítjuk a kifejezést:

$$K = \frac{\frac{n_s}{V_s}}{\frac{n_m}{V_m}} = \frac{n_s}{n_m} \cdot \frac{V_m}{V_s}. \quad (9.2.)$$

A (9.2.) összefüggés jobboldalán szereplő $\frac{V_m}{V_s}$ tört értéke állandó, ha a két térfogat állandó. Ez extrakciónál könnyen biztosítható, kromatográfiai elválasztásnál pedig általában automatikusan teljesül, hiszen egy adott kromatográfiai oszlopban az álló és a mozgó fázis térfogata nem változik. Ha viszont ez az arány állandó, akkor beolvasztható Nernst megoszlási törvényének állandójába. Egy kis átrendezéssel a következőt kapjuk:

$$\frac{n_s}{n_m} = K \cdot \frac{V_s}{V_m} = k'. \quad (9.3.)$$

A kromatográfiában a (9.3.) képlettel definiált k' állandó neve *retenciós tényező* (korábban *kapacitási tényező*), a

$$\beta = \frac{V_m}{V_s} \quad (9.4.)$$

mennyiség pedig *fázisarány*.

A modell könnyebb matematikai kezelése érdekében k' értékét $\frac{n_s}{n_m}$ helyett olyan tört formájában adjuk meg, amelyben a számláló és a nevező összege 1. Ezt a törtet $\frac{y}{x}$ -szel jelöljük, vagyis

$$k' = \frac{y}{x}.$$

Bármilyen kicsi vagy nagy számot kifejezhetünk ilyen formában, az eredményt a levezetés bemutatása nélkül közöljük. Adott k' -nél y és x kiszámításához használható képletek:

$$y = \frac{k'}{k' + 1} \quad (9.5.)$$

és

$$x = \frac{1}{k' + 1}. \quad (9.6.)$$

A képleteket felhasználva nagyon könnyen megkaphatjuk a két fázisban található anyagmennyiségeket. Ha mondjuk z mol oldott anyag oszlik meg a két fázis között, akkor

$$n_s = y \cdot z \quad (9.7.)$$

és

$$n_m = x \cdot z. \quad (9.8.)$$

Az összefüggések helyességét könnyen ellenőrizhetjük:

$$n_s + n_m = y \cdot z + x \cdot z = (y + x) \cdot z = z,$$

mivel $y + x = 1$, tehát a két fázisban lévő oldott anyag mennyisége együttesen z mol, továbbá

$$\frac{n_s}{n_m} = \frac{y \cdot z}{x \cdot z} = \frac{y}{x} = k'$$

is teljesül, a megoszlás megfelel a NERNST-féle megoszlási törvénynek.

9.2.1. Előfeltételek

A modell megalkotásához a következő előfeltételeket tesszük:

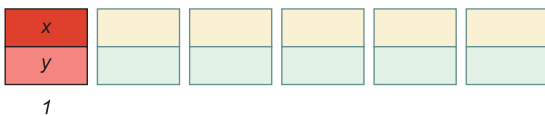
1. A kromatográfiás oszlopot elméletben rétegekre osztjuk. A rétegek vastagsága akkora, amekkorán éppen beáll a megoszlási egyensúly.
2. Egy ilyen réteget desztillációs analógiák alapján *elméleti tényérnek nevezünk*, vastagsága az *elméleti tényérmagasság*. Az oszlop teljes hosszát kitöltő elméleti tényérok száma az *elméleti tényérszám*.
3. Az oldott anyag megoszlása a koncentrációtól független, azaz mindig érvényesül a NERNST-féle megoszlási törvény.
4. A megoszlási törvény más anyagok jelenlététől függetlenül érvényesül, azaz ha több oldott komponens található is a rendszerben, azok nem zavarják egymást.
5. A tényérok között nincs diffúzió. Anyag egyik tényérről a másikra csak a mozgó fázis áramlásával kerül át.
6. A megoszlási egyensúly beállása gyors a mozgó fázis áramlásához viszonyítva.
7. A kromatografálás kezdetén az oldott komponens csak egy tényért foglal el.

9.2.2. A modell felállítása

A fentiek alapján a kromatográfiás oszlopot választótölcsérek sorozatával tudjuk helyettesíteni, egy választótölcsér egy elméleti tényérnek felel meg.

A kiindulási állapotban legyen egy sor választótölcsérünk, mindegyikben legyen V_s térfogatú álló fázis és V_m térfogatú mozgó fázis.

Az elsőbe bejuttatunk 1 mmol anyagot. Azért 1 mmol, hogy a számolás egyszerűbb legyen. A konkrét számérték az eredményt alapvetően nem befolyásolja. Az 1 mmol anyagból az álló fázisba $y \cdot 1 = y$ mmol, a mozgó fázisba $x \cdot 1 = x$ mmol kerül a (9.7.) és a (9.8.) összefüggésnek megfelelően. A kialakuló állapotot az 9.1. ábra mutatja.



9.1. ábra A választótölcsérek anyagmennyiségei a minta bevitel után, mmol-ban

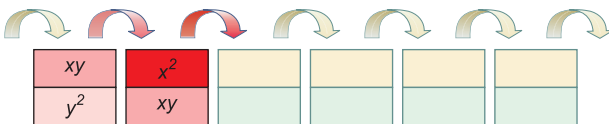
Az egyensúly beállása után minden tölcser mozgó fázisát az eggyel nagyobb sorszámú tölcserbe töltjük át, az elsőbe V_m térfogatú mozgó fázist töltünk. Az álló fázisok a folyamat során mindvégig helyben maradnak.

Az 9.1. ábrán látható állapot úgy változik meg, hogy az 1. tölcser mozgó fázisa és vele x mmol

anyag kerül a 2. tölcserbe. Ennek megoszlása: az álló fázisba yx mmol, a mozgóba $x \cdot x = x^2$ mmol kerül. Itt ismét a (9.7.) és a (9.8.) összefüggést alkalmaztuk. A továbbiakban is mindig így számítjuk ki az egyensúly beállása utáni anyagmennyiségeket, a képletekre többször nem hivatkozunk.

Az 1. tölcserben az álló fázis tartalma, azaz y mmol marad, ennek megoszlása: az álló fázisban $y \cdot y = y^2$ mmol, a mozgóban xy mmol (9.2. ábra).

Ha megismételjük a mozgó fázisok áttöltögetését, és betöltünk az első tölcserbe egy újabb adag tiszta mozgó fázist, akkor a viszonyok a következők lesznek:



9.2. ábra A választótölcsérek anyagmennyiségei az első áttöltés-sorozat után, mmol-ban

A harmadik tölcserbe a második tölcser mozgó fázisa, vele x^2 mmol anyag kerül, megoszlása yx^2 és $x \cdot x^2 = x^3$.

A második tölcserben benne marad az álló fázis és annak tartalma, yx mmol, amihez jön az első tölcser mozgó fázisa és annak tartalma, szintén yx mmol, összesen $2yx$ mmol.

Ennek megoszlása: $y \cdot 2yx = 2y^2x$ mmol és $x \cdot 2yx = 2yx^2$ mmol. Az első tölcserben most is csak az álló fázisban lévő oldott anyag marad, az oszlik meg a két fázis között: $y \cdot y^2 = y^3$ és $x \cdot y^2 = y^2x$ mmol (9.3. ábra).

Tehát egy adott tölcser tartalmához a mozgó fázisok áttöltése után az előző tölcser mozgó fázisa és a saját álló fázisa járul hozzá. Ezt kell összegeznünk és ebből kiszámítanunk a megoszlást. A harmadik áttöltés illetve mozgó fázis feltöltés utáni állapotot a számítások részletezése nélkül mutatjuk be az 9.4. ábrán:

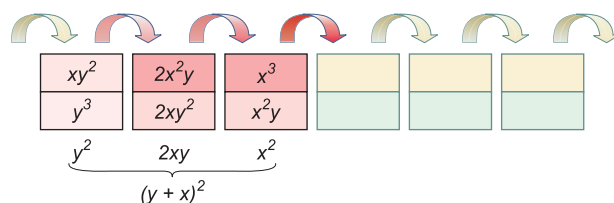
Az egyes tölcserekben az álló és a mozgó fázisok tartalmában nehéz szabályszerűséget felfedezni. Ha azonban az egyes tölcserék összes oldottanyag-tartalmát figyeljük, akkor észrevehetjük, hogy az anyagmennyiségek az $(y+x)^r$ hatvány egyes tagjainak felelnek meg, ahol r a hozzáadott mozgó fázis adagok számát illetve a végrehajtott áttöltögetés-sorozatokat számát jelöli. A képlet igaz még a kiindulási állapotra is, hiszen $(y+x)^0 = 1$ attól függetlenül, hogy y illetve x milyen értéket vesz fel. A tölcserék közötti anyageloszlás tehát a *binomiális eloszlás*nak felel meg, azaz tetszőleges számú lépés után meg tudjuk adni az egyes tölcserekben található oldott anyag mennyiségét az

$$n(N, r) = \binom{r}{N-1} y^{r-(N-1)} \cdot x^{N-1} = \frac{r!}{(r-(N-1))! \cdot (N-1)!} \cdot y^{r-(N-1)} \cdot x^{N-1}$$

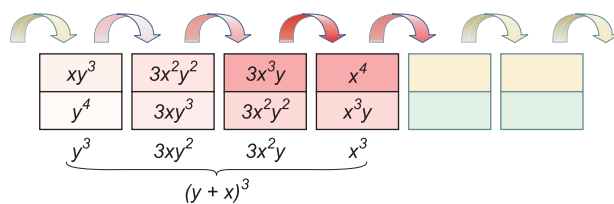
összefüggés alapján, ahol n az anyagmennyiséget, N a tölcser sorszámát jelöli. Szemléltetés céljából bemutatjuk egy konkrét esetben az anyageloszlás alakulását. Ha $k' = 2$, akkor a (9.5.) és a (9.6.) egyenletből adódóan $y = \frac{2}{3}$ és $x = \frac{1}{3}$ lesz. Legyen $r = 10$, ekkor a fenti képlet szerint az 9.5. ábrán látható eloszlás alakul ki a tölcserekben.

9.2.3. A modell alapján levonható következtetések

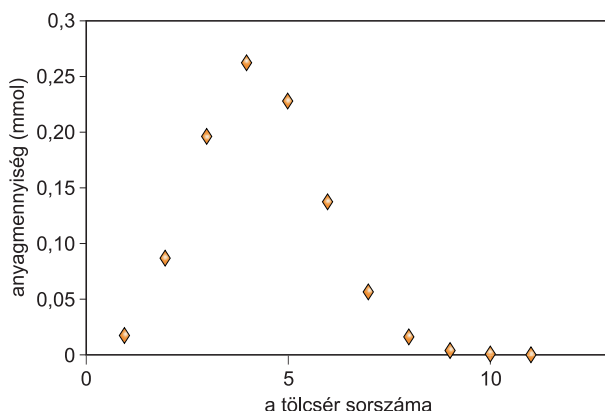
A levezetett összefüggések választótölcserék sorozatára érvényesek. Ha a tölcsereket a kolonna elméleti tényezőjeivel helyettesítjük, akkor a kromatográfiai folyamatra nézve az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:



9.3. ábra A választótölcserék anyagmennyiségei a második áttöltés-sorozat után, mmol-ban



9.4. ábra A választótölcserék anyagmennyiségei a harmadik áttöltés-sorozat után, mmol-ban



9.5. ábra A választótölcserék anyagmennyiségei tíz áttöltés-sorozat után ($n = 1$ mmol, $k' = 2$)

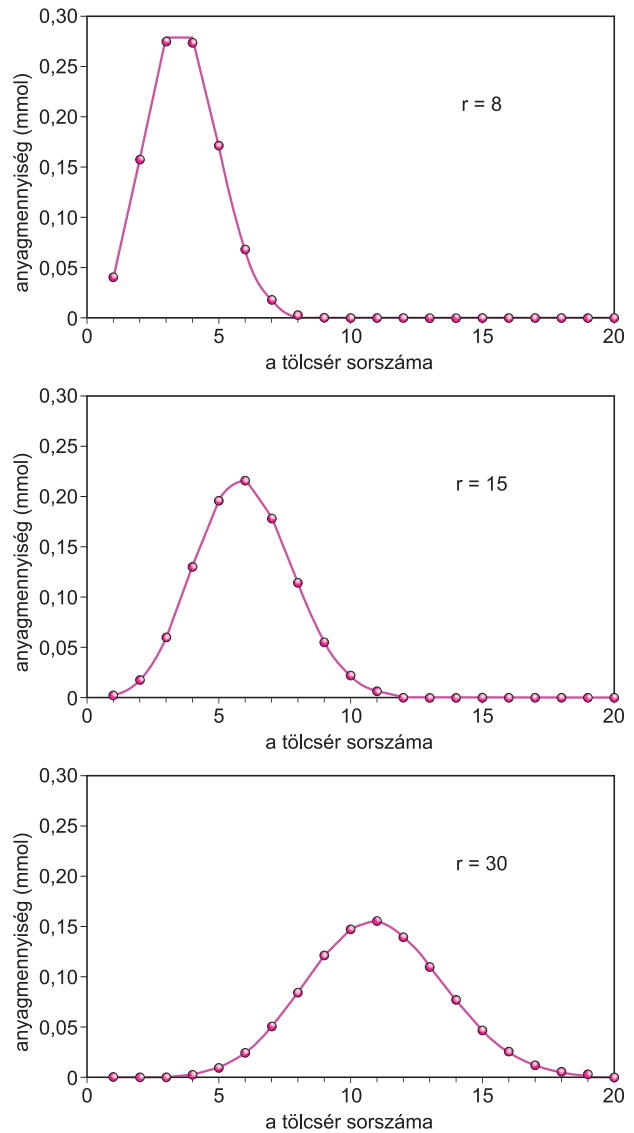
1. r növelésével, azaz az idő múlásával párhuzamosan a sáv halad előre az oszlop mentén. Megegyezés szerint a sáv helyzetét maximumának helyzetével jellemezzük.
2. r növelésével a sáv egyre több tényért foglal el, azaz szélesedik, ezzel párhuzamosan maximumának értéke egyre csökken (9.6. ábra).
3. Az anyageloszlást az oszlop mentén az $(y + x)^r$ binom kifejtett alakjának egyes tagjai adják meg.
4. Az eloszlás a matematikai statisztikából ismert binomiális eloszlásnak felel meg. Képe az 9.5. ábrán láthatóan megfelelően haranggörbeszerű, de diszkrét pontokat tartalmaz. Egyes értékeinek kiszámítása komoly munkát jelent, különösen nagy r esetében. Ismeretes, hogy a binomiális eloszlás jól megközelíthető a normális eloszlással, azaz a GAUSS-görbével, különösen akkor, ha a tényérok száma nagy. A görbe alakját tehát a GAUSS-görbe egyenletével is leírhatjuk, ebben azonban már más paraméterek szerepelnek:

$$n(N) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{N-N_{\max}}{\delta}\right)^2}.$$

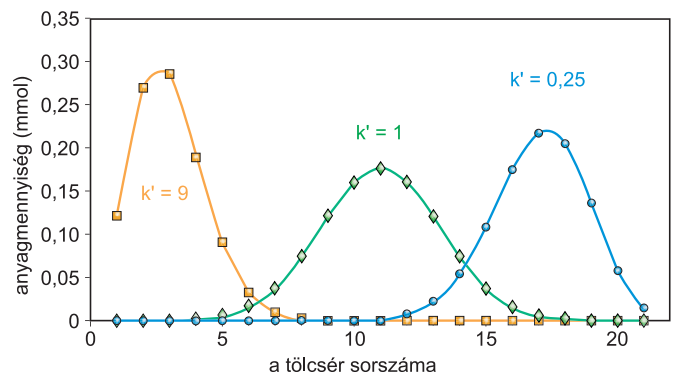
N_{\max} annak a tényérnek a sorszáma, amelyiken a legnagyobb anyagmennyiség található, δ a haranggörbe két inflexió pontja távolságának fele.

A görbe egyenletének paraméterei, azaz δ és N_{\max} kiszámítható k' (azaz y és x) valamint r értékéből, de a kiszámítás módjával itt nem foglalkozunk.

5. Ha kettő vagy több komponens van a mintában, és ezek k' értékei eltérnek, akkor a komponensek elválnak, mivel a nagyobb kapacitási tényezővel rendelkező, azaz az álló fázisban jobban oldódó anyag lassabban vándorol. Az álló fázis *visszatartja* az anyagot, erre utal a *retenció* szó (visszatartás latinul: retenció). Minél jobban eltérnek a k' értékek, annál jobb az elválás (9.7. ábra). Emlékeztetjük az olvasót arra, hogy k' és a komponens megoszlási hányadosa,



9.6. ábra A sáv anyageloszlásának változása haladás közben



9.7. ábra Három különböző komponens sávja húsz mozgó fázis adag feltöltése után

K a (9.3.) összefüggés értelmében szoros kapcsolatban van.

6. A lépések számának növekedésével, azaz egyre több tányér igénybevételével a szétválás egyre jobb. Egy kolonna meghatározott számú tányért tartalmaz, ezt a számot *elméleti tányérszámmak* nevezzük. Ha a kolonna hosszát elosztjuk az elméleti tányérszámmal, akkor azt kapjuk meg, hogy egy tányérra a kolonnának mekkora darabja esik. Ezt az értéket *elméleti tányérmagasságnak* nevezzük, és általában h -val jelöljük.

Ha a kolonna elméleti tányérszáma túlságosan kicsi a megfelelő elválasztáshoz, akkor kétféleképpen növelhetjük meg. Egy adott típusú kolonnán a tányérok magassága meghatározott. Ha hosszabb kolonnát választunk, akkor az több tányért fog tartalmazni, az elválás javulni fog. Eljárhatunk azonban úgy is, hogy azonos méretű, de eltérő típusú kolonnát használunk, amelynek a tányérmagassága kisebb, azaz a tányérszáma nagyobb.

9.2.4. A modell kritikai értékelése

A valós helyzet és a modell segítségével kapott kép nagyon jó egyezést mutat. Az anyageloszlás alakja valóban haranggörbeszerű, és valóban szélesednek a sávok az idő előrehaladtával. Az is egyezik a tapasztalattal, hogy az álló fázisban jobban oldódó komponens lassabban halad és ezáltal elválik a rosszabbul oldódó komponentől. Az 9.2.1. fejezetben kikötött feltételek azonban csak korlátozottan teljesülnek.

A NERNST-féle megoszlási törvény általában nagyon jó közelítéssel teljesül, bizonyos határig az anyagmennyiségtől függetlenül. Ha azonban akkora anyagmennyiséget juttatunk a mozgó fázisba, hogy az álló fázis térfogata kicsi ahhoz, hogy kialakuljon a megoszlási egyensúly, akkor a modell már nem használható. Ekkor azt mondjuk, hogy *túlterheljük* a rendszert.

A megoszlási törvény érvényesülését a többi komponens általában nem zavarja.

Problémás a diffúzió és az egyensúly beállításának kérdése.

Reális esetben természetesen számolnunk kell a hosszirányú diffúzióval, még hozzá a mozgó fázis áramlásának irányában és azzal szemben is, emiatt kerülhet anyag egyik tányérról a másikra az eluens áramlásától függetlenül is.

Még ha az egyensúly beállása kellően gyors is, igazából *soha* nincs egyensúlyban a két fázis, mivel a mozgó fázis folyamatosan áramlik, az álló fázis mellől a vele egyensúlyba kerülő mozgó fázis eltávozik. Az egyensúly csak szakaszos áramlás esetén valósulhatna meg, ilyen viszont nem létezik a kromatográfiában.

Az, hogy a komponens kezdetben egy vagy több tányért foglal-e el, igazából nem lényeges, hiszen legfeljebb külön-külön kellene kiszámítani az anyageloszlást a különböző tányérok-ból kiindulva, és az eredményeket összegezni.

Végezetül leszögezzük, hogy a valóságban nem léteznek az oszlopon egymástól elválasztott szakaszok (tányérok), az áramlás nem adagokban zajlik és a diffúzió sem elhanyagolható. Figyeljük meg azt is, hogy a modell egyáltalán nem foglalkozik a mozgó fázis áramlási sebességével, pedig ez nyilvánvalóan hatással van a komponensek viselkedésére! A tárgyalt modell tehát semmiképpen nem használható egy valóságos kromatográfiás elválasztás folyamatainak leírására. A modell haszna viszonylagos egyszerűségében, a segítségével kapható kép és a valóság hasonlóságában, továbbá az elválasztás javítására belőle levonható következtetésekben rejlik.

9.3. Papírkromatográfia

Mint az 9.1. fejezetben említettük, a megoszlásos kromatográfia első megvalósított formája a papírkromatográfia volt. A maga idejében forradalmian új lehetőségeket hozott az analitikába, jelentősége ma már kicsi. Szerepét szinte teljesen átvette a rétegekromatográfia, ezért itt csak megemlékezünk róla.

A papírkromatográfias elválasztás folyamata nagyon egyszerű. A megfelelő méretű papírlapra mikrofecskendővel néhány μl mintaoldatot cseppentünk. A foltot megszáritjuk, majd a papírral zárt térben oldószert szívunk fel. Az oldószert, mint mozgó fázis magával viszi a mintát, különböző komponenseit különböző sebességgel. Ha az oldószert vándorlásának távolságát, illetve a komponensek szétválását megfelelőnek ítéljük, akkor a papírt kivesszük az oldószertől, megszáritjuk és a kromatogramot értékeljük.

Ma már a papírkromatográfiát a cellulóz rétegen (10.3.3.) végrehajtott kromatográfias elválasztással tökéletesen helyettesíteni tudjuk, az elválasztás rétegen még hatékonyabb is lehet, mint papíron. A rétegekromatográfia tárgyalása során (10. fejezet), ahol szükséges, ott kitérünk a papírkromatográfiára is.

Kérdések, feladatok

1. Melyek a megoszlásos kromatográfia előnyös tulajdonságai az adszorpcióssal szemben?
2. Mik a tányérmodell felállításának feltételei?
3. Mik a modell legfontosabb eredményei?

10. RÉTEGKROMATOGRÁFIA

10.1. Általános ismertetés

A rétegekromatográfia vagy vékonyréteg-kromatográfia (közkeletű rövidítéssel VRK, angolul TLC, Thin Layer Chromatography) geometriai viszonyait tekintve a papírkromatográfia rokona. A geometriai viszonyokból, azaz a planáris elrendezésből következően a minta felvitelének, a kifejlesztésnek, az előhívásnak és az értékelésnek a technikája is nagyon hasonló a két technikánál.

Az ötlet, hogy az adszorbenst ne oszlopba töltsék, hanem üveglap felületére vigyék fel, *Nyikolaj A. IZMAJLOV*tól (1907–1961), a Harkovi Állami Egyetem kutatójától és tanítványától, *Maria S. SRAJBERT*ŐL (1904–1992) ered, 1938-ból, akik növényi kivonatok összetételét vizsgálták. Attól tartva, hogy az oszlopkromatográfias eljárások túl hosszú időt vennének igénybe, új vizsgálati módszert dolgoztak ki. Mikroszkóp tárgylemezére adszorbens szuszpenzióját cseppentették, száradás után egy csepp kivonatot majd egy csepp oldószert vittek fel. Az oldószer kör alakban terült szét, a komponensek koncentrikus gyűrűket alkottak. Eljárásukat, amit foltkromatográfiának neveztek el, egy szovjet gyógyszerészeti folyóiratban ismertették, ami a világban teljesen ismeretlen volt, így a módszer nem terjedt el. Kutatásaiknak a második világháború teljesen véget vetett.

A technika továbbfejlesztésén többen is dolgoztak, a modern rétegekromatográfia végül *Egon STAHL* német gyógyszerész (Eberbach, 1924–Eberbach, 1986) munkásságának köszönhetően 1958-tól terjedt el az egész világon, és vált az egyik legáltalánosabb analitikai eljárássá.

A módszer lényege a következő: az elválasztási feladatnak megfelelő álló fázist felvisszük valamilyen sík hordozó, általában üveglap felületére. Szükség esetén előkezeljük, majd felvisszük a mintát, kifejlesztjük a kromatogramot és értékelünk.

Az álló fázis az esetek túlnyomó többségében szilikagél, azaz a rétegen adszorpciós kromatográfiát végzünk. Használhatunk egyéb adszorbenst is, de megvalósíthatunk megoszlásos és ioncserélő kromatográfiát is, azaz az anyagok legkülönbözőbb típusait elemezhetjük rétegekromatográfiával. Ez az a jellemző, amely miatt a módszer nagyon népszerű, és ami miatt ma már gyakorlatilag kiszorította a papírkromatográfiát. A módszer mellett szól még kis eszköz- és időigénye, valamint jó teljesítőképessége is, mivel egy lemezen egyidejűleg akár 10–15 mintát is elemezhetünk.

10.2. Alapvető eszközök

A legfontosabb eszköz a kromatográfias lemez, ami a hordozót és a rá felvitt állófázist jelenti. A hordozó a leggyakrabban üveglemez, de találkozhatunk poliészter és alumínium lemezzel is. A leggyakoribb méret a 20 × 20 cm, de gyakran használunk kisebb lemezeket is. Az álló fázis rétegvastagsága néhány tized mm. Ha szükséges, magunk is felvihetjük a hordozóra. Ilyenkor általában üveget használunk. Az álló fázist szuszpendáljuk vízben, majd

a megfelelő rétegvastagsághoz szükséges térfogatot ráöntjük a lemezre és egyenletesen eloszlatjuk. Egyenletesebb réteget tudunk készíteni réteghúzó készülékkel, de igazán jó és reprodukálható elválasztásokat gyárilag készített rétegeken tudunk végrehajtani. A gyári rétegek álló fázisa egységes, rétegvastagsága szabályozott és egyenletes, maga a réteg sokkal stabilabb, mint a házi készítésű rétegeké.

Ha a hordozó anyagát vizsgáljuk, az üveg előnyei közé tartozik kitűnő kémiai ellenálló képessége, átlátszósága és hőállósága. Hátrányos tulajdonsága törékenysége, tömege, továbbá az, hogy nehezen darabolható.

A poliészter szintén átlátszó, de hőállósága és kémiai ellenálló képessége rosszabb, mint az üvegé. Sűrűsége sokkal kisebb, vékonyabb lemezek is készíthetők belőle, ezért sokkal könnyebb az ilyen lemez az üveglemeznél. Ollóval könnyedén a szükséges méretűre tudjuk darabolni, valamint a kész kromatogramból a foltot ollóval ki tudjuk vágni, a kivágott foltból az anyagot kioldhatjuk. Az álló fázist gyári előállításnál nyomdatechnikai módszerekkel fel lehet vinni a nagyméretű poliészter lap felületére, majd szárítás után lehet darabolni. Ez az eljárás sokkal egyszerűbb és olcsóbb, mint az üveg alapú lemezek gyártása. Az alumínium hőállósága kitűnő, viszont lúgok és savak megtámadhatják. Nem átlátszó, ezért denzitométerrel (10.4.3. fejezet) csak a rétegről visszavert fény értékelhető. A réteg gyártása hasonló a poliészter alapú rétegekéhez, ezért ez is olcsóbb az üvegnél.

A kromatogramok kifejlesztésére a lemez méretéhez illeszkedő téglatest alakú kádatat használunk, melyeket csiszolatos fedővel lehet lefedni. Az eluens kis mennyiségét a kád aljába töltjük és abba állítjuk bele a lemezt.

Az eszközökhöz tartozik még a mikrofecskendő a minta felviteléhez, UV-lámpa illetve denzitométer az értékeléshez, illetve valamilyen permetező eszköz a lemez reagenssel történő lepermetezéséhez (10.4.3. fejezet).

10.3. Rétegek

10.3.1. Szilikagél

A leggyakrabban a szilikagélt alkalmazzuk a rétegekromatográfiában. Jellemző a 10 μm körüli szemcseméret, a gél vízszuszpenzió formájában vihetjük fel a lemezre. Az adszorbens hordozóhoz való kötődését néhány százalék gipsz hozzáadásával lehet javítani. A gipsz a kromatográfiás tulajdonságokat kevésbé befolyásolja, a tapasztalatok szerint az elválasztást általában kissé javítja. UV-fényben történő értékeléshez a réteg anyagába fluoreszkáló indikátort keverhetünk, ez sem befolyásolja a kromatográfiás viselkedést.

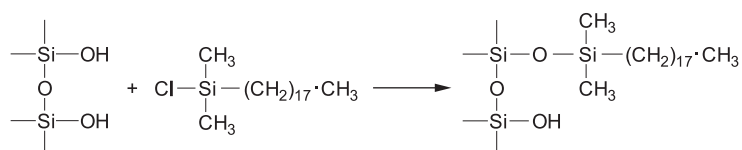
Szárítás után a réteget aktiválni kell, mert az elválasztást alapvetően befolyásolja a réteg aktivitása. A kész gyári lemezeket is aktiválni kell felhasználás előtt. Az aktiválás 130–140 °C-on történő melegítéssel hajtható végre.

A szilikagél felülete erősen poláros a sok hidroxilcsoport miatt. A mozgó fázisként alkalmazott oldószerek polaritása ennél mindig kisebb, sokszor használunk egyértelműen apoláros oldószereket is.

Az olyan eljárások, amelyekben az álló fázis a polárosabb és a mozgó a kevésbé poláros, a normál fázisú kromatográfia körébe tartoznak.

Poláros anyagok elválasztása sokszor nehezen oldható meg ilyen rendszerekben, mivel erősen kötődnek az álló fázishoz. Jobb lenne, ha az álló fázis apoláros lenne és a mozgó fázis lenne a polárosabb. Ezt az állapotot úgy tudjuk megvalósítani, ha az álló fázist apolárossá tesszük. Az apolárossá tétel elvileg történhet egyszerű impregnálással, például

ásványi vagy növényi zsírral, olajjal, szilikonolajjal, kaucsukkal stb., de ezt az eljárást ma már nem alkalmazzuk. Elterjedtebb a kémiai kezelés. Ilyenkor a hidroxilcsoportokhoz kémiai reakcióban apoláros csoportokat kötünk, nagyon gyakran hosszú, 18 szénatomot tartalmazó szénhidrogén láncokat:



A módosító szénláncának hosszából adódóan az így kezelt szilikagélt *C18-as* vagy *ODS* (oktadecil-szilika) szilikagélnek nevezzük.

Az eljárásnak köszönhetően a felület apoláros lesz. Az ilyen álló fázisok esetében poláros oldószereket használunk, a leggyakrabban vizet, metanolt, acetonitrilt, illetve ezek elegyeit alkalmazzuk, sokszor puffer hozzáadásával biztosítva a megfelelő pH-t.

Ha az álló fázis apoláros, a mozgó pedig poláros, akkor fordított fázisú kromatográfiáról beszélünk.

A szilikagél felületén sűrűn elhelyezkedő láncmolekulák folyadékfázist alkotnak, tehát megoszlásos kromatográfiára nyílik lehetőségünk.

A normál és a fordított fázisú kromatográfia megkülönböztetése nem csak a rétegekromatográfiában, hanem a később tárgyalandó HPLC-ben is használatos. Az osztályozás nem jelenti azt, hogy bizonyos anyagok csak az egyik, más anyagok pedig csak a másik típusú kromatográfiával választhatók el. Az esetek túlnyomó többségében mindkét technika alkalmazható, de az elválasztás minősége általában eltérő.

A szilikagélt más csoportok beépítésével is módosíthatjuk. Köthetünk aminovegyületeket és cianovegyületeket is a szilikagélhez, így az eredetinel kevésbé poláros felületű szemcséket kapunk, melyek bizonyos feladatok megoldására alkalmasabbak. A C18-as helyett használhatunk C2-es, C4-es, C8-as módosítót is, ha a feladat úgy kívánja, de találkozni lehet C32-es módosítóval is. Használhatunk ionos módosítókat is, ezzel ioncserélő réteget tudunk előállítani (11.1. fejezet).

Talán a legérdekesebb, hogy királis módosítót használva a szilikagél alkalmassá tehető optikai izomerek elválasztására is. Erről kicsit bővebben a 16.7. fejezetben szólnunk.

10.3.2. Alumínium-oxid

Adszorpciós, normál fázisú kromatográfiára alkalmas réteg. Alkalmazása sokkal szűkebb körű, mint a szilikagélé. Használatánál az aktiválást még precízebben kell végrehajtani, mint a szilikagélnél.

10.3.3. Cellulózpor

A cellulózzréteg alkalmazásával a papírkromatográfiában jól bevált elválasztásokat lehet megvalósítani pontosabban definiált körülmények között, azaz a klasszikus papírkromatográfia kiterjesztését kapjuk vele.

A cellulózt nem csak natív formában használhatjuk, hanem kémiai módon is. Módosítóként általában ioncserélő csoportokat, például dietilamino-etil csoportot kötnek a cellulózhoz, ezzel anioncserélőt kapunk, ami például nukleotidok, fehérjék, aminosavak, vitaminok elválasztására alkalmas.

Módosíthatjuk a cellulózt acetilezéssel is, ezzel hidrofób, fordított fázisú kromatográfiára alkalmas felületet kapunk. Az acetilezés mértékétől függően más-más karakterű állófázisokat kaphatunk.

10.3.4. Ioncserélők

A hordozóra ioncserélő gyanták is felvihetők, ezzel ioncserélő kromatográfia is megvalósítható (11. fejezet). A gyantát általában szilikagéllal és kötőanyaggal keverve viszik fel a hordozóra. A réteg töltéssel rendelkező anyagok (pl. aminosavak, nukleinsav hidrolizátumok, fehérjék, szerves ionok) elválasztására alkalmas.

10.3.5. Poliamid

A poliamid rétegnél a savamid csoportok és a mintakomponensek között kialakuló hidrogénkötés a legjelentősebb kölcsönhatás. A hidrogénkötő helyekért a mozgó fázis és az elválasztandó komponensek versengenek. Elsősorban fenolok, savak, aminovegyületek elválasztására kiváló. Használata nem túlságosan gyakori.

10.4. Munkamenet

A rétegekromatográfia és a papírkromatográfia munkamenete nagyon hasonló.

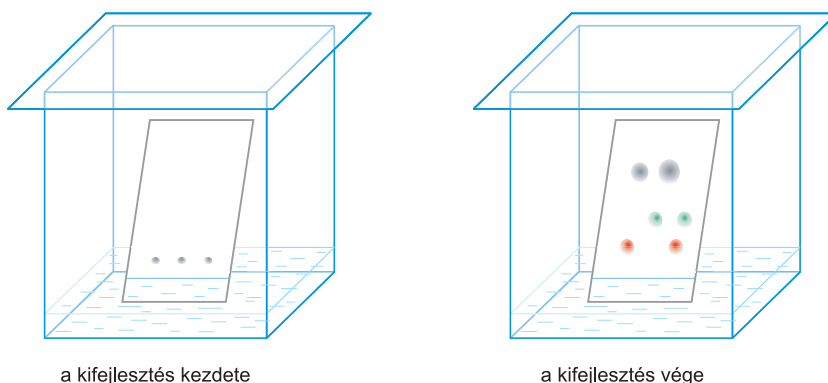
10.4.1. A minta felvitele

A minta- és a standard oldatot a réteg szélétől néhány centiméter távolságra visszük fel, általában mikrofecskendővel. A jellemző térfogat 5-20 μ l, de ettől lényegesen eltérő térfogatú oldat is felvihető. Igyekeznünk kell minél kisebb átmérőjű foltot felvinni, mert minél kisebb az átmérő, annál jobb elválasztást érhetünk el. A folt akkor lesz kicsi, ha több kis részletben visszük fel a mintaoldatot, a részletek között mindig megszáritva a foltot. Ha túl sok mintát viszünk fel egy foltba, akkor könnyen túlterhelhetjük a réteget, nem tud beállni az egyensúly az álló és a mozgó fázis között, az elválasztás rossz lesz.

A komponensek azonosításához szükségünk van standard oldatok futtatására, ezeknek a foltjait a mintafoltokkal egyvonalban kell felvinni. Ha a mintában van olyan komponens, mint a standard oldatban, akkor mindkettőben egyforma sebességgel fog vándorolni, ezért a két folt a kész kromatogramon vízszintesen egyvonalban fog elhelyezkedni.

10.4.2. Kifejlesztés

A kromatogramokat általában felszálló technikával fejlesztjük ki. Ez azt jelenti, hogy az eluens a rétegben felfelé vándorol. A futató kád aljába töltjük az eluenst, a lemezt úgy állítjuk bele, hogy a felvitt foltok a folyadékfelszínnel párhuzamosan, néhány miliméterrel felette helyezkedjenek el (10.1. ábra).



a kifejlesztés kezdete

a kifejlesztés vége

10.1. ábra Rétegekromatográfia

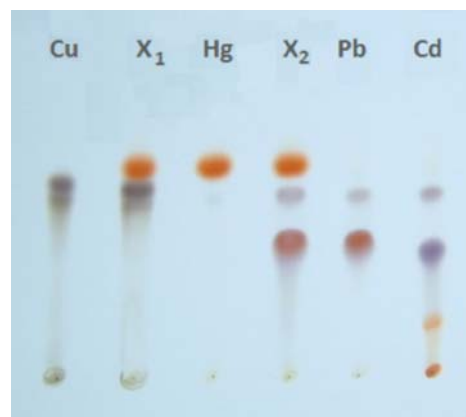
Vigyázni kell, hogy ne legyen túl sok eluens a kádban, mert ha a szintje eléri a foltokat, akkor kioldja őket a rétegből. A kifejlesztésnek mindig zárt, az eluens gőzeivel telített kamrában kell történnie. A kamrát a futtatás előtt már telíteni kell a gőzökkel. Erre azért van szükség, hogy a kifejlesztés alatt a rétegről ne párologjanak el az eluens komponensei. Enyhébb esetben az illékonyabb oldószerkomponens eltávozása miatt megváltozna az eluens összetétele, és emiatt a kromatográfiai feltételek reprodukálhatatlanná válnának. A legvégső esetben, nyitott kamrában az is előfordulhatna, hogy az eluens teljes elpárolgása miatt megáll az anyagok vándorlása.

Az eluens a kapilláris erőknek köszönhetően vándorol felfelé és viszi előre a mintakomponenseket. Az eluensfront vándorlási sebessége folyamatosan csökken az előrehaladás során. A kifejlesztést addig folytatjuk, amíg az oldószerfront meg nem közelíti a lemez felső élét. Egy fémkomplexekkel készült rétegekromatogramot a 10.2. ábrán mutatunk be.

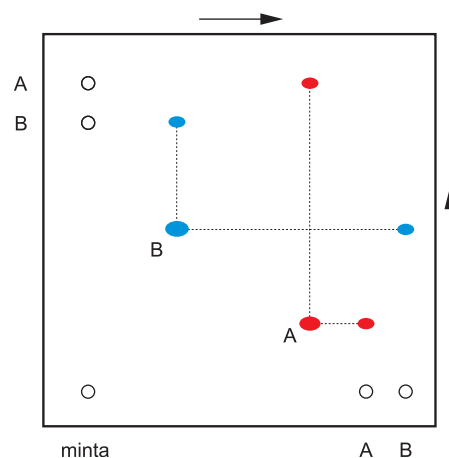
Problémás esetekben bonyolultabb eljárásokat is alkalmazhatunk. A problémát általában a túl sok mintakomponens jelenléte, illetve ezek rossz elválása okozza.

Ha rosszul elváló komponensek is vannak a mintában, akkor a következő módon járhatunk el: kifejlesztjük a kromatogramot, megszáritjuk, majd értékeljük a jól elvárt komponenseket. Ezután a lemezt egy új, az előbbitől eltérő összetételű eluens tartalmazó kádba helyezzük, újra végrehajtjuk a kromatografálást, sokat javíthatunk így az elválasztáson.

Sok elválasztandó komponensnél, illetve sok zavaró szennyező anyag jelenlétében jól használható eljárás a *kétdimenziós kromatográfia* (10.3. ábra). Ennél a mintát a réteg egyik sarkába, a standard oldatokat vele egyvonalon másik két sarokba visszük fel. A kromatogramot kifejlesztjük, majd szárítás után 90°-kal elforgatva másik eluensben fejlesztjük ki. Mindkét futtatásnál ügyelni kell, hogy az eluensfront ne érje el a réteg felső élénél elhelyezkedő standard foltokat.



10.2. ábra Fémkomplexek rétegekromatogramja. Az X_1 jelű ismeretlen higany- és réz-, az X_2 jelű ismeretlen higany- és ólomkomplexet tartalmaz



10.3. ábra Kétdimenziós rétegekromatogram

Az eljárás azért lehet eredményes, mert ha két folt az egyik eluensben, az egyik irányban nem válik el, attól még a másik eluensben a másik irányban elválhat. Ha egy dimenzióban n számú komponens tudunk elválasztani, akkor két dimenzióban elméletileg akár n^2 számút is. Végeredményként azt kapjuk, hogy a minta foltjai a réteg közepén két dimenzióban helyezkednek el, míg a standard foltok a réteg szélénél egyenesek mentén.

Mivel a foltoknak mindkét irányban egy szinten kell lenniük a standard anyag foltjaival, a standard foltokon keresztül húzott vonalak metszéspontjában kell keresni a mintában az adott komponens foltját.

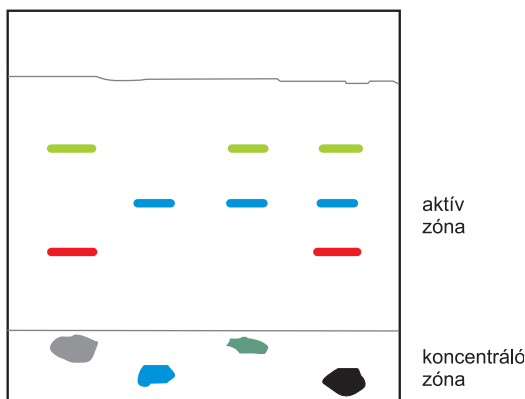
A módszernek nagy előnye a jó elválasztás. Hátránya viszont az, hogy egy rétegen csak egy minta elemzését végezhetjük el, míg egy dimenzióban egyszerre akár 10–15 mintát is elemezhetünk. A kétdimenziós kromatográfia magától értetődően sokkal időigényesebb is, mint az egydimenziós.

Az elválasztás a második dimenzióban mindig gyengébb, mint az elsőben, mert a foltok az első dimenzióban futás közben szélesednek, és ezeket a szélesebb foltokat igyekszünk a második dimenzióban elválasztani. Emiatt az elválasztható komponensek számára az előbb említett n^2 mindenképpen túlzás, csak felső becslésnek tekinthető.

Az oldatok felvitele a lemezre aprólékos és fárasztó munka. Ha *koncentráló zónát* tartalmazó lemezzel dolgozunk, akkor a munkát jelentősen gyorsíthatjuk, ugyanakkor az elválasztás is javulni fog.

A koncentráló zóna egy olyan sáv a lemez szélén, amelyben a réteget kovaföldből készítik el (10.4. ábra). Az oldatokat a koncentráló zóna területére visszük fel. A foltokat nem kell szigorúan egy vonalba felvinni, méretük sem kritikus, emiatt a munka gyorsabb és kényelmesebb.

A kovaföldnek gyakorlatilag semmilyen kromatográfiai aktivitása nincs. Ennek köszönhetően a foltok a koncentráló zóna határáig az eluensfronttal együtt mozognak, ami azt eredményezi, hogy a szétterült foltok keskeny sávokká alakulnak át és egyszerre érik el az aktív zóna határát. Az eredmény: egy vonalból startoló keskeny sávok, ebből adódóan jól elváló mintakomponensek a kifejlesztett kromatogramon. A keskeny sávok minőségi és mennyiségi értékelése is könnyebb, a kimutatási határ alacsonyabb lesz. A *retenciós faktor* (definícióját lásd a következő fejezetben) kiszámításánál startvonalnak a koncentráló és az aktív zóna határát kell tekintenünk.



10.4. ábra Mintafelvétel és kromatogram koncentráló zónás lemezen

10.4.3. Detektálás és értékelés

A kész kromatogramot általában megszáritjuk, szárítás után értékeljük.

Az értékeléshez a foltokat detektálnunk kell. Színes komponensek foltjai szabad szemmel láthatóak, értékelésük ilyen értelemben nem jelent problémát.

Láthatatlan foltok láthatóvá tételére UV-sugárzást vagy színreakciókat alkalmazhatunk.

Ha a színtelen anyag elnyeli az UV-sugarakat, akkor az abszorpció szemmel ugyan nem látható, de műszerrel, *denzitométerrel* mérhető. A denzitométer speciálisan megszerkesztett spektrofotométer (3.4.2.2. fejezet), a réteg felületét végigpásztázva képes kis területek fényabszorpcióját illetve fényvisszaverését detektálni. A denzitométer fényforrása felülről

világítja meg a lemezt. A monokromátor elhelyezkedhet a lemez felett, ilyenkor a visszavert fényt vizsgáljuk, de átlátszó hordozó esetében a lemez alatt is, ilyenkor a folton áthaladó fény abszorpcióját tudjuk mérni. A műszer segítségével megállapítható a foltok pontos helye, mérete, az abszorbancia mértékéből kiszámítható a komponens anyagmennyisége, sőt a komponensek spektruma is felvehető. Természetesen a látható hullámhossztartományban is dolgoznak a denzitóméterek.

Ha a folt fluoreszkál UV-fényben, akkor szabad szemmel is értékelhetjük a kromatogramokat. A fluoreszcens fény színe fontos információ az értékelésnél. Denzitóméterrel felvehetjük a fluoreszcens spektrumot is, ez nagy segítséget jelent a minőségi azonosításban. Az értékelésben nagy segítséget nyújthat a fluoreszcens indikátorral kezelt lemezek használata. Az ilyen lemezek felülete 254 nm-es UV-fényben fluoreszkál. (Ritkábban, de alkalmaznak 366 nm-en világító indikátort is.) Ha a lemezen valahol egy folt található, az elnyeli a megvilágító UV-fényt, emiatt ott a fluoreszcencia gyengül, sötét folt jelenik meg. Ez a detektálási módszer szinte univerzálisnak tekinthető, a szerves vegyületek nagy hányada nyeli el a kétféle hullámhosszú fényt valamelyikét.

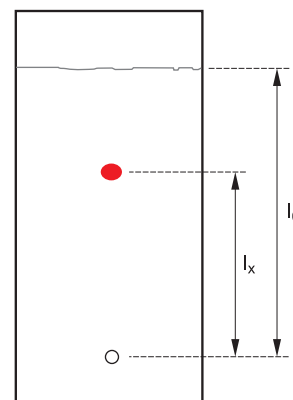
A színreakciókat többféle módon végrehajthatjuk. Tarthatjuk a réteget a reagens gőzében vagy gázban, bemárthatjuk a reagensbe, illetve a reagenst hozzá is adhatjuk az eluenshez. A leggyakoribb mégis az, hogy a kész kromatogramot lepermetezzük a reagens oldatával. A reagens lehet sav-bázis indikátor, adszorpciós festék, oxidálószer, redukálószer, képezhet azofestéket stb. Elmondhatjuk, hogy a kémia teljes fegyvertára bevethető a célnak és a feladatnak megfelelően. Alkalmazhatunk szelektív és specifikus reakciókat, ezekkel a zavaró hatásokat tudjuk csökkenteni, ugyanakkor az azonosítás biztonságát növelhetjük. Sok esetben érdemes olyan reakciókat alkalmazni, amelyek sokféle anyag előhívására alkalmasak, mert így teljesebb képet kapunk a mintáról. Általánosnak tekinthető előhívószer a kálium-permanganát. Ha vele permetezzük be a réteget, akkor az egész felület piros lesz. Ahol oxidálható anyag van jelen, ott a kálium-permanganát redukálódik és sárga folt jelenik meg, ezért a folt színe nem ad információt a kimutatandó anyagról.

Általános előhívószer a jód is. Ha a réteget jódgőzbe tesszük, akkor az apoláros karakterű anyagok megköthetik a jódot, és így sárga, barna illetve ibolyás foltok válnak láthatóvá. A jód megkötése reverzibilis. Ha a kromatogramot kivesszük a jódgőzből, akkor a foltok idővel eltűnnek.

Kedvelt a kénsavas lepermetezés alkalmazását követő melegítés, melynek során sok folt láthatóvá illetve fluoreszkálóvá válik. A kénsavval és a kálium-permanganáttal cellulóz rétegeknél és a papírkromatográfiában is vigyázni kell, mert ezek a reagensok elroncsolhatják a cellulózt.

Már említettük, hogy a folt azonosítása céljából standard oldatot is felviszünk a rétegre, és a minőségi azonosításnál azt vizsgáljuk, hogy van-e a standard foltal megegyező magasságban folt a mintában (10.2. ábra). Ez a módszer egy adott lemez értékelésénél teljesen megfelelő. Ha viszont egy komponens retencióját valamilyen módon jellemezni akarjuk, például azért, hogy összevethessük mások eredményeivel, vagy más komponensek viselkedésével, akkor a folt távolsága a startponttól értelemszerűen nem jellemző adat. Már csak azért sem lehet jellemző, mert mi döntjük el, hogy mikor fejezzük be a kifejlesztést. Ha viszont a távolságot az oldószerfront és a startpont távolságához viszonyítjuk, akkor a vándorlás távolságától független adatot kapunk. Ez a *retenciósfaktor* (10.5. ábra), definíciója a következő:

$$R_f = \frac{l_x}{l_o}$$



10.5. ábra A retenciósfaktor (Rf) kiszámításához szükséges adatok

R_f a retenciós faktor, l_x a folt közepének és a felviteli pontnak a távolsága, l_o pedig az oldószerfrontnak és a felviteli pontnak a távolsága. Az „o” index az oldószer szó első betűjét jelöli, nem nulla akar lenni.

R_f értéke természetesen nulla és 1 között változhat. Nulla, ha a komponens foltja meg sem mozdul, 1 akkor, ha a komponens visszatartás nélkül vándorol az oldószerfronttal. Ha értékét meg akarjuk határozni, akkor az oldószerfrontot a lemez eluensből történő kiemelése után azonnal meg kell jelölnünk ceruzával, mert a szárítás során általában eltűnik.

A retenciós faktor értékét nagyon sok tényező befolyásolja. Ilyenek:

- a kifejlesztő rendszer összetétele,
- a réteg anyagi minősége,
- a réteg vastagsága,
- a réteg aktivitása,
- a felvitt foltok távolsága az oldószer felszínétől,
- a kifejlesztés hőmérséklete,
- a gőztér telítettsége és összetétele (beleértve a levegő páratartalmát is), és még egyébek.

Mindezek miatt a biztonságos azonosítás érdekében mindig viszünk fel standard oldatot is a rétegre, mert ez a legegyszerűbb, sőt elméletileg csak így tudjuk biztosítani az azonos feltételeket. Az irodalomból vett R_f értékek az elválasztás tervezésekor nagyon hasznosak lehetnek, de azonosításra semmiképpen nem használhatók.

Itt kell szólnunk a kromatográfia egyik alapvető problémájáról. Ha ismeretlen összetételű mintát elemezve azt látjuk, hogy nincs a standard anyagnak megfelelő R_f értékű folt a minta kromatogramján, akkor kijelenthetjük, hogy a minta nem tartalmazza ezt a komponens, precízebben kifejezve az adott eljárással a komponens a mintában nem mutatható ki. Ha viszont találunk a standard anyaggal egyező retenciós faktorú foltot a mintában, akkor nem jelenthetjük ki teljes bizonyossággal, hogy a minta tartalmazza a kérdéses komponens, hiszen más anyagoknak is lehet ugyanaz a retenciós faktora. Ez mindenfajta kromatográfiai eljárásra igaz. Tehát a kromatográfia kizárásra megfelel, pozitív azonosításra viszont csak korlátozottan alkalmazható. Az azonosítás biztonsága növelhető, ha

- a mintát más rendszerben kromatografálva is megtaláljuk a komponens;
- származékot képezünk a mintából és a standard anyagból is, majd ezeket kromatografálva szintén megtaláljuk a komponens;
- a foltok színét, alakját megegyezőnek találjuk a minta és a standard esetében;
- valamilyen spektroszkópiás eljárással meg tudjuk erősíteni az anyagok azonosságát.

Az utolsó pontban említett spektroszkópiás vizsgálatot elvégezhetjük a rétegen is, de le is kaparhatjuk a foltot, leoldhatjuk az álló fázisról az anyagot, és a kapott oldatot tetszőleges analitikai módszerrel vizsgálhatjuk.

Bár a rétegekromatográfia elsősorban elválasztásra és minőségi azonosításra szolgál, mennyiségi meghatározást is végezhetünk a segítségével.

A mennyiségi meghatározás lehetőségének az az alapja, hogy a foltok színének intenzitása, mélysége nő a komponens mennyiségével. Foltok esetében általában *denzitásról* beszélünk intenzitás helyett. A denzitásokat értékelhetjük szabad szemmel és denzitométerrel is.

Denzitométerrel az értékelés kényelmesebb és pontosabb. A denzitométer a folton áteső vagy a foltról visszavert fény intenzitását méri a kiválasztott hullámhosszon. A folt szélén a denzitás kisebb, közepén maximuma van. A maximális denzitás arányos az anyagmennyiséggel. Mennyiségi standard oldatokkal történő kalibrálást követően az ismeretlen folt-

ban található anyagmennyiség meghatározható. Eljárhatunk úgy is, hogy a denzitométerrel letapogatjuk az egész foltot, az intenzitás-értékeket a készülékkel integráltatjuk és a kapott területértéket használjuk a mennyiségi értékeléshez (az eljárást részletesen a 16.5. fejezetben ismertetjük).

Ha nem áll rendelkezésünkre denzitométer, akkor sem lehetetlen a mennyiségi értékelés elvégzése. A rétegre különböző anyagmennyiségeket tartalmazó standard oldatokat csepentünk fel, közéjük visszük fel a mintafoltokat. Kifejlesztés után a foltok denzitását összevetjük, megbecsüljük, hogy a mintafolt denzitása melyik két standard közé esik, és azon belül is mennyi lehet a pontos anyagmennyiség. A megfelelő pontosságú értékeléshez viszonylag szűk anyagmennyiség-tartományt lefedő standard sort szabad csak felvinni. A szerző saját tapasztalatai és a több éven keresztül végzett hallgatói gyakorlatok tapasztalatai szerint is meglepően pontos mennyiségi eredmények kaphatók ilyen felviteli és értékelési módszerrel. A relatív hiba gondos munkával és precíz értékeléssel tizenöt százalékos alatti érték lehet a feladattól és az alkalmazott eljárástól függően.

A mennyiségi értékelésnél problémát okozhat, hogy a foltok denzitása egy bizonyos határ fölött nem növekszik tovább az anyagmennyiség növelésével, azaz elérjük a dinamikus tartomány (1.2. fejezet) határát. Ez a határ a rétegekromatográfia esetében nem túl magas. A problémán a mintaoldat megfelelő mértékű hígításával vagy kisebb mintatérfogat felviteléssel segíthetünk.

10.5. A rétegekromatográfia alkalmazási területei

A rétegekromatográfia széles körben alkalmazott kromatográfiai technika. Ennek okai a következők:

- Nem igényel drága, nagy műszereket. Ha nagyon takarékosak vagyunk, akkor néhány üveglappal és egy réteghúzóval felszerelve saját készítésű rétegeken összetett analitikai feladatokat is megoldhatunk vele. Mindazonáltal gyári rétegeken általában jobb eredményeket kaphatunk.
- A sokféle réteggel és sokféle kifejlesztő rendszerrel a legkülönbözőbb elválasztási feladatok megoldhatóak. Ilyen szempontból csak a HPLC veheti fel vele a versenyt.
- Ha egy adott módszer nem válik be, könnyen és gyorsan, nagyobb költség nélkül módosíthatunk rajta, illetve térhetünk át másokra.
- Rugalmassága miatt kiválóan alkalmazható HPLC-s módszerek kifejlesztésénél segédeszközként.
- Fajlagos időigénye kicsi, ugyanis egy lemezen egyidejűleg sok minta elemezhető.

A rétegekromatográfia legfőbb hátránya a nagyműszeres módszerekkel szemben a mennyiségi értékelés viszonylagos nehézkessége és pontatlansága, valamint az, hogy sok manuális munkát igényel.

Kérdések, feladatok

1. Mi az alapvető különbség az oszlop- és a rétegekromatográfia között?
2. Mik a leggyakrabban alkalmazott álló fázisok?
3. Hogyan azonosítjuk a komponenseket a rétegen?
4. Mi a retenciós faktor?
5. Hogyan javíthatjuk az elválasztást sok mintakomponens esetében?
6. Hogyan detektálhatunk színtelen komponenseket a rétegen?

11. IONCSERE, IONCSERÉLŐ KROMATOGRÁFIA

11.1. Definíciók, általános leírás

Ioncserélőnek az olyan vízben oldhatatlan anyagokat nevezzük, melyek általában szilárd halmazállapotúak, és amelyek elektrolitoldattal érintkezve abból ionokat képesek felvenni úgy, hogy közben a felvett ionokkal egyenértékű mennyiségben azonos töltésű ionokat bocsátanak az oldatba.

Közös jellemvonása az ioncserélő anyagoknak, hogy térhálós szerkezetük van, amelyhez elektromos töltéssel rendelkező csoport kapcsolódik kovalens kötéssel, illetve a töltéssel rendelkező csoport a váz része. Ezeket a töltött csoportokat ellenionok veszik körül a töltések által meghatározott mennyiségben úgy, hogy az ioncserélő kifelé semleges. Az ellenionok könnyen kicserélhetők más, hasonló töltésű ionokkal, ez az *ioncsere* jelensége.

A fentiek szerint tehát minden olyan anyag képes ioncserére, amely a leírt szerkezettel rendelkezik. Nagyon sok anyag rendelkezik ioncserélő tulajdonsággal, a következő csoportokba sorolhatjuk őket:

1. Természetes szervesetlen ioncserélők

Ezek általában alumínium-szilikátok, néha találkozunk mesterségesen előállított formáikkal is. Vázuk sok negatív töltést tartalmaz, ezeket kationok semlegesítik, tehát általában *kationcserélők*. Találkozhatunk azonban *anioncserélővel* is közöttük, ilyen például az apatit. Ennek vázában pozitív töltésű csoportok vannak, anionok semlegesítik őket. Hátrányos tulajdonságuk, hogy kapacitásuk kicsi, valamint az, hogy mechanikai ellenálló képességük nem jó. Ezen okok miatt az analitikában ritkán használjuk őket. Pozitív tulajdonságuk viszont, hogy a magas hőmérsékletre kevésbé érzékenyek, mint a szerves anyagok, továbbá az, hogy szerkezetük merev és egységes, ezért az ionok méret szerinti elválasztására is alkalmasak lehetnek.

2. Természetes szerves alapú ioncserélők

Ezek általában kationcserélő anyagok. Cellulóz alapú anyagokat szulfonálva a vázhoz *szulfonsav* ($-\text{SO}_3\text{H}$) csoportok kötődnek. A szulfonsav csoportról, hasonlóan a kénsavhoz, vízben a hidrogénion 100%-ban képes disszociálni, negatív töltésű csoport marad vissza. A 10.3.3. fejezetben említett módosítással anioncserélőt is kaphatunk papírból vagy cellulózból. Jelentőségük ennek ellenére összességében eltörpül az ioncserélő gyantáké mellett.

3. Műgyanta alapú ioncserélők

Analitikai szempontból ezek a legjelentősebb, szinte kizárólagosan alkalmazott anyagok. Előnyös tulajdonságaik a következők:

- Kapacitásuk nagy, azaz nagy az egységnyi tömegű gyanta által kicserélhető ionok anyagmennyisége.

- Hidrofil gél a szerkezetük. Ez azt jelenti, hogy a vízmolekulák körbeveszik a polimer láncokat és behatolnak a szerkezet belsejébe is, ezáltal az ioncserélő csoportok az ionok számára jól hozzáférhetőek. Ha a száraz gyanta vízbe kerül, a beléje hatoló vízmolekulák hatására az őt alkotó polimerláncok eltávolodnak egymástól, a gyanta térfogata megnő. Ezt a jelenséget *duzzadás*nak nevezzük. A duzzadás ereje akkora, hogy zárt üvegeszközt képes megrepedíteni, illetve a kialakuló nagy nyomás képes a gyantát tönkretenni, ezért a duzzasztást mindig külön műveletben, kellően nagy térfogatú edényben kell végrehajtani.
- Kémiai és mechanikai igénybevétellel szemben egyaránt ellenállóak.
- Hosszú használat után is megtartják ioncserélő képességüket és kapacitásukat, azaz reverzibilisen működnek.
- Működésük gyors, az ioncsere egyensúly hamar beáll.

11.2. A műgyanta alapú ioncserélők felosztása

Az alapvető felosztás szerint léteznek kation- és anioncserélő gyanták. Az előbbiek természetesen kationok, az utóbbiak anionok cseréjére képesek, azaz negatív illetve pozitív töltésű funkciós csoportokat tartalmaznak.

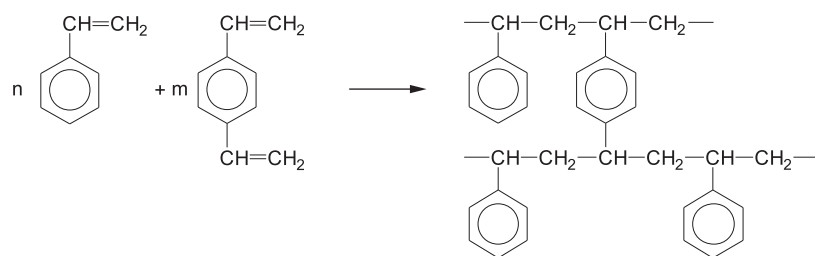
A kationcserélő gyanták lehetnek erősen savasak, ezek szulfonsav ($-\text{SO}_3\text{H}$) csoportokat tartalmaznak. Röviden erős kationcserélőknek is nevezzük őket.

Vannak gyengén savas kationcserélők is, ezek általában karboxil-, néha fenolos hidroxil- illetve foszforsav csoportokat tartalmaznak.

A gyengén bázisos anioncserélők elsőrendű, a közepesen bázisosak másod- és harmadrendű aminocsoportokat, míg az erősen bázisosak negyedrendű ammóniumionokat tartalmaznak. Léteznek foszfónium- és szulfónium csoportokat tartalmazó anioncserélők is.

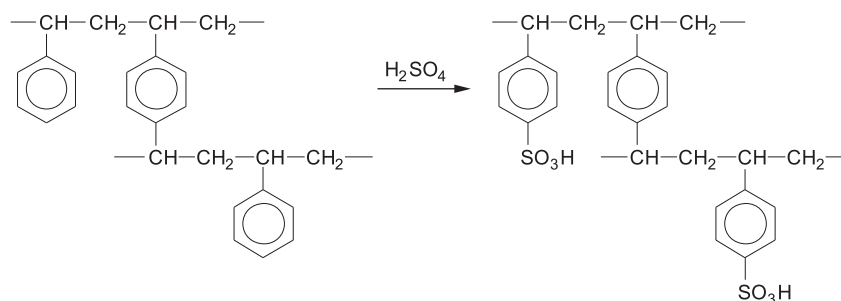
11.3. A műgyanta alapú ioncserélők előállítása és szerkezete

Ma leginkább a sztírol–divinil-benzol kopolimer anyagú gyanták használatosak. A gyanta láncait polisztirol molekulák alkotják, a térhálósságot a divinil-benzol molekulák biztosítják:



A termék térhálósságának foka attól függ, hogy mennyi divinil-benzolt tartalmazott a kiindulási reakcióelegy. Ha több az elegyben a divinil-benzol, akkor több keresztkötést és ezáltal nagyobb térhálósságot kapunk. A térhálósság mértéke alapvető jelentőségű a gyanta tulajdonságai szempontjából. A divinil-benzol tartalom általában 6-10%, de ettől lényeg-

gesen eltérő is lehet. A funkciós csoportokat utólag építik be a gyantába, a szulfonsav csoportokat például kénsavas szulfonálással:



Más csoportokat általában több lépésben építenek be.

Az egyenletes minőség a gyártási körülmények gondos betartásával biztosítható.

11.4. A gyanták jellemzői

A megfelelő gyanta kiválasztásához ismerni kell a gyanták tulajdonságait. Elsődleges szempont, hogy kation- illetve anioncserélő gyantát kívánunk-e használni, illetve ezeken belül is milyen erősségűt. Ezeket a jellemzőket már érintettük. A további legfontosabb jellemzőket az alábbiakban soroljuk fel.

- Forma

Forma alatt annak az ellenionnak a minőségét értjük, ami a gyantát körülvevő ionfelhőt alkotja. Ha például a kationcserélő gyanta nátriumionokat tartalmaz, akkor nátrium-formájúnak nevezzük. A forma egyszerű ioncserével megváltoztatható, nem alapvető jellemzője a gyantának.

- Kapacitások

Az eljárások tervezéséhez ismerni kell a gyanta által maximálisan kicserélhető ionok mennyiségét, ezt a *kapacitással* jellemezzük.

A gyanta *teljes kapacitása* alatt szárított egységnyi tömegű, vagy vízben ülepített egységnyi térfogatú gyanta összes kicserélhető ionjainak a mennyiségét értjük, egyértékű ionban kifejezve.

Sóbontó kapacitás alatt a következőt értjük: a kationcserélő gyantát hidrogén formájúvá alakítjuk. A gyantán nátrium-klorid oldatot engedünk át, mérjük a sóból megkötött nátrium-, illetve a felszabadult hidrogénionok mennyiségét. Az egységnyi tömegre vagy térfogatra számított anyagmennyiség a sóbontó kapacitás. Az anioncserélőt analóg módon hidroxid formájúvá alakítjuk, a sóoldat átbecsátása után a megkötött klorid- vagy a felszabadult hidroxid-ion mennyiségét mérjük.

A kétféle kapacitás erős gyantáknál megegyezik, hiszen azok funkciós csoportjainak disszociációja teljes, mindegyik csoport ellenionját le tudjuk cserélni. Gyenge ioncserélőknél nem feltétlenül tudjuk az összes hidrogén- illetve hidroxidiont lecserélni, az eredmény függ a funkciós csoport disszociációs állandójától és a pH-tól.

A kapacitások mértékegysége mmol/g illetve mmol/ml, a viszonyítási alaptól függően.

- Szemcseméret

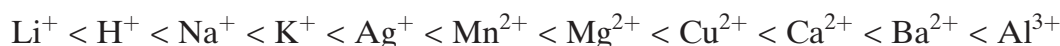
A gyanta általában kis golyócskák, gyöngypolimer alakjában kerül forgalomba. A közönséges ioncserélő feladatokra alkalmazott gyanták szemcsemérete általában 0,3–0,8 mm közötti, de kromatográfiai célokra sokkal kisebb, 0,04 mm körüli szemcsemé-

retű gyantát használnak. Fontos az egyenletes szemcseméret. Csak úgy várhatunk jó eredményt, ha a szemcseméret szűk határok között ingadozik, azaz *homodiszperz* a rendszer. A szemcseméret a kapacitást nem befolyásolja.

- Szelektivitás

Az egyes ionok különböző erősséggel kötődnek meg a gyantákon, azaz a gyanták szelektivitása eltérő az egyes ionokra (lásd a egyenletet).

Kationoknál a szelektivitásra viszonylag egyszerű szabályszerűséget találtak: a többértékű ion mindig erősebben kötődik a gyantához, mint a kisebb töltésű. Azonos töltésű ionok közül az kötődik erősebben, amelyik hidratált ionjának kisebb az átmérete. Néhány ion sorrendje a következő:



A sorrendet azonban egyéb tényezők is befolyásolják, ilyen például a komplexképződés, de a gyanta aktív csoportjának minősége is befolyásolhatja.

Anionok esetében tendenciájában hasonló összefüggés tapasztalható, de az aktív csoport minősége annyira befolyásolja a szelektivitást, hogy általánosan érvényes sorrendet nem lehet megadni.

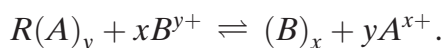
- A térhálóság mértéke

Ennek elsősorban a mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatása a jelentős. Minél nagyobb a térhálóság mértéke, annál ellenállóbb, szilárdabb a gyanta. Elmondható még, hogy nagyobb térhálósághoz kisebb pórusméret, kisebb mértékű duzzadási képesség, kisebb ioncsere-sebesség és kisebb kapacitás társul.

11.5. Az ioncserélők működése

A következő néhány bekezdésben vázlatosan ismertetjük az ioncserélők működését. A kationcserélők működését tárgyaljuk, megjegyezve, hogy az egyenletek és a definíciók értelem szerűen alkalmazhatók az anioncserélőkre is.

Ha a gyantát R -rel (gyanta angolul *resin*), a cserében résztvevő két iont A -val és B -vel jelöljük, akkor egy általános ioncsere-folyamat a következő:



A töltéseinek számát x , B ionét y jelöli, mindkettő értéke 1, 2 vagy 3 lehet. A gyantához természetesen sokkal több A illetve B ion kötődik, mint y illetve x . Az indexek csupán azt jelölik, hogy a gyantáról y darab A ion válik szabadná, a helyüket pedig x darab B ion foglalja el, így tudunk eleget tenni az egyenletben az anyag- és a töltésmegmaradás követelményének.

Az ioncsereben egyetlen ionnak sincs kitüntetett szerepe, azaz *bármilyen* kation *bármilyen* lecsereélhető, kivéve természetesen a méret miatti esetleges korlátozásokat. Ez csak úgy képzelhető el, ha az ioncsere egyensúlyi folyamat, amint a fenti egyenlet is jelzi. Felírhatjuk tehát a tömeghatás törvényét:

$$K = \frac{(B)^x[A]^y}{(A)^y[B]^x}. \quad (11.1.)$$

A szögletes zárójel a szokásos, azaz az oldatfázisban mérhető, a kerek zárójel pedig az ioncserélőben meglévő koncentrációt jelöli. Az egyenlet szigorúan véve csak aktivitásokra érvényes. Ha koncentrációkkal írjuk fel, akkor a valóságban azt tapasztaljuk, hogy K értéke kismértékben függ a koncentrációktól. Ennek legfőbb oka az, hogy a gyantában az aktivitási együtthatók értéke az egységtől eltérő.

Ha elhagyjuk a (11.1.) egyenletben a koncentrációértékek kitevőit és átrendezzük a törtet, akkor az

$$\alpha = \frac{(B)[A]}{(A)[B]} = \frac{\frac{(B)}{[B]}}{\frac{(A)}{[A]}}$$

mennyiséget kapjuk, ami az (5.10.) egyenletben definiált szelektivitási együttható ioncserélőkre érvényes alakja. Eszerint a gyanta akkor szelektív a B ionra A -val szemben, ha a gyantán és az oldatban mérhető koncentrációk aránya B esetében nagyobb, mint A -nál. Ha az ionok töltése egységnyi, akkor az egyensúlyi állandó és a szelektivitási együttható értéke megegyezik.

A számlálót és a nevezőt itt is megoszlási hányadosnak nevezzük:

$$D_B = \frac{(B)}{[B]} \quad \text{és} \quad D_A = \frac{(A)}{[A]},$$

ioncserére is érvényes az

$$\alpha = \frac{D_B}{D_A} \quad (11.2.)$$

összefüggés [lásd az (5.11.) egyenlőséget].

Az elmondottak szerint tehát ha egy edényben ioncserélőre elektrolitoldatot öntünk, akkor beáll az ioncsere-egyensúly. A koncentrációk módosításával természetesen eltolható az egyensúlyi helyzet, de ilyen sztatikus rendszerben teljes ioncsere nem valósulhat meg. A teljes ioncsere megvalósításához az ioncserélő gyantát oszlopba kell töltenünk és áramló rendszerben kell dolgoznunk.

Ioncserélő oszlopként laboratóriumi körülmények között akár egy kromatográfiás oszlop is megfelel, de a laboratóriumokban és az iparban is számos különféle méretű és kialakítású oszloppal találkozhatunk.

Legyen az oszlopban lévő ioncserélő A formájú és töltsünk rá B iont tartalmazó oldatot. Az oszlop tetején közel egyensúlyi állapot alakul ki, azaz a gyanta B ionokat köt meg, közben A ion válik szabaddá. Továbbhaladva a kevesebb B -t tartalmazó oldat csak A formájú gyantával találkozik, így B megkötődése egyre teljesebb, az oldatban B koncentrációja rövid szakaszon zérusra csökken. A lecsepegő oldat csak A ionokat tartalmaz (11.1. ábra), míg az oszlop tetején a gyanta B formájúvá válik. Ha az oszlopra folyamatosan töltjük fel a B -t tartalmazó oldatot, akkor a B formájú töltet hossza felülről lefelé folyamatosan nő, míg végül eléri az oszlop alját, és a lecsepegő oldatban megjelenik B . Ekkor azt mondjuk, hogy B áttört az oszlopon, az oszlop kimerült. Ha tovább szeretnénk használni, akkor *regenerálni* kell, azaz újra A formájúvá alakítani.

Az általános munkamenet tehát a következő:



11.1. ábra Ioncsere oszlopon

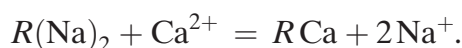
- A gyantát használatba vétel előtt vízben vagy elektrolitban duzzasztjuk.
- A duzzasztott gyantát nedvesen oszlopba töltjük, szükség szerint lúggal és savval mossuk.
- A gyantát A formájúvá alakítjuk, viszonylag tömény A tartalmú oldat átáramoltatásával.
- A felesleges A -t tartalmazó oldatot a gyantaszemcsék közül vízzel kimossuk.
- Elvégezzük az ioncserét. Ha csak kis mennyiségű oldatban akarjuk kicserélni az ionokat, akkor felöntjük az egészet, majd vízzel vagy megfelelő oldattal eluáljuk. Ha kimerülésig akarjuk használni az oszlopot, akkor figyeljük a lecsepegő oldatban B koncentrációját. Ha megjelenik, akkor befejezzük az ioncserét.
- A gyantát tömény A oldattal regeneráljuk, melynek során a gyanta újra A formájúvá alakul, B leoldódik és eltávozik.
- Ioncserélt vízzel történő mosás után a gyanta újra használható, azaz újra elkezdhetjük B oldatának feltöltését.

Megjegyezzük, hogy néha több mosási és regenerálási lépésre is szükség lehet, de a folyamat lényegét ez nem érinti.

11.6. Az ioncserélők alkalmazási területei

Az ioncserélő gyanták sokféle célra használhatók.

Ha vízvezetéki vízben a kalcium- és magnézium-ionokat alkáli, általában nátrium-ionokra cseréljük, akkor *lágýtjuk* a vizet, mert eltávolítjuk belőle az alkáli-földfém sókat, amelyek a víz keménységét okozzák. Nagy térfogatú gyantaágyakon ipari méretekben folyik a vízlágyítás fűtési, mosási és egyéb célokra:



Ha a vizet H -formájú kation- és OH -formájú anioncserélő oszlopon engedjük át egymás után, akkor az ionokat teljesen eltávolítjuk, a vizet teljesen *ionmentesítjük*:



Itt K^+ a lecsereendő kationt, A^- az aniont jelöli. A folyamatban keletkező protonok és a (11.4.)-ben keletkező hidroxidionok vízzé kapcsolódnak össze, azaz nem marad ion a vízben. Az eljárással jobb minőségű ionmentes vizet kaphatunk, mint desztillálással. Különösen jó hatásfokú a *kevert ágyas* gyanták használata, ahol egy térben történik meg a kétféle ioncsere, a felszabaduló ionok rögtön vízzé kapcsolódnak össze, ezért az ioncsere egyensúlyok gyakorlatilag teljesen jobbra tolódnak. A kevert ágyak regenerálása előtt flotálással szétválasztják a kation- és anioncserélő szemcséket, majd regenerálás után összekeverik őket. Regenerálásra sósav- és nátrium-hidroxid oldat használható.

Ha egy oldat kationtartalmát teljes egészében lecsereljük hidrogén-ionokra a (11.3.) egyenlet szerint, akkor egyszerű sav-bázis titrálással megkaphatjuk az oldat *teljes sótartalmát*. Ha egy iont *dúsítani* akarunk, akkor nagy térfogatú oldatot átáramoltatva megköthetjük ioncserélőn, majd tömény elektrolittal leoldhatjuk róla.

Ha egy nehezen hozzáférhető savra vagy lúgra van szükségünk, az is *előállítható* ioncserével, hidrogén- illetve hidroxidformájú oszlopon. Például kálium- vagy ammónium-rodanidból hidrogén-tiocianátot kaphatunk:



ami egyéb úton körülményesebben állítható elő. Bármilyen anionból és kationból összetett sót elő tudunk állítani a só kationjával formázott oszlopon úgy, hogy az anionját tartalmazó oldatot engedünk át rajta. Használhatunk anioncserélő gyantát is, ilyenkor a kívánt anionnal formázunk és a megfelelő kationt tartalmazó oldatot engedjük át.

Zavaró ionok is eltávolíthatók ioncserével. Például ha kalcium-ionokat akarunk lángfotometriásan meghatározni, akkor a zavaró foszfát-ionokat anioncserélő gyantán történő megkötéssel távolíthatjuk el.

11.6.1 Ioncserélő kromatográfia

Ha több iont akarunk egymástól elválasztani és meghatározni, akkor *ioncserélő kromatográfiát* alkalmazhatunk. A módszer óriási jelentőségét az adja, hogy sokszor nincs hasonlóan egyszerűen kivitelezhető másik módszer a mennyiségi elválasztásra. Gondoljuk meg például, hogy hogyan választanánk el nátrium-, kálium- és lítium-, vagy éppen nitrit-, nitrát-, klorid- és bromidionokat egymástól.

Az ionok kromatográfiás elválasztásának lehetősége azon alapul, hogy a gyanta szelektíven képes megkötni őket, azaz két ionra nézve a szelektivitási együttható egységénél nagyobb. A szelektivitási együttható egységtől való eltérése azt jelenti, hogy a két vizsgált ion megoszlási hányadosa eltér, ebben az esetben pedig az 9.2.3. fejezetben leírtak értelmében az ionok kromatográfiás úton elválaszthatóak egymástól. Amelyik ion ugyanis erősebben kötődik a gyantához, azaz nagyobb a megoszlási hányadosa, az kisebb sebességgel vándorol és így elválik a gyengébben kötődő iontól.

Kromatográfiához, mint már említettük, általában kisebb, 0,04 mm körüli szemcseméretű gyantát alkalmazunk. Míg a korábban említett feladatokra általában erős ioncserélőket használnak, kromatográfiás célra a sokszor szelektívebb gyengén savas, illetve gyengén és közepesen bázisos gyantákat is alkalmazzák.

Szinte kizárólagos az elúciós módszer használata. A könnyebb érthetőség kedvéért tekintünk ismét kationokat, válasszuk el egymástól egy minta Na^+ , Ca^{++} és Fe^{+++} ion tartalmát! A 11.4. fejezetben ismertettük néhány kation szelektivitási sorát. Tudjuk, hogy leg-erősebben a Fe^{+++} ion kötődik, nála gyengébben a Ca^{++} ion és a leggyengébben a Na^+ ion. Mivel ioncseréről beszélünk, az eluensnek is ionosnak kell lennie, méghozzá olyan iont kell tartalmaznia, amelyik mindhárom komponensnél gyengébben kötődik a gyantához. A szelektivitási sorra tekintve adja magát a hidrogénion használata. Nála a lítiumion ugyan gyengébben kötődik, de sokkal kevésbé hozzáférhető. Az állandó hidrogénion-koncentrációt pufferoldattal tudjuk biztosítani, vagyis eluensünk puffer lesz. A gyantának az elválasztás kezdetén hidrogénformájúnak kell lennie, amit az eluensként használt pufferoldattal történő formálással tudunk biztosítani. A munka menete tehát a következő:

- Adott a hidrogénformájú kationcserélő gyantánk, felvisszük rá a vizsgálandó oldatot.
- A csapot kinyitva hagyjuk a mintaoldatot a töltetre áramlani. A töltet tetején mindhárom ion esetében beáll a megoszlási egyensúly a gyanta és a folyadékfázis között.
- Pufferoldatot töltünk az oszlopra és a csapot kinyitva hagyjuk átáramlani a gyantától. A komponensek sávjai lefelé vándorolnak, méghozzá eltérő sebességgel. Leg-

gyorsabban a nátriumion, leglassabban a vas(III) ion vándorol, köztük helyezkedik el a kalciumion sávja. Ha a körülmények megfelelőek, akkor a sávok teljesen szétválnak, mire az oszlop aljára érnek.

- Mindegyik ion szintelen, ezért vizuálisan nem tudjuk követni a folyamatot. Legcélszerűbb vezetőképességi detektort szerelni az oszlopot elhagyó eluens útjába. A hidrogénion vezetőképessége a legnagyobb (úgy is fogalmazhatunk hogy a puffer ellenállása a legkisebb), ha fémion jelenik meg az oldatban, akkor csökken a vezetőképesség illetve nő az ellenállás, tehát detektálhatjuk a fémionokat. A detektor a 8.8. ábrához hasonló felépítésű kromatogramot generál számunkra, csak három csúcs lesz rajta.
- Ha a vas(III) ion is elhagyta az oszlopot, hidrogénformájú gyanta marad vissza, kezdetjük a következő elválasztást.

Általánosan megállapíthatjuk, hogy két iont akkor tudunk könnyen elválasztani, ha rájuk nézve a szelektivitási tényező jelentősen nagyobb egynél. Az elválasztás javítható az oszlop hosszának növelésével, megfelelő minőségű és szemcseméretű gyanta alkalmazásával, az áramlási sebesség optimalizálásával, az eluens jó megválasztásával.

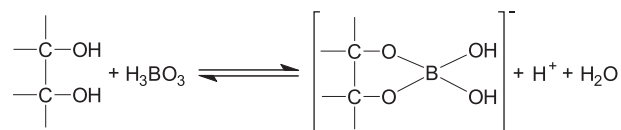
Érdekességképpen megemlítjük, hogy ioncserélő kromatográfiával szerves ionokon túl olyan anyagok is elválaszthatók, amelyek nem rendelkeznek töltéssel. Ilyenek például a cukrok.

Két módszert ismertetünk röviden. Az egyik szerint erősen bázisos anioncserélő gyantákat hidrogén-szulfid formájúvá alakítunk. A gyantához kapcsolódó hidrogén-szulfid reagál a cukrokkal (illetve más aldehidekkel és ketonokkal is), megköti őket:



A vegyületek egyensúlyi folyamatban keletkeznek, stabilitási állandóik az aldehidek illetve ketonok minőségétől függenek, ezért szelektíven eluálhatóak. Az elúciót meleg vízzel vagy lúgos sóoldattal végezhetjük.

A másik módszer szerint az elválasztást borát-formájú anioncserélőn, alkálborát tartalmú közegben végezhetjük. A borátokkal a polihidroxi vegyületek, így a cukrok is különböző mértékben disszociáló vegyületeket képeznek:



A keletkező anionok megkötődnek az anioncserélő oszlopon. Eluálószerként alkalmasan megválasztott pH-jú alkáli-borát oldat alkalmazható.

Kérdések, feladatok

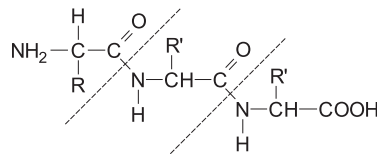
1. Hogyan készülnek a leggyakoribb ioncserélő anyagok?
2. Mit jelent az ioncserélő formájának fogalma?
3. Csoportosítsa az ioncserélő gyantákat!
4. Mire használhatja az ioncserélő gyantákat?
5. El lehet-e választani ioncserélőn anionokat? Ha igen, mi ennek az oka?

12. AMINOSAV-ANALÍZIS

12.1. Bevezetés

Az aminosavak minőségi és mennyiségi meghatározása alapvető jelentőségű a fehérjék szerkezetének felderítésében, különböző betegségek diagnosztizálásában, élelmiszerek és takarmányok tápértékének megállapításában. Fontossága miatt az aminosav-analízis önálló terület, amely speciális műszereket és eljárásokat alkalmaz.

Az aminosavak vizsgálatához a polipeptid láncokat aminosavakra kell bontani, a peptidkötéseket el kell hidrolizálni:



A szabad aminosavak, mint ismeretes, vízben a pH-tól függően különböző formákban létezhetnek. Lúgos közegben a karboxilcsoport reagál a hidroxidionnal, az aminosav anion formájú lesz:



Savas közegben a nitrogéneken található nemkötő elektronpár összekapcsolódik a hidrogénionnal, az aminosav kation formájú lesz:



Az aminosavak tehát *amfoter* jellegűek. A két tartomány határán, egy köztes pH-n az *ikerionos* forma a jellemző, azaz a karboxilcsoport anionformában, az aminocsoport kationformában van jelen. Ilyenkor az aminosav kifelé semleges, a pozitív és a negatív töltés kiegyenlíti egymást. Ez a köztes pH az *izoelektromos pont*, értéke aminosavanként más és más.

Ha a pH az összes jelenlévő aminosav izoelektromos pontja alatt van, akkor az aminosavak kation formában vannak jelen, így kationcserélő oszlopon elválaszthatóak és analízálhatóak.

12.2. Az aminosav-analízis végrehajtása

12.2.1. Az analízis lépései

Egy vizes fehérjeoldat analízisének lépései a következők:

- Hidrolízis.
- pH- és koncentrációbeállítás.

- Elválasztás ioncserélő oszlopon.
- Származékképzés.
- Detektálás.
- Mennyiségi és minőségi értékelés.

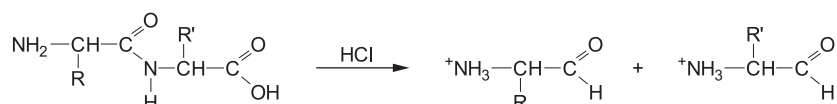
12.2.2. Hidrolízis

A hidrolízistől azt várjuk, hogy

- teljes legyen, azaz minden aminosav váljon szabaddá;
- ne károsítsa az aminosavakat;
- ne okozzon mellékreakciókat;
- egyszerű, olcsó és kényelmes legyen.

Pillanatnyilag sajnos nem létezik olyan eljárás, amelyik minden követelményünknek eleget tenne.

A leggyakrabban savas hidrolízist alkalmazunk: a mintából adott mennyiséget ampullába mérünk, 6 mol/dm³-es sósavat töltünk rá, nitrogén védőgáz atmoszférában leforrasztjuk és 110°C-on 24 órán át melegítjük:



Az eljárás teljes hidrolízist eredményez, de a triptofán indolcsoportját gyakorlatilag teljesen elbontja. Ha a triptofán koncentrációjára vagyunk kíváncsiak, akkor lúgos hidrolízist kell alkalmaznunk. A lúgos eljárásban érdekes módon nem nátrium-hidroxid, hanem bárium-hidroxid a jellemzően alkalmazott reagens.

Az enzimes hidrolízist ritkán alkalmazzuk, bár ez a legkíméletesebb módszer.

12.2.3. A pH és a koncentráció beállítása

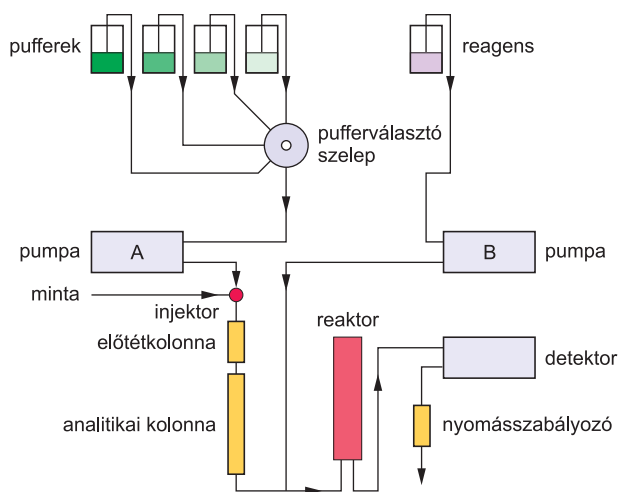
A 6 mol/dm³-es sósav nagyon tömény, ezért a mintából a felesleges sósavat bepárlással eltávolítjuk vagy lúggal közömbösítjük. A pH-t pufferrel beállítjuk és a mintát adott térfogatra töltjük.

Elemzés előtt a mintaoldatot mindenképpen szűrni kell, hogy az ioncserélő oszlopra ne kerülhessen oldhatatlan szennyeződés.

A megbízhatóbb mennyiségi értékelés érdekében az oldathoz alkalmas *belső standard* anyagot adhatunk (16.5. fejezet).

12.2.4. Elválasztás, származékképzés és detektálás

A három művelet azért tárgyaljuk együtt, mert mindhárom egyetlen készülék, az *aminosav analízátor végzi*. Az aminosav analízátor célkészülék, aminosavak kationcserélő oszlopkromatográfiás elválasztására szerkesztették. Vázlata a 12.1. ábrán látható.



12.1. ábra Aminosav analízátor

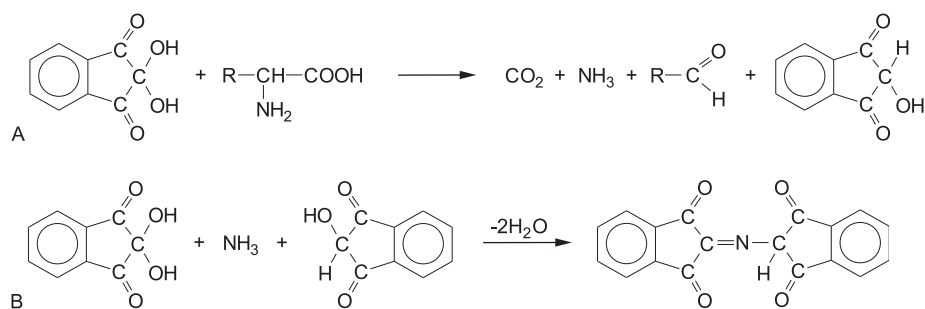
Az elválasztás az analitikai kolonnában, erős kationcserélő sztirol-divinil-benzol műgyanta oszlopon történik. A gyanta szemcsemérete 5-10 μm körüli érték, homodiszperz eloszlású. A kis szemcseméretből adódó nagy áramlási ellenállás miatt az A jelű szivattyú végzi az eluens továbbítását a puffertartályok valamelyikéből az oszlop felé. A tartályok közötti választást az eluensválasztó szelep teszi lehetővé.

Az aminosavak szétválnak az oszlopon és egymás után távoznak róla. Az elválasztásban nem csak az izoelektromos pontok eltérése játszik szerepet, hanem a savak és a gyanta között fellépő másodlagos kötőerők

is. Ezeknek együttes eredménye a gyanta eltérő szelektivitása a különböző savakra, és végeredményben a savak elkülönülése.

Az eluáláshoz savas puffert használunk. Olyan eluenssel kezdünk, ami biztosítja a kevésbé kötődő aminosavak elválasztását. A gyakorlat azt mutatja, hogy ha ezzel dolgoznánk végig, akkor a művelet nagyon elhúzódna, a kromatogram vége értékelhetetlen lenne. Ha olyan eluents használunk, amellyel reális időn belül lejönnek az oszlopról az erősen kötődő komponensek is, akkor a gyengén kötődőket az oszlop alig tartja vissza, azok nem válnak el. A problémát az eluens összetételének változtatásával oldjuk meg. Előre megadott program szerint az eluensválasztó szelep más és más eluensstartályt köt össze a szivattyúval, más és más puffert használunk eluensként. Az eluensek pH-ja fokozatosan nő, általában ionerősségük is emelkedik, ugyanis az elválasztásban az ionerősségnek is fontos szerepe van.

A detektáláshoz az aminosavakból színes származékot kell képezni, ezt *ninhidrinnel* végezzük. A *ninhidrin oldatot* a B jelű szivattyú adagolja a folyadékáramhoz az oszlop után. A primer aminosavak és a ninhidrin reakciójának egyenlete a következő:



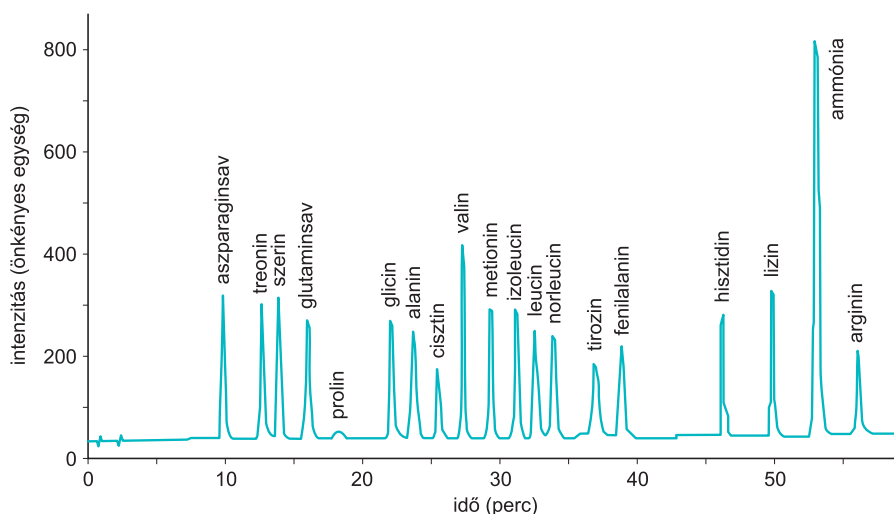
A reakcióban két molekula ninhidrin és egy molekula aminosav vesz részt. A képződő termék jellegzetes lilás-ibolyás színű, fotométerrel 570 nm-en abszorbanciája jól mérhető. A prolin, mint szekunder aminosav sárga színű terméket ad, a reakció eltér a fentitől, terméke 440 nm-en detektálható. Mivel a detektálás csak ezen a két hullámhosszon történhet, detektorként egy nagyon egyszerű szűrős fotométer megfelelő.

Felhívjuk a figyelmet, hogy a képződő termékben csak az aminosav aminocsoportja jelenik meg, az oldallánc már az A lépésben leszakad. A származék minden primer aminosav

esetében ugyanaz, nem jellemző a savra. Ezért a származékképzést csak az elválasztás után hajthatjuk végre, csak így detektálhatjuk külön-külön a savakat.

A ninhidrines reakció lejátszódásához mintegy 100°C hőmérséklet és 15 perc reakcióidő szükséges. A mozgó fázis áramlása nem állhat le, ezért a reakciókörülményeket úgy tudjuk biztosítani, hogy a kolonna után egy hosszú spirális vezetékdarabot kapcsolunk, amelyet termosztálunk (ez a *kolonna utáni reaktor*). Mire az aminosavak végighaladnak ezen a spirálon, addigra a reakció kvantitatív módon lejátszódik.

Egy jellegzetes kromatogramot a 12.2. ábrán mutatunk be.



12.2. ábra Aminosav analizátoron készült kromatogram

Megfigyelhetjük, hogy az első csúcs a savas karakterű aszparaginsavé, míg a bázisos aminosavak a kromatogram végén jelennek meg. Érdeemes végiggondolni, miért van ez így. A savas aminosavak izoelektromos pontja alacsony, a bázisosaké magas. Ha az eluens pH-ja emelkedik, akkor a savas komponensek anionosakká válnak, nem kötődnek tovább a kationcserélő gyantához, távoznak. Ilyenkor a bázisosak még kation formában vannak, az oszlop köti őket. A pH emelésével ők is egyre könnyebben mozdulnak el, egyre gyorsabban tudnak vándorolni. A semleges aminosavak tulajdonságai a két csoport közé esnek, a kromatogramon is köztük foglalnak helyet.

12.2.5. Minőségi és mennyiségi értékelés

A savakat az injektálástól a csúcsuk maximumának megjelenéséig eltelt idő, a *retenciós idő* alapján azonosítjuk (lásd a 17.4. fejezet első részét, ami a standard oldatok segítségével történő azonosítást tárgyalja). A retenciós idő jellemző az aminosavra. A mennyiségi értékelést a csúcsterületek mérése alapján végezhetjük el (lásd a 16.5. fejezetet).

12.3. Speciális feladatok

Ebben a fejezetben néhány olyan megoldást ismertetünk, amelyek a fenti általános eljárástól eltérnek.

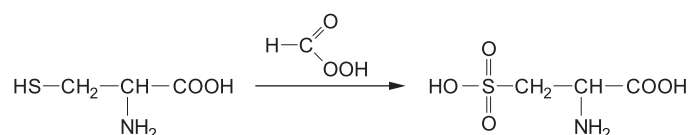
12.3.1. Szabad aminosavak meghatározása

A szabad aminosavak meghatározása annyiban tér el az előzőektől, hogy nem szükséges, sőt káros a minta hidrolízise. A mintát fehérjementesíteni kell például triklór-ecetsavas kicsapással, szűrni, majd a pH-beállítástól a folyamat a már leírtakkal megegyező.

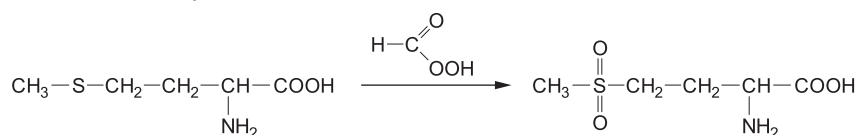
12.3.2. A cisztein és a metionin védelme

A savas hidrolízis során nem csak a triptofán, hanem a cisztein és a metionin is sérülhet. Ha ezek koncentrációjára is kíváncsiak vagyunk, akkor célszerű őket megvédeni. Többféle megoldás létezik, mi a perhangyasavas oxidációt említjük meg. A perhangyasavat hangyasav és hidrogén-peroxid reakciójával tudjuk előállítani. A ciszteintől ciszteinsav keletkezik:

a metioninból metionin-szulfon:



amelyek már nem sérülékenyek.



12.3.3. Célprogramok

A 12.2.4. fejezetben ismertetett eljárással teljes analízist végezhetünk, ami meglehetősen hosszú időt, 2-3 órát vehet igénybe. Ennek fejében az összes aminosav koncentrációját megkapjuk. Ha nincs szükség az összes adatra, hanem csak néhány, esetleg egyetlenegy aminosav mennyiségére vagyunk kíváncsiak, akkor célprogramokat alkalmazhatunk.

A célprogramok lényege a következő: a teljes analízisben használtaktól eltérő összetételű puffereket használunk eluensként a célnak megfelelő időpontokban történő váltásokkal. Eredményként azt kapjuk, hogy azok az aminosavak, amelyekre kíváncsiak vagyunk, jól elválnak, tisztán értékelhetőek, a többiek viszont általában összemosódnak. Cserében az analízisidő lényeges rövidülését kapjuk. Például célzott programmal a tirozin és a fenilalanin 15 percnél rövidebb idő alatt elemezhető. Lehetőség van természetesen eltérő méretű és tulajdonságú kolonnák használatára is, ezzel is csökkenthetjük a mérési időt. A készülégyártók mindig ismertetnek célprogramokat a gyakrabban felmerülő feladatok elvégzéséhez, de természetesen az analitikusnak is tág tere van saját programok kidolgozására.

12.3.4. Egyéb anyagok elválasztása

Az aminosav analizátorok segítségével nem csak aminosavakat, hanem egyéb anyagokat is elválaszthatunk. Ilyen például az ammónia, melynek koncentrációja ilyen módszerrel jól mérhető.

Biogén aminokat (hisztamin, kadaverin, spermin stb.) is jól elemezhetünk velük, de ezekhez természetesen saját pufferrendszer és saját kalibráció szükséges.

Kérdések, feladatok

1. Milyen módszerek alkalmasak a fehérjék hidrolízisére az aminosavak elválasztása előtt? Van-e ideális módszer?
2. Milyen elven alapul az aminosavak elválasztása?
3. Mit jelent a program fogalma az aminosav-analízisben?
4. Hogyan detektáljuk az aminosavakat az aminosav-analizátorban?

13. GÉLKROMATOGRÁFIA

13.1. Bevezető

A technika megnevezése nem egységes. Használják rá a méretkizárásos kromatográfia elnevezést is, amely, mint látni fogjuk, hűen tükrözi a lényegét. Gyakori a géelpermeációs kromatográfia elnevezés is. Használják a géliszűrés elnevezést is, szerencsére egyre ritkábban, mivel ez több okból is félrevezető név. Szűrés során a kisebb méretű részecskék áthaladnak a szűrőn, a nagyobbak fennakadnak, a gélkromatográfiában viszont minden komponens áthalad a kromatográfiás kolonnán, sőt a *nagyobb molekulák gyorsabban*.

A módszer felfedezése egy szerencsés kimenetelű tévedésnek és így a véletlennek köszönhető.

Az 1950-es években Jerker PORATH (Sala, 1924) és Per FLODIN (Ljushult, 1924–Solna, 2006) svéd biokémikusok a szintén svéd *Pharmacia*-nál oszlopba töltött dextransz géllel végeztek elektroforetikus kísérleteket (lásd a 18. fejezetet). Az elválasztás általában több órát vett igénybe, ezért sokszor éjszakára időzítették. Egy alkalommal a laboratórium munkatársa elfelejtette a feszültséget az oszlopra kapcsolni, így szabadon áramlott át az elemzendő oldat a kolonnán. Reggel meglepődve látták, hogy feszültség alkalmazása nélkül is elváltak egymástól a komponensek. A jelenség okainak felderítésére kísérletezésbe fogtak, mely kísérletek eredményeképpen megszületett a gélkromatográfia.

13.2. A gélek

A gélek a kolloid rendszerek közé tartoznak. Az jellemzi őket, hogy van egy szilárd halmazállapotú vázuk, amit nagy mennyiségű folyadék tölt ki.

Ha a váz szerkezete akkor is megmarad, ha a gél kiszárad, akkor a gél *aerogélnek* nevezzük.

Ha a szerkezet a száradás során szétesik, akkor a gél *xerogélnek* hívjuk. Ha a váz térhálós szerkezetű, akkor szerkezete természetesen nem tud szétesni, az ilyen gélek mindig az aerogélek csoportjába tartoznak. A térhálós váz láncait nedvesedés során folyadék molekulák veszik körül, kitöltve a háló *pórusait*. A solvatáció hajtóereje általában olyan nagy, hogy a folyadékmolekulák igyekeznek szétfeszíteni a vázat, a gél a folyadékban megduzzad.

A kitöltő folyadéknak nedvesítenie kell a váz anyagát, azaz, nagyon leegyszerűsítve a dolgot, poláros vázat poláros folyadék, apoláros vázat apoláros folyadék képes kitölteni. Eszerint a gél lehet *hidrofil*, azaz vízben és poláros oldószerben duzzadó, vagy *hidrofób*, azaz apoláros oldószerben duzzadó.

A géleknek fontos jellemzője a pórusméret, a térhálóság mértéke, a szilárdság és a duzzadás mértéke. Ezek általában összefüggnek, azaz erősebben térhálós váz szilárdabb, pórusmérete kisebb és kevésbé képes duzzadni.

veszi a szemcsék belsejében lévő folyadékteret is, a pórusok mentén zezzugos úton vándorol, és lassabban halad végig a kolonnán. Mint láthatjuk, a gél semmilyen kölcsönhatásba nem lép az elválasztandó komponensekkel, csak a molekula mérete, illetve kisebb mértékben alakja befolyásolja az elválasztást. A gélkromatográfiában tehát a mozgó fázist a szemcsék közti külső folyadéktér fogat, az álló fázist a szemcséken belüli belső folyadéktér fogat jelenti.

A gélkromatográfia az egyik legkíméletesebb elválasztási módszer, biológiai anyagok kezelésére is kiválóan alkalmazható.

A géloszlop teljes belső térfogatát (V_t) a következőképpen oszthatjuk fel:

$$V_t = V_k + V_b + V_x,$$

ahol V_k a külső, azaz a szemcsék közötti folyadéktér fogatot, V_b a belső, azaz a szemcséken belüli folyadéktér fogatot, míg V_x magának a vázat alkotó polimernek a térfogatát jelöli. V_x általában olyan kicsi a folyadéktér fogatokhoz képest (maximálisan néhány százalék), hogy a számításoknál el is lehet hanyagolni, vagyis

$$V_t = V_k + V_b.$$

Egy adott anyag maximális koncentrációjának az oszlop alján történő megjelenéséhez szükséges oldószermennyiséget *elúciós térfogatnak* nevezzük és V_e -vel jelöljük.

Ha nincs visszatartás, akkor a fentiek értelmében $V_e = V_k$, ugyanis a külső folyadéktér fogatnak megfelelő oldószermennyiségnek át kell haladnia az oszlopon, hogy a visszatartás nélküli komponens megjelenhessen az alján.

Ha a komponens behatolhat a pórusokba, akkor több oldószerre van szükség az áthaladáshoz, de V_t -nél többre biztosan nincs szükség, ugyanis V_t térfogatú oldószerral a pórusokat is teljes mértékben átöblítjük. Tehát

$$V_k \leq V_e \leq V_t.$$

Ha a molekulák méretei akkorák, hogy nem férnek a pórusokba, akkor mindegyikre nézve $V_e = V_k$, mérettől függetlenül, ezért V_k -t kizárási térfogatnak is nevezzük (a molekulák kizáródnak a pórusokból). Ha a molekulák méretei olyan kicsik, hogy a teljes belső folyadéktér fogatot igénybe tudják venni, akkor ezekre nézve $V_e = V_t$, szintén a mérettől függetlenül. Ilyenek például az egyszerű elektrolitok, ezek kromatografálásával V_t konkrét értéke meghatározható, ha nem akarjuk V_x -et elhanyagolni. Ha elhanyagolhatjuk V_x -et, akkor V_t megegyezik a géloszlop geometriai térfogatával.

Ha a molekulák mérete a két határ között van, akkor méretüktől függően haladnak lassabban vagy gyorsabban. Elúciós térfogatuk ilyenkor lesz a két szélső érték közötti érték, és a különböző molekulaméretű komponensek elválnak egymástól. Az, hogy a különböző méretű molekulák nem tudják egyformán igénybe venni a teljes belső folyadékteret feltehetően annak köszönhető, hogy a pórusok mérete nem tökéletesen egyforma, bizonyos határok között sokféle pórusméret megtalálható egy adott töltet szemcséinek belsejében.

Ha az elúciós térfogat a felső határnál nagyobb ($V_e > V_t$), akkor valamilyen egyéb kromatográfiai hatás is jelentkezik, azaz kölcsönhatásba lép a gél a komponenssel. Ez a jelenség a gélkromatográfiában kerüendő.

13.4. A gélkromatográfia gyakorlata és alkalmazási területei

A gélkromatográfiai munka menete a következő:

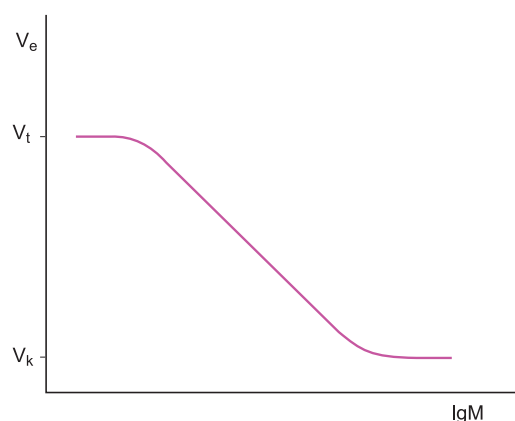
- Kiválasztjuk a feladathoz megfelelő gélt. Ennél az elválasztandó komponensek polaritását, molekulatömegét és az elválasztáshoz felhasználható közeg minőségét kell figyelembe venni. Fontos szempont lehet még a gél mechanikai szilárdsága, ha túlnyomást kell alkalmaznunk.
- A gélt duzzasztjuk folyadékfázisban, általában néhány órán át, megfelelő térfogatú edényben.
- Elkészítjük az oszlopot. Hasznos, ha oszloptöltés előtt a gélt vákuumban vagy ultrahangfürdőn légmentesítjük (16.4.1. fejezet), és a műveletek során légmentesített oldószereket használunk, ugyanis a műveletek közben az oszlopon kiváló levegő nagymértékben rontja az elválasztást.
- Felvisszük a mintát és végrehajtjuk a kromatografálást. A kromatografálás során vagy a kifolyó folyadék valamilyen fizikai tulajdonságát figyelve detektálunk, vagy előzetes kalibrációt követően frakciókat szedünk, mely frakciók a különböző anyagokat tartalmazzák.

Nagyon fontos, hogy lehetőség szerint végig ugyanazt az oldószert használjuk, tehát az eluensben duzzasztjuk a gélt, és az eluensben oldjuk fel a mintát is. Ha nem így teszünk, annak több káros következménye is lehet. A gyanta oldószerváltáskor tovább duzzadhat és szétfeszítheti az oszlopot, vagy a saját maga által keltett nyomás miatt tönkremehet. Ha nem is feltétlenül megy teljesen tönkre, de pórusmérete és ezzel párhuzamosan tulajdonságai is megváltozhatnak. Az új oldószertben a mintakomponensek oldhatósága annyira eltérő lehet, hogy szilárd anyag válhat ki az oszlopon, eltömve és tönkretéve a gélt.

Alkalmazási területek:

- Fontos alkalmazási terület a mintaelőkészítés (20. fejezet). Ha a mérendő komponensek és a szennyezők polaritása nagyon hasonló, akkor extrakciót nem alkalmazhatunk. Ilyenkor a gélkromatográfia segíthet, ha az elválasztandó komponensek molekulatömege eltér. Ilyen feladat lehet például a klórtartalmú növényvédőszer és a zsírok elkülönítése. A zsírok nagy molekulái hidrofób gélen gyorsan áthaladnak, a kisebb molekulájú növényvédőszer elkülönülnek tőlük és később eluálódnak.
- Kiterjedten alkalmazzák a gélkromatográfiát fehérjék, nukleinsavak, polimerek molekulatömegének meghatározására. Ha ugyanis a molekulatömeg logaritmusával szemben ábrázoljuk az elúciós térfogatot, akkor a 13.2. ábrán látható képet kapjuk. Látható, hogy nagyon nagy molekulák esetében az elúciós térfogat értéke V_k , független a molekulák méretétől. Nagyon kicsi molekuláknál $V_e = V_t$, ez sem függ a molekula tömegétől. A köztes tartományban található egy lineáris szakasz, amely molekulatömeg meghatározására használható.

Különböző molekulatömeg-tartományokon különböző pórusméretű gélek használhatók, nagyobb molekulákhoz természetesen nagyobb pórusméret szükséges. Mérés előtt a rendszert ismert molekula-



13.2. ábra A molekulatömeg és az elúciós térfogat összefüggése gélkromatográfiában

tömegű standard anyagokkal kalibrálni kell. A megfelelő kalibráció feltétele természetesen az, hogy a kalibráló molekulák szerkezete hasonló legyen a vizsgált molekulákéhoz.

- Kíméletes eljárás lévén gélkromatográfiával elvégezhető fehérjeoldatok sómentesítése vagy puffercseréje. A felvitt mintát sómentes vízzel vagy eltérő összetételű pufferrel eluálva a feladat megoldható, mivel a fehérjék az eluensben mint közegben eluálódnak, jóval az eredeti oldat só- vagy pufferkomponensei előtt. Vigyázni kell az oldhatósági és a stabilitási viszonyokra, mert a közeg megváltozásának hatására a fehérjék kicsapódhatnak.
- Végül, de nem utolsó sorban makromolekulákat (fehérjéket, nukleinsavakat, szénhidrátokat, lipideket, polimereket) választhatunk el egymástól ilyen módszerrel.

Kérdések, feladatok

1. Definiálja a gél fogalmát!
2. Ismertesse a gélek különböző csoportjait!
3. Miért válnak el a különböző komponensek a gélkromatográfiás oszlopban?
4. Mire használhatjuk a gélkromatográfiát?

14. AFFINITÁSKROMATOGRÁFIA

14.1. Az affinitáskromatográfia elve

Az affinitáskromatográfia a kromatográfia legújabb alapvetően új ága. Gyökerei azonban egészen 1910-ig nyúlnak vissza, amikor *Emil STARZENSTEIN* farmakológus (Pobovice, Csehország, 1884–Mauthausen, 1942) közölt egy cikket, melyben egy elméletet ír le, miszerint makromolekulás komplexeket szét lehetne választani immobilizált (helyhez kötött) szubsztrát segítségével. Több kutató munkáját követően az affinitáskromatográfia megjelenését *Pedro CUATRECASAS* amerikai biokémikus (Madrid, 1936) és munkatársai 1968-ban megjelent cikkéhez kötik. Azóta a módszer hatalmas fejlődésen ment keresztül, a fejlődés még ma is töretlen.

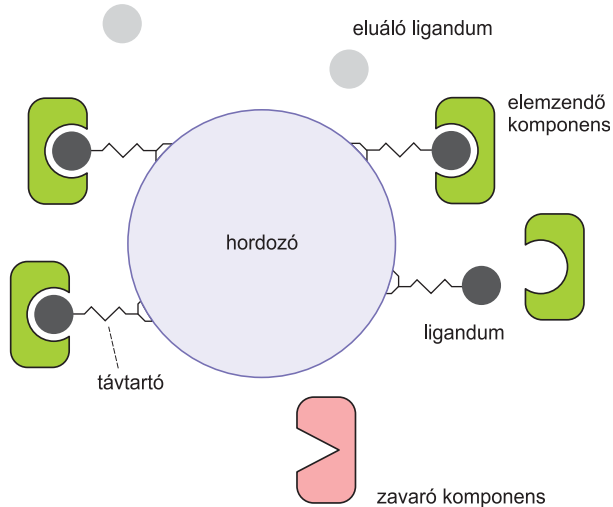
Az eljárás alapvető jellemzője, hogy biokémiai kölcsönhatások alapján választ el anyagokat egymástól, és mivel ezek a kölcsönhatások erősen szelektívek, maga az affinitáskromatográfia is erősen szelektívnek, sőt sokszor specifikusnak tekinthető.

Az elválasztásban általában enzim–szubsztrát, hormon–receptor vagy antigén–antitest kölcsönhatás játszik szerepet. Az utóbbit alkalmazzuk talán a leggyakrabban.

Az álló fázis úgy készül, hogy az elválasztásban alapvető szerepet játszó molekulát (ligandumot) hozzákötik egy hordozó felületéhez (14.1. ábra). A hordozó maga valamilyen szemcsés hidrofil gél.

A molekula kötése történhet közvetlenül is, de sokkal gyakoribb egy távtartó molekula közbeiktatása. A távtartónak az a szerepe, hogy biztosítja a ligandum hozzáférhetőségét az elválasztandó komponens számára. Ha nem alkalmazunk távtartót, akkor szterikus gátlások miatt a kívánt kölcsönhatás esetleg nem jön létre a ligandum és a komponens között. Ha viszont túl hosszú a távtartó, akkor egyéb kromatográfiai kölcsönhatások is felléphetnek. Az optimális méretű távtartó egy-két szénatomot tartalmaz.

A minta felvitele után általában megfelelő pH-jú és ionerősségű puffert áramoltatunk át az oszlopon. Mindkét paraméter fontos a megfelelő kötődés szempontjából. Átáramlás közben a ligandummolekulák megkötik a nekik megfelelő komponenseket, a többi komponens áthalad az oszlopon. Szükség szerint mossuk az álló fázist. A megkötött, számunkra érdekes komponens fel kell szabadítanunk és ki kell nyernünk valamilyen módszerrel. A legkíméletesebb módszer szerint kötetlen ligandumot tartalmazó oldatot áramoltatunk át az oszlopon. Ezek versenyre kelnek a kötöttekkel és eltávolítják róluk a molekulákat.



14.1. ábra Affinitáskromatográfia

Más eljárás szerint megváltoztathatjuk a pH-t, ionerősséget, alkalmazhatunk szerves oldószert, például metanolt a kötött komponens felszabadítására. Sokszor megfelel a célnak hidrogénkötést bontó anyagok, például karbamid, szulfít vagy guanin-hidroklorid alkalmazása. Ha az utóbbi módszerek valamelyikét választjuk, akkor előfordulhat, hogy az álló fázist is tönkretesszük, azaz nem tudjuk újra felhasználni.

A fentiekből talán kiderül, hogy az affinitáskromatográfia kevésbé hasonlít a többi kromatográfiai módszerhez, azaz nem tudunk vele anyagokat elválasztani és egyenként megkapni őket, hanem leginkább tisztításra használható. Az oszlop, mint már említettük, nagyon szelektív, általában csak egy komponenst, esetleg nagyon hasonló szerkezetű rokon komponenseket köt meg. A megkötött komponenseket tudjuk tiszta oldatban kinyerni.

14.2. Munkamenet

- Első lépésben szert kell tennünk a megfelelő álló fázisra. Erre kétféle lehetőségünk van. Ha olyan anyagot akarunk tisztítani, amihez kapható gyári kolonna, akkor feltétlenül ezt érdemes választani. Sajnos egyáltalán nem biztos, hogy kapunk kész kolonnát, éppen a nagyfokú szelektivitás miatt. Egyetlen gyártó sem készülhet fel arra, hogy több ezer féle fehérje és antitest tisztítására készítsen kolonnát. Ehelyett kaphatunk olyan félkész gél, amelyhez a tisztításhoz szükséges antigént, szubsztrátot stb. mi magunk könnyedén hozzá tudjuk kötni, és ezzel rendelkezésünkre fog állni a megfelelő oszlop.
- Ezután kondicionálni kell az oszlopot, esetleg több lépésben. Ez tisztítást, pH- és ionerősségbeállítást jelent általában.
- A minta felvitele következik. Mivel tisztítás a célunk, fontos, hogy az oszlop komponensünk teljes mennyiségét megkösse, ezért tisztában kell lennünk az oszlop kapacitásával. A gyártó közli ezt az értéket, saját készítésű kolonnánál számítanunk vagy mérnünk kell. Maximálisan akkora mintamennyiséget szabad felvinni, amekkorát a kapacitás megenged.
- A mosást megfelelő oldattal kell végezni, mint arról már beszéltünk.
- Elúcióhoz a leírt módszerek valamelyikét kell alkalmaznunk.
- Elúció után a kolonna biztosan nem használható újra, mert az elúció körülményei nem teszik lehetővé az újabb mintaadag tisztítását. A gyári oszlopokat általában nem is ajánlják újra felhasználni, eldobhatóként forgalmazzák őket. Ha az elúció kíméletes volt, akkor regenerálás után a gyári és a saját készítésű kolonna is újra felhasználható, de néhány ciklus után elveszítik aktivitásukat, ki kell dobni őket.

Az affinitáskromatográfia jelentősége a mintaelőkészítésben óriási, egyetlen példával szeretnénk ezt érzékeltetni.

A fűszerpaprika őrlemény komplex anyag, nagyon sok különböző komponenst tartalmaz (fehérjék, zsírok, egyszerű és összetett szénhidrátok, vitaminok, festékanyagok, ásványi anyagok és egyébek). Előfordulhat, hogy egy a paprikán is élő mikroorganizmus, az *Aspergillus* gomba *aflatoxinnal* szennyezi. Az aflatoxin erősen rákkeltő anyag, maximum 10 µg, vagyis 10^{-8} kg lehet belőle egy kilogramm fűszerpaprikában. Ez nagyon durván számolva azt jelenti, hogy körülbelül minden 10^7 - 10^8 molekula közül kell egyetlen aflatoxin molekulát kiválasztani és elkülöníteni. Ezt a feladatot képes megoldani az affinitáskromatográfia. Nyúl vagy egér szervezetében termeltetett aflatoxin elleni antitestet használnak ligandumként, ez csak az aflatoxint köti meg, az összes többi komponens kimosható az oszlopból. Az eljárás a korábban létező eljárásokhoz viszonyítva sokkal egyszerűbb, gyors-

sabb, a gyárilag készült kromatográfias oszlop sem drága, így olcsóbb is. A kapott oldat nagyon tiszta, gyakorlatilag csak aflatoxin van benne, koncentrációja HPLC-vel (16. fejezet) könnyen meghatározható.

Kérdések, feladatok

1. Ismertesse az affinitáskromatográfia lényegét!
2. Mire használjuk az affinitáskromatográfiát?

15. TÖMEGSPEKTROMETRIA

15.1. Bevezetés és elvi alapok

A tömegspektrometria (közkeletű rövidítéssel *MS*, *Mass Spectrometry*) gyökerei a 20. század elejéig nyúlnak vissza. *Joseph John THOMSON* angol fizikus (Manchester, 1856–Cambridge, 1940), az elektron felfedezője szerkesztett olyan készüléket, melyben töltött részecskéket tudott tömegük alapján megfelelően szétválasztani. E készülékével sikerült a neon két izotópját felfedeznie, és ezzel az izotópia jelenségét bizonyítani. Munkásságáért 1906-ban fizikai Nobel-díjat kapott.

A tömegspektrometria azóta kisebb megtorpanásokkal, de folyamatosan fejlődik, alkalmazása napjainkban gyorsuló ütemben terjed. Széleskörű elterjedését részben a számítástechnika fejlődése mozdította elő, részben pedig az, hogy egyéb analitikai műszerekhez kapcsolva a módszerek teljesítőképességét hatalmas mértékben megnöveli (15.4, 17.5. és 17.6. fejezet).

Tekintsük át röviden a módszer fizikai alapjait!

Ha egy töltött részecske elektrosztatikus térbe kerül, akkor erő hat rá. Az erő nagysága:

$$F = qE,$$

ahol F az erőt, q a részecske töltését, E az elektromos térerősséget jelöli. Az erő iránya megegyezik a térerősség irányával.

Egy kondenzátor fegyverzetei között a tér homogén, azaz E nagysága és iránya mindenütt egyforma. A kondenzátor feszültsége:

$$U = Ed,$$

ahol U a feszültség, d a fegyverzetek távolsága. Ha a részecskére ezen a d távolságon hat az F erő, akkor ennek hatására qU energiára tesz szert, ami a részecskét gyorsítani fogja a térerősség irányában:

$$qU = \frac{1}{2}mv^2, \quad (15.1.)$$

ahol m a részecske tömege, v a sebessége. Az U feszültséget gyorsító feszültségnek nevezük. A (15.1.) összefüggést átrendezve a sebességre a

$$v = \sqrt{\frac{q}{m}}\sqrt{2U} \quad (15.2.)$$

összefüggés adódik, tehát a sebesség a töltés és a tömeg hányadosának négyzetgyökével arányos. A tömegspektrometriában, különösen akkor, ha elektronütköztetési ionforrást

használunk (lásd a 15.2.4. fejezetben), a leggyakrabban egyszeresen pozitív ionokkal találkozunk. Ez azt jelenti, hogy a töltés nagysága általában megegyezik az elektron töltésével, előjele pozitív. Ilyen esetekben a sebességet a részecske tömege határozza meg. Ritkábban, de előfordulnak egyszeresen negatív illetve többszörösen pozitív ionok is. Ezek főleg akkor gyakoriak, ha más ionforrást alkalmazunk (lásd a 15.2.4. fejezetben túl még a 17.6. fejezetet is). Ilyenkor nem szabad elfelejtkeznünk arról, hogy a töltésnek és a tömegnek a hányadosa számít, azaz egy kétszeresen pozitív m tömegű ion pontosan úgy viselkedik, mint egy egyszeresen pozitív $m/2$ tömegű ion.

A (15.2.) összefüggésből az is látszik, hogy ha a részecskék ki tudnak lépni a kondenzátor elektromos teréből például réseken vagy rácson keresztül, akkor kellő távolságú repülés után tömeg szerint elkülönülhetnek, mert a nagyobb tömegű ion lassabban repül, ha a részecskék töltése megegyezik.

Ha egy ion állandó mágneses térbe kerül, csak akkor hat rá erő, ha mozgásban van a térhez képest. Nyugvó ionra az állandó mágneses tér nem hat. A mozgó ionra ható erő nagysága:

$$F = qvB,$$

ahol B a mágneses indukció, és feltételezzük, hogy a \mathbf{v} és a \mathbf{B} vektorok merőlegesek egymásra. Az erő iránya *merőleges* a \mathbf{v} és a \mathbf{B} vektorok síkjára, azaz mindig merőleges \mathbf{v} -re. Ha egy részecskére ható erő minden pillanatban merőleges a részecske sebességére, akkor a részecske *körmozgást* végez. Sebességének nagysága nem, csak iránya változik. Az erő nagysága megegyezik a centripetális erővel, azaz

$$m \frac{v^2}{r} = qvB, \quad (15.3.)$$

ahol r a körpálya sugara. Átrendezve a összefüggést a sugárra az

$$r = \frac{mv}{qB}$$

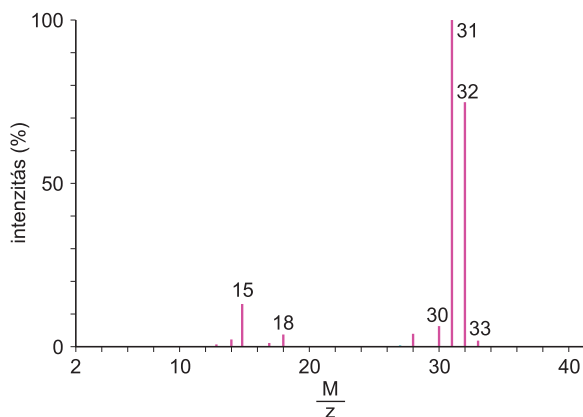
képlet adódik. A részecske a gyorsító feszültség hatására tesz szert v sebességre, ezért a (15.2.) képletből beírhatjuk v értékét. Az eredmény a következő:

$$r = \sqrt{\frac{m}{q}} \sqrt{\frac{2U}{B}},$$

azaz a pálya sugarát az elektromos és mágneses téren kívül a tömeg és a töltés hányadosának négyzetgyöke határozza meg. A töltésre a fent elmondottak érvényesek. Az egyenletből az látható, hogy nagyobb tömegű ionok nagyobb sugarú pályára lépnek, azaz az ionok tömeg szerint elkülönülnek egymástól, amennyiben töltésük megegyezik.

Ha tehát alkalmas módszerrel az analizálandó anyagból ionokat állítunk elő, akkor a keletkező ionok elektromos és mágneses térben is elkülöníthetők. Egy szerves molekulából általában nem egyetlen ion keletkezik, hanem széttöredezik (15.2.4. fejezet), sokféle iont kapunk, ezért kell őket elkülöníteni egymástól. Megfelelő detektorral az ionok tömegét és mennyiségüket is mérni tudjuk. Ha a mennyiségeket a tömeg függvényében feltüntetjük, akkor kapjuk a *tömegspektrumot*. Ha a legnagyobb intenzitású ion mennyiségét tekintjük 100%-nak, és ahhoz viszonyítjuk a többi, akkor a *karakterisztikus tömegspektrumot* kapjuk. Egy példát a 15.1. ábra mutat be.

A standard körülmények között felvett karakterisztikus tömegspektrum jellemző az adott vegyületre, akár az emberre az ujjlenyomata. A karakterisztikus spektrumokat adatbázi-



15.1. ábra A metanol karakterisztikus tömegspektruma. A felvétel elektronütköztetési ionizációval készült

Elvben mindegyik csúcs intenzitása arányos az anyag koncentrációjával, a kalibrációs összefüggés lineáris:

$$I_M = f_M c, \quad (15.4.)$$

ahol I_M az M tömegű csúcs intenzitása, f_M a hozzá tartozó szorzófaktor. Természetesen az intenzitások eltérnek, emiatt a faktorok értéke is csúcsenként más és más lehet.

Eszerint a koncentrációt bármelyik ion intenzitása alapján kiszámíthatjuk, ami nagyon fontos tény, nagyon sokszor kihasználjuk.

Az analitikai készülékek egyik jellemző adata az *érzékenységük*. A készülék érzékeny egy adott komponensre, ha kis koncentrációváltozás nagy változást okoz a készülék által adott jelben:

$$s_M = \frac{\Delta I_M}{\Delta c}, \quad (15.5.)$$

ahol s_M az M tömegű ionhoz tartozó érzékenység. Ha a (15.4.) és a (15.5.) összefüggést összehasonlítjuk, akkor azt látjuk, hogy egyenes arányosság esetén s_M megegyezik f_M -mel. Ebből következik, hogy ha érzékenyen akarunk mérni (nagy s -re van szükségünk), akkor a legnagyobb intenzitású csúcsot kell használnunk a koncentráció meghatározásához (nagy lesz az f).

Fontos a *kimutatási határ* is, ami a legkisebb mérhető koncentrációt adja meg. Azért van alsó határa a kimutatásnak, mert a készülék alapjele nem egyenletes, hanem zajos, ingadozik az értéke. Ha a csúcs nagysága az ingadozás mértékével összemérhető, akkor már nagy hibával terhelt a mennyiségi meghatározás, ha pedig a jel belesimul a zajba, akkor az anyagot ki sem tudjuk mutatni. Megállapodás szerint a komponens kimutatásához az kell, hogy az általa adott jel magassága a zaj szórásának két-háromszorosa legyen. Érzékenyebb módszernek általában kisebb a kimutatási határa, de a két fogalmat nem szabad összetéveszteni!

Tömegspektrométereknél a *felbontóképesség* alatt két olyan ion tömegkülönbségét értjük, amelyek még éppen elkülönülnek a spektrumon. Mivel kisebb tömegű ionokat könnyebb elkülöníteni, úgy kapunk az egész spektrumra hozzávetőlegesen jellemző felbontóképességi értéket (R), ha a még éppen elkülönülő ionok közül az egyiknek a tömegét elosztjuk a tömegek különbségével:

$$R = \frac{M}{\Delta M_{\min}}.$$

Egyszerű készülékeknél a felbontás értéke néhány száz, ami egyszerű feladatok elvégzéséhez elegendő. Szerkezetazonosításhoz illetve speciális igények kielégítésére szerkesz-

sokban össze tudjuk gyűjteni és rögzíteni. Ismeretlen anyag tömegspektruma az adatbázisból visszakereshető, amennyiben szerepel benne, így az anyag azonosítható.

A tömegspektrum vízszintes tengelyén nem az abszolút tömeg és a valódi töltés hányadosát, azaz m/q -t, hanem a relatív iontömeg és a töltésszám hányadosát, M/z -t ábrázoljuk. A két mennyiség természetesen egyenértékű, de sokkal kényelmesebb a relatív iontömegek használata.

Ha nem normáljuk a spektrumot a legnagyobb csúcsra, mint ahogy az előbb tettük, akkor az abszolút intenzitásokat ábrázoljuk.

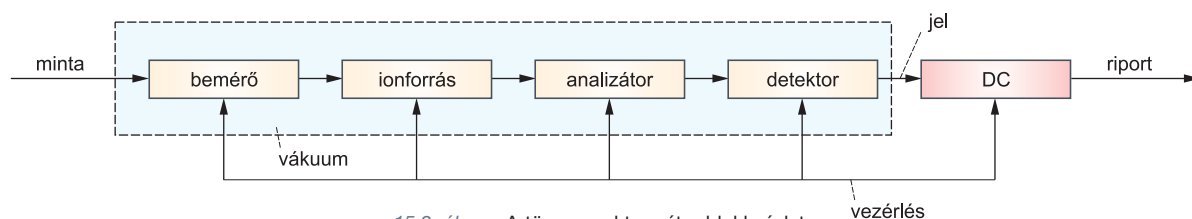
tettek nagyfelbontású készülékeket, amelyek felbontása néhányszor tízezer. Ezek jelentősége abban van, hogy segítségével megkülönböztethető például az NO csoport ($M = 29,997\,987$) az N_2H_2 csoporttól ($M = 30,021\,795$) vagy a CNH_4 csoporttól ($M = 30,034\,371$). A számítás- és mérés technika mai fejlettsége mellett ez azt jelenti, hogy a számítógépes program az ion tömege alapján annak atomi összetételét azonnal képes megadni, azaz ha a teljes molekulatömeget nagy pontossággal meg tudjuk mérni, akkor a molekula atomi összetételét ebből az egyetlen adatból megkapjuk! (Egymilliós felbontást is elértek már *FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)* tömegspektrométerekkel. Az ilyen készülékeket nem tárgyaljuk, az érdeklődő olvasó az interneten kellő mennyiségű információt talál.)

15.2. A tömegspektrométer felépítése és részei

15.2.1. Általános felépítés

A tömegspektrométerek elvi vázlatát a 15.2. ábra mutatja be. A rajzról látható, hogy a készülék nagy része vákuum alatt van, valamint az is, hogy a számítógép az adatgyűjtés mellett felügyeli és szabályozza az egész készüléket.

A továbbiakban az egységeket külön-külön ismertetjük.



15.2. ábra A tömegspektrométer blokkvázlata

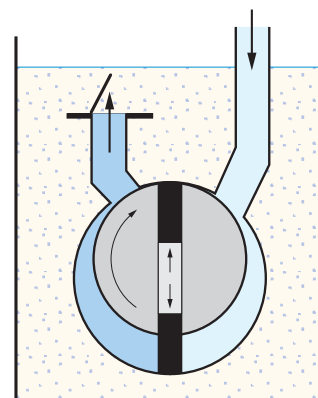
15.2.2. A vákuumrendszer

A készülék belsejében az ionoknak a megfelelő elkülönüléshez jelentős hosszúságú utat kell megtenniük. Ha közben levegőmolekulákkal ütköznenek, akkor megváltozna sebességük, mozgási irányuk, sőt energiájuk és töltésük is elveszhetne. Alapvető fontosságú tehát a jó vákuumrendszer megléte.

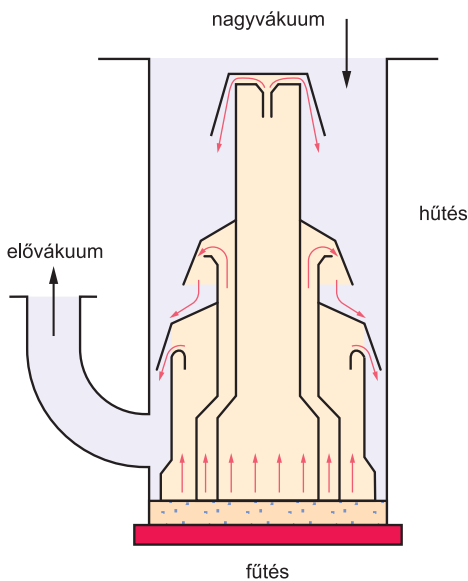
10^{-5} Pa nyomás minden készülékben elegendő, rövidebb ionpályájú készülékeknél a 10^{-4} – 10^{-3} Pa is megfelelő. Ekkora vákuumot egy lépésben nem tudunk létrehozni, legalább két fokozat szükséges.

Az első fokozattal elővákuumot állítunk elő, ennek értéke 1 Pa körüli. Ehhez *rotációs szivattyút* használunk, melynek belsejében excentrikus rotorhoz kapcsolt lapokat találunk. A lapok nekifeszülnek a henger oldalának, forgás közben a szabad terek térfogata változik, így továbbítja a szivattyú a gázt a szívóoldaltól a nagynyomású oldalra (15.3. ábra). A szivattyúház olajba merül, az olaj a hengerbe szívárogva a kenést és a tömítést biztosítja.

A nagyvákuumot a tömegspektrométer és a rotációs szivattyú közé kapcsolt diffúziós szivattyúval vagy turbómolekuláris szivattyúval biztosíthatjuk.



15.3. ábra Rotációs szivattyú

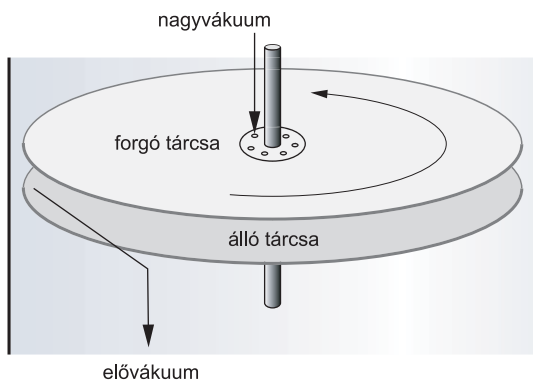


15.4. ábra Olajdiffúziós szivattyú

A diffúziós szivattyú (15.4. ábra) aljában folyadék, általában nagy molekulatömegű olaj forr. A gőzök nagy sebességgel áramlanak visszafelé a fűvókákön át, magukkal ragadva a levegőmolekulákat. A hűtött falnak csapódva az olaj lehűl és visszafolyik a forraló edénybe, a levegőmolekulákat pedig a rotációs szivattyú szívja el. A szivattyú egyszerű, mozgó alkatrészt nem tartalmaz. Működtetése is nagyon egyszerű, csak a megfelelő fűtést és a fal hűtését kell biztosítani. Nagy bajt okozhat azonban az, ha valamilyen okból megszűnik az elővákuum vagy a hűtés. Ilyenkor a forró olajgőzök beáramlanak a készülék belsejébe, és ott beborítják a felületeket, használhatatlanná téve az egész rendszert.

A turbómolekuláris szivattyú elve a 15.5. ábrán látható.

Működésének a lényege az, hogy ha egy tárcsa nagy sebességgel forog egy hozzá közeli álló tárcsa mellett, akkor a molekulákat a centrifugális erő kilöki a szívótérből az elővákuum felé. A valóságban a turbómolekuláris szivattyúkban több álló és forgó tárcsa van közös tengelyen, egymástól körülbelül 1 mm távolságra. A tárcsák fordulatszáma 10^4 /perc nagyságrendű.



15.5. ábra Turbódiffúziós szivattyú

A készülék előnye, hogy nincs benne olaj, áramszünet esetén sem károsodik, továbbá az, hogy a szükséges vákuum sokkal gyorsabban elérhető, mint diffúziós szivattyúval. Ezzel szemben bonyolult elektronikus szabályozást igényel, tehát drágább a másikkal, élettartama is jóval kisebb.

A készülék előnye, hogy nincs benne olaj, áramszünet esetén sem károsodik, továbbá az, hogy a szükséges vákuum sokkal gyorsabban elérhető, mint diffúziós szivattyúval. Ezzel szemben bonyolult elektronikus szabályozást igényel, tehát drágább a másikkal, élettartama is jóval kisebb.

15.2.3. Mintabemérő

Gázmintát mikrofecskendő vagy kapilláris cső segítségével mérhetünk be. Folyamatos bevezetésnél, ha a gáz áramlási sebessége megfelelően kicsi, akkor a vákuumrendszer képes elszállítani a felesleges gázt, a vákuum nem sérül. Kicsi gázsebességet például úgy tudunk biztosítani, hogy nagyon kis átmérőjű, de hosszú kapillárison keresztül szívadjuk a gázt, így a kapilláris ellenállása miatt az áramlási sebesség a megfelelő lesz.

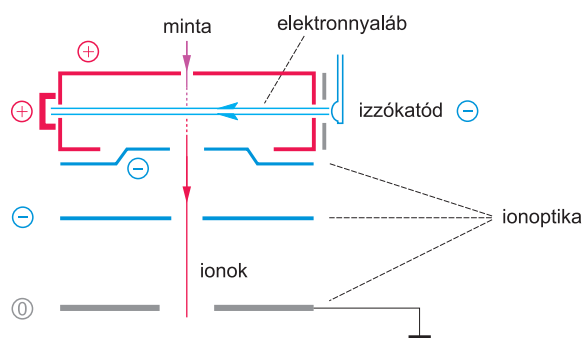
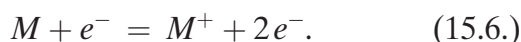
Folyadékmintát mikrofecskendővel tudunk bemérni, a fecskendőt egy gumi tömítésen átszúrva. Szilárd minta bemérése a legproblémásabb, hiszen nem nyithatjuk ki a készüléket vákuum alatt. A feladatot zsiliprendszerrel oldhatjuk meg. Egy kis kamrát kinyitunk, beletesszük a mintát, közben a kamra és a készülék tere nincs összeköttetésben. Bezárjuk a kamrát, kinyitjuk az ajtót a kamra és a készülék között, a zsilipkamrából a levegőt a vákuumrendszer pillanatszerűen elszívja.

15.2.4. Ionforrás

A bejuttatott minta általában molekuláris állapotú, ionokat kell előállítanunk belőle. Erre szolgál az ionforrás.

Több típusa létezik, leggyakrabban az *elektronütköztetési* ionforrást alkalmazzuk (15.6. ábra).

Az izzókatódból kilépő elektronok az anód felé repülnek, közben összeütköznek a minta molekuláival, és elektront szakítanak le róla:



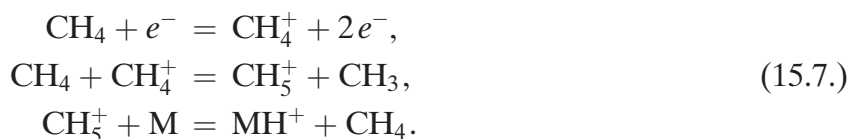
15.6. ábra Elektronütköztetési ionforrás

A keletkező ion töltése miatt instabil, általában elhasad, a hasadás többféle módon is lejátszódhat. A keletkező töredékek (idegen szóval *fragmentek*) egyike szintén ionos lesz, ez is bomolhat. A folyamat zajlik tovább, sok különböző útvonalon, végeredményben egy molekulából sok különböző tömegű iont kaphatunk. Azt nem tudjuk megmondani, hogy a molekula hogyan törik darabokra, de a hasadás nem teljesen véletlenszerű, a gyengébb kötések könnyebben hasadnak. Mivel nagyon sok molekula ionizálódik és esik szét, a keletkező ionok eloszlása statisztikusan állandó, a molekulára jellemző lesz. A (15.6.) folyamatban keletkező ion a *molekulaion*, tömege egyenlő a relatív molekulatömeggel, ami alapvető jelentőségű információ a spektrum értékelésénél.

Ha az elektronok energiája nagyobb, akkor nagyobb mértékű a töredezés, ha az energia kisebb, akkor a töredezés is kisebb mértékű, de akkor az ionizáció mértéke is kisebb. Kompromisszumként a leggyakrabban alkalmazott érték 70 eV, a spektrumkönyvtárakban tárolt tömegspektrumok felvételénél mindig ekkora energiájú elektronokat használnak.

Az ionok mögé pozitív, eléjük egy rácsra negatív feszültséget kapcsolva az ionok kirepülnek az ionforrásból az analizátor felé. Az ionoptika az ionnyaláb szűrését és fókuszálását végzi. Ha a karakterisztikus spektrum nem eléggé jellemző a túlzott töredezés miatt, illetve mindenképpen meg akarjuk tudni a relatív molekulatömeget, akkor a *kémiai ionizációt* alkalmazhatjuk.

A kémiai ionizációs ionforrást az elektronütköztetési ionforrás módosításával kapjuk meg. A mintához képest jóval nagyobb nyomással reagensgázt vezetünk az ionforrásba. A reagensgáz a leggyakrabban metán. Az elektronok gyakorlatilag csak a reagensgázzal ütköznek annak sokkal nagyobb nyomása illetve koncentrációja miatt, azt ionizálják. A lejátszó folyamatok egyenletei:



A (15.7.) folyamatban keletkező ion tömege eggyel nagyobb a molekulatömegnél. Az ionizáló ágens energiája kicsi, ezért fragmentáció alig történik, a spektrum legintenzívebb ionja a molekulánál eggyel nagyobb tömegű ion (jelölése általában $M + 1$). Rajta kívül csak kevés, kisebb intenzitású csúcsot tartalmaz a spektrum. Egyéb ion–molekula reakciók is lejátszódnak, ezért az ilyen spektrumok keletkezésének értelmezése bonyolult, az ilyen spektrumokból kapható legfontosabb információ a molekulatömeg.

Gyakran alkalmazzák ezt a technikát például doppingellenőrzéseknél, amikor vizeletmin-tában tiltott szert keresnek. Az $M + 1$ tömegű ion alapján a vegyület jól azonosítható és érzékenyen detektálható.

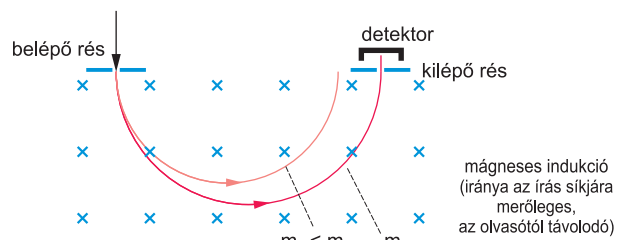
Kelthetünk ionokat fotoionizációval vagy nagy feszültséget, néhány ezer voltot alkalmazó térionizációval is. Ezek alkalmazása azonban ritkább.

Szilárd szervesetlen minták elemzésénél kedvelt módszer a szikraionizáció, mivel ilyen min-tákat nem tudunk elpárologtatni. Elektromos szikrával ütünk ki részecskéket a felületből, egyben ionizáljuk is őket. A keletkező ionok energiájában azonban nagy a szóródás, repülési irányuk is eltérőek, ezért csak kis felbontással analizálhatóak.

15.2.5. Analizátor

Az analizátor feladata az ionforrásból kilépő ionok tömeg szerinti elkülönítése. Mint láttuk, az elkülönítést végezhetjük elektromos és mágneses erőterben is, de ezeket kombinálhatjuk is.

A mágneses analizátorok közül a legegyszerűbb a DEMPSTER-féle (15.7. ábra). Ez 180° -os mágneses teret alkalmaz, a mágneses indukcióvektorok (B) a rajz síkjára merőlegesen lefelé mutatnak. Az ionok a belépő résen keresztül lépnek az analizátorba, ott repülési irányuk 180° -kal elfordul. A detektorba kilépő résen át juthatnak a mindig csak egy meghatározott tömeggel rendelkező ionok.



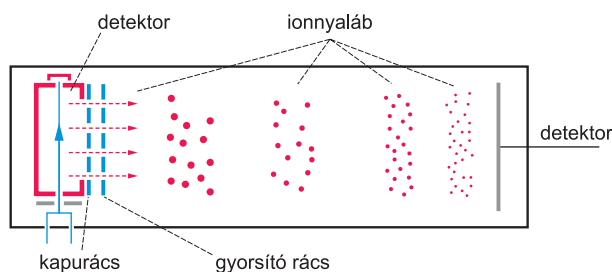
15.7. ábra A Dempster analizátor

A mágneses teret vagy az analizátor előtti gyorsítófeszültséget változtatva szabályozhatjuk, hogy mekkora tömegű ionok lépnek ki a résen át, így az intenzitásokat egyenként mérhetjük, a spektrum elektromosan detektálható. A nagy nyílásszög nagykiterjedésű homogén mágneses teret igényel, ami nehezen és drágán, kis hatásfokkal biztosítható. A kissé eltérő irányban belépő ionokat a detektor képes fókuszálni, de ezzel együtt is a DEMPSTER-féle készülék felbontása csak néhány száz.

NIER az általa konstruált analizátorban 60° -os szögnyílású mágneses teret alkalmazott, aminek a létrehozása és stabilizálása technikailag egyszerűbben megoldható.

A legjobb felbontás a HERZOG–MATTAUCH-féle kettős fókuszálással érhető el. Ebben a mágneses térbe történő belépés előtt egy hengerkondenzátor fókuszálja az ionokat. Az elektromos és a mágneses tér paramétereit és geometriai kialakítását gondosan összehangolják, így érhető el a legjobb felbontás, néhány tízezres érték. A készüléket többen továbbfejlesztették, MATSUDA konstrukciójával elérte a félmillió felbontást.

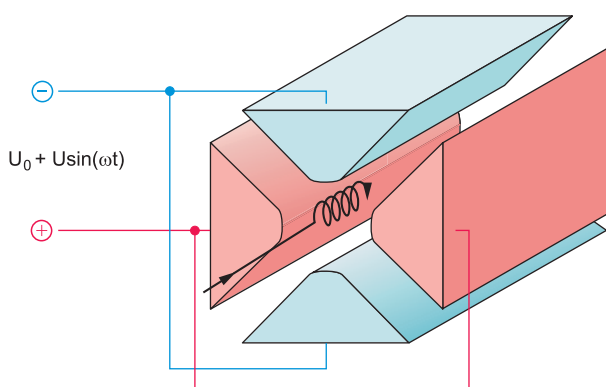
A repülési idő analizátor (angol neve *TOF*, *Time Of Flight*) csak elektromos teret alkalmaz (15.8. ábra). Az ionforrásból kilépő ionokat elektrosztatikus tér gyorsítja, majd az elektróda rácsán átlépve szabadon repülnek a detektor felé. A különböző tömegű ionok sebessége különböző lesz a (15.2.) képlet szerint, ezért különböző időpontokban érik el a detektort. A detektor felépítése egyszerű, másodpercenként több ezer spektrum felvételére képes. A működtetés bonyolult elektronikát kíván, hiszen az ionizálás nem lehet folyamatos, az ionok csak „adagonként” kelthetőek, a detektálást is szigorúan össze kell hangolni az ionizálással. A repülési idők nagyon rövidek, μs nagyságrendű kicsi időtartamokat kell nagyon pontosan mérni.



15.8. ábra A repülési idő (TOF) analízátor

lési idő analízátorokkal ellátott készülékek a legnagyobb felbontásúak közé tartoznak, felbontásuk eléri a néhány tízezres értéket is, szemben a régi néhány százás értékkel.

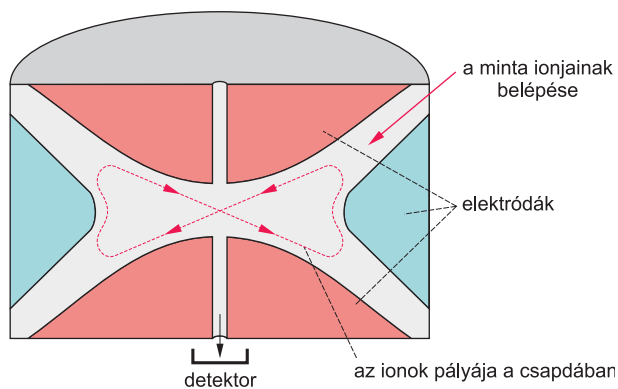
A kvadrupol analízátor (15.9. ábra) szintén nagyon gyorsan működik. Lényege négy parabolikus keresztmetszetű rúd, melyek között a rájuk kapcsolt egyenfeszültségek miatt sztatikus elektromos tér van. Ha ion kerül közéjük, az valamelyik elektródát eléri és kisül rajta, hacsak nem térítjük el. Az eltérítést rádiófrekvenciás elektromágneses térrel végezzük.



15.9. ábra A kvadrupol analízátor

1000 körüli érték, másodpercenként néhányszor tíz spektrumot kaphatunk vele.

Az ioncsapda elvi alapja a kvadrupolével megegyező, de itt az ionok az elektródák által határolt térben bonyolult cikázó mozgást végeznek, körbe-körbe (15.10. ábra), nem hagyják el a teret és nem is sünek ki, csapdába kerülnek.



15.10. ábra Ioncsapda analízátor

A tömegspektrometriában az utóbbi években éppen a repülési idő analízátorok terén ment végbe nagy fejlődés. Egy nagyon elmés trükkkel a 15.8. ábrán látható detektor helyére pozitív elektromos teret kapcsolnak, ami visszafordítja az ionokat, így a repülési idő megnő. Ez a tér képes fókuszálni is az ionokat, mert a nagyobb sebességű ionok mélyebben merülnek a térbe, mielőtt visszafordulnának. Ma már a repü-

lési idő analízátorokkal ellátott készülékek a legnagyobb felbontásúak közé tartoznak, felbontásuk eléri a néhány tízezres értéket is, szemben a régi néhány százás értékkel.

Ennek hatására az ionok bonyolult spirális pályán haladnak előre, adott rádiófrekvenciánál csak egy meghatározott tömegű ion lép ki az analízátor túlsó végén, a többi kisül. A frekvenciát változtatva a tömegtartomány nagyon gyorsan végigpásztázható és a spektrum felvehető. Felbontása kicsi,

A rádiófrekvencia változtatásával egyenként lehet őket a detektorba küldeni, a spektrumot így kapjuk meg. A készülék felépítése egyszerű, érdekessége, hogy az elektronütköztetési ionizálás közvetlenül az analízátor terében történik. Ez egyben azt is jelenti, hogy bonyolult elektronika kell a vezérléséhez. Megtehetjük vele azt is, hogy egyetlen iont hagyunk meg a csapdában, azt újra ionizáljuk, és annak veszünk fel a spektrumát (MS-MS technika). Ezzel az eljárással a minőségi azonosítás sokkal megbízhatóbbá tehető.

15.2.6. Detektor és regisztráló rendszer

A legrégebbi detektor a fotólemez, melyen a becsapódó ionok feketedést okoznak. Az egész tömegspektrum vonalak formájában jelenik meg rajta, ilyen detektorral a *tömegspektrográfok* dolgoztak. Az ilyen felvétel előhívása és értékelése nehézkes és lassú, a technika ma már nem használatos.

Ma általában elektronsokszorozókat használunk. A belépő ion elektront üt ki az elektronsokszorozó felületéből, ami elektródák között ide-oda pattogva elektronlavinát vált ki. Az elektronsokszorozó jelét digitalizáljuk és számítógépben tároljuk, a spektrumot valójában a számítógép szerkeszti meg és rajzolja ki.

15.3. A tömegspektrumok értékelése

A tömegspektrumok értékelésének alapvetően kettős célja lehet, minőségi azonosítás és mennyiségi meghatározás.

A minőségi azonosítás a karakterisztikus spektrum alapján végezhető el. Kétféle utat követhetünk.

Az egyik megoldás szerint spektrumkönyvtárból kikeressük a miénkkel megegyező spektrumot és így azonosítjuk az anyagunkat. A keresés régen nagy spektrumatlaszokban történt, ma a spektrumokat merevlemezen számítógépben tároljuk, ami a keresést néhány másodperc alatt elvégzi. Mindig kritikával kell azonban kezelnünk a számítógép által adott eredményt. A számítógépes program csak lehetőségeket mutat nekünk, mindig többet, hogy mi lehet az általunk azonosítani kívánt komponens. A lehetőségeket a spektrumok hasonlósága alapján rangsorolja, de dönteni mindenképpen nekünk kell. Hogy az olvasó értse a probléma súlyát, elmondjuk, hogy akkor is kapunk találatokat a programtól, ha a komponens spektruma nem is szerepel a könyvtárban!

Ha nincs spektrumkönyvtárunk (ami valószínűtlen), vagy spektrumkönyvtárunkban nem találunk a miénkkel egyező spektrumot (ez viszont könnyebben előfordulhat), akkor a spektrumot értelmezni kell. Az értelmezés azt jelenti, hogy minden egyes vonalhoz hozzárendeljük, hogy milyen összetételű ionot takar, majd az ionokból felépítjük az eredeti molekulát. Ez bonyolult feladat, különösen összetett spektrumok esetében. A megoldásnak vannak különböző fogásai, de hely hiányában nem térhetünk ki rájuk. Sokat segít a nagyfelbontású készülékek használata, melyek, mint említettük, megadják az egyes ionok elemi összetételét. A spektrumértelmezéshez mindenképpen nagy gyakorlat kell. Amennyi háttérinformációra csak szert tudunk tenni (molekulatömeg, UV- vagy IR-spektrum, retenciós idő, valószínűsíthető származás, elemi összetétel stb.), azt érdemes összegyűjteni, mert mind segíthet a megoldásban.

Ha a minta nem tiszta, és két vagy több ismeretlen komponens tömegspektruma szuperponálódik egymásra, a minőségi azonosítás majdnem reménytelen. Ilyen esetekben valamilyen elválasztást, például kromatográfiát kell alkalmaznunk (17.5. és 17.6. fejezet).

A mennyiségi értékelésnél egy kiválasztott tömegcsúcs intenzitását ábrázolva a koncentráció függvényében általában lineáris kalibrációs görbét kapunk. Mint említettük, a mennyiségi értékelés elvben a spektrum bármelyik csúcsa alapján elvégezhető. Olyan csúcsot érdemes választani, amelyiknek intenzitása nagy, mert így érzékenyen mérhetünk. Szempont az is, hogy a háttér spektruma lehetőleg ne tartalmazza ezt a csúcsot, mert így a kimutatási határ alacsonyabb lehet.

Ha két vagy több ismert komponens tartalmaz a minta, az nem feltétlenül akadályozza az egyenkénti mennyiségi meghatározásnak. Mindegyik anyag spektrumából olyan csúcsot

kell választanunk az értékeléshez, amelyik a többi anyag spektrumában nem szerepel. A csúcs intenzitása ilyenkor csak másodrendű szempont. Ha minden anyaghoz találunk megfelelő tömegcsúcsot, akkor a mennyiségi értékelés gond nélkül elvégezhető.

15.4. Alkalmazási területek

A tömegspektrometria sokféle feladatra felhasználható.

A szerves analitikában fontos területe a gázelemzés. Gázok komponenseinek parciális nyomásai folyamatosan és nagyon érzékenyen mérhetőek vele. Különösen fontos feladat kis parciális nyomású gázok, például geológiai gázzárványok elemzése, továbbá nagyon alacsony koncentrációjú nyomelemek kimutatása és azonosítása fémekben, ásványokban, élelmiszermintákban.

Alkalmas izotópok illetve izotópokat tartalmazó ionok elkülönítésére, például a ^{12}C izotópot és a ^{13}C izotópot tartalmazó ionok külön-külön jelennek meg a spektrumon. Ebből izotóparányok számolhatók. Bár azt tanultuk, hogy az izotóparány a természetben állandó, ez csak közelítőleg van így. Ha nagyon pontosan mérjük az izotóparányt, akkor következtethetünk a minta korára, földrajzi eredetére, kémiai eredetére stb.

A sugárzó izotópos nyomjelzés széles körben alkalmazott módszer biokémiai reakciók vizsgálatánál. Stabil izotópokkal is jelezhetünk biológiai anyagokat, követhetjük útjukat és átalakulásukat az élő szervezetben sugárterhelés veszélye nélkül.

Fontos terület ismeretlen komponensek minőségi azonosítása, szerves analitikában talán ez a leggyakoribb feladat.

Kombinált mérés technikai rendszereket is építünk tömegspektrométerrel.

Ha termogravimetriánál vagy DTA-mérésnél a mintából távozó anyagokat tömegspektrométerbe vezetjük, akkor azok anyagi minőségét is rögtön meg tudjuk állapítani.

Az MS igényli a tiszta mintákat, a kromatográfiás eljárások viszont eleve elválasztásokra használatosak. Kézenfekvő a két technika összekapcsolása, azaz a gáz- illetve folyadékkromatográfiából kilépő tiszta komponensek bevezetése a tömegspektrométerbe. A gyakorlati megvalósítás számos nehézséggel járt, de a GC-MS (gázkromatográfia-tömegspektrometria) ma már rutinszerű eljárásnak számít (17.5. fejezet). Az LC-MS (folyadékkromatográfia-tömegspektrometria) nem annyira kiforrott, mint a GC-MS, nem létezik olyan összekapcsolási módszer, mely poláros és apoláros, kis és nagy molekulatömegű komponensek vizsgálatánál egyaránt alkalmazható (17.6. fejezet). Ennek ellenére kiválóan használható ez a technika is.

Ha az ICP készülékben képződő plazmát tömegspektrométerbe vezetjük, akkor ideális elemanalitikai készüléket kapunk. Az ICP maga az ionforrás, mivel eleve állít elő ionokat. Az analizátorban az elemek kitűnően elválaszthatóak, a kalibráció nagyon érzékeny, lineáris tartománya széles. Talán nem túlzás azt állítani, hogy az elemanalitikában ma az ICP-MS verhetetlen, problémát az ára és az üzemeltetési költségei jelentenek.

Kérdések, feladatok

1. Milyen módszerekkel tudunk elválasztani egymástól különböző ionokat a tömegspektrométerben?
2. Hogyan keletkeznek ezek az ionok?
3. Milyen információkat kaphatunk egy tömegspektrumból?
4. Milyen módszerekkel azonosíthatunk egy komponenst, ha tömegspektruma adott?
5. Melyek a tömegspektrométer fő részei?

16. NAGYHATÉKONYSÁGÚ FOLYADÉKKROMATOGRÁFIA

16.1. A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia és a hagyományos oszlopkromatográfia összehasonlítása

A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiát közkeletű rövidítéssel HPLC-nek (High Performance Liquid Chromatography) nevezik angol neve után. Az egyszerűség kedvéért ezután mi is így fogjuk hívni.

A HPLC tulajdonképpen a hagyományos oszlopkromatográfia továbbfejlesztésének, még-hozzá roppant sikeres továbbfejlesztésének tekinthető. Az alapvető különbséget a kettő között a töltet szemcseméretében találjuk. Míg a hagyományos technikánál a szokásos szemcseméret 50 és 200 μm között van, addig a HPLC-ben a szokásos szemcseméret 5 μm körüli. Ez az egy tény azt eredményezi, hogy a két technika és az általuk szolgáltatott eredmények is gyökeresen eltérnek.

Nézzük meg ennek az okait.

A kisebb szemcseméret sokkal nagyobb áramlási ellenállást jelent. A folyadék a saját súlya hatására nem áramlik át az oszlopon, jelentős túlnyomást kell alkalmazni. A túlnyomás biztosítására szivattyút, ehhez vezetékeket és kapcsoló szerelvényeket kell használnunk. A kolonna nem készülhet üvegből, mert az nem bírná a nyomást, általában rozsdamentes acélból készítjük. A töltetet házilagosan problémás az oszlopba tölteni, általában kész gyári oszlopokat vásárolunk. A minta bevitele sem történhet egyszerűen, különleges szerkezetet kellett hozzá konstruálni.

A mintát nem látjuk az oszlopon, a kifolyó oldatot (effluent) kell figyelniük valamilyen érzékeny detektorral. Óvakodni kell attól, hogy az oszlopon valamilyen anyagkiválás történjen, mert az oszlop drága, sok elemzési ciklusban szeretnénk használni.

Mit kapunk mindezért cserébe?

A szivattyúnak köszönhetően az eluens állandóan áramlik át az oszlopon. Az értékeléshez nem kell frakciókat szedni, végeredményben a manuális munkaigény a HPLC-ben jóval kisebb. Az elválasztás sokkal jobb, több anyagot tudunk elkülöníteni. Az eredmények reprodukálhatóak, akár hetek vagy hónapok múlva is. Az állandó eluensáram kromatográfálás után eredeti állapotában hagyja vissza az oszlopot, akár azonnal mérhetjük be a következő mintát.

A detektorok nagyon érzékenyek, emiatt kis mintamennyiségeket kell csak bevinnünk. A szokásos oldattérfogat 20 μl , ebben akár nanogramnyi oldott anyag is kimutatható. A regisztrált detektorjelből kellően pontos mennyiségi adatokat kaphatunk, köszönhetően a reprodukálható mintabevitelnek.

HPLC-vel adszorpciós, megoszlásos, ioncserés és gélkromatográfias elválasztást egyaránt végezhetünk.

A HPLC tehát nagyon nagy teljesítőképességű analitikai eljárás, napjainkban talán ez a leggyakrabban alkalmazott kromatográfiás technika. Mindenképpen meg kell említenünk, hogy kidolgozásában nagy szerepe volt Horváth Csabának, a Yale Egyetem magyar származású kutatójának (Szolnok, 1930–New Haven, 2004), akkora, hogy őt tekintik a HPLC atyjának.

16.2. Az elválasztást jellemző mennyiségek és összefüggéseik

Az áramlás sebességét oszlopkromatográfiában a *térfogati áramlási sebesség*gel jellemezzük, mivel ezt tudjuk kényelmesen mérni és beállítani, mértékegysége cm^3/perc , jele v . A sebességi elméletben (lásd 16.3. fejezet) az *átlagos lineáris áramlási sebesség* játssza a főszerepet, ez befolyásolja ugyanis a diffúziós folyamatokat. Ennek mértékegysége cm/perc vagy cm/s , jele \bar{u} („ u átlag”). Ha ismerjük az oszlop szabad, azaz folyadékkal borított keresztmetszetét, akkor a két mennyiség könnyen kiszámítható egymásból. Könnyen belátható ugyanis, hogy

$$v = A\bar{u},$$

ahol A jelöli a szabad keresztmetszetet.

Egy tipikusnak tekinthető kromatogramot a 16.1. ábrán mutatunk be.

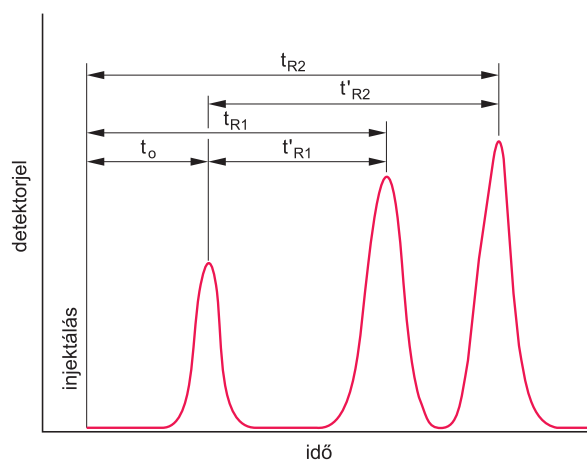
A vízszintes tengelyen az idő, a függőleges tengelyen pedig valamilyen extenzív mennyiség szerepel, ami kapcsolatban van a komponensek koncentrációjával. Ez lehet például abszorbancia, törésmutató, áramerősség vagy más mennyiség, de nagyon sokszor csak a detektorban keletkező feszültségértéket ábrázoljuk, eltekintünk annak eredetétől.

A kromatogramokon látható *csúcsok* az 9.2. fejezetben bemutatott sávok képei. Aho-

gyan a sáv eleje kilép a kolonnáról és eléri a detektort, úgy kezd nőni a detektorjel, majd a maximális érték elérése után visszaesik az alapvonalra. Az ideális sáv koncentrációprofiljához hasonlóan a csúcs is haranggörbeszerű, de többé-kevésbé mindig aszimmetrikus. A csúcs helyét a *retenciósi idővel* adjuk meg. Retenciósi időnek az injektálástól a csúcs maximumának megjelenéséig eltelt időtartamot nevezzük. Ha az elválasztás körülményei (kolonna, mozgófázis, hőmérséklet, áramlási sebesség stb.) állandóak, akkor egy adott komponens retenciósi ideje is állandó, a retenciósi idő a komponens azonosítására felhasználható. A retenciósi idővel a *retenciósi térfogat* is kifejezhető:

$$V_R = vt_R, \quad (16.1.)$$

ahol V_R a retenciósi térfogat, azaz az injektálástól a csúcs maximumának megjelenéséig a kolonnából kilépő eluentérfogat és t_R a retenciósi idő.



16.1. ábra HPLC kromatogram

Ha egy komponenst egyáltalán nem tart vissza az álló fázis, akkor az ő retenciós idejét t_0 -val jelöljük és *holtidő*nek nevezzük. (Itt az index nem oldószerre utal, hanem nulla). Retenciós térfogata megegyezik az oszlopban lévő mozgó fázis térfogatával, azaz V_m -mel, mivel éppen ennyi eluens átáramlására van szükség ahhoz, hogy egy ilyen komponens áthaladjon a kolonnán. A holtidő elnevezés analógiájára nevezik V_m -et holttérfogatnak is, és jelölik V_0 -val is. Tehát

$$V_m = V_0,$$

csupán célszerűségi okok miatt használjuk hol az egyik, hol a másik indexet.

A holtidő meghatározása nem egyszerű feladat, mert nehéz olyan komponenst találni, amit megbízhatóan tudunk detektálni, de biztosan nem tartja vissza az álló fázis. A kolonna hosszából és t_0 -ból \bar{u} meghatározható, ugyanis

$$\bar{u} = \frac{L}{t_0},$$

ahol L a kolonna hossza.

A *kromatográfia alapegyenlete* szerint

$$V_R = KV_s + V_m,$$

a jelölések megegyeznek az 9.2. fejezetben alkalmazott jelölésekkel. Ez az egyenlet azért alapvető fontosságú, mert ez teremt kapcsolatot a megoszlási hányados és a retenciós mennyiségek között.

V_m minden anyag retenciós térfogatában szerepel, tehát nem jellemző a komponensre, ezért kivonhatjuk V_R értékéből. Így kapjuk a *redukált retenciós térfogatot*:

$$V_R' = V_R - V_m.$$

Ezzel a egyenlet átalakítható:

$$V_R' = KV_s$$

és

$$K = \frac{V_R'}{V_s}. \quad (16.2.)$$

A (9.3.) összefüggést megismételjük a jobb áttekinthetőség kedvéért:

$$k' = K \cdot \frac{V_s}{V_m} \quad (16.3.)$$

K értékét a (16.2.) összefüggésből kifejezve és a (16.3.)-ba beírva a

$$k' = \frac{V_R'}{V_s} \cdot \frac{V_s}{V_m} = \frac{V_R'}{V_m} = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{V_R - V_0}{V_0} \quad (16.4.)$$

összefüggést kapjuk, vagyis k' értékét ki tudjuk számítani a retenciós térfogat és a holttérfogat segítségével.

A térfogatok mérése nem általános, a retenciós idő adatok viszont a kromatogramokról leolvashatók, célszerű ezért a (16.4.) összefüggést átalakítani. Minden térfogatra és minden retenciós térfogatra igaz a (16.1.) képlettel analóg összefüggés, ezeket beírva a (16.4.)-be k' -re a

$$k' = \frac{t_R v - t_0 v}{t_0 v} = \frac{t_R - t_0}{t_0}, \quad (16.5.)$$

nagyon egyszerű összefüggést kapjuk, azaz csupán retenciós idők felhasználásával k' kiszámítható! A számlálóban szereplő $t_R - t_0$ mennyiséget *redukált vagy nettó retenciós időnek* is nevezzük és általában t'_R -vel jelöljük:

$$t'_R = t_R - t_0.$$

A (16.5.) képlet alapján a retenciót szemléletesebben és pontosabban jellemezhetjük a retenciós tényezővel, mint magával a retenciós idővel, ugyanis k' értéke nem függ sem az áramlási sebességtől, sem az álló fázis térfogatától.

Két komponensre a szelektivitási együtthatót a következő alakban írjuk fel (lásd az 5.5. fejezetben megadott definíciót):

$$a = \frac{K_2}{K_1},$$

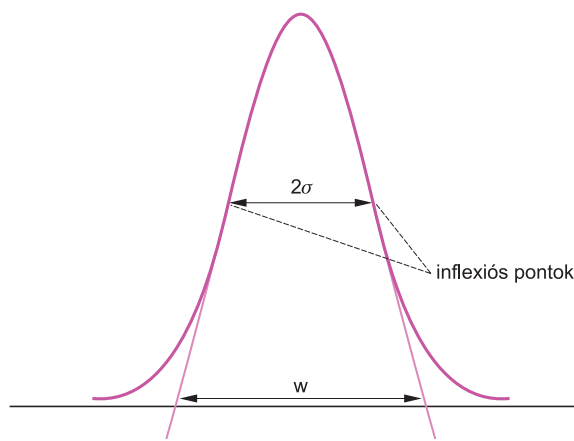
ahol a 2 index a később eluálódó komponensre vonatkozik.

K_1 és K_2 értékét beírhatjuk a képletből:

$$a = \frac{\frac{V_{R,2}}{V_s}}{\frac{V_{R,1}}{V_s}} = \frac{V_{R,2} V_s}{V_s V_{R,1}} = \frac{V_{R,2}}{V_{R,1}} = \frac{t'_{R,2} v}{t'_{R,1} v} = \frac{t'_{R,2}}{t'_{R,1}} = \frac{k'_2}{k'_1},$$

azaz a szelektivitási együttható akár a redukált retenciós idők, akár a retenciós tényezők hányadosaként is kiszámítható.

A szelektivitási együttható értéke mindig nagyobb egynél, mert a számlálóban szerepel a nagyobb retenciós adat. Minél nagyobb két komponens szelektivitási együtthatója egy adott álló fázis – mozgó fázis rendszerben, a komponensek annál könnyebben választhatóak el, de nem csak a szelektivitási tényező számít. Ha a csúcsok szélesek, akkor esetleg nagy szelektivitási tényező sem biztosítja az elválásukat, ha viszont keskenyek, akkor kisebb szelektivitási tényező is elegendő lehet. A csúcsonak fontos jellemzője tehát a *szélessége*, amit a 16.2. ábrán látható módszerrel mérünk. Az inflexiós pontokon átfektetett érintőkkel elmetsszük az alapvonalat, és a két metszéspont távolságát tekintjük a csúcs szélességének. Ez a szélesség elméletileg az inflexiós pontok távolságának kétszerese, vagy a szórás négyszerese (a kettő ugyanazt jelenti), de nem egyezik meg a magasság felénél mért szélességgel.



16.2. ábra A csúcshélesség definíciója

Nagy szelektivitási együttható nagy retenciós idő különbséget jelent. Két komponens szétválását a *felbontással* jellemezzük, ami összefogja a retenciós idő különbségét és a csúcshélességek átlagát:

$$R = \frac{t_{R,2} - t_{R,1}}{\frac{1}{2}(w_1 + w_2)},$$

ahol R a felbontást, w a csúcshélességet jelöli. Megegyezés alapján akkor tekintjük tökéletesnek az elválasztást, ha R értéke 1,5 vagy annál nagyobb.

Az 9.2.2. fejezetben találkoztunk az elméleti tányér fogalmával. Megállapítottuk, hogy az elválasztás annál jobb lehet, minél nagyobb az elméleti tányérszám. Azt is láttuk, hogy a sáv maximumának helye és a sáv szélessége kapcsolatban van a tányérszámmal, vagyis a két előbbi adatból vissza tudnánk következtetni az utóbbira. A kromatogramról nem tudjuk leolvasni a sáv maximumának helyét, van viszont retenciós időnk. A sáv szélességét sem látjuk, van viszont csúcshélességünk. A kettőből az elméleti tányérszám meghatározható. Többféle számítási mód közül ma a legáltalánosabb az

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 \quad (16.6.)$$

képlet használata. A gyakorlatban könnyebben meg tudjuk mérni a csúcshélességet a magasság felénél. Jelöljük el ezt a szélességet $w_{1/2}$ -del! Levezethető, hogy ha a sáv alakja ideális GAUSS-görbe, akkor

$$w_{1/2} = \frac{\sqrt{2 \ln 2}}{2} w.$$

Ebből w kifejezhető:

$$w = \frac{2}{\sqrt{2 \ln 2}} w_{1/2} \approx 1,6986 w_{1/2}.$$

A kapott értéket a (16.6.) képletbe beírva az elméleti tányérszámra az

$$N = 5,54 \left(\frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2$$

képletet kapjuk. Ha a csúcshélessége nem ideális, akkor a két képlettel kapott értékek eltérhetnek egymástól.

Mindkét képletből az olvasható ki, hogy ha nagy retenciós idő mellett is kicsi a csúcshélesség, akkor a kolonna sok elméleti tányért tartalmaz, *hatékonysága* nagy.

16.3. A sebességi elmélet

Az 9.2.2. fejezetben megismerkedtünk a tányérelmélettel, ami a kromatográfiás elválasztást folyadék–folyadék extrakciós modell alapján értelmezi. Nagy hátránya a modellnek, hogy a diffúzió hatását nem vizsgálja, sőt a tányérok közötti diffúziót meg sem engedi. A sebességi elméletben viszont a diffúzió hatását tekintjük alapvetőnek.

Végezzünk el egy gondolatkísérletet! Injektáljunk be az eluensben oldott egyetlen komponenst az oszlop tetejére, és vizsgáljuk meg, hogy milyen hatások érik előrehaladás közben! Alapvetően arra irányul vizsgálódásunk, hogy milyen tényezők okozzák a sáv kiszélesedését.

sét. Ha a sáv erősen szélesedik, akkor a kromatográfiás csúcs is széles lesz. Ezt úgy értelmezhetjük, hogy a tányérszám kicsi, a kolonna hatékonysága is kicsi. Bármilyen, ami a csúcs szélesedését okozza, a hatékonyságot csökkenti.

Ha a kolonna hosszát elosztjuk az elméleti tányérszámmal, akkor a

$$h = \frac{L}{N}$$

elméleti tányérmagasságot kapjuk meg. Minél kisebb h , az oszlop annál hatékonyabb. A következőkben azt fogjuk vizsgálni, hogy h hogyan változik az átlagos lineáris áramlási sebességgel, \bar{u} -gal.

A komponens kezdetben egy keskeny sávot foglal el az oszlop tetején, majd az eluens áramlása elmozdítja az oszlop belseje felé.

Töltetes kolonnánál egy molekula egy szemcsét mindig többféle irányban kerülhet meg. Az útirányok minden molekulánál véletlenszerűen alakulnak. Vannak molekulák, amelyek rövidebb, és vannak, amelyek kacskaringósabb, hosszabb útra tévednek, a komponens sávja szélesedni fog. A jelenséget *sokcsatornás hatásnak* nevezzük, mértéke független az áramlási sebességtől:

$$h = A, \quad (16.7.)$$

ahol A konstans. Ha h értékét \bar{u} függvényében ábrázoljuk, akkor a függvény képe vízszintes egyenes.

Az 5.7. ábra szerint a sáv a koncentrációgradiens miatt mindenképpen szélesedik. Ez a *hosszirányú diffúzió* vagy természetes sávszélesedés. Mértéke annál nagyobb, minél tovább tartózkodik a komponens az oszlopban, és minél nagyobb a diffúzióállandó a mozgó fázisban. Ha \bar{u} nagy, akkor a tartózkodási idő is kicsi, a sávszélesedés csekély. A jelenség a

$$h = \frac{B}{\bar{u}} \quad (16.8.)$$

képlettel írható le, ahol B egy adott rendszerben konstans, de egyenesen arányos a mozgó fázison belüli diffúzióállandóval:

$$B = \lambda_B D_m .$$

Az összefüggésben D a diffúziós állandó, λ arányossági tényező. A (16.8.) függvény képe hiperbola.

A komponens álló fázisba jutásához és onnan a mozgó fázisba való visszakerüléséhez idő szükséges. Ennek mértékét az álló fázisban lejátszódó diffúzió határozza meg. Amíg a komponens az álló fázisban tartózkodik, addig a mozgó fázisban lévő molekulák elhaladnak mellette, a sáv szélesedni fog. Minél gyorsabb a mozgó fázis áramlása és minél lassúbb a diffúzió az álló fázisban, annál nagyobb mértékű a szélesedés:

$$h = C\bar{u}, \quad (16.9.)$$

ahol C állandó és érvényes a

$$C = \frac{\lambda_C}{D_s}$$

összefüggés, azaz C fordítottan arányos az álló fázisban érvényes diffúzióállandóval. A (16.9.) függvény képe origóból induló egyenes.

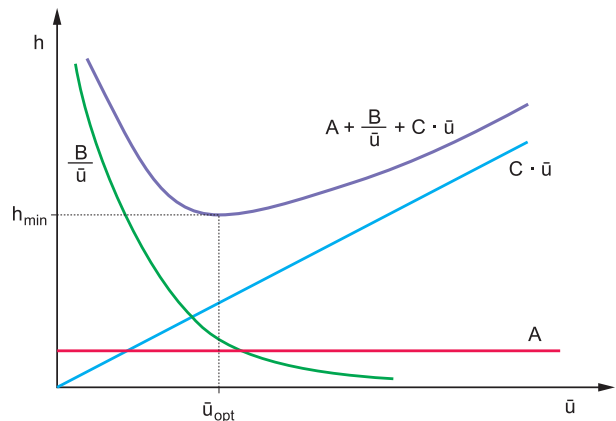
A három hatás együtt érvényesül, szuperponálódik, ezért a (16.7.), a (16.8.) és a (16.9.) képleteket össze kell vonnunk:

$$h = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\bar{u}. \quad (16.10.)$$

A kapott összefüggés a VAN DEEMTER egyenlet, a kromatográfiás rendszerek tervezésénél és vizsgálatánál alapvető fontosságú.

A három tagot külön ábrázolva, illetve összegüket is feltüntetve a 16.3. ábrán látható grafikonhoz jutunk. A grafikonról a következőket olvashatjuk le:

- Bár a tányérmagasságot több tényező befolyásolja, a hatások nem egyenlítik ki egymást. Van egy optimális lineáris áramlási sebesség (\bar{u}_{opt}), ahol a tányérmagasság a legkisebb (értékét h_{min} jelöli), ilyen áramlási sebesség mellett érhető el a legjobb elválasztás. Az optimum előtt a görbe meredeken ereszkedik, onnan viszont lankásabban emelkedik. Ha tehát az áramlási sebességet túl kicsinek választjuk, akkor az elválasztás sokkal rosszabb lesz, ráadásul az elemzés tovább tart. Ha az optimálisnál nagyobb áramlási sebességgel dolgozunk, akkor az elválasztás nem romlik annyira, de az elemzési idő csökkenthető. Tehát ha tehetjük, inkább nagyobb áramlási sebességekkel dolgozunk. Addig növelhetjük az áramlási sebességet, amíg nem romlik le túlzottan az elválasztás. Ha a kromatogramon a csúcsok távol vannak egymástól, akkor nem kell törekednünk az optimum elérésére, bátran növelhetjük az áramlási sebességet, ezzel sok időt takaríthatunk meg.
- A görbében burkoltan diffúziós állandók szerepelnek, melyek mindegyike hőmérsékletfüggő, tehát a hőmérséklet is befolyásolja az optimális áramlási sebességet, illetve a kolonna hatékonyságát. A hatás iránya azonban közvetlenül nem jósolható meg a bonyolult összefüggések miatt.



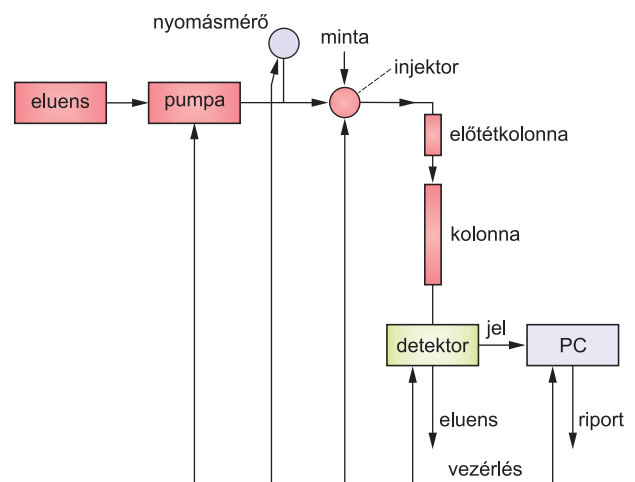
16.3. ábra A VAN DEEMTER egyenlet grafikonja

16.4. A HPLC készülék és részei

A HPLC készülék blokkvázlata a 16.4. ábrán látható. Az egységeket külön-külön ismertettjük.

16.4.1. Az eluenstároló és az eluens

Az eluenstároló általában üvegből készül, gyakorlatilag bármilyen alkalmas üvegedény használható. Az eluent a szivattyú szívja ki belőle egy átlátszó műanyagcsövön keresztül



16.4. ábra A HPLC készülék blokkvázlata (a nyomásmérő a valóságban a pumpával egy egységet képez)

tül. A cső átlátszósága azért fontos, mert látnunk kell, hogy nincs-e benne buborék, ugyanis buborékot nem szabad az oszlopra engedni. A buborékok megjelenése mindenképpen káros, mert az áramlást, az elválasztást és a detektálást is lerontja. Ha a vezetékbe kívülről nem is kerül buborék, a szivattyúban a nagy nyomásingadozás miatt keletkezhet, ha az eluens oldott gázt, általában levegőt tartalmaz. Az (5.1.) összefüggés szerint ugyanis ha lecsökken a nyomás, akkor a levegő buborék formájában kiválik az eluensből. A buborék nyomásnövekedés hatására általában nem oldódik vissza. Ez azt jelenti, hogy az eluent a szivattyúba kerülés előtt légteleníteni kell.

A légtelenítés történhet a felhasználást megelőzően, illetve menet közben, a tároló és a szivattyú között.

Elvileg kiforrálást és lehűtést is alkalmazhatnánk (5.2. fejezet), de ez hosszadalmas és kényelmetlen eljárás lenne. Elképzelhető vákuum alkalmazása is, ilyenkor vákuumot kapcsolunk a kész eluens fölé, amiből kipezseg a levegő. Lehet hélium átbuborékolatásával is légteleníteni. A hélium oldhatósága kicsi, lerontja a levegő oldhatóságát és emiatt az távozik az eluensből.

A leggyakoribb előzetes légtelenítési mód az ultrahangfürdő alkalmazása, ennél az ultrahang hatására az eluens belsejében létrejövő nagy nyomásingadozás hajtja ki a buborékokat. A modern készülékekben a légtelenítés menet közben zajlik, ez a legkényelmesebb megoldás. A tároló és a szivattyú közé a vezetékbe porózus csövet kapcsolnak, amely kívülről vákuumban van. A gáz a csövön átdiffundálva távozik, hélium bevezetésével is elősegíthetik a folyamatot.

A tárolóban a vezeték végén minden esetben szűrő van, ugyanis a kolonna nagyon érzékeny a szilárd szennyeződésekre, mert a kis szemcseméret miatt könnyen eldugul. Az eluenskészítésnél használt oldószereket 0,45 µm-es membránszűrőn meg kell szűrni ugyanezen okok miatt. A HPLC minőség az oldószerek kategorizálásában azt jelenti, hogy a gyártó megszüri az oldószert, a szűréssel nekünk már nem kell foglalkoznunk.

16.4.2. A szivattyú

Alapvetően kétféle szivattyú használatos. Az egyiknek egy viszonylag nagy tartálya van, amiből a szivattyú dugattyúja egyenletesen nyomja ki az eluent a megfelelő sebességgel. Ez a fecskendő típusú szivattyú, sorozatméréseknél nagyon jól használható. Nagy előnye, hogy nincs benne nyomásingadozás, kicsi az esély a buborékok képződésére. Hátránya viszont az, hogy ha eluent akarunk cserélni, akkor az egész rendszert át kell öblítenünk az új eluenssel, és csak utána tölthetjük fel az újjal, ezért módszerbeállításoknál, kutatási feladatok megoldására, illetve ott, ahol gyakran változik a megoldandó feladat, nem célszerű a használata.

A másik típus az alternáló szivattyú. Ebben dugattyú mozog oda-vissza és szelepek végzik az áramlás irányítását. A nyomás ennél a típusnál erősen ingadozik, ezért általános dolog, hogy egy szivattyúba két dugattyút építenek, amelyek felváltva nyomják az eluent az oszlop felé. Az ingadozás további csökkentése érdekében pulzáláscsökkentőt építenek a vezetékbe a szivattyú és az oszlop közé. Ez általában egy rugalmas vezetékdarab, rugalmassága révén tompítja a pulzálást. A dugattyú alternáló mozgása miatt erős a buborékképződés veszélye, a gondos légtelenítésre ügyelni kell.

Az alternáló szivattyú használata jóval gyakoribb, mint a fecskendő típusúé. Nagy előnye, hogy az eluenscsere egyszerűen megoldható mellette. Kicseréljük az oldószertartályt az új

oldószert tartalmazóval, néhány perces működtetéssel átöblítjük a vezetékeket és a kolonnát, majd kezdhetjük is a mérést.

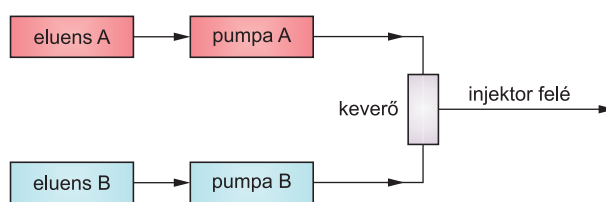
A megszokott áramlási sebesség analitikai kolonnánál $1 \text{ cm}^3/\text{perc}$ körüli érték. A szivattyúnak a beállított sebességet 1–2% pontossággal tartania kell, hogy a retenciós idők reprodukálhatóak legyenek.

Ha a kromatogramokon nagyon nagy retenciós idejű csúcsok is szerepelnek, akkor hasznos lehet, ha az oldószert összetételének változtatásával le tudjuk csökkenteni a retenciós időt. Ilyenkor nem csak a lerövidült elemzési idő a nyereség, hanem a kisebb retenciós idejű csúcs keskenyebb és magasabb, jobban értékelhető lesz. Az oldószert összetételének megváltoztatását a *gradiens rendszer* végzi. (Ha nem változtatunk egy kromatogram felvétele közben az eluens összetételén, akkor *izokratikus* elemzést végzünk.)

Alapvetően kétféle módszerrel valósíthatjuk meg a gradiens rendszert.

A *nagynyomású gradiens* vázlata a 16.5. ábrán látható.

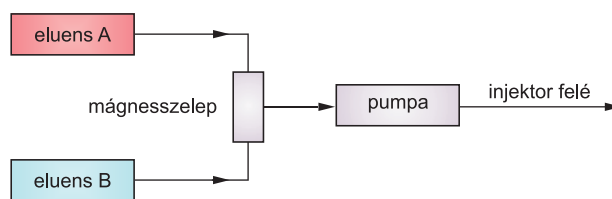
Ebben a két tartályból két külön szivattyú szívja az eluent, majd a szivattyúk után egy keverőtérben a két áram összekeveredik. Az eluens összetételét a két szivattyú által továbbított áramok aránya szabja meg. Nekünk csak a térfogati áramlási sebességet és az arányokat kell megadni, a készülék a beállításokat kiszámítja és elvégzi. Lehetőség van az összetétel folyamatos és egyenletes változtatására is, ha szükséges, nem feltétlenül kell ugrásszerűen változtatnunk.



16.5. ábra A nagynyomású gradiens elve

A másik lehetőség a *kisnyomású gradiens* használata (16.6. ábra).

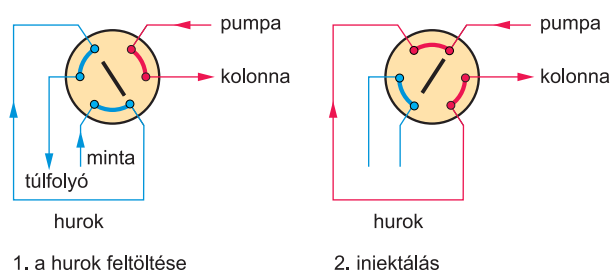
Ennél csak egy szivattyúra van szükség, emiatt jóval olcsóbb a nagynyomású rendszernél. A tartályok és a szivattyú között egy mágnesszelep van, ezt kapcsolgatva lehet vezérelni, hogy a szivattyú melyik tartályból szívjon. Az összetétel attól függ, hogy a szelep az idő hányad részében van nyitva egyik illetve a másik tartály felé. A szelep után egy kis keverőtér biztosítja a két oldószert elkeveredését. A módszer hátránya, hogy a mágnesszelepből nagy a buborékképződés veszélye, előnye, hogy akár négy tartályból is képes előírt arányban folyadékot szívni és összekeverni.



16.6. ábra A kisnyomású gradiens elve

16.4.3. Az injektor

Az elemzendő mintát az eluensáramba kell juttatnunk, nagy nyomáson, minél közelebb az oszlophoz. Elvileg egy tömítést átszűrve mikrofecskendővel is injektálhatnánk, de ez a módszer a nagy nyomás miatt nem használatos. Az általános megoldás az *injektor* használata (16.7. ábra). Az injektorban két rendkívül finoman megmunkált tárcsát tudunk egymáson



16.7. ábra A kézi HPLC injektor működése

elforgatni. Mindegyiken hat-hat lyuk van, ezeken áramolhat keresztül az eluens. Az egyik tárcsán három vajat köt össze két-két lyukat, ezeken a vajatokon áramolhat át a folyadék, egyébként a tárcsák szorosan egymásra simulnak. A tárcsa egyik állásánál egy bemérő hurkot tudunk mintával megtölteni, ennek térfogata általában 20 μ l. Átfordítva a tárcsát a belépő eluensáram a mintát továbbítja az oszlop felé, néhány perc múlva a tárcsát vissza lehet fordítani. Az ábrán megfigyelhető, hogy az eluens áramlása folyamatos, az injektor bármelyik állásánál folyik át eluens az oszlopon.

16.4.4. Az oszlopok

Az oszlopoknak nagy nyomást kell elviselniük, ezért általában rozsdamentes acélból készülnek (16.8. ábra). Használunk műanyagból készült oszlopokat is, ezeket nyomásálló tokba helyezve kell felszerelni.



16.8. ábra Acél HPLC oszlop

Az oszlopok leggyakoribb átmérője 4 mm körüli érték, hosszuk maximum 30 cm.

Töltetük a leggyakrabban szilikagél, eredeti vagy kémiaiailag módosított formában. A típusok megegyeznek a 10.3.1. fejezetben leírtakkal. A HPLC-s feladatok túlnyomó többségét C18-as módosítóval borított kolonnával oldjuk meg, azaz fordított fázisú kromatográfiát végzünk.

Általában víz–metanol és víz–acetonitril elegyet használunk eluensként, sokszor pufferrel beállítva a pH-t. Lúgos közegben a töltet károsodhat, a gyártók mindig megadják, hogy kolonnájuk milyen pH-tartományban használható. Ionos vegyületek nem oldódnak a C18-as álló fázisban. Ha mégis ilyen anyagokat akarunk elválasztani, akkor *ionpárképzőt* kell adnunk az eluenshez. Kationokhoz (például B-vitaminokhoz) hexánszulfonsavat használunk.

Ennek nagyméretű anionja van, ami a kation-

nal összekapcsolódva egy rosszul disszociáló só ad, ami oldódik az álló fázisban. Anionokhoz (pl. C-vitamin) használhatunk trietanol-amint, a mechanizmus hasonló.

Gyakori még a módosítatlan szilikagél, valamint az aminocsoportokkal módosított szilikagél használata. Használhatunk ioncserélő töltetet is, illetve végezhetünk méretkizárásos kromatográfiát is, megfelelő szilárdságú töltettel.

A töltetet acél szűrő tartja benn a kolonnában, az áramlás irányát általában feltüntetik a kolonnán.

A retenció hőmérsékletfüggése miatt az oszlopot célszerű termosztálni, de mivel a termosztát nem olcsó, az analitikusok néha mellőzik. A környezet hőmérsékletének ingadozása

mindenesetre jelentős eltolódásokat okozhat a retenciós időben, kényes elválasztásokat le is ronthat.

A kolonna a kis pórusméretek miatt könnyen eltömődhet, de az is előfordulhat, hogy irreverzibilisen kötődő komponens marad a töltet elején. Az analitikai kolonna drága és kényes alkatrész, megóvására *előtétkolonnát* érdemes alkalmazni. Ez egy ugyanolyan töltetet tartalmazó kolonna, mint az analitikai, csak sokkal rövidebb és olcsóbb. Ha tönkremegy, akkor cseréje egyszerűbb.

A készülékgyártók napjainkban is jelentős fejlesztéseket hajtanak végre. Javítani igyekeznek az oszlopok elválasztó képességét, csökkenteni az analízishez szükséges időt, csökkenteni a kimutatási határokat. Az egyik kézenfekvőnek látszó megoldás a szemcseméret csökkentése, hiszen, mint említettük, a kisebb szemcseméret keskenyebb csúcsokat, jobb elválasztást jelent.

Léteznek már $2\ \mu\text{m}$ alatti szemcseméretű töltetek. Ezek keskenyebb és magasabb csúcsokat produkálnak, mint a szokásos $5\ \mu\text{m}$ körüliek, így jobb felbontást és nagyobb érzékenységet kapunk velük. Nagyon nagy probléma a hatalmas, a korábnál 8-20-szor nagyobb nyomásesés az oszlopon. Az oszlop hosszának csökkentésével ez részben kompenzálható, még így is jelentős a javulás az eredményben, de a megszokott HPLC készülékekbe az ilyen oszlopok még így sem szerelhetők be. Teljesen új készülékeket kellett konstruálni, a technika az *UPLC* vagy *UHPLC* (*Ultra Performance Liquid Chromatography*, *Ultra High Performance Liquid Chromatography*) nevet kapta.

Az elválasztás javítható az oszlop átmérőjének csökkentésével, léteznek is kis átmérőjű oszlopok (1-3 mm), illetve kapillárisok is (0,3 mm átmérővel). Ezeket jól lehet illeszteni tömegspektrométer detektorhoz (17.6. fejezet).

Talán a legérdekesebb a héjszerkezetű töltetek alkalmazása, ami a HPLC-ben az utóbbi években kezdett el elterjedni. (A héjszerkezet ötlete még az 1960-as évekből származik, az egyik ötletgazda HORVÁTH Csaba.)

A héjszerkezet azt jelenti, hogy egy nem porózus, tömör magot vesz körbe egy vékony, porózus héj. Az elválasztásban csak a héj vesz részt, mivel a mag tömör. A komponens bejutása a porózus álló fázisba és kijutása onnan gyors, mivel az álló fázis effektív vastagsága kicsi, néhány tized μm . Ez a VAN DEEMTER egyenlet (16.10.) harmadik tagjának jelentős csökkenését, így az elméleti tányérmagasság jelentős csökkenését is eredményezi. A héjszerkezetű oszlopokat használhatjuk UPLC készülékben, ilyenkor a leggyakoribb szemcseméret $2,7\ \mu\text{m}$, de HPLC-ben is, a leggyakrabban $5\ \mu\text{m}$ -es méretben. Egészen rövid, 5-10 cm-es oszlopokkal, nagyon kicsi retenciós időkkel nagyon jó elválasztás érhető el, így az analízisidő és az eluensfogyasztás is jelentősen csökken.

16.4.5. Egyéb szerelvények

Az eddig leírt alkatrészeket és a detektort vezetékek kötik össze. A szivattyú előtt nincs nyomásesés, ott átlátszó műanyagcsövet használunk. A szivattyú után nyomásálló acélcsövek vagy PEEK (poli(éter-éter-eton), jó vegyszer- és nyomásálló polimer) csövek vannak, belső átmérőjük a kolonna előtt általában 0,5 mm, utána 0,1 mm körüli érték. Ha a belső átmérő túl nagy lenne, akkor az áramlás hatására a sávok kiszélesedhetnének, ami az elválasztást erősen rontaná. Hasonló hatásúak a holtterek, ahol például valamilyen öblösödés található. Az ilyenek kialakulását mindenképpen kerülni kell, mert egy komolyabb holtter használhatatlanná teheti az egész rendszert. Általában a csatlakozások helyén nagy a veszélye a holtter kialakulásának.

A szivattyú és az oszlop közötti vezetékben nyomásmérő méri az eluens nyomását. Ha a megszokott nyomáshoz képest hirtelen nyomásesést tapasztalunk, az szivárgást jelez. Ha megnő a nyomás, az valamilyen dugulásra utal. Mindkét esetben be kell avatkoznunk, és ki kell küszöbölnünk a hibát.

16.4.6. A detektorok

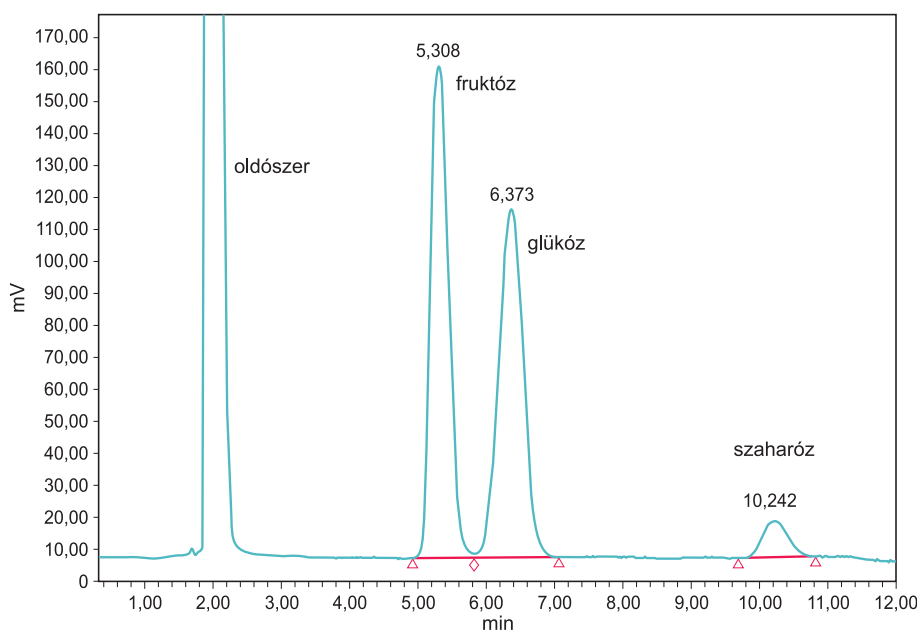
A detektorok feladata a kolonnáról lejövő komponensek érzékelése és megfelelő jel generálása.

A detektorok alapvetően két csoport valamelyikébe sorolhatók be.

- Ha *univerzális* a detektor, az azt jelenti, hogy minden anyagra ad jelet. Ez nagyon előnyösnek tűnik, de azt jelenti, hogy az eluensáram is jelet eredményez (a detektor eluensérzékeny), a vizsgált komponens megjelenése csak a jel *megváltozását* okozza. Ennek az az eredménye, hogy az ilyen típusú detektorok nem érzékenyek, kimutatási határuk magas.

Ide tartozik a *törésmutató detektor* vagy *refraktív index (RI) detektor*, ami a celláján áthaladó anyag törésmutatóját méri. Például a víz törésmutatója 1,3330, 0,1%-os cukoroldaté 1,3331. Az adatokból látszik, hogy nagyon kis változást kell tudni mérni. A törésmutató erősen változik a hőmérséklettel, ezért a törésmutató detektort szigorúan termosztálni kell! A %-os működési tartomány túlságosan magas, ezért ezt a detektort csak akkor használjuk, ha nincs más megoldás. Fő alkalmazási területe a cukrok detektálása. Egy cukoroldat kromatogramját, ami törésmutató detektorral készült, a 16.9. ábrán mutatjuk be.

A *vezetőképességi detektor* is univerzális, a cellába jutó oldat vezetőképességét méri. Elsősorban szervesetlen ionok detektálására használjuk. Ha az alapjel kicsi, azaz az üres eluens nem vezet, akkor ionok ezzel a módszerrel mutathatók ki a legérzékenyebben.



16.9. ábra Cukrok elválasztása HPLC-vel. A detektálás törésmutató detektorral történt

- Ha a detektor csak bizonyos anyagokra ad jelet, akkor *szelektívnek* (komponensérzékenynek) nevezzük. Az ilyen detektor előnye, hogy a jel *megjelenését* figyeli, érzékenysége sokszorosa az univerzális detektorokénak, a kimutatási határa az univerzáliséhoz képest nagyságrendekkel kisebb.

A legelterjedtebb ilyen detektor a *spektrofotometriás* vagy *UV-VIS*, rövidebben *UV detektor*. Ez a fényelnyelést méri, érzékenysége jó, lineáris dinamikus tartománya magas. (1.2. fejezet)

Olyan anyagok detektálására alkalmas, amelyeknek van elnyelésük a látható vagy az ultraibolya tartományban. Mivel a szerves komponensek jó része ilyen, szinte általánosan használható. Szelektívvé a megfelelő hullámhossz kiválasztásával tehetjük. A megfelelő detektáláshoz természetesen követelmény az is, hogy a detektálás hullámhosszán az eluensnek ne legyen elnyelése. Erre különösen kicsi, 200 nm körüli hullámhosszakon kell ügyelni.

A változtatható hullámhosszú detektor általában rácson monokromátorral működik. Elemzés közben lehet változtatni a mérés hullámhosszát, így különböző komponensekhez optimalizálható. Nagyon hasznos, ha a komponens spektrumát fel tudjuk venni, ezt megtehetjük, ha a detektor gyors pásztázásra alkalmas. A spektrum a minőségi azonosítás megerősítésére felhasználható.

A minőségi azonosítás szempontjából jobb a diódasoros detektor. Ennél a felbontott spektrum egy diódasorra esik, egy-egy diódára mindig adott hullámhosszú fénysugár. A diódák folyamatosan mérik a fényintenzitást, jeleik egymás utáni gyors kiolvasásával a teljes spektrum másodpercenként többször felvehető, a készülékhez kapcsolt számítógép spektrumok sorozatát tárolja.

Az UV-detektorral elérhető a század $\mu\text{g/ml}$ kimutatási határ is, a diódasoros detektor kimutatási határa kissé magasabb.

A *fluoriméter detektor* még érzékenyebb, kimutatási határa nagyságrendekkel alacsonyabb lehet. Olyan anyagok detektálására használhatjuk, amelyek fluoreszcenciára képesek. Mivel fluoreszcencia hiányában nem jut fény az érzékelőjébe, alapjele rendkívül alacsony, ez magyarázza nagy érzékenységét. Lineáris dinamikus tartománya szűkebb, mint az UV-detektoré.

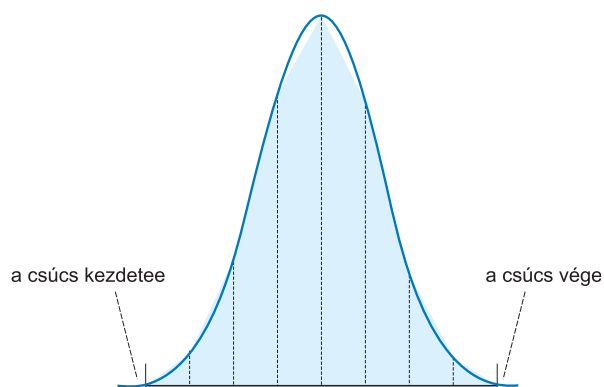
Ma már egyre szélesebb teret nyer a *tömegspektrométer* detektor alkalmazása, így kapjuk a HPLC-MS rendszert. A komponensek pozitív azonosításában verhetetlen, kimutatási határa megfelelő működtetésnél minden más detektorénál alacsonyabb, lineáris dinamikus tartománya széles. A 17.6. fejezetben mutatjuk be kicsit részletesebben.

16.4.7. Adatgyűjtő és vezérlő rendszer

A HPLC-készülékek kialakítása érdekes kettősséget mutat. Egységeik általában önállóan is működnek, mikroprocesszoros vezérlésűek. Minden beállítási és programozási feladat megoldható velük. Mivel azonban az adatokat általában számítógép gyűjti, kényelmes megoldás, ha a készülék vezérlését is a számítógéppel végeztetjük. Ma már tehát a számítógép nem csak összegyűjti, feldolgozza és értékeli a detektorjeleket, hanem a vezérlés összes feladatát is ellátja.

16.5. A kromatogramok mennyiségi értékelése

A kromatogramokat alapvetően minőségi és mennyiségi szempontból értékelhetjük. A minőségi értékelés lényege a csúcsok azonosítása, alapja mindenképpen a retenciós idő. A részleteket a 17. fejezetben, a gázkromatográfia kapcsán fogjuk tárgyalni. A mennyiségi értékelés célja a komponens koncentrációjának megállapítása. Alapja a csúcs nagysága, azaz magassága vagy területe. Mivel a kromatográfiás feltételek sorozatmérések közben kissé változhatnak, a csúcs magassága is ingadozhat. A terület nagyságának ingadozása sokkal kisebb, ezért általában a terület alapján értékelünk. A terület meghatározását ma már számítógép végzi, ritkábban elektronikus integrátorok. A működési elvek megegyeznek a két eszköz esetében. A terület meghatározásához a programnak meg kell állapítania, hogy a csúcs hol kezdődik és hol végződik (16.10. ábra).



16.10. ábra A csúcs területének meghatározása numerikus integrálással

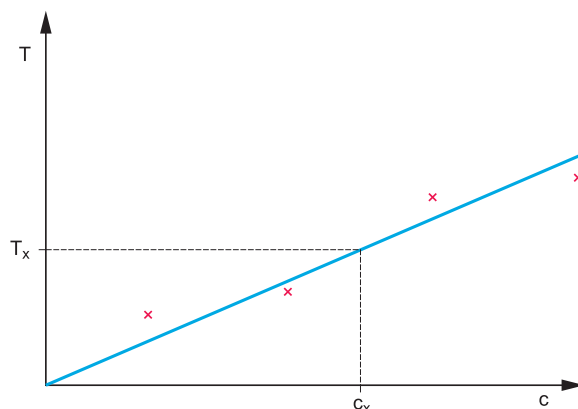
A kezdet és a vég alapvetően kétféle módszerrel állapítható meg. Mondhatjuk azt, hogy ha a jel *nagysága* meghalad egy bizonyos értéket, akkor az már a csúcs kezdetét jelzi, illetve ha egy szint alá esik, akkor vége van a csúcsonak. Ennél pontosabb, ha a jel *meredekségét*, azaz *deriváltját* figyeljük. A csúcs kezdeténél a derivált nullából pozitívvá, a végén negatívából nullává válik. A retenciós idő pontos megállapításában is segít a derivált, mert a csúcsmaximumban vált pozitívból negatívba, a maximum helyén nulla.

A területet numerikus integrálással mérjük. Felosztjuk a csúcs alapvonalát bizonyos számú egyenlő hosszúságú szakaszra, és mindegyik szakasz hosszát megszorozzuk a hozzá tartozó jel nagyságával. Így a területre közelítő értéket kapunk, de ha egy csúcsot mintegy 20 részre osztunk, akkor a hiba már elhanyagolható a mérés egyéb hibáihoz képest. Ez azt is jelenti, hogy a számítógépnek is olyan időközönként kell az adatokat kiolvasnia és elraktároznia, hogy csúcsonként minimum 20 adata legyen. Ma már ez nem probléma, az értékelő programok általában jóval sűrűbben regisztrálják a detektorjel értékét a minimálisnál.

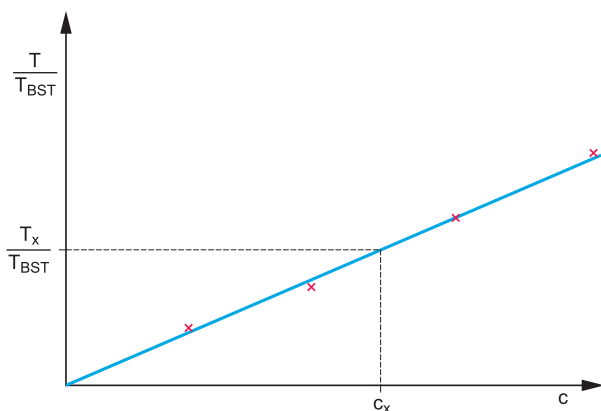
Számunkra a fentiek úgy jelennek meg, hogy meg kell adnunk a programnak egy küszöbértéket a csúcs kezdetének és végének érzékeléséhez, továbbá egy csúcsszélesség paramétert a megfelelő integráláshoz. Ezután elvégeztetjük az integrálást, ha nem megfelelő az eredmény, akkor módosítunk a paramétereken, egészen addig, amíg elégedettek nem leszünk az eredménnyel.

A koncentráció kiszámítását a területek alapján három féle módszerrel végezhetjük.

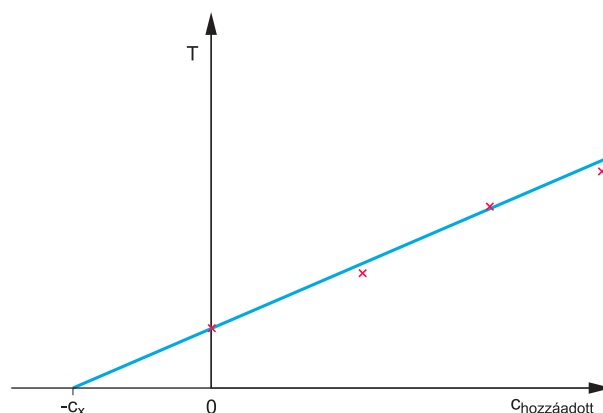
- A *külső standard* kalibráció a legáltalánosabb. Ilyenkor standard oldatsorozatot készítünk és egyenként injektáljuk őket, mindegyikből ugyanannyit. Elkészítjük a koncentráció – terület diagramot, majd az ismeretlen csúcsterülete alapján leolvassuk róla a koncentrációt (16.11. ábra).



16.11. ábra Külső standard kalibráció



16.12. ábra Kalibráció belső standard használatával



16.13. ábra Kalibráció standard hozzáadásával

- A *belső standard* kalibrációnál szintén készítünk standard oldatokat, de ezekhez és az ismeretlen oldathoz is azonos koncentrációban belső standard anyagot adunk. A belső standard olyan anyag, aminek a kromatográfiai viselkedése hasonló, mint a meghatározandó komponensé, tehát megjelenik a kromatogramon, megfelelő jelet ad, ugyanakkor nem zavarja a meghatározást.

A diagramon a függőleges tengelyen a meghatározandó komponens és a belső standard területének hányadosát ábrázoljuk. Ezzel több hibaforrást kiküszöbölünk, a mérés szórása a külső standard kalibrációhoz képest egy nagyságrenddel csökkenthető (16.12. ábra).

- Néha, komplikáltabb esetekben szükség lehet a *standard hozzáadás* alkalmazására. Az ökölszabály az, hogy ha a standard oldat tulajdonságai (alapvetően viszkozitása, felületi feszültsége, sűrűsége) nagyon eltérnek a mintaoldattól, akkor a külső és a belső standard kalibráció is hibás lehet. Ilyenkor több azonos koncentrációjú mintaoldathoz eltérő koncentrációban *ugyanazt* a komponenst adjuk, mint amit meg akarunk határozni. Levezethető, hogy a koncentráció – terület görbe és a vízszintes tengely metszéspontja adja meg az ismeretlen koncentrációt, csak negatív előjellel (16.13. ábra).

A számításokat és az ábrázolásokat a számítógép elvégzi, de a tapasztalat az, hogy a programok a standard hozzáadásos módszerrel kapott eredmények értékelésére általában nincsenek felkészítve.

16.6. Ionkromatográfia

A HPLC a legkülönbözőbb típusú kolonnáknak és eluenseknek, jó elválasztó képességének és a sokféle detektornak köszönhetően a legsokoldalúbb kromatográfiai eljárás. Lehetetlen felsorolni a területeket, ahol alkalmazható. Elválaszthatunk vele aminosavakat, fehérjéket, gyógyszerhatóanyagokat, cukrokat, toxinokat, szteroidokat, polimereket, szervetlen és szerves ionokat és sok egyebet. Az elválasztáson túl mennyiségi információt is könnyen nyerhetünk segítségével.

A számtalan terület közül kettőt bemutatunk részletesebben is.

Az egyik az *ionkromatográfia*, ami az ioncserélő kromatográfia HPLC-s megvalósítása. A cél mindig az ionok meghatározása. A HPLC-s ioncserélő töltetet a klasszikus ioncserélő töltetekhez képest eltérően alakítják ki. A klasszikus ioncserélőknél az elektrolit behatol

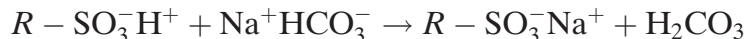
a szemcsék belsejébe, és ott is zajlik az ioncsere. Az elektrolit bediffundálása és a lecserélt ion kidiffundálása időt igényel, emiatt a VAN DEEMTER egyenlet (16.10.) értelmében sáv-szélesedést okoz. Ez a szélesedés nagymértékben lecsökken, ha ioncsere csak a szemcsék felületén zajlik. Ezért a HPLC-s ioncserélőben felületen szulfonált gyantaszemcséket vagy üvegszemcséket használnak. A kapacitás emiatt lényegesen lecsökken, az átlagos néhány tized mmol/g-ról néhány század mmol/g-ra. Ez azonban nem probléma, ugyanis általában kis térfogatú mintákat elemzünk (10–20 μ l-t). (Közbevetőleg megjegyezzük, hogy az utóbbi időben C18-as oszlopot is készítenek hasonló módon, ennek az elválasztó képessége is lényegesen jobb a hagyományosénál, ahogyan azt a 16.4.4. fejezetben leírtuk.)

Anionok anioncserélő kolonnán választhatók el, eluensként karbonát- vagy hidrogén-karbonát tartalmú puffert használunk, de lehet nagymolekulájú szerves savat is alkalmazni. A különböző ionok a szelektivitási sorrendnek megfelelően egyenként jönnek le az oszlopról, vezetőképességmérő detektorral detektáljuk őket.

Alapesetben az elemzendő anionok és az eluens anionjának különböző vezetőképessége miatt kapunk jelet a detektorban. Ha az alapjelet le tudjuk csökkenteni, azaz az eluens vezetőképességét el tudjuk nyomni, akkor a kimutatási határt nagyságrendekkel csökkenteni tudjuk. Az ilyen módszer neve: *ionelnyomás* vagy *ionszupresszió*. Az a lényege, hogy az anioncserélő kolonna után egy hidrogén formájú kationcserélőt kapcsolunk.

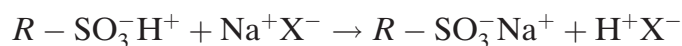
Elemizzünk olyan oldatot, melyben egy NaX összetételű só van! X^- jelöli a keresett aniont. Legyen X^- olyan, hogy a HX összetételű sav erős lesz. Ilyen a nitrát, klorid, bromid, jodid, de kétértékű is lehet az anion, az elmondandók akkor is igazak lesznek rá. Legyen az eluens nátrium-hidrogénkarbonát oldat!

Ha az eluens távozik az anioncserélőről, akkor az



egyenlet szerinti folyamat játszódik le a szupresszor kolonnán, az utána kapcsolt detektorba szénsav jut, ennek rossz disszociációja miatt az oldat vezetőképessége kicsi.

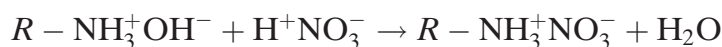
Ha az elemzendő anion érkezik, akkor az



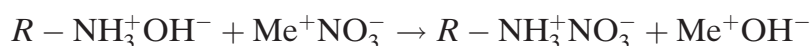
egyenletnek megfelelően erős sav jut a detektorba, a vezetőképesség hirtelen megnő. Így ppb szintű ionkoncentrációkat meg lehet határozni.

Kationokat természetesen kationcserélőn választunk el, a szupresszor az anioncserélő. Itt kevésbé uniformizálható az eluens, egy példát mutatunk be. Alkálifémek elválasztásánál jó eluens a salétromsav. Az analitikai kolonnáról vagy proton-, vagy alkálitartalmú oldat érkezik az anioncserélőre.

Előbbi esetben az



folyamat, az utóbbiban az



játszódik le, tehát vagy víz, vagy lúgoldat áramlik át a detektoron, a vezetőképesség nagyot változik (Me^+ jelöli az alkáli kationt).

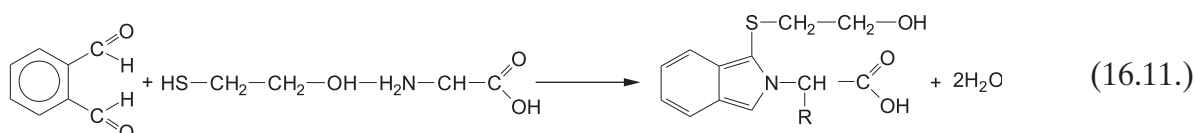
Probléma mindkét esetben, hogy a szupresszor kolonna kimerül, de a legmodernebb készülékek automatikusan végzik regenerálását.

16.7. Aminosav-analízis HPLC-vel

Az aminosav-analízist részletesen tárgyaltuk a 12. fejezetben, de az aminosavak HPLC-vel is elválaszthatók.

Az előkészítés és a hidrolízis a leírtak szerint történik. Jobban fel kell hígítani a mintát, mint az aminosav analízatorhoz, a végoldatot pedig meg kell szűrni 0,45 μm -es membrán-szűrőn a kolonna védelme érdekében. Detektálásnál a ninhidrines származékképzés nem használható, mivel a 15 perces reakcióidő nem hangolható össze a HPLC-s elválasztással, a csőkégyóban való keringetés túl nagy sávszélesedést okozna.

A megoldást a kolonna *előtti* származékképzés jelenti. A származékképzés legnépszerűbb módja az OPA-t, azaz orto-ftálaldehidet alkalmazó módszer. A közeg 9,5-ös pH-jú borít puffer, a reagensek az OPA és a 2-merkapto-etanol. A reakcióegyenlet a következő:



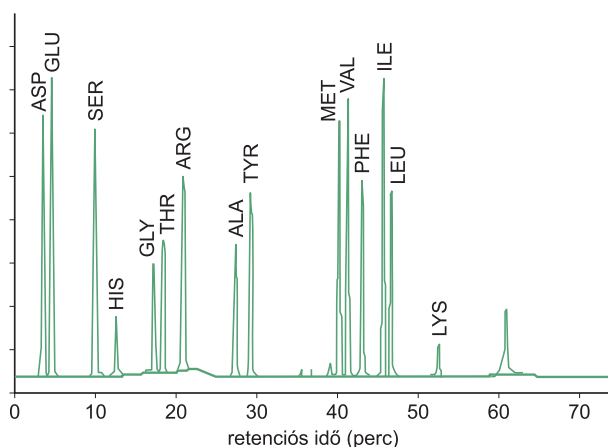
A származékképzési reakció gyors, szobahőmérsékleten egy-két perc alatt lejártszódik.

A keletkező termék aminosavanként más és más (ellentétben a ninhidrines reakcióval, amelyben minden aminosavval ugyanaz a termék keletkezik), tehát a termékek HPLC oszlopon elválaszthatóak. Az elválasztásra egyszerű ODS oszlop jól használható, mert alacsony pH-n a származék nem ionos. Fő előnye a módszernek az, hogy a származék fluoreszkál, emiatt fluoriméter detektorral nagyon érzékenyen detektálható. Napjainkban így tudjuk a legkisebb aminosav-koncentrációkat meghatározni.

Problémát jelent, hogy az OPA származék gyorsan bomlik, ezért a meghatározást a reagensek hozzáadásától számítva pontosan időzíteni kell. Vannak már olyan automata injektorok, amelyek elvégzik a reagensek hozzáadását, megvárják a beállított reakcióidőt és utána injektálnak. A kapott kromatogramon az aminosavak sorrendje teljesen más, mint amit aminosav-analízatorral kapunk, de ez természetes is, hiszen a módszereknek semmi

közük egymáshoz. Egy ilyen kromatogramot a 16.14. ábrán mutatunk be.

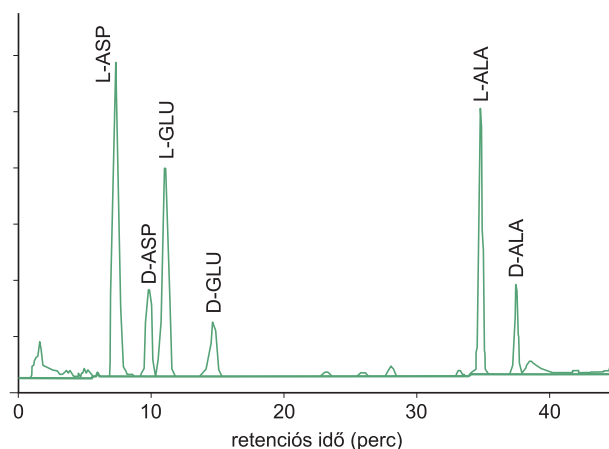
Érdekes és fontos feladat optikai izomerek (enantiomerek) szétválasztása, például aminosavak esetében is. Az enantiomerek fizikai tulajdonságai, így oldhatóságaik, megoszlási hányadosaik is megegyeznek, nem választhatók el közönséges körülmények között. Két módszer kínálkozik megoldásként. Az egyik szerint optikailag aktív álló fázist alkalmazunk. Ilyen álló fázis szilikagél optikailag aktív reagenssel történő módosításával állítható elő. Ilyen reagens lehet valamilyen aminosav, peptid, szénhid-



16.14. ábra Aminosavak elválasztása HPLC-vel

rát stb. optikailag tiszta izomerje. Ezekhez az enantiomerek eltérő erősséggel kötődnek, így elválnak rajtuk.

Az ilyen oszlop drága, a C-18-as oszlopokhoz képest áruk minimum 4-5-szörös, ezért ha nem túl sok mintát kell elemeznünk, akkor jobb a másik utat választani. Eszerint származékképzéshez optikailag aktív reagenst használunk, méghozzá optikailag tiszta formában. Származékként az enantiomerekből diasztereomereket kapunk: *D* származékképzővel a *D'* izomerből *DD'* származék képződik, ugyancsak *D* származékképzővel *L'* izomerből *DL'* származék. *DD'* és *DL'* már nem enantiomerek hanem diasztereomerek. Fizikai sajátágaik kissé eltérnek, így megoszlási hányadosaik is, egyszerű ODS oszlopon elválaszthatóak. Az aminosavak *D* és *L* izomerjeit a egyenlethez hasonló származékképzést követően tudjuk elválasztani. A 2-merkaptó-etanol helyett optikailag tiszta, tiolcsoportot tartalmazó cukorszármazékot használunk (mindegy, hogy *D* vagy *L* izomert). Egy olyan kromatogramot, ami aminosav-izomerek elválasztásának eredményét ábrázolja, a 16.15. ábrán mutatunk be.



16.15. ábra D- és L-aminosavak elválasztása ODS HPLC oszlopon

Kérdések, feladatok

1. Vesse össze a HPLC-t és a hagyományos oszlopkromatográfiát?
2. Mik a HPLC készülék fő részei?
3. Mit jelent a gradiens illetve az izokratikus elúció fogalma?
4. Milyen komponens alkalmazható belső standardként?
5. Hogyan határozzuk meg egy kromatográfiás csúcsterületét? Miért akarjuk meghatározni?
6. Mi a különbség a háromféle kalibrációs eljárás között?
7. Lehet-e HPLC-n optikai izomereket elválasztani? Hogyan?

17. GÁZKROMATOGRÁFIA

17.1. Általános ismertetés

A gázkromatográfia (GC) olyan kromatográfiai technika, melyben a mozgó fázis gáz. Az álló fázis lehet szilárd, ekkor gáz–szilárd kromatográfiáról (GSC), és lehet folyadék, ekkor gáz–folyadék kromatográfiáról (GLC) beszélünk. A rövidség kedvéért mi is fogjuk alkalmazni ezeket a rövidítéseket.

A gázkromatográfia ötlete többek szerint *Gerhard DAMKÖHLER* és *Heinz THEILE* német kémikusok nevéhez fűződik, akik 1943-ban alkoholokat választottak el adszorbensen, gáz mozgó fázissal. Kétségtelen azonban, hogy a gáz–folyadék egyensúly kromatográfiai alkalmazásának ötletét *A. J. P. MARTIN* egy közleményben már 1941-ben felvetette. A modern gázkromatográfia megjelenését *Anthony Trafford JAMES* angol vegyész (Cardiff, 1922 –?, 2006) és *MARTIN* nevéhez kapcsolják, akik 1952-ben zsírsavakat választottak el GLC eljárással.

A GC az első nagyműszeres kromatográfiai technika volt, elválasztó képessége messze felülmúlta a vele párhuzamosan létező oszlop-, papír- és rétegekromatográfiáét, mennyiségi és minőségi eredményeket egyaránt gyorsan és elegáns módon produkált. Fénykora az 1980-as évekig, a HPLC elterjedéséig tartott. Addig minden feladatot igyekeztek gázkromatográfiával megoldani, azóta azonban a sok területen egyszerűbben bevethető HPLC visszaszorította. Ma már a két technika jól kiegészíti egymást: illékony komponensek jól elválaszthatóak gázkromatográfián, nem illékonyakból viszont általában nem igyekszünk illékony származékokat előállítani, hanem HPLC-s eljárással választjuk el őket.

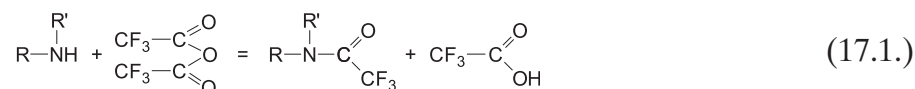
A gáz halmazállapotú mozgó fázis csak gázokat és gőzöket képes továbbítani, ezért csak olyan komponenseket elemezhetünk gázkromatográfián, amelyeknek a gőznyomása minimum kb. 2000 Pa. A gőznyomás a hőmérséklet emelésével növelhető, de sajnos nem korlátlanul. Határt szab a hőmérséklet emelésének az álló fázis illékonyága és hőállósága, a mintakomponensek hőállósága és reakciókészsége, végső esetben a szerkezeti anyagok hőállósága. A csúcs ezen a területen a trigliceridek elválasztása speciálisan hőálló kolonnán, hidrogén vivőgázzal. Az elválasztáshoz 400 °C hőmérsékletre van szükség.

Ha nem tudjuk a hőmérsékletet kellő mértékben növelni, akkor is van még két lehetőségünk. Az egyik a pirolízis GC, melynél a bemért mintát izzószállal elbontjuk és a bomlás-termékeket elemezzük. Ez ma már nem elterjedt módszer, elsősorban az értékelés nehézségei miatt.

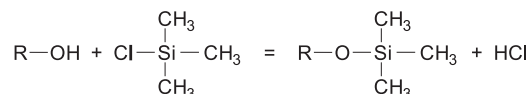
A másik módszer a származékképzés. Egy anyag magas forráspontjára nem elsősorban a molekulatömege, hanem a molekulájában lévő poláros csoportok (-OH, -COOH, -NH₂) a felelősek. Ha ezekből a csoportokból kevésbé poláros származékokat képezünk, akkor a forráspont lecsökken.

A hidroxilcsoportokból ecetsav-anhidriddel, a karboxil-csoportokból metanollal észtereket képezhetünk, és mint ismert, az észterek forráspontja jóval alacsonyabb a savakénál illetve

az alkoholokénál. A reakcióknál megfelelő katalizátorokat kell alkalmaznunk. Az aminos csoportokat trifluoro-acetilézéssel blokkolhatjuk:



A legelterjedtebben használatos eljárás azonban a trimetil-szililezés, ami minden aktív hidrogént tartalmazó csoportból képes apolárosabb származékot képezni:



Az egyenletben a reagens neve trimetil-klórszilán. A gyakorlatban nagyon sokféle olyan reagenst használnak, ami a trimetil-szilil csoporttal képes lecserélni a hidrogént alacsony hőmérsékleten, gyorsan és gyakorlatilag teljes hatásfokkal.

A származékképzés mindenképpen idő- és munkaigényes, ezért ma már, ha csak lehet, inkább HPLC-t használunk a nehezen illó komponensek elválasztására.

A gázkromatográfia előnyös jellemzői:

- A készülék más analitikai készülékekkel összehasonlítva nem drága, üzemben tartása is viszonylag olcsó és egyszerű.
- Nagyon hosszú kolonnákat is alkalmazhatunk a gáz halmazállapotú mozgó fázis miatt, mivel ennek áramlási ellenállása kicsi. A hosszú kolonnák elválasztó képessége nagyon nagy lehet.
- A mérés időigénye kicsi lehet, különleges esetekben akár néhány másodperc alatt lezajlódhat egy elválasztás. Az általános időigény mintánként 10–20 perc.
- Az alkalmazott detektorok nagyon érzékenyek, speciális detektorokkal a GC a legérzékenyebb módszer lehet.
- A mintaszükséglet kicsi, folyadékminta esetében például a μl törtrésze is lehet.

A legkülönbözőbb anyagok elemzésére, nagy tisztaságú anyagok előállításához, üzemellenőrzésre és szabályozásra, speciális tudományos mérésekre használhatjuk fel.

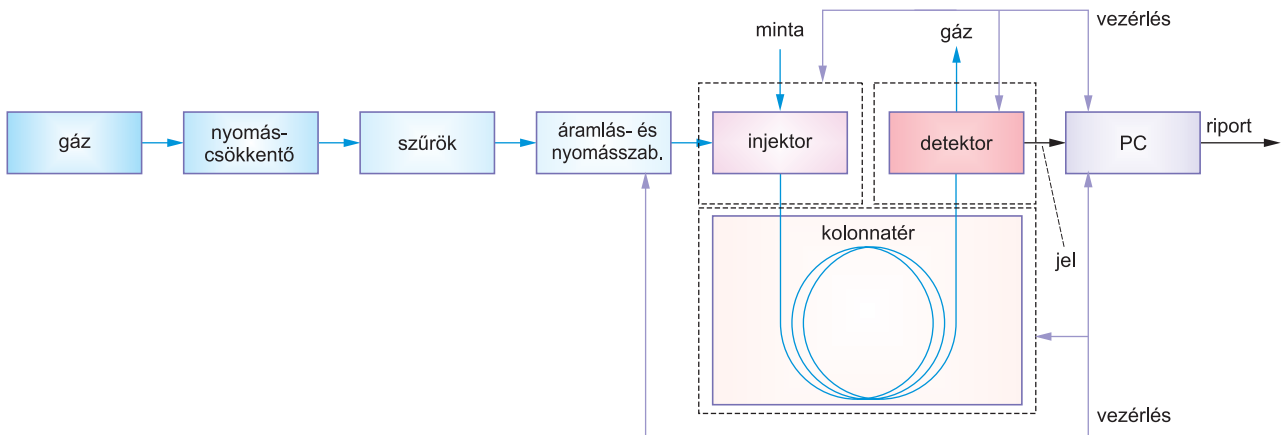
17.2. A gázkromatográfia mennyiségi és összefüggései

A gázkromatográfiában és a HPLC-ben a vándorlás közben lejátszódó folyamatok lényege ugyanaz. A kapott kromatogram megjelenése és a mért és számított mennyiségek is ugyanazok, ezért a 16.2. és a 16.3. fejezetben elmondottak szinte változtatás nélkül alkalmazhatóak a gázkromatográfia területén is. Az egyetlen lényeges eltérés az, hogy a kolonna hossza mentén a nyomás a detektor felé csökken, ezért a mozgó fázis sűrűsége és így áramlási sebessége is változik. Ezt egy úgynevezett *nyomáskorrekciós faktor*al lehet figyelembe venni, ha szükséges, de jelen jegyzetünkben ettől eltekinthetünk.

17.3. A gázkromatográf felépítése

17.3.1. A gázkromatográf blokkvázlata és működése

A gázkromatográf blokkvázlatát a 17.1. ábrán mutatjuk be.



17.1. ábra A gázkromatográf blokkvázlata

A gázforrás általában gázpalackot jelent, a megfelelő minőségű és tisztaságú gázzal töltve. Vivőgázként általában nitrogént alkalmazunk, ennek több oka van. Ha a különböző gázokkal kimérhető VAN DEEMTER egyenleteket összehasonlítjuk, akkor egyértelműen a hidrogén lenne a legkedvezőbb vivőgáz. Komoly biztonsági feltételeket kell megteremteni azonban a használatához, sok felhasználó ezt inkább nem vállalja. A hélium kromatográfiai tulajdonságai hasonlóak a hidrogénéhez, vele ellentétben nem éghető, viszont drága. Ezek a tényezők okozzák azt, hogy a nitrogén a leggyakoribb vivőgáz.

Vannak azonban speciális követelmények, amelyeknek a fenti szempontoktól függetlenül meg kell felelni. Ha valaki hővezetőképességi detektorral mér (17.3.5.), akkor vivőgázként csak hidrogént használhat. A GC-MS rendszerek (17.5. fejezet) általában nagy tisztaságú hélium vivőgázt igényelnek. Az elektronbefogási detektorhoz (17.3.5. fejezet) nitrogén vivőgázra van szükség.

Hidrogén, nitrogén és sűrített levegő gázgenerátorokkal is előállítható. Ezek működtetésének nagy előnye, hogy nem kell nagynyomású gázpalackokat tárolni és cserélni a laboratóriumban. Az általuk előállított gáz nagyon tiszta, a készülékek üzemeltetése egyszerű, problémát csak beszerzésük költsége jelent.

A készülékek detektor- és injektortípusoktól függően a vivőgázon kívül általában hidrogént és sűrített levegőt is igényelnek.

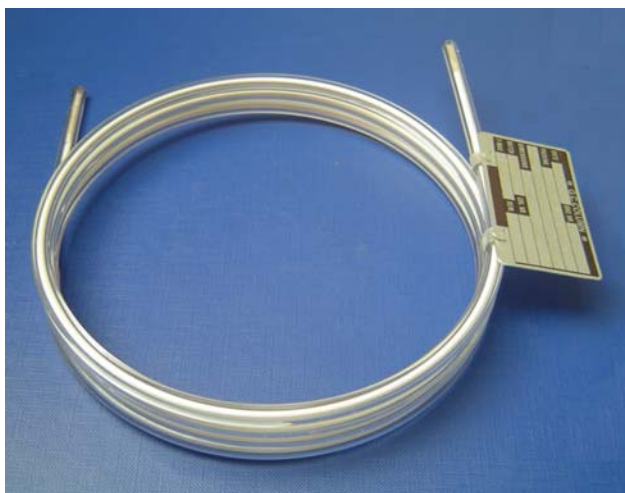
A folyadék állófázisok érzékenyek az oxigénre és a vízre. Működésük hőmérsékletén oxidálódhatnak, illetve a víz hatására hidrolízist szenvednének, ezért tiszta vivőgázra van szükség. A palackokból nyert gázok útjába korábban szűrőket építettek be, amelyek az oxigén, a víz és a szénhidrogének nyomait távolítják el, külön-külön. A szénhidrogének nem a kolonnára veszélyesek, hanem a detektálást zavarnák. A szerző tapasztalatai szerint ma már az ipar olyan tiszta gázokat szállít, amelyek nem igénylik ilyen szűrők használatát. A gázok nyomását több fokozatban csökkentik, a végső fokozatban az áramlási sebességet állítják be pontos értékre, áramlásszabályozók segítségével. Minden gáz belépő nyomását nyomásmérő mutatja, ezen felül az injektortérben uralkodó vivőgáznyomást (a fejnyomást) külön műszer méri. A modern készülékeken már nem kell manuálisan nyomást illetve áramlási sebességet beállítani, elektronikus rendszerek végzik a szabályozást.

Az injektor, a kolonnatér és a detektor hőmérséklete egymástól függetlenül szabályozható. Közülük a kolonnatér pontos hőmérsékletszabályozása fontos különösen, hiszen a retenciós folyamatok és így a retenciós idők erősen hőmérsékletfüggők.

17.3.2. Töltetes kolonnák

A töltetes kolonnák használata mára erősen visszaszorult, de több területen nélkülözhetetlenek, ezért meg kell ismerünk őket.

A kolonnák anyaga általában rozsdamentes acél vagy üveg, az utóbbi a gyakoribb. Hosszuk néhány méter, átmérőjük néhány milliméter (17.2. ábra). Töltésüknek fontos jellemzője a szemcseméret, fontos, hogy monodiszperz legyen. A méretet a *mesh számmal* jellemezzük. Minél nagyobb ez a szám, annál kisebb a szemcse. A 100 mesh körüli szemcseméret a jellemző a töltetes gázkromatográfiában, ez 150 μm körüli átmérőt jelent.



17.2. ábra Töltetes gázkromatográfias oszlop

17.3.2.1. Adsorbenssel töltött kolonnák

Kezdetben adszorbenseket töltöttek a kolonnákba, az adszorpciós oszlopkromatográfia analógiájára. Ilyen adszorbens volt az aktív szén, az alumínium-oxid, a szilikagél, zeolitok. Ez a technika a GSC (gáz–szilárd kromatográfia).

A GSC-ben nagy problémát jelent a nem lineáris adszorpciós izoterma, ugyanis ez a 8.6. ábrán bemutatotthoz hasonló csúcstorzulásokat okoz. Az alumínium-oxid aktivitása nagyon változik a víz hatására, ezért vizes minták elemzésénél nehéz reprodukálható eredményeket kapni még úgy is, hogy injektálások között kifűtjük, azaz aktiváljuk a kolonnát. Az adszorbens felülete sohasem egységes, az eltérő aktivitású centrumok léte csúcshévesedést okoz. Problémát jelenthet még a túlzott aktivitás, viszonylag kicsi molekulájú anyagoknak (pl. hexán, propanol stb.) is túl nagy lehet a retenciója.

Előnyös tulajdonságuk viszont, hogy nagyon magas hőmérsékleten is alkalmazhatóak, továbbá az, hogy gázok (CO, CO₂, NO, NO₂, N₂ stb.) elemzése szinte kizárólag ilyen kolonnán oldható meg.

17.3.2.2. Folyadékfázisú kolonnák

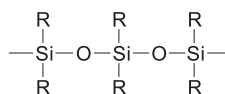
Ha folyadék az álló fázis, akkor a fent említett hátrányok nagy része kiesik. A legfontosabb előny a HENRY–DALTON-törvény (lásd az (5.1.) képletet), ami viszonylag széles koncentrációtartományban lineáris. (Megjegyezzük, hogy a koncentrációtartományok szélesek ugyan, de a koncentrációk abszolút értéke kicsi.) A lineáris izotermának köszönhetően, mint tudjuk, a csúcsok szimmetrikusak, a kromatogramok jól reprodukálhatóak.

Folyadékot por alakú hordozóra felvive használhatunk töltetes kolonnában. A hordozónak szilárdnak, monodiszperznek, nedvesíthetőnek, inaktívnak kell lennie, és nagyon jó, ha közel gömb alakú részecskékből áll. Ilyen a kovaföld illetve diatomaföld, ezt használjuk a leggyakrabban (5.6.2.3. fejezet).

A nedvesítő folyadéknak magas forráspontúnak kell lennie, hogy ne párologjon el a mérés hőmérsékletén. Az álló fázis szobahőmérsékleten nagyon sokszor nem is folyadék, hanem szilárd, gumyszerű vagy mézhez hasonló anyag. A töltetes kolonnák gyengébb elválasztó képessége miatt különböző feladatokra polaritástól és szerkezettől függően sokféle álló fázisra van szükségünk. Ezek fő típusai a következők:

- polietilén-glikolok különböző átlagos molekulatömegekkel;
- nagy molekulatömegű paraffinok;
- nagy molekulatömegű észterek;
- nagy molekulatömegű nitrilek;
- szilikonok.

A szilikonok sajátos csoportot alkotnak. Alapvázuk egy szilícium-oxigén lánc, amelyre különböző csoportok kapcsolódnak:



Ha R mindenütt metilcsoportot jelent, akkor kapjuk a legapolárosabb álló fázist. Ha a metilcsoportok egy része helyett fenilcsoportot építünk be, akkor polárosabb lesz az álló fázis, a polaritás a fenilcsoportok arányának növelésével nő. A legapolárosabb fázisokat ciano-propil csoportok beépítésével kapjuk, aránya ennek is változó lehet. Láthatjuk tehát, hogy a szilikon álló fázisok széles polaritástartományban előállíthatók, így sokféle anyag elemzésére felhasználhatóak.

Töltött kolonnát az analitikus sajátkezűleg is készíthet. Az álló fázist alkalmas oldószerben feloldja és elkeveri a hordozóval. Keverés közben elpárologtatja az oldószert, majd a por-szerű töltetet betölti a kolonnába. Kondicionálja, vagyis vivőgázt átáramoltatva melegíti, megfelelő idő elteltével az oszlop használatra kész.

Az álló fázis használat közben lassan párolog a hordozóról, ezt a jelenséget *vérzésnek* nevezzük. A vérzés intenzitása a hőmérséklet emelésével nő, ez az alapjel megnövekedésén látszik. A vérzés káros jelenség, mert a kolonna hatásosságát csökkenti, a detektort pedig szennyezheti, ezért igyekezni kell minél kisebb értéken tartani. Teljesen kiküszöbölni sajnos nem tudjuk.

A töltetes oszlopok elméleti tányérszáma maximálisan néhány tízezer lehet.

17.3.3. Kapilláris kolonnák

Marcel Jules Edouard GOLAY svájci születésű amerikai matematikus, fizikus és elméleti informatikus (Neuchatel, Svájc, 1902–La Conversion, Svájc, 1989) az 1950-es évek végén elméleti úton arra a következtetésre jutott, hogy ha töltetes kolonna helyett üres csövet használnánk, amelynek a belső falát nedvesítené az álló fázis, akkor sokkal jobb elválasztást érhetnénk el. A *GOLAY* által módosított *VAN DEEMTER* egyenlet (16.10.) C együtthatójának kifejtett értékében szerepel a kolonna sugara is, mégpedig a négyzetben. Tehát minél kisebb az átmérő, a tányérmagasság is annál kisebb, vagyis a hatékonyság annál nagyobb.

Nem szerepel viszont az egyenletben az A konstans, mivel itt nincs töltet, nincs sokcsatornás hatás sem, ez is növeli a kapilláris hatékonyságát. Adott volt a feladat: olyan kapilláris oszlopot kellett készíteni, melynek a belseje üres volt, mégis volt benne állófázis. Az állófázis kérdése bizonyult a könnyebben megoldhatónak, az oszlop belső falára vitték fel. A kapillárisok sokáig üvegből készültek, de ezek nagyon törékenyek voltak, nehéz volt a készülékhez csatlakoztatni őket. Ma már általában *kvarc*, ritkábban fém kapillárisokat használunk. A kvarc önmagában szintén törékeny, de a gyártók a kész kapillárist hőálló polimer védőréteggel vonják be, ettől rugalmas és mechanikailag ellenálló lesz. Ahol ez a bevonat megsérül, ott a kolonna előbb-utóbb eltörik, ezért nem szabad még megkarcolni sem. Egy kvarc kapilláris oszlopot a 17.3. ábrán mutatunk be.

A kolonnák belső átmérője általában 0,25 vagy 0,30 mm, hosszuk 10 és 100 m között van, a leggyakrabban 25 vagy 30 m. Kisebb átmérőjű kolonnán az elválasztás lényegesen jobb, de használata



17.3. ábra Kapilláris gázkromatográfias oszlop

sok problémával jár. Nagyobb átmérő használata is előfordul, 0,5 mm felett már nagy átmérőjű (*wide bore*) kapillárisról beszélünk.

Az álló fázis az előző pontban említett folyadéktípusok közül bármelyik lehet, vastagsága a cső falán μm nagyságrendű, tehát nagyon kicsi a sugárhoz képest.

A kolonnák elméleti tányérszáma százezres nagyságrendű, tehát az elválasztó képességük nagyon jó. Ennek az a következménye, hogy a feladatok túlnyomó többsége két-három kolonnán megoldható, nincs szükség sokféle álló fázisra. A kialakult gyakorlat szerint két-három különböző polaritású szilikon álló fázist érdemes beszerezni, és ezek mellé a speciális feladatokhoz egy-kettő más típusút.

Ma a gáz-szilárd kromatográfia a reneszánszát éli, sikerült ugyanis kidolgozni olyan technikát, amellyel adszorbenst lehet megfelelő rétegvastagságban felvinni kapilláris belső falára. Az alkalmazott adszorbens általában szerves polimer vagy kálium-kloriddal módosított alumínium-klorid, melyek sok feladatra kitűnően alkalmazhatók. Általában kis molekulatömegű anyagok elválasztására használjuk őket ma is.

A kapilláris kolonnák használatának előnyei:

- Hatékonyságuk sokkal nagyobb a töltetesekéénél.
- A kis áramlási ellenállás miatt nagyon hosszú kolonnákat is használhatunk. A hosszal az elméleti tányérszám lineárisan növekszik, a felbontás viszont csak a hosszúság négyzetgyökével arányos. Ez utóbbi ténynek az az oka, hogy a hossz növekedésével a csúcsok szélessége is nő.
- Az átmérő csökkenésével nő a hatékonyság.
- A folyadékfázist kémiai kötással a kolonna falához köthetjük. Ennek az az eredménye, hogy az álló fázis sokkal stabilabb lesz, magasabb hőmérsékleten tudjuk használni,

kisebb vérzés mellett. A GC-MS (17.5. fejezet) gyártók nagyon ajánlják, hogy csak kötött álló fázisú kapillárist használjunk a készülékeikben, mert a kolonnavérzés beszennyezheti és tönkre teheti a drága tömegspektrométer detektort.

- A kötött álló fázis elvileg oldószerrel mosható, azaz oldószer átáramoltatásával a kolonnát elvileg meg lehet tisztítani. A szerző személyes tapasztalatai szerint ez ugyan megtehető, de az elérhető javulás nagyon csekély, feltehetően azért, mert a szennyeződések nagy része ráég az álló fázisra, általában a kolonna elején, és nem mosható le róla. Megoldás azért van itt is: a kolonna szennyezett elejét levághatjuk, vagy még jobb, ha az analitikai kolonna védelmére előtétkolonnát alkalmazunk.

Hátrányos tulajdonságai is vannak azonban a kapillárisoknak:

- A folyadékfázis kapacitása kicsi, a fázisarány [(9.4.) definíció] nagy, a töltetes kolonnához képest legalább tízszeres. Ennek az az eredménye, hogy könnyen előfordul, hogy olyan sok mintát injektálunk, hogy a megoszlási egyensúly nem tud beállni, mert a folyadékfázis telítetté válik. Ezt a jelenséget úgy nevezzük, hogy túlterheljük a kolonnát, eredménye csúcstorzulás és csúcshévesedés lesz.
- Emiatt különleges injektálási technikákat kell használnunk és érzékeny detektorokra van szükségünk.
- Kapilláris kolonnát saját magunk nem tudunk készíteni, a gyári kolonnák ára meglehetősen borsos.
- A kapillárisok érzékenyek a szennyeződésekre. Ha a töltetes kolonna eleje elszennyeződik, akkor eltávolíthatjuk a szennyezett töltetet és újra cserélhetjük. Kapillárisnál ez nem megy. Le kell vágnunk a kolonna elejéből egy-két métert, vagy ha ezt el akarjuk kerülni, akkor előtétkolonnát kell alkalmaznunk. Ez utóbbi a szokásos megoldás, mivel a kolonna rövidítésével hatékonyságát is csökkentenénk.

17.3.3.1. Hőmérséklet- és nyomásprogramozás

Sokszor előfordul, hogy nagyon eltérő forráspontú komponenseket tartalmaz a minta. Az alacsony forráspontú komponensek retenciós ideje kicsi, a magas forráspontúaké sokkal nagyobb lehet. A különbség kapilláris kromatográfiában jelentősebb, de a töltetesben is feleslegesen megnőhet az elemzéshez szükséges idő. A kis komponensek elemzéséhez alacsony, a magas forráspontúakhoz magas hőmérséklet lenne az ideális. Ezt úgy tudjuk megoldani, hogy a kolonna hőmérsékletét elemzés közben emeljük. A technikát *hőmérsékletprogramozás*nak nevezzük.

Alapvető feltétel, hogy a kromatogramok hőmérsékletprogramozás mellett is reprodukálhatóak legyenek, a készüléknek tehát az általunk előírt programot nagyon pontosan kell követni. A módszer előnye nem csak az, hogy csökken az elemzési idő, hanem a később eluálódó csúcsok is keskenyek és magasak, jól értékelhetőek lesznek.

A komponensek és az álló fázis hő hatására történő bomlása korlátozza a módszer alkalmazását.

A nyomás és ezzel az áramlási sebesség elválasztás közben történő emelésével hasonló eredményt érhetünk el, mint a hőmérsékletprogramozással. A régebbi készülékeken, kézi szabályozással nem lehetséges reprodukálható nyomásprogramot végrehajtani, csak az elektronikus szabályozású gázrendszerekkel szerelt modern készülékeknél jöhet szóba az alkalmazása.

Ezeknél a nyomás programozása nem bonyolultabb, mint a hőmérsékleté, elmarad viszont a hőstabilitás miatti korlát. Természetesen a VAN DEEMTER-egyenlet értelmében az áramlási sebesség növelésével csökken a hatékonyság, optimalizálni kell a körülményeket.

17.3.4. Injektortípusok

A töltetes kolonnák injektorai fűtött, furatos fémtömbök vivőgáz bevezetéssel. A furatba alul csatlakozik a kolonna, felső végét gumitömítés, *szeptum* zárja le. A szeptumot mikrofecskeendővel átszűrve visszük be a mintát.

Az injektor legfontosabb feladata a minta pillanatszerű elpárologtatása, ezért magas hőmérsékleten dolgozik. Ha a kolonna vége a szeptum közelében van, akkor a belsejébe injektálunk, ezt *on-column* injektálásnak nevezzük, ez a legjobb megoldás. Ha a kolonna másképp van kialakítva, azaz csak az injektor aljába csatlakozik, akkor egy betétet teszünk az injektorba a szeptum és a kolonna vége közé, és abba injektálunk.

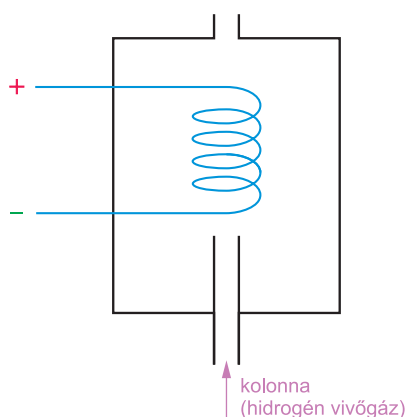
A kapilláris kolonnánál meg kell oldani, hogy csak kis mintamennyiség kerüljön a kolonnára, mert különben könnyen túlterhelődne. Ezt a *splitter* (áramlásosztás) injektorral oldották meg. Ennek az a lényege, hogy az injektorba lépő vivőgázáram nagyobbik részét elvezetjük egy csövön, és csak kisebb részét juttatjuk a kolonnára. Az elvezető ág, a splitter áramlását áramlásszabályozóval szabályozzuk, összehangoljuk a kolonna ellenállásával. A szokásos körülmények között a vivőgáznak és így a beinjektált mintának is csupán egy-két százaléka jut a kolonnára, a többi elvész. A splitter injektor mindig tartalmaz betétet. Nyomelemzéseknél az az egy-két százalék, ami a mintából a kolonnára kerül, túl kicsi, meg kellett oldani, hogy több anyag juthasson a kolonnára. Ez a *split-splitless* technikával sikerült. Ennek az a lényege, hogy a splittert az injektálásnál és utána fél-egy percig zárva tartjuk, és csak ezt követően nyitjuk ki. Így több anyag jut a kolonnára. Az ilyen injektor működtetése bonyolultabb, tapasztalatot igényel, figyelembe kell venni például az oldószer és a komponensek forráspontját is. Mindenképpen szélesebb csúcsokat kapunk, mint a splitter injektálásnál, tehát az elválasztás romlik.

Mindkét injektálási módnál felléphetnek itt nem részletezendő problémák a mennyiségi értékelésben, ezek fő oka az áramlásosztás. Ha sikerülne itt is közvetlenül a kolonnára injektálni, akkor ezeket a problémákat elkerülhetnénk. A kérdést meg is oldották, létezik az *on-column* injektálás kapilláris kolonnánál is.

A kolonna elejére minimum 0,32 mm belső átmérőjű előtétkolonnát szerelünk, erre még tudunk injektálni. Az injektálást olyan vékony fém- vagy kvarc kapillárisal végezzük, ami be tud hatolni a kolonna belsejébe. Ezzel természetesen nem tudjuk átszűrni a szeptumot, speciális szeleppel nyithatjuk és zárhatjuk az injektor felső nyílását, így tudjuk bevezetni a kapillárist. Az injektor nem tartalmaz betétet, kis keresztmetszete bevezeti a kapilláris végét a kolonnába. Mennyiségi értékeléshez egyértelműen ez a legjobb injektor, de a csúcsok itt is szélesebbek, mint a splitter injektálásnál. A nagyon széles oldószer-csúcs miatt (az összes injektált oldószer a kolonnára jut!), szinte elkerülhetetlen a hőmérsékletprogramozott elválasztás.

17.3.5. Detektortípusok

A legelső detektor, amit a gázkromatográfiában széles körben alkalmaztak, a *hővezető-képességi* detektor (angol nevének rövidítése *TCD*) volt (17.4. ábra).



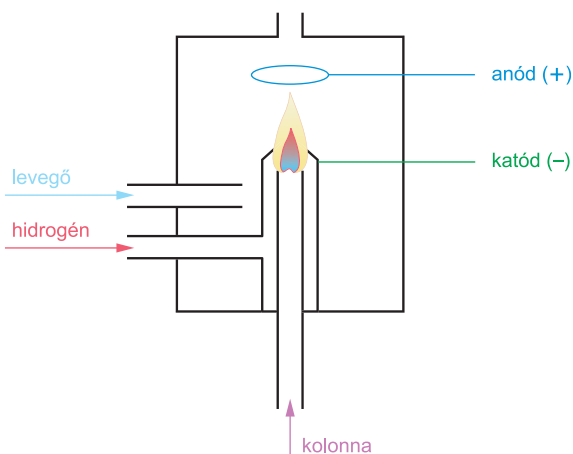
17.4. ábra Hővezetőképességi detektor (TCD)

A detektorban két izzószál helyezkedik el. Az egyik környezetében állandóan a vivőgáz áramlik, ez a referencia ág, a másik környezetében hol vivőgáz, hol minta és vivőgáz együttesen található.

A vivőgáz hidrogén, aminek kis molekulatömege miatt a legjobb a hővezető képessége a gázok közül. Ha az izzószálat hidrogén veszi körül, akkor állandó és viszonylag alacsony a hőmérséklete. Ha nagyobb molekulatömegű gáz keveredik a hidrogénbe, akkor a hővezető képessége lecsökken, a szál hőmérséklete megnő, ezzel elektromos ellenállása is, ez szolgáltatja a jelet.

A detektor univerzális, azaz mindenféle komponens ad rajta jelet. Ez jó tulajdonság, de ennek fejében az érzékenysége

sokszor nem elegendő, néhányszor tíz nanogrammm anyag a kimutatási határa, komponens-től függően. Ma már csak nem éghető gázok analízisében használjuk, de a tömegspektrométer detektor ott is képes helyettesíteni.



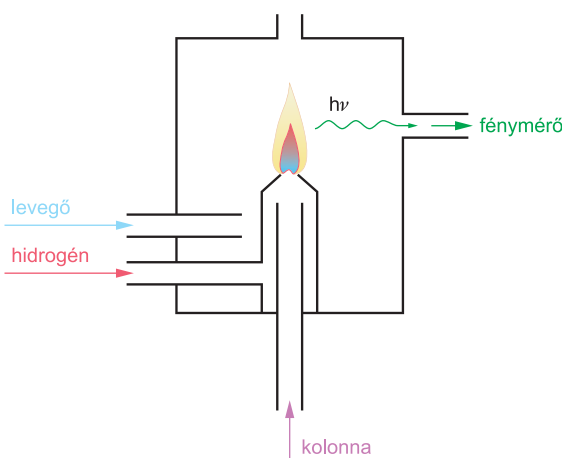
17.5. ábra Lángionizációs detektor (FID)

Részben a kapilláris gázkromatográfia igényei miatt, részben az analitikával szemben megnövekedett igények miatt kellett érzékenyebb detektorokat konstruálni. A sorban az első, és mindmáig talán a legáltalánosabban használt detektor a *lángionizációs detektor (FID, 17.5. ábra)*.

A detektorban egy hidrogén–levegő láng ég működés közben, elektródák között. Az elektródákra néhány száz volt feszültséget kapcsolnak. A lángban nagyon kevés a töltéssel rendelkező részecske, azaz ion, így nagyon kicsi az alapáram. Ha éghető szerves anyag kerül a lángba, akkor ennek égése során ionok keletkeznek, ennek hatására az elektródák közti áramerősség nagyon megnövekszik, ez szolgáltatja a jelet szá-

munkra. A detektor minden hidrogént is tartalmazó szerves anyagra ad jelet, kivéve a hangyasavat. Tized nanogrammm nagyságrendben bejelző komponens kimutatható vele.

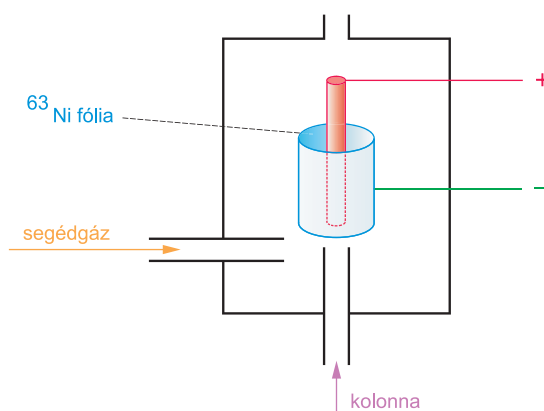
A FID legfontosabb továbbfejlesztett formája a *nitrogén-foszfor detektor (NPD)*. Itt a lángban egy elektromos árammal fűtött alkáli-halogenid sógyöngy, illetve újabban üveggyöngy található. Ennek hatására a detektor nitrogén- és foszfortartalmú szerves vegyületekre nagyon érzékeny lesz, az érzékenységnövekedés 2–3 nagyságrend. A detektor a két vegyülettípusra szelektív, elsősorban növényvédőszer analitikájában hasznos, de ha a molekulában akár egyetlen nitrogén- vagy foszfortatom van, akkor általában is érdemes megfontolni a használatát a FID helyett. Egy-két pikogrammm anyag biztonsággal kimutatható ezzel a detektorral, lineáris dinamikus tartománya a FID-éhez hasonló szélességű.



17.6. ábra Lángfotometriás detektor (FPD)

Egy másik továbbfejlesztett forma a *lángfotometriás detektor (FPD)*, 17.6. ábra). A láng elégeti a beléje jutó anyagokat. Ha a detektorba lépő komponensben kén- vagy foszforatom van, akkor ennek égéstermékei a gerjesztés hatására fényt bocsátanak ki. A kibocsátott fény intenzitását fotocellával mérhetjük, így kapjuk a jelet. A detektálás hullámhosszát szűrővel választhatjuk ki, így külön detektálhatjuk a kén- illetve a foszforvegyületeket. A detektor nagyon erősen szelektív, gyakorlatilag specifikus a kén- és foszforvegyületekre, ami nagyon előnyös. Súlyos hátránya azonban, hogy érzéketlen, kimutatási határa néhány nanogramm, és az is, hogy jele nem lineáris, mindenképpen többpontos kalibrációval lehet csak használni.

A fentiekől teljesen eltér az *elektronbefogási detektor (ECD)* működési elve (17.7. ábra). A detektor közepén egy néhány milliméter hosszúságú elektróda van, pozitív töltéssel. Ezt egy henger alakú negatív elektróda veszi körül, amelynek belső felén ^{63}Ni izotópot tartalmazó bevonat van. Ez az izotóp lágy béta-sugárzó, elektronokat bocsát ki. Az elektronok a középső gyűjtőelektródához áramlanak, ez egy alapáramot eredményez. Ha a két elektróda közötti térbe olyan molekula kerül,



17.7. ábra Elektronbefogási detektor (ECD)

amely képes elektront megkötni, akkor ez az elektron már nem jut el a pozitív elektródához, alapáram-csökkenést tapasztalunk. Elektront befogni elsősorban a halogéntartalmú vegyületek képesek, de például a nitrovegyületek elemzésénél is jól használható az ECD. A leggyakrabban klórtartalmú növényvédőszer elemzésénél használjuk. Ez a legérzékenyebb gázkromatográfiai detektor, kimutatási határa tized – század pikogramm nagyságrendű.

A szelektív detektorokkal bármilyen szerves anyagot érzékenyen detektálhatunk, ha sikerül megfelelő származékot képezni belőlük. Ha egy molekulába klór- vagy fluoratomot építünk be [lásd például a (17.1.) egyenletet], akkor ECD detektorral több nagyságrenddel érzékenyebben detektálhatjuk, mint például a lángionizációs detektorral. A többi szelektív detektor érzékenysége is kihasználható hasonló módszerrel.

A gázkromatográfiaiban is használhatunk spektroszkópiás detektorokat, ezeket a 17.5. fejezetben ismertetjük.

17.3.6. Adatgyűjtés, adatfeldolgozás, vezérlés

A modern készülékek kivétel nélkül teljes számítógépes vezérléssel kerülnek forgalomba. Ezeknél a számítógép gyűjti és raktározza a detektorok jeleit, a jelből kromatogramot rajzol, azt integrálja, a retenciós idők alapján azonosítja a komponenseket (persze csak az általunk megadott retenciós adatok alapján). Az integrálás eredményéből és a bemérési adatokból koncentrációt számol, az eredményekből nyomtatott riportot készít.

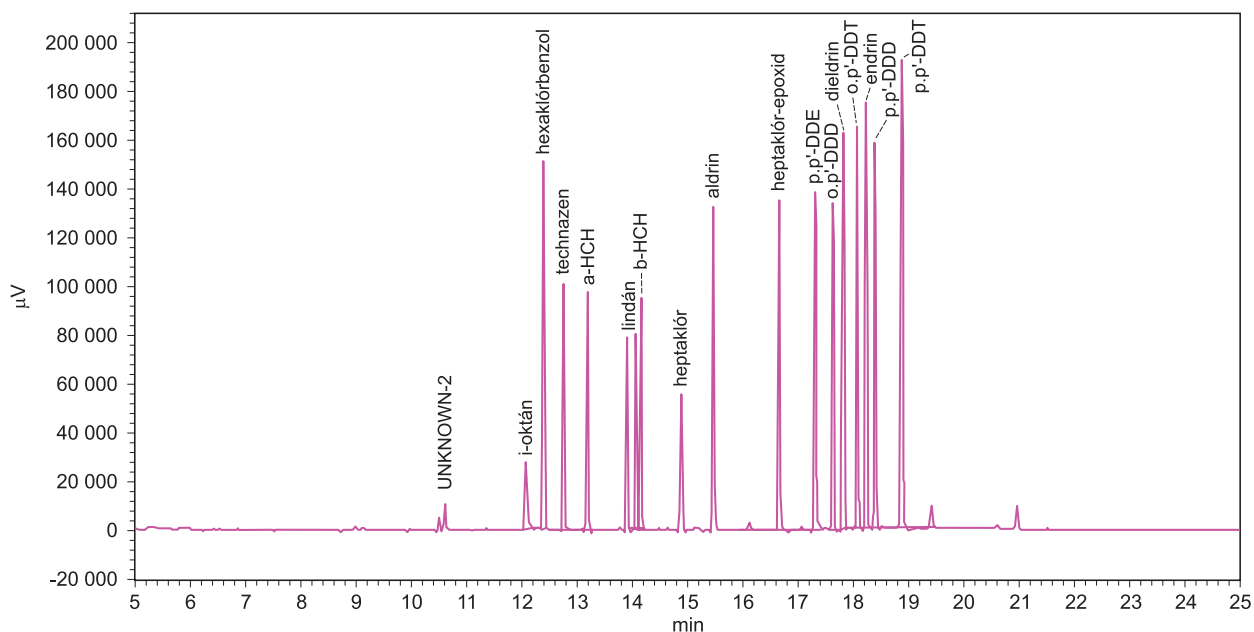
Ezen túl a számítógép vezérli a készüléket, azaz beállítja a hőmérsékleteket, nyitja–zárja a szelepeket, beállítja a gázok áramlási sebességeit, sőt ha van automata injektorunk, akkor annak a vezérlését is ő végzi. Egy modern, jól felszerelt készülék mellett tehát nem kell ott állni, hanem elég a mintákat berakni és a számítógépbe a megfelelő adatokat betáplálni. A kapott eredményeket azonban mindig kritikusan meg kell vizsgálnunk, mert a programok soha nem tökéletesek, nem lehet őket minden eshetőségre felkészíteni. A minták tulajdonságai is eltérőek, mindig fennáll a veszélye a hibás eredményeknek.

17.4. A kromatogramok minőségi értékelése

A mennyiségi értékelés menete és szempontjai megegyeznek a 16.5. fejezetben a HPLC kromatogramok értékelésénél leírtakkal, ezeket itt külön nem tárgyaljuk. Érdekesebb a csúcsok minőségi azonosításának kérdése, ennek a gázkromatográfiában nagyobbak a hagyományai, így ezzel itt foglalkozunk.

Tehát a kérdés: milyen anyagot rejt a kromatogramon egy adott retenciós idejű csúcs? Ha az azonosítás lehetőségeit vizsgáljuk, akkor alapvetően két esetet kell megkülönböztetnünk aszerint, hogy rendelkezésünkre áll-e megfelelő standard anyag, vagy nem. (Közbevetőleg jegyezzük meg, hogy a kromatográfiás mérések az esetek túlnyomó többségében célzottak, tehát tudjuk, hogy milyen komponenseket keresünk a mintában. Ennek megfelelően általában rendelkezünk is a szükséges standard anyagokkal.)

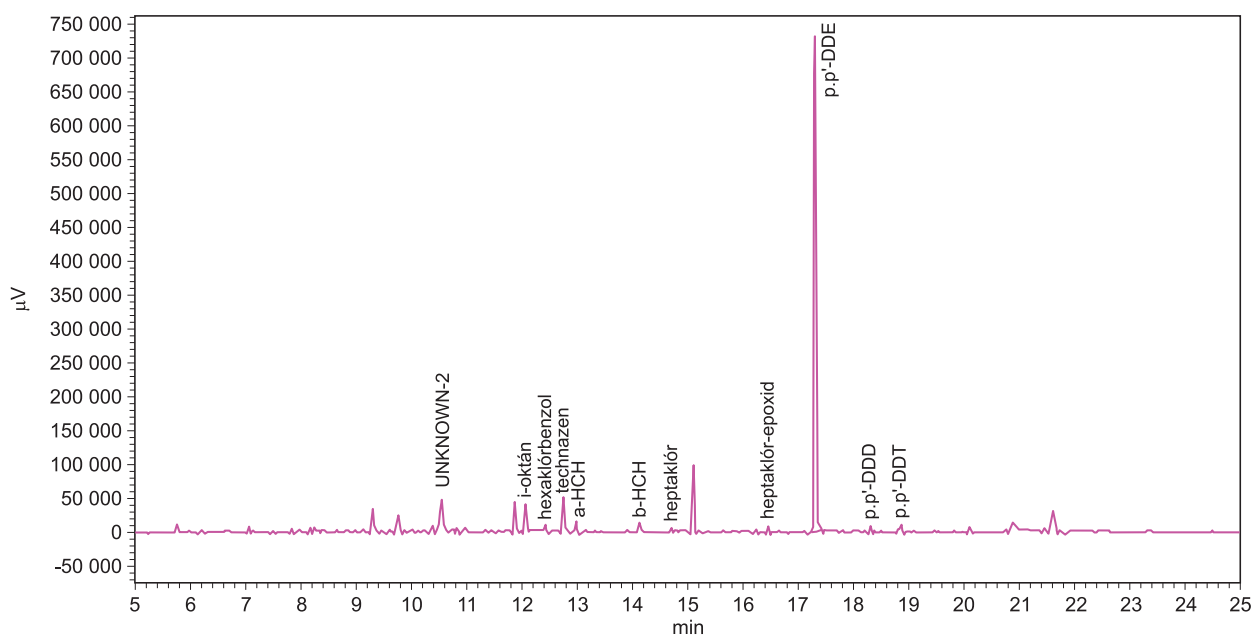
Ha van standard anyagunk, akkor annak oldatát is kromatografáljuk az ismeretlenével teljesen azonos körülmények között, majd a retenciós idők összehasonlításával végezzük el az azonosítást. A módszert a 17.8. és a 17.9. ábrán mutatjuk be. A 17.8. ábrán klórtartal-



17.8. ábra Klórtartalmú peszticidek standard oldatának kromatogramja

mú peszticidek standard oldatának kromatogramja, a 17.9. ábrán emberi zsírszövet mintáról készült kromatogram látható, mindegyik elektronbefogási detektorral készült. A számítógép kiírta az azonosított komponensek neveit.

Ha a retenciós idők nem egyeznek, akkor a két anyag nem azonos. Ha a retenciós idők egyeznek, akkor lehet a két anyag azonos, de ez nem biztos, ugyanis több anyagnak is lehet azonos retenciós ideje. (A kromatográfia kizárásra jó módszer, de pozitív azonosításra kicsit körülményesen alkalmazható.) Az azonosítás eredményét valamilyen független módszerrel meg kell erősíteni. Ilyen módszer például az, ha eltérő polaritású kolonnán is elvégezzük az elválasztást és az azonosítást. Ha az eredmény megegyezik, akkor nagy biztonsággal azonosítottuk komponensünket. Egy másik módszer szerint valamilyen származékot képezünk a standard anyagból és az azonosítandóból is, ezeket is kromatografáljuk és azonosítunk.

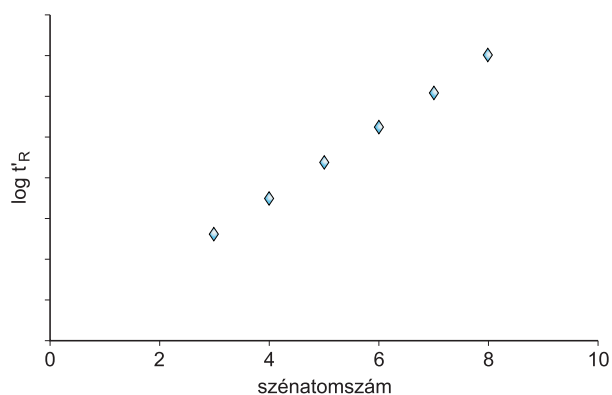


17.9. ábra Emberi zsírszövet kivonatának kromatogramja

Problémát okoz, ha a retenciós idők csak kismértékben térnek el egymástól. Vajon kísérleti hiba az eltérés, vagy két különböző anyagunk van? Ilyenkor segíthet, ha a mintához adunk egy kis standard oldatot és ezt az elegyet kromatografáljuk. Ha kettős csúcsot kapunk, vagy válla lesz a csúcsnak, akkor két különböző anyagunk van. Ha nincs csúcstorzulás, akkor az sajnos nem jelenti feltétlenül az azonosságot, tovább kell vizsgálódnunk.

Sokkal nehezebb a helyzetünk, ha nincs standard anyagunk.

Korán felismerték azt a törvényszerűséget, hogy homológ sorok (paraffinok, alkének, alkoholok, savak, észterek stb.) tagjainak szénatomszáma és redukált retenciós ideje között összefüggés van. Ha izoterm körülmények között elemzünk, és ábrázoljuk a redukált retenciós idő logaritmusát a szénatomszámmal szemben, akkor egy egyenes pontjait kapjuk (17.10. ábra). Ha tudjuk, hogy az ismeretlen anyag milyen homológ sor tagja, akkor a grafikonról annak szénatomszáma leolvasható, és így a komponens azonosítható. Jól használható ez az eljárás például zsírsavak és zsírsav metilészterek azonosításánál.



17.10. ábra Homológ sor tagjainak szénatomszám – retenciós idő összefüggése

Nincs veszve minden akkor sem, ha még ennyi információnk sincs az ismeretlen anyagról. A retenciós idő adott körülmények között állandó, a komponensre jellemző. Ha a retenciós időket táblázatokba foglalnánk, akkor ezekből az adatokból az azonosítást el tudnánk végezni. A problémát az okozza, hogy a retenciós időt befolyásolja a kolonna hossza, átmérője, a vivőgáz minősége és áramlási sebessége, az állófázis minősége, a fázisarány [(9.4.) definíció] és a hőmérséklet. Minden paraméter hatásának táblázatba foglalása reménytelen vállalkozás.

A praktikus megoldást Kováts *Ervin* lausanne-i vegyészprofesszor (Budapest, 1927–Morges, Svájc, 2012) dolgozta ki. Ötlete igazából nagyon egyszerű, a lényege a következő:

Az elemzéshez használt álló fázison az elemzés körülményei között felvesszük a normál paraffinok néhány tagjának a kromatogramját úgy, hogy a normál paraffinok retenciós idői fogják közre az ismeretlen anyag retenciós idejét. Kiszámítjuk a paraffinok redukált retenciós időinek logaritmusát és ábrázoljuk a szénatomszámuk százszorosával szemben. Az ismeretlen anyag redukált retenciós idejének logaritmusát is kiszámítjuk, és a vízszintes tengelyen leolvassuk a neki megfelelő értéket. A leolvasott érték neve *retenciós index* (17.11. ábra).

Ha nem akarunk ábrázolni, akkor a csúcsunkat közrefogó két alkán és a csúcsunk retenciós idejéből ki is számíthatjuk a retenciós indexet a lineáris interpoláció képlete alapján:

$$I = 100 \left(n + \frac{\log t'_x - \log t'_n}{\log t'_{n+1} - \log t'_n} \right).$$

Az egyenletben I a retenciós indexet jelöli, t' a redukált retenciós időt, x az ismeretlen komponenst, n az ismeretlent megelőző, $n + 1$ az ismeretlent követő normál paraffin szénatomszámát. A retenciós indexek különböző álló fázisokon mérhető értékei táblázatokban megtalálhatóak, ezek alapján valószínűsíthetjük a komponens minőségét. Az azonosítás eredményét független módszerekkel meg kell erősítenünk.

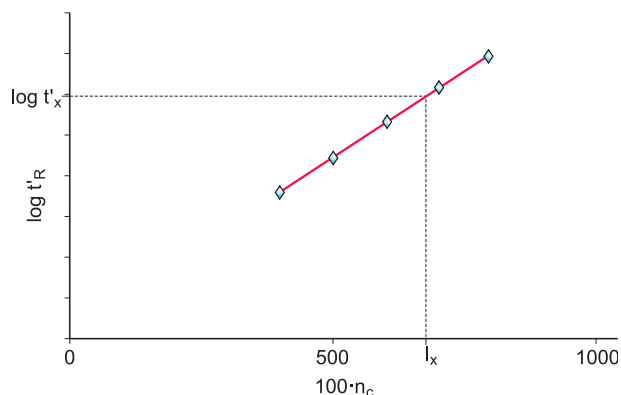
Az eddig elmondottakból talán már érzékelhető, hogy a pozitív minőségi azonosítás a kromatográfiában komoly probléma. Kézenfekvő lehet a spektroszkópiai detektorok alkalmazása. Ha ugyanis a komponens spektrumát fel tudjuk venni, annak alapján az azonosítás könnyen elvégezhető, vagy legalábbis a gyanú megerősíthető vagy cáfolható. Ilyen detektorokról lesz szó a következő fejezetben.

17.5. Gázkromatográfia–tömegspektrometria

A minőségi azonosítás megkönnyítésére kiválóan alkalmasak a spektroszkópiás detektorok. A gázkromatográfiában két ilyen detektort használnak, az infravörös fényabszorpciós és a tömegspektrométer detektort.

Az infravörös detektorral a komponensek infravörös abszorpciós spektrumát vehetjük fel. A spektrum az anyagokra nagyon erősen jellemző, sőt a karakterisztikus elnyelések alapján a funkciós csoportokat magunk is könnyedén azonosítani tudjuk. Sajnos a detektor elég érzéketlen, ára magas, működtetése költséges, nem terjedt el széles körben.

A tömegspektrométer detektorként történő alkalmazása nagyon logikus választásnak tűnik. Tömegspektrométerrel tiszta anyagok spektrumának felvételére törekszünk, a gázkromatográfia pedig nagy elválasztó képessége révén tiszta komponenseket produkál. A kettőt összekapcsolva a rendszer teljesítőképessége sokkal nagyobb, mint a kettőé külön-külön, az összekapcsolásnál azonban súlyos technikai problémákat kell megoldani.



17.11. ábra A retenciós index leolvasása grafikonról

Az első a tömegspektrométer működési sebessége. A töltetes gázkromatográfiában a csúcsok szélessége néhányszor tíz másodperc, a kapilláris gázkromatográfiában néhány másodperc. Egy csúcs pontos mennyiségi értékeléséhez tíznél több mérési adat szükséges, azaz másodpercenként több komplett tömegspektrumot kell felvenni. Erre csak a gyors készülékek képesek, ilyenek a repülési idő, a kvadrupol és az ioncsapda tömegspektrométerek.

Szerencsére általában nincs szükség nagy felbontásra, elegendő, ha egész tömegszámokban különböző ionokat el tud választani a detektor analizátora. A tömegtartomány sem túl széles, amelyen működnie kell a detektornak, hiszen 500 egységnél nagyobb tömegű anyagok nem nagyon választhatóak el gázkromatográfiásan, így a tömegtartomány szokásos felső határa 600–800 egység, konstrukciótól függően. Az ezres felbontás általában tehát megfelel. Ma már azonban, a TOF analizátorok óriási fejlődésének következtében (15.2. fejezet), módunk van nagyfelbontású detektor használatára és így ismeretlen anyagok még megbízhatóbb azonosítására.

Nagy gond a két készülék összekapcsolása. A gázkromatográf túlnyomáson működik, a kolonnáról kilépő gáz atmoszférikus nyomású, a tömegspektrométer viszont nagyvákuumot igényel. El kell tehát vezetni a vivőgáz nagy részét úgy, hogy az elemzendő komponensekből minél kevesebbet veszítsünk el. Töltetes kolonnánál a vivőgáz áramlási sebessége 20–30 ml/perc. Ez nagyon magas érték, mégis megoldották az összekapcsolás problémáját. A megoldás bonyolult volt, és mivel ma már nem kapcsolunk össze töltetes kolonnát tömegspektrométerrel, így ezzel a kérdéssel nem is foglalkozunk.

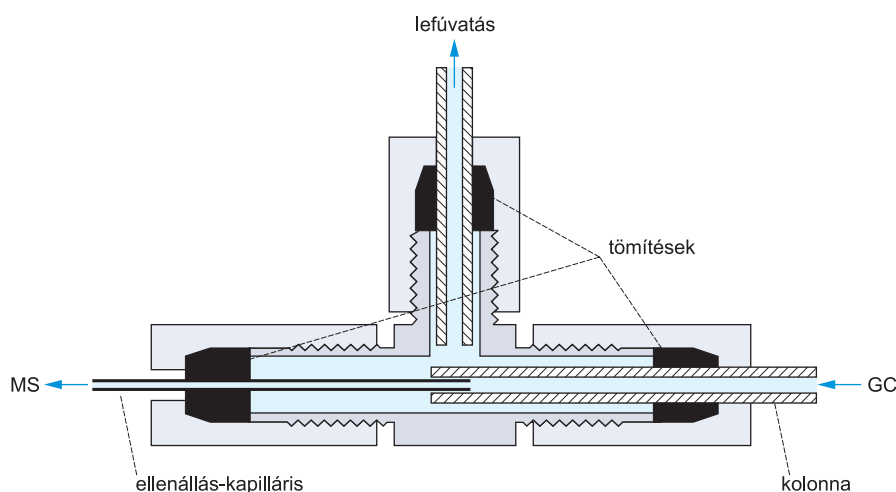
Kapilláris kolonnánál az áramlási sebesség hosszától és átmérőtől függően 1 ml/perc körüli érték, de lehet nagyobb is. Hosszú és vékony kolonnák közvetlenül beköthetők a tömegspektrométer ionforrásába, a vivőgázt a vákuumrendszer el tudja szállítani. Ennek a megoldásnak nagy előnye, hogy minden anyag bejut a tömegspektrométerbe, a mérés érzékenyebb. Problémás a kolonnacsere, mert ehhez le kell hűteni a gázkromatográfot és a tömegspektrométert is, kikapcsolni őket, a vákuumrendszert belevegőztetni, és így cserélhetjük csak ki a kolonnát. Ha beraktuk az újat, akkor a vákuumot újra ki kell alakítani, a készülékeket felfűteni, és csak akkor elemezhetünk újra, ha a vákuum megfelelő. A nyomás általában gyorsan lecsökken a kívánt alacsony értékre, de a levegőből a fémfelületekre adszorbeálódó víz eltávolítása hosszabb időt vesz igénybe. Mindent összevetve a kolonnacsere egy munkanap kiesését is jelentheti. Mint már említettük, egy átlagos átmérőjű, hosszabb kapillárison az elválasztási feladatok többsége megoldható, így kolonnacsereére szerencsére nincs gyakran szükség.

Ha muszáj rövid, azaz kb. tíz méteres, nagyobb átmérőjű kolonnát használnunk, vagy valamilyen okból szükség van a gyakori kolonnacsereire, akkor nem köthetjük be közvetlenül a kolonnát. A megoldást az jelenti, hogy a tömegspektrométerbe egy nagyon vékony kapillárisdarabot kötünk be, aminek az áramlási ellenállása olyan nagy, hogy a rajta átáramló gázmennyiség nem rontja le a vákuumot. A kromatográfiás kolonna végét egy közdarab segítségével a kapilláris végének közelében rögzítjük (17.12. ábra).

Így a kolonnából kilépő gázból a tömegspektrométer vákuuma annyit szív be, amennyit a kapilláris ellenállása megenged, a többi távozik a lefúvató nyíláson. Itt az elemzendő komponenseknek egy kis része is eltávozik, a detektálás érzéketlenebb lesz, cserébe viszont a kolonna cseréje gyorsabban és egyszerűbben végrehajtható.

Az előnyöket és a hátrányokat is mérlegre téve a felhasználók általában a közvetlen kolonnabekötést alkalmazzák.

A tömegspektrométer detektor alapvetően kétféle üzemmódban működhet.



17.12. ábra Kapilláris interfész csatlakozása a gázkromatográfias oszlophoz

Ha az anyagok minőségi azonosítása a cél, akkor a detektor sűrű időközönként felveszi a teljes tömegspektrumot az általunk kijelölt tömegtartományon. A spektrumokat a számítógép elraktározza, ezekből állítja össze a kromatogramot. Ha kiválasztjuk a kromatogram egy pontját, akkor kirajzoltathatjuk a hozzá tartozó tömegspektrumot.

A gép a háttértárolóján a spektrumkönyvtárban több százezer spektrumot tárol, ha kívánjuk, kikeresi, hogy az általunk kapott spektrum ezek közül melyikekre hasonlít a legjobban. (A GC-MS-ben a leggyakrabban a 70 eV-os elektronütköztetési ionizációt alkalmazzák. A spektrumkönyvtárakban található spektrumok mindegyike ilyen ionizációval készült, ezért tudjuk komponenseinket megbízhatóan azonosítani. A HPLC-MS-ben az ionizáció módja más (17.6. fejezet), a spektrumok a készülékparaméterek változásával változnak. Nincs is a HPLC-MS-ben általánosan használható spektrumkönyvtár, minden analitikus saját magának készít könyvtárat.) Az eredményeket grafikusán is megjeleníti, és mi eldönthetjük, hogy az általunk vizsgált csúcs milyen anyagnak a csúcsa.

Ez a működési mód lehetőséget ad arra is, hogy megvizsgáljuk, hogy egy csúcs egy vagy több anyagot tartalmaz-e. Összehasonlítjuk a csúcs elejének, közepének és a végének a spektrumát. Ha egyformák, akkor a csúcs tiszta, ha nem, akkor nem.

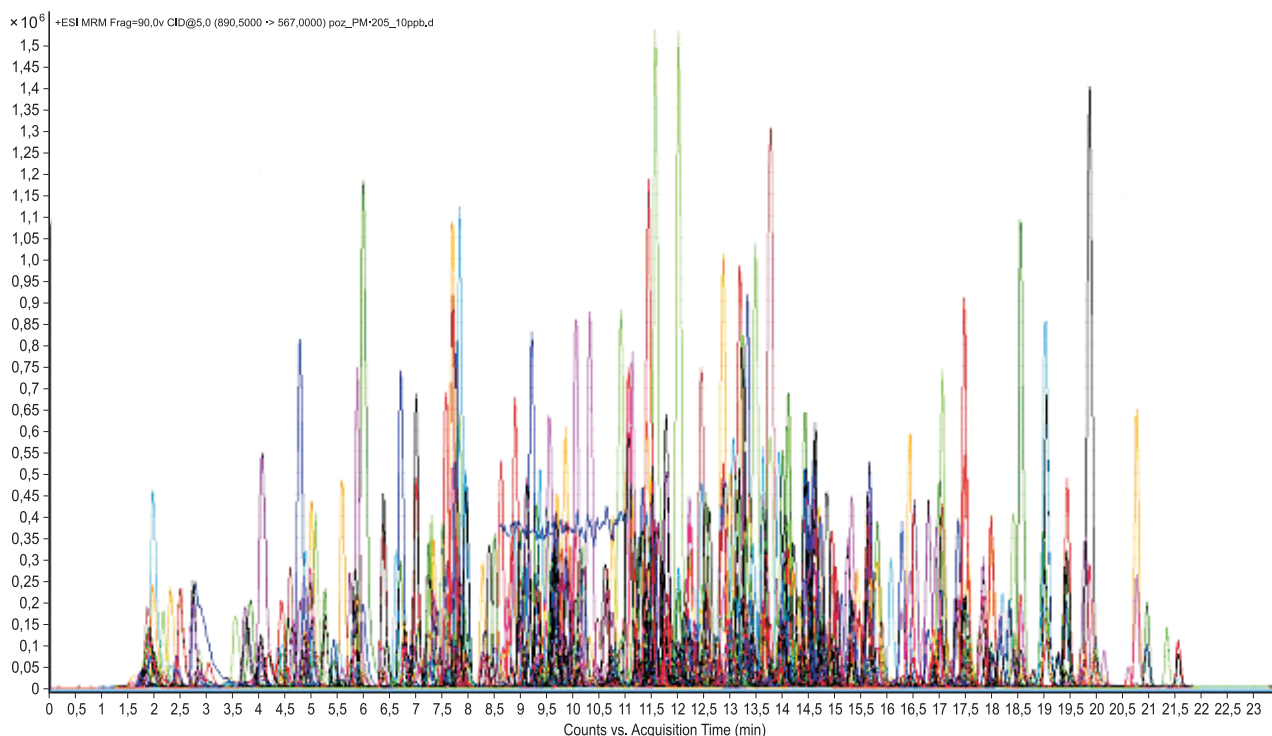
A jobb értékelhetőség kedvéért kiválaszthatunk néhány iont a spektrumokból, és kirajzoltathatjuk az ő általuk alkotott kromatogramokat. Ez a minőségi értékelésnél sokszor nagy segítség.

Ilyen módon a detektor érzékenysége a lángionizációs detektoréval összevethető, mindegyre ad jelet, univerzális detektor.

Felvehetjük a kromatogramot úgy is, hogy csak néhány iont választunk ki a tömegspektrumokból, és a detektor pásztázás helyett csak ezeket figyeli. Ilyen módon nagyon sokszor felvehetjük egyetlen mérési pont „tömegspektrumát”, mivel maximum 6–7 iont kell detektálni. A sok felvételt átlagolva a jel–zaj viszony (1.2. fejezet) nagyságrendekkel javul, az érzékenység megközelítheti akár az elektronbefogási detektor érzékenységét is.

Ez a detektor szelektív működési módja, mennyiségi értékeléshez ezt érdemes használni. Ez a mód minőségi azonosításra csak korlátozottan alkalmas, mert csak néhány ionunk van a spektrumból. Könyvtári keresésre semmiképpen nem használható, arra viszont igen, hogy az ionok intenzitásainak arányával alátámasszuk vagy megcáfoljuk azt, hogy az ismeretlen és a standard anyag minősége megegyezik.

Ha két nem tökéletesen elváló komponens pontos koncentrációját keressük, akkor úgy járhatunk el, hogy két iont választunk ki a méréshez, egyiket az egyik, a másikat a másik anyag spektrumából. A mérés befejeztével külön-külön rajzoltatjuk ki a két ion kromatogramját. Egyiken csak az egyik, a másikon csak a másik anyag csúcsa szerepel, nem zavarják egymás integrálását, a mennyiségi értékelés pontosan elvégezhető.



17.13. ábra Peszticidek HPLC-MS kromatogramja

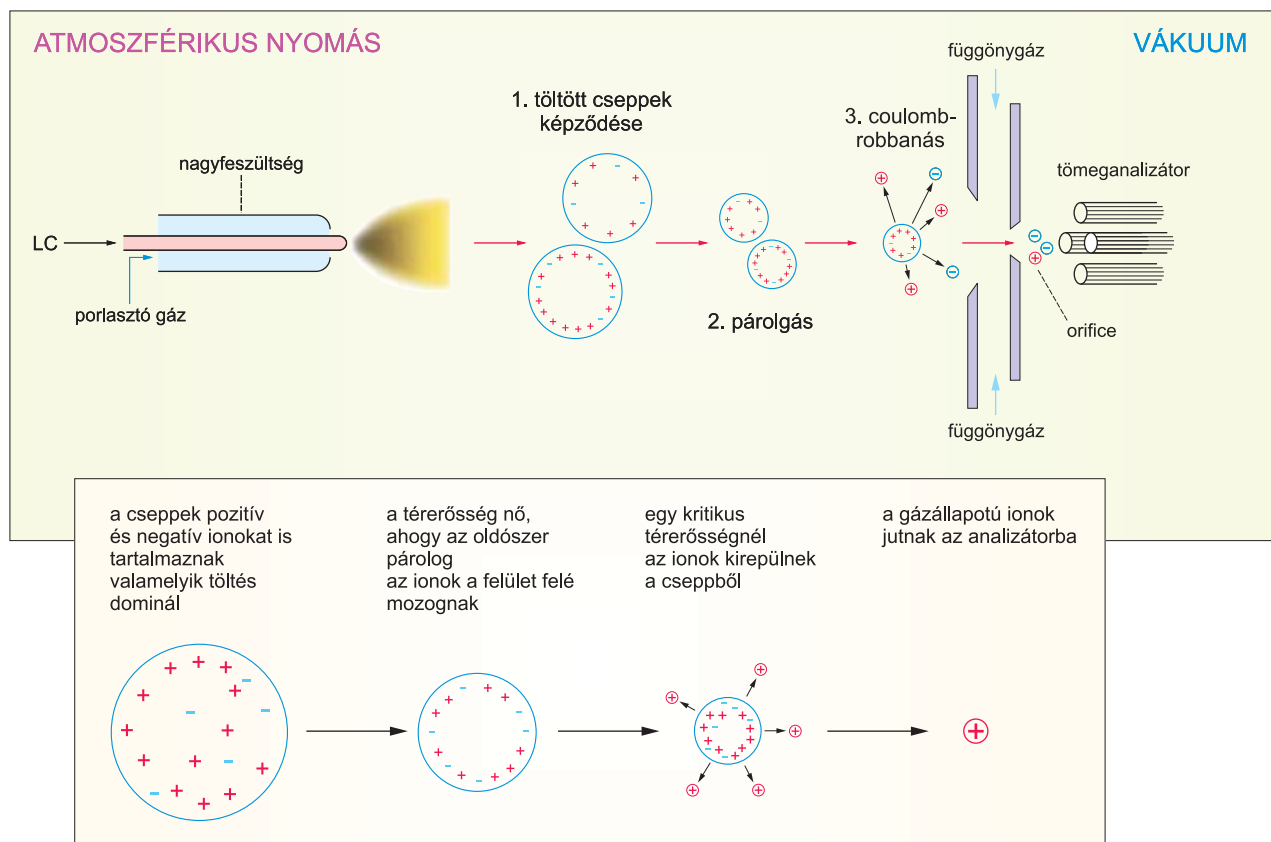
Ellentétben a 17.3.5. fejezetben tárgyalt szelektív detektorokkal, a tömegspektrométer bármilyen anyagra szelektívvé tehető, azaz „univerzálisan szelektív”. Ez a jellemzője és a kényelmes minőségi azonosítás lehetősége eredményezte azt, hogy ma már talán a legnépszerűbb detektor a tömegspektrométer. Előnyeihez hozzájárul az is, hogy ma már törekvés a laboratóriumok részéről, hogy egy mintaoldatban sok, akár néhány száz komponenst meg tudjanak határozni egyetlen elválasztással. Mivel ennyi komponens tökéletes elválasztása nem lehetséges, a probléma csak MS detektor használatával oldható meg. Az előző bekezdésben leírt módszert alkalmazzuk ilyenkor az összes komponensre. Egy ilyen módszerrel kapott kromatogramot a 17.13. ábrán mutatunk be (a kromatogramot nem GC-MS, hanem HPLC-MS készüléken vették fel). Felhívjuk a figyelmet, hogy a valóságban ilyen kromatogrammal általában nincs dolgunk, a tisztán látás érdekében minden komponens esetében csak a neki megfelelő tömegszámokhoz tartozó kromatogramot rajzoltatjuk ki és integráltatjuk.

A felsorolt előnyei ellenére nem a tömegspektrométer detektor a legelterjedtebb, mert ára és működtetési költségei a többi detektorhoz viszonyítva lényegesen magasabbak.

17.6. HPLC–tömegspektrometria

Kézenfekvőnek tűnt, hogy az MS detektort HPLC készülékhez kapcsolva is használjuk, kiaknázva az előző fejezetben ismertetett előnyeit. A probléma azonban nagyságrendekkel nagyobb.

Az eluent itt is el kell távolítani. Ha 1 ml/perc körüli eluens áramlási sebességet használunk, annak elpárologtatása közelítőleg 1000 ml/perc gőz illetve gáz eltávolítását jelentené, amivel a vákuumrendszer nem tud megbirkózni. A HPLC és az MS összekapcsolásával sok éven keresztül küszködtek a készülékgyártók. Ma már elmondható, hogy a probléma



17.14. ábra Az elektropray ionizáció (ESI)

többé-kevésbé megoldódott, de univerzális megoldás, ami mindenféle komponens és eluens esetében használatos lehetne, nincs. A továbbiakban a ma legelterjedtebben használt *elektron spray ionizációt* (ESI) fogjuk vázlatosan ismertetni.

A HPLC maga egy mindennapos készülék lehet, a tömegspektrométer detektor általában kvadrupol vagy repülési idő analizátort tartalmaz, egyébként szintén nem különleges. A lényeg a kettő közötti kapcsolatot megvalósító készülékben, az *interfészben rejlik*.

Az interfész egyidőben végzi a folyadék apró cseppekre történő porlasztását, az eluens elpárologtatását és elszívását, valamint a mérendő komponensek ionizálását. A folyamat megértését a 17.14. ábra segíti. A HPLC oszlopból kilépő oldat egy kapillárison keresztül jut be egy fűtött térbe. Az oldat porlasztását forró nitrogéngáz végzi, a kapilláris +3000 és +6000 volt közötti feszültségre van feltöltve. Az apró folyadékcseppek pozitív töltést kapnak, az oldószer párolog. A cseppben lévő ionok a csepp méretének csökkenése miatt egyre közelebb kerülnek egymáshoz, végül a nagy pozitív térerősség felrobbantja a cseppet. A kisebb csepp tovább párolódik és a folyamat addig ismétlődik, amíg már csak a vizsgált anyag kationjai maradnak meg. Az eluenst forró nitrogén öblítógáz és a vákuum elviszi, nagyrészt csak a mérendő komponensek ionjai jutnak a tömegspektrométerbe.

Egyéb mintabeviteli és ionizációs módok is léteznek a HPLC-MS-ben (például az *APCI*, azaz *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*, magyarul atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció, az *APPI*, azaz *Atmospheric Pressure Photoionization*, magyarul atmoszférikus nyomású fotoionizáció, a *MALDI*, azaz *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*, magyarul lézerrel támogatott deszorpció és ionizáció). Ezekkel, bár nagyon izgalmasak és különböző típusú vegyületek elemzésénél nagyon jól használhatóak, a tananyag terjedelmi korlátai miatt nem foglalkozhatunk.

Általában nem alkalmaznak 1 ml/perc áramlási sebességet a HPLC elválasztásnál, ez az érték felső határnak tekinthető. Megszokott a 0,2-0,3 ml/perc. Az oszlop adatai is kissé mások, átmérője 2-3 mm, a töltet szemcsemérete 3 μm körüli. Ha pH-t kell beállítani, akkor csak illékony sav illetve bázis, általában hangyasav, ecetsav, ammónium-hidroxid használható, valamint az ezekből keletkező sók. Nem illékony sók ugyanis nagyon rövid időn belül lerakódást okoznának és eltömnék a készüléket.

A detektor használata tulajdonképpen megegyezik a GC-MS-nél leírtakkal. Nagyon fontos eltérés azonban, hogy az ionizáció módja teljesen eltér a szabványos 70 eV-os elektronütköztetési ionizációtól (15.2.4. fejezet), emiatt nem létezik általános spektrumkönyvtár. A spektrumok a paraméterek beállításától függnének, emiatt csak a saját standard anyagokról felvett spektrumokra támaszkodhatunk. Sokat segít a repülési idő analízátor az ismeretlen spektrumok értelmezésében, ha felmerül ilyen feladat.

Kérdések, feladatok

1. Milyen komponensek elemezhetők gázkromatográfias módszerrel?
2. Mutassa be a gázkromatográf fő részeit!
3. Miért fontos a precíz termosztálás a gázkromatográfiában?
4. Milyen állófázisokat használunk a gázkromatográfiában?
5. Mit jelent a retenció idő fogalma? Mire használható a retenció idő?
6. Hogyan működik az elektronbefogási detektor?

18. ELEKTROFORÉZIS

18.1. Általános ismertetés

Az elektroforézis (*ELFO*) alap gondolata roppant egyszerű. Töltéssel rendelkező részecskék elektromos térben a töltésüknek megfelelő irányban elmozdulnak. A részecskék vándorlás közben elválhatnak egymástól, ha sebességük eltér. A fehérjék ilyen módon történő elválasztására irányuló első kísérleteket *Arne TISELIUS* svéd vegyész (Stockholm, 1912–Uppsala, 1971) végezte az 1930-as évek végén. Ő a módszer megalkotója, neve összeforrt az elektroforézissel. Munkásságáért 1948-ban Nobel-díjat kapott.

A TISELIUS-féle elektroforetikus készülék vázlatát a 18.1. ábrán látható. Ez egy U alakú üvegcső, pufferoldattal megtöltve, amibe oldott fehérjét tartalmazó mintaoldatot lehet bevinni. Az U két szárára egyenfeszültséget kapcsolva bizonyos idő elteltével a szárakban különböző sűrűségű sávokat figyelhetünk meg, a sávok a szétvált fehérjemolekulák oldatai. A fehérjemolekulák sok savas és bázikus csoportot tartalmaznak, ezek mindegyikének töltése a pH függvénye. Savas közegben több a pozitív töltés a molekulán, míg bázikusban több a negatív, végeredményben a fehérjemolekulának kialakul egy nettó töltése. Ez a töltés alapvetően befolyásolja a vándorlást. Azt a pH-t, ahol nincs nettó töltése a molekulának, izoelektromos pontnak nevezzük, ugyanúgy, mint az aminosavaknál. Ez a pH-érték a fehérjére jellemző adat. Az izoelektromos pont feletti pH-n a fehérje töltése negatív. Sokszor igyekszünk olyan pH-t beállítani, hogy az összes fehérje negatív töltésű legyen, azonos irányban vándoroljon.

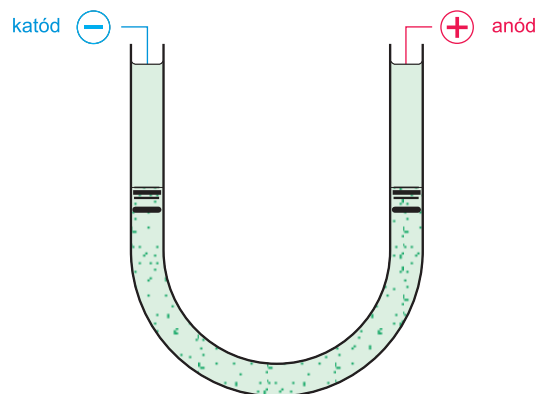
Nem csak fehérjemolekulák, hanem mindenféle töltött részecske vándorol az elektroforetikus készülékben, például nukleinsavak vagy szerves ionok is. Az elektroforézis kifejezést régebben kizárólag a makromolekulák elválasztására értették, a kisméretű ionok esetében az *ionoforézis* kifejezést használták. Ma már általános az elektroforézis megnevezés az ionok méretétől függetlenül.

Szabad oldatban a keveredés szélesíti a sávokat, rontja az elválasztást. Ha a keveredést megakadályozó közeget, *hordozót* alkalmazunk, akkor az elválasztás lényegesen jobb lesz.

A részecskék vándorlását több tényező befolyásolja. A töltés előjele megszabja a vándorlás irányát, a negatív ionok az anód, a pozitívak a katód felé vándorolnak. A vándorlás sebességét alapvetően a részecske nettó töltése, mérete és alakja, a térerősség, a közeg viszkozitása, a hordozó tulajdonságai és a hőmérséklet befolyásolják. Nagy töltéssel rendelkező, kisméretű ion alacsony viszkozitású közegben nagy mobilitású, azaz gyorsan halad.

A puffer összetételének többszörös hatása van:

- Beállítja a közeg pH-ját és ezzel a molekulák nettó töltését.



18.1. ábra A TISELIUS-féle elektroforézis készülék vázlatát

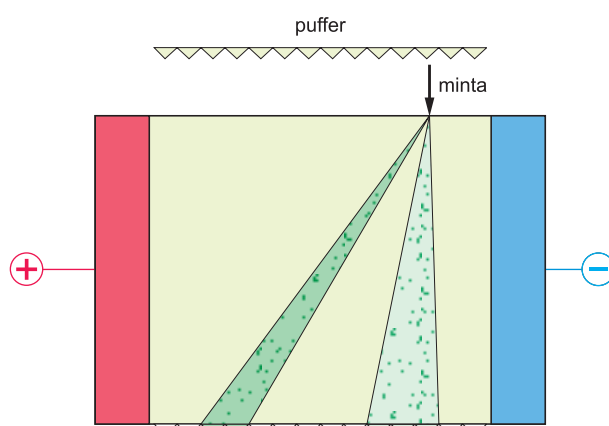
- Lehetővé teszi az áramvezetést azáltal, hogy ionokat juttat az oldatba. Nagy ionerősség nagyobb áramerősséget, ezzel több Joule-hőt eredményez. A hőfejlődés azonban káros, mert megemeli a hőmérsékletet, ezzel csökkenti a mobilitást, párologtatja az oldószert és a fehérjék denaturálódását is okozhatja. A készüléket tehát mindenképpen hűteni kell, vagy inkább kellene, mert a felhasználók egy része a költségek miatt nem vásárol hűtőberendezést.
- Az ionerősség befolyásolja a mobilitást is. Ha nagy az ionerősség, akkor a molekulákat körülvevő ionfelhő is nagyobb kiterjedésű, így a molekula hatásos mérete is nagyobb. A molekulák emiatt lassabban vándorolnak, viszont jobb elválasztás érhető el így.

18.2. Szabad elektroforézis

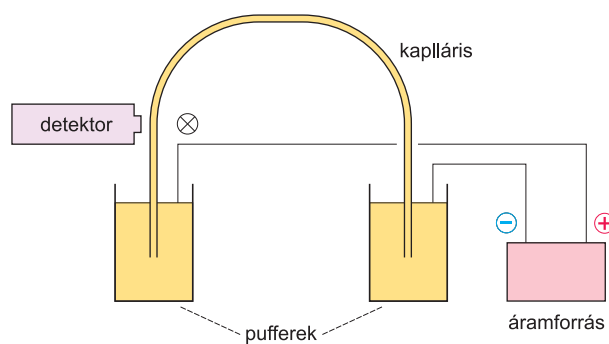
Ha nem alkalmazunk hordozót, akkor szabad elektroforézisről beszélünk. A Tiselius-féle készüléket ma már nem használjuk.

Használhatjuk viszont a 18.2. ábrán látható berendezést folyamatos szabad elektroforézisre. A berendezés két üveglapból áll, amelyek nagyon közel vannak egymáshoz, álló helyzetben. A lapok között puffer áramlik lefelé, kétoldalt elektrodák merülnek bele. A mintát folyamatosan tápláljuk be egy ponton. Lefelé áramolva a komponensek szétválnak, és eltérő helyeken gyűjthetők össze. A módszer preparatív célokat szolgál. Hasonló hozzá a 18.3. fejezetben ismertetendő *elektrokromatográfia*.

A szabad ELFO napjainkban leginkább alkalmazott formája a *kapilláris elektroforézis*. Megalkotója *Stellan HJERTÉN* svéd kémikus (Forshem, Svédország, 1928). A módszer ma már széles körben elterjedt, részletes ismertetése későbbi stúdium feladata. Itt csak annyit róla, hogy a Tiselius-féle készülék üvegcsövét egy kvarc kapilláris helyettesíti, amelyben a keveredés lehetősége nagyon korlátozott. Nagyon kicsi, nanoliter nagyságrendű mintatér-fogatokkal, nagy feszültségen, 10-30 kV-on dolgozik, elválasztó képessége egészen különlegesen jó. Detektálási módszerei megegyeznek a HPLC-nél tanultakkal, de a törésmutató alapján történő detektálás itt nem használatos. Egy vázlatos rajzot a technikáról a 18.3. ábrán mutatunk be.



18.2. ábra Folyamatos szabad elektroforézis



18.3. ábra Kapilláris elektroforézis

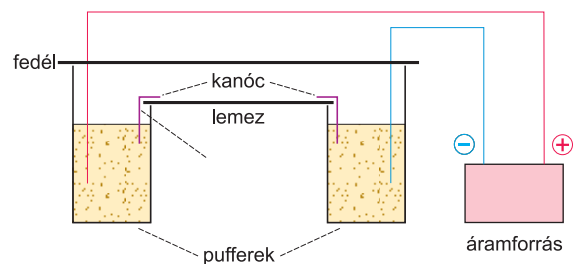
18.3. Elektroforézis hordozón

A hordozó elsődleges feladata a puffer befogadása és keveredésének megakadályozása. Többféle hordozót alkalmazhatunk az elektroforézisben.

18.3.1. A hordozók típusai

Sík hordozón a 18.4. ábrán bemutatott készülékkel végezhetünk elektroforézist.

A két tartályba töltjük a puffereket. A tartályok között üveglap tartja a hordozót, például papírt. A papírt is átítadjuk pufferrel, hogy az áramvezetés megvalósulhasson. A papírt és a tartályokat pufferrel megnedvesített papírdarabokkal kötjük össze. A készülék fontos tartozéka a fedele, amellyel zárttá tesszük a légtérrel, ezzel megakadályozzuk a párolgást, és nagyon jelentős érintésvédelmi szerepe is van.



18.4. ábra Elektroforézis sík hordozón

Az áramforrás állandó feszültséget vagy állandó áramerősséget biztosít, választásunk szerint. A legelső, legkézenfekvőbb hordozó a papír volt, de használhatóságát egy kellemetlen tulajdonsága erősen korlátozza. A pórusaiban áramló puffer és az elektromos tér hatására hidrogénionok szakadhatnak le a felületéről, amelyek a katód felé vándorolnak. Ha fehérjémolekulákkal találkoznak, akkor hozzájuk kapcsolódva megváltoztatják azok töltését és így mozgékonyosságukat is. Ez a jelenség sávszélesedést okoz. *Elektroendozmózisnak* vagy *endozmózisnak* nevezzük, hatása általában káros, de kapilláris elektroforézisben kimondottan hasznos, ugyanis ott a közeget áramoltatjuk a katód felé, az áramlást a kapilláris faláról leszakadó pozitív töltések vándorlása biztosítja.

Papír helyett, részben a nagy endozmózisos hatás kiküszöbölése érdekében membránt, például cellulóz-acetátot is használhatunk, de a leggyakrabban géleket használunk hordozóként. A gél alapanyaga lehetne keményítő, de ez már nem használatos a nagy endozmózis miatt. Használjuk viszont az agarózgélt és a poliakrilamid gélt. Az agaróz természetes anyag, pórusának átmérője nagy, nem befolyásolja a molekulák mozgását, ilyenkor *nem restriktív* gélekről beszélünk.

A poliakrilamid gél az akrilamid polimerizációs terméke. Az akrilamid vízoldható anyag, katalizátor hatására vizes oldatban polimerizálódik. Ha N,N-metilén-biszakrilamidot (BIS-t) is keverünk hozzá, akkor térhálós polimer alakul ki a (13.1.) egyenletnek megfelelően.

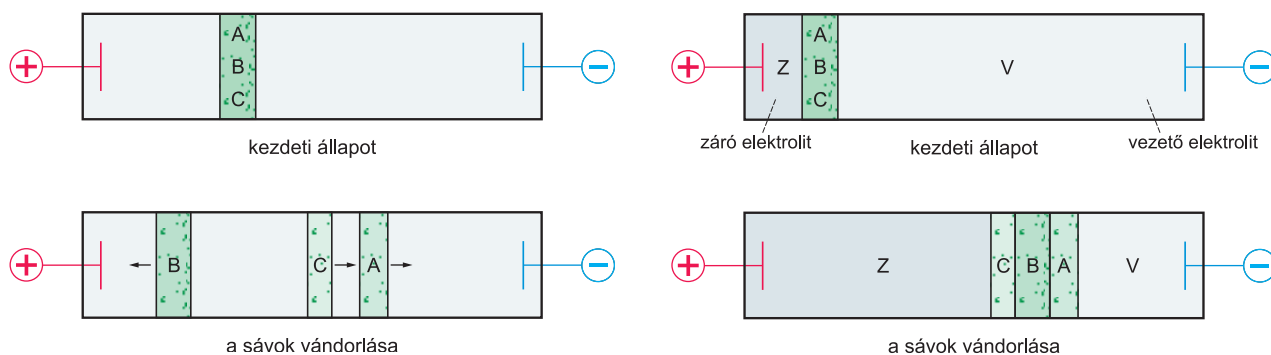
Az akrilamid koncentrációjával és a BIS hozzá viszonyított arányával a pórusméretet szabályozhatjuk. Ha a pórusméret a molekulák mérettartományába esik, akkor már befolyásolja a részecskék mobilitását, *restriktív gélt* kapunk. A géleket használhatjuk lemezen, de használhatjuk csőbe töltve is.

18.3.2. Megvalósítási lehetőségek

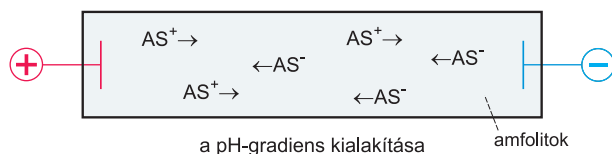
Az elektroforetikus elválasztást háromféle elv alapján valósíthatjuk meg.

A *zóna elektroforézis*nél a tartályokban azonos puffer van, és ez a puffer van a hordozón is.

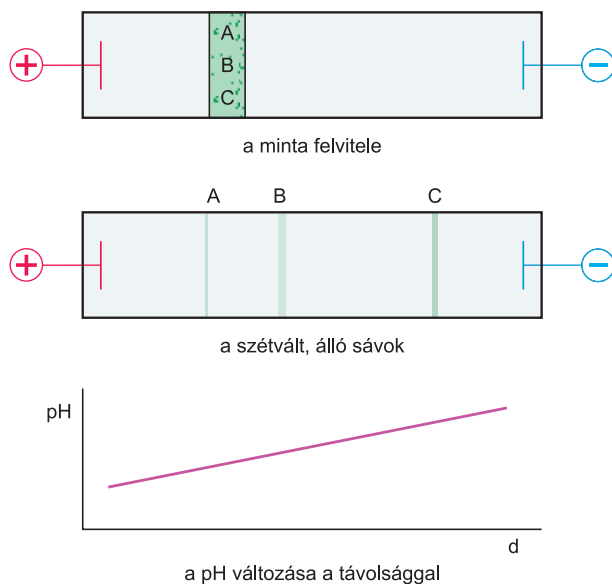
Az elektromos térerősség közel azonos a hordozó egészén. A mintát a hordozó célszerűen megválasztott helyére kell felvinni, hogy a különböző töltésű komponensek kellő távolságra vándorolhassanak. Ezzel a módszerrel nem túl éles sávokat kaphatunk (18.5. ábra). Az *izotachoforézis*nél a hordozó két végén két különböző puffer van. Az anód környezetében olyan puffer van, amelyben a töltéshordozók mozgékonyága a legnagyobb, ez a *ve-*



18.5. ábra Zóna elektroforézis



18.6. ábra Izotachoforézis



18.7. ábra Izoelektromos fókuszálás



zető elektrolit. A katód környezetében lévő anionok mozgékonyasága kisebb, mint a mintakomponenseké, ez a záró elektrolit. A mintát a két puffer közé visszük fel olyan közegben, hogy minden elválasztandó komponens negatív töltésű legyen (18.6. ábra). Vándorlás közben az ionok a mozgékonyaságuk szerinti sávokba rendeződnek. A sávok határán éles ugrás alakul ki a télerősségben, ezt az ionok alakítják ki. Az éles télerősségugrás miatt a sávhatárok is élesek, jó elválasztást kapunk.

A legjobb elválasztást az *izoelektromos fókuszálással* kaphatjuk. Erre a módszerre az a jellemző, hogy a pH folyamatosan nő a katód felé. A mintát bárhová felvihetjük. A negatív ionok az anód, a pozitívak a katód

felé vándorolnak egészen addig, amíg el nem érik az izoelektromos pontjuknak megfelelő pH-t. Ott elveszítik töltésüket és helyben maradnak (18.7. ábra). Ezzel a módszerrel kaphatjuk a legélesebb sávokat, a legjobb elválasztást.

Érdekes a puffer-gradiens kialakításának technikája. Ehhez úgynevezett *amfolitokat* használunk. Ezek az anyagok oligoamino-oligokarbonsavak keverékei, 50-100 komponensből állnak. Első lépésben amfolitot oldunk a pufferben, és úgynevezett előfuttatást végzünk. Az amfolit komponensei maguk is amfoter vegyületek, saját izoelektromos pH-jukig vándorolnak, és vándorlásuk közben alakítják ki a pH-t. Ha kialakult a stacionárius pH-gradiens, akkor lehet felvinni a mintát és végrehajtani az elválasztást.

A fentiekől eltérő, de érdekes technika az elektrokromatográfia. Ez a papír ELFO egyik érdekes és jól használható megvalósítása. Az elrendezés a 18.2. ábrának felel meg, de itt üveglapok helyett papír szerepel. A minta lefelé történő vándorlásánál kromatográfiás hatások is szerepet játszanak, vízszintesen elektroforetikus elválasztás érvényesül. Ezt

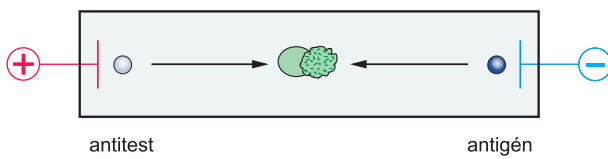
a technikát is preparatív célokra alkalmazzuk elsősorban, de analitikai elválasztásokra is alkalmas.

Végezetül megjegyezzük, hogy mindegyik technikát használják a kapilláris elektroforézisben is.

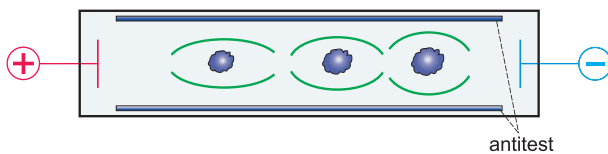
18.3.3. Elektroforézis nem restriktív gélekben

Nem restriktív gélként elsősorban agarózt használunk. Ennél az endozmózis jelen van, de kontrollálni tudjuk. A gél pórusmérete akkora, hogy a mobilitást nem befolyásolja.

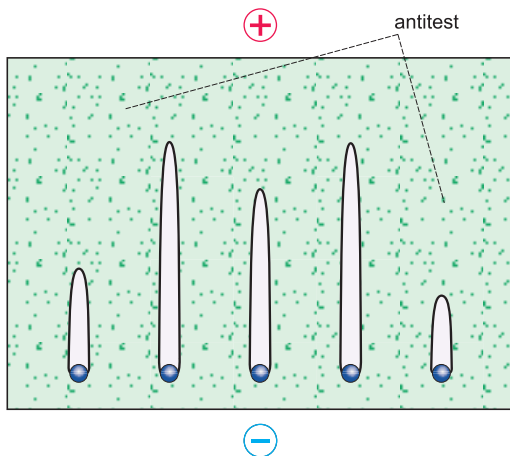
Ezen a területen az immuno elektroforézist alkalmazzuk elterjedten, azaz a fehérjéket immunreakcióval mutatjuk ki. Mivel az immunreakció erősen specifikus, a fehérjék minőségi azonosítása nagy biztonsággal végezhető el.



18.8. ábra Counter immuno elektroforézis



18.9. ábra Immundiffúziós elektroforézis



18.10. ábra Rakéta technika

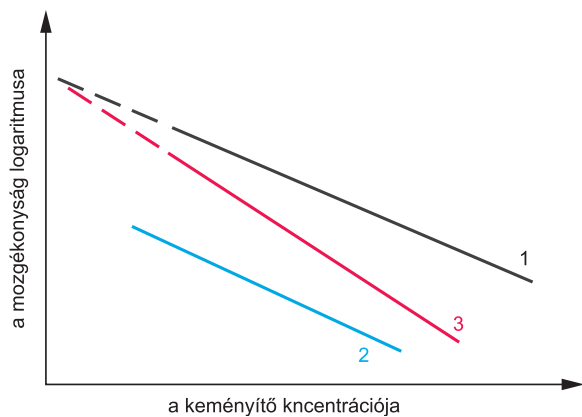
A *counter elektroforézis*nél a gélben egymással szemben vándorol az antigén és az antitest. Ha találkoznak, akkor az immunreakció következtében zavarosodás lép fel, a fehérje detektálható (18.8. ábra).

Az *immundiffúzió*nál a megfuttatott lemez két oldalán a gélben lévő vágatokba antitesteket oldatát visszük. Az antitestek és az antigének diffúzió útján találkoznak, találkozási vonalukon létrejön az immunreakció (18.9. ábra). A találkozási vonalak jellegzetes alakúak, kis félholdak.

A *rakéta technika*nál a gélt úgy készítjük, hogy antitestet is keverünk az anyagába. A mintát a lemez szélére visszük fel, és a közepe felé vándorolnak a komponensek (18.10. ábra). Vándorlás közben a fehérjék reagálnak az antitestekkel, koncentrációjuk folyamatosan csökken. Addig vándorolnak, amíg teljes mennyiségükben el nem reagálnak. Ennek a folyamatnak az eredményeképpen rajzolódnak ki az ábrán látható „rakéták”. Magasságuk a fehérje mennyiségével arányos, így mennyiségi analízisre is alkalmas a technika.

18.3.4. Elektroforézis restriktív gélekben

Kenneth A. FERGUSON ausztrál kutató állatorvos az 1960-as évek elején keményítő géleken vizsgálta fehérjemolekulák mobilitását. Megállapította, hogy a keményítő koncentrációjának növelésével lineárisan csökken a molekulák mobilitásának a logaritmus (18.11. ábra). A koncentráció növekedésével a pórusméret csökken, emiatt csökken a mobilitás. Ha a pó-



18.12. ábra Poli akrilamid gélelektroforézis

rusméret a molekulák mérettartományába esik, akkor a gél rontja a mobilitást, és ezzel javítja az elválasztást.

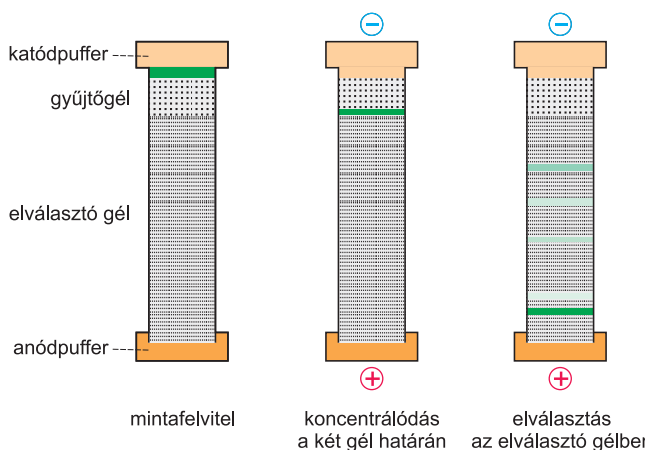
Az egyenesek tengelymetszete a szabad, azaz hordozó nélküli mozgékonytságot adja meg. Iránytangensüket *késleltetési együtthatónak* nevezzük. A két paraméter a molekulák összehasonlításában nyújt segítséget.

Ha az egyenesek párhuzamosak, azaz késleltetési együtthatójuk megegyezik (1. és 3. egyenes), akkor a molekulák szabad mozgékonytsága eltér, de a gélekben hasonló mértékben fékeződnek. Ez azt jelenti, hogy a molekulák

mérete megegyezik, de töltésük eltérő. Ha az egyenesek tengelymetszete azonos (1. és 3. egyenes), akkor szabad mozgékonytságuk megegyezik, de a gél eltérően fékezi őket, tehát méretük eltérő. Poli akrilamid gélekre is hasonló összefüggések érvényesek.

A keményítőben tapasztalható nagy endozmózis miatt restriktív gélként ma már elsősorban poli amidot alkalmazunk.

Üvegcsőben először elkészítjük a szűk pórusú futtatógélt (18.12. ábra), monomer, térháló-sító és katalizátor bemérésével. A polimerizáció körülbelül fél óra alatt játszódik le, ezután a kész gél tetejére tág pórusú gyűjtőgélt polimerizálunk. Ha ez is megszilárdult, akkor visszük fel a tetejére a mintát. A mintát gélesíthetjük az oszlop tetején, de használhatunk



18.11. ábra Ferguson görbék

nagy sűrűségű cukoroldatot is a felvitelénél.

Elektromos tér hatására a komponensek gyakorlatilag visszatartás nélkül átáramlanak a gyűjtőgélben, majd az elválasztó gél határán feltorlódnak. Ezután válnak szét az elválasztó gélben történő vándorlás közben. Eredményképpen nagyon éles, jól szétváló sávokat kapunk.

Ha cső helyett lemezen készítjük el a gélt, akkor gyorsabb lesz az elválasztás, gyorsabb lesz a festés, és nagyobb érzékenységet kapunk, ezért terjed a lemezen történő futtatás is.

18.3.5. SDS elektroforézis, kétdimenziós elektroforézis

SDS a *nátrium-dodecil-szulfát* (nátrium angolul sodium), másik nevén nátrium-lauril-szulfát angol nevének rövidítése. Ha SDS-t adunk a mintához, azzal kettős hatást érünk el. Az SDS egyrészt oldatba visz sok olyan fehérjét, amelyek különben nem oldódnának, másrészt anionjai teljesen beburkolják a fehérjemolekulát. Ez utóbbinak az a következménye, hogy a sok SDS-anion elnyomja a fehérje saját töltésének hatását, az asszociátum nagy negatív töltésű lesz. A mobilitást csak a fehérjemolekula mérete befolyásolja, a futási távolságból a molekula méretére, vagyis a molekulatömegre tudunk következtetni.

Nagyon érdekes a kétdimenziós ELFO. Ebben először egy vékony gélcsőben izoelektromos fókuszálást hajtunk végre. Ezt követően a csíkot SDS-t tartalmazó lemez szélére fektetjük, és rá merőlegesen hajtjuk végre az elválasztást. A folt helyének egyik dimenziójából az izoelektromos pontra, a másiktól a molekulatömegre következtethetünk. A két adat együtt nagy segítséget ad a fehérje azonosításához.

18.4. Előhívás, értékelés

A fehérjéket az értékeléshez láthatóvá kell tennünk. Erre alkalmas az immunreakció okozta zavarosodás is, de sokkal jobb a festés valamilyen festékanyaggal vagy ezüst-nitráttal. Az ezüst-nitrát a fehérje hatására redukálódik, a folt megfeketedik. A festékanyag adszorbeálódik a fehérjén, a gél többi részéből kimosható.

Megfesthetjük magát a gélt is, de sok esetben előnyösebb, ha a fehérjéket átvisszük valamilyen stabil membránra, ott festjük meg és ott is értékeljük. Ennek a műveletnek angol szóval *blotting* vagy magyarosabban blottolás a neve. A membrán anyaga lehet nitrocellulóz, nylon stb. Az átvitel történhet egyszerű diffúzióval, ilyenkor a membránt ráfektetjük a géltre és a molekulák átdiffundálnak. Ez időigényes művelet, meggyorsíthatjuk vákuummal, kapilláris áramlással, elektromos tér alkalmazásával is.

A molekulák átvándorlása után a membrán szabad kötőhelyeit blokkolni kell, ezután festhetünk, majd értékelünk. A blokkolásra fehérjeoldat, például zselatin, tejfehérje, bovinalbumin szolgál.

A molekula *immunoblottinggal* is láthatóvá tehető. Antitestet kötünk a fehérjékhez, majd ezt tesszük láthatóvá. A láthatóvá tétel történhet enzimmel jelzett második antitest alkalmazásával, ilyenkor az enzim adhat színreakciót. Ha ezüstözünk, a nagy megkötött antitest nagyon nagy érzékenységnövekedést jelent hatalmas tömege miatt.

Alkalmazhatunk kemilumineszcenciára képes második antitestet, így is láthatóvá tehetjük fehérjénket. Fontos cél a kimutatási határ minél alacsonyabbra történő szorítása, a fenti eljárások mind ezt szolgálják.

Bár leginkább fehérjemolekulákat emlegettünk az eddigiekben, nem szabad elfelejtenünk, hogy az elektroforézis bármilyen töltött részecskék elválasztására alkalmas. Cél lehet az anyagok tisztítása, mennyiségi és minőségi analízise, illetve komponensek elválasztása is.

Kérdések, feladatok

1. Milyen komponenseket elemezhetünk elektroforézissel?
2. Miért használunk hordozókat?
3. Mit jelent az izoelektromos fókuszálás?
4. Mire jó az SDS elektroforézis?

19. CENTRIFUGÁLÁS

19.1. Bevezető

A centrifugálás feladata alapvetően az, hogy meggyorsítsa heterogén rendszereknek a gravitáció hatására egyébként is bekövetkező szétválását. A szétválás sebessége a centrifugálás hatására a sokszorosára nő, sőt, olyan rendszerekben is elérhetünk szétválást, melyekben centrifugálás nélkül reális időn belül meg sem valósulna. Olyan diszperz rendszerek (szolok, emulziók, szuszpenziók) szétválasztására alkalmazható a módszer, amelyekben az alkotórészek sűrűsége eltér.

A klinikai gyakorlatban szilárd alkotókat választhatunk el az őket szuszpendáló folyadékoktól:

- a vérből elkülöníthetjük a sejtes elemeket sejmentes plazma vagy szérum előállítására céljából;
- koncentrálnak a sejtes elemeket;
- kicsapott fehérjét távolíthatunk el;
- immunkémiai folyamatoknál a fehérjékhez vagy antitestekhez kötött ligandumokat választhatjuk el a szabadoktól;

vagy nem elegendő folyadékokat választhatunk szét:

- vizes fázist és szerves oldószert különíthetünk el;
- lipideket és vizes fázist választhatunk el egymástól.

19.2. A centrifugálás elmélete

Tegyük fel, hogy egy edényben víz, annak alján homok van. Ha a homokot felkeverjük, akkor a szemcsék egy ideig lebegni látszanak, majd lassan leszállnak az edény aljára. Ha a szálló részecskéket nem venné körül a víz, akkor azonnal leülepednének. (A Holdon nincs légkör, emiatt az űrhajósok lépései vagy egy meteorit becsapódása nyomán felemelkedő por azonnal leülepszik, annak ellenére, hogy a gravitáció a földi értéknek csak egyhatoda.) Folyadékban vagy gázban a szétválás hajtóereje az anyagok sűrűségének *különbségében* rejlik. Ha kellően nagy a sűrűségkülönbség, akkor megindul a szétválás, de a közegellenállás ekkor is lassítja a folyamatot. Ha elég hosszú ideig várunk, akkor kialakul egy egyensúlyi állapot. Alul a nagyobb sűrűségű anyag helyezkedik el, koncentrációja azonban felfelé haladva egyre csökken. A fent leírtak nemcsak nagyméretű részecskékre, de valódi oldatok esetében is érvényesek. Bármilyen meglepő, a homogén oldatok összetétele is változik a magassággal. Például ha lenne elég magas edényünk, akkor megfigyelhetnénk, hogy a vizes cukoroldat koncentrációja 883 m magasan csak fele a tengerszinten mérhetőnek. Azt, hogy a cukor nem ülepszik le, a hómógnaságnak köszönhetjük.

A folyadékban ülepedő részecskére ható erő nagysága:

$$F_g = V\rho_r g - V\rho_f g = V\Delta\rho g,$$

ahol F_g a gravitációs erő, V a részecske térfogata, ρ_r a részecske, ρ_f a folyadék sűrűsége, g a nehézségi gyorsulás, $\Delta\rho$ értelemszerűen a sűrűségek különbsége.

A közegellenállás nagysága egyenesen arányos a mozgás, esetünkben az ülepedés sebességével, ha a sebesség kicsi:

$$F_k = f \frac{dx}{dt},$$

ahol $\frac{dx}{dt}$ a sebesség, f az arányossági tényező.

A mozgó részecske sebessége addig növekszik, amíg a közegellenállás hatása ki nem egyenlíti a nehézségi erőt, attól kezdve állandó sebességgel mozog:

$$F_g = F_k,$$

az értékeket beírva és átrendezve a

$$\frac{dx}{dt} = \frac{V\Delta\rho g}{f} \quad (19.1.)$$

összefüggést kapjuk. Az f arányossági tényező a részecske alakjától függ, ha a részecske nem túl kicsi. Ha a részecskét gömb alakúnak tekintjük, és mérete 1 és $50 \mu\text{m}$ közé esik, akkor

$$f \approx kA = kr^2\pi,$$

ahol A a részecske sebességre merőleges legnagyobb keresztmetszete, r a sugara, k arányossági tényező. A gömb térfogatát is ki tudjuk számítani:

$$V = \frac{4r^3\pi}{3}.$$

E két utóbbi kifejezést beírva a (19.1.) egyenletbe az ülepedés sebességére a következő kifejezést kapjuk:

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{\frac{4r^3\pi}{3}\Delta\rho g}{kr^2\pi} = \frac{4}{3k}r\Delta\rho g.$$

A $\frac{4}{3k}$ kifejezés az új arányossági tényező, jelöljük c -vel:

$$\frac{dx}{dt} \approx cr\Delta\rho g.$$

Centrifugális erőterben g helyére a centrifugális gyorsulás kerül, aminek értéke $R\omega^2$:

$$\frac{dx}{dt} \approx cr\Delta\rho R\omega^2, \quad (19.2.)$$

ahol R a részecske távolsága a forgástengelytől, ω a forgás szögsebessége. A centrifugális gyorsulás értékét gyakran g egységekben fejezik ki. Például egy átlagos laboratóriumi centrifugánál legyen a fordulatszám értéke 3000/perc, ebből $\omega = 314$ 1/s adódik. Ha

$R = 15 \text{ cm}$, akkor a gyorsulás értéke 14789 m/s^2 , azaz körülbelül $1480 g$ lesz, vagyis az ülepedés sebessége 1480 -szoros lesz a centrifugában, mint a gravitációs térben.

19.3. A centrifugálás gyakorlata

A centrifuga alapvető részei a rotor, a meghajtó tengely és a motor. Ezeken felül vezérlőegység, biztonsági zár, fék biztosan található rajta, de sokszor hűtéssel is ellátják, mert működés közben jelentős mennyiségű hőt termelhet. A rotort páncélburkolat veszi körül, mert a működés közben eltörő eszközök komoly balesetet okozhatnak. Üveg centrifuga-csővek eltörése elég gyakori jelenség.

A rotor alapvetően kétféle lehet: lengőpoharas rotor és szögrotor.

A lengőpoharas rotorban egymással szemben helyezkednek el a poharak, csuklóval rögzítve a tengely végére (19.1. ábra). A pohár mindig az erőter irányába áll be, azaz függőleges, ha a centrifuga áll, és vízszintes forgás közben. Ennek a megoldásnak az a nagy előnye, hogy a folyadék felszíne mindig merőleges a pohár hossz tengelyére, azaz párhuzamos a pohár fenekével, így nem keverednek fel a leülepedett rétegek megállás közben. Hátrányos ez a megoldás olyan szempontból, hogy a poharaknak nagy a légellenállása, nagy energia kell a forgatásukhoz. Csak kis fordulatszámokat érhetünk el vele, mégis sok hő keletkezik működtetése során.

A szögrotor (19.2. ábra) alakja csonka kúp, a bele helyezett csövek állandó szöget zárnak be a vízszintessel. Ennek a rotornak a közegellenállása kicsi, nagy fordulatszámmal is pörgethető. A folyadék felszíne indulás előtt és megállás után vízszintes, forgás közben függőleges. A leülepedő rétegek felszíne a forgástengellyel párhuzamos, azaz függőleges helyzetű. Ez az az hátránnyal jár, hogy megállás közben az üledék megbolydulhat.

Minden test a saját tömegközéppontja körül igyekszik forogni. Ha a forgástengely nem megy át a tömegközépponton, akkor forgás közben rázkódik a centrifuga, végső esetben meg is hibásodhat. Emiatt a rotort indulás előtt ki kell egyensúlyozni.



19.1. ábra Lengőpoharas rotor



19.2. ábra Szögrotor

A centrifuga működtetése:

- Ha páros számú mintánk van, akkor kettőt-kettőt mindig egymással szemben kell elhelyezni úgy, hogy a csöveket vagy a poharakat mérlegben kiegyensúlyozva töltsük fel. Ha csak egy mintánk van, akkor vele szemben vizet tartalmazó csövet helyezünk el.
- Minden készüléknél van egy kritikus fordulatszám, amelyen rezonál. Ezen gyorsításnál és lassításnál is minél előbb át kell esni.
- Ha a rotor forog, a centrifuga fedelét nem lehet felnyitni, mert egyébként nagyon balesetveszélyes lenne.
- Ha alacsony forráspontú folyadékot kell centrifugálnunk, akkor fedjük le, mert centrifugálás közben a nagy menetszél miatt a folyadék jó része elpárologhat.

19.4. Ultracentrifugálás

Az ultracentrifuga nagyon kis méretű részecskék centrifugálására szolgál, *Theodor SVEDBERG* svéd kémikus (Valbo, 1884–Kopparberg, 1971) az 1920-as években alkotta meg. Eredményeiért 1926-ban Nobel-díjat kapott.

Ha a részecske mérete kicsi, akkor a egyenlet értelmében nagy centrifugális gyorsulásra van szükségünk reális sebességű ülepedés eléréséhez. A centrifugális gyorsulást két úton növelhetjük. Növelhetjük a rotor sugarát, R -t, de ekkor a rotor tömege hatványozottan nő, ezért ez az út bizonyos határon túl nem járható. Ha a fordulatszámot, és ezzel a szögsebességet, ω -t növeljük, akkor a centrifugális gyorsulás négyzetesen nő, a rotor mérete már nem lesz meghatározó. A nagyobb fordulatszám kisebb rotossal sokkal könnyebben elérhető, ezért a rotor átmérőjét inkább csökkenteni érdemes. Ilyen elvek figyelembe vételével alakult ki az ultracentrifuga, melynek jellemzői a következők:

- A rotor átmérője néhány cm, nagyszilárdságú ötvözetből készül.
- A rotorban csak két küvetta van egymással szemben, térfogatuk kb. 1-1 ml. (Ma már készül olyan rotor is, ami hat nagyobb térfogatú, kb. 30 ml-es csövet képes befogadni.)
- A rotor vákuumkamrában forog.
- A meghajtás különleges, turbinával vagy indukciós hajtással forgatják meg a tengelyt.
- A tömegeket nagyon pontosan ki kell egyensúlyozni, a beméréseket analitikai mérleggel kell végezni.
- A történéseket működés közben optikai úton követhetjük. A házon van egy ablak, a küvetta pedig átlátszó, így az ülepedés folyamata megfigyelhető.
- Néhány tízezer g gyorsulás ultracentrifugával könnyen elérhető, de elértek már 150 000 1/perc fordulatszámot és több mint 1 millió g -s gyorsulást is!

Az ultracentrifugát kétféle módon használhatjuk. Az egyensúlyi működtetésnél megvárjuk a teljes egyensúly beállítását. Ezt ritkán tesszük, mert napokat is igényelhet a folyamat. A sebességi működtetésnél az ülepedési sebességet mérjük, ez a gyakoribb.

Használhatjuk a készüléket preparatív célra, azaz valamilyen anyag tisztítására, vagy analitikai célokra. Az analitikai cél az esetek túlnyomó többségében a relatív molekulatömeg megállapítása, mégpedig nagy molekulák (fehérjék, polimerek, nukleinsavak) esetében.

A (19.2.) egyenlet átrendezéséből adódó

$$s = \frac{dx}{\omega^2 R dt}$$

menyiség, az ülepedési sebesség és a centrifugális gyorsulás hányadosa a *szedimentációs* vagy *ülepedési együttható*. Ez adott közegben az anyagra jellemző paraméter, mértékegysége a *Svedberg (S)*, $1\text{ S} = 10^{-13}\text{ s}$.

Az ülepedési sebességet az elmondottak szerint tudjuk mérni, a centripetális gyorsulás a szögsebesség és a sugár értékéből kiszámítható, a szedimentációs együtthatót tehát könnyen meg tudjuk határozni. Értékéből a molekulatömeg az

$$M = \frac{RTs}{D(1 - V_p \rho_f)}$$

egyenlettel számítható ki. Az összefüggésben D a diffúziós együttható, V_p a parciális fajlagos térfogat, más szóval az az érték, amivel a rendszer térfogata nő, ha még feloldunk benne egy egységnyi tömegű anyagot.

Kérdések, feladatok

1. Mire jó a centrifuga?
2. Hogyan gyorsítható az elválasztás?
3. Mire jó az ultracentrifuga?

20. A MINTAELŐKÉSZÍTÉS ÁLTALÁNOS SZEMPONTJAI

Az analitikai módszerek ismertetésének a végére értünk. Most már, ismereteink birtokában érdemes néhány szót szólni arról, hogy mit kell figyelembe vennünk és hogyan célszerű eljárunk akkor, ha egy összetett mintában egy vagy több komponens koncentrációját meg kívánjuk határozni.

Az analitikai vizsgálatok elsődleges célja tehát minden esetben komponensek koncentrációjának vagy több komponens koncentrációarányának meghatározása egy adott anyagi halmazban. Anyagi halmaz alatt nagyon sok mindent érthetünk. Lehet egy teherautónyi liszt, egy meghatározott réteg a talajban, egy folyó vagy egy csatorna vize vagy iszapja, egy páciens vére, vizelete, gerincvelői folyadék, az olajfinomító által előállított benzin stb. Néhány esettől eltekintve általában nem tudjuk a halmaz egészét vizsgálni, ennek több oka is lehet. A halmaz nagy tömege, terjedelme is akadályt jelenthet, de az is, ha a vizsgálat során az anyagot el kell roncsolnunk. Ilyen esetekben, vagyis az esetek túlnyomó többségében mintát kell vennünk a halmazból.

Nagyon fontos, hogy a minta vizsgált tulajdonságai egyezzenek meg a halmaz egészének átlagos tulajdonságaival, más szóval a minta legyen reprezentatív, egyébként nincs értelme a vizsgálatnak. A minta reprezentativitásának biztosítására már a mintavétel során gondosan ügyelni kell. A mintavétel szabályait nagyon sokféle anyag esetében előírások, szabványok rögzítik, ezeket az előírásokat feltétlenül be kell tartani.

Nagyon egyszerű példák a rossz mintavételre:

- Ha a mintát szennyezett edénybe vesszük, a minta már nem reprezentatív, minden további munka már csak pénz-, idő- és energiapazarlás.
- Ha egy kamionrakományra való örölt paprikát kell minősítenünk, akkor könnyen beláthatjuk, hogy egyetlen zacskóból vett 100 grammos minta nem fogja reprezentálni az egész rakományt, száz helyről mintát venni viszont feltehetően felesleges.
- Ha megfelelően vettük a mintát, de nem gondoskodunk arról, hogy paraméterei a feldolgozásig ne változhassanak meg, akkor szintén feleslegesen dolgozunk.

A következőkben, amikor mintáról, mintaelőkészítésről beszélünk, akkor ne csak az egészségügyben előforduló, hanem bármilyen területről származó mintára gondoljunk (élelmiszer, takarmány, gyógyszer, talaj, építőanyag, fém, ásvány, víz stb.) Mondandónk mind-egyikre érvényes lesz, kivéve a gáz halmazállapotú mintákat. Azok sajátos kezelést, eszközöket igényelnek, ezekről most nem szólnunk.

Tehát a cél a mintában valamilyen komponens koncentrációjának meghatározása. Sérülékeny, bomlékony, illékony komponens meghatározásához a mintaelőkészítést a lehető legrövidebb időn belül meg kell kezdeni. Egyéb komponensek vizsgálata várhat, de a tárolás körülményeivel biztosítani kell, hogy a vizsgált paraméterek ne változzanak a tárolás során. Ebből a célból a mintát hűthetjük, mélyhűthetjük, védhetjük fénytől, levegőtől, tartósíthatjuk stb.

A feldolgozás első lépése a megfelelő tömegű vagy térfogatú rész bemérése a mintából. Mivel koncentrációt határozunk meg, fontos, hogy az előkészítés során a minta egésze kerüljön át

egyik munkafázisból a másikba (ne keletkezzen veszteség), vagy a teljes mennyiség jól definiált hányadát mérjük ki és azt vigyük tovább. A szigorú kvantitatívástól csupán akkor tekinthetünk el, ha koncentrációarányokat határozunk meg. Ha például zsírsavösszetétel meghatározása a cél, és az egyes zsírsavak mennyiségét az összes zsírsav tömegszázalékában adjuk meg, akkor nem lényeges paraméter a bemérés tömege vagy térfogata.

Az analitikusnak a klasszikus és a műszeres mérésekhez egyaránt folyadékmintára van szüksége. Ha a mintánk folyékony, akkor ezzel nincs is probléma, szilárd mintákból azonban a meghatározandó komponenst folyadékba kell vinni. Ezt alapvetően *olvasztással*, *oldással*, *extrakcióval* vagy *roncsolással* tehetjük meg. A szilárd mintákat, amennyiben heterogén rendszerek, a kezelés megkezdése előtt fel kell aprítani, meg kell őrölni. Az őrleményt jól el kell keverni, hogy az analízishez szükséges mennyiség összetétele feleljen meg a minta átlagos összetételének.

A minták olvasztása ritkán alkalmazott eljárás, általában zsírmintáknál jöhet szóba. A mintát megfelelő hőmérsékletre melegítjük, homogenizáljuk, kimérjük egy részét, oldószerben feloldjuk, az oldat térfogatát pontos értékre beállítjuk.

Az oldás akkor alkalmazható, ha a minta összes komponense oldódik valamilyen alkalmas oldószerben. Ilyenkor a minta pontosan bemért részletét feloldjuk, majd a megfelelő térfogatra feltöltjük az oldatot.

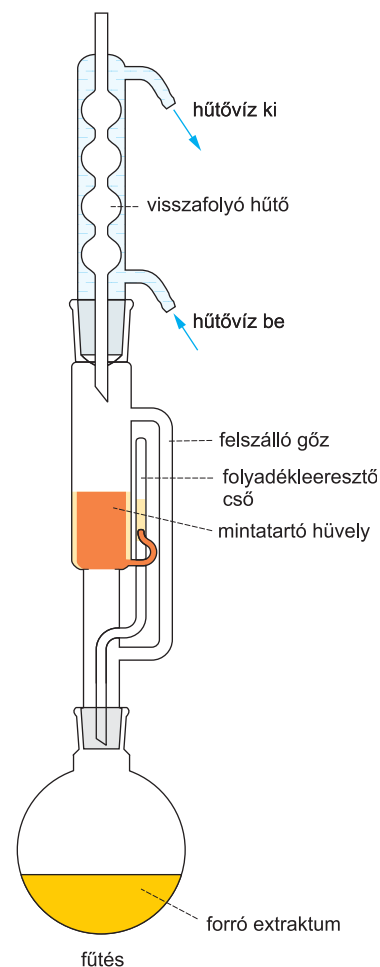
Ez a két lehetőség sajnos ritkán adott, ezért a leggyakoribb megoldás a meghatározandó komponensek kivonása a mintából. Az eljárás lényege az, hogy a mintát oldószerrel kezeljük, és az oldószer kioldja a megfelelő komponenseket. Az oldószeres kezelést követően az oldatot és a szilárd maradékot el kell választani egymástól, ezért a kivonást mindig szűrés vagy centrifugálás követi.

Az oldószeres kezelés történhet egyszerű leöntéssel és áztatással, majd az ezt követő szűréssel. Ez az eljárás lassú, a megfelelő hatékonyság érdekében általában ismételni is kell, ezért nem hatékony.

Végezhetjük a kioldást oszlopba töltött mintából is. Ilyenkor az átáramló oldószer hatékonyan oldja ki a komponenseket, az oszlop alján a szűrőt tiszta oldat hagyja el. A módszer eléggé időigényes.

Ha a komponensek nem hőérzékenyek, akkor előszeretettel alkalmazzuk a Soxhlet-extrakciót. Ez a módszer egy speciális üvegkészüléket használ (20.1. ábra), segítségével a kivonást meleg oldószerrel, többszöri ismétléssel végezzük. Hátránya, hogy idő- és energiaigényes, ezen automata készülékek alkalmazásával, több minta párhuzamos kezelésével igyekeznek segíteni, de így is órákig tart a művelet. A kioldott komponenst tartalmazó oldószer gyakorlatilag állandó forrásban van, emiatt hőérzékeny komponensek esetében nem alkalmazható.

Gyors extrakciót valósíthatunk meg turmixgépben, ilyenkor a bemért mintát leöntjük a megfelelő oldószerrel, majd erőteljesen turmixoljuk. Nagyon jó hatásfokú kinyerést érhetünk így el, hátránya a módszernek a nagy munkaigénye. Természetesen sokféle, kimondottan laboratóriumi célra gyártott extrakciós készülék is létezik, melyek a konyhai gépeknél sokkal hatékonyabbak.



20.1. ábra Soxhlet extrakciós készülék

Itt kell megemlítenünk a szuperkritikus fluidextrakciót is (6.3.1. fejezet), ami hatékony, gyors, automatizált és környezetbarát eljárás, viszont drága berendezést igényel.

A roncsolást mikroelem-tartalom meghatározásnál használjuk. A cél a szervesen kötött mikroelemek szabaddá tétele és a szerves anyagok eltávolítása. Végezhetjük forró, erősen savas közegben (tömény salétromsav, sósav, kénsav, perklórsav, hidrogén-peroxid alkalmazásával) atmoszférikus nyomáson vagy túlnyomás alatt, de végezhetjük magas hőmérsékletre, 500-700°C-ra történő hevítéssel is. Ez utóbbi eljárást hamvasztásnak is nevezzük, mert ideális esetben a mintából csak hamu marad vissza. Kombinálhatjuk is a nedves roncsolást és a száraz hamvasztást. A roncsolási maradékot végül mindig feloldjuk és az oldat térfogatát beállítjuk.

Ha a felsorolt módszerek valamelyikével folyadékmintát nyertünk, illetve eleve folyadékmintánk volt, akkor elvileg megkezdhetnénk a mérést. Sajnos azonban az oldatban olyan komponensek is jelen lehetnek, amelyek zavarják a mérést. Néhány fogalmat a további tárgyalás előtt definiálnunk kell.

Szennyeződésnek nevezzük a minta minden olyan komponensét, amelyik zavarhatja a meghatározást. A definíció erősen szubjektív, és semmiképpen nem a szó köznapi értelmében vett szennyeződést jelenti. Ha például nátriumot akarunk meghatározni, és a minta természetes káliumtartalma zavar, akkor a kálium szennyeződésnek minősül, ha azonban káliumot határozunk meg, akkor a nátrium lehet a szennyeződés.

Mátrixnak azt a közeget nevezzük, amiben a meghatározandó komponens megtalálható. Ez lehet az eredeti minta, a hamu, az oldat stb.

Mátrixhatásnak azt a befolyást nevezzük, amit a mátrix az analitikai jelre gyakorol. Ez a befolyás lehet pozitív és negatív egyaránt, igyekeznünk kell kiküszöbölni, ha nem tudjuk, akkor számításba venni.

A *visszanyerés* azt az arányszámot jelenti, amely megmutatja, hogy a mintában eredetileg jelenlévő meghatározandó komponens hányadrésze van jelen a végoldatban. Általában százalékban adjuk meg. Meghatározása úgy történik, hogy ismert koncentrációjú standard oldatot végigviszünk az egész mintaelőkészítési folyamaton, majd meghatározzuk a kapott koncentrációt. Az eredményt az eredeti, ismert koncentrációhoz viszonyítjuk. Ha értéke 70 és 105% között van, akkor általában megfelelőnek tekintjük. A 100%-nál nagyobb érték a meghatározás hibájának, esetleg mátrixhatásnak az eredménye lehet. Ilyen mátrixhatás jelentkezik például akkor, amikor a mátrix valamelyik komponense ugyanolyan retenció idővel jelenik meg a kromatogramon, mint a vizsgált komponensünk. Így a csúcsterület nő, a kiszámított koncentráció a ténylegesnél nagyobb lesz. Ha az említett határokon kívül esik a visszanyerés értéke, akkor a módszeren javítani, változtatni kell. Kivételes esetekben fogadhatunk el 70% alatti visszanyerést, akkor, ha egyszerűen nem áll jobb módszer a rendelkezésünkre. Ha a standard oldat az előkészítés során nagyon másképp viselkedik, mint a mintánk, akkor a mintához is adhatunk ismert mennyiségű standard anyagot, ennek feldolgozása után is számolhatunk visszanyerést. Ha ugyanis összehasonlítjuk az adalékolt minta és az eredeti minta által produkált analitikai jelet, a két jel különbsége lesz arányos a hozzáadott komponens koncentrációjával, ebből az ismeretlen koncentráció már kiszámítható. Eltérő viselkedést okozhat a mintaoldat és a standard oldat eltérő sűrűsége, viszkozitása és felületi feszültsége egyaránt (16.5. fejezet).

Mérési eredményeinket mindig a visszanyeréssel történő korrekció után kell kiadnunk, ha értéke 100%-tól lényegesen eltér.

Ha a mintának valamely komponense nem befolyásolja a meghatározást, akkor azzal egyáltalán nem kell törődnünk, a zavaró mintakomponensektől viszont meg kell szabadulnunk. Törekvésünk kettős: a zavaró komponenseket teljes mértékben szeretnénk eltávolí-

tani, ugyanakkor a meghatározandó komponens teljes mennyiségét szeretnénk megtartani. Mindenképpen elválasztási módszereket kell tehát alkalmaznunk, ilyen módszerekről jelen jegyzetben sok szó esik. Bármilyen elválasztási módszer szóba jöhet, a rendelkezésünkre álló eszközök sokfélék. Sajnos azonban egy lépés általában nem elég, a lépéseket ismételni, esetleg többféle módszert kombinálni kell. Jó példa ennek szemléltetésére az oldószeres extrakció. Az extrakció hatásfoka soha nem 100%. A hatásfokot általában úgy javítjuk, hogy az extraktumot elválasztjuk a mintaoldattól, majd a mintaoldatot újra extraháljuk. Két-három ismétléssel megközelíthetjük a 100%-os kioldást. Az extraktumokat egyesítjük, majd tovább kezeljük, ha szükséges.

A leggyakrabban alkalmazott tisztítási lépések: oldószeres extrakció, különféle oszlop-kromatográfiás eljárások, kémiai kezelések (például fehérjekicsapás), szűrés, centrifugálás, desztilláció, bepárlás, szilárd fázisú mikroextrakció, szilárd fázisú extrakció stb.

Ha a kapott végoldat koncentrációja nem megfelelő (túl nagy vagy túl kicsi), akkor a koncentrációt hígítással vagy bepárlással beállítjuk. A hígítás nem jelent problémát, a bepárlás azonban jelenthet. Az illékony komponensek eltávozhatnak, a hőre érzékenyek bomolhatnak, ezért a bepárlást mindig különös gonddal kell végezni.

Előfordul, hogy a megtisztított minta oldószere a méréshez nem megfelelő. Ezen oldószercserével segíthetünk, de nagyon körültekintőnek kell lennünk. Az eredeti oldószert bepárlással távolíthatjuk el, ez veszteséget okozhat, a teljes szárazra párlást sokszor kerülni kell. Előfordulhat az is, hogy az oldatban olyan komponens maradt, ami az új oldószerben nem oldódik, vagy állás közben válik ki belőle. Az ilyen, esetleg mikroszkopikus szilárd szennyeződéstől membránszűréssel szabadulhatunk meg, de az alapvető szempont az legyen, hogy az oldószercserét igyekezzünk elkerülni.

A hibalehetőségeket nagymértékben csökkenti *belső standard* anyag alkalmazása. Belső standardként olyan komponenst adunk ismert koncentrációban a mintánkhoz, ami a meghatározandó komponenshez hasonlóan viselkedik az előkészítés és a mérés során, ugyanakkor nem zavarja a meghatározást. Az általunk értékelt jel belső standard használata esetében mindig a mérendő komponens és a belső standard által produkált analitikai jel *hányadosa*. Ez a viszonyítás szűri ki a hibalehetőségek túlnyomó többségét. Mivel a belső standard és a meghatározandó komponensre külön-külön kell jelet kapnunk, a belső standard alkalmazása alapvetően kromatográfiás illetve spektroszkópiás mérésekhez történő előkészítéseknél jöhet szóba. Az ideális belső standard a mérendő komponens izotóppal jelzett változata, ugyanis az izotóppal jelzett anyag pontosan úgy viselkedik, mint a jelöletlen molekula. Hátránya az ára, valamint az, hogy a kétféle anyag csak tömegspektrometriát alkalmazó módszerekkel különíthető el.

Az elmondottakat mintegy összefoglalva a következő megállapítást tehetjük:

Ha

- a minta folyékony halmazállapotú,
- nincs jelen zavaró komponens,
- nem kell belső standard anyagot használni,
- az oldószer megfelelő,
- a pH megfelelő,
- a meghatározni kívánt komponens koncentrációja megfelelő,

akkor nem kell mintaelőkészítő lépést alkalmazni, a koncentrációt a minta bemérésével közvetlenül meghatározhatjuk. Minden egyéb esetben (azaz általában) szükséges a minta méréshez való előkészítése.

Kérdések, feladatok

1. Mi a célja a mintaelőkészítésnek?
2. Mit jelent a szennyeződés, a mátrix illetve a mátrixhatás fogalma?
3. Mit jelent a visszanyerés fogalma? Milyen értékek között tekinti elfogadhatónak a visszanyerést?
4. Hogyan lehet a visszanyerést meghatározni?
5. Milyen módszereket használhatunk a mintaelőkészítés során?

Irodalom

- Burger Kálmán:** Az analitikai kémia alapjai. Kémiai és műszeres elemzés. Semmelweis Kiadó, Budapest, 1999.
- Carl A. Burtis, Edward R. Ashwood, David E. Burns:** Tietz Fundamentals of Clinical Chemistry. W B Saunders Co, St. Louis, 2007.
- Cornides István:** Gyakorlati tömegspektroszkópia. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975.
- Dr. Balla József:** A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai. Edison House Kft, Budapest, 2006.
- Dr. Fekete Jenő:** Folyadékkromatográfia elmélete és gyakorlata. Edison House Kft, Budapest, 2006.
- Erdey-Grúz Tibor:** A fizikai kémia alapjai. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1969.
- Garzó Tamásné:** Gázkromatográfia. Egyetemi jegyzet. Budapesti Műszaki Egyetem Továbbképző Intézete, 1975.
- Hais, I. M., Macek, K.:** A papírkromatográfia kézikönyve. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1961.
- Inczédy János:** Folyamatos és automatikus analízis. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.
- Inczédy János:** Ioncserélők és alkalmazásuk. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1980.
- Lásztity Radomir, Törley Dezső:** Az élelmiszeranalitika elméleti alapjai I. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1987.
- Szepesy László:** Gázkromatográfia. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1970.
- Tyihák Ernő:** A réteggromatográfia zsebkönyve. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979.
- Vernin, G.:** Vékonyréteg-kromatográfia a szerves kémiában. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1973.
- Vigdergauz, M. Sz.:** Gázkromatográfiai számítások. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983.