

Korszerű műszeres fémanalitikai eljárások: az AAS és az ICP-AES összehasonlítása

Eleonore Lickl*, Wien

Meghatározott időszakban megjelent tudományos munkákban azt vizsgáltuk, hogy az analitikai kémia elfogadott módszerei közül, meghatározott kutatási feladatok megoldására, mely eljárásokat alkalmazták. Ilyen összehasonlítás szakirodalmi közléseken alapulván általában nem végezhető el. Ha azonban számba vesszük a műszeres eljárásokat és figyelembe vesszük a készülégyártó cégek fejlesztési irányait és az újabban megjelent készüléktípusokat is, arra a következtetésre jutunk, hogy az AAS és ICP-AES technikák alkalmazása növekszik.

A fémanalízis műszeres eljárásai

Fémanalízisre, fémmennyiség meghatározására is, mintegy 150 különböző műszeres eljárás alkalmazható. Az 1. táblázat áttekintést nyújt a leggyakrabban használatos műszeres technikákról.

1. táblázat

A leggyakoribb műszeres technikák

Atomabszorpciós spektrofotometria	Tömegspektrometria
Spektrofotometria	Ionkromatográfia
Emissziós spektrometria	Részecske-indukált röntgensugár-emisszió
Polarográfia	Vékonyréteg-kromatográfia
Röntgen-fluoreszcencia-analízis	Amperometria
Aktiválásos analízis	Gázkromatográfia
HPLC	Kinetikai analízis
Potenciometria	Coulometria
Fluorometria	Papírkromatográfia
Áramló injekciós analízis	Konduktometria

Az atomabszorpciós spektrofotometria, a spektrofotometria és az emissziós spektrometria – ebben a sorrendben – állnak az élen. Az 1981-1988. években megjelent időszak tudományos közleményeiből [1] adódik ez az összehasonlítás. A műszeres analitikai eljárások alkalmazásának százalékos megoszlását a 2. táblázat mutatja, amelynek adatait az Analytical Abstracts adatbázisából [2] vették.

* Dipl.-Ing. Dr. Eleonore Lickl (HBLVA f. chemische Industrie, Wien) munkája, amely a Lebensmittel- und Biotechnologia osztrák folyóirat 1991/4. számában jelent meg "Moderne instrumentelle Metallanalysemethoden im Vergleich: AAS und ICP-AES" címmel.

A táblázatban a különböző fémeket (Ag, As, Au, Cr, Co stb.) és azok meghatározásának leggyakrabban használt analitikai eljárásait tüntettük fel. Az optikai eljárásokat a következők szerint foglalták össze: AAS, spektrofotometria, emissziós spektrometria, fluorimetria. Az említett fémek esetén az optikai eljárások állnak az első helyen. A következőkben a fém- és az elemanalízis legfontosabb műszeres eljárásait hasonlítjuk össze, figyelembe véve azt, hogy az ICP-AES a gyakorlatban az atomabszorpciós spektrometriával (AAS) együtt szerepel az „OPT” címszó alatt.

2. táblázat

A műszeres eljárások alkalmazásának százalékos megoszlása
1985 és 1988 között (1) szerint

	Ag	As	Au	Bi	Co	Cr	Cu	Fe
OPT	65,8	71,7	65,4	65,0	61,7	68,0	63,8	71,3
NUCL	10,5	5,0	11,0	0,9	3,8	6,1	4,0	5,3
ELEC	12,9	10,1	12,5	20,9	12,1	9,6	16,5	8,9
CHROM	2,7	8,3	6,8	7,7	15,7	9,6	6,7	4,9
MISC	8,1	5,0	4,2	5,5	6,7	6,6	8,9	9,6

	Ga	Hg	Mn	Mo	Sb	U	V	Total
OPT	72,0	64,4	73,8	75,9	68,4	56,4	70,9	67,4
NUCL	2,8	6,4	6,8	6,1	6,1	21,5	7,1	6,2
ELEC	11,9	14,4	8,0	10,6	14,8	11,4	9,3	12,3
CHROM	10,5	9,5	4,9	4,5	5,3	3,8	4,0	7,1
MISC	2,8	7,2	6,6	2,9	5,3	6,9	8,9	7,1

Rövidítések: OPT optikai eljárások, NUCL magkémiai eljárások, ELEC elektrokémiai eljárások, CHROM kromatográfiai eljárások, MISC egyéb eljárások

Az eljárás kiválasztása

A legcélszerűbb analitikai eljárás kiválasztásakor először az adott elemet és azután a mátrixot kell figyelembe venni. A láng AAS-rel mintegy 68 elemet lehet meghatározni. Az alkálifémek, valamint a Pb, a Cd és a Zn láng AAS-rel jobban, azaz kisebb koncentrációban mutatható ki, mint ICP-AES-sel. Az ICP-AES viszont más elemek, mint pl. a B, Si, W, V, valamint a foszfor, kén, nitrogén, a szén és a halogének kimutatására alkalmasabb.

Az AAS kiváló érzékenységgel változata az ET-AAS, amely elektrotermikus úton atomizál. Az atomok hosszabb tartózkodási ideje a szűk küvetatérben általában két nagyságrendet javítja kimutathatósági határt a láng-AAS-el összehasonlítva. Ezért alkalmas különösen a grafitkemencés-AAS nyomelemzésre, bár hátránya, az hogy csak 45 elem határozható meg segítségével. Ugyanis a V, W, Zr, a halogének, a kén és a

szén nem detektálhatóak, mivel azok emissziós vonalai vákuumban az ibolyán túl jelentkeznek. Különböző háttér-kompenzációs technikák (pl. Zeeman) hasznosak a bonyolultabb mátrixú minták mérésénél.

Az ICP-AES eljárás érzékenysége változó. Az egyes készülégyártók által a szakirodalomban megadott kimutatási határértékeket a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Az ICP-AES, a láng-AAS és a grafitkemencés atomizáló eljárások kimutatási határértékei $\mu\text{g/l}$ -ben a különböző készülégyártók adatai alapján

Elem	ICP-AES	láng-AAS	grafit-AAS	Elem	ICP-AES	láng-AAS	grafit-AAS
Ag	3	2	0,035	Li	0,6	2	0,2
Al	1,5	30	0,25	Mg	0,1	0,3	0,01
As	12	300	0,5	Mn	0,3	2	0,03
B	1,5	500	43	N	50	-	-
Ba	0,07	20	0,85	Na	1	0,2	0,005
Be	0,2	1	0,025	Ni	5,5	10	0,24
Br	6000	-	-	P	18	40000	110
C	65	-	-	Pb	14	10	0,28
Ca	0,03	1	0,03	Pt	20	100	3,5
Cd	1,5	2	0,01	S	20	-	-
Ce	7,5	10^5	-	Se	37	500	0,7
Cl	2×10^5	-	-	Si	5	300	0,75
Co	5	5	0,21	Sn	15	100	0,5
Cr	4	6	0,075	Sr	0,02	2	0,1
Cs	3200	4	0,55	Ti	0,6	100	2,5
Cu	2	3	0,3	U	18	40000	-
Fe	1,5	6	0,06	V	2	100	1,1
I	60	-	-	W	17	1000	-
K	10	3	0,02	Zn	0,9	1	0,0075
La	0,02	2000	-	Zr	1,5	1000	-

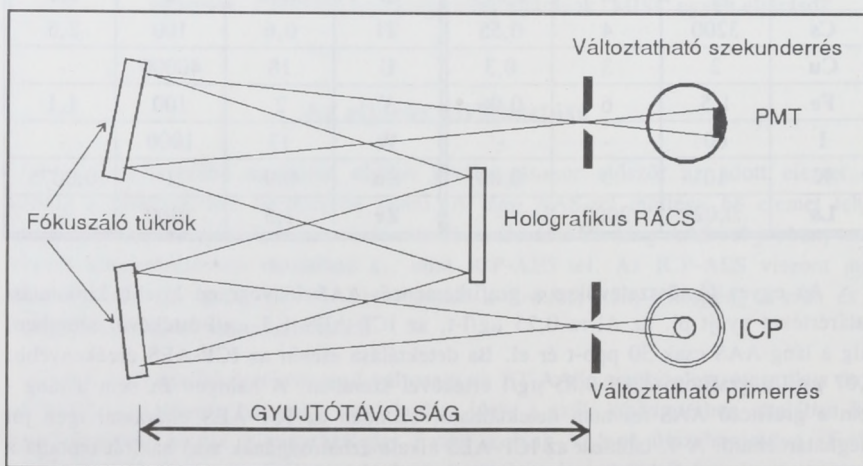
Az egyes fémösszetevőkre a grafitkemencés-AAS lényegesen kisebb kimutatási határértéket nyújt pl. az Al-ra $0,25 \mu\text{g/l}$ -t, az ICP-AES $1,5 \mu\text{g/l}$ -értékével szemben, míg a láng-AAS csak 30 ppb-t ér el. Ba detektálása esetén az ICP-AES érzékenyebb: $0,07 \mu\text{g/l}$ a grafitcső-AAS $0,85 \mu\text{g/l}$ értékével szemben. A halogén Br sem a láng - sem a grafitcső AAS-rel nem detektálható, azonban az ICP-AES eljárással igen jól meghatározható. A 4. táblázat az ICP-AES alkalmazhatóságának alsó határát mutatja a DIN 38 406.22 szerint.

Az ICP-AES alkalmazási tartományának alsó határértéke
(a DIN 38 406.22 szerint)

Elem	Elemzési hullámhossz (nm)	Alsó határérték (mg/l)	Elem	Elemzési hullámhossz (nm)	Alsó határérték (mg/l)
Ag	328,068	0,02	Mo	202,030	0,03
Be	313,042	0,002	Ni	231,604	0,02
Cd	228,802	0,01	Pb	220,353	0,1
Cr	267,716	0,01	Ti	334,941	0,005
Cu	324,754	0,01	V	292,402	0,01
Fe	259,940	0,02	Zn	213,856	0,005
Mn	257,610	0,002	Zr	343,823	0,01

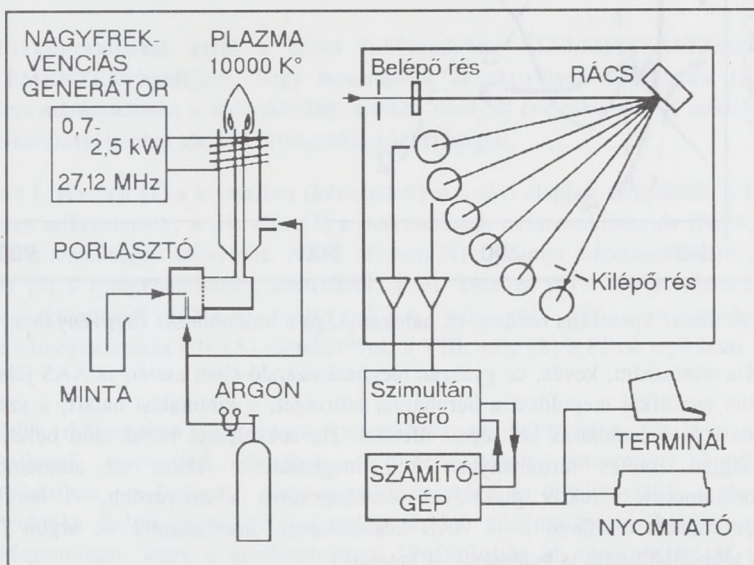
Az AAS egyelem - vizsgáló eljárás. A grafitcső-atomizálással néhány elemre igen jó kimutatási érzékenység érhető el. Hátrányként csak a csekély dinamikus mérési tartomány (2 nagyságrend) mutatkozik. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy a mérőoldat készítésekor gyakran több hígítási lépést szükséges alkalmazni míg az optimális mérési tartományt elérik, és mindegyik méréssorozatot megelőzően kalibrálást kell végezni.

Az ICP-AES gyorsaságával tűnik ki, míg a grafitkemencés-AAS ezzel összehasonlítva lassú eljárás. Az AAS-rel egy-egy minta mintegy 2-3 perc alatt mérhető. Minthogy azonban csak egy elemet lehet meghatározni egyidőben, ezért ez az eljárás igen hosszadalmas. Az AAS nagy előnye abban áll, hogy minden egyes elem és minden egyes mérési igény számára az optimális atomizáló feltételek beállíthatók. Ezenkívül előnye még, hogy számos szabványosított meghatározási eljárás alapja.



1. ábra: Monokromátor-felépítés szekvenciális emissziós analízishez

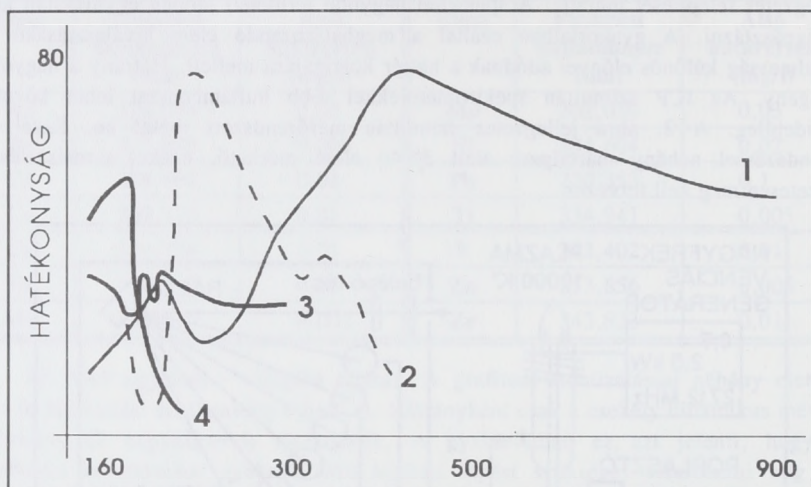
Az ICP-AES szekvenciális és szimultán üzemmódban is alkalmazható. A szekvenciális spektrométer olyan mérőrendszer, amely egy meghatározott időpontban csak egy elemet mér. Az 1. ábra a szekvenciális emissziós analízis monokromátorának jellegzetes felépítését mutatja. A spektrum nagyobb területeit időben egymásután kell végigpásztázni. A gyakorlatban ezáltal a meghatározandó elem kiválasztásakor a rugalmasság különös előnyei adódnak a háttér korrigálása mellett. Hátrány a nagyobb időigény. Az ICP szimultán spektrométerekkel több hullámhosszat lehet követni egyidejűleg. A 2. ábra jellegzetes szimultán mérőrendszert mutat be. Ezzel az elrendezéssel néhány másodperc alatt 30-40 elem mérhető, ezeket természetesen előzetesen meg kell tervezni.



2. ábra: A Simultán - ICP - Spektrométer vázlatos szemléltetése

A szimultán munkamódszer több elem meghatározásához előnyös dinamikus mérési tartományban, 5-6 dekádost meghaladóan. A nagy sókoncentráció nem okoz problémát. Az elérhető pontosság 0,1-1 % közé tehető, jobb mint az összehasonlított AAS eljárásnál. Az ICP-AES módszer alkalmazhatóságának határát egyes nehéz elemek vonalainak sokfélesége adja meg, ugyanis ebben az esetben az optikai rendszer felbontóképességével szemben nagyok a követelmények. Speciális porlasztó alkalmazásával a meghatározási határok már azáltal is kiterjeszthetők, hogy a plazmafáklyába kisebb cseppecskék kerülnek. Szervetlen és szerves oldószerek egyaránt használhatók. Az alkalmazott hőmérsékleten — ami 5000 és 10000 K° közötti — a vonalak között zavarás lép fel. A láng-AAS esetén ez az optikai jelenség nem lép fel, de ott ezzel szemben kémiai kölcsönhatás következhet be, ami az emissziós spektrometriánál nem jelentkezik. Az ultraibolya tartományban való mérésekhez vákuum monokromátort használnak. A monokromátor terében a levegő csak a látható tartományban ajánlott.

Egyes készülékek négy spektrális rendszert alkalmaznak a mérésre (3. ábra). Ezáltal a rendszer mindig a legkedvezőbb összeállításban automatikusan választja ki a szűrőt és a fotosokszorozót.



3. ábra: Spektrális rendszerek hatékonysága a hullámhossz függvényében

Kis mintaszám, kevés, de gyakran meghatározandó elem esetén az AAS jelenti az optimális analitikai megoldást a beruházási költséget, a kimutatási határt, a személyi ráfordítást és a fenntartás költségeit illetően. Ha sok elemet rövid időn belül, nagy pontossággal, széles tartományban kell meghatározni akkor az atomemissziós spektrofotometria induktív plazmával összekapcsolva a kedvezőbb. A beruházási költsége összehasonlítható a jó AAS készülékével, üzemeltetése az argon (10-20 l/perc) többletköltségét is beleszámítva megtérül.

Irodalom

- [1] T. Braun, S. Zsindely: Some recent trends in the use of instrumental methods for trace metal analysis; TRAC 9, 144-146, 1990.
- [2] Analytical Abstracts, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1981-1988.
- [3] H., J. Hoffmann, Schnelle Bestimmung von metallischen Kontaminaten in Lebensmitteln und ihren Rohstoffen durch ICP-AES und AAS. In: W Baltes (Hrsg.): Schnellmethoden zur Beurteilung von Lebensmitteln; Behr's Verlag Hamburg, 1987.
- [4] Varian Firmenschrift 1991.