

Braun Mihály¹ – Galbács Gábor²¹ Atomki, Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium² Szegei Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Aktuális kutatási irányzatok az indukciócsatolású plazma tömegspektrometriában

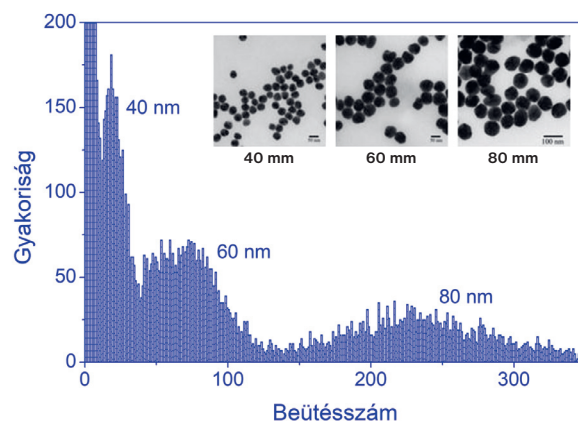
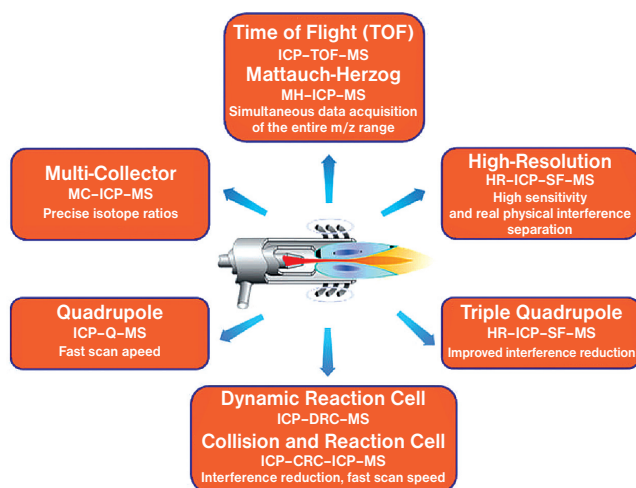
Bevezetés

Az indukciócsatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS) ma az egyik legszélesebb körben elterjedt, sokoldalú és hatékony nyomelem- és stabilizotópanalitikai módszer. Alkalmazásai a környezetvédelemtől és az anyagtudománytól az ipar különböző szektorain át az orvosi diagnosztikáig és a régészetig nagyon sok területre kiterjednek, ennek megfelelően az ICP-MS alapkutatási témák is igen sokrétűek. A szakirodalom éves termése alapján már közel két évtizede az ICP-MS és a lézerindukált plazma-spektrometria (LIBS) tekinthető az analitikai atomspektrometria két „szupersztárjának” [1–5].

Elterjedtsége miatt ma az ICP-MS-spektrométereknek már a sokadik generációja van forgalomban, és az egyes analitikai feladatokra külön-külön optimalizált kivitelű műszerek is kaphatók (pl. nagy felbontású tömeganalizátor, nagy adatgyűjtési sebességű elektronika, ütközési és reakciócellák az interferenciák csökkentésére stb., **1. ábra**).

Az ICP-MS-terület szakirodalmának bősége miatt a jelen köz-

1. ábra. Korszerű ICP-MS tömegspektrométer-változatok [3]



2. ábra. Ezüst nanorészecskék elegyének spICP-MS-hisztogramja és a részecskék elektronmikroszkópos képe

lemény szerzői semmiképpen nem vállalkozhatnak arra, hogy a rövid formátum adta keretek között részletes áttekintést nyújtsanak a terület kutatásairól – ehelyett mindössze arra töreksznek, hogy a főbb aktuális irányzatok („hot topics”) koncepcióját, fejlődését ismertessék röviden. Ezek a főbb irányzatok nagyjából ma a következők: i) részecskék karakterizálása, ii) biomolekulák analízise, iii) elem- és izotópeloszlások vizsgálata.

Részecskék karakterizálása

Az ICP-MS-kutatások egyik korszerű irányzata az ún. egyrészecske- (spICP-MS) módszer. Ez a módszer, amelyet Degueldre és társai 2003-ban vezettek be [6], nanorészecskék vizes diszperzióinak hatékony vizsgálatára alkalmas. A módszer alapját az ICP-MS-mérések időfelbontásos (time resolved analysis) üzemmódban való elvégzése képezi – kellően híg (pl. 10^4 – 10^6 /ml koncentrációjú) nanodiszperzió beporlasztásakor az egyes nanorészecskék ugyanis individuálisan detektálhatók. Mivel a jelcsúcsok magassága (területe) az egyes részecskékben található anyagmennyiséggel (térfogattal) lesz arányos, a jelek statisztikai kiér-



tékelése révén a részecskék koncentrációja és méreteloszlása megállapítható (2. ábra). Az ICP–MS-detektálás szelektivitása a részecskék elem- vagy izotóp-összetételének meghatározását is lehetővé teszi. Míg a hisztogramon a háttérjel Poisson-eloszlású, kis intenzitású csúcsként jelenik meg, addig a nanorészecskék log-normális függvényvel illeszthető csúcsot adnak, ezért a mérendő elem oldott és részecske formái elkülöníthetők. A mérés 100–120 s időtartama alatt több ezer vagy akár tízezer részecske jelcsúcsainak detektálása is megtörténik, ezért a kapott eredmények ismételhetősége kiváló. A mérés tehát gyors, megbízható és a jelek kalibrációihoz csak néhány ismert méreteloszlású nanorészecske-standard szükséges.

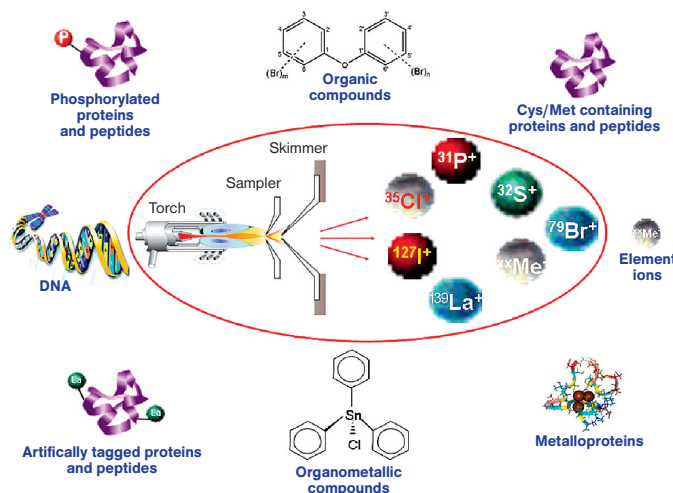
A nanodiszperziók fenti számos paraméterének együttes meghatározására más módszer (pl. pásztázó elektronmikroszkópia energiadiszperzív spektroszkópiával, UV–Vis-spektroszkópia, dinamikus fényszórásmérés, röntgen fotoelektron-spektroszkópia stb.) nem képes, ezért az spICP–MS-módszert mostanában komoly érdeklődés övezi a szakirodalomban [7, 8]. A műszerek érzékenysége jelenleg a 10–15 nm átmérőnél nagyobb nanorészecskék detektálását teszi lehetővé, bár egyes speciális esetekben nanokompozitok ultrakis méretű (pl. 1,6 nm-es) részecskéinek kimutathatóságát, sőt kvantitatív meghatározhatóságát is sikeresen demonstrálták [9]. A kimutathatóságot, illetve a méretbeli felbontást természetesen az is befolyásolja, hogy a detektált izotóp milyen gyakoriságú, illetve a plazmabeli mérési körülmények mennyire optimáltak [10]. A mérés kivitelezhetőségéhez az is fontos, hogy a szuszpenzió stabil maradjon a mérés ideje alatt, aminek biztosítására szonikálás és stabilizáló adalék hozzáadása (pl. poliakrilsav, citromsav, tanninsav stb.) szükséges.

A kutatások egyik fontos iránya azoknak a különleges spektrális zavaró hatásoknak a felderítése, amelyeket a nanodiszperziók jellegzetességei okoznak. Ezen hatások közé tartoznak az oldott anyagtól, a plazmában képződő többatomos adduktumoktól, a stabilizálószerrel és a többkomponensű nanorészecskék alkotóinak egymásra hatásától származó effektusok [11]. Megmutatható, hogy az ütközési cella és a nanodiszperzió hígításának körültekintő alkalmazása hatékony módszer a legtöbb zavarás hatásának csökkentésére.

A korszerű, sokadik generációs ICP–MS-készülékek ma már nem csak ms, de akár ms időfelbontással is lehetővé teszik az spICP–MS-mérések elvégzését [12]. Ez már lehetőséget ad a részecskejelnek az oldott anyag tartalomtól való jobb elkülönítésére, a mérések szélesebb koncentrációtartományban való elvégzésére és a nanorészecskék ionfelhője áthaladási idejének vizsgálatára is. Mindezek révén számos új alapvetési irány és alkalmazás számára adódik lehetőség. A legújabb publikációk például megmutatták azt is, hogy a normál (ms) és nagy (ms) időfelbontású mérések kombinálásával és az ionfelhő tulajdonságai alapján a nanorészecskék alakja (pl. gömb, pálcika, cső) és struktúrája (pl. ötvözet vagy mag-héj) is felderíthető, és kétkomponensű nanorészecskék pontos összetétele is meghatározható [13, 14]. Az spICP–MS-módszer sokoldalúságát, gyorsaságát és teljesítő-képességét jól jelzi gyors elterjedése. Sikeres alkalmazásainak száma ma már gyorsan emelkedik az olyan komplex, környezeti mintamatrixokban is, mint pl. a víz- [15], talaj- [16], élelmiszer- és biológiai minták [17], de legújabbban egyre több olyan sikeres kísérletről is beszámolnak, amelynek során individuális sejteket vizsgáltak (single cell ICP–MS vagy SC–ICP–MS) [18]. Különálló nukleáris részecskék (pl. törvényszéki vagy biztosítéki rendszerből származó minták) karakterizálásának lehetőségeit lézerablációs (LA) ICP–MS-módszerrel is vizsgálják [19].

Biomolekulák analízise

A biomolekulák vizsgálata sokféle analitikai kémiai kutatás fókuszában áll, a terület egyre növekvő gyakorlati jelentősége miatt. A kutatók hamar felismerték, hogy az ICP–MS-spektrometria kínálja ultranyomelem-analitikai lehetőségek igen előnyösen alkalmazhatók ezen a területen is (3. ábra). A biokémiai gyakorlatban korábban elterjedt más optikai módszerekhez képest



3. ábra. Biomolekulák analízise ICP–MS-módszerrel [3]

az ICP–MS főként igen alacsony kimutatási határaival, széles dinamikus tartományával, többféle komponens (elem) meghatározási lehetőségével és a méréseknek a mátrixtól való nagyfokú függetlenségével tűnik ki [3, 20].

A biomolekulákban előforduló fémek (pl. Fe, Cu, Zn) mellett egyes organogén elemek (pl. S, P, Se, I) érzékeny detektálhatósága révén az elmúlt egy-két évtizedben dinamikus fejlődő területté vált az ICP–MS alkalmazása sokféle bioaktív molekula, pl. fehérjék, nukleinsavak, foszfolipidek, fémorganikus vegyületek vagy növényvédő szerek kvantitatív meghatározására. Itt meg kell jegyezni, hogy a biomolekulák analízise területén hagyományosan alkalmazott módszerek kvantitatív célokra kevésbé alkalmazhatók a jelképzés összetettsége (pl. ESI–MS vagy MALDI–MS) vagy az érzéketlenség és szűk dinamikus tartomány (pl. 2D gélalapú elválasztástechnika) miatt. Az ICP–MS-meghatározási módszerek ezért a metallomika, proteomika és speciációs analitika fontos eszközeivé váltak [21, 22, 23].

Noha a kvantitatív meghatározások több esetben közvetlenül lehetségesek egyes kis tömegű heteroatomok (pl. P, S, Se) koncentrációjának mérése révén, a kimutatási határokat ilyenkor gyakran korlátozzák a jól ismert poliatomos zavaró hatások [2]. Ennek a problémának a kiküszöbölésére ma egyre gyakrabban alkalmazzák a biomolekulák elemekkel való szelektív megjelölésének módszerét („exogenous tagging”, „elemental labeling”). Az eljárás során egy olyan elemet kötnek a vizsgálandó biomolekulához, amely biológiai mátrixokban praktikusán nem fordul elő, ugyanakkor kis zavarások mellett jól detektálható. A gyakran alkalmazott módszerek közé tartozik a „címkézés” lantanida kelátképző reagensekkel vagy nanorészecskékkel (pl. Au, Ag), továbbá a fémtartalmú vegyületek (pl. CH₃Hg⁺, *p*-kloromerkuribenzoát, ferrocén) kapcsolása [20, 21]. Minden esetben feltétel, hogy az eljárás kémiája nagy szelektivitást, koncentrációarányosságot és biokompatibilitást kínáljon, emellett a címkével el-



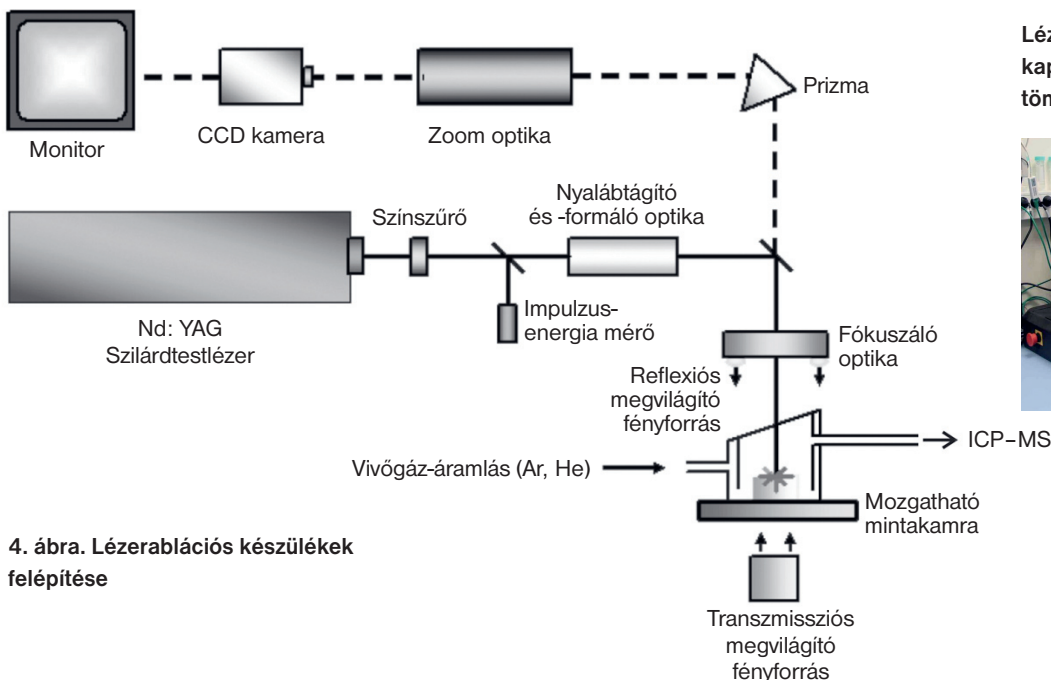
látott konjugátum elválasztására is kell találni alkalmasan egyszerű és hatékony módszert. A nehézségek ellenére az irodalomban már nagyszámú, sikeresen alkalmazott eljárást ír le [20]. A szerves elemeken alapuló címkézési eljárások használatának további előnye, hogy ezek olcsók és stabilak.

A kvantitatív bioanalitikai alkalmazások számára történő módszerfejlesztések során a megfelelő kalibrációs megoldások megtalálása is jelentős feladat. A biomolekulák sokfélesége miatt a mátrixazonos kalibráció lehetősége ugyanis korlátozott, mivel a legtöbb esetben nem állnak rendelkezésre megfelelő standardok. Noha alapvetően az alternatív kvantitatív eljárások pontosságát az ICP-MS-mérések pontossága még egyszerű (nem mátrixillesztett), közvetlen kalibráció esetén is könnyedén eléri vagy meghaladja (10–20% hiba), a nagyobb pontosságú mérésekhez leggyakrabban a standard addíciós és izotóphígításos kalibrációs módszereket alkalmazzák. Az izotóphígítás kimagszó pontosságot biztosít, azonban nem használható monoizotópos elemeknél (pl. P vagy As). A belső standard alkalmazásán alakuló korrekciós eljárás is jól használható, sok esetben kihasználva a biomolekulákban egyébként is jelenlévő egyes jól mérhető elemeket (pl. S, P) [21, 22].

Tekintettel arra, hogy a biomolekulák vizsgálata összetett biológiai mátrixokban történik, a mérések igen gyakran szükség van az ICP-MS különböző kromatográfiai műszerekhez (pl. GC, HPLC, HILIC, SEC) való kapcsolására is, sőt a legkorszerűbb megoldás az atomi és molekula-tömegspektrometria komplex alkalmazása (pl. ICP-MS és ESI-MS) [23, 24].

Elem- és izotópeloszlások vizsgálata lézerablációs ICP-MS (LA-ICP-MS) technikával

A lézerablációs induktív csatolású tömegspektrometria (LA-ICP-MS) hatékony technika szilárd minták közvetlen elemzésére. Ezzel a módszerrel mikroanalízis is végezhető, lehetséges mélység szerinti profil elemzése, valamint az elemeloszlások kétdimenziós térképezése. Az oldatos módszerekhez képest viszonylag csekély minta-előkészítést igényel. Mivel az analízis csupán csekély mértékben roncsolja a mintát (szabad szemmel nem, vagy alig kivehető módon), alkalmas régészeti anyagok, műtárgyak viz-



4. ábra. Lézerablációs készülékek felépítése

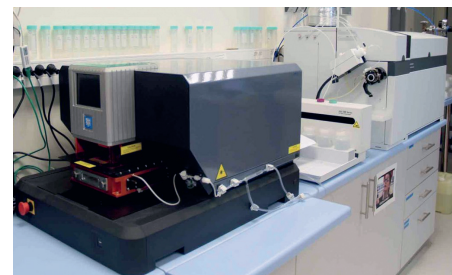
gátára is. Lényegesen érzékenyebb (optimális esetben a ng/kg is elérhető), mint a gyakran alkalmazott roncsolásmentes mikroelemanalitikai módszerek (pl. SEM-EDAX, PIXE) és alkalmas izotóparányok (pl. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) meghatározására is. Az LA-ICP-MS-módszerrel elemezhetőek vezető és nem vezető, átlátszó és áttetsző minták is. Olyan anyagok is elemezhetőek, melyeket igen nehéz oldatba vinni (pl. gyémánt, szilícium-karbid, különböző kerámiák). A forgalomban lévő lézerablációs készülékek viszonylag könnyen illeszthetők a különböző típusú ICP-MS-rendszerekhez (vö. 1. ábra).

A lézerablációs berendezések felépítését a 4. ábrán mutatjuk be. LA-ICP-MS célra elterjedten használják a 213 nm hullámhosszú (frekvencia-ötszörözött) Nd:YAG lézert, és a 193 nm hullámhosszú ArF excimerlézert. A mintát egy mozgatható mintatartó asztalon helyezik el. Mikroszkóp segítségével jelölik ki a vizsgált területet. A lézersugár átmérője általában 5–100 μm között állítható, az elterjedten használt kör keresztmetszet mellett a folt négyzet és téglalap alakú is lehet. A lézerimpulzus energiáját, a másodpercenkénti lövések számát, a folton töltött idő hosszát lehet beállítani. A képződő aeroszolt általában hélium vivőgáz szállítja az ICP-MS-készülék plazmájába [25].

Több lépésből álló folyamat végén kerülnek az ionok a detektorba, ezért a bejutó ionok gyakorisága nem biztos, hogy megegyezik a minta eredeti összetételével. A lézersugár és a minta felülete közötti kölcsönhatás (abszorpció, reflexió, hővezetés) anyagként változhat. Az ablációs folyamat által termelt aeroszol szemcsemérete és a szemcsék alakja függ a mátrixtól. Az ablációs folyamat nem feltétlenül sztöchiometrikus, az illékony komponensek nagyobb arányban kerülhetnek a plazmába. A képződő aeroszol összetétele sem biztos, hogy homogén. A transzportfolyamat során méret, illetve tömeg szerinti szeparálódás is bekövetkezhet. A plazmába jutó részecskék atomizációs-ionizációs folyamatai eltérhetnek. Az ionnyaláb összetétele időben változhat a tömegspektrométerben [26].

A fent említett folyamatok miatt a kvantitatív analízis az LA-ICP-MS-módszerrel lényegesen bonyolultabb feladat, mint a hagyományos „oldatos” ICP-MS-technikával. A koncentráció/jel függvény meghatározásának egyszerű módja, ha rendelkezésre áll a vizsgált mintához hasonló mátrixú tanúsított anyagminta

Lézerablációs berendezéshez kapcsolt induktív csatolású plazma tömegspektrométer (LA-ICP-MS)





(„certified reference material”: CRM). Ezek közül elterjedten használják a NIST SRM 610, 612, 614 és 616 üvegeket. Karbonátos mintákhoz az USG MACS-1 és USG MACS-3 standardokat, valamint az NRC FEBS-1 jelű hal hallócsontból készült referenciaanyagot. Haj- és körömmintákhoz a BCR CRM 397 használható [27–28].

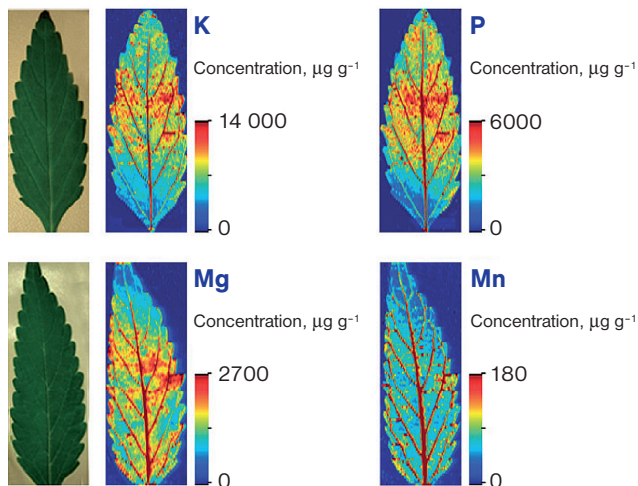
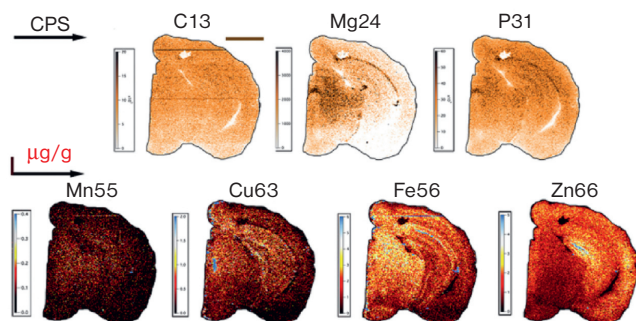
A kalibrációhoz használnak mátrixillesztett standardokat, amelyeket a mintával azonos alapanyagból készítenek. Leggyakrabban lítium-metaborátos ömlesztéssel, polimer gyantába ágyazással, vagy tablettapréseléssel készülnek a standardok. Bizonyos esetekben jól használható a „jelnormalizációs” módszer. Feltétele, hogy legyen olyan elem, melynek eloszlása viszonylag homogén a vizsgált mintában, és hasonló tulajdonságokat mutat az ablációs, transzport- és ionizációs folyamatokban. Ebben az esetben a vizsgált elem jelét a referenciaelem jelére normálják. Például haj- és körömmintáknál a kén, a csont-, cseppkő és csigahéj mintáknál a kalcium használható „referenciajelként” [29, 30]. Érdekes megoldás az ún. „folyadék-szilárd kalibráció”. Ennél a módszernél a mintából lézeralblációval előállított aeroszolhoz olyan aeroszolt kevernek hozzá, melyet oldatporlasztással állítanak elő. Az oldatból előállított aeroszol víztartalmát deszolvatáló berendezéssel távolítják el, hogy a plazmába az ablációval előállított száraz aeroszolhoz hasonló anyag kerüljön.

Az LA-ICP-MS-mérések eredményeit össze lehet vetni a hagyományos „oldatos” ICP-MS-mérésekkel. Kőzeteknél, fémeknél lehetőség van arra, hogy a mikrofúrással vett anyagot feloldják, és a keletkezett lyuk alján LA-ICP-MS-méréseket végezzenek.

A fémek elemzésénél általában elegendő egy-két forgács, melyeket polimer gyantába ágyaznak és megcsiszolnak, de jól használhatók a spektrográfiaiban megszokott próbatestek is. Kisebb tárgyak (pl. érmék, gyűrűk) közvetlenül is, előkészítés nélkül elemezhetők. A felszíni szennyezéseket az analízishez használnál nagyobb átmérőjű lézernyalábbal el lehet távolítani. Kalibrációhoz a spektrográfiai fémetalonok, standardok használhatóak. A kőzetek, üvegek, csontok és fogak, csigák, kagylók és korallak, toll- és körömminták elemzése is közvetlenül elvégezhető.

Az LA-ICP-MS-technika lehetővé teszi lágy szövetek vizsgálatát is (5. ábra). A növényekből készült szövetmetszetek közvetlenül vagy poliészter gyantába ágyazva elemezhetők (6. ábra). Az állati és humán mintákból (pl. máj, agy, szem, vese) 5–20 µm vastagságú metszeteket készítenek, és a teljes réteget ablálják. A réteg alá vagy fölé belső standardként aranyat párologtatnak. Biológiai minták elemzésénél problémát jelenthet, hogy a mátrix mintán belül is változhat. A mátrixazonos kalibráció ilyenkor különösen fontosá válik. Cellulózban gazdag növényi mintáknál sikerrel alkalmaztak standard oldattal átítatott papírcsíkokat. Ál-

5. ábra. Elemek eloszlása egér agyában LA-ICP-MS-mérések alapján [32]



6. ábra. Elemek eloszlása a szálkamenta (*Elsholtzia splendens*) levelében [33]

lati szöveteknél pedig a fixáláshoz használt műgyantába kevert standardokkal kalibráltak [25].

Az izotóparány-mérések az izotópos nyomjelzéses módszereknél, az eredetvizsgálatoknál fontosak a bioanalitikában. Izotóparány-méréseket használnak a geokronológiában (pl. U/Pb), de fontosak a nukleáris iparban is. Az ICP-ionforrás instabil, és ehhez hozzájön a lézeralbláció okozta bizonytalanság. A kvadrupólus (ICP-QMS) rendszerekkel 0,2–1% relatív hiba érhető el, ha oldatporlasztást használnak. Lézeralbláció (LA-ICP-QMS) esetén ez 10–50%-ra nőhet. Az izotóparány-méréseknél számolni kell az izobár és a poliatomos zavarással, a tömeg-diszkriminációval, a detektor holt idejével, a memóriahatással, a lézeralblációhoz kötődő izotópfractionálódással és mátrixhatásokkal [31]. A frakcionálódást csökkenteni lehet nagyobb energiasűrűségű lézerral (kb. 10^9 Wcm^{-2}). A lézeralbláció közbeni frakcionálódás általában nem jelent jelentős gondot, ha ugyanazon elem izotópjainak arányát határozzák meg (pl. $^{67}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$), de jelentős lehet különböző elemek izotópjai esetében (pl. $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$). Ezeket a hibákat tanúsított izotóparány referenciamintákkal lehet kiküszöbölni. Az ütközési/reakciócellákkal kiegészített ICP-QMS-készülékek már képesek a molekulaionok okozta zavaró hatások kiküszöbölésére, a két kvadrupólus egység közé helyezett ütközési cellával pedig olyan zavaró hatások is megszüntethetők, melyek egyéb módon nem (pl. a ^{204}Hg és a ^{204}Pb elkülöníthető NH_3/He reakciógáz használatával, mert a Hg^+ -ion elveszíti a töltését, a Pb^+ viszont nem). Ezek a technikák jelentős lökést adtak a geokémiai kutatásoknak, mert olyan elemek izotópjai is mérhetővé váltak, melyeket a hagyományos izotóparány-mérési módszerekkel (pl. termikus ionizációs tömegspektrometria, TIMS) nem lehetett vizsgálni (pl. Fe-, Si-izotópok).

A multikollektoros (MC) készülékek lényegesen nagyobb precizitású izotóparány-méréseket tesznek lehetővé (0,01–0,1% relatív szórás is elérhető), míg a nagy felbontású („sector field”) készülékekkel a poliatomos interferenciák többsége kiküszöbölhető.

Köszönetnyilvánítás. Galbács Gábor köszöni az EFOP-3.6.2-16-2017-00005 által nyújtott pénzügyi támogatást a projekt számára.

IRODALOM

- [1] Winefordner, J. D.; Gornushkin, I. B.; Correll, T.; Gibb, E.; Smith, B. W.; Omenetto, N.: J. Anal. At. Spectrom. (2004) 19, 1061–1083.



- [2] Záray, Gy. (szerk.): Az elemanalitika korszerű módszerei, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2006.
- [3] Pröfrock, D.; Prange, A.: Appl. Spectrosc. (2012) 66, 843–868.
- [4] Limbeck, A.; Galler, P.; Bonta, M.; Bauer, G.; Nischkauer, W.; Vanhaecke, E.: Anal. Bioanal. Chem. (2015) 407, 6593–6617.
- [5] Galbács, G.: Anal. Bioanal. Chem. (2015) 407, 7537–7562.
- [6] Degueldre, C.; Favarger, P. Y.: Colloids Surf. A. (2003) 217, 137–142.
- [7] Lee, S.; Bi, X.; Reed, R.B.; Ranville, J.F.; Herckes, P.; Westerhoff, P.: Environ. Sci. Technol. (2014) 48, 10291–10300.
- [8] Montaña, M. D.; Olesik, J.W.; Barber, A.G.; Challis, K.; Ranville, J.F.: Anal. Bioanal. Chem. (2016) 408, 5053–5074.
- [9] Sági, A.; Kéri, A.; Kálomista, I.; Dobó, D.G.; Szamosvölgyi, Á.; Juhász, K.L.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Galbács, G.: J. Anal. At. Spectrom. (2017) 32, 996–1003.
- [10] Kálomista, I.; Kéri, A.; Galbács, G.: Talanta (2017) 172, 147–154.
- [11] Kálomista, I.; Kéri, A.; Galbács, G.: J. Anal. At. Spectrom. (2016) 31, 1112–1122.
- [12] Montaña, H. D.; Badiei, H. R.; Bazargan, S.; Ranville, J.F.: Environ. Sci.: Nano (2014) 1, 338–346.
- [13] Kálomista, I.; Kéri, A.; Ungor, D.; Csapó, E.; Dékány, I.; Prohaska, T.; Galbács, G.: Colloquium Spectroscopicum Internationale XL, Pisa, Italy, 2017, Paper III/PP-23.
- [14] Wang, J.; Lankone, R. S.; Reed R. B.; Fairbrother H.D.; Ranville, J. E.: Nanoimpact (2016) 1, 65–72.
- [15] Mitrano, D. M.; Ranville, J. E.; Bednar, A.; Kazor, K.; Hering A.S.; Higgins, C. P.: Environ. Sci.: Nano (2014) 1, 248–259.
- [16] Navratilova, J.; Praetorius, A.; Gondikas A.; Fabienke W.; von der Kammer, E.; Hofmann, T.: Int. J. Environ. Res. Public Health (2015) 12, 15756–15768.
- [17] Peters R.; Herrera-Rivera Z.; Undas A.; van der Lee M.; Marvin H.; Bouwmeester, H.; Weigel, S.: J. Anal. At. Spectrom. (2015) 30, 1274–1285.
- [18] Miyashita, S.; Fujii, S.; Shigeta, K.; Inagaki, K.: In Metallomics: Recent Analytical Techniques and Applications; Y. Ogra, T. Hirata; Eds.; Springer, Tokió, 2017, 107–124.
- [19] Mácsik Z., Vajda N., Széles, É.; Katona, R.: IAEA Safeguards symposium, Vienna, 2010, Paper IAEA-CN-184/177.
- [20] Liu, Z.; Li, X.; Xiao, G.; Chen, B.; He, M.; Hu, B.: Trends in Anal. Chem. (2017) 93, 78–101.
- [21] Bettmer, J.; Montes Bayón, M.; Encinar, J. R.; Fernández Sánchez, M. L.; del Rosario Fernández de la Campa, M.; Sanz Medel, A.: J. Proteomics (2009) 72, 989–1005.
- [22] Wang, M.; Feng, W.-Y.; Zhao, Y.-L.; Chai, Z.-F.: Mass Spectrom. Rev. (2010) 29, 326–348.
- [23] Hann, S.; Dernovics, M.; Koellensperger, G.: Current Opinions in Biotech. (2015) 31, 93–100.
- [24] Victor, G. M.; Tatár, E.; Virág, I.; Cseh, E.; Fodor, F.; Záray, Gy.: Anal. Bioanal. Chem. (2005) 383, 461–466.
- [25] Limbeck, A.; Galler, P.; Bonta, M.; Bauer, G.; Nischkauer, W.; Vanhaecke, E.: Anal. Bioanal. Chem. (2015) 407, 6593–6617.
- [26] Agatemor, C.; Beauchemin, D.: Anal. Chim. Acta. (2011) 706, 66–83.
- [27] Sinclair, D.J., Kinsley, L.P.J., McCulloch, M.T.: Geochim. Cosmochim. Acta. (1998) 62, 1889–1901.
- [28] Perkins, W.T.; Fuge, R.; Pearce, N.J.G.: J. Anal. At. Spectrom. (1991) 6, 445–449.
- [29] Phung, A.T.; Baeyens, W.; Leermakers, M.; Goderis, S.; Vanhaecke, F.; Gao, Y.: Talanta (2013) 6–14.
- [30] Jochum, K.P.; Scholz, D.; Weis, U.; Wilson, S.A.; Yang, Q.; Schwalb, A.; Börner, N.; Jacob, D.E.; Andreea, M.O.: Chem. Geol. (2012) 318, 31–44.
- [31] Pozebon, D.; Scheffler, G.L.; Dressler, V.L.; Nunes, M.A.G.: J. Anal. At. Spectrom. (2014) 29, 2204–2228.
- [32] Harel, D.J.; Kysenius, K.; Paul, B.; Knauer, B.; Hutchinson, R.W.; O'Connor, C.; Fryer, F.; Hennessey, T.P.; Bush, A.I.; Crouch, P.J.; Doble P.A.: J. Visualized Experiments (2017) 119, 1–8.
- [33] Becker, J.S.; Zoriy, M.; Wu, B.; Matusch, A.; Becker, J.S.: J. Anal. At. Spectrom. (2008) 23, 1275–1280.

Bozóki Zoltán – Szabó Anna – Ajtai Tibor – Szabó Gábor

■ MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport | Szegedi Tudományegyetem, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

A fotoakusztikus gázdetektálás gyakorlati alkalmazásai

Bevezetés

A gázkoncentrációt mérő műszerek piacán egyre jelentősebb szerephez jutnak az optikai abszorpciós spektroszkópián alapuló mérési módszerek, sok esetben háttérbe szorítva az alternatív mérési módszereket (pl. szilárdtest-szenzorok, katalitikus érzékelők stb.). Ehhez a gyors népszerűség-növekedéshez szükséges hajtóerőt döntő mértékben a spektroszkópiai módszerek megbízhatósága, szelektivitása biztosítja, mivel egy molekula optikai abszorpciós spektruma jellemzően azonosíthatóvá teszi a molekulát még egy sokkomponensű gázkeverék esetében is. A fotoakusztikus spektroszkópia egyike a látványosan fejlődő spektroszkópiai módszereknek, ami nagyrészt a módszer egyedi előnyeinek köszönhető.

Jelen dolgozat keretében megvizsgáljuk, hogy melyek azok az alkalmazási területek, ahol a fotoakusztikus módszer a legelőnyösebben használható, és arra a következtetésre jutunk, hogy mind ez idáig a módszer egy speciális változata, amit a továbbiakban differenciális fotoakusztikának fogunk nevezni, terjedt el leginkább

a gyakorlatban. A differenciális fotoakusztika legfontosabb jellemzője, hogy az alkalmazott fotoakusztikus rendszer kétcsatornás, és segítségével két, egymástól csak kismértékben eltérő gázáramban a két gázáram közötti kis koncentrációkülönbségek nagy pontosságú mérésére alkalmas (**1. ábra**).

A dolgozat felépítése a következő: a következő fejezetben ismertetjük a fotoakusztika alapjait és azokat az előnyös tulajdonságokat, amelyek a módszer gyakorlati elterjedését elősegítik. Ezután bemutatjuk a fotoakusztikus módszer néhány gyakorlati alkalmazását. Végül a módszer lehetséges új fejlődési irányait mutatjuk be.

A fotoakusztika alapjai

A fotoakusztikus jelkeltés alapja, hogy ha egy anyagmintában, amely lehet gáznemű, folyékony vagy akár szilárd halmazállapotú is [1], időben változó mértékben fényt nyelődik el, akkor a mintában (illetve annak környezetében) akusztikus jel (hanghullám) keletkezik, melyet egy, a zárt vagy kvázizárt gáztérhez illesztett