

Atomabszorpciós spektrometriai kutatások optikai egykristályok vizsgálatára

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

György Krisztina

Témavezető: Dr. Bencs László

tudományos főmunkatárs, PhD

MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont

Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar

Kémia Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Inzelt György

Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia doktori program

Programvezető: Dr. Zárny Gyula

2013

Bevezetés

Az optikai egykristályok ipari felhasználhatóságát optikai tulajdonságaik (pl. fotorefraktivitás, frekvencia-kétszerezés) határozzák meg. A kristályok optikai tulajdonságai azok szerkezetétől és összetételétől függenek. Meghatározó lehet egy adalékelem, (vagy kedvezőtlen esetben szennyezőelem) beépülése a kristályba, de ennek hatása attól függ, milyen kristály, melyik elemet, mekkora koncentrációban tartalmazza. További kérdés, hogy az adalékolni kívánt elem a növesztés során milyen mértékben épül be a kristályba és milyen koncentrációprofilja alakul ki a kristály hossz tengelye mentén. Az adalékelemek beépülése ugyanis gyakran nem egyenletes és elemtől, valamint kristálytípustól függően rendkívül különböző mértékű lehet. Mind az optikai tulajdonságok értelmezése szempontjából, mind az optimális növesztési paraméterek meghatározásához fontos információ tehát az adalékelemek koncentrációja a vizsgált kristályokban vagy azok bizonyos részeiben (pl. teteje, alja) és a növesztési maradékban. Az optikai egykristályok adalék-, illetve szennyezőelem-tartalmának meghatározását laboratóriumunkban lángatomabszorpciós (FAAS), kisebb koncentrációk esetén pedig grafitkemencés atomabszorpciós (GFAAS) spektrometriával végezzük.

Az atomabszorpciós analitikában általában oldatos mintabeviteli módszereket alkalmaznak, a szilárdmintás módszerek alkalmazása, az erre irányuló kutatás viszonylag ritka, kuriózumnak tekinthető. Az atomabszorpciós technikák közül a GFAAS az egyetlen, amely közvetlenül, technikai átalakítások nélkül alkalmas szilárdmintás analitikára, melynek több előnye is van az oldatos GFAAS-sal szemben: jobb kimutatási képesség, rövidebb elemzési idő, kisebb esély a minta elszennyeződésére, az oldószer okozta zavaróhatások kiküszöbölése. Azonban, mivel a szilárdmintás analitikában a bemért minta mennyisége nagyságrendekkel több lehet, mint oldatos mintabevitel esetén, a spektrális és a nem-spektrális zavaróhatások is jelentősek lehetnek.

Célunk volt megbízható szilárdmintás GFAAS módszer kidolgozása vassal, illetve mangánnal adalékolt LiNbO_3 (lítium-niobát) egykristályok elemzésére.

A ritkaföldfémek GFAAS meghatározása során, ha azt végein fűtött kemencében végezzük, memóriahatás lép fel. Ennek megszüntetésére vagy csökkentésére többféle megoldás található az irodalomban. Ezek közül az egyik lehetőség a mintaalkotók halogénezése. A szakirodalomban közölt halogénezési eljárások többsége azonban szükségessé teszi a grafitkemence gázbevezető rendszerének a módosítását.

Célunk volt az erbiummal, illetve neodímiummal adalékolt LiNbO_3 , valamint Bi_2TeO_5 (bizmut-tellurit) kristályok elemzésekor fellépő memóriahatás csökkentése egy új halogénezési eljárással, amely nem teszi szükségessé a grafitkemence gázbevezető rendszerének a módosítását.

Alkalmazott kísérleti módszerek

Mintaelőkészítés, egyéb eljárások

A mintavétel során a növesztett kristályok különböző részeiből gyémántélű vágókoronggal vágtak szeleteket a növesztési tengelyre merőlegesen. A kb. 1-2 g tömegű kristályszeleteket etanolban és aceton-etanol elegyben mostuk, majd száradás után achátmozsárban elporítottuk. A keresztszennyeződések elkerülése céljából mindkét fajta kristály porításához a kristály saját mozsarát használtuk, amely kizárólag LiNbO_3 , illetve Bi_2TeO_5 porítására szolgált. Szilárdmintás mérésekhez további mintaelőkészítést nem végeztünk. Oldatos mérésekhez a kristálymintákat feltártuk. Ehhez a beméréseket kalibrált elektronikus analitikai mérlegen végeztük.

A szilárdmintás GFAAS kísérletekhez a beméréseket kalibrált mikromérlegen végeztük. Az elporított kristálymintákat hajlított grafitplatformokra mértük be. A minták bemérése előtt 10-20 μL vak-, illetve kalibráló oldatot pipettáztunk a platformokra, amelyeket elektromos rezson beszárítottunk. A bemért mintát tartalmazó platformot műanyag csipesszel juttattuk be a grafitkemencébe a cső végén keresztül, miután lecsavartuk az optikai ablakokat. A platformot vékony (sárga), műanyag mikropipetta-hegyek segítségével igazítottuk a kemence középső részére. A pipettahegyeken előzőleg megjelöltük a távolságot, amely jelezte a platform kívánt pozícióját a kemencében. A platform elhelyezése után a kvarcablakokat visszacsavartuk, majd lefuttattuk a hevítési programot és elvégeztük a mérést.

A halogénezést CCl_4 -dal végeztük, melynek 20 μL -jét a grafitkemencébe pipettáztuk. Ezután egy erre a célra kidolgozott hevítési programmal a CCl_4 -ot részlegesen elpárologtattuk, majd a kemencében maradó mennyiséggel halogéneztünk.

Műszerek, mérési körülmények

A GFAAS elemzéseket az MTA Wigner SZFI-ben végeztük, Carl Zeiss AAS-3 (Jena, Németország) típusú atomabszorpciós spektrométeren, amelyhez végein fűtött Carl Zeiss EA-3 típusú grafitcsöves elektrotermikus atomizáló egységet kapcsoltunk. A pirolitikus grafit borítású

grafitcsövekbe az oldatok, illetve a CCl_4 20 μL -nyi mennyiségét MPE típusú automata mintabemérő egységgel pipettáztuk. Háttérkorrekciós célra a spektrométer folytonos színképű fényforrásait használtuk, az UV tartományban deutériumlámpát, a látható tartományban pedig wolfram-halogenid lámpát. Elem-specifikus fényforrásként a meghatározandó elemek vájtkatódlámpáit (Cathodeon, Cambridge, Anglia) alkalmaztuk. Öblítőgázként nagy tisztaságú (4N5) argont használtunk 1000 cm^3/min külső áramlási sebességgel.

A grafitkemence hőmérsékletének kalibrációját egy automatikus optikai pirométerrel végeztük, amelyet a mintaadagoló nyíláson keresztül a grafitkemence belső falára fókuszáltunk. A pirométer a kemencefal hőmérsékletét követi a 20-2800 °C-os tartományban, a 2,5 μm -es sugárzás detektálásával. A pirométer kalibrációjához és a kemencefalnak a feketetest hősugárzásához viszonyított emisszivitásának a meghatározásához NiCr-Ni és PtRh-Pt termoelemeket használtunk.

A kidolgozott elemzési módszerek megbízhatóságát több független analitikai módszerrel ellenőriztük: röntgenfluoreszcens spektrometriával (XRF), lángatomabszorpciós spektrometriával (FAAS), induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriával (ICP-OES) és induktív csatolású plazma tömegspektrometriás (ICP-MS) módszerrel.

Az energiadiszipatív XRF elemzéseket az Antwerpeni Egyetemen végezte Bencs László és Katleen van Meel Epsilon 5 (PANalytical, Almelo, Hollandia) típusú, nagyenergiájú spektrométerrel, amely 600 W-os Gd-anóddal és nagy tisztaságú Ge-detektorral működik. A méréseket vákuumban, a minták forgatása közben végezték, 1000 s mérési idővel.

Az FAAS elemzéseket az MTA Wigner SZFI-ben végeztük, Varian AA-20 lángatomabszorpciós spektrométerrel. Levegő-acetilén lángot használtunk egy 10 cm-es égőfejjel. Fényforrásként ugyanazokat a vájtkatódlámpákat használtuk, mint a GFAAS méréseknél.

Az ICP-OES elemzéseket az ELTE TTK Kémiai Intézetében végezte Varga Imre Péter, Labtam 8440 Plasmalab típusú spektrométerrel, amely polikromátorral és monokromátorral is fel volt szerelve.

Az ICP-MS elemzéseket az MTA EK IKI-ben végeztük Stefánka Zsolt, Széles Éva és Fél Kornél segítségével. Méréseinket nagyfelbontású, kettős fókuszálású, mágneses szektorteretes tömegspektrométerrel végeztük, amely elektronsokszorozóval volt felszerelve.

Eredményeim értelmezéséhez felhasználtam Alföldy Bálint EPMA (röntgen elektronmikroszkop) elemzéseit, melyeket az MTA EK AEKI-ben végzett Link típusú Si(Li) detektorral felszerelt PHILIPS 505 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal. Felhasználtam továbbá Osán János XANES (röntgen abszorpciós él-közeli szerkezet) vizsgálatait, melyeket Hamburgban, a HASYLAB DORIS III szinkrotronyűrűjének L mikrofluoreszcencia-sugárnyalábjánál végezték.

Új tudományos eredmények

1.) Új, szilárdmintás GFAAS módszert dolgoztam ki Mn és Fe adalékelemek meghatározására LiNbO₃ optikai egykristályból. A mérési körülményeket az oldatosan felvett Welz-féle előkezelési és atomizációs görbék alapján optimáltam. A kalibrációt a hárompont-becsléses standard addíciós módszerrel végeztem. A kidolgozott SS-GFAAS módszer megbízhatóságát több, független analitikai módszerrel ellenőriztük. Az új SS-GFAAS módszer megoldást jelenthet erős nem-spektrális zavaróhatások fellépésére, pl. egy nehezen párolgó mátrix jelenlétében. A módszer rendkívül rugalmas, ezért széles koncentrációtartomány meghatározására alkalmas, akár az ICP-MS technikáéval összemérhető kimutatási képességet is elérheti.

2.) Kidolgoztam egy új számítási módszert a kimutatási határ becslésére a hárompont-becsléses standard addíciós módszer szilárdmintás GFAAS-beli alkalmazása esetén. Eszerint a mért koncentrációt kell megszorozni az addíciós görbe pontjainak számításához felhasznált és a platformra maximálisan bemérhető mintatömegek arányával. Mivel a mérési körülmények rugalmasan a minta koncentrációjához igazíthatók, az így számított kimutatási határ csak az adott körülmények között elérhető kimutatási képességet tükrözi, nem pedig a módszer valódi határait.

3.) Új számítási módszert dolgoztam ki az elérhető legjobb kimutatási határ becslésére a hárompont-becsléses standard addíciós módszer alkalmazása esetén. Ennek alapja, hogy a mérési körülmények érzékenységet a karakterisztikus tömegek számszerűen tükrözik. Ezért referenciaként a lehető legérzékenyebb körülményekhez, illetve az azt jellemző karakterisztikus tömeghez viszonyítjuk az aktuális SS-GFAAS mérés érzékenységét és karakterisztikus tömegét. Az elérhető legjobb, „elméleti” kimutatási határt úgy becsülhetjük meg, hogy az aktuális SS-GFAAS mérési körülmények között számított kimutatási határt elosztjuk a SS-GFAAS és a lehető legérzékenyebb, oldatmintás mérési körülményeket jellemző karakterisztikus tömegek arányával. A Mn esetében nem végeztünk mérést a lehető legérzékenyebb körülmények között, ezért csak az adott elemzővonalon elérhető legjobb kimutatási határt tudtam megbecsülni. A Fe elméleti kimutatási határa alapján a kidolgozott SS-GFAAS módszerrel elérhető az ICP-MS technikáéval összemérhető kimutatási képesség.

4.) Új halogénezési eljárást alkalmaztam nehezen párolgó mintaalkotók grafitkemencében fellépő memóriahatásának kiküszöbölésére, amelynek lényege, hogy a grafitkemencébe folyékony CCl₄-ot pipettázunk, majd azt részlegesen elpárologtatjuk és a kemencében maradó CCl₄-dal halogénezünk. Ez az eljárás egyszerűbb és olcsóbb az irodalomban közölt eljárások többségénél, mert azokkal ellentétben nem teszi szükségessé a GFAAS spektrométer gázbevezető rendszerének a

módosítását. Ez a halogénezési eljárás alkalmas használt, szennyezett grafitcsövek és platformok tisztítására és azok pirolitikusgrafit-rétegének a regenerálására.

Igazoltam, hogy az új CCl_4 -os halogénezési eljárással hatékonyan csökkenthető az Er és a Nd grafitkemencében fellépő memóriahatása. A kemencében maradó kloridok azonban jelescsökkentő hatást fejthetnek ki a következő mérések során. Mindez feltárt Bi_2TeO_5 és LiNbO_3 mátrixok jelenlétében és mátrixot nem tartalmazó közegben is igaz. A vizsgált közegekben mind az Er, mind a Nd esetében feltehetően tovább javítható a halogénezési eljárás hatékonysága annak további optimalizálásával.

5.) A CCl_4 -os halogénezési eljárás felhasználásával új GFAAS módszert dolgoztam ki Er és Nd adalékelemek meghatározására Bi_2TeO_5 optikai egykristályokból. Ennek lényege, hogy a hagyományos GFAAS hevítési program tisztítási lépését a halogénezési eljárással helyettesítjük és egy-egy mérési sorozat (3-5 mérés) végén ezt a módosított hevítési programot alkalmazzuk. Ezután célszerű egy vak mérést beiktatni a kemencében maradó kloridok eltávolítása céljából. A kalibrációt egyszerű vizes összehasonlító oldatokkal végeztem. A kidolgozott új GFAAS módszerrel az Er esetében $0,18 \mu\text{g/g}$, a Nd esetében $2,5 \mu\text{g/g}$ kimutatási határt értem el a szilárd kristályra vonatkoztatva. A kidolgozott módszer megbízhatóságát XRF spektrometriával ellenőriztük.

Közlemények

Az értekezéshez kapcsolódó folyóiratcikkek

1.) László Bencs, Krisztina György, Márta Kardos, János Osán, Bálint Alföldy, Imre Varga, Zsolt Ajtony, Norbert Szoboszlai, Zsolt Stefánka, Éva Széles, László Kovács, *Determination of trace elements in lithium niobate crystals by solid sampling and solution-based spectrometry methods*, **Analytica Chimica Acta**, 726 1-8 (2012).

2.) Krisztina György, Zsolt Ajtony, Katleen Van Meel, René Van Grieken, Aladár Czitrovszky, László Bencs, *Fast heating induced impulsed halogenation of refractory sample components in electrothermal atomic absorption spectrometry by direct injection of a liquid halogenating agent*, **Talanta**, 85 1253-1259 (2011).

Az értekezéshez kapcsolódó konferencia poszter és előadás

3.) György Krisztina, Ajtony Zsolt, Bencs László, *Nehezen párolgó mintakomponensek halogénezése grafitkemencés atomabszorpciós meghatározáshoz*; **56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés**, Veszprém, 2013. júl. 1-3, (poszter).

4.) György Krisztina, Ajtony Zsolt, Varga Imre, Széles Éva, Stefánka Zsolt, Bencs László, *Lítium-niobát kristályok adalékelemeinek szilárdmintás és oldatos grafitkemencés atomabszorpciós meghatározása*, **56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés**, Veszprém, 2013. júl. 2, (előadás).

Az értekezéshez nem kapcsolódó folyóiratcikkek

5.) Zsolt Ajtony, Norbert Szoboszlai, Emőke Klaudia Suskó, Pál Mezei, Krisztina György, László Bencs, *Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content*, **Talanta**, 76 627-634 (2008).

6.) Krisztina György, László Bencs, Pál Mezei, Tamás Cserfalvi, *Novel application of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge: Atomic absorption spectrometry studies*, **Spectrochimica Acta Part B**, 77 52-57 (2012).

Az értekezéshez nem kapcsolódó konferencia poszterek

7.) Mezei Pál, Cserfalvi Tamás, Bencs László, György Krisztina: *Elektrolitkatódos atmoszférikus kisülés vizsgálata atomabszorpciós spektroszkópiával*; **Kvantumelektronika 2008**, VI. szimpózium a hazai kvantumelektronikai kutatások eredményeiről, Budapest, 2008. okt. 17.

8.) Pál Mezei, Tamás Cserfalvi, László Bencs, Krisztina György: *Investigation of the metal distributions in the plasma of the Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharge*; **Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVI**, Budapest, 2009. szept. 2.