

Zárójelentés (2006) Beszámoló. OTKA T038017

A mellékelt publikációs listán a 2., 5. és 6. sorszámú folyóiratcikkek az elektrotermikus párologtatással (electrothermal vaporization: ETV) végzett mintabevitel elvi (alaptudományos) kérdéseivel foglalkoznak. E kutatásokat, az OTKA Irodának bejelentett, nemzetközi kutatási együttműködés keretében végeztük a Delft University of Technology, Faculty of Applied Sciences, Materials Science Department (The Netherlands) intézménnyel. Együttműködő partnerünk a holland laboratórium részéről annak vezetője, Dr. Margaretha T.C. de Loos-Vollebregt associate professzor volt, aki a Spectrochimica Acta Part B folyóirat európai szerkesztőjeként a terület elismert szaktekinélye. A kutatásokhoz csatlakozott Dr. Salvador Maestre, a Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Food Sciences, University of Alicante (Spain) tudományos munkatársa. A holland laboratóriumban a magam részéről két alkalommal egy-egy hónapot dolgoztam (2002 és 2004 márciusában). A kísérleti anyag feldolgozásával nyert eredményeket három tudományos közleményben ismertettük a szakterület egyik legtekinélyesebb folyóiratában (impakt faktora: 3,086).

A **2. sz. közleményben** leírt kísérleti munkához nagy felbontóképességű Echelle rácsos spektrométert alkalmaztunk, amely alkalmas két-dimenziós spektrumok előállítására és félvezető detektorokkal (SCD-detector) 40 elem spektrum vonalának és azok háttérének szimultán detektálására (Perkin Elmer Model Optima DV 3000). A jelen kutatás az elektrotermikus párologtatást (ETV) alkalmazó mintabeviteli egység (Perkin Elmer Model HGA-600MS) alkalmazásának optimalizálására irányult. Az utóbbi egység egy programozható grafitkemencét és e kemencének az ICP forráshoz való csatlakoztatását szolgáló, programvezérelt gázcsapot foglal magában. Ezen műszerkomplexum kb. 50 millió Forint beszerzési árát képvisel. Kutatási célkitűzésként az ETV-egység eredeti gázrendszerének olyan módosítását tűztük ki, ami porított minták közvetlen elemzésének jobb megvalósítását szolgálja. A gázrendszer eredeti paramétereit az oldatos elemzés igényeinek megfelelően alakították ki viszonylag nagy belső argon áramlás alkalmazásával (1000 ml/min), ami finoman porított minták bemérésénél azok szóródását eredményezheti. Az argon vívőgáz egy viszonylag egyszerű technikai módosítással 150 ml/min áramlási sebességre volt csökkenthető a porlódás elkerülésére. E változtatással azonban az aeroszol képződés körülményei is megváltoznak, melynek hatását 25 különböző forráspontú elem szállítási hatásfokára nézve vizsgáltuk meg. Megállapítást nyert, hogy a vívőgáz sebességének fentiekben jelzett mértékű csökkentése 20 elem esetében nem okoz lényeges változást az elérhető analitikai érzékenységben. Emellett, a kimondottan könnyen párolgó elemekre (pl. Cd, Zn) nézve előnyös, míg az erősen hőálló elemekre (pl. V, Ti, B) a szállítási hatásfok és az analitikai érzékenység csökkenését okozza. Ez az eredmény hozzájárult azon korábbi értelmezés megerősítéséhez, hogy a vizsgált típusú ETV-egységnél, melynél csővég irányú gözkiáramlás (end-on streaming: ENS) érvényesül, a legjelentősebb mintavesztés a nehezen párolgó minta komponenseknek a grafitcső végződésében végbemenő kondenzációja miatt következik be. E probléma kiküszöbölődik az olyan ETV konstrukció esetén, amelynél felfelé irányuló gözkiáramlást (upward streaming: UPS) alkalmazunk. Az utóbbi konstrukciót a jelen témavezető és mts-i dolgozták ki, mely elvet felhasználó készülék típus azonban nem került gyártásra és forgalmazásra. Az ENS rendszerek említett hátrányának tudományos publikáció formájában való ismertetése remélhetőleg elősegíti az UPS rendszer „újrafelfedezését” és gyártását.

A szállítási hatásfok „főtémakörön” kívül egy kiegészítő témakörrel is foglalkoztunk. Nevezetesen, a nedves aeroszol (pneumatikus oldatporlasztás: PN) és a száraz aeroszol (elektrotermikus párologtatás: ETV) rádió-frekvenciás (Rf) plazmába történő bevitelének a gerjesztési főparaméterekre (hőmérséklet és elektron koncentráció) gyakorolt hatásával. A nevezett főparaméterek együttes változását az alkalmasan kiválasztott magnézium ion/atom vonalak intenzitásarányának mérésével követtük. Az áttekintett irodalommal összhangban a következő megállapításokat tettük. A PN révén bejuttatott víz (nedves aeroszol és vízgőz)

csak az Rf plazma csatorna alsó zónájában fejt ki hűtő hatást. Az ICP felső zónájában a vízbevitel, meglepő módon, növeli a hőmérsékletet és elektron koncentrációt, ami kétféle változásnak lehet a következménye: (1) A víz disszociációjával keletkező hidrogén $\text{Ar}+\text{H}_2$ gázkeveréket eredményez, melynek nagyobb a hővezető-képessége, mint a tiszta argonnak. Ily módon, a középső mintacsatornát körülvevő nagyobb hőmérsékletű „torroidális” plazmazónából a hőenergia szállítása nagyobb mértékben megy végbe az axiális mintacsatorna irányában. (2) Az $\text{Ar}+\text{H}_2$ keverék nagyobb elektromos impedanciájú, mint a tiszta argon, ami növeli az Rf-energia hővé alakuló részét és ezzel együtt az axiális zóna hőmérsékletét.

Az **5-6. sz. közlemények** és a **9. sz. könyvfejezet** témáinak bevezetéséhez a következő megfontolások tartoznak. A grafitcsőben keletkező nagyhőmérsékletű gőz lehűlésével nukleáció és aeroszol képződés megy végbe és a keletkező nagy diszperzitású aeroszol viszonylag nagy távolságra szállítható (0,5-2,0 m) nagymértékű kicsapódás nélkül (ETV mintabevitel). Analóg módon, a nagyteljesítményű lézerek fókuszált sugárzásával, a minták felületéről keltett gőz/aeroszol (lézer abláció:LA) ugyancsak felhasználható lángokba és plazmákba történő átvitelre, a közvetlen szilárdmintás elemzés megvalósításához (LA mintabevitel). E mintabeviteli módszerek bevezetésében a jelen témavezető és korábbi munkatársai kezdeményező szerepet játszottak (grafitív-ETV, 1973), (LA, 1976), (grafitkemence-ETV, 1979).

E módszerek használhatóságának széleskörű bizonyítása után az analitikai sajátosságok elvi-elméleti értelmezése iránt fokozott igény merült, mely irányban a kezdeményező lépést az alábbi közlemény reprezentálja:

T. Kántor, Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 43 (1988) 1299-1320.

E közlemény a Web of Science adatai szerint (dátum: 2005.10.10) összesen 107 számú idézést kapott (melyen belül az önidézetek száma 18). A témakör újabb, nemzetközi fejlődését foglalja össze 40 oldal terjedelemben az alábbi közlemény:

T. Kántor, Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1523-1563.

A szóban forgó elvi-elméleti ismeretek nemzetközi elfogadása indokolta ezek szakkönyvben való ismertetését, amire a 2006-ban megjelenő munka (Akadémiai Kiadó, Budapest) első fejezetében (**9. sz. könyvfejezet**) került sor. Ezen ismeretek főbb tételei a következők.

Az 1 μm -nél kisebb részecskékből álló, nagydiszperzitású aeroszolak képződését és sajátosságait tárgyaló irodalmat elsőként 1969-ben foglalták össze, mely szerint a homogén nukleációra vonatkozó legfontosabb törvényszerűség abból adódik, hogy a kisméretű folyadékcseppek környezetében a gőznyomás nagyobb, mint a sík folyadék felület fölötti gőznyomás (Kelvin-hatás), ami egy kritikus átmérőjű cseppet eredményez (a vonatkozó matematikai leírást itt mellőzzük). A gőz túltelítéséhez és nukleációjához szükséges lehűtés hideg gáz turbulens hozzákeverésével érhető el legegyszerűbben. Egy bizonyos mértékű lehűtéssel, adott gőzkoncentráció mellett a nehezen párolgó anyagokra nagyobb mértékű lesz a túltelítés, és így ezekből könnyebben keletkezik aeroszol.

A kritikus méretnél kisebb részecskék elpárolognak, míg a kritikusnál nagyobb méretű részecskék, tovább növekszenek (homogén kondenzáció). Kiszámítható, hogy a kritikus méret a 3-6 nm tartományba esik (nanorészecskék tartománya) számos közepes illékonyságú anyagra, ha azok gőzének túltelítettsége legalább háromszorosa az egyensúlyi gőznyomásnak az olvadáspontra történő lehűtésnél.

A szóban forgó törvényszerűség alapján az ETV és a LA mintabeviteli módszerek számos analitikai sajátossága értelmezhető. Ha növeljük az ETV egységbe bemért és elpárologtatott anyag tömegét, növekszik a túltelítési arány, miáltal a aeroszol részecskék kritikus mérete csökken. Ez arra vezet, hogy növekvő elpárologtatott anyagmennyiséggel növekszik a jól szállítható finom szemcsefrakció aránya, vagyis az elpárologtatott anyag átvitelének határfoka a láng vagy az ICP forrásba. Ez valósul meg pl. a kalibráló görbe egykomponensű oldatsorozattal történő meghatározásánál az ETV-ICP-OES/MS módszereknél. A leírtak értelmében az várható, hogy ezen fémkomponens bemért és elpárologtatott tömegének növelésével növekszik az analitikai érzékenység, vagyis a jel-tömeg összefüggés a jel koordináta felé (a szokásos ábrázolásban felfelé) hajlik, melyet a tapasztalatok széleskörűen igazolnak. Ez a törvényszerűség, természetesen, analitikai szempontból nagymértékben előnytelen.

Az ETV és különösen a LA módszer szempontjából szerencsés körülmény, hogy a gyakorlatban elemzett minták legtöbbször többkomponensűek és a különböző illékonyságú komponensekből keletkező gőz kisebb-nagyobb mértékben elegyedik. Ilyen feltételek mellett a nehezebben párolgó alkotókból elsődlegesen keletkező kisméretű aeroszol részecskék felületén a könnyebben párolgó alkotók gőze kondenzál (heterogén kondenzáció) vagy adszorbeálódik. A nehezebben párolgó alkotókból keletkező aeroszol, ily módon, megnöveli a könnyen párolgó alkotók szállíthatóságát, amit aeroszol vivőhatásnak nevezhetünk. Hasonló illékonyságú alkotók esetén a nagyobb koncentrációjú alkotóból (mátrix) keletkezik vivő aeroszol, az elérhető nagyobb túltelítettség következtében.

A fenti, elvi-elméleti áttekintésből következik, hogy az ETV mintabevitel optimális analitikai sajátosságai olyan mátrixok jelenlétében érhetők el, melyeknek gőzéből vivő aeroszol keletkezik a kis koncentrációjú, meghatározandó elemek gőzének kondenzációjához. Ilyen mátrix hiányában kémiai módosító adagolásával érhető el a vivő-aeroszol előállítás.

A 6. sz. közleményben a fenti, általános tendenciák érvényesülését konkrét meghatározandó elemcsoportok és mátrixok esetére ismertettük. ICP-OES detektálást Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Mn és Zn elemekre alkalmaztunk az 1-50 ng bemérés tartományban, míg ICP-MS detektálást a Cr, Cu, Fe, Mn és Pb elemekre a 20-800 pg tartományban. Mátrixként ill. kémiai módosítóként (Pd+Mg)-nitrátokat vagy Ca-kloridot adagoltunk 2-25 mikrogram (a megfelelő fémes elemek tömege) tartományban. A kalibráló görbék lineáristól való (fent említett) eltérése mindkét kémiai módosító adagolásával kiküszöbölhető volt.

Az ETV mintabevitelnél az analitikai (vagy kalibráló) görbék lineáristól való eltérése nemcsak a mintához adagolt módosítókkal, hanem a belső kemencegázhoz kevert halokarbongőzzel (szén-tetraklorid vagy különböző Freonok) is kiküszöbölhető, a fentebb idézett közlemény (1988) szerint. Ennek az az alapja, hogy e halokarbongőzök hevítésével nemcsak aktív halogéngáz keletkezik, hanem szilárd részecskék (pl. polimerizált szén-klor vegyületek és grafit-soot) is keletkeznek az 500-1000 °C tartományban, mely utóbbi részecskék betölthetik a vivő-aeroszol szerepét. Ugyanakkor, a termikus bomlással keletkező halogén reakcióba lép a minta alkotóival, minek folytán a különlegesen hőálló karbidokat képező elemek (pl. B, Ta, Ti, V, Zr, Mo, Cr, Si), könnyen elpárologtathatóvá válnak. Míg az utóbbi halogénezési módot az ETV-ICP-OES módszernél már korábban bevezették, az aeroszol-vivőhatás bizonyítása és felhasználása a kereskedelmi ETV-ICP-MS készülékeknél váratott magára.

A szén-tetraklorid gőzzel vezett ETV vizsgálatok eredményét az **5. sz. közleményben** publikáltuk, ami összefoglalóan a következő. Megállapítottuk, hogy az ETV-ICP-MS mérőrendszer hosszútávú, stabilis működése akkor biztosítható 3 ml/min szén-tetraklorid gőz bevitele mellett, ha az ICP belső argon áramlását nem növeljük 900 ml/min fölé. A kalibráló görbék linearitási hibája a Cu, Fe, Mn és Pb elemekre, 1 ng tömegű bemérésnél 30-70 %-ról 1-5 %-ra (vagyis elhanyagolható mértékűre) csökken, miközben az analitikai érzékenység a nevezett elemekre 2-4-szeresen, a nehezen párolgó krómra pedig nagyságrendileg növekszik a CCl₄-gőz gőzbevételének hatására. A króm teljes elpárologtatásához szükséges hőmérséklet

2650 °C-ról 2200 °C-ra csökken a halogénezés hatására, ami a grafitcső élettartamát jelentősen növeli. A CCl_4 -gőz bevitelének hátrányaként jelentkezik, hogy különféle klórvegyületek keletkezése folytán növekszik a megfelelő molekula-ionok spektrális zavaró hatásának lehetősége, különösen a kisebb felbontóképességű, kvadrupol rendszerű spektrométerek alkalmazásánál. Ez a probléma a sósavas oldatok pneumatikus porlasztását alkalmazó mintabevitelnél vált ismertté, melynek csökkentésére vezették be a "dinamikus reakció-cellák" (DRC) alkalmazását. Várható, hogy ez a módszer az ETV mintabeviteli módszernél is eredményesen használható, ami a további vizsgálatokra tartozik.

A megjelenés alatt lévő **10. sz. közlemény** ugyancsak nemzetközi kooperáció eredménye. A partner ebben az esetben egy német ipari vállalat analitikai kémiai laboratóriuma, mely rutinszerűen alkalmazza az ETV-ICP-AES módszert a gyártásellenőrzés részeként. A cég: Wacker-Chemie GmbH, Kempten, BDR. A személyes kapcsolat Dr. Jürgen Hassler laboratórium vezetővel már kb. 10 évvel ezelőtt kezdődött, amikor tervezési munkával járultunk hozzá egy kísérleti ETV egység elkészítéséhez és munkába állításához Kemptenben. Ez az kémiai üzem különlegesen hőálló kerámia anyagok (szilícium-karbid, szilícium-nitrid, bór-karbid és bór-nitrid) előállításával foglalkozik ív-kemencés reaktorokban, és a késztermékek tisztaságának gyors ellenőrzése számukra nagy fontosságú. Az utóbbi öt év alatt a gyárban igen jelentős összegeket fektettek be a legkorszerűbb optikai emissziós spektrométerek beszerzésére. A választás a Thermo Electron Model IRIS Intrepid II típusú készülékre esett, mely Echelle optikával és félvezető detektorokkal működik. Ugyanakkor az ETV egység korábbi, kísérleti példányával szerzett ismeretek alapján kifejlesztettek egy sorozat gyártásra is alkalmas (és szabadalommal védett) ETV egységet. Azzal a konkrét felkéréssel kaptam meghívást a nevezett laboratóriumba, hogy járuljak hozzá a bór-karbid szilárdmintás elemzésének kidolgozásához, különös tekintettel a volfrám szennyező meghatározási érzékenységének növelésére. Az egy hónapos kiutazásra 2003 júliusában került sor, melynek költségeit teljes mértékben a meghívó cég fedezte.

A laboratóriumban három optikai spektrométer működik párhuzamosan: (1) oldatok pneumatikus porlasztását alkalmazó ICP-OES, (2) szilárdmintás ETV-ICP-OES és (3) szilárdmintás grafitív-emissziós OES. A bór-karbid minták savas feloldása nagynyomású Berghof bombában, kb. 24 óra alatt végezhető el, az oldatok az (1) mérő-rendszerben kerülnek elemzésre. Az így megelemezett minták "házi standardként" nyernek felhasználást a szilárdmintás (2) és (3) mérő-rendszerekhez. A volfrám-meghatározás érzékenységének növelése érdekében mind az ETV-t alkalmazó (2) rendszerrel, mind a grafit-ívet alkalmazó (3) rendszerrel végeztünk kísérleteket, de végül is az utóbbi munka eredményei jutottak el a publikálhatóság szintjére. A korábbi ("klasszikus") ív-spektroszkópiai munkákhoz képest újdonságot képviselt a nagy áramerősségű (30 A felső határ), argonban működő ívkisülés analitikai sajátosságainak vizsgálata, az Ar/O_2 arány optimalizálása és a CaF_2 (fluorozó reagens) alkalmazása, mindez együtt a korszerű elektronikus mérés és adatfeldolgozás alkalmazásával. A téma logikus folytatását az ETV-módszer további kidolgozása és az ív-spektroszkópiai módszer teljesítményével való összehasonlítása képezi.

A **4. sz. közlemény** az optikai célokra gyártott ittrium-borát kristályok főalkotóinak és szennyezőinek atomspektroszkópiai meghatározásával foglalkozik, Bencs László munkatársam (a jelen OTKA téma részvevő kutatója) elsőszerzőségével. A dolgozat szerzői közül hárman az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet munkatársai, akik közvetlenül hasznosítják a kidolgozott módszereket. A dolgozat témája a jelen OTKA keretében végzett kutatások alkalmazási részéhez tartozik, amennyiben "elemeloszlások atomspektroszkópiai vizsgálatával foglalkozik optikai kristályokban". Ugyancsak egy atomspektroszkópiai alkalmazási kutatást reprezentál a **7. sz. közlemény** az élelmiszerek nyomelem analitikájának feladatkörében.

Az **1. és 3. sz. közleményben** valamint a **8. sz. könyvfejezetben** a platina csoportba tartozó elemek nagy érzékenységű meghatározási módszerei kerülnek ismertetésre a környezeti minták elemzése szempontjából, értékelésre kerülnek továbbá a nemzetközi

irodalomban található elemzési eredmények. A Pt, Pd és Rh nyomok környezeti mintákban való megjelenése és folyamatos gyarapodása a benzin motorokban alkalmazott heterogén katalizátorok korróziójának következménye. E téma művelésével és a vonatkozó kontrol vizsgálatok végzésével számos laboratórium foglalkozik világszerte, így az a belgiumi laboratórium is, ahol Bencs László (PhD) munkatársam dolgozott a 2003-2004 években, 2x6 hónapos tanulmányúta keretében. A szóban forgó intézmény: Micro and Trace Analytical Centre, University of Antwerp, Antwerp, Belgium. Mivel Bencs László kiutazását a jelen OTKA pályázat keretéből is támogattuk, ez megjelenik a kinttartózkodása alatt publikált munkáinak köszönetnyilvánításában.

Vendégszerkesztői feladatkört töltöttem be a Spectrochimica Acta Part B (SAB) folyóirat egyik különszámának megjelentetésében, melynek előlapján a következő címek és adatok olvashatók:

Elsevier

SPECTROCHIMICA ACTA PART: ATOMIC SPECTROSCOPY

Volume 60B, No. 3, 31 March 2005

SPECIAL ISSUE

6th European Furnace Symposium and 11th Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectroscopy, Balatonföldvár, Hungary, 27-30 June, 2004

Guest Editor: Tibor Kántor

Az előszó általam írt részében (283-284 old.) említésre kerül, hogy e speciális szám 18 dolgozatot foglal magában kilenc országból, melyek a jelzett konferencián elhangzott előadásokat reprezentálják. A nevezett, kétévenkénti rendezvények nemzetközi tudományos bizottságának tagjaként, a Program Chairman szerepét töltöttem be a 2004 évben, hazánkban sorra került találkozón. Ebbeli tisztségemhez tartozott, az első és második körlevelek megfogalmazása, a meghívott előadókkal folytatott levelezés és a konferencia program kialakítása. A vendégszerkesztői felkérést részben mint a SAB Editorial Advisory Board tagja kaptam, melyhez tartozott a kéziratok begyűjtése, kéziratoként két-két bíráló kiválasztása és felkérése, a bírálók és a szerzők írásbeli diszkussziójának levezetése, a szakmai és nyelvi lektorálásban való részvétel és kritikus esetekben a döntési javaslat megtétele az európai szerkesztő felé. Érdekes megjegyezni, hogy a SAB szerkesztőségi munkája éppen a saját vendégszerkesztői működésem alatt változott meg radikálisan az elektronikus postázás dominanciájának irányába. A szerkesztői munkák a 2004-es év szeptember-december hónapjaiban folytak intenzíven, melyekhez elengedhetetlenül fontos volt egy korszerű számítógép használata. Ennek beszerzése a jelen OTKA terhére vált lehetségessé. A nevezett Board-nak 18 éve vagyok tagja, és az utóbbi években, elsősorban az elektrotermikus párologtatás (ETV) és lézerabláció (LA) témakörökkel foglalkozó kéziratok bírálatára kapok gyakori felkérést.

A jelen OTKA címében is megfogalmazott, ezen kétféle részterület közül az ETV téma került előtérbe a megjelent publikációinkban annak megfelelően, hogy a műszerparkot biztosító külföldi partnereinknél ETV-ICP-OES/MS műszerek voltak elérhetők. A jelen OTKA téma tervezésénél egy olyan hazai intézmény (Magyar Állami Földtani Intézet) partnerségére is számítottunk, amelynél egy korszerű LA-ICP-MS mérőrendszer beszerzését helyezték kilátásba. Ez a beszerzés 2005 év végén realizálódott a megfelelő laboratóriumi körülmények kialakításával együtt, és a legutóbbi időben történt meg a műszer üzembe helyezése a jelen pályázatban szereplő munkatársak közreműködésével. Következésképpen a jelen OTKA pályázat lezárása számunkra nem jelenti a LA-ICP-MS téma lezárását.