

## Zárójelentés

### „Szilárdmintás spektrokémiai módszerek tanulmányozása optikai kristályok elemzésére”

(OTKA F67647 pályázat)

Az OTKA pályázat keretében szilárdmintás és oldatos spektrometriai módszereket tanulmányoztunk és dolgoztunk ki a lítium-niobát és bizmut-tellurit optikai kristályok különböző adalékelemeinek (Cr, Fe, Mn, Er, Nd, Tm, Zr, Pr és Yb) meghatározására. Ezen kristálytípusokra azért esett a választás, mert a témavezető kutatóhelyén, az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet (MTA SZFKI) Kristályfizikai Osztályán ezen előnyös optikai tulajdonságú anyagok Czochralski- illetve flux-módszerrel való növesztése és kutatása került előtérbe az elmúlt években. A beépülő kristályadalékok koncentrációja a kristályra vonatkoztatva általában mM/M koncentráció-tartományba esik, míg a szennyezőelemek koncentrációja a  $\mu\text{M/M}$  tartományba. Ezek az optikai tulajdonságokat döntően befolyásolhatják. Ezért az adalék-, és a szennyezőelemek beépülése mértékének ismerete fontos a kristálynövesztés paramétereinek optimalása és a fizikai mérések háttérének biztosítása céljából. Így a pályázat másodlagos célja volt, - az analitikai kémiai kutatás mellett, - az MTA SZFKI-ban folyó kristálynövesztési és fizikai alap kutatások támogatása. Megemlítendő, hogy a kutatási munkához 2008 szeptemberében csatlakozott György Krisztina fiatal kutatói ösztöndíjas, aki az ELTE Doktori Iskolájának PhD hallgatója. A pályázat futamideje alatt együttműködtünk több hazai és külföldi kutatócsoporttal, pl. a Nyugat-Magyarországi Egyetemen, Mosonmagyaróvár (Prof. Dr. Ajtony Zsolt - GFAAS), az MTA KFKI Atomenergia Kutatóintézetével (Dr. Alföldy Bálint, Dr. Osán János – EPMA, XANES), az ELTE Analitikai Kémiai Tanszékével (Dr. Szoboszlai Norbert, Prof. Dr. Varga Imre – GFAAS, ICP-AES), MTA Izotópkutató Intézetével (Dr. Stefánka Zsolt, Dr. Széles Éva – ICP-MS), és az Antwerpeni Egyetem Kémia Tanszékével (Prof. Dr. René Van Grieken kutatócsoportja – EPMA, XRF). Külön köszönet illeti Dr. Kántor Tibor professzor urat (Magyar Állami Földtani Intézet), aki az ELTE-n kifejlesztett ETV berendezést kísérleteinkre átadta, valamint hasznos tanácsaival segítette a pályázatot.

A kutatási tervben vázolt analitikai feladatok elvégzéséhez grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás (GFAAS), láng atomabszorpciós (FAAS), induktív csatolású plazma atomemissziós (ICP-AES) és induktív csatolású plazma tömegspektrometriás (ICP-MS) módszereket tanulmányoztunk és dolgoztunk ki. Továbbá különböző röntgen-analitikai módszereket alkalmaztunk a fenti anyagrendszerek vizsgálatához. Itt megjegyzendő, hogy az ETV-FAAS csatolt módszerrel kapcsolatosan az eddigiekben nem sikerült az ETV-berendezés illesztése és üzembe állítása a láng AAS készülékhez, mivel ez technikai akadályokba ütközött (a témavezető kutatólaborjában üzemelő Varian AA-20-as FAAS készülék porlasztó-égő rendszerének a biztonsági kialakítása miatt, speciális illesztőegység

megtervezését és kivitelezését igényelte). Az ETV-készülék üzembe állítására és csatolására a következő év folyamán kerül sor. A GFAAS technikát az elektrotermikus párologtató (ETV) csatolt technikák kiegészítőjeként is emlegetik. Ezért a pályázat keretében kidolgozott, az alábbiakban ismertetésre kerülő GFAAS módszerek egyszerűen átültethetők ETV-vel csatolt technikabeli alkalmazásokhoz.

A szilárdmintás módszerek kalibrálása, megfelelő összetételű szilárd összehasonlító hiányában oldatos kalibrációt, és ezért az oldatos meghatározási módszerek tanulmányozását követeli meg. Ebből a célból, tanulmányoztuk a különböző mintaösszetevők grafitkemencebeli elpárologtathatóságát a feltárást követően, oldatos formában különböző szervetlen és szerves savak jelenlétében.

A mintákat a henger alakú kristályok tetejéből és aljából vettük, megfelelő gyémántélű tárcsás vágóval. Néhány esetben vizsgáltuk a kristálynövesztés után visszamaradó tégelymaradék adalékelem-összetételét is. A kristálymintákat achát mozsárban porítottuk. Szilárdmintás beméréshez a pályázat elején analitikai mérleget alkalmaztunk. Ennek oka az volt, hogy a pályázatban kért 8,2 MFt kutatási támogatás helyett csökkentett összeget, 6,2 MFt-ot kaptunk. Ez a szilárdmintás kísérletekhez eredetileg tervezett mikromérleg beszerzését közel másfél évvel késleltette, mivel a hiányzó összeget a fenti beszerzésre csak 2008 júliusában sikerült kipótolnia a pályázat témavezetőjének MTA SZFKI-s belső pályázaton. A mikromérleg üzembe állítására 2008 őszén került sor.

A  $\text{LiNbO}_3$  kristályok feltáráshoz  $\text{KCl-H}_2\text{SO}_4$  keverékével Pt-tégelyben gázlágon végzett olvadékos feltárást alkalmaztunk. Az oldatok felvételéhez hidrogén-fluoridot és/vagy triammónium-citrátot (TAC) adalékoltunk a feltárt kristályelegyhez. Alternatív módszerként teflon bombában, nyomás alatt végzett HF-os feltárást alkalmaztunk. A  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  kristályok esetében HCl-as feltárást, illetve, HCl-os, HCl-TAC-os, és  $\text{HNO}_3$ -as oldatban való felvételt alkalmaztunk.

Szilárdminták bevitele általában nem rutinjellegű művelet a GFAAS készülékeken, így az MTA SZFKI-ban üzemelő Carl Zeiss Jena AAS-3 típusú atomabszorpciós spektrométeren sem. Ezért a szilárdminta bevitele céljából normál Perkin-Elmer-típusú grafitcsövekben használatos, hajlított kivitelű, „integrált” grafitplatformokat alkalmaztunk. Ennek előnyös tulajdonsága, hogy kisebb hőtehetelenséggel rendelkezik, mint az egyenes (lap) kialakítású grafitplatform. Ez azt is jelenti, hogy a hajlított platform alkalmazásánál a memóriahatás kisebb, ami előnyt jelentett a vizsgált, többségében nehezen elpárolgó mintaalkotók meghatározásánál.

A GFAAS és ETV-s módszerek optimálásához felvettük a Welz-féle előkezelési és atomizációs görbéket. Ezek segítségével meg tudtuk határozni az optimális előkezelési és atomizációs (párolgási) hőmérsékleteket a fenti elemekre. A nehezen párolgó elemek GFAAS meghatározásához általában a 2650 °C atomizációs hőmérsékletet kellett alkalmaznunk, mivel az atomizációs görbék nem érték el a telítési tartományt a grafitkemence számára megengedhető legmagasabb kiizzítási hőmérsékleten sem.

Megállapítottuk, hogy a minták grafitkemencebeli elpárolgása döntően oxidos formában következik be oxosavaknál és szerves kémiai módosítók jelenlétében, míg a mátrixkloridsók zavaróhatást okoznak a fenti elemek meghatározásakor. A kloridsók zavaróhatásának megszüntetésére kémiai módosítókat (oxosavak, illetve TAC) alkalmazását teszteltük és javasoltunk. Grafitkemencés párolgási kísérletekkel bebizonyítottuk, hogy lehetséges olyan optimális pirolízis és atomizációs hőmérséklet beállítása, ami alkalmas a szilárdmintás módszer egyszerű oldatos összehasonlítókkal végzett kalibrációjához.

Az oldatos GFAAS módszerekkel összevetésben, a szilárdmintás analízisnél a bemért minta mennyisége pár nagyságrenddel nagyobb, így szükségessé vált az analitikai érzékenység csökkentése. Ebből a célból a meghatározandó elemek alternatív, kisebb érzékenységű elemzővonalait próbáltunk ki és választottunk (pl., Cr I 357,8 nm helyett Cr I 520,4 nm, Mn I 279,4 nm helyett Mn I 403,1 nm). Megvizsgáltuk az argon kemence-öblítőgáz áramlási-sebességének hatását, majd ennek megfelelő beállításával optimaltunk az érzékenységet. Megjegyzendő, hogy az atomizációs (mérési) lépés során megnövelt gázáramlási sebesség növelte a mérések reprodukálhatóságát.

A szilárdminták oldatos kalibrációjához egy három-pontbecsléses addíciós módszert alkalmaztunk. Ennek lényege, hogy a vizsgálandó mintákat többször, nem egyező mennyiségben, mérjük be (ez egyszerűsítést jelent módszert, mivel a pontos bemérés reprodukálása nehéz a szilárdmintás analízis során használt kis mintamennyiségek esetében), és az egyes bemérésekhez adagoljuk az összehasonlító sor valamelyik oldatát. Az így kapott abszorbancia-bemért mintatömeg görbékre egyenest illesztve a meghatározni kívánt mintaalkotó mennyisége az 1 mg-os mintára vonatkoztatott abszorbancia értékekre illesztett egyenesből extrapolációval meghatározható. A szilárdmintás analitikai eredmények ellenőrzésére oldatos GFAAS, FAAS, ICP-AES és ICP-MS módszereket dolgoztunk ki és alkalmaztunk, mivel a vizsgált anyagrendszereknek megfelelő összetételű, nemzetközi hitelesítő (referenciaminta) kereskedelmi forgalomban még nem érhető el.

Tanulmányoztuk a  $\text{LiNbO}_3$  mátrix párolgását grafitkemencében grafitplatformra bemért  $\text{LiNbO}_3$  oldat, illetve szilárdminta segítségével. Erre a célra különböző előhevítési hőmérsékleteket alkalmaztunk. Az oldatos minták esetében nagy mennyiségű S, Cl és Nb volt megfigyelhető XRF/EPMA módszerrel, még 1200 °C-os előhevítési hőmérsékleten is, ami magyarázatot adott az előbbieken említett kémiai zavaróhatás eredetére.

Ellentétben az oldatos GFAAS módszerekkel, a szilárdmintás GFAAS-nél a grafitkemencébe bemért viszonylagosan nagy szilárdminta mennyisége (0,5-5 mg) a mátrixsók kirakódását okozta az analízisek során az ismételt grafitkemence kihevítési ciklusok alatt. A kirakódott mátrixalkotók összetételének meghatározása céljából a grafitplatformot a hosszanti tengelye mentén vizsgáltuk röntgen abszorpciósél-közeli struktúra (X-ray absorption near-edge structure – XANES) módszerrel a HASYLAB Szinkrotron Központjában (Hamburg, Németország). A mérésekhez egy  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  hangolható monokromatikus röntgennyalábot használtunk, amelyek során a Nb K-élének XANES spektrumát vettük fel a grafitplatform különböző részein a hosszanti tengely mentén,

hogy az esetleges inhomogenitásbeli különbségeket észleljük. Összehasonlító, „kalibrációs” mintákként, porított  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , NbC, és fém Nb került alkalmazásra. A  $\text{LiNbO}_3$ -hoz viszonyítva a Nb abszorpciós élének eltolódása leginkább a fém Nb-hoz esett közel (kb. -7 eV), azt a következtetést vontuk le, hogy a mátrix-alkotó a grafitkemencében homogén módon oszlik el, és ott fém Nb formájában gyűlik fel a kihevítési ciklusok alatt. Ezzel ellentétben az oldatos mintabevitelnél inkább a NbC-és Nb-oxid jelenléte volt megfigyelhető.

A niobát-tartalmú mátrix és a vizsgált ritkaföldfém adalékok nehezen párologó jellege memória-hatást okozott a mérések során. Ennek csökkentésére/megszüntetésére egy egyszerű, halogénezésen alapuló módszert dolgoztunk ki a következőkben ismertetendők szerint. Minden GFAAS mérési ciklus után 20  $\mu\text{L}$ -nyi halogénező ágenst ( $\text{CCl}_4$ -ot) mértünk be a grafitkemencébe az automata mintaváltó segítségével. Ezután egy erre a célra optimált grafitkemence kihevítési ciklus segítségével beszárítottuk a halogénező ágenst, majd a maradékkal 2100 °C-on halogéneztük a nehezen párologó mintakomponenseket. Ezzel a módszerrel könnyen (klorid-sók formájában) elpárolgó vegyületeket nyertünk a grafitkemencében, ami megszüntette a memória-hatást. A módszer további előnye, hogy a berendezés átalakítása nélkül, egyszerűen adaptálható az ETV-s csatolt módszerekhez.

Külön figyelmet érdemelnek az ICP-MS berendezéssel végzett mérések. Kísérleteinknek megfelelően ez a nagyérzékenységű és több elem egyidejű meghatározására alkalmas analitikai módszer felhasználható arra, hogy a kristályba a növesztési alapoxidokból (pl.,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  és  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) igen kis koncentrációban (ng/g) beépülő szennyezőelemeket kimutassa a kristályok különböző szegmenseiben (pl., kristályok teteje/alja). Ez lehetőséget biztosít bizonyos kritikus kristályszennyezők effektív megoszlási tényezőjének becslésére és egy kristályszennyező-térkép meghatározására. Ezek fontos adatok, nem csak a növesztés körülményeinek optimalása, de a kristályfizikai alap kutatások eredményeinek alátámasztása szempontjából is. Jelen munkában a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  alapanyagot és a  $\text{LiNbO}_3$  kristályokat vizsgáltunk a következő szennyezőkre: Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Na, Mn, Ni, Pb és Zn. További ICP-MS mérések kidolgozására volt szükség a Zr és a Pr elemek esetében. Ezek az elemek az adalékolt kristályokba ( $\text{LiNbO}_3$  és  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ) igen kis koncentrációban épültek be, ami a rendelkezésre álló, kevésbé érzékeny technikákkal való közvetlen/oldatos meghatározásukat nem tette lehetővé. A módszer optimalásához megvizsgáltuk a poliatomos/molekuláris zavaróhatásokat a meghatározandó elemek különböző tömegszámú izotópjainak vonalain. A módszer kalibrációjához Rh belső-összehasonlító optimáltunk és alkalmaztunk.

A pályázat futamideje alatt együttműködtünk a Nyugatmagyarországi Egyetemen egy a korábbi években megkezdett kutatásban is. Ennek keretében tanulmányoztuk néhány, az emberi szervezetre toxikus és esszenciális nyomelem (As, Cd, Cu és Pb) párhuzamos GFAAS meghatározásának lehetőségeit bormintákban, mind oxidáló ( $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{HNO}_3$ ) feltárásos módszert követően, mind közvetlen mintabevitelnél. Az utóbbi eljárásnál a grafitkemence és platform 70 °C-os előhevítésével a minta felhabzása elkerülhető a szárítás és előhevítés során. Különböző kémiai módosítók (Pd-, Mg-nitrátok,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , keverékeik, „állandó”-Ir) alkalmazásával optimáltuk a módszert. Optimális módosítónak bizonyult a Pd-Mg-nitrát keverék, amellyel a meghatározások a legjobb jel-zaj arány mellett voltak realizálhatók. A

módszert 35, döntően hazai, fehér-, és vörösbor minta nyomelemanalízisére alkalmaztuk. Klaszteranalízissel bebizonyítottuk, hogy a borminták Pb-tartalma csökkenő tendenciát mutat az évek múlásával, ami utal a bortermő talajok ólomszennyezésének csökkenésére.

A jelen OTKA pályázat lehetőséget biztosított az Antwerpeni Egyetem Kémia Tanszékével a korábbi évek folyamán kialakított együttműködés folytatására, illetve korábbi kísérletek és munkák befejezésére. Ennek keretében bel- és kültéri levegőszennyezők (szállóporok és gázok) elemzésével foglalkoztunk. A felsorolt közlemények részletesen írnak az ezzel kapcsolatosan elvégzett kutatásról. Tervezem továbbá a kristályok szilárdmintás elemzését XRF és mikro-Raman módszerekkel az említett egyetemen.

Összefoglalva megállapíthatom, hogy az OTKA munkatervben vázolt feladatok nagyobb részét teljesítettük. Eltérést néhány ponton az okozott, hogy a pályázati tervben foglaltaktól eltérő elemekkel adalékolt kristályok növesztését és vizsgálatát részesítették előnyben kristályfizikusaink a témavezető kutatóhelyén. Problémát okozott, hogy nem tudtuk időben csatolni az ETV-rendszert a FAAS berendezéshez. A GFAAS mérésekhez használt közel 30 éves atomabszorpciós készülék számtalan esetben meghibásodott. Hazai és külföldi szervizei megszűntek, a pótalkatrészek beszerzése sokszor problémát okozott, ami időkieséssel járt. Megjegyzem, a szóban forgó AAS készüléken egy másik, éppen futó OTKA-t (T68390) is teljesítenünk kell, plazmafizikai-környezet analitikai témakörben (vizsgált rendszer: ELCAD), ami a készülékek megosztott üzemeltetését igényli. A nehézségek ellenére sikerült üzemeltethető állapotban tartani a készüléket. Pluszként értékelem az ICP-s (AES és MS) rendszereken végzett analitikai módszer-kidolgozásokat és alkalmazásukat, továbbá a szinkrotronos méréseket. Az utóbbi technika segítségével korszerű speciációs analízist tudtunk végezni a fenti anyagrendszereken, ami hasznos a grafitkemencében végbemenő kémiai folyamatok/párolgási mechanizmusok meghatározása szempontjából.

Természetesen a jelen kutatást nem tekintem lezártnak. A fent említett ETV-s kísérletek mellett tovább szeretném folytatni a kristályrendszerek röntgenes (XRF, EPMA) és mikro-Raman vizsgálatát. Az eredményekkel kapcsolatosan további két cikk megírását tervezzük. Ezek különlenyomatát megjelenésük után juttatom el az OTKA Bizottságnak.

Végezetül magam és kollégáim nevében hálásan köszönöm az OTKA támogatását!

Bencs László  
témavezető

Budapest, 2010. augusztus 31.