

NEHEZEN PÁROLGÓ MINTAKOMPONENSEK HALOGÉNEZÉSE GRAFITKEMENCÉS ATOMABSORPCIÓS MEGHATÁROZÁSHOZ

György Krisztina,¹ Ajtony Zsolt,² Bencs László^{1*}

¹ MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont, 1525 Budapest, Pf. 49. (bencs.laszlo@wigner.mta.hu)

² Nyugat-Magyarországi Egyetem, Élelmiszer-Minőségbiztosítási Tanszék

Bevezetés

Az elmúlt pár évtizedben a halogénezéses módszerek alkalmazása jelentősen megnőtt a grafitkemencés atomabszorpciós [1-8] és elektrotermikus párologtatós (ETV) csatolt [9, 10] technikáknál. Halogénezoszerek, pl. halokarbonok, elősegítik a hőálló mintakomponensek (pl., átmenetifém-oxidok, karbidok), elpárolgását a grafitkemencében, azáltal, hogy illékonyabb halogenid vegyületeket képeznek velük [1].

Az irodalom szerint az első ilyen jellegű kísérletet 1974-ben Kántor és mtsai [1] végezték, akik hígított széntetraklorid (CCl_4) gőzöket vezettek 2-3 percen keresztül egy folyamatosan, közel 2000 °C-on előhevített grafitkemencés atomizálóba, hogy a karbid-képző Al és Ti fémszennyezőket elpárologtassák az egyes mérési ciklusok után. A halokarbon bevitelhez a belső kemenceöblítő gáznak használt argont 0,5 L/min sebességgel átáramoltatták egy gázmosó palackon, amely pár ml CCl_4 -ot tartalmazott. Docekal és Krivan [2] CCl_4 -ot és széntetrafluoridot (CF_4) kevert az Ar kemencegázhoz egy külön kemence kihevítési/tisztítási lépésben a 0,1 mg oxidként vagy szilicidként bevitt Mo-mátrix gyors elpárologtatására. A halogénezés után a grafitkemencében maradó fluoridok eltávolítására H_2 -t keverték a kemencegázhoz az atomizációs lépés alatt. Hasonló elveket követve Welz és Schlemmer [3] CHF_3 -t kevert a kemencegázhoz, amit a Mo meghatározása során fellépő memóriahatás megszüntetésére használtak fel. Knutsen és mtsai [4] 2 % CHF_3 -t keverték a kemencegázhoz Dy meghatározásakor szérum és vérmintákban. Scaccia és Zappa [5] Fe meghatározása során az Al mátrix hatékony elpárologtatására használta fel a CHF_3 -t. Heinrich és Matschat [6] 1 %-nyi mennyiségben különböző halokarbonokat (CCl_2F_2 , CHClF_2 , vagy CHF_3) keverték a kemencegázhoz az atomizációs lépés végén és a kihevítési lépés során, Cr, Mo, Ti és V meghatározására kerámiamintákból. Kemencegázként Ar- H_2 keveréket alkalmaztak, a szárítási és pirolízis lépések során, ami az esetlegesen a kemencében visszamaradó halogén-vegyületek teljes kihajtására szolgált. Matoušek és Powell [7] kézi gázinjektort használt 1:5 (v/v) $\text{C}_2\text{-N}_2$ keverék kemencébe juttatására, egy erre a célra fűtő gázbevezető nyíláson keresztül. Ezt a technikát a Cr és V halogénezésére használták fel, majd adaptálták az elrendezést ETV-ICP-OES módszerhez, hogy elősegítsék a Cr, Ti, V, W és Zr elpárolgását [8]. Az itt ismertetett és más, az irodalomban közölt halogénezéses módszerek egyaránt a GFAAS spektrométer gázbevezető rendszerének megváltoztatását igénylik.

Az Intézetünkben előállított lítium-niobát (LiNbO_3) és bizmut-tellurit (Bi_2TeO_5) fontos, lézer-alkalmazásokban felhasznált, nagy tisztaságú egykristályok. Optikai tulajdonságaikat befolyásolják a kristályrácsba beépülő Er és Nd adalékelemek [11, 12]. Korábbi munkáink [10] megmutatták, hogy az Er és a Nd nehezen elpárologtatható a grafitkemencében, ami memóriahatást okoz a GFAAS meghatározás során.

Jelen munkánkban olyan halogénezéses módszert dolgoztunk ki az Er és a Nd által keltett memóriahatás csökkentésére, amely azon alapul, hogy folyadékformájú CCl_4 -ot

közvetlenül pipettázunk be a grafitkemencébe. Ennek részleges beszárításával és pirolízisével hajható végre a grafitkemencében nehezen elpárolgó mintaalkotók halogénezése. A módszert alkalmaztuk kristályminták elemzéséhez.

Kísérleti rész

Készülékek

A GFAAS meghatározásokat Carl-Zeiss AAS-3 (Jena) típusú spektrométeren végeztük, amihez egy Carl-Zeiss EA-3 grafitkemencés elektrotermikus atomizálót és MPE (MLW) automata mintaadagolót kapcsolunk. Pirolitikus grafit bevonatú grafitcsöveket (Elektrokohle) alkalmaztunk, és nagytisztaságú argont (4N5) kemencegázként. A külső kemencegáz áramlási sebessége $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ volt. A kísérletekhez Cathodeon (UK) Er és Nd vájtkatód lámpákat használtunk, rendre 7 és 12 mA munkaponti árammal, az Er 400,8 nm és a Nd 492,4 nm elemzovonalakat és 0,2 nm-es spektrális sáv szélességet beállítva. Volfrám-halogenid lámpás háttérkorrektor szolgált a nem-specifikus abszorbancia korrigálására. Méréseink során az integrált abszorbancia (A_{int}) jeleket értékeltük ki. A jelintegrálási idő 5 s volt. A normál és a halogénezéssel kombinált grafitkemence hevítési program az 1. táblázatban látható. A mérési eredmények ellenőrzéséhez a Ref. [13]-ban leírt XRF módszert használtuk fel.

1. táblázat Hagyományos (1-4) és halogénezéssel kiegészített (1-3, 5-8) kemencehevítési program

Sorszám	Lépés	Homérséklet ($^{\circ}\text{C}$)	Emelkedés ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$)	Tartási idő (s)	Belső kemence gázáram ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)
1	Szárítás	100	5	25	160
2	Pirolízis ^a	1000/1200 ^b	100	20	160
3	Atomizáció	2600	2650 ^c	5	40
4	Kihevítés	2650	2650 ^c	2	280
5	Hutás, CCl_4 -bemérése	25	0		0
6	Szárítás	80	20	10	40
7	Halogénezés	1900/2100 ^d	1000	8	0
8	Kihevítés	1900/2100 ^d	0	15	280

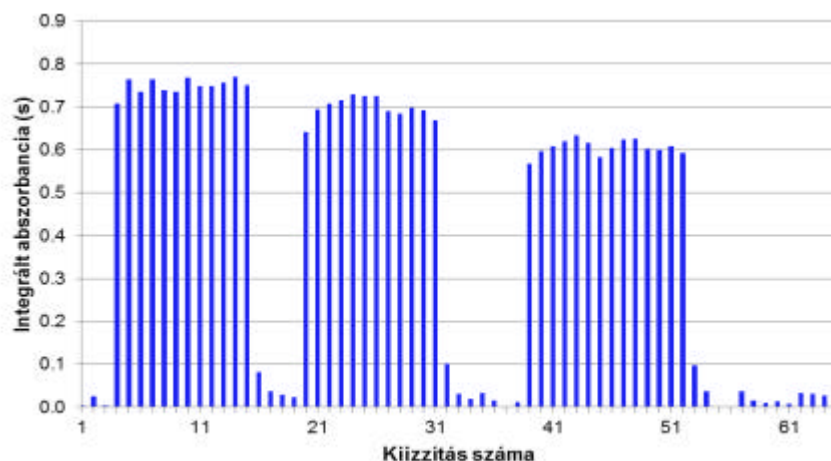
^a – alapvonal mérés 3 s-ig a lépés végén; ^b – optimális T_{pir} rendre $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ és $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mátrix nélkül/ Bi_2TeO_5 -ra és LiNbO_3 -ra; ^c – maximális felfutási sebesség; ^d – Nd-ra és Er-ra rendre 1900 és $2100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Segédanyagok és módszerek

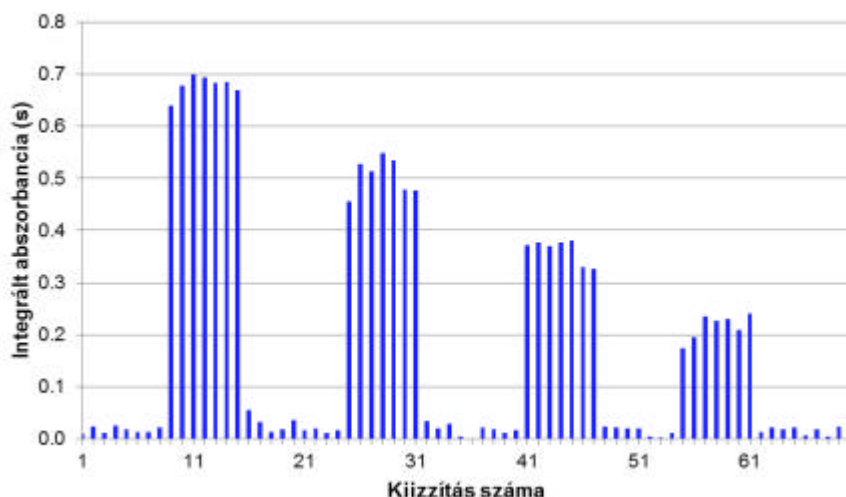
A kémiai elokészítéshez analitikai tisztaságú (Reanal, Budapest), vagy tisztább anyagokat alkalmaztunk. Az oldatok elkészítéséhez és hígításához ioncserélt, kétszerdesztillált vizet használtunk. A kristályok növesztését az irodalomban leírtak szerint végezték [14, 15]. A kristályszeleteket (mintákat) a tömbkristály különböző, növesztési tengelyre merőleges síkjából vágással vettük. Ezeket acetonos, alkoholos mosás és szárítás után achátmozsárban porítottuk el. A porított mintákat Kern 770-14 típusú (Balingen, Germany) elektronikus analitikai mérlegen mértük be. Egyszerű savas oldatokkal és névlegesen tiszta (adalékolatlan) kristályok felhasználásával is készítettünk vakmintákat. A kemencébe bemért oldatminták térfogata $20 \mu\text{L}$ volt. Az oldatok minta-elokészítési lépései megtalálhatók Ref. [13]-ban.

Eredmények

Hagyományos grafitkemence kihevítési programmal Nd összehasonlító oldat adagolásakor kapott abszorbancia és memóriajelek láthatóak az 1. ábrán. Amint az kitunik, az első memóriajel igen nagy, 10 %-a a teljes előző A_{int} jelnek, és exponenciális csökkenést mutat a kiizzítások számának növelésével. Hasonlóan nagy memóriajeleket figyeltünk meg az Er esetében. Mátrix jelenlétében megnövekedett memóriajel volt tapasztalható (pl. LiNbO_3 esetében háromszoros), ami annak tulajdonítható, hogy a mátrixalkotók (oxidok) gátolják a hoálló, oxid- és karbidképző mintakomponensek elpárolgását a grafitkemencében. Ezt alátámasztja a mátrix jelenlétében tapasztalt háttérabszorbancia növekedés is. A halogénezéses módszer, a LiNbO_3 mátrix jelenlétében is, csökkentette a memóriahatás nagyságát (2. ábra).



1. ábra 10 $\mu\text{mol/L}$ Nd oldattal (0,8 mol/L HCl-ban) nyert abszorbancia jelek (4-15, 20-31, 39-52) és vak mérések üres kemencével (1-3, 16-19, 32-38, 53-65) és hagyományos kemence kihevítési programmal



2. ábra 10 $\mu\text{mol/L}$ Nd 0,5 mmol/L LiNbO_3 + 0,05 mol/L TAC jelenlétében nyert abszorbancia jelek hagyományos (9-14, 25-30, 41-46, 55-60) és halogénezéses hevítési programmal (15, 31, 47, 61), illetve kemencevak mérések (1-8, 16-24, 32-40, 48-54, 62-70)

Analitikai eredmények

Az analitikai eredményeket a 2. táblázatban mutatjuk be. Amint az látható, általában jó egyezést kaptunk a GFAAS és XRF módszerekkel nyert elemzési adatok között.

2. táblázat Különböző GFAAS és XRF módszerekkel Bi₂TeO₅-ra nyert analitikai eredmények

Kristály száma	Kristály része	Adalék ^a (mmol/mol)	Mért koncentráció ± SD (mmol/mol)		
			GFAAS		XRF
			Hagyományos	Halogénezéses	
79506	K	1,0 Er	0,909 ± 0,031	0,890 ± 0,025	0,938 ± 0,048
	A		0,137 ± 0,010	0,129 ± 0,016	0,122 ± 0,051
	M		0,056 ± 0,002	0,055 ± 0,004	0,062 ± 0,027
79504	K	1,0 Nd	0,791 ± 0,023	1,016 ± 0,092	0,974 ± 0,090
	A		0,090 ± 0,003	0,092 ± 0,008	0,102 ± 0,041
	M		0,022 ± 0,002	0,029 ± 0,002	n.k.

^a – kristálynövesztéskor adalékolt koncentráció, SD – standard szórás (n=3), K – középso (felső hányad), A – alj, M – kristálynövesztési (tégely) maradék, n.k. – nem kimutatható

Következtetések

A kidolgozott halogénezéses grafitkemence tisztítási technika hatékony segítséget jelent a memóriahatás csökkentésére. Az alkalmazott hosszabb kemencehevítési program ugyanakkor rövidebb, mintha többszöri, hagyományos kemencehevítést alkalmaznánk a memóriajel csökkentésére. A halogénezésnek köszönhetően, a grafitcsövek élettartama rövidebb, mint egy hagyományos GFAAS módszernél, ez a hátrány azonban feltételezhetően csökkenthető petroléter vagy H₂ kemencegázhoz (Ar) keverésével. A kidolgozott GFAAS módszerek feltételezhetően jól adaptálhatóak az ETV-vel kombinált spektrokémiai technikákhoz.

Idézett irodalom

- [1] T. Kántor, S.A. Clyburn, C. Veillon, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 2205-2213.
- [2] B. Docekal, V. Krivan, *Anal. Chim. Acta*, 279 (1993) 253-260.
- [3] B. Welz, G. Schlemmer, *At. Spectrosc.*, 9 (1988) 81-83.
- [4] E. Knutsen, G. Wibetoe, I. Martinsen, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10 (1995) 757-761.
- [5] S. Scaccia, G. Zappa, *Spectrochim. Acta Part B*, 55 (2000) 1271-1278.
- [6] H.J. Heinrich, R. Matschat, *Spectrochim. Acta Part B*, 62 (2007) 807-816.
- [7] J.P. Matoušek, H.K.J. Powell, *Spectrochim. Acta Part B*, 41 (1986) 1347-1355.
- [8] J.P. Matoušek, R.T. Satumba, R.A. Bootes, *Spectrochim. Acta Part B*, 44 (1989) 1009-1020.
- [9] T. Kántor, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355 (1996) 606-614.
- [10] L. Bencs, O. Szakács, T. Kántor, *Spectrochim. Acta Part B*, 54 (1999) 1193-1206.
- [11] L. Kovács, L. Rebouta, J.C. Soares, M.F. DaSilva, M. Hageali, J.P. Stoquert, P. Siffert, J.A. Sanzgarzia, G. Corradi, Zs. Szaller, K. Polgár, *J. Phys. Condens. Matter*, 5 (1993) 781-794.
- [12] I. Földvári, A. Munoz, E. Camarillo, Á. Péter, O. Szakács, *Radiat. Eff. Def. Solids*, 149 (1999) 55-59.
- [13] K. György, Zs. Ajtony, K. Van Meel, R. Van Grieken, A. Czitrovsky, L. Bencs, *Talanta*, 85 (2011) 1253-1259.
- [14] I. Földvári, Á. Péter, R. Voszka, L.A. Kappers, *J. Cryst. Growth*, 100 (1990) 75-77.
- [15] K. Polgár, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi, Zs. Szaller, *J. Cryst. Growth*, 177 (1997) 211-216.