

LÍTIUM-NIOBÁT KRISTÁLYOK ADALÉKELEMEINEK SZILÁRDMINTÁS ÉS OLDATOS GRAFITKEMENCÉS ATOMABSZORPCIÓS MEGHATÁROZÁSA

György Krisztina,¹ Ajtony Zsolt,² Varga Imre,³ Széles Éva,⁴ Stefánka Zsolt,⁴ Bencs László^{1*}

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

² Nyugat-Magyarországi Egyetem, Élelmiszer-Minoségbiztosítási Tanszék

³ Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Analitikai Kémiai Tanszék

⁴ MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Izotópkutató Intézet

Bevezetés

Nagytisztaságú lítium-niobát (LiNbO_3) egykristályokat világszerte alkalmaznak optikai eszközök (pl. frekvencia-kétszerezők) előállításánál [1]. Számos kristálynövesztéshez használt átmenetifém-adalék (pl. Cr, Fe, Mn) és szennyezőelem döntően befolyásolja a kristályok felhasználás szempontjából elonyós optikai tulajdonságait. Ezért a kristálytömbbeli nyomelem-megoszlás ismerete fontos az alap kutatás és a felhasználás szempontjából. Az adalékelemek koncentrációja optikai kristályokban tipikusan 10^{-5} - 10^{-2} mol/mol tartományba esik, míg a szennyezőké ez alatti. A kis elem-koncentráció és az elemzéshez rendelkezésre álló kis mintamennyiség (1-2 g) nagy érzékenységu analitikai módszerek alkalmazását igényli.

A szakirodalomban [2-7] döntően induktívan csatolt plazma optikai emissziós spektrometriát (ICP-OES), láng-atomabszorpciós spektrometriát (FAAS) ismertetnek kristályok nyomelemeinek meghatározásához, míg néhány esetben az induktívan csatolt plazma tömegspektrometriát (ICP-MS) és a grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriát (GFAAS) javasolják. Kristályok szilárdmintás elemzéséről ritkán esik szó, dacára annak, hogy a módszer számos elonyós tulajdonsággal rendelkezik az oldatos módszerekkel összevetve. Ilyen elony, például a jóval kisebb minta- és kémiai segédanyag igény, a jobb kimutatási képesség, a rövidebb elemzési idő, valamint a mintaelszennyeződés veszélye is kisebb. Szilárdmintás GFAAS módszerek, akárcsak az oldatosak, általában könnyen adaptálhatók az elektrotermikus párologtatós (ETV) csatolt technikákhoz (ETV-ICP-OES, ETV-ICP-MS).

A szilárdmintás GFAAS fő problémája a pontos kalibrációs módszer kidolgozása. Egyszerű savas összehasonlítókkal végzett oldatos kalibráció gyakran pontatlan eredményt ad [8], míg mátrix-illesztéses módszer alkalmazása az elemzések nagy többségénél nem oldható meg, mivel nem áll rendelkezésre névlegesen tiszta mátrix [8, 9]. Ezen nehézségeket próbálta meg áthidalni Eames és Matousek [9], akik egy szilárdmintás standard-addíciós módszert dolgoztak ki Ag GFAAS meghatározására kvarcit közetmintákból. Az elemzés során eltérő mintatömegeket mértek be, amikhez összehasonlító oldatokat adtak. A módszer hátránya, hogy hiába találtak lineáris összefüggést a mintatömeg és az abszorbanciajel között, mérési eredményeik jelentősen szórtak, ami a mérőgörbe kis meredekség-változására következett be. A nagy szórás kiküszöbölésére Minami és mtsai [8] kidolgozták a hárompont-becsléses standard addíciós módszert, amit Cr meghatározására használtak fel biológiai mintákban. Ez a kalibrációs görbe meredekségében bekövetkező esetleges változásokra sokkal kevésbé érzékeny, mint a fentiekben ismertetett módszer [9].

Jelen munkában szilárdmintás és oldatos GFAAS módszereket dolgoztunk ki és alkalmaztunk a Wigner FK-ban növesztett lítium-niobát optikai kristályok Cr, Fe és Mn

adalékelemeinek meghatározásához. Az eredmények ellenőrzéséhez FAAS, ICP-OES és ICP-MS módszereket alkalmaztunk.

Kísérleti rész

Készülékek

A GFAAS méréseket egy Carl-Zeiss AAS-3 (Jena) atomabszorpciós spektrométeren végeztük, amihez Carl-Zeiss EA-3 típusú grafitkemencés elektrotermikus atomizáló egységet és MPE (MLW) automata mintaadagolót kapcsoltunk. Deutérium és volfrám-halogenid lámpás háttérkorrektor szolgált a nem-specifikus abszorbancia korrigálására, rendre az UV és a látható tartományban. Pirolitikus grafit bevonatú grafitcsöveket alkalmaztunk és Perkin-Elmer hajlított grafitplatformot a szilárdmintás bemérésekhez. Cathodeon vájtkatód lámpákat (VKL) használtunk, a szilárdmintás mérések során 7, 10 és 4 mA munkaponti árammal, a Cr 520,4, Fe 392,0 és Mn 403,1 nm elemzovonalakon, rendre 0,2 0,4 és 0,2 nm-es spektrális sávszélességet beállítva. Az oldatos elemzésnél a VKL áram 3, 6,5 és 4 mA volt, míg a Cr 257,9, Fe 248,3 és Mn 403,1 nm-es elemzovonalakon végeztük a meghatározásokat, rendre 0,2, 0,15 és 0,4 nm-es spektrális sávszélességgel. Méréseink során általában integrált abszorbanciát értékeltünk ki. A grafitkemence hevítési program az 1. táblázatban látható. Az oldatos FAAS, GFAAS, ICP-OES és ICP-MS mérési módszerek részletes leírása megtalálható egy korábbi munkában [10].

1. táblázat Grafitkemence hevítési program

Lépés	Homérséklet (°C)	Emelkedés (°C s ⁻¹)	Tartási idő (s)	Belso kemence (Ar) gázáram (cm ³ min ⁻¹)
Szárítás 1	100/130	10	20-30	160
Szárítás 2	130/280	10	20-30	160
Pirolízis	változó ^a	100	20-50	160
Atomizáció	változó ^a	2650	3-5 ^b /3-7 ^c	0-40 ^b /280 ^c
Kihevítés	2650	2650	2-4	280

^a – szilárdmintás elemzéshez az optimális T_{pir} és T_{at} rendre 1200 °C és 2500 °C (Cr), 900 °C és 2500 °C (Fe), valamint 900 °C és 2400 °C (Mn); ^b – oldatos módszer; ^c – szilárdmintás módszer.

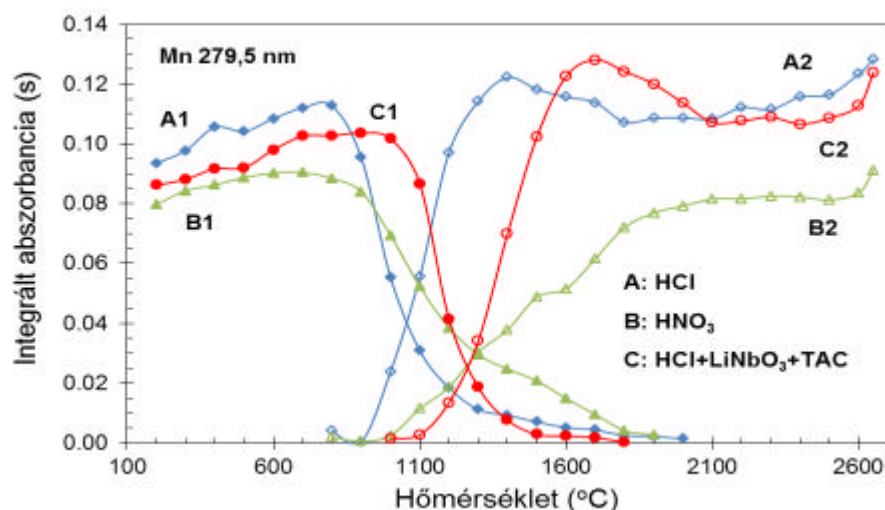
Segédanyagok és módszerek

A kémiai elokészítéshez analitikai tisztaságú (Reanal, Budapest), vagy tisztább anyagokat használtunk fel. Oldatkészítéshez és hígításhoz nagy tisztaságú vizet használtunk. A kristályok növesztését az irodalomban leírtak szerint végezték [11]. A kristályszeleteket (mintákat) a tömbkristály különböző, növesztési tengelyre meroleges síkjából vágással vettük. Ezeket tisztítás (acetonos, alkoholos mosás és szárítás) után achátmozsárban porítottuk el. Szilárdmintás méréshez a porított mintákat Sartorius SE 2 (Göttingen) mikromérlegre mértük be, amelyek a 0,05-0,2 mg (Mn), 1-5 mg (Cr), illetve 0,5-1,5 mg (Fe) tartományba estek. A szilárdmintás kalibrációhoz a hárompont-beclséses standard addíciós módszert alkalmaztuk. Ehhez 10-20 µL oldatos összehasonlító adagoltunk bemérés előtt a platformokra (0,05 mol L⁻¹ HNO₃ (Cr, Fe and Mn), vagy 0,24 mol L⁻¹ HCl (Mn)), majd azokat beszárítottuk. Egyszeru savas vakoldatokkal készítettük a vakmintákat. A platformokat a grafitkemencébe oldalról, a kvarcablakok eltávolítása után muanyag csipesszel vittük be, középre pozicionáltuk, visszazártuk a kemenceablakokat és elvégeztük a mérést. Az oldatos GFAAS módszer mintaelokészítési lépései megtalálhatók Ref. [10].

Eredmények

Szilárdmintás módszer optimalizálása

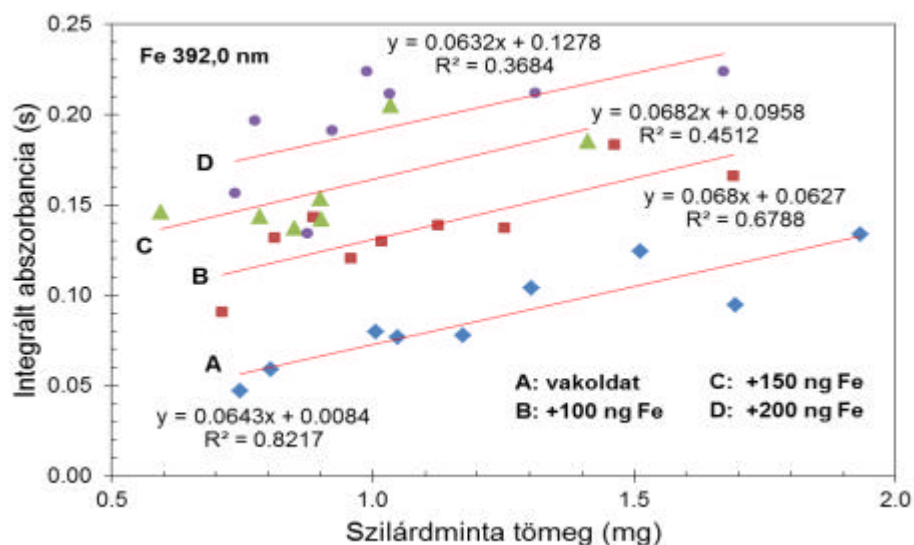
A szilárdmintás módszer optimalizálásához oldatos GFAAS módszert alkalmaztunk. Felvettük a pirolízis és atomizációs görbét különböző összehasonlító oldatokkal a lítium-niobát mátrix jelenlétében, illetve nélküle (ld. Mn-ra az 1. ábrán). Oxosavas közegben az oldatminta pirolízis-maradék (oxid) hasonló párolgási tulajdonságú, mint a szilárd (por) minta (o.p.: 1256 °C).



1. ábra Pirolízis (1) és atomizációs (2) görbék 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ Mn-ra különböző közegekben; (konc. (mol L⁻¹): HCl(A): 0,24, HCl(B): 0,029, HNO₃: 0,29, LiNbO₃: 0,001, TAC: 0,01)

Szilárdminták kalibrációja

A Fe hárompont-becsléses standard-addíciós eljárással kapott kalibrációs görbeserege látható a 2. ábrán. Ezekből a görbékkel nyerhető az 1 mg mintatömegre számított addíciós görbe, amiből kiszámítható a LiNbO₃ minta vaskoncentrációja. Hasonló elveket követve a másik két nyomelem (Cr, Mn) koncentrációja is meghatározható.



2. ábra Abszorbancia-mintatömeg görbék vas szilárdmintás meghatározásához lítium-niobátból

Analitikai eredmények

Néhány analitikai eredményt a 2. táblázatban mutatunk be. Amint az látható, jó egyezést kaptunk a különböző módszerekkel nyert elemzési adatok között.

2. táblázat Szilárd és oldatos módszerekkel nyert kristályanalitikai eredmények

Kristály száma	Adalékolt konc. ^a (mmol mol ⁻¹)	Mért adalékelem koncentráció (±SD) ^b (mmol mol ⁻¹)				
		Szilárdminta GFAAS	Oldatos GFAAS		ICP-OES	ICP-MS
			<i>Fal</i> ^d	<i>Platform</i> ^d		
179709	2,0 Cr	0,14±0,01	0,11±0,003	0,12±0,002	0,10±0,02	-
179709	2,0 Cr	0,030±0,003	0,033±0,004	0,033±0,001	0,029±0,002	0,036±0,001
170101	1,0 Fe	0,34±0,02 ^c	-	-	0,39±0,06	-
140101	0,1 Fe	0,084±0,007	0,090±0,003	0,091±0,001	-	0,099±0,009
179911	1,0 Mn	1,13±0,04	-	-	0,97±0,04	-
179911	1,0 Mn	0,55±0,01 ^c	0,50±0,01	-	-	0,67±0,01

^a – kristálynövesztéshez adalékolt koncentráció; ^b – n=3; ^c – n=2; ^d – atomizáció módja

Következtetések

Szilárdminta GFAAS, oldatos FAAS, GFAAS, ICP-OES és ICP-MS módszerek jól alkalmazhatók lítium-niobát optikai egykristályok Cr, Fe és Mn adalékelemeinek meghatározására. Az alkalmazott módszerek közül a FAAS és az ICP-OES módszerek érzékenysége/kimutatási képessége kisebb ugyan, de kisebb szórású eredmények nyerhetőek, mint a GFAAS vagy az ICP-MS módszerekkel. Ugyanakkor az utóbbiak alkalmasak adalékolatlan kristályban jelenlévő szennyezők kimutatására. A szilárdminta és oldatos GFAAS módszerek adaptálhatóak az ETV-vel kombinált spektrokémiai technikákhoz.

Idézett irodalom

- [1] V. Gopalan, N.A. Sanford, J.A. Aust, K. Kitamura, Y. Furukawa, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands 2001, pp. 57-114.
- [2] T. Ashino, K.I. Makabe, K. Takada, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 772-774.
- [3] E. Ivanova, I. Havezov, *Talanta*, 42 (1995) 1259-1263.
- [4] N. Daskalova, S. Velichkov, P. Slavova, E. Ivanova, L. Aleksieva, *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 257-278.
- [5] J. Hassler, A. Detcheva, O. Förster, P.R. Perzil, K. Flórián, *Ann. Chim. (Rome)*, 89 (1999) 827-836.
- [6] L. Bencs, O. Szakács, T. Kántor, *Spectrochim. Acta Part B*, 54 (1999) 1193-1206.
- [7] L. Bencs, O. Szakács, T. Kántor, I. Varga, G. Bozsai, *Spectrochim. Acta Part B*, 55 (2000) 883-891.
- [8] H. Minami, Q. Zhang, H. Itoh, I. Atsuya, *Microchem. J.*, 49 (1994) 126-135.
- [9] J.C. Eames, J.P. Matousek, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1248-1251.
- [10] L. Bencs, K. György, M. Kardos, J. Osán, B. Alföldy, I. Varga, N. Szoboszlai, Zs. Ajtony, Zs. Stefánka, É. Széles, L. Kovács, *Anal. Chim. Acta*, 726 (2012) 1-8.
- [11] K. Polgár, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi, Zs. Szaller, *J. Cryst. Growth*, 177 (1997) 211-216.