

1949

**NAGY HŐMÉRSÉKLETEN LEJÁTSZÓDÓ TERMÍKUS
FOLYAMATOK SPEKTROMETRIÁS KÖVETÉSE**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Nagy Dávid

témavezető: Dr. Posta József

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi Doktori Tanács
Kémiai Doktori Iskola
Debrecen, 2013.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Kémiai Doktori Iskola Koordinációs és analitikai kémia programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (Ph.D) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2013. október 29.

Nagy Dávid

Tanúsítom, hogy Nagy Dávid doktorjelölt 2008 – 2011 között a fent megnevezett Doktori Iskola Koordinációs és analitikai kémia programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2013. október 29.

Prof. Dr. Posta József
témavezető

NAGY HŐMÉRSÉKLETEN LEJÁTSZÓDÓ TERMÍKUS FOLYAMATOK SPEKTROMETRIÁS KÖVETÉSE

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében
A kémia tudományágban

Írta: **Nagy Dávid** okleveles vegyész, angol-magyar szakfordító

Készült a Debreceni Egyetem kémiai doktori iskolája
(Koordinációs és analitikai kémia programja) keretében

Témavezető: **Prof. Dr. Posta József**, egyetemi tanár

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 2012 október 12.

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2014

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom *Prof. Dr. Fábíán István* tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy a doktori értekezésemet az általa vezetett Szeretlen és Analitikai Kémiai Tanszéken készíthettem.

Továbbá köszönöm Témavezetőmnek, *Prof. Dr. Posta József* egyetemi tanárnak, hogy már hallgatóként bevezetett a kémiai kutatás világába, és megszerettette velem a műszeres analitikát. A kutatásom során valahányszor segítségre volt szükségem, mindig számíthattam rá.

Köszönetemet szeretném kifejezni *Falusy Csabának*, hogy segített a mechanikai, technikai jellegű fejlesztések, munkák megvalósításában, kivitelezésében, illetve lehetővé tette, hogy a prototípus termospektrométer kemencét használhattam a kutatásaimhoz.

Köszönet illeti *Nagy István* tanszéki vegyészmérnököt a gyakorlati munkában nyújtott segítségéért és a hasznos tanácsaiért.

Köszönetemet szeretném kifejezni *Dr. Braun Mihály* egyetemi adjunktusnak, hogy a munkám során figyelemmel követte az eredményeimet, és hasznos tanácsokkal látott el a kémiai jellegű problémák megoldásához.

Köszönettel tartozom a *Műszeres és Környezetanalitikai Csoport* minden régi és jelenlegi tagjának, akik bármilyen formában hozzájárultak a kutatásaim elvégzéséhez, illetve a dolgozatom elkészüléséhez. Különösképpen köszönöm *Baranyai Edina* doktorandusz társamnak, hogy nemcsak szakmai kérdésekben fordulhattam hozzá, de emberi és baráti támogatást is kaptam tőle.

Továbbá köszönet illeti *Balogh Attilát* és *Nagy Tibort*, a laborunk volt vegyész szakdolgozóit, barátaimat, a rengeteg hasznos tanácsért, ötletért, illetve a módszerek kidolgozásában vállalt nélkülözhetetlen munkájukért.

Köszönettel tartozom *Barcsa Gábornénak*, illetve *Keresiné Vári Juditnak*, a laborunk volt és jelenlegi technikusainak a méréseim előkészítésében nyújtott segítségükért.

Végül köszönetemet szeretném kifejezni minden kedves barátomnak, ismerősömnek, rokonomnak, hogy mindig bátorítottak, ösztönöztek és mellettem álltak az elmúlt évek során.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	3
2.1 A TERMOKÉMIA FEJLŐDÉSÉNEK RÖVID ÁTTEKINTÉSE.....	3
2.2 A TERMODINAMIKA ÉS TERMIKUS ELEMZÉS KAPCSOLATA.....	9
2.3 SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREK KIALAKULÁSA	10
2.4 A MINTA BEVITELE NA GYHŐMÉRSÉKLETŰ TEREKBE.....	15
2.5 TERMIKUSAN KÖNNYEN BOMLÓ ELEMELK	17
2.6 A TERMIKUS ELEMZÉS ÉS ATOMSPEKTROSKÓPIA KORLÁTAI.....	19
3. CÉLKITŰZÉSEK	22
4. ANYAG ÉS MÓDSZER	24
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSŰK.....	26
5.1 MINTABEVITEL OPTIMÁLÁSA.....	26
5.2 SPECIÁLIS SZERKEZETŰ MÉRŐRENDSZEREK KIDOLGOZÁSA	32
5.2.1 <i>Analitikai szempontból szélsőséges lángok</i>	33
5.2.2 <i>Elválasztott terű háromréses égő</i>	35
5.2.3 <i>Volfrám-falú lángkemence</i>	38
5.2.4 <i>Kvarc lángkemence</i>	40
5.2.4.1 Áramlási viszonyok a kvarc lángkemencében	43
5.2.4.2 Kadmium-, cink-, ólom- és nátriumsók atomizációja	44
5.2.4.3 Módosított kvarc lángkemence	49
5.2.4.4 Kadmiumsók vizsgálata a módosított lángkemencében.....	51
5.2.5 <i>Elektromosan fűtött terű kemence- termospektrométer</i>	53
5.2.5.1 A termospektrometria elvi alapjai	53
5.2.5.2 A termospektrométer felépítése	55
5.2.5.3 A termospektrometria újszerűsége	61
5.2.5.4 A termospektrométer optimálása	64
5.3 HIGANY- ÉS KADMIUMVEGYÜLETEK TERMOSPEKTROMETRIÁS VIZSGÁLATA.....	71
5.3.1 <i>Higanyók vizsgálata a termospektrométerben</i>	71
5.3.2 <i>Kadmiumsók vizsgálata a termospektrométerben</i>	79

5.4 A TERMOSPEKTROMÉTER LEHETSÉGES ALKALMAZÁSI TERÜLETEI	87
6. ÖSSZEFOGLALÁS	91
7. SUMMARY.....	93
8. IRODALOMJEGYZÉK.....	99
9. FÜGGELÉK	104

1. BEVEZETÉS

Hő hatására különböző kémiai és fizikai folyamatok játszódnak le a legtöbb anyagban a rájuk jellemző hőmérsékleteken. Szilárd sók és olvadékok termikus bomlása egy olyan folyamat, amit számos természeti jelenség, illetve ipari technológia leírásánál nem lehet figyelmen kívül hagyni. A cseppkőképződés, vulkanikus tevékenység, erózió közvetlen kapcsolatban áll a Föld és egyben az Univerzum kialakulásával, mely folyamatok az első civilizációk megjelenése óta az emberi kíváncsiság tárgyát képezik. A civilizációnk fejlődése szoros kapcsolatban áll különböző technológiákkal, melyek során hőt közlünk természetes anyagokkal annak érdekében, hogy új, gyakorlati jelentőséggel bíró tárgyakat állítsunk elő. Itt megemlíthetjük ugyanúgy a legősibb agyagégetési, fémmegmunkálási eljárásokat, mint számos modern technológiát, például a kerámiagyártást, krakkolást, termikus elemzés módszereit, stb.

A metallurgia, vegyipar, anyagtudomány úttörő technológiáival (mechanokémia, nanokémia, nagy hőmérsékletű szintézis, stb.) foglalkozó specialisták kitüntetett figyelemmel vizsgálják a szilárd fázisú reakciókat, különösképpen egy szilárd halmazállapotú anyag termikus bomlása során lejátszódó folyamatokat. Az 1970-es évek óta azonban stagnálás figyelhető meg ebben a tudományterületben kiadott szakkönyvek, monográfiák tekintetében. Boris L'Vov 2006-ban publikált *Thermal decomposition of solids and melts* című könyve azért számít úttörő munkának ezen a téren, mert a könyv írója egyben a grafitkemencés atomabszorpciós technika alapjainak a kidolgozója, így ő spektroszkópos szemmel tudja a nagy hőmérsékleteken lejátszódó folyamatokat leírni.

A termoanalitikai technikákról általánosságban elmondható, hogy a mérés időigénye nem csökkenthető bizonyos határok alá, nem biztosítható a folyamatok pillanatszerű, egyidejű követése, nanorészecskék keletkezésük pillanatában történő tanulmányozása. A termikus elemzés nem ad kielégítő információt a termikus átalakulások során keletkező és elbomló alap- és gerjesztett állapotú molekulákról, atomokról, ionokról.

Az atomspektrometriában kezdetektől arra törekedtek, hogy a jel független legyen a vizsgált elem vegyületeitől, azonos elemkoncentrációjú mintákra a kémiai kötésektől függetlenül azonos jelet kapjunk. Az atomspektroszkópiában használt nagyhőmérsékletű lángokban, plazmában, fűtött grafitcsőben a termokémiai folyamatok mellett egyidejűleg a reakcióterben lévő gyökökkel, vagy a fallal végbemenő kémiai folyamatok is lejátszódnak. Az elmúlt évtizedekben az atomspektrometria fejlődési iránya a kimutatási határok javítása, illetve on-line technikák fejlesztése lett. A 80'-as évektől a termikus folyamatok lángban történő tanulmányozása háttérbe szorult annak ellenére, hogy a mai napig számos folyamat még felderítetlen.

A bomlás mechanizmusának pontosabb feltárása érdekében olyan módszereket célszerű bevezetni, amelyekkel a termokémiai és a kinetikai folyamatokat elkülönítetten tudjuk tanulmányozni. A segítségükkel lehetővé válik a nagyhőmérsékleten lejátszódó folyamatoknak analitikai értelmezése és szabályozása, a különböző típusú zavaró hatások kiküszöbölése.

Kutatócsoportunkban közel 30 éve folynak kutatások nagy hőmérsékleten a közeg reaktív komponenseivel lejátszódó kémiai reakciók és a minta tisztán termikus bomlási folyamatainak a szétválasztására, külön-külön történő tanulmányozására mind a termikus elemzés (TG, TG-MS, DTG, DTA), mind az atomspektrometria (szikra, ív spektroszkópia, láng és grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria, induktív csatolású plazma-atomemissziós spektrometria) technikáival. Jelenleg is intenzíven folynak kutatások ezen a területen, aminek a doktori kutatómunkám és a kapott eredményeim jelentős részét képezik.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 A termokémia fejlődésének rövid áttekintése

A termokémia egyidős a világegyetemmel, hiszen az ősrobbanásakor lejátszódó nagyhőmérsékletű folyamatok követték a termokémia szabályait. A termikus folyamatok és az ember közti kapcsolat már időszámításunk előtt kb. 50 ezer évvel ezelőtt létrejött, amikor az ember birtokába vette a tüzet. Az archeológiai bizonyítékok alapján az évezredek folyamán az emberiség megtanulta a tűz által szolgáltatott hőenergiát a saját céljára használni (például a hús fogyaszthatóbbá tételére, kerámiatárgyak égetésére illetve értékes fémek kőzeteikből történő kivonására). Időszámításunk előtti 5. évezredben már készítettek olyan égetőkemencéket Irán, Palesztina, Mezopotámia és Kína területén is, melyben 1100-1200 fokot is el lehetett érni.¹ Az első kemencében kinyert fém a réz volt, amit véletlenül fedeztek fel időszámításunk előtti 5. évezredben, amit később követett a bronz, ólom, ón, vas és acél kinyerése és használata. Az ókori görög tudósok ie. 4. században tudományos szempontból próbálták megközelíteni az égést, az akkori tudásuknak megfelelően megalapozták a hőváltozással járó folyamatok megértését, ami a termokémia megalakulását is jelentette.² Analitikai szempontból a fire assay eljárást (tűzpróba) tekinthetjük a termoanalízis őseinek, mely egyszerű termoanalitikai próbát az arany tisztaságvizsgálatánál használtak. De hogy pontosan mikortól, az a történelem homályába vész. Az arany utáni vágy hosszú évszázadokon keresztül táplálta az alkímiát, ami új tudományos eredményeket nem szolgáltatott, viszont az égetési technológiák fejlesztésével hozzájárult a termokémia fejlődéséhez.

1659-ben Jan Amos Komenský (Comenius) a hőt 7 csoportra osztotta. 3 csoport volt szobahőmérséklet felett, további 3 csoport volt szobahőmérséklet alatt, a 7. csoport pedig a szobahőmérséklet volt. Comenius szerint legmagasabb hőállapotban az éghető anyag atomjaira esik szét, a legalacsonyabb hőállapotban pedig az anyag zsugorodás hatására esik szét. A leghidegebb állapot lényegében az abszolút 0 foknak felelt meg. Így

ezt a tanulmányt tekinthetjük a termodinamikai hőmérsékleti skála első megfogalmazásának.

A hőmérséklet pontos mérésére egészen a 17. század végéig nem történtek komoly próbálkozások, az első megoldás a higanyos hőmérő elvén működő egyszerű eszköz volt. A ma használt hőmérsékletskála 1746-ra alakult ki, a svéd csillagász Anders Celsius halála után. Az 1820-as években tették azt a felfedezést, miszerint ha két összekapcsolt fémzálat melegítünk, a két vége között feszültségkülönbség lép fel, az így létrehozott fém pár pedig alkalmas a hőmérséklet pontos mérésére széles határok között.³ Kezdetben nehézséget jelentett megfelelő tisztaságú fémek előállítása és a feszültségkülönbség pontos mérése, de idővel mindkét probléma megoldásra talált, így lehetővé vált az első termoelemek megalkotása. Kis tömegű minták hőmérsékletének mérésére a mai napig a termoelemeket használják a legelterjedtebben. Közepes hőmérsékletekhez az optikai pirométereket, rendkívül kis és nagy hőmérsékletekhez pedig ellenállás hőmérőket használnak előszeretettel napjainkban.

A hőmérséklet pontos szabályozásának fontos szerepe van a termoanalitikában. Kezdetben a szilárd tüzelésű kemencéket (fa, szén, stb.) csak a bejutó levegő mennyiségével tudták szabályozni. Az 1800-as évek elején már tudták, hogy a szén és fa pörkölésekor keletkező gázok meggyújthatóak, de az évszázad közepéig nem használták tudományos célra, amíg Bunsen ki nem fejlesztette a nevét viselő égőt, ami a későbbi gáztüzelésű kemencék megjelenéséhez vezetett. Volta munkásságának köszönhetően rájöttek, hogy ha áramot vezetünk át egy fémdróton, a drót felmelegszik. Ennek a megfigyelésnek a felhasználásával Samuele Hasledine Pepy épített egy olyan kemencét, amit egy hatalmas volta-elem és platina huzalok segítségével fűtött. Ezt tekinthetjük az első elektromosan fűtött kemencének. Azonban az elektromosan fűtött kemencék elterjedésének várnia kellett a folytonos és állandó áramforrás megjelenéséig. Az első gyakorlatban is használható generátor 1870-ben jelent meg.⁴

A termometria a 18. század első felében fejlődött ki a flogiszon korszak ideje alatt, de csak 300 °C alatti tartományban. Ebben az időszakban a termokémia fejlődése leginkább két nagy tudós, Lavoisier-nek és

Lomonoszovnak köszönhető. A nagy változást a 19. század hozta a kémia fejlődésében Berzelius, Dalton, Avogadro, Liebig, Dumas, Wöhler, Hess és társaik munkásságával. Így az 1860-as évek végére már számos szervetlen és szerves kémiai reakciók mechanizmusát lehetett pontosan értelmezni, ami hozzájárult a termokémia további fejlődéséhez.

A termoanalitikai módszerek a viszonylag korai felfedezések ellenére nem tudtak hamar kialakulni. Hiányoztak egyrészt a jelenségek megértéséhez szükséges fizikai-kémiai ismeretek, másrészt a pontos hőmérsékletmérés és az átalakulási folyamatok megfigyeléséhez szükséges műszaki feltételek. Az első jelentős módszerek megjelenésére a XIX. század végéig kellett várni. Innentől kezdve a technika fejlődésével egymást követték az újabb és újabb felfedezések. A termoanalitikai módszereket mégis az 1940-es évekig csak kiegészítő mérésekhez használták, nem tekintettek rá, mint önálló tudományágra.

A nagyhőmérsékletű kémiai és fizikai átalakulások módszeres vizsgálatát és a felismert törvényszerűségek alapján a vizsgált minta összetételének minőségi és mennyiségi meghatározását, vagy a még kevésbé ismert átalakulások felderítésével kapcsolatos kutatómunkát nevezzük termoanalízisnek.⁵ A termoanalízis módszere a minta termikus átalakulásaival kapcsolatos jelenségeknek, vagy a minta fizikai tulajdonság-változásának vizsgálatára, illetve meghatározására támaszkodik. Az 1970-ben indított angol nyelvű, magyar székhelyű Journal of Thermal Analysis and Calorimetry és a szintén 1970-ben indított, az USA-ban kiadott Thermochimica Acta folyóiratok célozzák meg a termikus elemzés tudományterületén elért új eredmények összegyűjtését és publikálását. A termoanalitika módszereivel a teljesség igénye nélkül az alábbi jellemzőket lehet a hőmérséklet függvényében mérni: a minta belső energiája, illetve entalpia változása, tömegváltozás, halmazállapot-változás, mechanikai jellemzők, elektromos jellemzők, mágneses jellemzők, akusztikus jellemzők, optikai jellemzők, kémiai folyamatok során lezajló anyagtranszport, illékony összetevők kvalitatív és kvantitatív gázanalízise.

Tekintettel arra, hogy a termikus elemzés fogalom meghatározása (hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező változás az anyag fizikai-kémiai

jellemzőiben) lehetővé teszi azon technikák idesorolását is, melyek önálló, független módszerek, ezért úgy lehet pontosítani a definíciót, hogy csak azok a klasszikusnak számító eljárások tartoznak a termikus elemzés tárgykörébe, melyeknek létezik kereskedelemben kapható, jól kidolgozott műszeres infrastruktúrája. Így a definíciót az alábbiként lehet módosítani: a termikus elemzés azon műszeres technikák csoportja, melyeknél a minta valamely tulajdonságát az idő vagy hőmérséklet függvényében követjük, miközben a minta hőmérsékletét szabályozott atmoszférában programozottan változtatjuk.

A klasszikus értelemben vett termikus elemzés módszerei a termogravimetria (TG), derivatív termogravimetria (DTG), differenciál termikus analízis (DTA), differenciál szkennig kalorimetria (DSC).

Termogravimetriás mérés során az anyag tömegváltozásának mérését végezzük a hőmérséklet függvényében, miközben az anyagot szabályozott hőmérsékletprogramnak vetjük alá. A minta tömegváltozásának folyamatos ellenőrzésére a termomérlegek szolgálnak. Gyakran alkalmazott mérlegtípus a torziós mérleg. A mérleg mozgása arányos a tömegváltozással, amit fotometriás úton, elektromos jelet adó jelátalakítóval, illetve elektromechanikus berendezéssel rögzíthetünk. A derivatív termogravimetria során a TG görbe első deriváltját az idő vagy hőmérséklet függvényében vesszük fel, így az egybefolyó, nehezen kiértékelhető lépcsőket szolgáltató TG görbéket könnyebben tudjuk kiértékelni. Ezt végezhetjük úgy, hogy a termomérleg egyik karját egy nagymenetszámú tekercs homogén mágnes erőterében helyezzük el. Ha a hevítés hatására tömegváltozás következik be, a mérleg az egyensúlyi helyzetből kimozdul és a mágnes a tekercsben a tömegváltozással, illetve az elmozdulás sebességével arányos áramot indukál, amit nagyérzékenységű galvanométerrel mérhetünk. A DTG görbe a tömegváltozás sebességét írja le.

A differenciál termikus analízis módszerével a minta és egy referens anyag közötti hőmérsékletkülönbséget a hőmérséklet vagy az idő függvényében mérjük, mialatt mindkettőt szabályozott hőmérsékletprogramnak vetjük alá. A mintában a növekvő hőmérséklet függvényében lezajló fizikai és kémiai változásokat kísérő hőmennyiség-

változást vizsgáljuk. A folyamatok (kristályvíz veszteség, az anyag elbomlása, kristálmódosulat változás, halmazállapot változás, stb.) vagy hőfejlődéssel (exoterm), vagy hőelnyeléssel (endoterm) járnak.

A differenciál szkenningskalorimetria a DTA-ból fejlődött ki. A DSC során azt az energiát mérjük, ami ahhoz szükséges, hogy a mintát és a referencia anyagot azonos hőmérsékleten tartsuk, míg a DTA során ugyanabba a szabályozottan fűtött térbe helyezett minta és referencia anyag közti hőmérsékletkülönbséget mérjük. A DSC készülékeknek két típusa használatos. Az egyik típus esetében energiakompensációval zero hőmérsékletkülönbséget tartunk fenn a minta és a referenciaanyag között, a másik típus esetében pedig állandó felfűtési sebességet alkalmazunk, és a minta és a referenciaanyag közti hőáramlásbeli különbséget a hőmérséklet differenciálhányadosaként regisztráljuk. A DSC segítségével meghatározhatjuk az anyagnak a hőmérséklet függvényében mutatott fázisátalakulásait (allotrópia, polimorfia, üvegesedés, olvadás, szublimáció, fagyás, párolgás, átkristályosodás, stb.) jellemző hőmérsékletet, hőkapacitás változást, valamint entalpiát. Továbbá a DSC segítségével adott kísérleti körülmények között végbemenő reakció reakcióhőjének és reakcióhőmérsékletének mérése is lehetséges, ezáltal valamely bomlás vagy deszolvatáció kinetikáját meg lehet határozni.

A termikus elemzés tárgykörébe tartoznak még a következő módszerek: termomechanikus elemzés (TMA), dinamikus mechanikai elemzés (DMA), termometrikus entalpia titrálás (TET), termoemanációs analízis (ETA), termoszonometria (TS), termoelektromos vezetőképességmérés (TEA), termomágneses analízis (TMA), termooptometria (TOA), stb. A felsorolt módszerekről mind a nyomtatott, mind az internet nyújtotta szakirodalomban számos átfogó témájú könyvet, tanulmányt találhatunk.⁵⁻¹¹

A termikus elemzés módszerei a földtudományban a legrégebb óta alkalmazott technikák közé tartoznak. Az ezen a téren szerzett tapasztalatok és következtetések áttekintésére a szakirodalomban jól kidolgozott források állnak a rendelkezésünkre.¹²⁻¹⁴ Mindemellett az évszázados múltra visszatekintő termikus elemzés mind a mai napig fontos szerepet tölt be az anyagtudományi és az analitikai kutatások területén. Egy modern

minőségbiztosítási laboratóriumban mára a termoanalitikai műszerek szinte nélkülözhetetlenek.¹⁵ A termikus analízis módszereinek további alkalmazási területei kiterjednek a szervesetlen vegyületekre¹⁶, elektronikai kiegészítőkre^{17,18}, polimerekre^{19,20}, szerves anyagokra²¹, gyógyszerekre^{22,23} biológiai organizmusokra.²⁴

Fontos mérföldkőnek számít a termikus elemzésben a magyar vonatkozású derivatográfia kidolgozás.^{25,26} Ezzel a módszerrel több TA mérés (TG, DTG, DSC) egy mintából szimultán történik, így az eredmények jobban összehasonlíthatóak.

A hagyományos termoanalitika technikáival a termikus folyamatban képződő gáz halmazállapotú bomlástermékeket nem lehet nyomon követni, habár a bomlásmechanismusok feltárásában fontos szerepet játszanak. Erre szolgáltatott megoldást a képződő gáz elemzés (evolved gas analysis) technikák megjelenése. Ez egyben a kapcsolt technikák kialakulását is eredményezte, ami a TA fejlődésében egy másik fontos állomást jelent.²⁷ Legelterjedtebben gázkromatográfiát^{28,29}, infravörös spektroszkópiát³⁰⁻³² és tömegspektrometriát^{33,34} használják csatoló módszernek. Egy XXI. század elején publikált közleményben³⁵ a szerzők azt jósolták, hogy a termoanalitikának egyik legígéretesebb fejlődési iránya továbbra is a kapcsolt technikák fejlesztése lehet. Amennyiben a klasszikus termikus elemzés módszereit más anyagvizsgáló módszerekkel kombináljuk (például fényszórás, diffrakció, mikroszkópia, spektroszkópia, stb.), olyan információkhoz juthatunk, melyek nagyban hozzájárulhatnak az anyagok szerkezete és tulajdonságai közötti összefüggések megértéséhez.

Galwey kritikus szemmel tekintette át a termikus módszereknek a reakciómechanizmusok felderítésében játszott szerepét. Arra a következtetésre jutott, hogy a kidolgozott elméletek és a gyakorlat főleg empirikus megfigyeléseken alapszanak, melyeknek a magyarázata nem mindig kielégítő. Kevés a megbízható, általános érvényű megállapítás.³⁶ Így minden új termikus módszer, mely segítségével a már meglévő tudásunkat megerősíthetjük vagy megcáfolhatjuk, fontos szerepet tölthet be a további kutatási irányokban.

2.2 A termodinamika és termikus elemzés kapcsolata

A termodinamika a fizika energiaátalakulásokkal foglalkozó területe. A termodinamika elméletét már a 19. század végén ismerték és kutatták. Az ide tartozó kiforrott módszereket mérnökök és tudósok alapvető eszközként használnak mind az elméleti, mind a gyakorlati kutatásban. Egy rendszert jelenlegi helyzetében állapotjellemzők segítségével írhatunk le. A kémiai termodinamikában a legfontosabb állapotjellemzők a következők (ahol a zárójelben feltüntetett szimbólumok az elfogadott jelölésüket jelentik): nyomás (p), hőmérséklet (T), térfogat (V), belső energia (U), entalpia (H), entrópia (S), szabad energia (A), szabad entalpia (G).

Egy tiszta anyag adott hőmérséklettartományban történő termokémiai leírásához bizonyos alap termokémiai adatokra van szükség, melyek az alábbi mennyiségekből tevődnek össze:

- az elemek standard képződési entalpiája standard körülmények között (ΔH_f°),
- vegyületek standard entrópiája standard körülmények között (S°)
- vegyületek hőmérsékletfüggő standard hőkapacitása ($C_p^\circ(T)$)
- fázisátmenet hőmérséklete standard körülmények között (T_t°)
- fázisátmenet hőmérsékletén a fázisváltás standard entalpiája (ΔH_t°)

Az első termokémiai alapadatokat összefoglaló táblázatot körülbelül 100 éve készítették. Napjainkban számos átfogó adatbázis érhető el a célból.³⁷⁻³⁹ Ezeknek az alapját reakcióentalpiák kalorimetriás mérése, fázisátalakulások, hőkapacitások, gőznyomás értékek mérése, egyensúlyi vizsgálatok, stb. alkotják. Gyakran nem áll módunkban minden egyes adatot megmérnünk. Néhány paramétert, mint például a standard entrópiát, illetve kristályos vegyületek hőkapacitását a rendelkezésre álló információkból becsléssel nagy pontossággal meg lehet határozni. Számos vegyület esetében ezeket az alap termokémiai jellemzőket többször is megmérték. A Committee on Data for Science and Technology (CODATA) nevű bizottság a termokémiában széles körben tanulmányozott vegyületekről rendelkezésre

álló adatokat összeveti és időközönként publikálja a kapott átlag értékeket, melyeket standard értékeknek fogadhatunk el.

A kalorimetriát már a termikus elemzés kezdetétől fogva használták élő szervezetek leírására. Az indirekt kalorimetriával a vizsgált életforma anyagcseréjében résztvevő gázokat, molekulákat vizsgálták, a direkt kalorimetria során pedig a teljes élő szervezetet egy kaloriméterbe helyezték az általa termelt hőmennyiség meghatározása érdekében.^{40,41} Analitikai szempontból számos alkalmazást dolgoztak ki kalorimetriára.

Mind ipari, mind kutatási szempontból nagy jelentősége van, hogy egy anyag megfelelő tisztaságú legyen. A kalorimetria pontos eredményeket szolgáltat egy anyag tisztaságáról, stabilitásáról, polimorf állapotairól, megszerkeszthető fázisdiagramokról, stb. Ferguson és munkatársai a publikált közleményükben átfogó leírást adnak a kalorimetria analitikai alkalmazásairól.⁴² A kalorimetriát nem csak az analitikai kutatásban, hanem más fontos területeken is sikerrel alkalmazzák például az élelmiszeriparban a termékek fagyasztva tartósításakor (liofilizálás), illetve szavatosság vizsgálatokor.⁴³ Továbbá az orvostudományban számos diagnosztikai, műtéti, onkológiai, illetve patológiai alkalmazást dolgoztak ki, melyeknek szerves részét képezi a kalorimetria.^{44,45}

2.3 Spektroszkópiai módszerek kialakulása

A spektroszkópiának a termikus elemzéssel és termokémiával ellentétben nincs olyan hosszú múltra visszatekintő történelme. Az optikai spektroszkópia kialakulását általában Isaac Newton nevével kapcsoljuk össze, aki az 1672-ben közölt munkájában azon eredményeiről számolt be, miszerint ha a Nap fényét prizmán bocsátjuk át, az különböző színekre bomlik fel. Egy prágai orvos, Marcus Marci viszont már 1610-ben magyarázatot adott a szivárvány keletkezésére, ezért valójában ő tekinthető az első spektroszkóposnak.

A spektroszkópia fejlődése szempontjából fontos és tanulságos mozzanat az a Thomas Melville nevéhez köthető kísérletsorozat, amit 1752-

ben végzett. Sók, tengervíz lángfestését tanulmányozta, a lángfestés során a kibocsátott különböző színű fényeket vizsgálta. A kibocsátott fényt kör alakú nyíláson keresztül vetítette a prizmára, aminek eredményeképpen a prizma túloldalán elhelyezett ernyőn különböző színű korongok jelentek meg.

1799-ben Herschel egy briliáns kísérletében megmérte a látható színek feletti hullámhossz tartományban a fény hőmérsékletét, így felfedezte az infravörös sugárzást. Hasonlóan ötletes kísérletsorozatban Ritter 1801-ben a látható színek tartomány másik végénél vizsgálta az ezüst-bromiddal átitatott szűrőpapír elfeketedését, és így fedezte fel az ultraibolya sugárzást.⁴⁶

A spektroszkópia változatos alkalmazási területének köszönhetően sok tudományos felfedezéshez járult hozzá. Az alkalmazott elektromágneses sugárzás hullámhossza és a vizsgált részecskék szempontja szerint számos csoportba sorolhatók a spektroszkópiai módszerek. Mivel e dolgozathoz szűk értelemben csak az atom- és molekulaszpektroszkópia kapcsolódik, a többi spektroszkópiai módszer nem kerül bemutatásra.

Az első mai értelemben vett spektroszkóp megépítése Wollaston és Fraunhofer nevéhez fűződik. A 19. század elején a Nap színekét vizsgálták az általuk készített spektroszkóppal, aminek folytonos színekében fekete vonalakat fedeztek fel. Fraunhofer meghatározta a vonalak hullámhosszát és betűjelzésekkel látta el őket. Továbbá kísérletileg arra is rájött, hogy a lángba juttatott nátriumsó spektrumában a sárga vonalak ugyanott jelennek meg, mint ahol a Nap színekében a fekete D vonalak. Herschel 1822-ben megállapította, hogy a lángba helyezett különböző sók spektrumának vizsgálata módot ad arra, hogy az anyagot egyértelműen fel lehessen ismerni.

Az elméleti áttörést Gustav Robert Kirchhoff (1824–1887) és Robert Wilhelm Bunsen (1811–1899) 1859-ben megjelent közös cikke jelentette. Ők adták meg a spektrumra vonatkozó ismeretek értelmezését: ha egyes gázok vagy gőzök atomjaival energiát közlünk, akkor azok a rájuk jellemző vonalas spektrumot bocsátják ki. Ugyanezek az atomok viszont képesek a kibocsátott fény hullámhosszával egyező hullámhosszú fényt elnyelni, abszorbeálni. Ezért jelenhetnek meg a Nap által kibocsátott folytonos színekben fekete abszorpciós vonalak.

Az atomabszorpciós spektrometria (AAS) az elemanalitika máig egyik legelterjedtebb műszeres analitikai módszere. A korai felfedezések ellenére nem tudott az atomabszorpció, mint módszer kialakulni, mert többek között hiányoztak a technikai feltételek is. Az atomabszorpciós spektrometriás módszer bevezetésének éveként 1955-öt szokták megadni, amikor Ausztráliában Alan Walsh⁴⁷ valamint Hollandiában Alkemade és Milatz⁴⁸ egymástól függetlenül megjelentette az atomabszorpció alapelveit tárgyaló cikkét. Nem sokkal később Boris L'vov az atomizálás egy új módszeréről, a grafitkemencés atomabszorpció kidolgozásáról számolt be.⁴⁹

Atomokban és ionokban a gerjesztés során lejátszódó elektronátmenetet rezgési és forgási átmenetek is kísérik. A többféle változás összeadódik, egymásra szuperponálódik. Ennek eredményeként az állapotváltozásokat tükröző molekulaszínképek nem vonalas, hanem sávos szerkezetűek. Az analitikai alkalmazást illetően elsősorban az abszorpciós, emissziós és fluoreszcens módszerek terjedtek el. A színképtartományt illetően megkülönböztetjük az ultraibolya és látható (UV-VIS) spektrometriát, valamint az infravörös (IR) spektrofotometriát.

A termokémia és spektroszkópia közti kapcsolatot a lángfotometria megjelenése jelentette, hiszen a lángban nagy hőmérsékleten lejátszódó folyamatokat spektroszkópiai módszerekkel vizsgáljuk. A lángra nemcsak úgy kell tekintenünk, mint egy reaktív közeg, melyben belső hőátadás történik, hanem figyelembe kell venni, hogy kémiai reakciók is lejátszódhatnak a bejuttatott minta részecskéi és a lángalkotó gyökök között. A lángra úgy is tekinthetünk, mint egy reaktorra. Évente több millió tonnányi szervesetlen vegyületet (pl. SO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , stb.) állítanak elő lángban lejátszódó gázfázisú égési folyamatokban.⁵⁰ A lángban lejátszódó folyamatokat ezek alapján két nagy csoportba sorolhatjuk: termikus átalakulás, amit a részecskék hőstabilitása és kötési tulajdonságai határoznak meg, másrészt kémiai reakciók a lángban jelenlévő reaktív részecskék között. A nagy hőmérsékletnek és reaktív kémiai környezetnek köszönhetően a láng optimális paraméterei esetén a kedvező atomizációs feltételek mellett a mért abszorpciós vagy emissziós jel független az adott elem kémiai

kötésformáitól. Egy elem azonos koncentrációban jelen lévő különböző vegyületei mindig ugyanakkora jelet szolgáltatnak.

Az atomabszorpciós spektrometriában igen jelentős zavaró hatást okoz az a jelenség, hogy a megvilágító fényforrás intenzitásának csökkenését nemcsak az atomgőzök okozta fényelnyelés, hanem a fényútba kerülő szilárd részecskéken történő fényszóródás is okozza. A fényszóródás akkor lép fel fokozott mértékben, amikor nagy sótartalmú, vagy nagy szerves anyag tartalmú mintát lángban, de méginkább ha grafitkemencében atomizáljuk. Ekkor ugyanis az atomizálás során a nagy koncentrációban jelen lévő kísérőanyagnak hosszabb tartózkodási időre lenne szükség ahhoz, hogy atomos állapotba kerüljön. A fényútban száraz aeroszolként (füstként) jelenlevő mátrix igen jelentős fényintenzitás csökkenést eredményezhet. Ez a fénygyengülés hozzáadódik az atomok okozta fényelnyeléshez, ami egy teljesen torz abszorbancia-változást eredményez, mert ekkor a mért abszorbancia nem a vizsgált elem koncentrációjával lesz arányos. A zavaró hatások ezen típusát háttérkorrekciós módszerek alkalmazásával csökkenthetjük minimálisra.⁵¹

Az atomabszorpcióban a leggyakrabban használt szénhidrogén lángok 3 zónára oszthatók. Az égőfej közvetlen környezetében levő kis kiterjedésű rész az *előzóna*. Itt még égési folyamat nem zajlik. Rendeltetése, hogy a lángba jutó nedves aeroszol bepárlódását elősegítse. A *reakciózóna* a lángnak az a néhány mm vastagságú rétege, ahol az acetilén széntartalma széndioxiddá, a hidrogén-tartalma pedig vízzé ég el. Mivel az égési folyamat ebben a zónában megy végbe, e zóna közvetlen környezetében (e zóna fölött) a legnagyobb a láng hőmérséklete. Ebben a zónában nagy koncentrációban keletkeznek reaktív gyökök, amelyek gerjesztett állapotba kerülnek. Ezért a reakciózóna minden szénhidrogén lángban intenzív világoskék fénnel világít. A reakciózóna további jellegzetessége, hogy ez a térrész a láng úgynevezett nem-egyensúlyi zónája. Ebben a zónában az égéskor hirtelen képződő gyökök számára a továbbalakuláshoz szükséges energiacserét akadályozza a hiányzó falhatás. Ezért a reakciózónában az ezen a hőmérsékleten egyensúlyi koncentrációnál nagyságrendekkel nagyobb gyökkoncentráció halmozódik fel. A gyököknek több milliméter utat kell

megtenniük, mire a termikus egyensúly kialakul a láng utózónájában. A mintának ezen az igen reaktív reakciózónán kell áthaladnia, ahol a termikus folyamatok mellett a nagy gyökkoncentráció miatt jelentős kémiai átalakulások is végbemehetnek. A szénhidrogén-levegő lángok reakciózónájában keletkező gyökök a H, O, OH, CH, CO, C, C₂, C₃, CN, NO, NH, stb. Ezek közül az elemek atomizációja, a fémoxidok redukciója szempontjából elsősorban a H, a C₂ és a CN gyökök a kedvezőek. Az O és OH gyökök viszont a fémoxidok, fémhidroxidok kialakulását segítik.⁵²

Az acetilén-levegő láng térfogatának mintegy 95 %-át az *utózóna* alkotja. Ebben a zónában a reakciózónához képest már kevés reaktív gyök van jelen. Az utózónának a külső, levegővel érintkező rétegeiben a szén-monoxidnak szén-dioxiddá alakulása zajlik. Ez egy kemilumineszcenciás reakció, amely 400 nm körüli hullámhosszúságú fényt bocsát ki. Ez okozza a szénhidrogén lángok külső köpenyének halványkék színét.

Az atomabszorpciós spektrometriában az 1960-as évek elején nagy problémát jelentett, hogy acetilén-levegő lángban olyan fontos elemek, mint alumínium, szilícium, titán, vanádium stb. sajnos nem atomizálódnak. Ezért volt nagy jelentőségű Willis munkássága, aki 1965-ben bevezette az acetilén-dinitrogén-oxid lángot, amelyben gyakorlatilag az összes elem atomizálása megvalósítható.⁵³ Nagy hőmérsékleténél (2950 °C), kémiai tulajdonságainál fogva (nagy koncentrációban tartalmaz reaktív CN gyököket) az acetilén – dinitrogén-oxid lángban az alapállapotú szabad atomok mellett mintegy 60 elem gerjesztett atomjai is előállíthatók, továbbá a mintából keletkező gerjesztett molekulák is a láng különböző zónáiban intenzív fényt bocsátanak ki. Ezért az acetilén – dinitrogén-oxid lángba juttatott különböző elemek kellően nagy koncentrációban egymástól eltérő, színpompás lángfestést idéznek elő.

A láng kémiai összetétele, C/O aránya, a különböző kémiai karakterű elemek atomizálódását jellemző módon befolyásolja. Az atomabszorpciós elemzések során az atomizáló térben (lángban, grafitkemencében) a vizsgálni kívánt elem alapállapotú szabad atomjain kívül egy összetett mintában számos egyéb komponens van jelen. Ezek a kísérő anyagok ugyanúgy részt vesznek az atomizáció során a hőfolyamatokban, mint maga a vizsgált elem.

Figyelembe kell vennünk, hogy alig van olyan részfolyamat, amelyik során az átalakulás 100 %-os lenne. Ezért egyes részfolyamatokat az átalakulás hatásfokával jellemezhetjük. Az anyagátalakulás szempontjából döntő mozzanatként számít a száraz aeroszol kialakulása. Az ekkor létrejövő vegyületek kémiai összetétele és termikus sajátossága szabja meg ugyanis a további átalakulások lépéseit (szilárd- és heterogén fázisú reakciók, olvadás, párolgás, szublimáció, stb.), irányát és sebességét.

A párolgás sebessége jelentősen függ a részecske átmérőjétől is. Különböző közelítő formulák segítségével kiszámítható, hogy a kétszeres átmérőjű részecskének körülbelül kétszer annyi időre van szüksége, hogy ugyanannyi anyag párologjon el belőle.⁵⁴ Jelentősen bonyolítja a rendszer leírását, hogy az eddig leírt fizikai folyamatokkal párhuzamosan olyan kémiai reakciók is lejátszódnak, amelyek az eredeti állapotnál illékonyabbá vagy kevésbé illékonyá teszik az aeroszolt. A szilárd aeroszol főbb folyamatai a kialakulás pillanatától a következők lehetnek: a./ kristályosodás a megfelelő anionnal, b./ a só dehidratációja, amit gyakran kísért hidrolízis, c./ termikus bomlás, d./ kémiai reakció a minta és a kísérőanyag között: új termotabil fázis létrejötte, e/ heterogén fázisú reakció a lánggázokkal fémekké és/vagy karbidokká.

2.4 A minta bevitele nagyhőmérsékletű terekbe

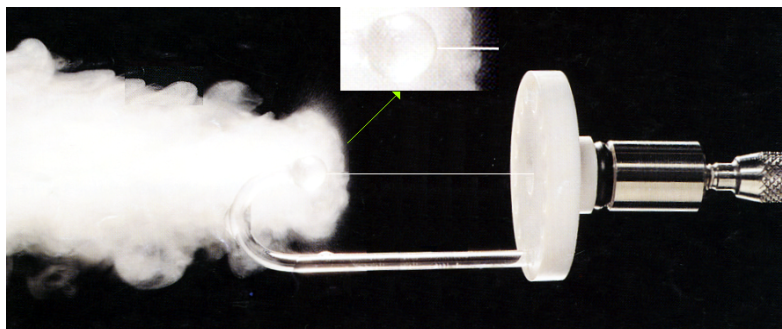
A spektrometriás elemzések egyik Achilles-sarka a mintabevitel.⁵⁵ Az atomspektrometriában, hasonlóan más analitikai módszerekhez, a minta egyik leggyakoribb és legkedveltebb formája a folyadék, illetve az oldat. Elsősorban a vizes oldat biztosítja a minta könnyű kezelhetőségét és homogenitását. Egy analitikai módszer fő teljesítőképességi mutatói (érzékenység, kimutatási határ, pontosság, precizitás) döntően függenek attól, hogy milyen a mintabevitel sebessége, hatásfoka, az anyagáram nagysága, időbeli állandósága. Folyadékok mintabevitelének legelterjedtebb módja az oldatporlasztás. Az oldatok porlasztására, azaz a folyadéknak mikroméretű cseppekké alakítására több eltérő eljárás alakult ki. A legrégebben használt és

legelterjedtebb módszer a nagy sebességű gázáram segítségével történő pneumatikus porlasztás. Az elmúlt 150 év során a pneumatikus porlasztók igen változatos típusait fejlesztették ki az atomspektroszkópia számára (koncentrikus porlasztók, szögporlasztók, Meinhardt, Babington, V-groove porlasztók, stb.). Ezek legtöbbje ma az induktív csatolású plazma-atomemissziós spektrometria (ICP-AES) és –tömegspektrometria (ICP-MS), lángatomabszorpciós spektrometria (FAAS) és lángemissziós spektrometria (FES) módszereknél nyertek alkalmazást.

Analitikai szempontból a folyadékporlasztás két legfontosabb adata a porlasztási (mintabeviteli) sebesség és a porlasztási (mintabeviteli) hatásfok. A mintabeviteli sebesség és a porlasztási hatásfok elsősorban a folyadék viszkozitásától és a felületi feszültségtől függ.⁵⁶ A mintabeviteli hatásfok azt fejezi ki, hogy a porlasztó által felszívott oldatnak hány százaléka jut be a lángba. A porlasztási sebesség és a hatásfok szorzata fejezi ki az anyagáramot, azaz az időegység alatt lángba jutó oldat térfogatát. A pneumatikus porlasztási technikákra az 5-10 %-os porlasztási hatásfok a jellemző.

Az utóbbi időben terjedt el a pneumatikusnál nagyobb hatékonyságú ultrahangos porlasztás (USN), amely szilárd kristály mechanikai rezgését használja fel az oldat diszpergálására. Ez a technika mégsem nyert széles körben alkalmazást, mert a nagy porlasztási hatásfok kis porlasztási sebesség mellett érhető el, így anyagáramban nincs lényeges javulás a pneumatikus porlasztáshoz képest.

A legújabb és leghatékonyabb folyadékporlasztási módszer a hidraulikus nagynyomású porlasztás (HHPN). Berndt 1988-ban egy teljesen új elven alapuló mintabeviteli eljárást, a hidraulikus nagynyomású porlasztást vezette be az atomspektrometriában.⁵⁷ A HHPN módszer azon alapszik, hogy folyadékot, oldatot 10-30 μm átmérőjű kör keresztmetszetű furaton nagy (100-200 bar) nyomással átpréselve egy nagy sebességgel áramló, 20-30 cm hosszúságú vékony folyadékszálat kapunk. Ha e folyadékszál útjába egy sima felületű ütközőtestet helyezünk, a folyadék nagy része igen kis cseppátmérőjű nedves aeroszollá alakul (1. ábra). Az így létrejövő aeroszolt pedig öblítőgáz segítségével juttatjuk be a nagyhőmérsékletű térbe.



1. ábra *A hidraulikus nagynyomású porlasztó fényképe*

A HHPN jelentősen meghaladja mind a pneumatikus (PN), mind az ultrahangos (USN) porlasztás hatásfokát.⁵⁸ A porlasztási hatásfok a porlasztó lyukátmérőjétől függően 35-50 % közötti érték lehet. A nagynyomással porlasztott aeroszok átlagos cseppmérete az eltérő porlasztási mechanizmusból adódóan nemcsak kisebb, hanem jóval homogénebb is, mint a pneumatikus és ultrahangos porlasztással előállított aeroszolé. Ennek eredményeképpen a lángatomabszorpciós spektrometriában bizonyos zavaró mátrixhatások is jelentősen csökkennek.⁵⁸ A hidraulikus nagynyomású porlasztásnál vizes oldatokból keletkező nedves aeroszol átlagos cseppátmérője (d), a tapasztalatok szerint a porlasztó (D) furat átmérőjének a negyed része.⁵⁹ A legvalószínűbb ok, amiért ez a porlasztási technika mégsem terjedt el szélesebb körben, az a szűk keresztmetszetű porlasztólyuk eltömődésre való hajlama.

2.5 Termikusan könnyen bomló elemek

Termodinamikai szempontból a legkönnyebben bomló vegyületeket olyan nehézfémek adják, mint a cink, kadmium, higany, ón, ólom, stb. Ezek a vegyületek gyakran káros hatásúak a környezetre, ipari alkalmazásuk mégis elkerülhetetlen. A szigorú biztonsági előírásoknak megfelelően különös figyelmet fordítanak a folyamatok során keletkező veszélyes hulladékok

kezelésére. Ezért is fontos e vegyületek minél szélesebb körű tanulmányozása.

A higany, mint az egyetlen szobahőmérsékleten cseppfolyós fém hosszú ideje áll -mára egyre kisebb mértékű alkalmazása ellenére- az elemzések célpontjában. Mind spektroszkópiai, mind termokémiai szempontból viszont a vizsgálata kihívásokat tartalmaz. A higany vegyületek lángokban rosszul atomizálódnak, a grafitkemencéből az atomizálási hőmérséklet előtt elpárolognak, a hagyományos termikus elemzés módszereivel pedig csupán a szilárd fázis megszűnéséig vizsgálható, a mérések végén nincs szilárd visszamaradt anyag a tégelyben. Az atomspektrometriában a hideggőz technika kínál megoldást a higany elemzésére^{60,61}, míg a termikus elemzés a kapcsolt technikákat hívta a gázfázisú átalakulások követéséhez segítségül.⁶²

A kadmiumot és vegyületeit széles körben alkalmazzák az ipari technológiai folyamatokhoz katalizátorként, színezékként, stabilizátorként, szenzorok és akkumulátorok stb. gyártásához, galvanizáláshoz, stb. A kadmium-oxid jó elektromos vezetőképességgel és optikai áteresztőképességgel rendelkezik, a látható fény spektrumában közepes törésmutató indexe van. Az elmúlt években különböző alkalmazásokat dolgoztak ki kadmium-oxid felhasználásával, mint például fényátersztő elektródok, napelemek, fototranzisztorok, fotodiódák, gáz szenzorok gyártása.⁶³⁻⁶⁶

A kadmium vegyületei a higanyéhoz hasonlóan ipari folyamatokban betöltött fontos szerepük mellett bomlékonyak, ráadásul mérgező hatásúak. Ezért fontos, hogy ismerjük e vegyületek termikus viselkedését. Malecka és munkatársai szerves savak kadmium sóinak termikus viselkedését tanulmányozta TA-MS csatolt technikával különböző kémiai karakterű atmoszférában. Azt tapasztalták, hogy kadmium-formiát termikus bomlása hélium atmoszférában 3 lépésben megy végbe.⁶⁷ Az elsőben 210-300°C között kadmium-karbonát és fém kadmium képződik, a 2.-ban 300-340 fok között a kadmium-karbonát bomlik szén-dioxidra és kadmium-oxidra, míg a 3. lépésben, 340-600 °C között a fémkadmium elpárolog, csupán kadmium-oxid marad szilárd végtermékként. Hasonló következtetésekre jutottak a

kadmium-acetát⁶⁸ és kadmium-malonát⁶⁹ esetében is. Masuda formiátsók, köztük a kadmium-formiát termikus viselkedését tanulmányozta levegőn. Azt tapasztalta, hogy a termikus folyamatok végterméke kadmium-oxid.⁷⁰ További szervesetlen kadmium sók termikus viselkedéséről találhatunk tanulmányokat az irodalomban. Wojciechowski kadmium-nitrát bomlását tanulmányozta levegő atmoszférában.⁷¹ Azt tapasztalta, hogy a bomlás 674 °C-on 1 lépésben megy végbe, a végtermék pedig kadmium-oxid. Elemi kadmium jelenlétét nem észlelte, mivel ha elemi kadmium képződne is, az gyorsan oxiddá alakul. Singh és Pandey kadmium-szulfát bomlását tanulmányozta nitrit-nitrát oldadékban.⁷²

A felsorolt termodinamika szempontból könnyen bomló vegyületekről összességében megállapítható, hogy az irodalomban széles körben foglalkoznak a hőbomlásuk tanulmányozásával, ezért bármilyen új technika értékes lehet, hogy a meglévő eredményeket igazoljuk vagy cáfoljuk, illetve további információkat szerezzünk a folyamatokról.

2.6 A termikus elemzés és atomspektroszkópia korlátai

Az elmúlt évtizedekben mind a termikus elemzés, mind az atomspektroszkópia jelentős fejlődésen ment keresztül. Kezdetben a termikus mérésekhez szükséges mintaigény gramm nagyságrendű volt. Mára 10 mg, vagy akár kisebb tömegű minta is elegendő az elemzéshez. Ez a tömegcsökkenés tette lehetővé az értékes, kis mennyiségben rendelkezésre álló, vagy nehezen előállítható minták, mint például drogok, gyógyszerek elemzését.

A termikus elemzést elsősorban szilárd minták vizsgálatára dolgozták ki. Nagyban szélesíthetné a termikus analízis lehetőségét, ha a szilárd minták mellett folyadékok, oldatok és gáz halmazállapotú anyagok közvetlen vizsgálata is rutinszerűen elvégezhető lenne. Oldatok elemzésére ugyan történtek próbálkozások, de ezek a vizsgálatok csak speciális feltételek között végezhetők.⁷³⁻⁷⁵

A gyors pásztázó kalorimetria (Fast Scanning Calorimetry) segítségével a minta fűtési sebességét a hagyományos DSC méréseknél alkalmazott $\mu\text{K-K/s}$ sebességről akár 50000K/s -ra is meg lehet növelni.⁷⁶ A fejlett érzékelőknek köszönhetően a mérést mind fűtési, mind hűlési szakaszban lehet végezni.^{77,78} Ezáltal lehetővé válik a rendkívül gyors folyamatok követése, mint például az izotermikus kristályosodás megfigyelése az olvadáspont és üvegesedési pont között.^{79,80} Továbbá a gyors fűtési és hűlési sebességek lehetővé teszik a szemikristályos polimerek szerkezetében a nanoszerkezetek átrendeződésének tanulmányozását.

Ha a hagyományosan $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig végzett termikus vizsgálatok maximális hőmérsékletét $1500 - 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra emelnénk, akkor a termikus bomlási folyamatok nem állnának meg a szilárd halmazállapotú kis molekuláknál, például oxidoknál, hanem az említett molekulák gőzei, majd az azokból képződő atomok, ionok keletkezése és átalakulása is megfigyelhető és követhető lenne. E folyamatok iránya, mértéke, sebessége adott hőmérsékleten a vizsgált anyagra ugyancsak jellemző termikus információ.

Az utóbb említett fejlesztések ellenére sem csökkenthető lényegesen egy termoanalitikai mérés időigénye. Nem biztosított az átalakulások teljes vertikumának pillanatszerű, a folyamatokkal egyidejű követése sem. Igény jelentkezik a ma egyre nagyobb gyakorlati jelentőségű nanorészecskék különböző hőmérsékleten mutatózó kémiai viselkedésének a tanulmányozására is. A termikus elemzéssel statisztikailag átlagolt tulajdonságokat és jelenségeket vizsgálhatunk, de amint belépünk a mikromennyiségek világába, a mért értékek nem lesznek statisztikusak, fluktuációt fogunk észlelni a paraméterekben.⁸¹

A termikus elemzés klasszikus módszerei a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező változásokon keresztül nyújtanak információt a lejátszódó termikus folyamatokról. Számos vegyület termoanalitikai görbéit könyvekben, atlaszokban és egyéb adatbázisokban gyűjtötték össze.^{82,83} Ezek a görbék viszont nem adnak kielégítő információt többek között a termikus átalakulások során keletkező és elbomló alap- és gerjesztett állapotú

molekulákról, atomokról, ionokról. E részecskék detektálására legalkalmasabbak az atom- és molekulaszpektroszkópiai módszerek.

A gázatmoszférának a termikus folyamatokban játszott szerepét általában úgy vizsgálják, hogy a kemencét fűtés közben például argonnal, vagy nitrogénnel öblítik. Egyéb gázok (például oxigén, hidrogén, halogének, ammónia, metán, stb.) alkalmazását azonban erősen korlátozza, hogy a hagyományos termikus elemző készülékek szerkezeti anyagát ezek az agresszív gázok tönkreteszik. Fontos lenne egy olyan termikus elemző készülék, amelyben a mintának az utóbbi gázokkal végbemenő szabályozott kémiai reakcióit is tanulmányozni lehet.

Az atomspektroszkópiában napjainkban a törekvések a kimutatási határok javítására és új, csatolt technikák, dúsítási eljárások kidolgozására irányulnak.⁸⁴⁻⁸⁷ Számos lángban lejátszódó folyamat mechanizmusa még a mai napig részben vagy egészben feltáratlan, mégis egyre kisebb számú közlemény foglalkozik velük. A mátrixmódosítók hatásmechanizmusa is a legtöbb esetben analitikai szempontból nincs megfelelően körülírva, csupán annyit tudunk, hogy kedvező hatással van a jelenléte a spektrometriai jelre.^{88,89}

3. CÉLKITŰZÉSEK

A kutatócsoportunkban az elmúlt években szerzett eredmények, tapasztalatok felhasználásával jelenleg is folynak olyan jellegű kutatások, melyek az atomspektroszkópia és termikus elemzés előző fejezetben felsorolt korlátainak a feloldására, megszüntetésére irányulnak. E célok eléréséhez új elven nyugvó technikákat, módszereket dolgozunk ki. Doktori kutatómunkám során részt vettem ezen új technikák fejlesztésében. A módszerfejlesztésem végső célja a két nagy analitikai terület, a termikus elemzés és a spektrometria kombinálásával egy olyan új anyagvizsgáló módszer létrehozása, amely jelentősen kiszélesíti a hagyományos termoanalitika lehetőségeit, de a spektroszkópia számára is több, eddig nehezen tanulmányozható jelenség vizsgálatát, valamint új analitikai módszerek kidolgozását teszi lehetővé.

A disszertációban bemutatásra kerülő új módszer kialakításához a célom először annak a tanulmányozása volt, hogy az atomspektroszkópiában a nagy hőmérsékletű szénhidrogén lángokban a minta atomizálásához milyen arányban járul hozzá a nagy hőmérséklet következtében lezajló tisztán termikus lebomlás és a lángban jelenlevő reaktív gyökökkel végbemenő kémiai reakció. Előbbiek tisztázásához az alábbi technikai módszerek kifejlesztését tűztem ki célként.

1. **Erősen redukáló láng alkalmazása**, amelynek reakciózónájában lényegesen kisebb a reaktív gyökök koncentrációja a sztöchiometrikus lángokéhoz képest
2. **Elválasztott terű háromrészes égőfej kidolgozása** és alkalmazása, amely azt biztosítja, hogy a minta aeroszol a reakciózónát elkerülve, a lángnak a gyökökben jóval szegényebb utózájába lép be
3. **A minta aeroszol fallal történő elválasztása** a lángalkotó gyököktől. Ilyenkor a lánggal kívülről fűtött hőálló falon belül a minta argonáramban halad. Ezzel teljesen kizárhatók a gyökreakciók az atomképződésben.
4. A fenti kísérleti megoldásokkal különböző mintára nyert tapasztalatok birtokában céloztam meg egy speciális, elektromos fűtésű kemence, a

termospektrométer tervezését és megépítését. A termikus analízis és a spektroszkópia kombinációjával létrejött új technikákat pedig összefoglalóan termospektrometriás módszereknek neveztük el.

Ezeket a módszereket elsősorban a hagyományos termoanalitikában kevésbé tanulmányozott, vízben jól oldódó illékony vegyületek vizsgálatára kívánom alkalmazni. Olyan mintákon szeretném a módszereket tesztelni, melyekkel 1000°C körül lehet atomabszorpciós vizsgálatokat végezni, ezáltal bomlásmechanizmusokat és atomizálódási folyamatokat tanulmányozni. A tapasztalatok szerint néhány száz fokon is keletkezhetnek alapállapotú atomok egy sóból, ami megváltoztathatja az atomizációról eddig szerzett ismereteinket.

4. ANYAG ÉS MÓDSZER

A vizsgált vegyületek lángban történő bomlását, atomizációját Unicam SP1900 lángatomabszorpciós spektrométerrel tanulmányoztam. A vizsgálatokhoz egyrészt 5 cm-es réssel ellátott Unicam gyártmányú égőt, másrészt saját tervezésű elválasztott terű háromréses égőt használtam. Utóbbi égő esetén a láng a két szélső résen ég, a minta aeroszol pedig egy külön kamrán keresztül a középső résen lép a lángba.

Azokhoz a kísérletekhez, ahol a minta aeroszolt fallal választjuk el a lángtól, egy speciális égőfejet készítettünk, amely pontosan illeszkedik a lángatomabszorpciós készülék ködkamrájára. Ennek az égőfejnek és a kvarc lángkemencének a felépítését, szerkezetét a 4. és 5. ábrán mutatom be. Az égőfejet egy házilag készített léptetőmotorral mozgattam függőleges irányban, a fényútban.

Az elektromos fűtésű kemence (termospektrométer) működésének és felépítésének részletes leírását a *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* folyóiratban publikáltuk⁹⁰, mely eredményeket a későbbiekben fogom ismertetni. A termospektrometriás mérésekhez UNICAM SP9 spektrométert alkalmaztunk. A jelkiolvasás az atomabszorpciós készülékek jelkimenetelére csatlakoztatott analóg/digitális átalakító és a National Instruments LabView programozó környezetében írt program segítségével történt.

A vizsgált oldatok kadmiumra nézve 5 mg/L illetve 50 mg/L koncentrációjúak, higanyra nézve pedig 200 mg/L koncentrációjúak voltak. Analitikai tisztaságú Merck gyártmányú szilárd kadmium-acetátot oldottam fel kétszer ioncserélt vízben, majd Sharlau gyártmányú analitikai tisztaságú sósav, salétromsav, perklórsav és kénsav hozzáadásával állítottam elő a megfelelő kadmiumsókat, míg a higanysókat higany-acetátból kiindulva hasonló elv szerint állítottam elő, hiszen a sóképződési sor alapján⁹¹ a legkevésbé illékonyabb sópár fog száraz aeroszolt képezni.

A minta bevitelére az atomspektrometriában általánosan elterjedt koncentrikus pneumatikus porlasztást használtam. Erre a célra egyrészt az atomabszorpciós készülékek saját porlasztórendszerét, másrészt Meinhardt

porlasztót és Scott ködkamrát alkalmaztam. Továbbá hidraulikus nagynyomású porlasztást (HHPN) is használtunk, ebben az esetben a mintát egy Knauer 64 HPLC pumpa juttatta az egyedi tervezésű porlasztófejhez. A porlasztott aeroszorból egy DES-03 típusú oldószermentesítő egység segítségével állítottuk elő a száraz aeroszolt.

Tekintettel arra, hogy a kidolgozott módszerek újdonság jelleggel bírnak, ezért a fejlesztés technikai fázisait az eredményeket taglaló fejezetben is fogom tárgyalni.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1 Mintabevitel optimalálása

A különböző halmazállapotú mintáknak nagyhőmérsékletű terekbe történő bevitele a bevezetés 2.4 szakaszában leírtaknak megfelelően döntő módon befolyásolja a bejuttatott részecskék termikus átalakulását. A porlasztógáz lineáris áramlási sebessége meghatározza a minta részecskéinek sebességét, és ezáltal a nagyhőmérsékletű térben a tartózkodási idejét is. A termikus átalakulások szempontjából az a kedvező, ha a minta tartózkodási ideje a lehető legnagyobb. A kemencébe jutó aeroszol részecskemérete kihatással van a további átalakulási folyamatokra. Minél kisebb a bejutó részecskék átmérője, annál kevesebb energiát kell a részecskéknek felvenni az átalakulási folyamataikhoz. Továbbá minél szűkebb tartományba esik a részecskeméret-eloszlás, annál inkább különbséget lehet tenni a térben és időben elváló átalakulási folyamatok között.

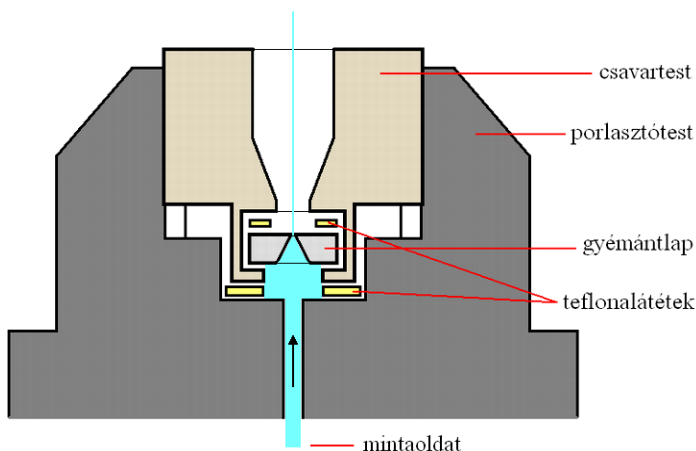
A speciális szerkezetű mérőrendszerek mintabeviteli egységet úgy alakítottuk ki, hogy alkalmas legyen oldatok, folyadékok, gázok illetve száraz aeroszlok bevitelére, illetve a mintabevitel reprodukálhatósága jó legyen. Egy anyagvizsgáló módszernél feltételezzük, hogy a minta megfelelő mennyiségben áll a rendelkezésre, a vizsgált minták koncentrációját úgy választjuk meg, hogy jól mérhető analitikai válaszjelet kapjunk.

Kezdetben a hagyományos atomspektrometriai módszereknél bevált pneumatikus porlasztókkal végeztük a kísérleteinket az atomabszorpciós spektrométer gyári porlasztórendszerével. A kvarc lángkemencét és termospektrométert egy nagy sótartalmú oldatok elemzésére alkalmas Meinhardt porlasztó és Scott ködkamra segítségével teszteltük, mely elrendezést leggyakrabban ICP méréseknél használnak a minta bevitelére. A mintát perisztaltikus pumpa juttatta a porlasztóhoz, a porlasztást pedig gázpalackból nyert argon gáz biztosította.

A termospektrométer működésének egyik alapelve, hogy a minta tartózkodási idejét szabályozni tudjuk. A pneumatikus porlasztók esetében a porlasztáshoz adott nyomású és sebességű porlasztógázra van szükség. A

porlasztógáz áramlási sebességének csökkentésével jelentősen romlik az egyébként is csekély (5-10 %-os) porlasztási hatásfok, ezáltal a mérések szempontjából kedvező kis áramlási sebességeket nem tudunk alkalmazni.

Erre a problémára a hidraulikus nagynyomású porlasztó (HHPN) jelentette a megoldást, mivel itt a porlasztáshoz nincs szükség porlasztógázra, csupán öblítőgázt kell alkalmaznunk, ami a keletkező aeroszolt elszállítja a porlasztókamrából. A kutatócsoportunk a HHPN technika megjelenésétől kezdve részt vett a módszer kidolgozásában, fejlesztésében.^{58,59} A kereskedelembe elterjedt HHPN porlasztófejekben a 10-30 μm átmérőjű lyukat olyan anyagban (pl fémötvözet) alakították ki, melyet a lyuk esetleges elzáródása esetén körülményes, vagy szinte lehetetlen volt kitisztítani. Kutatócsoportunknak sikerült megoldást találnia erre a problémára.



2. ábra Speciális megoldású HHPN porlasztófej

A 2. ábrán látható elrendezés szerint a folyadékszát szolgáltató lyukat egy gyémánt lapkán alakítottuk ki nagy energiájú ipari lézerrel, a lapkát pedig teflon alátétek és titán csavar segítségével rögzítettük a megfelelő pozícióban. A gyémánt az egyik legkeményebb ismert anyag, így mechanikailag jelentősen ellenállóbb lett a porlasztó, illetve a lyuk eltömődése esetén kémiaiag erélyes tisztítószerket is (például tömény lúgok, tömény savak, stb.) alkalmazhattunk. A porlasztófejet úgy alakítottuk ki, hogy szorosan illeszkedjen egy hagyományos AAS spektrométer aeroszol

kamrájába. Ezáltal a méréseket lehetett közvetlenül lángban, vagy speciális kemencékben is végezni.

A csepp beszáradása analitikai szempontból nem tartalmaz hasznos információt, ráadásul a folyamatnak az időtartalma sem elhanyagolható. A meleg térben felfelé áramló nedves aeroszol beszáradása olyan hosszú tartózkodási időt igényel, hogy a további átalakulási folyamatoknak nem maradna elegendő tartózkodási idő, illetve észlelési magasság. Ezért a nagynyomású porlasztó ködkamrájából kilépő nedves aeroszolt egy oldószermentesítő egységen vezettük keresztül. Az általunk készített DES-03 típusú deszolvatáló egység egy fűtött, illetve egy kétfokozatú hűtött szakaszból áll. A nedves aeroszol először egy fűtőszállal körbetekert, 250 °C-ig szabályozhatóan fűthető kvarccsőbe lép be, ahol az oldószer elpárolog. Majd a leszálló hűtő ágban két lépésben az oldószer gőzeit kondenzáltatjuk és elvezetjük. Az első szakaszban vízhűtéssel, a másodikban pedig Peltier-elemmel biztosítjuk az oldószer leválasztásához szükséges hőmérsékletet, ahol akár -40 °C -ot is be tudunk állítani.

A nedves, illetve száraz aeroszokok esetében a porlasztási hatásfokot és szemcseméret-eloszlást kaszkád impaktor segítségével határoztam meg. A kaszkád impaktor egy aeroszol szeparáló berendezés, amely meghatározott számú – belépőnyílás és ütközőlemez (tálca) alkotta – egységből áll.⁹² A működése azon alapszik, hogy a gázárammal együtt mozgó részecskék csak akkor ütköznek az áramlásuk útjába helyezett valamelyik tálcába, ha a részecskék tehetetlenségi nyomatéka elég nagy ahhoz, hogy leküzdje a tálcák környezetében fellépő oldalirányú húzóerőt. Mivel a belépőnyílások egyre kisebbek, így az ezeken áthaladó részecskék sebessége egyre nagyobb. Ezért előbb-utóbb eléri azt a sebességet, amely az impaktálódáshoz szükséges. A nagyobb átmérőjű (nagyobb tömegű) részecskék a korábbi, a kisebbek a későbbi tálcákba ütköznek.

A kísérletekhez Battelle DCR-6 típusú kaszkád impaktort használtam. Az impaktor 7 szemcseméret-tartomány vizsgálatára alkalmas (1. táblázat).

1. táblázat A kaszkád impaktorral elkülöníthető részecskeméret-tartományok

Tálca sorszáma	1	2	3	4	5	6	7
Részecskeméret(μm)	>16	8-16	4-8	2-4	1-2	0,5-1	<0,5

Az aeroszol felfogásához a műanyag kollektorokra finom pórusméretű szűrőpapírt erősítettem. A kaszkád impaktoron levegőt szívattam át 12,5 l/perc sebességgel. A porlasztókamrából kilépő nedves aeroszolt az impaktor beszívónyílásához vezettem, ami a tálcákra erősített száraz szűrőpapíron gyűlt össze. Száraz aeroszol vizsgálatokor a tálcára erősített szűrőpapírt $0,1 \text{ mol/dm}^3$ salétromsav néhány cseppjével nedvesítettem meg. A vizsgálatokhoz 4 g/l réz(II)- klorid oldatból előállított aeroszolt használtam. Addig lehetett a nedves aeroszol átszívását mintavesztés nélkül folytatni, amíg nem lett túlságosan nedves a szűrőpapír. A kísérlet befejeztével a szűrőpapíron csapdázott rezet 10 cm^3 térfogatú, $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú salétromsavval oldottam fel. Az oldatok rézkoncentrációját atomabszorpciós módszerrel határoztam meg.

A deszolvatálással nemcsak a termikus bomlási folyamatok lejátszódását gyorsítjuk meg, hanem az aeroszol szemcseméret-eloszlása is kedvező, kisebb mérettartományok irányába tolódik el. Megvizsgáltam, hogy milyen hatással van a deszolvatálás az aeroszol mennyiségre, illetve szemcseméret-eloszlásra kaszkád impaktor segítségével. Az oldószermentesítés optimalásnál a deszolvatáló készülék fűtésének, ill. hűtésének hőmérsékletét vizsgáltam. A fűtés 150°C és 250°C -ra, a hűtést 0°C és 10°C -ra állítottam be. A deszolvatálóból kilépő aeroszol mennyisége a kaszkád impaktor tálcáin összegyűlt anyag (réz(II)- klorid) teljes mennyiségével jellemezhető (2. táblázat).

Az eredményeket variancia analízissel (ANOVA) értékeltem ki. A fűtésnek nem volt szignifikáns hatása ($p=0,829$) az aeroszol mennyiségre. A hűtés hatása szignifikánsnak bizonyult ($p=0,014$). A fűtés és hűtés kölcsönhatása nem bizonyult szignifikánsnak ($p=0,165$). Az eredmények alapján a deszolvatáló egység fűtött szakaszának hőmérséklete - ha az jelentősen nagyobb, mint az oldószer (esetünkben víz) forráspontja – nincs

jelentős hatással az aeroszol mennyiségére. Ha a hűtött szakasz hőmérséklete lényegesen nagyobb, mint az oldószer fagyáspontja, az aeroszol mennyisége jelentősen csökken. Az eredményeink alapján vizes oldatok esetében a deszolvatáló egység fűtő ágát 150 °C -on, míg hűtő ágát 0,5 °C -on működtettem.

2. táblázat. *A fűtés és a hűtés hatása az deszolvatálóból kilépő száraz aeroszol mennyiségére*

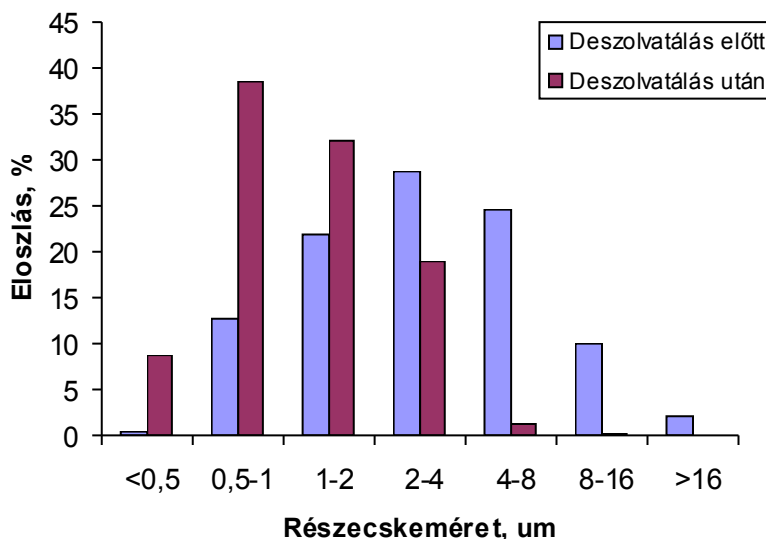
Fűtés	Hűtés	Cu (mg/l)
150°C	0°C	28,4
150°C	0°C	22,5
150°C	10°C	21,6
150°C	10°C	20,9
250°C	0°C	29,6
250°C	0°C	27,9
250°C	10°C	20,2
250°C	10°C	17,3

A deszolvatálás hatására a szemcseméret jelentősen csökkent, majdnem egy nagyságrenddel tolódott el kisebb mérettartományok irányába (3. ábra).

Azért alkalmaztam a kaszkád impaktoros mérésekhez nagy koncentrációjú (4000 mg/L) réz(II)-klorid oldatot, mert a kaszkád impaktoros mérés a mintavesztés elkerülése miatt megköveteli a rövid idejű szemcsegyűjtést. Amennyiben kisebb koncentrációjú minták porlasztásával is elvégeznénk a mérést, a csapdázott szemcsék mennyisége olyan kicsi lenne, hogy a szűrőpapíron megkötött anyag leoldása után az atomabszorpciós mérések alsó méréshatára körüli oldatkonzentrációkat kellene meghatároznunk.

Mivel a munkám során vizsgált oldatok (5-200 mg/L) szemcseméret-eloszlását kaszkád impaktorral nem tudtam modellezni, ezért elméleti

számításokkal megbecsültem a képződő száraz aeroszol szemcsék átlagos méretét.



3. ábra A részecskeméret eloszlásának megváltozása a deszolvatálás hatására 4 g/L réz(II)- klorid oldat esetében

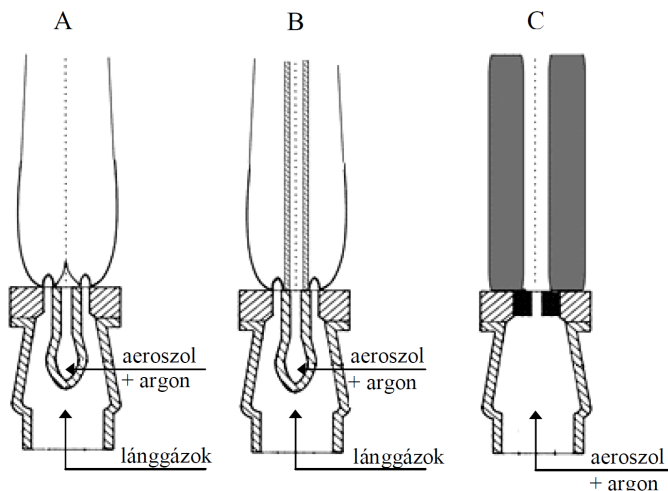
A deszolvatáció során keletkező részecskék méretét a kiindulási nedves részecske mérete és koncentrációja határozza meg. A HHPN porlasztóval előállított nedves aeroszol átlagos cseppátmérője 5 µm. Szabályos gömb alakú cseppeket feltételezve 1 csepp térfogata 65,4 µm³.

A mérésekhez használt 200 mg/L (0,20 g/dm³) higany-sót tartalmazó oldat porlasztásakor a száraz aeroszol térfogatát a következőképpen tudjuk megbecsülni: 1 liter oldat bepárlásakor a visszamaradt 0,2 g higany-só térfogata– feltételezve, hogy a beszáradt higanyrészecskék is gömb alakúak, és a Hg - sók sűrűségét vegyük átlagban 7,5 g/cm³ -nek– 0,0267 cm³, ami 26,7 mm³. Az oldat kezdeti 1 dm³ -es (1 10⁻⁶ mm³) térfogata 26,7 mm³ -re csökkent, ami 37500-szoros térfogatcsökkenést jelent. A porlasztáskor képződő átlagos méretű (65,4 µm³ térfogatú) csepp térfogata ezek alapján a beszáradás után 37500-ad részére, azaz 0,001744 µm³ -re csökken. Ebből a részecske (gömb) sugarát kifejezve 0,0747 µm-t kapunk, amiből következik, hogy a száraz részecskék átlagos átmérője 150 nm.

A számolásokat a kadmiumsók esetében is elvégeztem. A méréseimhez használt 5 mg/L oldatkoncentráció használatával, illetve $4,2 \text{ g/cm}^3$ átlagos kadmiumsó sűrűség és $65,4 \text{ } \mu\text{m}^3$ átlagos porlasztási csepptérfogat feltételezése mellett egy kadmiumsó szemcse átmérője a csepp beszáradása után körülbelül 50 nanométernak adódik. Így ténylegesen megállapíthatjuk, hogy a kemencékben nanorészecskék termikus átalakulási folyamatait követjük.

5.2 Speciális szerkezetű mérőrendszerek kidolgozása

A célkitűzésben ismertetett szempontok alapján a munkám során a célom olyan műszer- és módszerfejlesztés magvalósítása volt, mely által a termikus átalakulási folyamatokat szabályozott körülmények között, külön-külön is lehet vizsgálni. Ennek kivitelezéséhez különböző technikai megoldásokat kellett kidolgoznom, melyeket vázlatosan a 4. ábrán szemléltetek. Mindegyik módszer és a velük nyert eredmények és értékelésük a dolgozat későbbi fejezeteiben részletes tárgyalásra kerül.



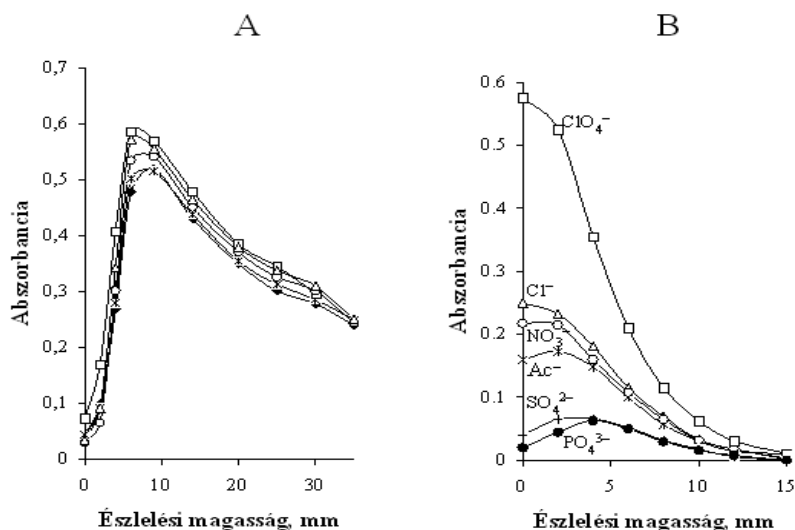
4. ábra Különböző termospektrometriás technikai megoldások. A) elválasztott terű háromrészes égő, B) elválasztott lángterű égő, C) elektromosan fűtött kemence.

5.2.1 Analitikai szempontból szélsőséges lángok

Az atomspektroszkópiában analitikai szempontból az atomizáló vagy gerjesztő térrel szemben alapvető követelmény illetve célkitűzés, hogy a keletkező alapállapotú vagy gerjesztett atomok száma és az ezzel arányos abszorbancia vagy relatív intenzitás nagysága egyedül a mintakomponens oldatbeli koncentrációjától függjön, de nem függjön attól, hogy az elem a mintaoldatban milyen só, komplex vagy egyéb vegyület formájában van jelen. Ha azonban az analitikai szempontból optimális láng- és készülékparaméterektől eltérünk, akkor nemcsak az analitikai érzékenység csökkenhet, hanem az is várható, hogy a kapott válaszjel a vizsgált elem kötésviszonyaitól, a kapcsolódó aniontól, komplexképzőtől és a kísérő mátrixtól is függeni fog.

A magnézium lángatomabszorpciós spektrometriás szempontból az egyik legjobb analitikai érzékenységű elem. Az atomizáció szempontjából nem ideális, szélsőséges lángparaméterek mellett a magnéziumsók, eltérő termikus tulajdonságaik miatt igen különböző atomabszorpciós jeleket szolgáltatnak.

Míg az atomabszorpciós mérés szempontjából kedvező redukzív lángösszetétel mellett a magnéziumsók közel azonos módon és mértékben atomizálódnak (5. ábra A rész), erősen oxidatív lángban ($C/O = 0,2$) az égőfej síkjához közeli megfigyelési magasságoknál az atomizációjukban jelentős különbségeket tapasztalhatunk (5. ábra B része). Ennek az az oka, hogy a lánggázokhoz kevert nagy mennyiségű levegő lehűti a lángot, a lángtest magassága is csak fele a redukzív láng magasságának. A láng hőmérséklete elég alacsony ahhoz, hogy a minták termikus különbségei érvényesülni tudjanak az atomizációban. A 0-2 mm észlelési magasságban például a magnézium-perklorát tízszer akkora jelet ad, mint a magnézium-szulfát. A magnézium-klorid és magnézium-nitrát hasonló jel nagysága arra utal, hogy mindkettő oxidon keresztül atomizálódik. A magnézium-perklorátra kapott rendkívül nagy atomabszorpciós jel valószínűleg a perklorát szemcsék robbanásszerű dezintegrálódásával, majd az aprózódott szemcsékből a kedvezőbb atomizálódással magyarázható.⁹³



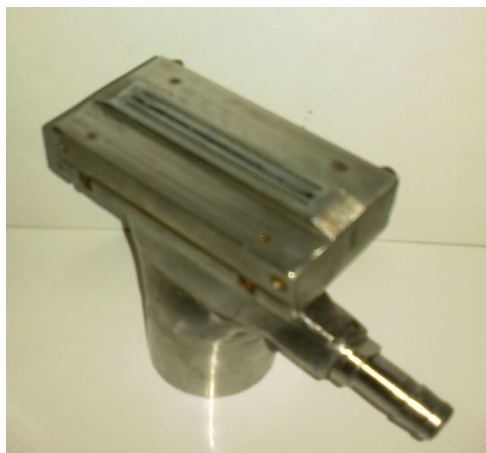
5 ábra Különböző magnéziumsókkal nyert atomeloszlások hagyományos egyrésees égőfej használatával, redukív acetilén/levegő lángban (A), és erősen oxidatív acetilén/levegő lángban (B). A magnézium(II)-ion koncentrációja minden vizsgált oldatban $1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$

A magnéziumvegyületekhez hasonlóan a kadmiumvegyületek is jól atomizálódnak acetilén-levegő lángban. A kadmiumsók kedvező atomizációs sajátságait az igazolja, hogy mind oxidatív ($\text{C}/\text{O} = 0,3$), mind sztöchiometrikus ($\text{C}/\text{O} = 0,4$), mind pedig redukív ($\text{C}/\text{O} = 0,7$) acetilén-levegő lángban hagyományos 10 cm-es résees égővel az atomizációjuk már a reakciózóna közvetlen környezetében is független a sók fizikai-kémiai tulajdonságaitól, mindegyik só atomizációs görbéje hasonló lefutás szerint halad. A magnéziumsóknál tapasztalt szélsőséges atomizációs viselkedés alapján azt vártuk, hogy a kadmiumsók is eltérő módon fognak atomizálódni a háromrésees égőben.

5.2.2 Elválasztott terű háromrésees égő

Russo és Hieftje 1980-ban publikált közleményükben⁹⁴ egy új lángatomabszorpciós mintabeviteli módszerről számoltak be. Az aeroszol generátorral előállított mintát oldalról juttatták be a láng utózónájának alsó részébe, így a minta csak az utózónát érintve atomizálódott. Ez a közlemény adta az ötletet a kutatócsoportunknak, hogy olyan vizsgálati konstrukciókat dolgozzon ki, ahol a minta részecskéi elkerülik a reakciózónát.

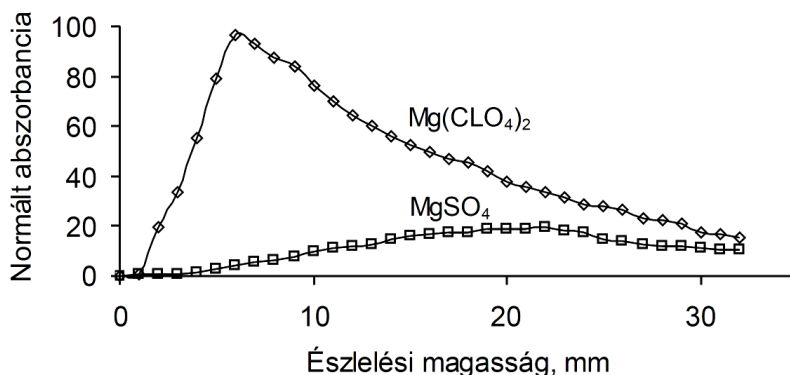
Az kidolgozott elválasztott terű háromrésees égő szerkezete és működése annyiban különbözik a hagyományos egy-, vagy háromrésees acetilén-levegő égőtől, hogy a középső rés nem az AAS készülék ködkamrájával, hanem egy külön kamrával van összekötve. Az acetilén-levegő gázelegy az égő két szélső résen lép ki, és ég el. A minta aeroszol a középső résen, a külön kamrán keresztül lép be a lángtérbe. Ezzel a minta elkerüli a láng reaktív gyökökben gazdag reakciózónáját. Az elválasztott terű háromrésees égő sematikus rajza a 4. /A ábrán, míg fényképe a 6. ábrán látható.



6. ábra *Az elválasztott terű háromrésees égő fényképe*

Felvettem a különböző acetilén-levegő lángösszetételeknél vizsgált magnéziumsók atomeloszlását háromrésees égőben is. A 7. ábrán a

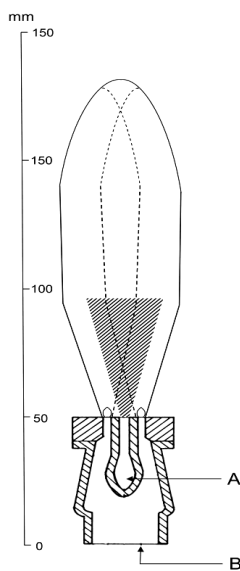
magnézium-perklorát és magnézium-szulfát atomeloszlását szemléltetem erősen redukzív ($C/O = 0,8$) acetilén-levegő lángnál. Amint az ábrán látható, a két sónak teljesen eltérő az atomizációs viselkedése. A magnéziumsók közötti itt tapasztalt különbségek sokkal jelentősebbek, mint amit a redukzív acetilén-levegő lángban hagyományos réses égő esetében láttunk. Míg a láng 4 mm-es magasságában a magnézium-perklorát teljes mértékben atomizálódott, a magnézium-szulfát szinte alig szolgáltatott mérhető atomkoncentrációt. Így a használt lángösszetételnél és az adott magasságnál lehetőség nyílik speciációra, a magnézium-szulfát és –foszfát egymás melletti atomspektrometriás meghatározására előzetes kromatográfiás technikák alkalmazása nélkül.



7. ábra Magnézium-perklorát és -szulfát atomizációja acetilén-levegő lángban háromréses égővel erősen redukzív lángban

Megvizsgáltam a háromréses égő acetilén-levegő lángjában kialakuló keresztirányú atomeloszlást is kadmium-acetát beporlasztása mellett. Az égőfejet rögzített magasságokban keresztirányban mozgattam és meghatároztam az adott magasságnál a kialakult atomgőz eloszlását és határait. Az égőfejből a középső résen kilépő minta aeroszol a magasság mentén a laterális diffúzió révén kiszélesedik a lángban. Amint a 8. ábra méretarányos illusztrációján jól látható, a csíkozott területtel jelölt kadmium atomfelhő ténylegesen kikerüli a reakciózónát és a láng utózónájába lép be.

Az égőt függőleges irányban mindössze 50 mm-es magasság mentén lehet pozícionálni, ezért a keresztirányú eloszlást is csak ebben a tartományban tudtam vizsgálni. A további magasságokban ez a tendencia várhatóan folytatódik.

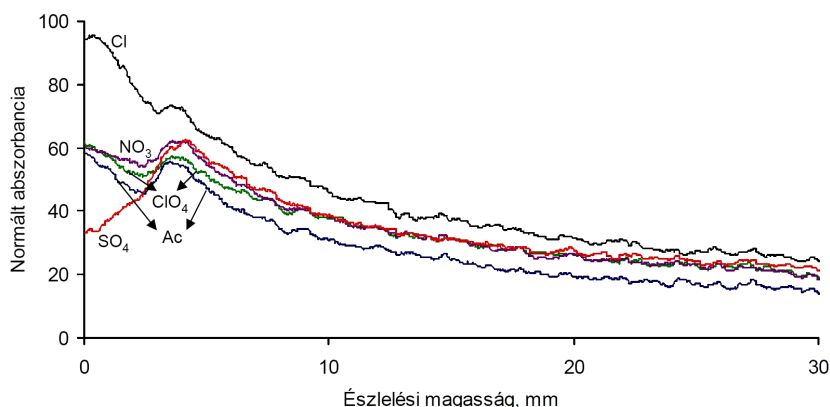


8. ábra *Laterális diffúzió mértéke a háromréses égő lángjában. A) minta bevitele, B) lánggázok bejuttatása*

A magnéziumsók mellett a már korábban vizsgált öt kadmiumsó (acetát, klorid, nitrát, perklorát, szulfát) atomeloszlását is vizsgáltam a háromréses égővel az észlelési magasság mentén. Az öt só redukív lángban hagyományos réses égővel egymáshoz hasonló módon atomizálódott. Redukáló lángot alkalmazva ($C/O = 0,7$) a különböző kadmiumsók háromréses égővel felvett atomeloszlását a 9. ábrán szemléltetem.

Összességében megállapítható, hogy közvetlen az égőfej síkja felett a 0-4 mm észlelési tartományban volt a C/O aránynak jelentősebb a hatása a kadmiumsók atomizációjára, hiszen a láng hőmérséklete ebben a régióban a legkisebb. Az itt kialakuló hőmérsékletet a lángnál kisebb hőmérsékletű égő, illetve a két szélső résen égő láng előmelegedési zónája alakítja ki. Így a

vegyületek termikus sajátosságai itt tudnak leginkább érvényesülni az atomizációjukban.



9. ábra *Kadmiumsók atomizációja redukív ($C/O = 0,7$) acetilén/levegő lángban elválasztott terű háromrésees égővel.*

A 9. ábrán jól látható, hogy a 0 – 4 mm észlelési tartományban a legnagyobb atomkoncentrációt a kadmium-klorid, a legkisebbet a kadmium-szulfát szolgáltatta. A 4 mm fölötti észlelési magasságoknál is kis mértékű eltérés mutatkozik a különböző kadmiumsók atomizációjában. A legnagyobb abszorpciós jelet végig a kadmium-klorid, a legkisebbet a kadmium- acetát adta. A másik három só (nitrát, perklorát, szulfát) ebben a lángban is teljesen azonos mértékben atomizálódik. Ez arra utal, hogy a termikus folyamatok mellett a láng utózónájában található gyökkoncentráció is elegendő volt a kémiai formáktól közel független atomizáció lejátszódásához.

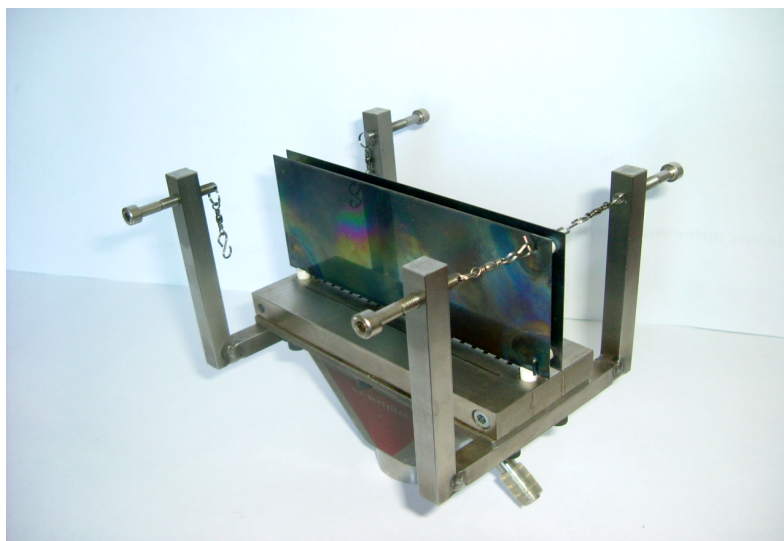
5.2.3 Volfrám-falú lángke menca

A lángspektrometria irodalmában nem ismeretlen, hogy valamilyen tárgyat helyeznek a lángba annak érdekében, hogy megnöveljék a minta tartózkodási idejét. Leggyakrabban erre a célra kvarccsövet használnak a kedvező hőtani és mechanikai tulajdonságai miatt. Az egyik legismertebb példa a hidrid technikánál alkalmazott kvarc T-cső. Kaya és munkatársai Cd

lángatomabszorpciós meghatározásánál dúsítás céljából a mintát egy alul-felül bemetszett, lángba helyezett kvarccsővön keresztül juttatták be.⁸⁷

A doktori kutatómunkám során én is megvizsgáltam a lángba helyezett falak alkalmazási lehetőségeit. A témám szempontjából nem a minta tartózkodási idejének a növelése volt a célom, hanem az, hogy a minta részecskéit elválasszam a lángalkotóktól. Ebben az esetben a lángnak csupán fűtő szerepe van, a minta termikus átalakulásait annak termikus tulajdonságai határozzák meg (4. ábra/B).

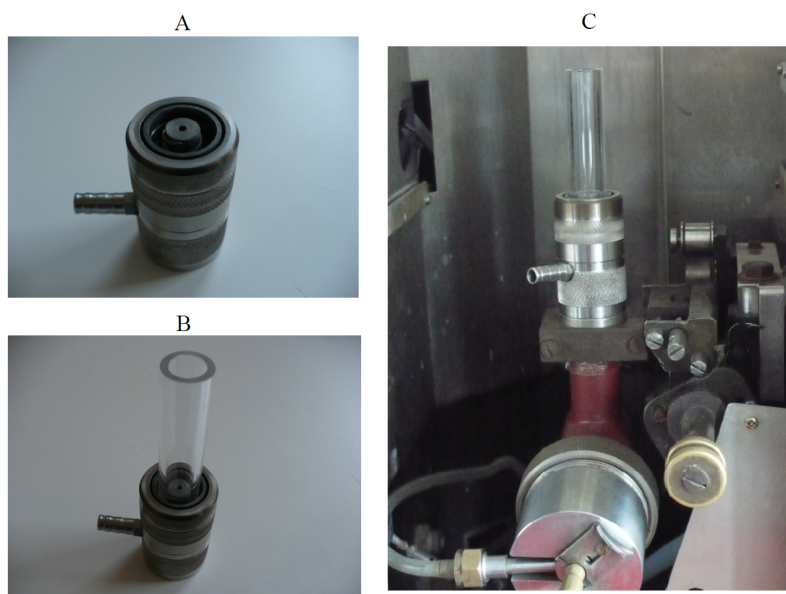
Kezdeti próbálkozásaink során hóálló fémlelapokkal kísérleteztem. Az elválasztott terű égőre egy olyan keretrendszert építettem, mely két volfrámlapot függőleges helyzetben rögzít oly módon (lásd 10. ábra), hogy a minta a párhuzamos lapok között áramlik, míg a lánggázok a két szélső résen kilépve a lapok mögött égnék. A gyakorlatban viszont ez a konstrukció nem vált be. A mérések nem inert körülmények között történtek, hevítés hatására pedig a lapok felületén pikkelyszerű, sárga színű volfrám-trioxid képződött, ami időnként a mintatérben lehullva zavarta a mérést. Továbbá a volfrámnak nagy a hővezető-képessége, ezáltal a felvett hőt gyorsan elvezeti, a lapok közötti teret nem termosztálja, így nem tud kellően nagy hőmérséklet kialakulni az atomizációs mérésekhez.



10. ábra. *Volfrám-falú lángkemence fényképe*

5.2.4 Kvarc lángkemence

A volfrám-falú lángkemence kedvezőtlen tapasztalatai miatt a mintát nem fém lapokkal, hanem kvarccsővel választottuk el a lángalkotótól. Erre a célra meg kellett alkotnunk egy hengerszimmetrikus égőt, ami pontosan illeszkedik az atomabszorpciós készülékben található porlasztókamrára, ahogyan az a 11. ábra C részén is látszik. Az égőfejen kialakított körkörös csatornába pontosan illeszkedik a kvarccső, amint a 11. ábra A és B részén figyelhető meg. Mivel a kvarccső megakadályozza, hogy a minta érintkezzen a lánggal, így ennek a mérési elrendezésnek a kvarc lángkemence elnevezést adtuk.

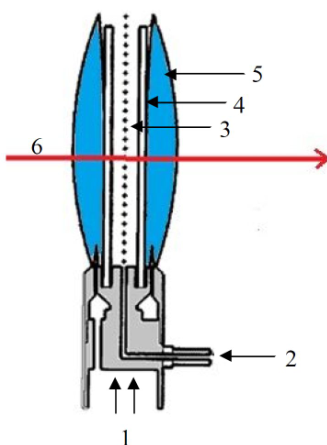


11. ábra Kvarckemencés mérőrendszer fényképei: A) az égőfej kvarccső nélkül, B) az égőfej kvarccsővel, C) égőfej kvarccsővel az FAAS készülék ködchamrájára helyezve

Az oldalról egy külön kamrán keresztül bevezetett minta aeroszol egy 2 mm-es átmérőjű furaton lép ki az égőfejből, ahol a kvarccső tengelye mentén áramlik felfelé a csőben. A kvarccsőből 10 mm süllyed bele az égőfejbe, ami már elég stabilitást biztosít, hogy a mérés során a cső ne mozduljon el. A láng

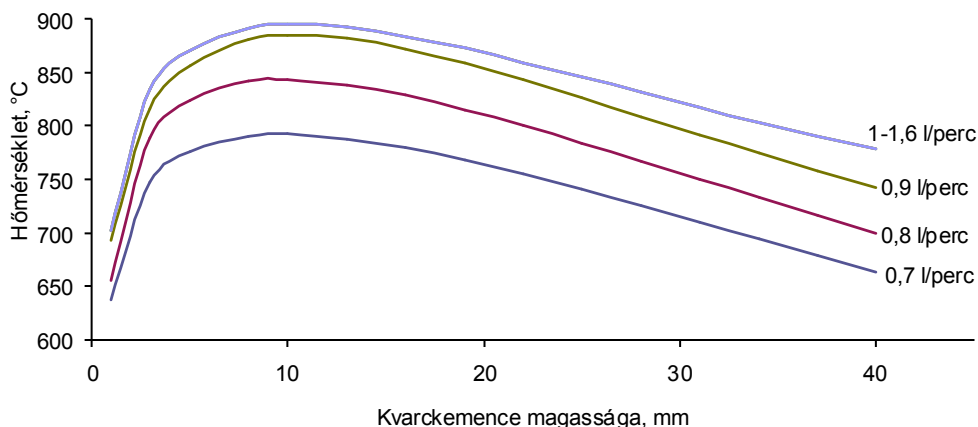
égését biztosító, 1 mm széles körrést a kvarccsővön kívül alakítottuk ki. A 17 mm átmérőjű és 2,5 mm falvastagságú kvarccső égőfejből kiálló hosszát úgy választottuk meg, hogy a függőlegesen vizsgálható magasságnál (ami az alkalmazott készüléken 45 mm) 10 mm-rel hosszabb legyen.

A mérések elvégzéséhez a lángkemencét egy léptetőmotor segítségével mozgattam a rendelkezésre álló 45 mm-es magasság mentén, miközben az üregkatódlámpa fényével átvilágítottam a kemencét a minta áramlási tengelye mentén. A 12. ábrán mutatom be a kvarc lángkemence szerkezeti rajzát.



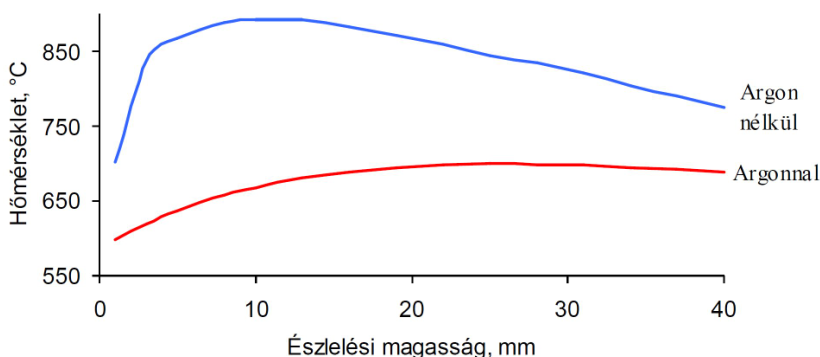
12. ábra A kvarc lángkemence vázlata 1) Lánggázok, 2) minta aeroszol bevezetés, 3) minta aeroszol, 4) kvarccső, 5) szén-hidrogén fűtőláng, 6) átvilágító fénynyaláb

Mivel a lángnak a kvarc lángkemence esetében csupán fűtő szerepe van, és a minta termikus bomlását csupán a hőmérséklet és a tartózkodási idő befolyásolja, ezért fontos ismernünk a minta áramlási tengelyében a hőmérsékletet. Ezt a cső belsejében egy S típusú, Pt - Pt/Rh termoelem segítségével térképeztem fel. Több lángösszetételnél meghatároztam a vertikális hőmérséklet-eloszlást, amit a 14. ábrán szemléltetek. Az acetilén sebességének emelésével a hőmérséklet fokozatosan nőtt 1 L/perc értékig, e felett már az acetilén áram változtatása nem befolyásolta a kvarckemence hőmérsékletét.



13. ábra Hőmérséklet-eloszlás a kvarc lángkemencében a minta áramlási síkjában különböző összetételű acetilén-levegő fűtőlángoknál.

Az égőfej hőmérsékletét infravörös érzékelésen alapuló, érintkezés nélküli, -20 – +500 °C méréstartománnyal rendelkező optikai pirométerrel határoztam meg. Az égőfej hőmérséklete 1 l/perces acetilén áramnál 150 °C értéken stabilizálódott. Ez a 150 °C -os égőfej hozzájárult a deszolváló készülék hűtőágán érkező, 0 °C -os vivőgáz és minta előmelegítéséhez



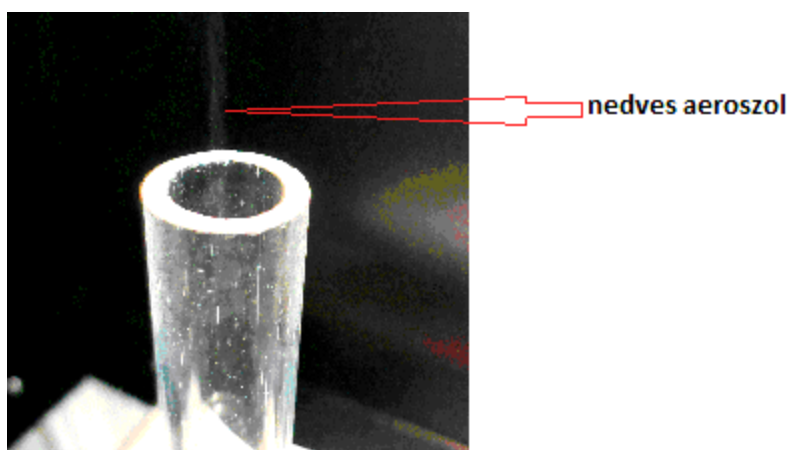
14. ábra A minta vivőgáz hatása a kvarckemence hőmérsékletére 1 L/perc acetilén áram mellett

A 14. ábrán az látszik, hogy a deszolválóból kilépő minta és az argon vivőgáz mintegy 200 °C -kal csökkentette a kvarckemence

hőmérsékletét. Továbbá azt is megállapíthatjuk az ábráról, hogy a vivőgáz hatására a magasság mentén a hőmérséklet maximuma nagyobb magasságok felé tolódott el, illetve a 600 és 700 °C közötti tartományban mért hőmérséklet-eloszlás egyenletesebb, ami a mérések szempontjából kedvező.

5.2.4.1 Áramlási viszonyok a kvarc lángkemencében

A vizsgálatok szempontjából fontos feltétel, hogy az aeroszol a cső középpontjában egyenletes áramlási sebességgel haladjon felfelé úgy, hogy ne érjen hozzá a falhoz, hiszen a kemence falával érintkező minta bomlási folyamataiban jelentős szerep juthat a falhatásnak, illetve emlékezőeffektus léphet fel. Az aeroszol áramlást úgy tanulmányoztuk, hogy nedves aeroszolt juttattunk be a kemencébe anélkül, hogy begyújtottuk volna a lángot. Az aeroszoloszlop alakját vizuálisan tudtuk követni, hiszen az aeroszol szemcséken való fényszóródás láthatóvá teszi az áramlást.



15. ábra Áramlási viszonyok szemléltetése a kvarc lángkemencében

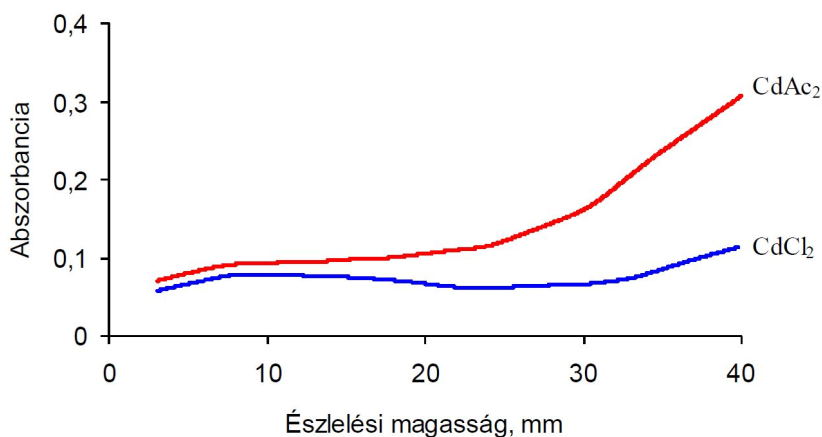
A 15. ábrán jól látható, hogy az aeroszoloszlop még a csövet elhagyva is megőrzi a formáját szobahőmérsékleten. A mérések során 600-700 °C hőmérséklet-tartományban a laterális diffúziónak köszönhetően az aeroszoloszlop kiszélesedik. Az előzetes kísérletek során termikusan könnyen

bomló fém sók (kadmium, ólom, cink, nátrium) atomizációját tanulmányoztam a kvarckemencében. A mérések végétével mindegyik esetben visszakaptam az kiindulási háttérjelet. Ez azt jelenti, hogy a minta aeroszol a laterális diffúzió ellenére sem ér a kvarccső falához, nem tapasztaltam memóriaeffektust.

5.2.4.2 Kadmium-, cink-, ólom- és nátriumsók atomizációja

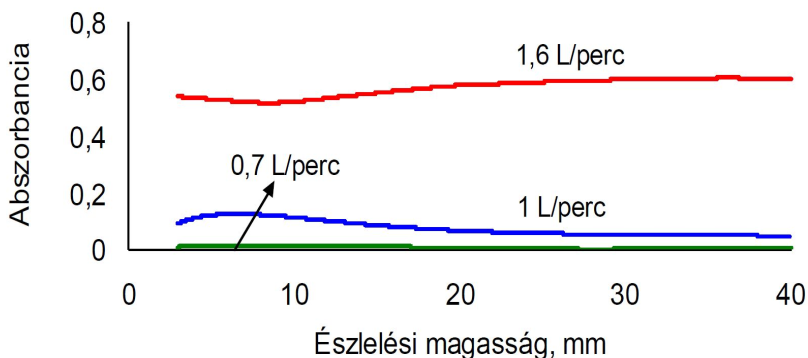
A kvarckemence optimálási méréseit termikusan könnyen bomló kadmium sókkal végeztem. A fényintenzitás gyengülését ideális esetben csupán a fényútban található alapállapotú atomok elnyelése okozza. A gyakorlatban felléphet azonban fénytörésből, illetve fényszóródásból származó fénygyengülés is, amit atomabszorpciós méréseknél figyelembe kell venni. Ezt úgy vizsgáltam, hogy egy, az elemző vonalhoz közeli hullámhosszon megmértem az üres kemence abszorbanciáját. A kadmium 228,8 nm-es vonalához közel az antimon lámpának van 231,18 nm-en egy erős vonala, ezen végeztem a háttérkorrekciós méréseket. Optimális mérési körülmények között a fényszóródásból eredő fénygyengülés elhanyagolható volt. Egy mintatípusnál adott mérési körülmények között felvett háttérret pontról-pontra kivontam a rezonáns vonalon mért görbéből.

Az előkísérletekből kiderült, hogy a kemencében lejátszódó bomlási folyamatokat befolyásolja a láng alakja is. Ha a láng összemérhető magasságú a kvarccsővel, akkor minden esetben megnő az atomizáció mértéke. Az optimálisnak meghatározott paraméterek mellett (acetilén fűtőáram: 1,0 L/perc, a porlasztásnál használt argon öblítőgáz: 0,5 L/perc) azt tapasztaltam, hogy a kemence felsőbb régióiban a kadmium-sók atomizációjának mértéke hirtelen megnő (16. ábra).



16. ábra *Kadmium atomizációja a kvarc lángkemencében sztöchiometrikus levegő-acetilén lángban.*

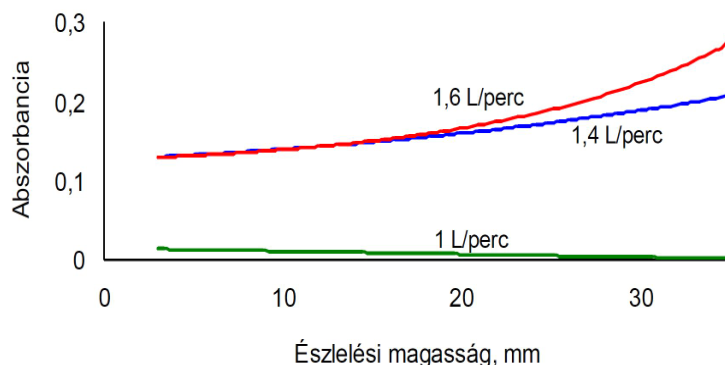
További termikusan könnyen bomló elemek vegyületeit is megvizsgáltam a kvarc lángkemencében. A cink(II)-klorid a fűtláng összetételének változtatásával nemcsak a kemence felső régióiban, hanem a teljes magasság mentén változik (17. ábra).



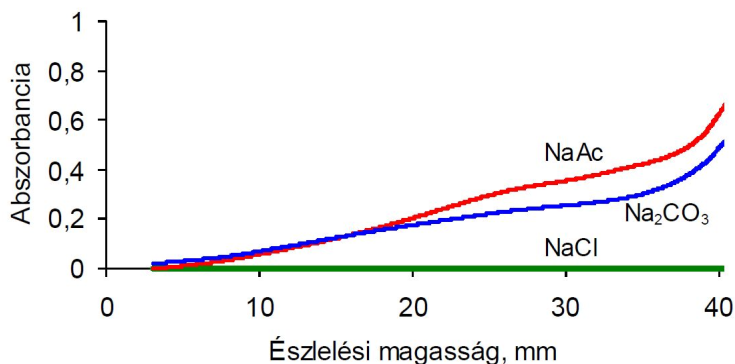
17. ábra *Cink(II)-klorid atomizációja a kvarc lángkemencében különböző acetilén fűtlángoknál*

Hasonló módon az ólom(II)-klorid atomizációja is a teljes észlelési magasság mentén érzékeny a fűtláng összetételének a megváltozására. Míg 1 L/perc acetilén áram esetén szinte alig atomizálódik, 1,4 L/perc, illetve 1,6

L/perc acetilén áram mellett az atomizáció a kadmiumsókhoz hasonlóan a kemence felsőbb régióiban eltérő (18. ábra).

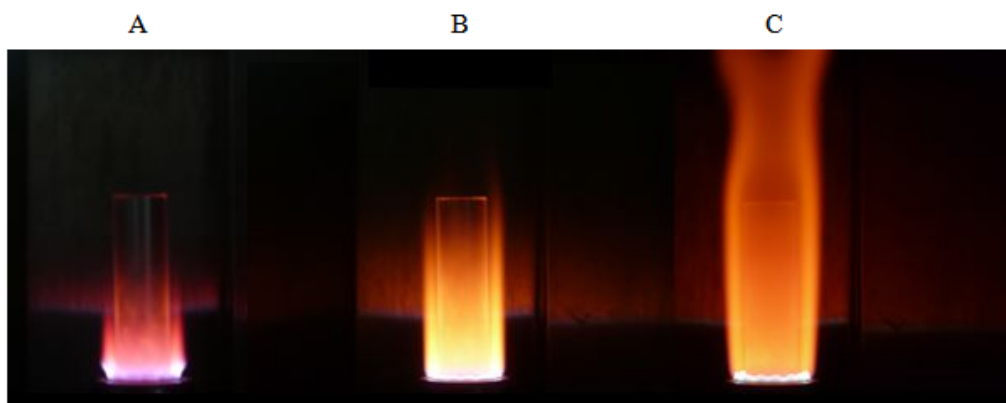


18. ábra Ólom(II)-klorid atomizációja a kvarc lángkemencében különböző acetilén fűtőlángoknál



19. ábra Nátrium-sók atomizációja a kvarc lángkemencében 1,6 L/perc acetilén fűtőáramnál

Az ionrácsos NaCl a mintatér 650 °C-os hőmérsékletén egyáltalán nem szolgáltatott atomokat. A nátrium-acetát és –karbonát atomizációja egymáshoz hasonló tendenciát mutat, különbség csak a kemence felsőbb régióiban mutatkozott köztük (19. ábra).

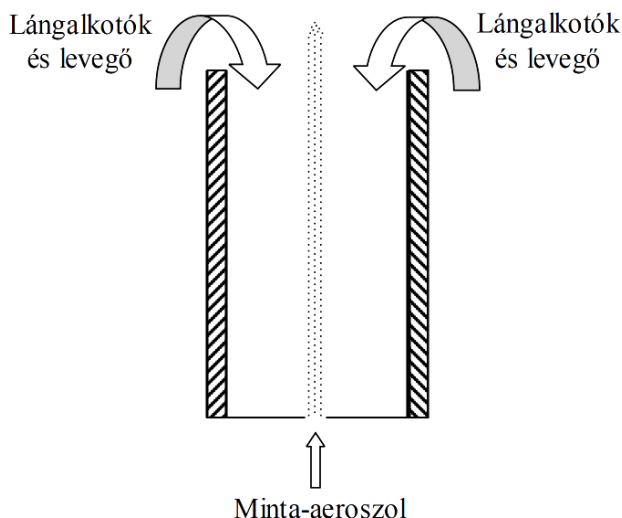


20. ábra. Kvarckemence használat közben A) oxidatív, B) sztöchiometrikus, C) redukzív fűtőláng összetételénél

A hőmérséklet az 1 L/perc és 1,6 L/perc acetilén áram esetén a kvarccsőben azonos, így a sók atomizációja közti változást nem tudjuk a hőmérsékletváltozással magyarázni. Az acetilén áram növekedésével a lángtest magassága is nő. Míg az oxidatív acetilén/levegő láng csupán a kvarccső feléig ér, a sztöchiometrikus láng magassága már összemérhető a cső magasságával, a redukzív láng pedig teljesen körülöleli a csövet (20. ábra).

Az égőfejben kialakított mintafurat és a kvarccső átmérője nem összemérhető. A minta egy 2 mm átmérőjű furaton lép ki az égőfejből és a 12 mm átmérőjű kvarccsővön keresztül hagyja el a rendszert, ezért gyakorlatilag alulról zártnak tekinthető.

Amikor az aeroszolnyaláb elhagyja a kvarccsövet, tolja maga előtt a kvarccsőben lévő gázokat. Ezáltal szívóhatás lép fel. A kialakuló szívóhatás csak a cső tetejénél tud kiegyenlítődni (21. ábra). Így nem kizárható, hogy lángalkotók, illetve levegő jut be felülről a rendszerbe. Ez részben magyarázatot ad a vizsgált sók atomizációjában mutatkozó különbségekre. A bejutó reaktív gyökök és az oxigén egyes vegyületeknél a kemence teljes magassága mentén hatással vannak a vegyületek atomizálódására (például a cink-klorid esetében, 17. ábra), más esetekben csak a cső felsőbb régióiban fejtik ki jobban a hatásukat (például a ólom(II)-kloridnál, 18. ábra).



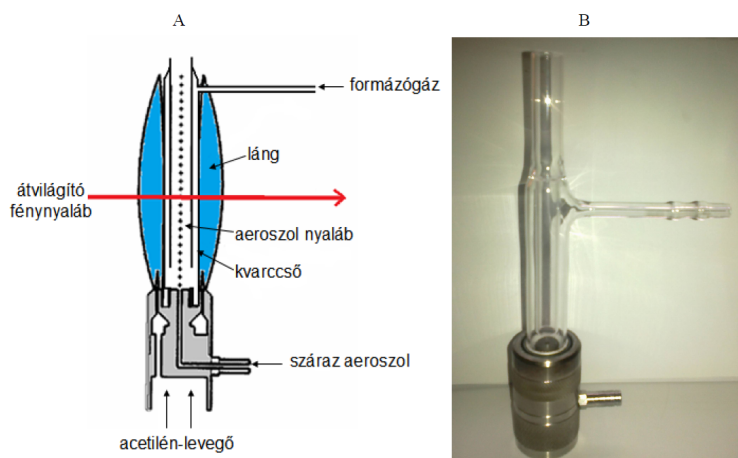
21. ábra Kvarckemence keresztmetszeti rajza a kialakuló szívóhatás szemléltetésére

Ennek a problémának a kiküszöbölésére az eredetileg alkalmazottnál magasabb kvarccsövet helyeztünk a minta és a láng közé. Először egy 5 cm-rel hosszabb kvarccsővel próbálkoztunk. Azt tapasztaltuk, hogy ebben az esetben a minta aeroszol nem őrzi meg az égőfejből történő kilépés után a mintafurat átmérőjének megfelelő szélességét, hanem kiterjed, teljesen kitölti a csövet és gomolyog a teljes magasság mentén. Ez a megoldás ezért nem alkalmas analitikai mérésekre.

Az általunk kialakított fűtött terekben az áramlási viszonyokat hasonló tényezők befolyásolják, mint a kémények esetében. Általános érvényű következtetéseket a kéményeknél használt áramlási törvényekből azonban nem tudunk levonni. Egy kéményben a természetes huzat a belsejében áramló meleg füstgáz és a külső, kisebb hőmérsékletű levegő közötti hőmérsékletkülönbség hatására alakul ki. A mi esetünkben a kemence külső és belső hőmérsékletét szabályozott értéken tartjuk, nem alakul ki az előbbi esethez hasonló hőmérsékletkülönbség. Ami számunkra fontos a kémények működésével kapcsolatban, hogy alulról a rendszernek nyitottnak kell lenni a megfelelő áramlási viszonyok kialakulásához.

5.2.4.3 Módosított kvarc lángkemence

A kemencékbe juttatott minta részecskék egyenletes áramlásának kialakulása érdekében megterveztünk és elkészítettünk egy koncentrikus, két kvarccsőből álló rendszert (22. ábra).



22. ábra A) koncentrikus duplafalú kvarc lángkemence felépítése, B) fényképe

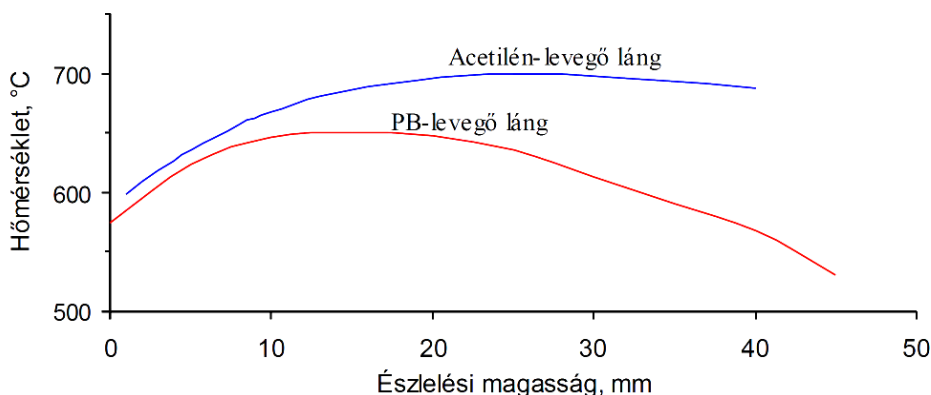
A két koncentrikus cső a felső részüknél össze van forrasztva. A belső cső rövidebb, mint a külső, felülről pedig egy kvarc csőcsonton keresztül a két cső között argongázt vezetünk be, ami az égőfej síkjánál befordul a mintatérbe. Ennek kettős szerepe van. Egyrészt segíti, hogy a minta aeroszol elhagyja a rendszert, másrészt megakadályozza, hogy felülről levegő, illetve lángalkotók juthassanak be a csőbe, ezáltal biztosítjuk az inert atmoszférát. Arra számítottunk, hogy e másodlagos gázáram bevezetésével a mintatér hőmérséklete csökkenni fog, de éppen az ellenkezőjét tapasztaltuk. A termoelemes hőmérséklet-eloszlás mérések azt mutatták, hogy a hőmérséklet a segédgáz áramlási sebességével kissé emelkedik. Ez valószínűleg annak tulajdonítható, hogy a fűtött falak között lefelé áramló segédgáz gyorsan előmelegedik és segíti a hőátadást a külső és belső fal között.

Rögzített porlasztási gáz és fűtési paraméterek mellett vizsgáltam, hogy milyen hatása van a segédgáz változtatásának a kadmiumsók atomizálására. Már minimális segédgázáram esetén sem tapasztaltam a kemence nagyobb magasságainál az előző fejezetben bemutatott megnövekedett atomizációt (16 - 19. ábrák). Ez vélhetőleg az átalakított kemencekonstrukciónak és a megváltozott áramlási paramétereknek köszönhető. A segédgáz áramlási sebességének a növelésével az atomizációs görbe alakja jelentősen nem változott, csupán a mért abszorbancia értékek csökkentek. Amint a segédgáz áramlási sebessége elérte a porlasztáshoz használt öblítőgáz sebességét, a segédgáz további növelésének már nem volt kedvező hatása az atomizációra. Amikor a segédgáz áramlási sebessége nagyobb, mint az öblítőgáz sebessége, turbulens áramlás alakul ki a kvarccsőben. Ezáltal a mért jel zajszintje annyira megnő, hogy a rendszer már nem alkalmas analitikai mérésekre. A mérések szempontjából kedvező lamináris áramlás kialakulásának az a feltétele, hogy az egymás mellett áramló gázáramok sebessége azonos legyen. A porlasztásnál használt 0,5 L/perc öblítőgáz esetében 0,5 L/perc segédgáz áramlási sebességet használtam.

Abban az esetben, amikor az átalakított kvarc lángkemencét huzamosabb időn keresztül használtam az acetilén - levegő lángban, a kvarccső egy idő után opálos lett, a lángtól átüvegesedett. Ebben az esetben pedig nem alkalmas további mérésekhez. Az átüvegesedésnek az a legvalószínűbb oka, hogy a fűtést biztosító acetilénben lévő szennyező anyagok nagy hőmérsékleten ráégnek a kvarccsőre. Az acetilén gázpalackban való tárolásának az a nehézsége, hogy a legtöbb gázzal ellentétben nagy nyomáson nem cseppfolyósítható. A palackozáshoz azt a tulajdonságát használják fel, hogy jól oldódik acetonban. Ezt az acetilén-aceton elegyet a palackon belül egy porózus töltőmassza, leggyakrabban kovaföld, azbeszt vagy cement keveréke foglalja magába. A használat során mind az aceton, mind a porózus töltőmassza bejuthat a lángba.

Annak érdekében, hogy ne kelljen a kvarckemencét gyakran cserélni, megvizsgáltuk a kisebb hőmérsékletű, de a felsorolt szennyezőktől mentes propán-bután – levegő láng használhatóságát. Az alkalmazhatóság

szempontjából az a fűtőláng iránt támasztott legfontosabb kritérium, hogy időben állandó összetételű legyen, és a mérések kivitelezéséhez elég magas hőmérsékletet biztosítson. Ezért különböző lángösszetételeknél megvizsgáltuk, hogy mekkora hőmérséklet alakul ki a kvarckemencében. Az oxidatív karakterű láng biztosította a legnagyobb hőmérsékletet. Az üzemelési körülmények mellett felvett hőmérséklet-eloszlást összehasonlítottuk az acetilén-levegő lángban mért hőmérséklet-eloszlással (23. ábra).



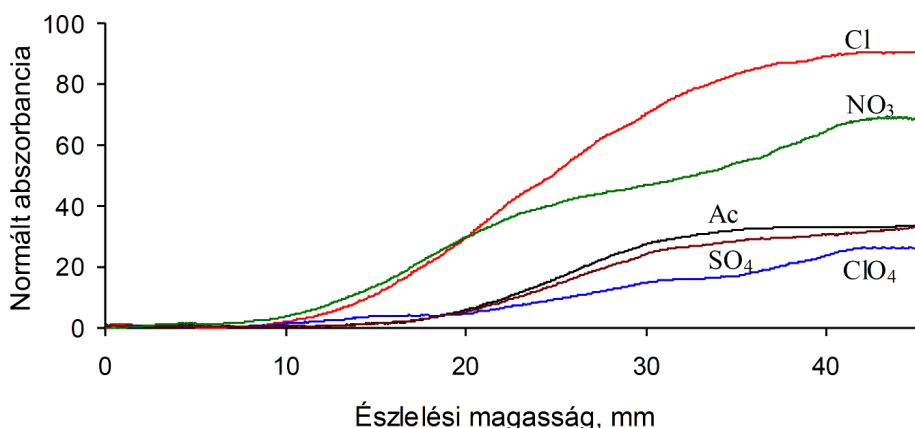
23. ábra Hőmérséklet-eloszlások a kvarc lángkemencében sztöchiometrikus összetételű acetilén-levegő lángban, illetve oxidatív PB-levegő lángban

A PB-levegő láng hőmérséklete irodalmi adatok szerint csupán 400 °C -kal kisebb az acetilén-levegő láng hőmérsékleténél, ami a kvarckemencében mért hőmérséklet-eloszlásban mintegy 10 - 100 °C -os hőmérséklet-csökkenést eredményez.

5.2.4.4 Kadmiumsók vizsgálata a módosított lángke mencében

Az így kialakított kvarc lángkemencével öt kadmiumsó száraz aeroszolját vizsgáltuk. Az 50 mg/L-es koncentrációjú kadmium-klorid, kadmium-perklorát, kadmium-nitrát, kadmium-szulfát és kadmium-acetát

oldatoknak a 45 mm-es magasság mentén felvett atomeloszlását a 24. ábrán szemléltetem.



24. ábra Öt szervesetlen kadmiumsó atomeloszlása a kvarc lángkemencében a magasság mentén.

Amint az ábrán látható, 8 mm-es magasságig egyik só sem atomizálódott mérhető mértékben. Amint elegendő energiát vettek fel a részecskék az atomizálódáshoz, mindegyik vegyületből keletkezett szabad kadmium atom, de eltérő mértékben és eltérő sebességgel. Meglepő módon a kadmium-klorid atomizálódott a legnagyobb mértékben a lángkemence 550-650 °C-os terében. Szakirodalmi adatok szerint a kadmium-kloridnak van az öt só közül a legmagasabb levegőn mért olvadáspontja (564 °C) és már a forráspontja (967 °C) is jóval a lángkemence hőmérséklete felett van. Ez a megfigyelés kitűnően szemlélteti a nanorészecskék és a makroszkópikus mennyiségű anyagok közti különbségeket. További érdekes következtetés, amit az ábráról le tudunk olvasni, az a kadmium-perklorát lomha atomizálódásával kapcsolatos. Meglepő, hogy az öt só között közepes fizikai állapotjelzőkkel rendelkező perklorát relatíve lassan bomlik. Erre a későbbiekben tudunk magyarázatot adni a termospektrométerben végzett vizsgálatokon keresztül.

5.2.5 Elektromosan fűtött terű kemence- termospektrométer

5.2.5.1 A termospektrometria elvi alapjai

Az eddigi fejezetekben bemutatott speciális szerkezetű mérőrendszerekkel azt tanulmányoztam, hogy a nagy hőmérsékletű szénhidrogén lángokban a minta atomizálásához milyen arányban járul hozzá a nagy hőmérséklet következtében lezajló tisztán termikus lebomlás és a lángban jelenlevő reaktív gyökökkel végbemenő kémiai reakció. A kidolgozott módszerek habár alkalmasak a fent említett célra, vannak bizonyos korlátaik is. A háromrészes égőben a minta érintkezik a lánggal, így nem tudjuk a tisztán termikus folyamatokat követni. A kvarc lángkemencében a lángalkotókat már el tudjuk különíteni a minta aeroszoltól a módosított kvarc lángkemence segítségével, a hőmérsékletet viszont csak igen szűk tartományban tudjuk szabályozni a lángalkotók arányának a változtatásával. A felsorolt hiányosságokat figyelembe véve, azok kiküszöbölése érdekében dolgoztuk ki a módszerfejlesztésünk csúcsát jelentő termospektrometriát.

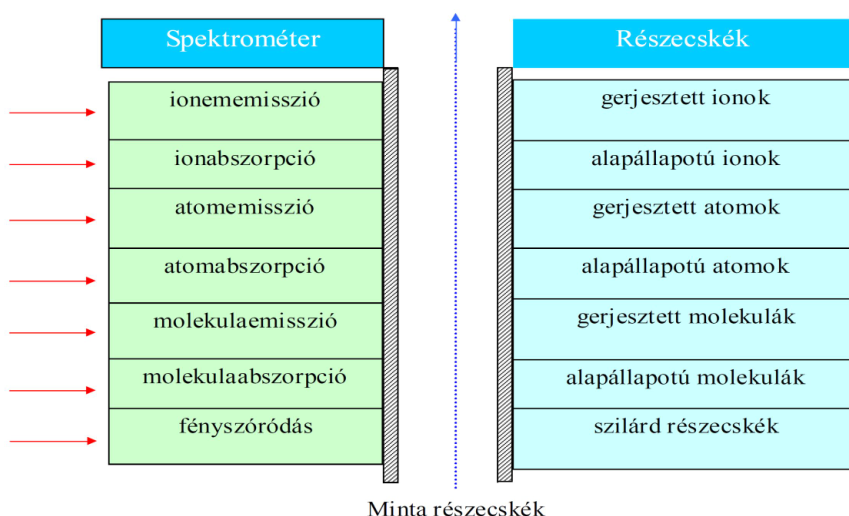
A spektroszkópia és a termikus módszerek kombinálásával jött létre a **termospektrometria**. A módszer azon az elven alapszik, hogy ha egy vegyület $0 - 1 \mu\text{m}$ mérettartományba eső homodiszperz aeroszoltját szabályozott hőmérséklet-eloszlású nagyhőmérsékletű téren vezetjük keresztül, az a szilárd fázistól a gerjesztett ionos állapotig az adott vegyületre jellemző hőfolyamatok szerint alakul át. Bár egy új termoanalitikai módszer kidolgozását ismertetem, de ehhez célszerű módosításokkal az atomspektroszkópiában alkalmazott elveket használtuk fel. Az atomspektroszkópia is nagyhőmérsékletű tereket (lángot, fűtött csövet, elektromos ívet, induktív csatolású plazmát) alkalmaz az anyagok elbontásához, átalakításához. Az atomspektroszkópiában az analitikai megbízhatóság szempontjából az egyik legkritikusabb feladat a mintának az előbb felsorolt nagy hőmérsékletű terekbe történő reprodukálható és nagy hatásfokú bejuttatása. Erre a célra oldatok esetén az általánosan alkalmazott

eljárás a porlasztással előállított nedves aeroszoloknak gázárammal a nagyhőmérsékletű térbe történő beöblítése.

A mintaoldat aeroszolja a lángban pillanatszerűen alakul át a kívánt részecskévé, amit a hőmérséklet mellett a térben előforduló reaktív gyökökkel lejátszódó kémiai reakció is nagyban elősegít. A kellően nagy hőmérséklet és a reaktív kémiai környezet (pl. lángbeli gyökök, módosító adalékok, ionizációs pufferek) lehetővé teszik, hogy 1-2 mm kiterjedésű reakciótérben és néhány milliszekundumos időintervallumon belül lejátszódjon az átalakulás a szilárd fázistól az atomgőzökig. Ebből az is következik, hogy a minta aeroszol termikus átalakulásának fázisai a lángban egymástól nem, vagy csak nehezen elválaszthatóak, nincs lehetőség őket külön-külön tanulmányozni. Amennyiben megoldhatóvá válna, hogy az átalakulási folyamatok térben és időben elválasztva játszódjanak le, különböző spektroszkópai módszerekkel lehetőség nyílik a követésükre. Ennek megvalósulásához szükséges a mintának az elemző térben való tartózkodási idejének, illetve a tér hőmérsékletének szabályozása. Abban az esetben, ha ezek a feltételek megvalósulnak, az észlelési magasság mentén az 25. ábrán szemléltetett folyamatokat tudjuk egymástól elkülönülten vizsgálni a rendszerben.

A csepp beszáradása alatt, illetve a szilárd részecskék képződésekor a fény szóródásának vizsgálatára nyílik lehetőség. A további magasságokban a molekulák képződésével molekulaszpektrometriai méréseket végezhetünk. Amint megjelennek a szabad atomok, illetve ionok, lehetőség nyílik a képződésük tanulmányozására.

A termospektrométer egy olyan speciális kialakítású kemence, melyben a száraz aeroszol formájában bejuttatott minta a kemence falai között stacionárius áramlással függőlegesen felfelé halad, miközben a termikus átalakulási folyamatok a szilárd fázis megszűnésétől kezdődően, molekulákon, majd alap, illetve gerjesztett állapotú atomok és/vagy ionok képződéséig térben és időben széthúzva játszódnak le, melyeket a megfelelő spektroszkópai módszerekkel követni tudjuk. Így olyan információkhoz juthatunk a vizsgált anyagról, melyeket a hagyományos spektrometriás és termoanalitikai módszerekkel külön-külön nem tudunk elérni.

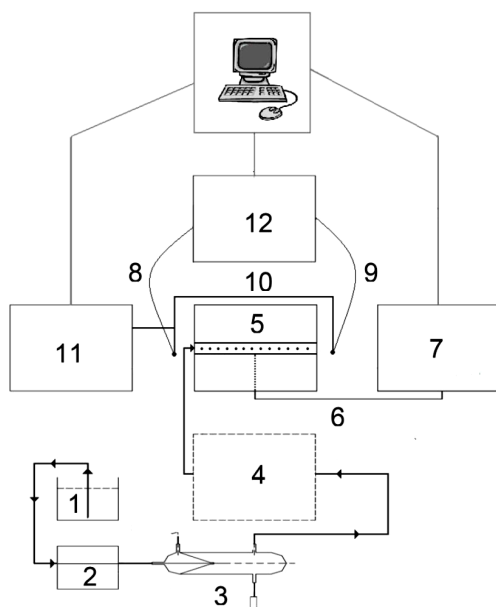


25 ábra. Nagy hőmérsékletű térben felfelé áramló minta különböző állapotai az észlelési magasság mentén, és ezeknek az állapotoknak detektálására szolgáló spektroszkópai módszerek.

5.2.5.2 A termospektrométer felépítése

Kémiai szempontból legtisztább teret az elektromosan fűtött kemence biztosítja, mivel itt nincsenek fűtőközegetől származó reaktív idegen részecskék. Ebben a kemencetípusban valósítható meg leginkább a minta tisztán termikus bomlásának a követése.

Az általunk kidolgozott speciális geometriájú kemencének a termospektrométer nevet adtuk, mivel a termikus átalakulási folyamatokat spektrometriai módszerekkel tudjuk benne követni. A termospektrometriás rendszer felépítésének blokkdiagramját a 26. ábrán szemléltetem.



26. ábra. A termospektrométer blokkdiagramja. 1.) minta oldat, 2.) porlasztó, 3.) ködkamra, 4.) oldószermentesítő egység, 5.) stacionárius kemence, 6.) termoelem, 7.) PID hőmérséklet szabályozó, 8.) a megvilágító fényt vezető száloptika, 9.) a kemencéből kilépő fényt vezető száloptika, 10.) száloptika pozicionáló kar, 11.) léptetőmotor, 12.) spektrométer

A termospektrométer központi eleme a szabályozhatóan fűthető kemence. A kemencefal anyagának megválasztása nagyon fontos. Egyrészt jó hőálló tulajdonságokkal kell rendelkeznie, másrészt kémiaiilag inertnek és stabilnak kell lennie, hogy véletlenül se kerülhessenek idegen részecskék a falról a kemencetérbe, ami befolyásolhatná a bomlás folyamatát.

A kemence két függőleges fala között alulról fölfelé közel homogén szemcseeloszlású száraz vagy nedves aeroszolt illetve gázt vezetünk keresztül, amit vízszintesen 1-3 mm átmérőjű fénynyalábbal világítunk át. A fénynyalábbal a kemence teljes (200 mm) magasságát végigpásztázva követhetővé válik a kemencén áthaladó anyagok fényszóródása, molekula-képződése, atomizációja és ionizációja.

A grafitkemencés atomabszorpció esetében a mintát közvetlenül fűtött grafitcsőben elemezzük. A termospektrométerben a grafitkemencés

atomabszorpciónál használt néhány 10 mm-es grafitcsőnél jóval kiterjedtebb falakat alkalmazunk. Nagy kiterjedésű lapok közvetlen elektromos fűtésére pedig olyan nagy elektromos teljesítményre lenne szükség, ami technikai nehézségeket okozna a megvalósítás szempontjából.

A közvetlen falfűtés mellett egy más elven alapuló megoldást is választhatunk a falak fűtésére. A közvetett fűtés esetében egy külső hőszugárzó forrás hőátadással biztosítja a kemence falainak és a kemencetérnek a fűtését. Erre a célra szolgálhatnak a különböző fűtőszálak. Ebben az esetben a kemence falának már nem kell jó elektromos vezetőképességűnek lennie.

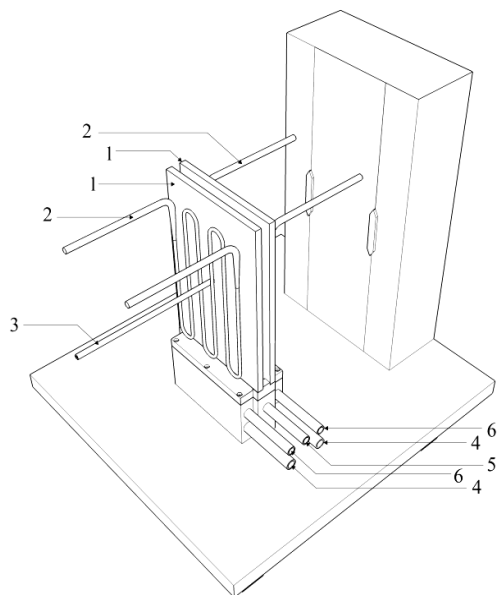
A kemence falak tervezésénél felmerült a nagy tisztaságú grafit, cirkónium-dioxid, illetve a szilícium-karbid potenciális alkalmazása. A cirkónium-dioxid kémiaiilag ellenálló anyag, amiből hőálló kerámiákat is készítenek. A fogászatban egyre elterjedtebb a használatuk fogpótlás céljából. A grafit mellett szól, hogy viszonylag olcsón beszerezhető, jól megmunkálható és inert atmoszférában bizonyítottan jól használható. Viszont csekély a kémiai ellenállóképessége, illetve az inert atmoszférát biztosító gázrendszer meghibásodása esetén levegőn hamar károsodik.

Választásunk a szilícium-karbidra esett. Ez az anyag vízben oldhatatlan, ellenáll savaknak, lúgoknak, és a gyémánt után az egyik legkeményebb ismert anyag. 2300 °C -ig használható anélkül, hogy károsodna a szerkezete, e hőmérséklet felett olvadás nélkül szublimálni kezd. A termospektrométer kemencetérének elrendezése a 27. ábrán látható. Fűtött falaknak két darab 8 mm vastag, 150 mm széles és 200 mm magas, egymástól 10 mm-es távolságban elhelyezett szilícium-karbid lapot használtunk.

A két szemben álló fal szabályozott felfűtését a lapok mögött elhelyezett fűtőelemek végzik. Ezzel a megoldással közel homogén hőmérséklet-eloszlású két felületet kapunk. Ebben az esetben a két fal között függőlegesen felfelé haladó anyagok termikus különbségeit a beállított falhőmérséklettel és az anyagok tartózkodási idejével, azaz az áramlási sebességük szabályozásával tudjuk tanulmányozni.

A kidolgozott elv alapján megépítettük a folytonos fejlesztés alatt álló első termospektrométert. A prototípus egy 1750 °C -ig szabályozottan fűthető, a vizsgált anyagok függőleges áthaladását folyamatosan biztosító kemence, amelyhez csatlakoznak a védőgázok bejuttatását, a minta átalakítását és szabályozott bevitelét, a fűtőáram előállítását és bevezetését biztosító szerelvények és eszközök, valamint adott hullámhosszúságú kis átmérőjű fénynyalábot szolgáltató, és annak intenzitás-változását detektáló optikai készülék.

A kemence fűtését a lapok mögött elhelyezett, 1750 °C -ig szabályozottan fűthető Kanthal-gyártmányú fűtőszálak biztosították. A kemenceteret 100 mm vastag szálkerámia szigetelőtest veszi körül, ezáltal a sugárzó hő nem tud kárt tenni a kemencéhez illesztett nem hőálló egységekben, továbbá a fűtés hatásfoka is javul. Az egész kemencét pedig saválló acéllemezről hajtott burkolattal fedtük be.



27. ábra. A termospektrométer kemenceterének elrendezése: 1) szilícium-karbid lap, 2) Kanthal fűtőszálak, 3) termoelem, 4) mintabeviteli csőcsonk, 5) segédgáz csőcsonk, 6) ablakvédőgáz csőcsonk, 7) hűtővíz csőcsonk

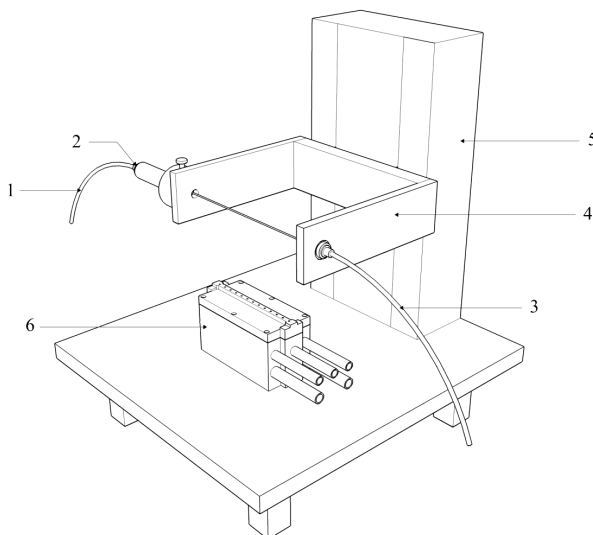
A kemence hőmérsékletét az alábbiak szerint tudjuk szabályozni: A fűtött szilícium-karbid lapok hőmérsékletének folyamatos követését egy S típusú Pt – Pt/Rh termoelemmel biztosítjuk, amelynek a melegpontja az egyik szilícium-karbid lappal érintkezik (27. ábra/3). A termoelem hidegpontjai egy CNI16D54-EI Omega gyártmányú proporcionális integrális és derivatív (PID) hőmérséklet-szabályozóhoz kapcsolódnak. A fűtőszálak fűtését egy szabályozható teljesítményű elektromos tápegység biztosítja. A PID teljesítményszabályozó a termoelem által szolgáltatott adatok alapján, számítógépen keresztül vezérli a tápegység teljesítményét. Ez az elrendezés lehetővé teszi a fűtött falak hőmérsékletének 0,1 °C pontosságú tartását a teljes hőmérséklettartományban.

A védőgáznak nagy tisztaságú argont használunk, aminek több szerepe van. Egyrészt megóvjá a készülék fűtőszálát és egyéb nagy hőmérsékleten üzemelő alkatrészeit az idő előtti elhasználódástól, másrészt a mérésekhez inert atmoszférát biztosít, ami által a levegő kizárásával csupán termikus bomlások, illetve a bomlástermékekkel történő rekombinációs folyamatok mennek végbe.

A két szilícium-karbid lap által körülhatárolt teret a szabad oldalai felől két kvarclappal zártuk le. A kvarc az alkalmazott hőmérséklet-tartományban nem olvad meg, illetve a kis hődilataációs tényezőjének köszönhetően kedvező mechanikai tulajdonságai vannak, továbbá átengedi az UV fényt, ami azért előnyös, mert a legtöbb átmeneti fém rezonáns vonala ebbe a hullámhossz-tartományba esik.

A spektrál-lámpák által kisugárzott vizsgáló fényt száloptika segítségével vezetjük a kemence egyik ablakához, illetve a szemközi oldalon a kemencét elhagyó fényt szintén egy optikai szál segítségével vezetjük vissza a spektrofotométer detektáló egységéhez. Erre a célra Avantes gyártmányú 600 μm -es magátmérőjű, UV-rezisztens optikai szálakat alkalmazunk. A termospektrométer optikai elrendezése a 28. ábrán látható.

A fényforrás fényét egy lencserendszerrel leképeztük az egyik optikai szálra. A szál másik végén kilépő fény nem párhuzamos, így hogy alkalmas legyen mérési feladatokra, szükséges párhuzamosítanunk



28. ábra. A termospektrométer optikai elrendezése. 1. a megvilágító fényt vezető száloptika, 2. akromatikus lencserendszer, 3. a kemencéből kilépő fényt vezető száloptika, 4. száloptika pozicionáló kar, 5. léptetőmotor, 6) mintabeviteli blokk

Ezt a feladatot egy akromatikus lencse végzi. Az így létrejövő párhuzamosított fénynyaláb átmérője megközelítőleg 3 mm. Két pozicionáló csavar segítségével a belépő fényt vezető optikai szál függőleges és vízszintes irányban állítani tudjuk. A mérés előtt meg kell találni azt a beállítást, ahol a kemencetéren áthaladó fénynyaláb a legnagyobb mértékben az átellenes oldalon lévő másik optikai szálvégre esik

Mindkét optikai szálát egy ácskapocsszerű száloptika pozicionáló karra erősítettük. A tartószerkezet egy léptetőmotor segítségével biztosítja az optikai szálak függőleges mozgását a kemence teljes magassága mentén. A függőleges pásztázás 1 – 100 mm/s sebességértékek között tetszés szerint változtathatjuk. A léptetőmotor a kemence teljes magasságát 30000 lépésben 70 μm -enként képes letapogatni. A léptetőmotor mozgatásához a vezérlőegységet a Debreceni Egyetem Kísérleti Fizika Tanszékén dolgozták ki. A vezérlőegységnek a parancsokat minden Windows operációs rendszer részét képező Hyperterminal programon keresztül adjuk

A spektrométerből az analitikai jel kiolvasása egy A/D konverter és a National Instruments Labview vezérlő és adatgyűjtő rendszerében írt egyszerű program segítségével történik. A mérés során a mérés indításától számított idő – analitikai válaszjel adatpárokat számítógéppel automatikusan rögzítjük, melyeket azután hagyományos adatbázis-kezelő programok segítségével tetszés szerint dolgozhatjuk fel.

A minta száraz aeroszol formájában jut a kemencébe 11 db 2 mm-es furaton keresztül. A lyuksor a 28. ábrán látható elrendezés szerint egy saválló acéltömbben lett kialakítva. A minta bevitele egy kapcsolódó csőcsonton keresztül történik. A tömbön kialakított további csőcsonkok elhelyezkedése a 27. és 28. ábrán látható. A hűtővíz csőcsonkokon keresztül keringetett víznek az a szerepe, hogy megvédje a kemence alsó részeit a túlmelegedéstől. Továbbá a két kvarcablak tisztaságának megóvása érdekében a hozzájuk legközelebbi mintafuraton argon védőgázt vezetünk be, ezáltal a kemence közepén haladó minta nem ér hozzá az ablakokhoz.

5.2.5.3 A termospektrometria újszerűsége

A termospektrometria elvében, szerkezetében, működésében és vizsgálat céljaiban is különbözik az atomabszorpciótól és az egyéb atomspektroszkópiai módszerektől, de a hagyományos termikus analitikától is. A láng 1-2 mm vastagságú reakciózónájában az atomizáció a száraz aeroszoltól az atomokig teljes mértékben pillanatszerűen (néhány milliszekundum alatt) végbemegy. A grafitkemencés atomabszorpciós módszernél pedig olyan adalékokat (mátrix-módosítókat) adnak a mintához, hogy az elem hirtelen (1-2 másodpercen belül), a mintabeli kötéseitől függetlenül azonos mértékben alakul át szabad atomokká. Fentiek szerint sem a lángatomabszorpciós (FAAS), sem a grafitkemencés (GFAAS) módszernél a spektroszkóposok nem akarják, és nem is tudják követni az eredeti szilárd mintától az atomokig, ionokig zajló termikus folyamatok sorozatát, történetét.

A termospektrométer a termikus átalakulások számára tiszta körülményeket teremt. A felépítése folytán kizárja mind a lángban levő reaktív gyökök jelenlétét, mind a grafitkemencés AAS -nál alkalmazott mátrix-módosító adalékanyagok hatását. Az említett tiszta, szabályozott körülmények lehetővé teszik azt, hogy az atomspektroszkópiában (lángokban, plazmában, fűtött grafitcsőben) a vizsgált elem és a kísérő vegyületek között fellépő nagyszámú, idáig részleteiben tisztázatlan kölcsönhatások mechanizmusát tanulmányozhassuk és feltárhassuk. E kölcsönhatások feltárása, megértése segítheti a modern analitikai atomspektroszkópiában a zavaró kölcsönhatások kiküszöbölését.

Ha viszont a minta és valamilyen kiválasztott anyag közötti termikus reakció folyamatát kívánjuk követni, akkor a mintához pontosan ismert összetételű, tömegű, koncentrációjú kísérőanyagot viszünk a kemencébe, és figyeljük a reakció előrehaladását az észlelési magasság mentén. Például, ha vivőgázként oxigént, hidrogént, szén-monoxidot vagy egyéb reaktív gázokat használunk, akkor a minta termikus reakcióit ugyancsak szabályozott körülmények között tudjuk végrehajtani. Utóbbi esetben a rendszer egy speciális reaktornak tekinthető, amelyben adott hőmérsékleten szabályozott körülmények között lejátszódó reakciók követésére van mód.

Feltehetjük a kérdést, hogy korábban miért nem dolgozták ki a termospektrometriát? Erre talán az lehet a válasz, hogy egyik oldalról, a termoanalitikusok hagyományos eszközrendszere, műszereinek az elve igen eltérő a mi közelítésünktől. Másrészt az atomspektroszkóposok arra törekednek, hogy az anyagok szilárd fázistól az atomgőzök előállításáig tartó folyamatát térben és időben minél inkább lerövidítsék, és egységessé tegyék. A mi célunk ezzel éppen ellentétes. Azzal, hogy a termikus folyamatokat szabályozott és mérsékelt hőmérsékleteken térben és időben széthúzzuk, az anyagok bomlási lépései külön-külön tanulmányozhatóvá válnak, és ezeket optikai módszerekkel követni lehet.

A termospektrométer nagy előnye a hagyományos atomabszorpciós technikákkal szemben, hogy a kemence magassága, azaz az optikai magasság jelentősen megnövelhető. A hagyományos AAS készülékek grafitkemencéje egy 5-6 mm átmérőjű, 20 mm hosszú vízszintes grafitcső. Ebben a magasság

mentén nincs értelme letapogatást végezni, mert a vízszintes fénynyaláb teljesen ki is tölti a cső keresztmetszetét. A lángatomabszorpciós spektrofotométerek égőrendszerét általában 30 - 45 mm-es tartományban lehet csak függőleges irányban mozgatni. A termospektrométerben már 200 mm-es magasság mentén lehet az átalakulási folyamatokat követni.

Igaz, hogy az észlelés, a folyamatok követése spektroszkópiai módszerekkel történik, de a találmány elvében egy újfajta termoanalitikai módszernek tekinthető. Az anyag viselkedését egy eddig nem vizsgált irányból közelítjük meg. Az anyagok nanorészecskéi folyamatosan haladnak át a nagyhőmérsékletű téren. A termikusan stabilabb vegyület hosszabb utat tesz meg ebben a térben, mire elbomlik, mint a termikusan kevésbé stabil.

A termospektrometria nem helyettesítheti a hagyományos termoanalitikai módszereket, hanem éppen ellenkezőleg, lehetőséget biztosít olyan problémák megoldására, melyekre a hagyományos TA módszerei nem voltak alkalmasak. A kemencében felfelé haladó mintanyaláb átalakulásait fényszórás fotométerrel, molekulaabszorpciós, molekulaemissziós, atomabszorpciós, atomemissziós spektrométerrel kombinálva figyeljük, tapogatjuk le. Csak így követhető időben és térben széthúzva a termokémiai folyamatok teljes vertikuma.

A módszer új irányt nyit a speciációs analitika, a termoanalitika, a nagyhőmérsékletű reakciómechanizmusok tanulmányozása, az atomizációs folyamatok követése, az anyagszerkezeti kutatások valamint az anyagtudományok területén.

A szellemi tulajdonjogunk védelme érdekében a Debreceni Egyetemmel közösen, Dr. Posta József, Falussy Csaba és Nagy Dávid, mint feltalálók elindítottuk a termospektrometria, mint elv, illetve a prototípus kemencék szabadalmaztatását „Termikus folyamatok új elven alapuló követésére alkalmas termospektrometriás módszer és készülék” címmel. Az elbírálás alatt lévő szabadalmi kérvényünket a Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala P1200587/1 szabadalmi ügyiratszámmal látta el. A szabadalmaztatási folyamat első lépése, az újdonságkutatás már megtörtént. Az újdonságkutatás során 3 szempontnak kell a benyújtott szabadalomnak megfelelnie: újdonság, feltalálói tevékenység, ipari alkalmazhatóság. Ezzel a

feladattal a DANUBIA szabadalmi és jogi irodát bíztuk meg. Arra a véleményre jutottak, hogy a benyújtott szabadalmi leírásunk mindhárom szempontnak maradéktalanul megfelel.

Összesen 5 olyan szabadalmi leírást találtak, ami valamilyen szempontból hasonlít a mi szabadalmi leírásunkhoz. A találmányunk és az egyéb szabadalmak között a látszólagos hasonlóságot az okozhatja, hogy a hagyományos kereskedelmi atomabszorpciós spektrométerekhez (AAS) hasonlóan mi is használunk megvilágító fényforrásokat, mozgató, pásztázó szerkezetet, nagy hőmérsékletre hevíthető teret (kemencét), anyagok stacionárius mintabevitelére szolgáló eszközöket. A felkutatott szabadalmak a hagyományos kereskedelmi AAS készülékeken tesznek bizonyos optikai, mechanikai vagy elektronikai módosításokat, amelyek kimondottan az AAS készülékek analitikai teljesítőképességének javítását szolgálják.

5.2.5.4 A termospektrométer optimalizálása

Amennyiben ismerjük a minta (öblítőgáz) térfogati áramlási sebességét, az (1) képlet segítségével kiszámítható a minta lineáris áramlási sebessége,

$$\frac{qv'}{A} = v \quad (1)$$

ahol qv' = a gáz térfogati áramlási sebessége (m^3/s)

A = az áramlási keresztmetszet (m^2)

v = a gáz lineáris áramlási sebessége (m/s)

A kemencében a tartózkodási idő a következő képlettel számolható a kemence magasságából és a lineáris áramlási sebességből:

$$t = \frac{h}{v} \quad (2)$$

v = a gáz lineáris áramlási sebessége (m/s)

h = kemence magassága (m)

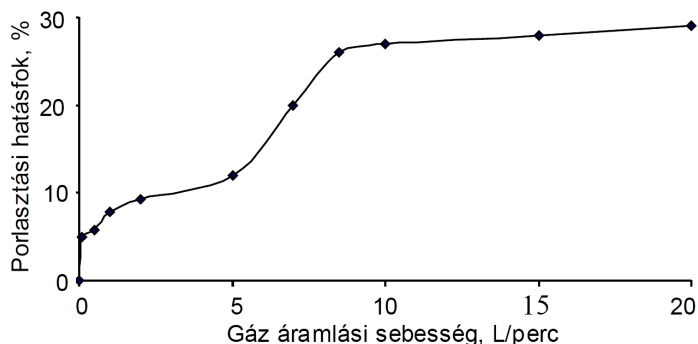
t = tartózkodási idő (s)

A minta egy 10 mm átmérőjű csövön keresztül jut el a termospektrométer kemence 9 db 2 mm átmérőjű mintafuratához. A cső áramlási keresztmetszete 2,77-szer nagyobb a lyukak összáramlási keresztmetszeténél, ami a belépő gáz lineáris áramlási sebességében 2,77-szeres növekedést eredményez. A pneumatikus porlasztók adott nyomású és sebességű porlasztógázt igényelnek. A Meinhardt porlasztónál azt tapasztaltuk, hogy 0,9 L/perc (1,9 bar) porlasztógáz sebesség (qv') alatt a porlasztó teljesítménye annyira leromlik, hogy nem alkalmas a mérések kivitelezésére. Az áramlási keresztmetszet változások figyelembe vételével a porlasztógáz lineáris áramlási sebességére (v) az (1) képlet alapján 1,06 m/s értéket kapunk, amiből a tartózkodási idő (t) a (2) képletből a kemence 0,19 m magassága mentén (h) 0,18 másodpercrek adódik. A HHPN porlasztási technikával a minta öblítőgáz qv' sebessége akár 0,1 L/perc értékre is lecsökkenthető. A v sebesség ebben az esetben 0,059 m/s-ra csökken, a t tartózkodási idő pedig 3,05 másodpercre nő. Megállapítható tehát, hogy a HHPN porlasztási technika a pneumatikus porlasztással szemben akár 17-szeres minta tartózkodási idő növekedést is eredményezhet a termospektrométer kemencéjében.

A számításokat a kvarc lángkemencére is elvégeztem. A deszolvatáló kvarccsővének a keresztmetszete 25-ször nagyobb a kvarckemence mintafuratánál, így a gáz sebességének számításánál egy 25-szörös szorzót kell alkalmaznom. A Meinhardt porlasztással a minta lineáris áramlási sebessége 227 m/s, amiből a kvarccső 0,055 m-es magasságát figyelembe véve adódik, hogy a minta tartózkodási ideje 0,24 ms. A minimális 0,1 L/min térfogati áramlási sebesség mellett alkalmazott HHPN porlasztással a minta lineáris áramlási sebessége 13,3 m/s, a tartózkodási ideje pedig 4,1 ms-nak adódik.

A HHPN öblítőgáz áramát sem lehet határok nélkül csökkenteni, mert a sebesség csökkenésével a porlasztókamrában nő a minta aeroszol koagulációjának mértéke, az 5 μm -t meghaladó részecskék aránya nő, ezáltal mind a porlasztási hatások, mind a szemcseméret eloszlás kedvezőtlen irányba tolódik el. Amint a 29. ábrán látható, kaszkád impaktorról meghatározott minta porlasztási hatások 10-20 L/perc vivőgáz

sebességeknél válik a vivőgáztól függetlenné. A termikus folyamatok követése szempontjából kedvező kis (0,1 - 0,5 L/perc) öblítőgáz áramnál a porlasztás hatásfoka már összemérhető a pneumatikus porlasztásával, a mintának a kemencetérben való jelentősen hosszabb tartózkodási ideje viszont kompenzálja ezt.



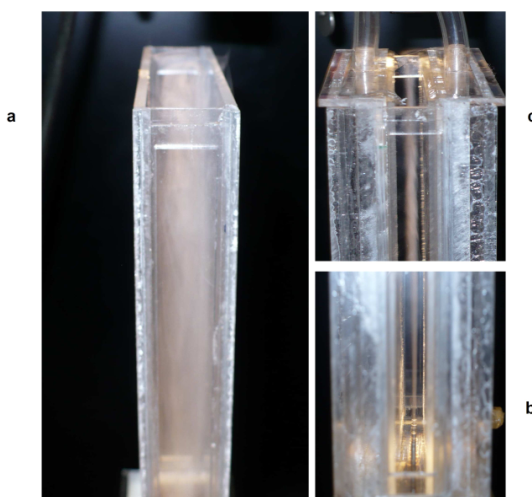
29. ábra HHPN porlasztási hatásfokának függése a vivőgáz áramlási sebességétől (20 μ m fúvókaátmérő, 2 ml/perc mintabeviteli sebesség)

A prototípus termospektrométerben az előzetes vizsgálatainkat termikusan könnyen disszociáló higany-sók atomabszorpciós tanulmányozásával kezdtük. Azt tapasztaltuk, hogy függetlenül a termospektrométerben alkalmazott hőmérséklettől, a kemence felső negyedében a mért jel ingadozása jelentősen megnő, továbbá a mérés befejeztével nem kaptuk vissza a mérés előtti háttérét. Ebből arra következtettünk, hogy a higany nem ürült ki teljesen a kemencéből, illetve az áramlása egy magasság felett kaotikussá vált, aminek vélhetően valamilyen áramlástanai probléma állt a háttérben. A konstrukció felülvizsgálata után arra jutottunk, hogy a probléma a láng kvarckemencénél tapasztaltakhoz hasonlóan a nem kielégítő kéményhatásban és az aeroszol oszlop rossz aerodinamikai stabilitásában rejlik. Szükséges alulról segédgázt bevezetnünk, hogy az aeroszol a teljes analitikailag hasznos magasság mentén megőrizze a kilépő furat geometriáját, illetve lamináris áramlásban elhagyja a kemencét.

Az átalakítás megtervezéséhez plexi lapokból megépítettük a kemence méretarányos, három rekeszből álló modelljét (30. ábra). A középső rekeszben áramlik a minta, a két szélső rekesz a fűtőelemek terét modellezi. A plexi egységet a mintabeviteli tömbhöz hasonló, átalakított speciális égőfejre erősítettünk. A kísérletekhez desztillált vízből előállított nedves aeroszolt juttattunk a modellkamrába. A két szélső kamrába felülről argont vezettünk be. Az argon a különböző mértékben megemelt, szilícium-karbid lapokat modellező két belső lap alatt fordul be a mintakamrába. Ezzel egyrészt segíteni akartuk, hogy a minta teljes mértékben elhagyja a középső kamrát, illetve a segéd argonáram szabályozásával biztosítani lehet a minta lamináris áramlását. Az aeroszol oszlop alakját, illetve mozgását vizuálisan követtük.

A 30. ábra a) részén jól látszik, hogy az aeroszol az eredeti termospektrométer konstrukció esetében teljesen kitölti a falak közti teret, az áramlása kaotikus. A plexi kamrás kísérletek folyamán két paramétert vizsgáltunk: a két belső lap alatti rés nagyságát, illetve a formázógáz áramlási sebességét. A középső lapok alatti rés nagyságánál azt tapasztaltuk, hogy 2 mm-nél nagyobb résnek nem volt további javító hatása az aeroszol áramlására. A lamináris, stacionárius áramlás kialakulásának a feltétele, hogy a párhuzamos gázáramok azonos lineáris áramlási sebességgel rendelkezzenek.

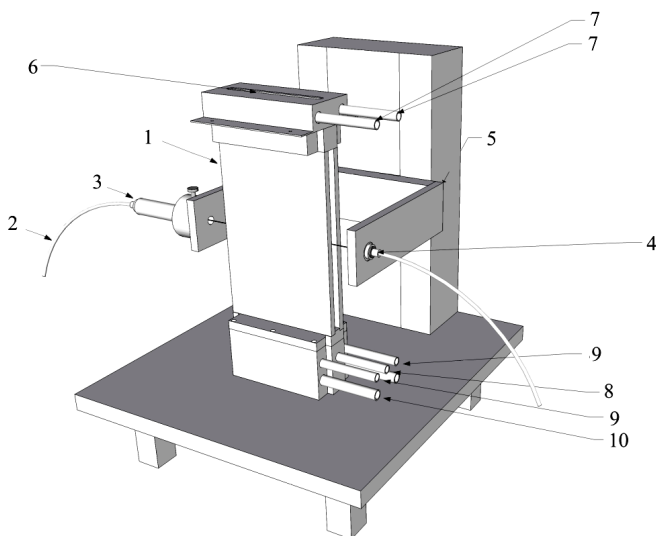
A mintát 0,5 L/perces térfogati áramlási sebességgel juttattuk be a rendszerbe, ezáltal a formázógáznál is 0,5 L/perces sebességet alkalmaztunk. A 0,5 L/perces térfogati áramlási sebesség és a 2 mm-es rés alkalmazása mellett azt tapasztaltuk, hogy a mintafuratokból kilépő aeroszol megőrzi a furat átmérőjét a kamra alsó egyharmadában, amint a 30. ábra b) részén látható. Nagyobb magasságokban az aeroszol kiszélesedik, de még a kamra tetejénél sem ér hozzá a falakhoz (30. ábra c) rész). Ez azért fontos, mert ezáltal minimalizáljuk az emlékező hatás kialakulásának lehetőségét.



30. ábra Plexi modellkamrában végzett áramlástanai kísérletek. a) aeroszol áramlásának modellezése a termospektrométerben átalakítás előtt, b, c) aeroszol áramlásának modellezése a termospektrométerben átalakítás után

A meghatározott változtatásokat a következőképpen valósítottuk meg a termospektrométeren. A szilícium - karbid lapokat az alsó sarkaiknál 4 darab 2 mm magas saválló acélból készült kocka segítségével megemeltük. A lapok alsó éleit gömbölyűre csiszoltuk le, hogy a külső gáz áramlása a befordulásakor minél kisebb mértékben törjön meg. A segédgáz áram kialakításához a lapok mögötti teret felülről a kemence szigetelőtest anyagából készült dugóval zártuk le, amelyen kialakítottunk 1-1 furatot a segédgáz bevezetéséhez. Az átalakított termospektrométer rajza a 31. ábrán látható.

A termospektrométer átalakítása után a vizsgálatainkat a fényszóródás tanulmányozásával kezdtem. Azt szerettem volna meghatározni, hogy a kemence alsóbb régióiban a minta száraz aeroszol szemcséin milyen mértékben szóródik a spektrál-lámpa fénye. Ezáltal meg tudom határozni, hogy a fényszóródásból eredő fényintenzitás-gyengülés milyen arányban járul hozzá az analitikai jelhez.

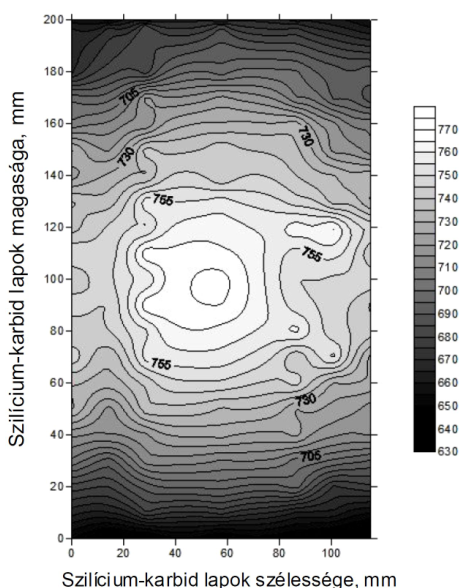


31. ábra A termospektrométer felépítése az optimalálás után

1) szilícium-karbid lapok, 2) fényforrás fényét vezető száloptika, 3) akromatikus lencserendszer, 4) kemencéből kilépő fényt elvezető száloptika, 5) száloptika pozicionáló kar, 6) elszívást biztosító rés, 7) segédargon bevezető csőcsonk, 8) minta bevezető csőcsonk, 9) ablakvédőgáz csőcsonk, 10) mintablokk hűtő csőcsonk

Különböző koncentrációjú nátrium-klorid oldatokat porlasztottam be a kemencébe, és cink üreghatólámpa 213,9 nm-es hullámhosszán mértem a fényszóródást. Azt tapasztaltam, hogy 10 % alatti sótartalmú oldatoknál a HHPN porlasztásból eredő, kis méretű cseppeknek és a deszolvatálásnak köszönhetően nem volt mérhető fényszóródás. A 10 % -os sóoldat esetében a kemence hőmérsékletét 200 °C -onként emeltük szobahőmérsékletről 800 °C -ig. Szobahőmérsékleten a fényelnyelés 0,2-es abszorbancia értékig emelkedett, de már 200 °-on a mért értékek a kemence teljes magassága mentén 0,05-ös abszorbancia érték alá csökkentek. A hőmérséklet további emelésének nem volt jelentős hatása a fényszóródásra. Így megállapítható, hogy az atomizációs termospektrogramok felvételekor használt 5 - 200 mg/L koncentrációjú fémsó oldatok esetében nem kell fényszóródásból eredő fénygyengüléssel számolni.

A termospektrogram az atomképződés tanulmányozásakor két fontos adattal jellemezhető. Egyik adat a kemencének az a magassága, amelynél megjelennek az atomok, a másik az a magasság, ahol a képződő atomok maximális koncentrációja mérhető. Ezek az értékek a vizsgált vegyület termokémiai sajátosságai mellett a kemence hőmérsékletétől és a minta aeroszolnak a kemencében töltött tartózkodási idejétől függ. Vizsgálataink során a tartózkodási időt a mintabeviteli sebességgel állandó értéken tartottuk. Az atomizálás sebességét a kemence hőmérsékletének változtatásával szabályoztuk.



32. ábra Hőmérséklet-eloszlás a termospektrométer kemencéjében 800 °C - on rögzített fűtőhőmérséklet mellett.

A leírtak alapján fontos, hogy tudjuk a mintatér pontos hőmérsékletét. A hőmérséklet-eloszlást egy S típusú Pt - Pt/Rh típusú termoelemnek a minta síkjában függőleges és vízszintes irányban szisztematikusan történő mozgatásával rögzítettem. A kapott adatokat a Surfer nevű ábrázolóprogram segítségével jelenítettem meg (32. ábra).

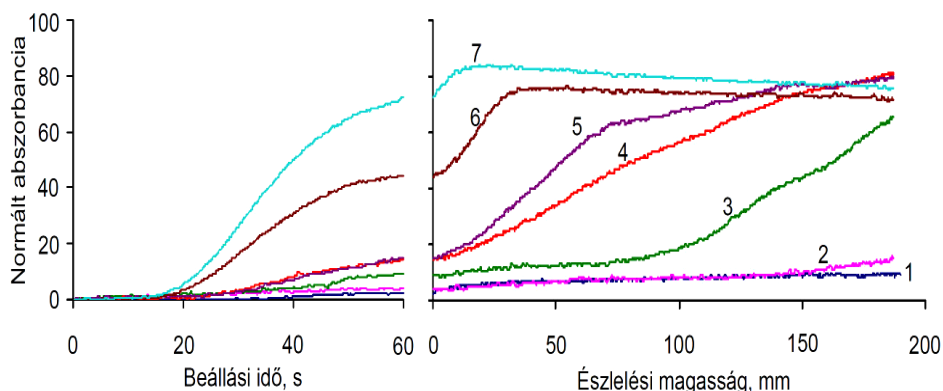
A termospektrométer hőmérsékletszabályozó rendszere az esetlegesen fellépő hőingadozásokat a fűtési teljesítmény szabályozásával kompenzálja és a beállított hőmérsékletet $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ pontossággal képes tartani. Továbbá a termospektrométer és a környezete kvázi-stacionárius egyensúlyban van, ezért a lapok közötti térben mért értékek azt a tényleges hőmérsékletet jelzik, ami közvetlen hatással van a minta részecskéinek átalakulására. A vízhűtéses mintatömb és az elszívó a kemence alsó, illetve felső részénél hűtik a rendszert, de ez a hűtőhatás időben állandó.

5.3 Higan-y- és kadmiumvegyületek termospektrometriás vizsgálata

5.3.1 Higanysók vizsgálata a termospektrométerben

A kialakított termospektrométert először a termikusan könnyen bomló higany-sók viselkedésének tanulmányozására alkalmaztuk. A termikus folyamatok detektálásához a stacionárius kemencét atomabszorpciós spektrométerrel kapcsoltuk össze. Ezzel az elrendezéssel a higany-sók bomlásakor felszabaduló alapállapotú szabad atomok keletkezését tudtuk követni a kemence magassága mentén. A mérések előtt mindig felvettük az üres kemence háttérjelét, amit a kiértékelésnél kivontunk a mintajelből. Az így kapott termospektrogramok a vizsgált vegyületből adott hőmérsékleten és adott észlelési magasságoknál képződő szabad alapállapotú higan-yatomok fénnyelnyelését reprezentálja.

A 33. ábrán a higan-y(II)-tiocianát 150 és $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ között különböző hőmérsékleteken felvett görbeseregén keresztül mutatjuk be termospektrogramok higan-y-sókra vonatkozó jellegzetességeit. Az ábrán látható abszorbancia görbék térben és időben két szakaszra oszthatók. Mindegyik vizsgált higan-y-só esetében tapasztaltuk, hogy a legalsó megfigyelési magasságban a jel fokozatosan egy telítési görbe szerint változik.



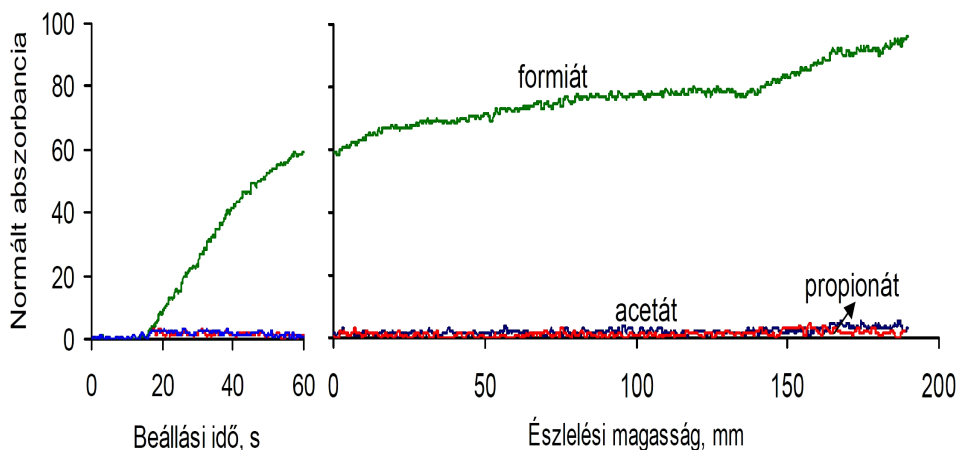
33. ábra A *Higany(II)-tiocianát* különböző hőmérsékleteken argon atmoszférában felvett termospektrogramjai 1) 150 °C, 2) 200 °C, 3) 300 °C, 4) 500 °C, 5) 600 °C, 6) 700 °C, 7) 900 °C

Ebben a szakaszban a mintabevitel megindításával egy időben elindítottuk az adatgyűjtést. Azt tapasztaltuk, hogy 60 másodperc elteltével az analitikai jel elér egy stacionárius szintet. Ez a telítés jellegű jelváltozás a mintabeviteli rendszer sajátosságának tulajdonítható. A mintabevitel megkezdése után az aeroszolnak végig kell mennie az oldószermentesítő egységen. A kemencébe jutásakor pedig ki kell alakulni a stacionárius koncentrációnak. A stacionárius koncentráció eléréséig tartó időt beállási időnek neveztük el. Az atomizációs termospektrogramok első szakasza azt reprezentálja, hogy 0-3 mm észlelési magasság tartományban a belépő vegyület száraz aeroszolja milyen mértékben alakul alapállapotú atomokká és milyen ütemben éri el a telítettséghez közeli állapotot. A hőmérséklet növelésével jól látszik, hogy a 0-3 mm észlelési magasságban mind az atomizáció mértéke, mind az atomképződés sebessége gyorsabb. Ez egyben azt is jelenti, hogy a deszolvatálóból kilépő aeroszol csak részben atomizálódhatott a deszolvatáló 150 °C -os hőmérsékletű fűtőágán, hiszen a kemencében a hőmérséklet fokozatos emelésével nő az atomkoncentráció.

A 60 másodperc letelte után elindítottuk a léptetőmotort. A termospektrogramok második része a kemence magassága menti átalakulási folyamatokat követi. A léptetőmotor megindításával a fénynyaláb

végighaladt a kemence magassága mentén, így a higany-rodanidból felszabaduló higanyatomok koncentrációjának a változását követhetjük. Az abszorbancia görbék alapján megállapítható, hogy kis mértékű atomképződés már 150 és 200 °C -on is megfigyelhető, amely a magasság mentén enyhén növekszik. 300 °C -on azonban a görbe alakja, és ezzel az atomizáció mértéke is drasztikusan megváltozik. A kemence 0 – 100 mm-es észlelési magasság tartományában az előző hőmérsékletekhez képest jelentősen nőtt az atomok koncentrációja, de a kemence felső felében, 100 – 190 mm között az abszorbancia meredeken emelkedett. Ez a görbealak arra utal, hogy ezen a hőmérsékleten a rodanid bomlása legalább két lépésben megy végbe.

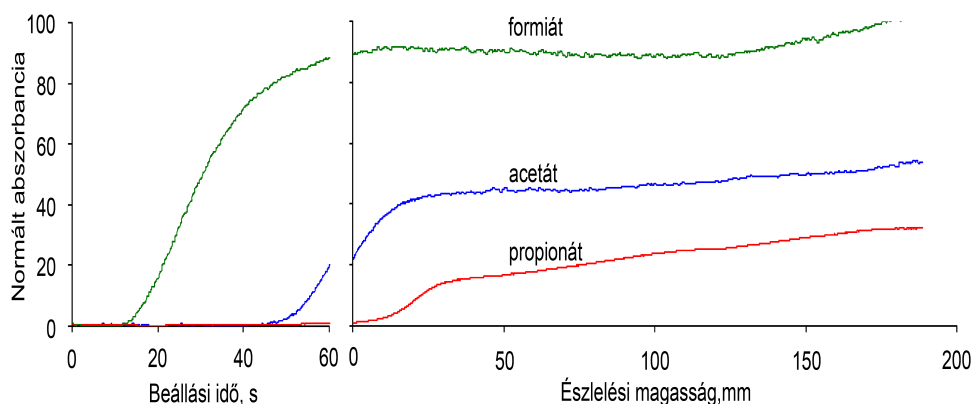
Ez a tendencia még 400 °C -on is megfigyelhető, de már kisebb észlelési magasságnál megindul a meredekebb növekedés. 500 °C -tól már eltűnik a két atomizációs szakasz. A hőmérséklet további növekedésével a görbék egyre meredekebben egyre kisebb észlelési magasságnál érnek el egy telítési értéket, amely már független a kemence hőmérsékletétől. Tehát az összetett bomlásmechanizmust csak alacsonyabb hőmérsékleteken lehet észlelni. 900 °C -on a kemence tetejénél a görbék egy pontba futnak. Ez jelentheti azt is, hogy elértük a teljes atomizációt.



34. ábra *Higany-homológok atomizációja 150 °C -on a termospektrométerben*

Ebben az esetben a hőmérséklet további emelésével nem nőne tovább a higanyatom koncentrációja. Erre azonban technikai okok miatt nem volt lehetőségem.

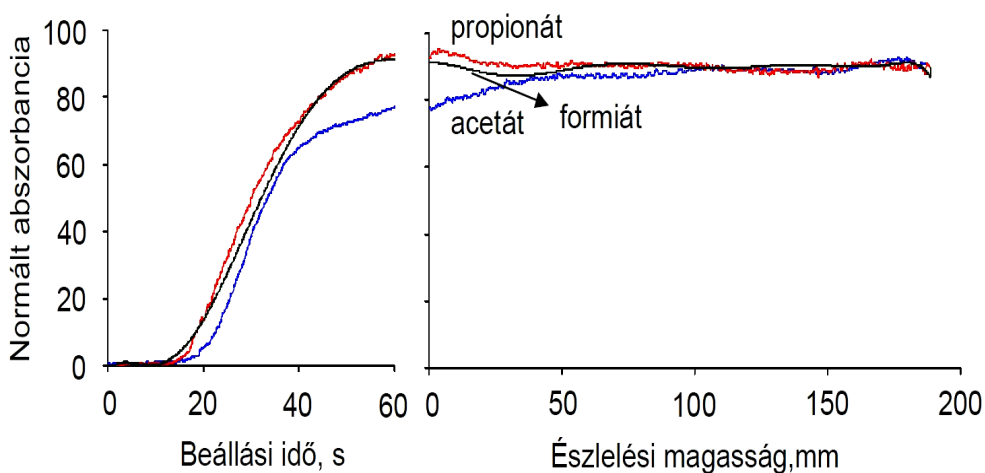
Megvizsgáltam, hogy a homológ sorba tartozó hangyasav, ecetsav, propionsav higany-sói hogyan atomizálódnak a kemencében. 150 °C hőmérsékleten a vizsgált 3 só közül csupán a homológ sor első tagja, a legkönnyebben bomló higany(II)-formiát atomizálódott (34. ábra).



35. ábra *Higany-homológok atomizációja 300 °C -on a termospektrométerben*

A 35. ábrán a kemence 300 °C hőmérsékletén a higany-formiát, -acetát és -propionát termikus bomlási folyamatát követhetjük a higanyatom képződésén keresztül. Ezen a hőmérsékleten már mindhárom só atomizálódik különböző mértékben. A görbék első 60 másodperces szakasza jól mutatja, hogy a három vegyület termikus viselkedése jelentősen eltér egymástól. A higany-formiát esetén mintabevitel indítását követően már a 10. másodpercben megjelennek a higanyatomok a kemence 0-3 mm-es észlelési magasságában. A higany-acetát atomizációja ugyanakkor csak az 50. másodpercben kezdődik meg, a higany-propionát pedig ebben az észlelési magasságban egyáltalán nem szolgáltat szabad higanyatomokat.

A kemence magassága mentén végzett letapogatás során ugyancsak eltérő mértékű és tendenciájú az atomképződés a három higanyvegyület esetén. A higany-formiátból képződő atomok koncentrációja már a 0 – 3 mm-es észlelési magasságnál elér egy telítési értéket, ami egészen 150 mm észlelési magasságig változatlan marad, majd innentől kezdve 200 mm-ig mutat növekedést. A higany-acetátból keletkező atomok kb. 15 mm-es észlelési magasságnál érnek el egy telítés-közei koncentrációt, amely a teljes észlelési magasság mentén enyhe növekedést mutat. Ez az atomkoncentráció azonban a higany-formiátból származó érték felét sem éri el. Még kisebb arányú a higany-propionát atomizációja, amely a kemence 15 mm-es magasságában indul meg, majd a kemence 200 mm-es magasságáig az atomkoncentráció monoton növekszik a higany-formiátból származó atomkoncentráció 30 % -áig.



36. ábra *Higany-homológok atomizációja 900 °C -on a termospektrométerben*

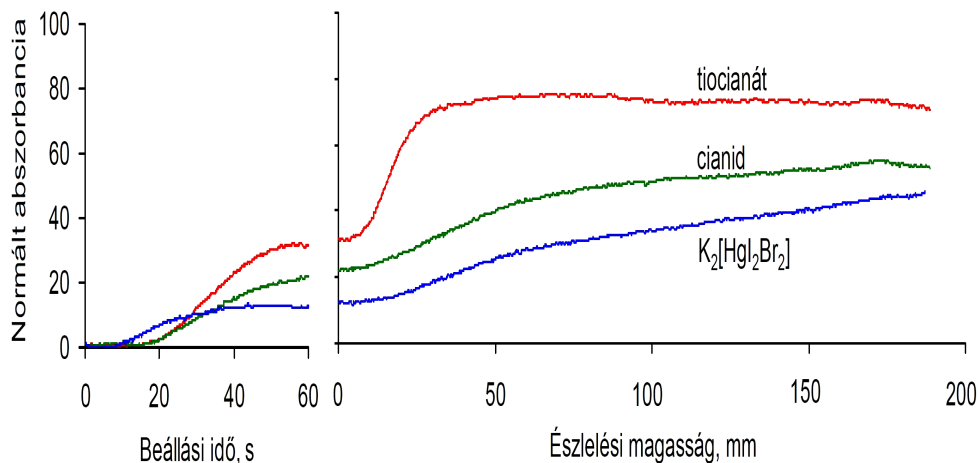
Az előbbi higanyvegyületek atomizációjában mutatkozó különbségek 900 °C -on gyakorlatilag megszűnnek (36. ábra). Ez a megfigyelés azt is bizonyítja, hogy kellően nagy hőmérsékleten a vegyületek termikus

tulajdonságaiban mutatkozó különbségek már nem érvényesülnek az atomizációjukban, a kezdeti kötési viszonyoktól függetlenül azonos módon atomizálódnak. Érdekes a higany-propionát viselkedése a hőmérséklet növekedésével. 300 °C -on a propionát atomizációja a formiáthoz és acetáthoz képest a kemence teljes magassága mentén a legkisebb mértékű (35. ábra). 500 °C -on a propionát már nagyobb mértékben atomizálódik, mint az acetát, és 900 °C-on a propionát már együtt fut a formiáttal, amihez fokozatosan zárkózik fel az acetát is (36. ábra).

A következő kísérletsorozatban 3 pszeudohalogenid higany-só, higany-cianid, -rodanid és kálium-tetrajodo-merkurát komplex termikus bomlását hasonlítottuk össze különböző hőmérsékleteken.

A három sóval végzett kísérleteknek az érdekessége az, hogy mindegyik vizsgált hőmérsékleten a tiocianátból képződött a legnagyobb koncentrációban alapállapotú higanyatom. A tiocianát feltételezhetően szulfidon keresztül atomizálódik, amely előnyös forma az atomképződés szempontjából. Ohta és munkatársai már korábban publikáltak hasonló jellegű eredményeket. Számos fém-só, köztük kadmiumsók atomizálódását vizsgálták vékonyfalú volfrámsőben. Azt tapasztalták, hogy ammónium-tiocianát jelenlétében minden esetben az atomizáció mértéke nagyobb volt, mint más sóformák esetében.

Ezt azzal magyarázták, hogy tiocianát jelenlétében az atomizáció szulfidon keresztül történik, amelyből könnyebb az atomfelszabadulás, mint oxidokból és más vegyületformákból.⁹⁵ A termospektrométerben mi is ugyanezt tapasztaltuk.



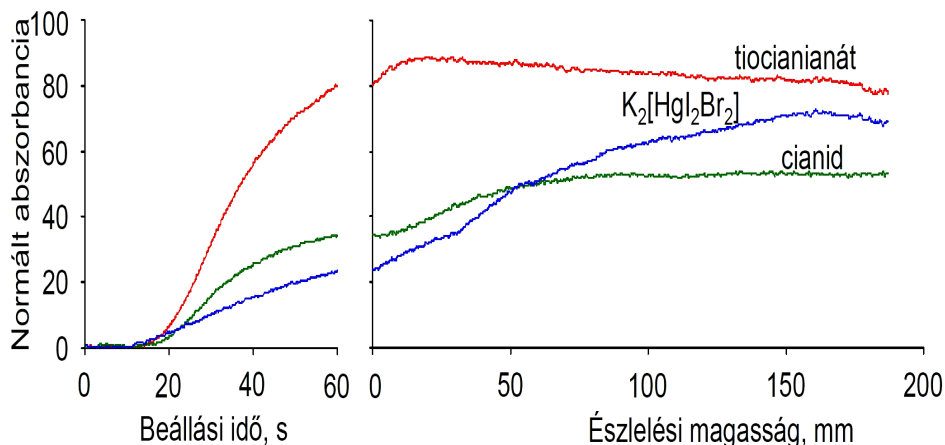
37. ábra *Higany pszeudohalogenid-sók atomizációja 700 °C -on argon atmoszférában a termospektrométerben*

A 37. ábrán higany-cianid, -rodanid és kálium-dijodo-dibromomerkurát komplex 700 °C -on felvett atomizációja látható. A léptetőmotor megindítása után a magasság mentén haladva azt látjuk, hogy legkisebb mértékben a komplex-só atomizálódott, ennél nagyobb mértékben atomizálódott a cianid, és legnagyobb mértékben atomizálódott a tiocianát. Ez a sorrend volt minden kisebb hőmérsékleten felvett termospektrogram esetében az atomizációs sorrend.

A kemence nagyobb magasságaiban a pszeudohalogenidek esetében 900 °C -on (38. ábra) is észlelhető egy tendencia, melyben az atomizációs görbék egy pont felé futnak. A 900 °C -os hőmérséklet nem elég magas ahhoz, hogy a szerves savak higany-sóhoz hasonlóan a vizsgált pszeudohalogenid-sók is azonos módon atomizálódjanak. Nagyobb hőmérsékleten várhatóan a higany-pszeudohalogenidek is a kötésformáktól függetlenül azonos módon és mértékben atomizálnának.

Továbbá érdemes megjegyeznünk, hogy a komplex higany-só kis hőmérsékleteken végig a legkisebb mértékben atomizálódott a 3 pszeudohalogenid közül. 900 °C -on a kemence 30 mm-es magasságánál azonban egy törést láthatunk az atomizációs görbéjén. Ettől a ponttól kezdve az atomizációjának mértéke annyira megnő, hogy 30 mm-rel feljebb már több alapállapotú higanyatom képződik belőle, mint a higany(II)-cianidból. A

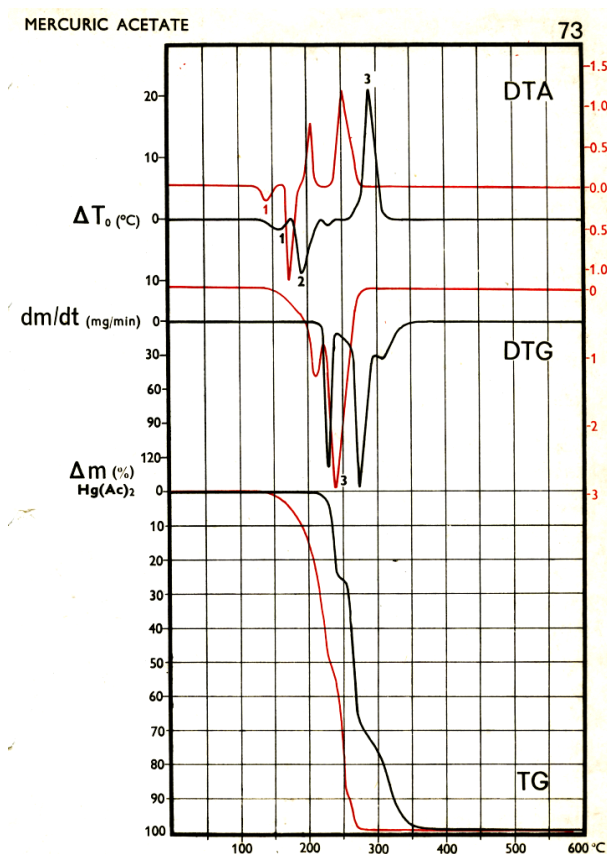
kemence felső tartományában pedig az atomkoncentráció megközelíti a tiocianátból képződő higanykoncentrációt is.



38. ábra *Higany-pseudohalogenid sók atomizációja 900 °C -on argon atmoszférában a termospektrométerben*

A minta vizsgált mennyisége befolyással van a termikus folyamatok lejátszódására is. Már a higany derivatográfiás vizsgálatoknál feltűnik, hogy a kisebb mintatömegek (néhány 10 mg) bemérése esetén alacsonyabb hőmérsékleten játszódnak le a termikus bomlási folyamatok, mint a néhány száz mg, illetve gramm tömegű mintákban.

A 39. ábrán bemutatott higany(II) acetát derivatogramja jól szemlélteti ezt, miszerint a piros vonallal jelölt 39,7 mg tömegű bemérés esetén a só már 300 °C felett megolvad és teljesen el is szublimál, míg 403,6 mg tömegű minta esetén a higany só a feketével rajzolt vonal szerint bomlik, és mintegy 75 °C -kal eltolódnak a folyamatok nagyobb hőmérsékletek felé⁸². A termospektrométerben onnantól tudjuk a higany nanorészecskék atomképződést követni, ahol a derivatográf már nem szolgáltat további hasznos információkat.



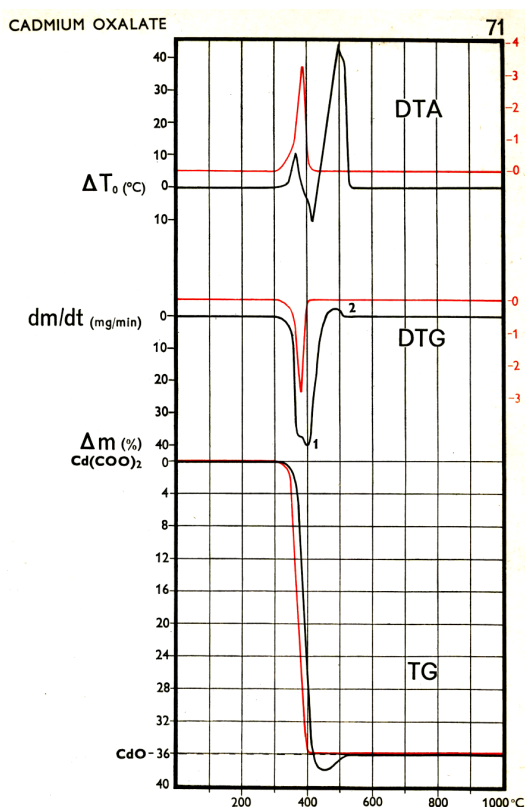
39. ábra Higany(II) acetát derivatogramja

5.3.2 Kadmiumsók vizsgálata a termospektrométerben

Az analitikai szempontból szélsőséges lángokban és a speciális szerkezetű égőrendszerekkel végzett kísérletek során korábban tapasztaltuk, hogy az anyagra jellemző termikus tulajdonságokat kadmiumvegyületeknél is lehet vizsgálni. Míg optimális körülmények között levegő-acetilén lángban a vizsgált kadmiumvegyületek atomizációs spektrumában nem tudunk különbséget tenni, az átalakított kvarc lángkemencében már mind az öt kadmiumsó egymástól eltérő módon atomizálódik. Ezek alapján a tiszta, inert atmoszférát biztosító termospektrométer 200 mm-es magassága mentén azt

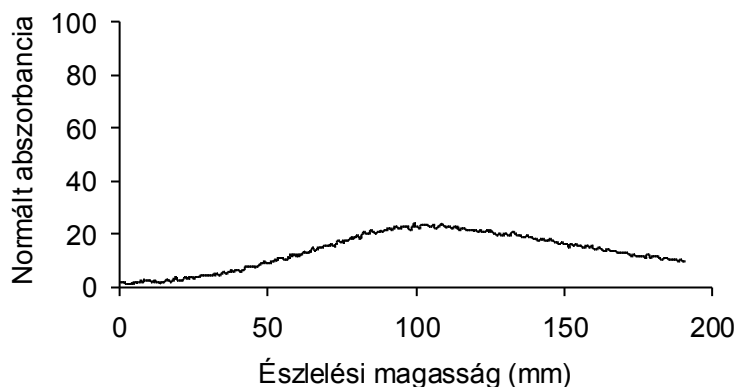
vártuk, hogy a korábbiaknál még élesebben kirajzolódjanak a vegyületek közti termikus különbségek.

A kadmiumvegyületeknek a higany vegyületeihez hasonlóan már kis hőmérsékleten elkezdődik a termikus bomlása, amit a hagyományos derivatogramokon is lehet tanulmányozni. A 40. ábrán bemutatott kadmium-oxalát TG görbéjén 420-450 °C között egy lokális negatív csúcsot láthatunk, ami elemi kadmium képződésére, majd oxidációjára utal ⁸². A képződő kadmium(II)-oxid pedig 1000 °C -ig nem bomlik, ezért több információt nem tudunk a vizsgált hőmérséklettartományban a derivatogramból kiolvasni. A termospektrométer segítségével lehetővé válik a további termikus átalakulási folyamatok követése.



40. ábra Kadmium(II)-oxalát levegőn felvett derivatogramja

A munkám során a kadmium négy szervetlen sójának (kadmium-klorid, -nitrát, -perklorát és –szulfát) és három szerves kadmiumvegyület (formiát, acetát és propionát) atomizációját tanulmányoztam termospektrometriás módszerrel, a kemence különböző hőmérsékletein. A kadmiumvegyületek atomizációs termospektrogramjait a kadmium(II)-formiát 600 °C hőmérsékleten felvett atomeloszlásán keresztül mutatom be (41. ábra).



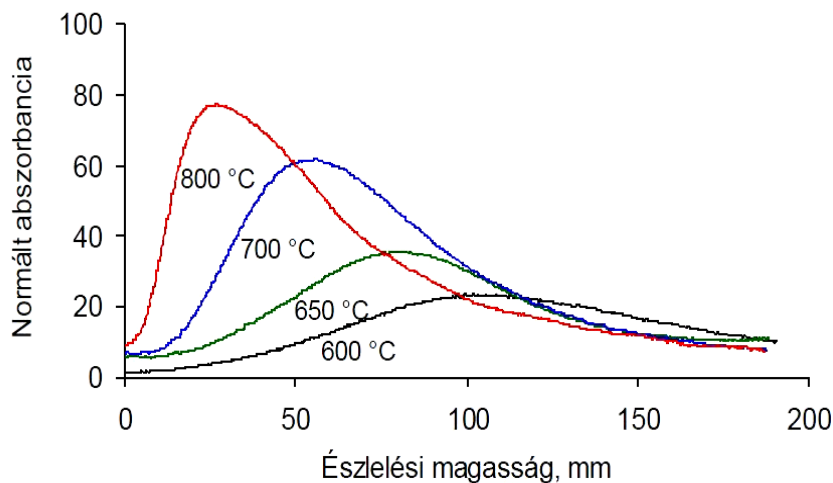
41. ábra A kadmium-formiát 600 °C -on argon atmoszférában felvett termospektrogramja

Nemcsak a formiát sóra, de mindegyik vizsgált kadmiumvegyület termospektrométerrel felvett atomizációs görbéjére jellemző, hogy az atomeloszlás maximumgörbe jellegű. Ennek részben geometriai oka van. A kemencét átvilágító üreghatódó lámpa párhuzamos fénynyalábja 2 – 3 mm átmérőjű. A mintaaeroszol-függőny a kemencébe lépés pillanatában, a belépő nyílások átmérője folytán 2 mm vastag. A kemencében felfelé haladva az átalakulások következtében keletkező molekuláknak és atomoknak a hőmérséklet növekedésével jelentős lehet a laterális (oldalirányú) diffúziója. Emiatt a mintanyaláb nagyobb magasságban kiszélesedik, a térfogategységben levő atomok száma csökken. Ezért a keskeny megvilágító fénynyaláb ezen a hígult atomgőzön halad át. Másrészt a szabad

kadmiumatomok a nagy hőmérsékleten, a só bomlásából keletkező oxigéntartalmú gyökökkel, az argon vivőgáz nyomnyi mennyiségű oxigén-szennyezésével kadmium-oxidká alakulhatnak.

Egy másik lehetséges magyarázat lehet a maximumgörbe-szerű atomizációra az a tény, miszerint a periódusos rendszer II. B csoportjának elemei (beleértve a kadmiumot is) hajlamosak dimer képzésre.⁹⁶ A képződő dimer molekulának pedig nincs fényelnyelése a kadmium üreghatódó lámpa 228,8 nm-es hullámhosszán. Irodalmi adatok szerint a kadmium atomgőznek mind emissziós, mind abszorpciós spektrumában 212,5 nm-nél található egy átmenete, ami az alapállapotú kadmium dimer molekula alapállapota, és a legalsó $1_u(6^3S_1)$ Rydberg szint közti gerjesztésnek felel meg.⁹⁷ Végeztünk mind emissziós, mind abszorpciós üzemmódban ezen a hullámhosszon a kemence több hőmérsékletén is a kadmium sókon méréseket, de eddig kísérleti úton ezt a feltételezést nem tudtuk alátámasztani.

További jellemző tulajdonsága a kadmiumsók atomizációjának, hogy a higanysókkal ellentétben a minta aeroszol a kemencébe lépés pillanatában még nem, vagy csak kis mértékben atomizálódik.

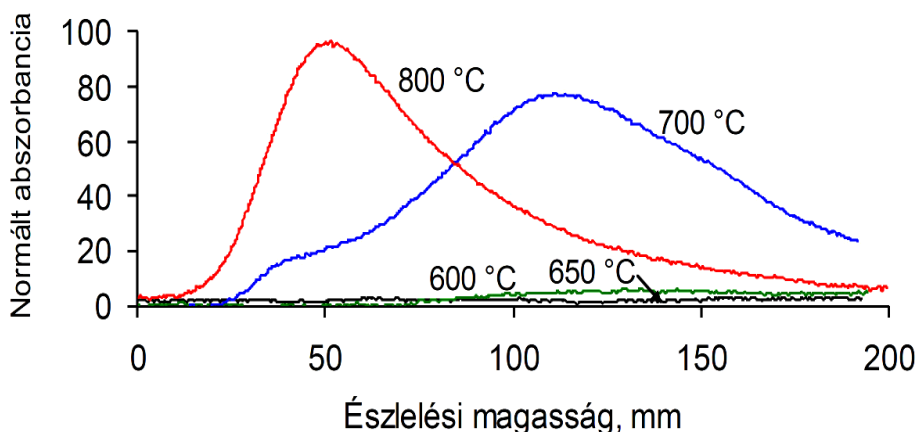


42. ábra *Kadmium(II)-formiát atomizációja argon atmoszférában a termospektrométer különböző hőmérsékletein*

Ezért a mérés elején a beállási idő alatt nem rögzítettem az atomizáció változását. A mintabevitel megkezdése után 60 másodperc elteltével a

léptetőmotort és az adatgyűjtést egyszerre indítottam, az így kapott adatsorból szerkesztettem meg a termospektrogramokat.

A 42. ábrán a kadmium-formiát atomizációját mutatom be a termospektrométer kemencéjének 600 – 800 °C hőmérséklet-tartományában. Mivel a kadmium-formiát igen könnyen bomló kadmium-vegyület, a kemencébe lépve már a nulla észlelési magasság környezetében (0 – 3 mm) is szolgáltat atomokat. Minél nagyobb a kemence hőmérséklete, annál nagyobb ebben a magasságtartományban mérhető atomok koncentrációja. Az ábrán az is jól látható, hogy a kemence hőmérsékletének növekedésével egyre nagyobb a keletkező atomok koncentrációja, és a maximális koncentrációt egyre hamarabb, a kemence egyre kisebb magasságaiban éri el. Míg 600 °C -on ezt a maximumot 110 mm-nél, 800 °C -on már 27 mm-nél elérjük.



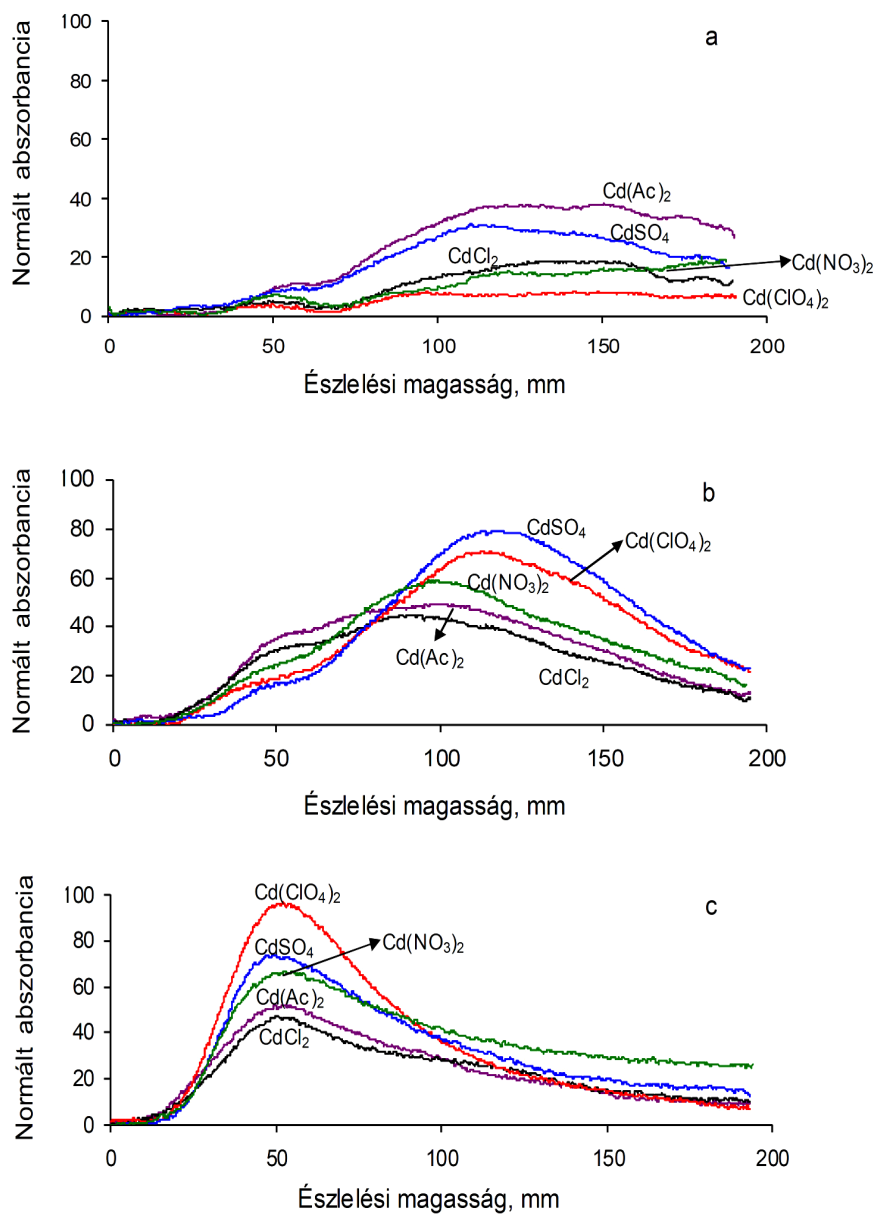
43. ábra *Kadmium(II)-perklorát atomizációja argon atmoszférában a termospektrométer különböző hőmérsékletein*

A 43. ábrán a kadmium-perklorát atomizációját követtem termospektrometriás módszerrel 600 – 800 °C hőmérséklet-tartományban. Hasonlóan a 7. ábrán bemutatott kvarc lángkemencés vizsgálatokhoz, 600 °C és 650 °C hőmérsékleten az atomképződés a perklorát sóból igen kis mértékű. Ha azonban a kemence hőmérsékletét 50 °C -kal megemeljük, 700 °C

hőmérsékleten a kadmium atomok képződése robbanásszerűen megnő. A hőmérséklet további növelésével (800 °C -on) az atomizáció megindulásához, és az atomok képződéséhez az áthaladó száraz aeroszoknak jóval kisebb tartózkodási időre van szüksége. 700 °C -on az atomok 25 mm-nél jelennek meg, az abszorbancia maximuma 115 mm észlelési magasságnál van. 800 °C -on viszont az atomok már 10 mm-nél megjelennek, és a maximális atomkoncentráció a kemence 50 mm-es magasságánál mérhető.

A továbbiakban az öt kadmiumsó termospektrometriás görbéit hasonlítottuk össze 650, 700 és 800 °C hőmérsékleteken (44. ábra). Amint a 44. ábra c) részén megfigyelhető, 650 °C -on a kadmiumsók atomizációja körülbelül 30 mm-nél indul meg. Az abszorbancia-maximumok sótól függően 120 – 140 mm észlelési magasságban jelentkeznek. A 650 °C -on képződő atomkoncentráció viszonylag kicsi a nagyobb kemencehőmérsékletű felvételekhez képest, de erősen függ a kadmiumsók minőségétől. A többihez képest a legnagyobb atomkoncentrációt a kadmium-acetát szolgáltatja, a legkevésbé pedig a kadmium-perklorát atomizálódik. Jelentősebb még a mért abszorbancia kadmium-szulfát esetén, mérsékeltén, és közel azonos mértékben atomizálódik a klorid és a nitrát. A 650 °C -on végbemenő atomizáció külön érdekessége, hogy a kemence 50 – 60 mm magasságtartományában minden só esetén egy kis magasságú helyi abszorpciós maximum jelentkezik.

50 °C-kal megemelve a kemence hőmérsékletét, azaz 700 °C -on, a 44. ábra b) részén bemutatott termospektrogramok szerint minden kadmiumsónak jelentősen megnőtt az atomizációs hatásfoka. Az atomizáció a sók minőségétől függetlenül 20 mm körüli észlelési magasságnál kezdődik. A maximális atomkoncentráció nagysága és a maximum helye viszont már jelentősen különbözik a sók minőségétől függően. Ezen a hőmérsékleten a legnagyobb atomkoncentrációt szolgáltató kadmium-szulfát abszorpciós maximuma 120 mm-nél, a legkevésbé atomizálódó kadmium-kloridé 90 mm-nél jelentkezik.



44 ábra *Kadmiumsók atomizációja a termospektrométerben a) 650, b) 700, c) 800 °C hőmérsékleteken. 1) CdCl_2 , 2) $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, 3) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 4) CdSO_4 , 5) $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$*

Feltűnő, hogy a stacionárius kemence hőmérsékletének kis megváltoztatásával a kadmium atomizációs hatásfoka a többszörösére (2 – 2,5-szeresére) nőtt. A 44. ábra b) részén bemutatott termospektrogramok másik jellegzetessége, hogy az abszorpciós görbéken az 50 mm észlelési magasságnál minden só esetén egy váll jelentkezik. A váll magassága a sók minőségétől függően szignifikánsan különbözik. Ez a váll egyébként ugyanabban a magasságban van, ahol 650 °C -on a helyi maximumok látszanak a termospektrogramokon.

A 44. ábra c) részén bemutatott termospektrogramok a kadmiumsók 800 °C -on végbemenő atomizációs folyamatát követik. E görbék alakja, lefutása ismét lényegesen eltér az alacsonyabb hőmérsékleten végzett vizsgálatokétól. A legfeltűnőbb változás, hogy az abszorbancia görbék maximuma a sók minőségétől függetlenül egységesen, pontosan 50 mm-nél jelentkezik. Az egyes sók atomizációjának mértéke azonban lényegesen különbözik. A három hőmérsékleten felvett termospektrogramok meglepő jellegzetessége, hogy a sók atomizációs sorrendje a hőmérséklettől függően más és más. Például a kadmium-perklorát 650 °C -on alig atomizálódik, 800 °C -on viszont a többi sóhoz képest a legnagyobb atomkoncentrációt produkálja.

A három hőmérsékleten felvett termospektrogramok alakjából az alábbi következtetések vonhatók le. A vizsgált kadmiumsók száraz aeroszoljai, nanorészecskéi inert atmoszférában stacionárius kemencén átvezetve 600 °C alatt nem szolgáltatnak atomabszorpciós jelet, azaz nem bomlanak alapállapotú atomokká. 650 °C -on már megindul az atomok képződése, de elsősorban a kemence nagyobb magasságaiban, mert az atomok képződéséhez a mintának a kemencében hosszabb tartózkodási időre van szüksége a bomláshoz. Kis mértékben azonban már ezen a hőmérsékleten is észlelhető a bomlásnak egy másik reakcióútja, amely korábban a kemence 50 mm-es magasságában lejátszódik. 700 °C -on ez az 50 mm-nél jelentkező másik reakcióút jóval kifejezettebb, de a minták túlnyomó része még mindig a nagyobb magasságokban atomizálódik. 800 °C -on viszont minden kadmiumsó a 650 °C -on még csak kis hányadban végbemenő reakcióutat választja. A minden vizsgált sónál fellépő két

reakcióút aránya az atomizáció során azonban a sók anyagi minőségnek a függvénye. Ez okozhatja, hogy míg $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on a többihez képest a kadmium-acetát atomizálódott a legnagyobb mértékben és e mechanizmus szerint a perklorátból képződött a legkevesebb atom, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on viszont éppen a perklorátból képződik a legnagyobb koncentrációban a szabad atom. Az acetát pedig a kloridhoz hasonlóan a legkevésbé atomizálódik.

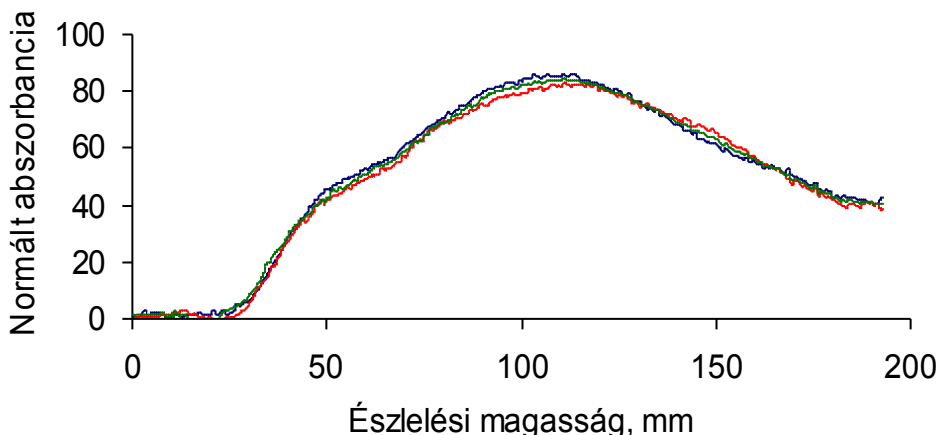
A $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on felvett termospektrogramokból az is kiolvasható, hogy a kadmium-perklorát, -acetát, -klorid és szulfát sókra mért abszorbancia a kemence nagyobb magasságaiban teljesen azonos lefutást mutat. A kadmium-nitrát abszorbancia változása viszont kissé eltér a többi sóétól, ami arra utal, hogy a kadmium-nitrát hőbomlási mechanizmusa a nagyobb magasságokban más, mint a többi sóé. Továbbá az is megállapítható, hogy a kadmium-perklorát atomizációs görbéje ezen a hőmérsékleten a kemence 140 mm-es magasságától együtt fut a kadmium-klorid görbéjével. Ez azt bizonyítja, hogy a kadmium-perklorát oxigénvesztést követően kadmium-kloridon keresztül atomizálódik.

5.4 A termospektrométer lehetséges alkalmazási területei

A kidolgozott termospektrometriás módszer elsősorban egy anyagvizsgáló módszer. A mérés szempontjából az egyik legfontosabb kritérium a mérés robosztussága, az ismétlések jó reprodukálhatósága, az elfogadható mértékű szórás. Egy termospektrogram több, mint 1100 adatpárból áll. Annak eldöntésére, hogy az ismételt mérések között van-e szignifikáns különbség, 5 mg/L kadmium(II)-acetát oldatot egymás után lemértem háromszor.

A szórást először kiszámoltam mindegyik adatpárra, majd a kapott szórásokat összehasonlítottam SSPC/PC statisztikai szoftvercsomag segítségével. A varianciák homogenitását Levene teszttel vizsgáltam, míg a középértékek összehasonlításához Tukey tesztet alkalmaztam. A statisztikai elemzés alapján a mért értékek eloszlása homogén és a standard szórások

között nincs szignifikáns különbség. Az eredmények jó reprodukálhatóságát a 45. ábra szemlélteti.



45. ábra A termospektrométer megbízhatóságának szemléltetése 5 mg/L Cd(II)-acetát oldat 3-szor történő ismételt lemerésével

Mind a lángkemence, mind pedig az elektromosan fűtött termospektrometriás kemence alkalmas az anyagok termikus sajátságainak eddig nem alkalmazott, új rendszerű tanulmányozására. Anyagtudományi, anyagszerkezeti vizsgálatokban segítik a vegyületek kötésviszonyainak kísérleti meghatározását.

A vizsgálataim során kapott eredmények alátámasztották, hogy a termospektrométer alkalmas vegyületek tisztán termikus bomlásának tanulmányozására szabályozható kémiai összetételű atmoszférában. A vivőgáz és formázógáz anyagának megváltoztatásával nemcsak inert, hanem szabályozott összetételű gázatmoszférában is vizsgálhatók termokémiai folyamatok.

A technikáknak fontos szerepük lehet a nagyhőmérsékletű reakciómechanizmusok tanulmányozásában, az atomizációs folyamatok követésében. A módszer segítségével modellezhető és feltárható olyan

analitikai zavaróhatások mechanizmusa, amely a gyakorlati analízis során nagyhőmérsékletű terekben (lángban vagy fűtött grafitcsőben) lép fel.

A célnak az felelne meg legjobban, ha a kemencét egy folytonos fénnyforrású spektrométerrel kapcsolnánk össze. Így egy készülékkel lehetne a fényszórás és az atom- és molekulaszpektrometriás méréseket végezni. Ezen célból jelenleg is tárgyalásokat folytatunk az egyik leginnovatívabb műszergyártó céggel a közös együttműködés lehetőségéről. Ebben az esetben az eddig végzett atomabszorpciós mérések mellett lehetőségünk nyílik molekulák képződésének és megszűnésének a követésére is. Vizsgálhatnánk ezáltal a termikusan könnyen disszociáló fém-hidridek (mint például arzén-hidrid, antimon-hidrid, stb.) bomlásmechanizmusát. A mai napig vannak bizonytalanságok ezen hidridek bomlásával kapcsolatban. A termospektrométer kemence egyben egy kémiai reaktor funkcióját is betöltheti. Különböző reaktív gázokat keverve a termospektrométer segéd-, illetve a porlasztógáz áramához, a hidrid molekulák megszűnését és a belőlük képződő fématomok megjelenését lehetne különböző hőmérsékleteken tanulmányozni. Mindezekon felül a termospektrométer a fejlődő gáz elemzésnek egy következő mérőldköve lehet, hiszen a termikus folyamatokban képződő gázokat molekulaszpektrometriás technikákkal a képződésük pillanatában lehetne azonosítani és meghatározni.

Nemcsak a kémia és az anyagvizsgálat területén találhat alkalmazásra a termospektrometria, ipari szempontból fontos és érdekes folyamatok vizsgálatára is alkalmas lehet. Ilyen terület például a környezeti hulladékok hőbontással történő átalakításának, újrahasznosításának, megsemmisítésének modellezése. A hőfolyamatok optikai követése során megállapítható, hogy milyen hasznosítható vagy környezeti szempontból toxikus köztitermékek illetve végtermékek keletkezhetnek adott típusú hulladékok hőkezelésével. A módszer jól használható információkkal szolgálhat hulladékfeldolgozó üzemek tervezéséhez. Továbbá lehetőség nyílik szerves anyagok pirolízis folyamatainak követésére és a képződő gáztermékek azonosítására. Ezáltal hasznos információkat nyerhetünk például a szén-hidrogén származékok krakkolása közben lejátszódó termikus folyamatokról, ami hozzájárult a petrokémiai eljárások fejlesztéséhez, jobb megismeréséhez.

A termospektrométerben az elem különböző termikus sajátosságú formái a stacionárius kemence különböző magasságaiban alakulnak át. Ezért a különböző elemformák különböző szerkezetű termospektrogramot szolgáltatnak. Ez az elv lehet az alapja speciációs analitikai technikák kidolgozásának. Ahhoz azonban, hogy minden ilyen csúcsot észleljünk és rögzítsünk, a találmány további jelentős fejlesztésére lesz szükség. A kemence teljes magasságát egyidejűleg kell átvilágítanunk, és az optikai jeleket a teljes magasság mentén egyidejűleg kell érzékelnünk. A feladat ugyanis a kemence magassága mentén folyamatos optikai letapogatással nem oldható meg, túl gyorsak a folyamatok ahhoz, hogy mechanikai úton, léptetőmotorral követhetők legyenek.

A kemencén áthaladó nanorészecskéket termokémiai úton, szabályozottan, célzott összetételűvé alakíthatjuk át. Az átalakulás mértékét optikai módszerekkel követhetjük. Így kívánt összetételű nanorészecskék távoznak a kemence tetején. Amennyiben megoldjuk a kemencéből távozó részecskék gyűjtését oly módon, hogy a részecskék ne aggregálódjanak, nanorészecskéket előállító preparatív berendezéshez jutunk.

A hőmérséklet további emelésével a vizsgálható elemek, vegyületek száma bővül. A falak, illetve a fűtőszálak fejlesztésével akár 2000-3000 °C is elérhetővé válhat, ami nagyban segítené a láng, grafitkemencés és plazmafolyamatok modellezését.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatócsoportunkban közel 30 éve folynak kutatások a nagy hőmérsékleten a közeg reaktív komponenseivel lejátszódó kémiai reakciók és a minta tisztán termikus bomlási folyamatainak a szétválasztására, külön-külön történő tanulmányozására mind a termikus elemzés (TG, TG-MS, DTG, DTA), mind az atomspektrometria (szikra, ív spektroszkópia, láng és grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria, induktív csatolású plazma-atomemissziós spektrometria) technikáival.

Doktori munkám során ebbe a témába kapcsolódtam be. Kidolgoztam egy speciális háromréses égőt, amiben a minta egy külön kamrán keresztül a láng utózónájába lép be és ott atomizálódik. A reaktív gyököket nagy koncentrációban tartalmazó reakciózóna elkerülése révén a vegyületek termikus tulajdonságai érvényesülni tudnak az atomizációban.

Terveztem egy speciális égőfejet, amely a hagyományos atomabszorpciós készülékek égőfejének talapzatával kompatibilis. A minta aeroszol az égő közepén lép ki, amit egy kvarcból készült függőleges cső vesz körül. A láng egy kör alakú résen, a kvarccsőn kívül ég. Ilyen módon a minta-részecskék nem érintkeznek a lángalkotó gyökökkel, a lángnak az atomizációs folyamatban csak fűtő szerepe van. Így a reaktív lángalkotó részecskék hatásától mentes, tisztán termikus átalakulási folyamatokat lehet követni. A kvarc lángkemencében vizsgált azonos koncentrációjú kadmiumsók egymástól eltérő módon és mértékben atomizálódnak, szemben a hagyományos lángatomabszorpciós spektrometria módszereivel, ahol a sók atomizációja között nem lehet különbséget tenni.

Részt vettem egy új elven nyugvó, a spektrometria és a termikus elemzés eszközeit kombináló anyagvizsgáló módszer, a termospektrometria kidolgozásában és az ehhez kapcsolódó prototípus kemence megépítésében, optimalásában. A termospektrométer szabályozottan fűthető stacionárius kemencéjében inert atmoszféra biztosítása mellett, térben és időben elkülönülve követhetőek a minta átalakulási folyamatai spektroszkópiai módszerekkel 200 mm-es magasság mentén. A termospektrométer lehetőséget biztosít az eddigi módszerekkel nehezen vizsgálható, illékony

higanyvegyületek termikus bomlásának, atomizációjának tanulmányozására. A higany sók már a termospektrométer legalsó, 0-3 mm észlelési magasságában egymástól eltérő módon és eltérő mértékben atomizálódnak. Az itt tapasztalt különbségek a vizsgált vegyületek termikus tulajdonságainak a következményei.

A Hg(II)-formiát, -acetát, -propionát homológ sorba tartozó sók termikus stabilitásának sorrendje kis hőmérsékleteken megegyezik a homológ sorrenddel, 900 °C -on azonban a vegyületek atomizációja szempontjából a termikus különbségek már nem érvényesülnek. A $K_2[HgI_2Br_2]$, $Hg(CN)_2$ és $Hg(SCN)_2$ pszeudohalogenidek közül minden vizsgált hőmérsékleten a higany-tiocianát atomizálódott a legnagyobb mértékben, ami a többiekétől eltérő atomizációs mechanizmusának köszönhető. A tiocianát feltételezhetően szulfidon keresztül atomizálódik, amely előnyös forma az atomképződés szempontjából.

A kadmiumsók 600 °C alatt inert körülmények között nem atomizálódnak mérhető mennyiségben, nagyobb hőmérsékleteken pedig a termospektrogramjaik maximumgörbét írják le. A kadmium-perklorát atomizációja 700 °C -on indul meg robbanásszerűen, a hőmérséklet további emelésével az atomképződésnek mind a sebessége, mind a mértéke nő. Továbbá megállapítottam, hogy az öt vizsgált kadmiumsó (acetát, nitrát, klorid, perklorát, szulfát) két egymással versengő reakcióút szerint atomizálódik. 650-700 °C között az atomizáció elsősorban a kemence nagyobb magasságainál megy végbe, míg 800 °C -on szinte kizárólag az 50 mm-es magasságnál végbemenő mechanizmus a meghatározó.

7. SUMMARY

The chemical reactions between sample particles and the reactive components of the high temperature media, moreover the pure thermal decomposition processes have been intensively studied in our research group in the last 30 years. Attempts have been made to study separately these reactions and processes with the methods of conventional thermal analysis (TG, TG-MS, DTG, DTA), and with the methods of atomic spectrometry (arc and spark excitation spectroscopy, flame and graphite furnace atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma – optical emission spectrometry), respectively.

The final aim of my method development was to establish a new material testing method by the combination of thermal analysis and spectrometry, that broadens the potential of conventional thermal analytical techniques, while it provides for spectrometry the possibility to study new substances that was difficult or impossible to study earlier. Consequently, new analytical techniques can be derived from thermospectrometry.

In my doctoral research work my basic goal was to determine the rate of contribution of two proceedings to the atomization of sample in hydrocarbon flames, which are the following: one is the pure thermal processes occurring at high temperature and the other is the chemical reactions undergoing with the present reactive radicals. For this purpose the following techniques have been developed:

1. Use of highly reducing flame. The reaction zone of this type of flame contains reactive radicals in significantly smaller concentration compared to stoichiometric flame.
2. Use of separated three slot burner which guarantees the sample particles to enter the flame in the radical lean burnout zone, by this way avoiding the reaction zone.
3. Sample aerosol is separated from flame radicals by a wall. In this case the sample moves in a quartz tube in argon atmosphere heated externally by the flame. As a result the contribution of radical reactions to atom formation is excluded.

4. The planning and construction of a unique instrument named *thermospectrometer* was implemented by using the experiences gained for variant samples from the above mentioned methods. The new method is the combination of thermal analysis and spectrometry, which is intended to be used for the analysis of water soluble, volatile substances that are less studied with thermal analysis.

For the experiments carried out in hydrocarbon flames, a Unicam SP1900 atomic absorption spectrometer was used. For the special atomic distribution measurements, a custom-made three slot burner was used, where the sample aerosol and flame gases emerge through different slots. The thermospectrometer was connected with a Unicam SP9 AAS instrument through solar resistant Avantes optical fibers. For sample introduction a conventional pneumatic concentric nebulizer and hydraulic high pressure nebulizer (HHPN) were used. The aerosol was led through a custom-made Des-03 type desolvation system, where the solvent is evaporated and separated from analyte, by this way dry aerosol is introduced to the furnaces.

Separated three slot burner was constructed, which differs in structure and functioning from conventional 5 cm long slotted acetylene/air burner, that the middle slot is connected to a separate chamber instead of the nebulizer chamber of AAS instrument. The sample aerosol leaves the burner through its middle slot. The acetylene/air mixture emerges and burns through two slots on the two sides of the middle sample slot of the burner. As a result the sample avoids the direct contact with the reaction zone of the flame. By this way the thermal conversion processes occur in the burnout zone of the flame which is leaner in reactive radicals. Cadmium salts in the same concentration atomize at diverse rate and extent in the quartz flame furnace, in contrast with the conventional AAS techniques, where no difference can be made between the atomization of the these salts.

A special tool, quartz flame furnace has been developed to completely prevent the interaction between sample particles and reactive flame particles. A special burner has been constructed which is compatible with the burner support of a conventional AAS instrument. The sample aerosol leaves the burner through a hole with a diameter of 2 mm which is located in the center

of the burner. The hole is surrounded by a perpendicular quartz tube. The flame burns on a round channel around the quartz tube. By this way the sample particles do not get in contact with flame composing radicals, the flame has only heating role in the atomization process. The light of the atomic absorption light source is led through the quartz tube in the symmetry plane of the sample stream. Moving the furnace up and down, the thermal decomposition processes can be followed as a function of height. With propane-butane – air heating flame the operational temperature inside the furnace is 550 - 650 °C. The atomization processes of cadmium compounds in the quartz flame furnace occurred through pure thermal decomposition processes under inert environment in the absence of reactive radicals. Cadmium chloride provided ground state atoms to the highest extent, it was followed by cadmium nitrate regarding the extent of atomization. The rate of atomization is smaller in case of acetate and sulphate, respectively. Remarkably cadmium perchlorate atomized for the lowest extent at this temperature.

Conversion processes occurring separately in time and place can be studied in the developed stationary furnace of the thermospectrometer under controlled composition atmosphere along the 200 mm height of the furnace.

The central unit of the thermospectrometer is a special stationary furnace which can be heated in a regulated way up to 1750 °C. It consists of two heated, parallel silicon carbide plates placed 10 mm far from each other. Between the plates nanoparticles of solids or liquids or gas molecules flow upwards. The temperature along the height of the furnace is constant, by this way the thermal decomposition of sample particles occurs in different ways separated in time and space depending on their thermal properties.

The introduced dry sample aerosol flows upwards between the plates in a laminar, stationary flow. The conversion processes can be followed with different spectroscopic techniques (scattering of light, UV-Vis, IR, AAS, OES). The light of the spectral light source is led to the furnace and back to the monochromator with solar resistant optical fibers. These fibers are mounted to a framework that is positioned vertically with a stepper motor.

A characteristics of conventional TA curves of mercury salts is that, at a

few hundred °C the weight of the substance is reduced to zero in a narrow temperature range that means the whole sample is evaporated from the crucible. Thermospectrometry allows us to study and compare the extent and rate of atomization of mercury salts at different temperatures under inert atmosphere. Mercury salts atomize to divergent rate and extent in the thermospectrometer at the lowest, 0-3 mm observation height. The observed differences are directly connected to the thermal properties of the studied substances.

The order of the three mercury salts (Hg(II) format, acetate, propionate) regarding thermal stability at low temperatures is the same as the order of homologue series, however, at 900 °C the differences in the thermal properties of substances do not contribute to the atomization.

In an other series of experiment the atomization of mercury(II) pseudohalides was studied. The atomic thermospectrograms of potassium diiodo dibromo mercurate(II), mercury(II) cyanide and mercury(II) thiocyanate was studied in argon atmosphere. The atomization of the three inorganic mercury salts is different at each temperatures. The extent of atomization of mercury(II) thiocyanate is greater than that of the two other salts at each applied temperature. The possible reason of the different atomization of mercury thiocyanate is that it decomposes through sulphide in contrast with the other two salts. According to literature the liberation of mercury atoms is favorable from sulphide then from halides, pseudohalides.

Besides mercury, the thermal decomposition of cadmium compounds were investigated, too. Cadmium salts under inert atmosphere do not produce ground-state free atoms in measurable quantity. At higher temperatures the atomic thermospectrograms can be described with a maximum-like curve. The shape of the curve can be credited to geometric reasons and might be credited to the formation of cadmium molecules, which assumption needs to be proved.

The atomization behavior of five cadmium salts (chloride, acetate, nitrate, sulphate, perchlorate) was compared with the thermospectrometer as shown in figure 8. When the dry aerosol of the salts consisting of nanoparticles is led through the stationary furnace, they do not decompose

significantly under argon atmosphere below 600 °C, since free ground state atoms were not detectable. The atomization of the salts become detectable at 650 °C, although the atom formation occurs in the higher regions of the furnace, since the atomization requires longer sample residence time in the furnace. Between 650-700 °C the atomization takes place primarily at higher regions of the furnace, while at 800 °C the mechanism occurring at 50 mm height is exclusively dominant. The ratio of these two competing mechanisms is different for each cadmium salts depending on their material properties.

The atomization of cadmium(II) perchlorate starts swiftly at 700 °C , and with increasing temperature the rate and the extent of atomization is increased, respectively. Since its curve is smoothed to the curve of chloride, it can be deduced that perchlorate decomposes through chloride.

The following general conclusion can be drawn from my studies performed with different measuring systems: when the contribution of reactive particles to atomization is excluded, the differences in thermal properties of substances gets more and more determinant. The order of atomization of cadmium salts at 800 °C in the thermospectrometer shows good correlation with the order of salts based on their melting temperatures.

It can be stated, both the quartz flame furnace and electrically heated thermospectrometer is capable for the study of thermal properties of substances based on new principles. They might contribute to the experimental determination of bonding environment in material testing sciences.

Thermospectrometry might play an important role in the understanding of the mechanism of high temperature processes, like atomization. The number of possible elements to be analyzed will expand with the increase of temperature. Even 2000-3000 °C temperature might be reachable in the thermospectrometer with the further improvement of the walls and heating filaments, which temperature range corresponds to the operation temperature of flame and graphite furnace spectrometry. Thermospectrometry might find industrial applications like the study of pyrolysis of organic substances and the detection of the formed gaseous

molecules, when the thermospectrometer is coupled with molecule spectrometric techniques (UV-VIS, IR spectrometry). By this way valuable information can be gained for instance about modelling of waste incineration or about moderation of cracking of hydrocarbon derivatives. Since nanoparticles are travelling through the controlled heating furnace of thermospectrometer, the instrument might be feasible for the continuous preparation and collection of different nanoparticles when the collection of the leaving product is solved.

8. IRODALOMJEGYZÉK

1. Partington, J.R., *A Short history of chemistry*. 1962, London: Macmillan Publishers.
2. Caley, E.R. and J.F.C. Richards, *On stones*. 1956, Ohio: Ohio State University.
3. Middleton, W.E.K., *A. History of the thermometer and its use in meteorology*. 1966, Baltimore: John Hopkins Press.
4. Mackenzie, R.C., *De calore: Prelude to thermal analysis*. Thermochim. Acta, 1984. **73**, 251-306.
5. Paulik, F. and J. Paulik, *Termoanalízis*. 1963, Budapest: Műszaki könyvkiadó.
6. Zapp, E., *Termikus analízis*. 1986, Tankönyvkiadó: Budapest.
7. Ilona, B. *Thermal analysis*. in *Proceedings of the fourth international conference on thermal analysis*. 1975. Budapest: Akadémiai Kiadó.
8. Willard, H.H., et al., *Instrumental methods of analysis*. 1988, Belmont, California: Wadsworth Publishing Company.
9. Brown, M.E., *Introduction to thermal analysis*. 2001, Dortrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publisher.
10. Wendlandt, W.W., *The development of thermal analysis instrumentation 1955-1985*. Thermochim. Acta, 1985. **100**, 1-22.
11. Gallagher, P.K., *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. 1988, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science B. W.
12. Plante, A.F., J.M. Fernández, and J. Leifeld, *Application of thermal analysis techniques in soil science*. Geoderma, 2009. **153**, 1-10.
13. Dunn, J.G., *Applications of thermal methods of analysis to raw and processed minerals*. Thermochim. Acta, 1998. **324**, 59-66.
14. Yariv, S., *Thermal analysis of minerals*. Thermochim. Acta, 1989. **148**, 421-430.
15. Willcocks, P.H., *Aspects of quality assurance within the industrial thermal analysis laboratory*. Thermochim. Acta, 1995. **256**, 1-8.
16. Bukovec, P., *Thermal analysis in inorganic chemistry: progress report*. Thermochim. Acta, 1987. **110**, 383-387.
17. Mhike, W., et al., *Thermally conductive phase-change materials for energy storage based on low-density polyethylene, soft Fischer-Tropsch wax and graphite*. Thermochim. Acta, 2012. **527**, 75-82.
18. Webb, M., P.M. Last, and C. Breen, *Synergic chemical analysis – the coupling of TG with FTIR, MS and GC-MS: 1. The determination of the gases released during the thermal oxidation of a printed circuit board*. Thermochim. Acta, 1999. **326**, 151-158.
19. Dobkowski, Z., *Thermal analysis techniques for characterization of polymer materials*. Polym. Degrad. Stab., 2006. **91**, 488-493.
20. Hsu, C.-K., *Thermal decomposition properties of polymer fibers*. Thermochim. Acta, 2002. **392**, 163-167.
21. Sarig, S. and J. Fuchs, *Application of thermal analysis to organic chemistry: a review*. Thermochim. Acta, 1989. **148**, 325-334.
22. O'Neill, M.A.A. and S. Gaisford, *Application and use of isothermal calorimetry in pharmaceutical development*. Int. J. Pharm., 2011. **417**, 83-93.
23. Giron, D., *Contribution of thermal methods and related techniques to the rational development of pharmaceuticals*. Pharm. Sci. Technol. To., 1998. **1**, 191-199.

24. Snyder, A.P., et al., *Characterization of microorganisms by thermogravimetric analysis-mass spectrometry*. Analytica Chimica Acta, 2005. **536**, 283-293.
25. Paulik, F., J. Paulik, and L. Erdely, *Derivatography: A complex method in thermal analysis*. Talanta, 1966. **13**, 1405-1430.
26. Paulik, J., F. Paulik, and M. Arnold, *Derivatograph-C: A microcomputer automated equipment for simultaneous TG, DTG, DTA, EGA and TD*. Thermochim. Acta, 1986. **107**, 375-378.
27. Hill, J.O., *Thermal analysis - coupled techniques*, in *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, W. Editors-in-Chief: Paul, T. Alan, and P. Colin, Editors. 2005, Elsevier: Oxford., 29-34.
28. Böer, T.M., et al., *Correlation of thermal analysis and pyrolysis coupled to GC-MS in the characterization of tacrolimus*. J. Pharm. Biomed. Anal., 2013. **73**, 18-23.
29. Arii, T., T. Senda, and N. Fujii, *A combined thermogravimetric-gas chromatographic/mass spectrometric analysis (TG-GC/MS) using a high resolution TG technique*. Thermochim. Acta, 1995. **267**, 209-221.
30. Yariy, S., *Thermo-IR-spectroscopy analysis of the interactions between organic pollutants and clay minerals*. Thermochim. Acta, 1996. **274**, 1-35.
31. Zimmermann, B. and D. Vrsaljko, *IR spectroscopy based thermal analysis of polymers*. Polymer Testing, 2010. **29**, 849-856.
32. Odochian, L., C. Moldoveanu, and G. Carja, *Contributions to the thermal degradation mechanism under air atmosphere of PTFE by TG-FTIR analysis: Influence of the additive nature*. Thermochim. Acta, 2013. **558**, 22-28.
33. Morelli, J.J., *Thermal analysis using mass spectrometry: A review*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1990. **18**, 1-18.
34. Hoffmann, S., et al., *TG-MS of air-sensitive compounds in argon*. Thermochim. Acta, 2012. **527**, 204-210.
35. Cheng, S.Z.D., et al., *Thermal analysis: the next two decades*. Thermochim. Acta, 2000. **355**, 59-68.
36. Galwey, A.K., *Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations?: A literature appraisal*. Thermochim. Acta, 2004. **413**, 139-183.
37. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, in <http://kinetics.nist.gov/janaf/>, 2000.
38. Barin, I., *Thermochemical data of pure substances*. 1993, Weinheim kiadó.
39. H.Powell, R., *Handbooks and Tables in Science and Technology*. 1994, Westport, CT: Oryx Press.
40. Lamprecht, I., *Calorimetry and thermodynamics of living systems*. Thermochim. Acta, 2003. **405**, 1-13.
41. Battley, E.H., *The advantages and disadvantages of direct and indirect calorimetry*. Thermochim. Acta, 1995. **250**, 337-352.
42. Ferguson, H.F., et al., *A review of analytical applications of calorimetry*. Thermochim. Acta, 2000. **363**, 1-21.
43. Díaz, P., et al., *Thermal transitions of pulp and cuticle of blueberries*. Thermochim. Acta, 2011. **525**, 56-61.
44. Zapf, I., et al., *DSC analysis of human plasma in breast cancer patients*. Thermochim. Acta, 2011. **524**, 88-91.
45. Ferencz, A., et al., *DSC examination of kidney tissue following warm ischemia and reperfusion injury*. Thermochim. Acta, 2011. **525**, 161-166.
46. Haven, K., *100 greatest discoveries of all time*. 2007, Westport, USA: Greenwood publishing group.

47. Walsh, A., *The application of atomic absorption spectra to chemical analysis*. Spectrochim. Acta, 1955. **7**, 108-117.
48. Alkemade, C.J.T. and J.M.W. Milatz, *A double beam method of spectral selections in flames*. Appl. Sci. Res., 1955. **4**, 289-299.
49. L'Vov, B., *Journal of Engineering Physics*, 1959. **2**,. 44-52.
50. Roth, P., *Particle synthesis in flames*. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **31**, 1773-1788.
51. Butcher, D.J., *Atomic absorption spectrometry - Interferences and background correction*, in *Encyclopedia of analytical science (Second Edition)*, P. Worsfold, A. Townshend, and C. Poole, Editors. 2005, Elsevier: Oxford, 157-163.
52. Halls, D.J., *The efficiency of atomisation of sodium, potassium and lithium in the air-acetylene flame*. Spectrochim. Acta, 1977. **32B**, 221-230.
53. Willis, J.B., *The nitrous oxide-acetylene flame in atomic absorption spectroscopy*. Nature, 1965. **207**, 715-716.
54. Krasnov, A.P., Y.G. Morozov, and E.A. Chernov, *Characteristic features of the vaporization mechanism in the crucible-free production of aerosol particles*. Powder Technol., 1994. **81**, 93-98.
55. Browner, R.F. and A.W. Boom, *Sample introduction techniques for atomic spectroscopy*. Anal. Chem., 1984. **56**, 875-888.
56. Ejim, C.E., et al., *Effects of liquid viscosity and surface tension on atomization in two-phase, gas/liquid fluid coker nozzles*. Fuel, 2010. **89**, 1872-1882.
57. Berndt, H., *High pressure nebulization: a new way of sample introduction for atomic spectroscopy*. Fresenius Z. Anal. Chem., 1988. **331**, 321-323.
58. Posta, J. and B. Derecke, *Improvement of the analytical performance of the FAAS method by hydraulic high pressure sample introduction*. Microchem. J., 1992. **46**, 271-279.
59. Posta, J. and A. Gáspár, *Optimization of hydraulic high pressure nebulization* Magy. Kem. Lapja, 2000. **106**, 183-191.
60. Safavi, A., N. Maleki, and M.M. Doroodmand, *Fabrication of a selective mercury sensor based on the adsorption of cold vapor of mercury on carbon nanotubes: Determination of mercury in industrial wastewater*. J. Hazard. Mater., 2010. **173**, 622-629.
61. Zhang, D.-q., L.-l. Yang, and H.-w. Sun, *Determination of mercury by cold vapour atomic absorption spectrometry with derivative signal processing*. Anal. Chim. Acta, 1999. **395**, 173-178.
62. Collins, L.W., E.K. Gibson, and W.W. Wendlandt, *The thermal properties of inorganic compounds: II. Evolved gas studies of some mercury(I) and (II) compounds*. Thermochim. Acta, 1975. **11**, 177-185.
63. Seo, D.J., *Structural and Optical Properties of CdO Films Deposited by Spray Pyrolysis*. J. Korean Phys. Soc., 2004. **45**, 1575-1579.
64. Ferro, R. and J.A. Rodríguez, *Influence of F-doping on the transmittance and electron affinity of CdO thin films suitable for solar cells technology*. Sol. Energ. Mater. Sol. C., 2000. **64**, 363-370.
65. Zhu, Y., et al., *Transparent and conductive indium doped cadmium oxide thin films prepared by pulsed filtered cathodic arc deposition*. Appl. Surf. Sci., 2013. **265**, 738-744.

66. Ziabari, A.A. and F.E. Ghodsi, *Optoelectronic studies of sol-gel derived nanostructured CdO-ZnO composite films*. J. Alloy. Compd., 2011. **509**, 8748-8755.
67. Małecka, B. and A. Łącz, *Thermal decomposition of cadmium formate in inert and oxidative atmosphere*. Thermochim. Acta, 2008. **479**, 12-16.
68. Małecka, B., *Thermal decomposition of Cd(CH₃COO)₂·2H₂O studied by a coupled TG-DTA-MS method*. J. Therm. Anal. Calorim., 2004. **78**, 535-544.
69. Małecka, B., A. Łącz, and A. Małecki, *TG/DTA/MS/IR study on decomposition of cadmium malonate hydrates in inert and oxidative atmosphere*. Journal of Anal. Appl. Pyrol., 2007. **80**, 126-133.
70. Masuda, Y. and S. Shishido, *Thermal decompositions of formates. Part IV. Thermal dehydrations of Mg(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) formate dihydrates*. Thermochim. Acta, 1979. **28**, 377-385.
71. Wojciechowski, K.T. and A. Małecki, *Mechanism of thermal decomposition of cadmium nitrate Cd(NO₃)₂·4H₂O*. Thermochim. Acta, 1999. **331**, 73-77.
72. Singh, N.B. and S.P. Pandey, *Study of the thermal decomposition of MSO₄ (M = Zn(II), Cd(II), Hg(II)) in a sodium nitrate—potassium nitrate melt*. Thermochim. Acta, 1985. **83**, 203-211.
73. Hiramatsu, N. and T. Inoue, *Device for high - pressure differential thermal analysis for liquid samples*. Rev. Sci. Instr. 1988. **59**, 671-672.
74. Iervolino, E., A.W. van Herwaarden, and P.M. Sarro, *Calorimeter chip calibration for thermal characterization of liquid samples*. Thermochim. Acta, 2009. **492**, 95-100.
75. MacNeil, D.D., et al., *A novel hermetic differential scanning calorimeter (DSC) sample crucible*. Thermochim. Acta, 2002. **386**, 153-160.
76. Wouters, S., et al., *Calibration and performance of a fast-scanning DSC—Project RHC*. Thermochimica Acta, 2012. **530**, 64-72.
77. Adamovsky, S.A., A.A. Minakov, and C. Schick, *Scanning microcalorimetry at high cooling rate*. Thermochim. Acta, 2003. **403**, 55-63.
78. Adamovsky, S. and C. Schick, *Ultra-fast isothermal calorimetry using thin film sensors*. Thermochimica Acta, 2004. **415**, 1-7.
79. Hensel, A. and C. Schick, *Relation between freezing-in due to linear cooling and the dynamic glass transition temperature by temperature-modulated DSC*. J. Non-Cryst. Solids, 1998. **235–237**, 510-516.
80. Minakov, A.A., D.A. Mordvintsev, and C. Schick, *Melting and reorganization of poly(ethylene terephthalate) on fast heating (1000 K/s)*. Polymer, 2004. **45**, 3755-3763.
81. Ozawa, T., *Thermal analysis — review and prospect*. Thermochim. Acta, 2000. **355**, 35-42.
82. Liptay, G., *Atlas of Thermoanalytical Curves*. 1973, London: Heyden and Son.
83. Duval, C., *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. 1953, Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 358-368.
84. Peng, J.-f., et al., *Ultrasensitive determination of cadmium in seawater by hollow fiber supported liquid membrane extraction coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Spectrochim. Acta B., 2007. **62**, 499-503.
85. Cabon, J.Y. and A. Le Bihan, *Interference of various salts on the determination of selenium by graphite furnace atomic absorption spectrometry: effect of sea water*. Anal. Chimm Acta, 1999. **402**, 327-338.

86. Wen, X., et al., *On-line precipitation–dissolution in knotted reactor for thermospray flame furnace AAS for determination of ultratrace cadmium*. Microchem. J., 2009. **91**, 193-196.
87. Kaya, G. and M. Yaman, *Online preconcentration for the determination of lead, cadmium and copper by slotted tube atom trap (STAT)-flame atomic absorption spectrometry*. Talanta, 2008. **75**, 1127-1133.
88. Volynsky, A.B., *Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry*. Spectrochim. Acta B., 2004. **59**, 1799-1821.
89. Nóbrega, J.A., et al., *Use of modifiers with metal atomizers in electrothermal AAS: a short review*. Spectrochim. Acta B., 2004. **59**, 1337-1345.
90. Nagy, D., C. Falussy, and J. Posta, *Thermospectrometry – a new method to follow the thermal processes with spectrometric methods*. J. Therm. Anal. Calorim., 2013. DOI:10.1007/s10973-013-3254-5
91. József, P., *Atomabszorpciós spektrometria*. 2008, Digitális Tankönyvtár: Budapest, 62-70.
92. Newton, G.J., O.G. Raabe, and B.V. Mokler, *Cascade impactor design and performance*. J. Aerosol. Sci., 1977. **8**, 339-347.
93. Dean, J.A., T. C. Rains, T. C. *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry, I. Theory*, J.A. Dean, T. C. Rains, T. C. Editor. 1969. p. 109-110.
94. Russo, R.E. and G.M. Hieftje, *An accurate model for sample droplet acceleration in an air–acetylene flame*. Anal. Chim. Acta, 1980. **118**, 293-299.
95. Ohta, K. and T. Mizuno, *Atom formation processes in the presence of ammonium thiocyanate in a thin-wall tungsten tube atomizer for atomic absorption spectrometry*. Spectrochim. Acta B., 1989. **44**, 95-100.
96. Lukeš, V., et al., *On the structure and physical origin of van der Waals interaction in zinc, cadmium and mercury dimers*. Chem. Phys. Lett., 2006. **424**, 199-203.
97. Kutner, T., M.K. Kubkowska, and T. Grycuk, *Absorption and emission studies of the (51S0)–1u(63S1) transition in the Cd dimer*. J. Mol. Spectrosc., 2005. **233**, 149-156.

9. FÜGGELÉK

Tudományos publikációk (List of Publications)

Az értekezés alapját képező közlemények (Articles connected to the thesis)

1. D. Nagy, Cs. Falussy, J. Posta

Thermospectrometry – a new method to follow thermal processes with spectrometric methods

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, közlésre elfogadva (in press),

DOI szám: 10.1007/s10973-013-3254-5

Impakt Faktor: 1,604

2. D. Nagy, Cs. Falussy, A. Balogh, T. Nagy, J. Posta,

Atomization of cadmium compounds in inert and reactive high temperature environment with stationary sample introduction,

Applied Spectroscopy, 2013, közlésre elfogadva (in press),

DOI szám: 10.1366/13-07151.

Impakt Faktor: 1,663

3. Falussy Cs., Posta J., Nagy D.,

Termikus folyamatok új elven alapuló követésére alkalmas termospektrometriás módszer és készülék,

Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatalához benyújtott magyar szabadalmi kérelem, Ügyiratszám: P1200587, Debreceni Egyetem, 2013, közlésre benyújtva

Az értekezésben nem tárgyalt közlemények (Articles not detailed in the thesis)

1. Posta J., Nagy D., Béni Á., Kapitány S.

Folyadék-folyadék extrakciós elválasztások, dúsítások mechanizmusának követése atomabszorpciós spektrométerrel kombinált folyamatos extraháló készülékkel. A módszer alkalmazása krómspeciációs célra

Anyagvizsgálók Lapja, 2007/3, pp.114-117

Impakt faktorra nem rendelkező elektronikus folyóirat

2. F. M. El Saih, Nagy D., Hegedus I., Posta J.

Indirect determination of sulphur dioxide and sulphuric acid by flame atomic absorption spectrometry.

Studia Universitatis Vasile Goldis Arad – Seria Stiintele Vietii (Life Sciences Series), 2010, 20:(3) pp. 59-63.

Impakt Faktor: 0,185

3. Beni A, Nagy D., Kapitany S, Posta J

Development of chromium speciation methods for environmental samples

Studia Universitatis Vasile Goldis Arad – Seria Stiintele Vietii (Life Sciences Series), 2011, 21:(1) pp. 77-80.

Impakt Faktor: 0,139

4. E. Baranyai, D. Nagy, I. Tóth, J. Posta

The environmental and morphological analysis of urban dust.

Studia Universitatis Vasile Goldis Arad – Seria Stiintele Vietii (Life Sciences Series), 2012, **21., pp. 71-75.**

Impakt Faktor: 0,129

Konferencia előadások (Conference lectures)

1. Nagy D., Béni Á., Karosi R., Fawzi ES., Posta J.

Krómspeciációs módszerek kidolgozása és alkalmazása környezeti mintákra,

XXX. Kémiai Előadói Napok, 2007. október 29-31., Szeged, Hungary, p. 85

2. Nagy D., Fawzi M.E., Kapitány S., Posta J.

Krómspeciációs módszerek kidolgozása és alkalmazása környezeti mintákra

51. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2008, Nyíregyháza, Hungary, p. 116

3. D. Nagy, F. M. Elsayh, S. Kapitány, E. Orosz, J. Posta

Separation/preconcentration of Cr(VI) with continuous extraction device and single drop microextraction and determination by FAAS and GFAAS methods,

Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVI, 30 Augustus-3 September, 2009, Budapest, Hungary

4. D. Nagy, I. Hegedűs, F. M. El Saih, J. Posta

Indirect determination of sulphur dioxide, sulphuric acid and phosphoric acid in natural samples by FAAS,

International Conference on Natural and Artificial Ecosystems in the Somes-Cris-Mures-Tisa River Basin, 2010 május, Arad, Romania

5. Nagy D., Falussy Cs., Béni Á., Nagy Gy., Balogh A., Nagy T., Posta J.

Nagy hőmérsékleten lejátszódó folyamatok követése termikus és spektroszkópiai módszerekkel

53. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés és Vegyészkonferencia, 2010 jún. 30.- júl. 2, Hajdúszoboszló, Hungary

6. D. Nagy, I. Hegedűs, S. Kapitány, F. M. ElSaih, J. Posta:
Indirect determination of sulphur dioxide, sulphuric acid and phosphoric acid in natural samples by FAAS

Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII, August 28 – September 2, 2011, Buzios, Rio de Janeiro, Brazil, OP41

7. D. Nagy, I. Hegedűs, F. M. El Saih, S. Kapitány, J. Posta:
A new technique for the indirect determination of sulphur dioxide, sulphuric acid and phosphoric acid in natural samples with FAAS

XIV Hungarian – Italian Symposium on Spectrochemistry and 54 Annual Meeting of Hungarian Spectroscopists, 5-7 October, 2011, Sümeg, Hungary
p. 29

8. Nagy D., Falussy Cs., Nagy T., Posta J.

Nagy hőmérsékleten lejátszódó termikus folyamatok követése spektroszkópiai módszerekkel,

Mobilitás és környezet: járműipar, energetika és környezetvédelem konferencia és 55. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2012. július 9-11., Veszprém, Hungary

Konferencia poszterek (Conference posters)

1. Nagy D., Béni Á., Posta J.

Króm(VI) extrakciós elválasztása, dúsítása aliquat-336 segítségével és meghatározása GFAAS módszerrel,

Centenárium Vegyészkonferencia, 2007 máj. 29.-jún. 1., Sopron, Hungary,
p. 240

2. D. Nagy, F. M. Elsayh, S. Kapitány, A. Béni, E. Orosz, J. Posta
Separation/preconcentration of Cr(VI) with continuous extraction device, single drop microextraction and determination by FAAS and GFAAS methods,
ESAS 2010, 5 -8 Sept. 2010, Wrocław, Poland

J. Posta, L. Karaffa, É. Fekete, E. Baranyai, D. Nagy
Headspace SPME method for the detection of trichloroethylene with GC-MS after the treatment with halogenated hydrocarbon consuming bacterium **culture**
Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII, Buzios, Rio de Janeiro, Brazil, August 28 – September 2, 2011, FR28