

Egyetemi doktori (Ph.D) értekezés tézisei

**NAGY HŐMÉRSÉKLETEN LEJÁTSZÓDÓ TERMIKUS
FOLYAMATOK SPEKTROMETRIÁS KÖVETÉSE**

Nagy Dávid

Témavezető: Dr. Posta József egyetemi tanár



Debreceni Egyetem
Kémiai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2013

I. Bevezetés, célkitűzések

Nagy hőmérsékleten lejátszódó termikus folyamatok egyik legegyszerűbb és legrégebbi tanulmányozási formája különböző lángok vizsgálata, a bennük lejátszódó termikus átalakulások követése. Az analitikai célra használt szén-hidrogén lángokat szerkezetük és hőmérsékletük mellett kémiai összetételükkel is jellemezhetjük. A lángban végbemenő átalakulások egyrészt termokémiai folyamatok, másrészt a jelen lévő lángalkotó gyökökkel lejátszódó kémiai reakciók eredménye. A spektroszkópiában kialakult irányelvek alapján olyan mérési technikák kidolgozására törekednek, hogy a vizsgált elem által szolgáltatott jel független legyen az adott vegyület kötési formájától, így az azonos elemkoncentrációjú minták eltérő kötési viszonyaitól függetlenül ugyanakkora jelet szolgáltatnak.

Az anyagvizsgálat egy másik irányú megközelítés során a minta fizikai és kémiai tulajdonságaiban hőmérsékletváltozás hatására végbemenő változásokat vizsgáljuk. Az ide tartozó módszerek, mint például a termogravimetria (TG), derivatív termogravimetria (DTG), differenciál termikus elemzés (DTA), stb. összefoglalóan a termikus elemzés elnevezést kapták. Az évszázados múltra visszatekintő termikus elemzés mind a mai napig fontos szerepet tölt be az anyagtudományi és az analitikai kutatások területén, ásványok, szervetlen vegyületek, elektronikai kiegészítők, polimerek, szerves anyagok, gyógyszerek és biológiai organizmusok vizsgálatában.

Termikus folyamatok megértésében mérföldkőnek számít a termoanalízissel csatolt technikák megjelenése. A termikus elemzés (TA) alkalmazási területeinek bővülésével rájöttünk, hogy egy egyszerű TA technika kiegészítő egységekkel további értékes információkat szolgáltat. Például tömegspektrometriával kapcsolva a termikus folyamatban képződött gáztermékek azonosítása is lehetővé vált. További kiegészítő technika például a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia és gázkromatográfia.

Nagyban szélesíthetné a termikus analízis lehetőségét, ha a szilárd minták mellett folyadékok, oldatok és gáz halmazállapotú anyagok közvetlen vizsgálata is elvégezhető lenne. Oldatok elemzésére ugyan történtek kísérletek, de ezek a vizsgálatok csak speciális feltételek között végezhetőek. 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 mutatkozó kémiai viselkedésének a tanulmányozására is. A termikus elemzés módszerei továbbá nem adnak kielégítő információt a termikus átalakulások során keletkező és elbomló alap és gerjesztett állapotú molekulákról, atomokról, ionokról.

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, indukzív csatolású plazma-atomemissziós spektrometria) technikáival.

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 végső célja a kitéréshez a célo m 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 jelen lévő reaktív gyökökkel végbemenő kémiai reakció. Előbbiek tisztázásához az alábbi technikai módszerek kifejlesztését tűztém 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 utózónájába 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 a termospektrométernek elnevezett készülék tervezését és megépítését. A termikus analízis és a spektroszkópia kombinációjával létrejött módszert elsősorban a hagyományos termoanalitikában kevésbé tanulmányozott, vízben jól oldódó illékony vegyületek vizsgálatára kívánom alkalmazni.

II. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A szénhidrogén lángokban végzett mérésekhez Unicam SP1900 atomabszorpciós spektrométert használtam. A speciális eloszlás-vizsgálatokhoz egy saját tervezésű, házilag készített háromréses égőt használtam, melyből a minta és lánggázok külön réseken lépnek ki. A hagyományos Unicam és elválasztott terű égőket mind függőleges, mind kereszt irányban léptetőmotorral mozgattam 30-30 mm-es úthosszon. A termospektrométert Avantes gyártmányú optikai szálak segítségével Unicam SP9 AAS spektrométerrel kötöttem össze. A jelkiolvasás az atomabszorpciós készülékek jelkimenetelére csatlakoztatott analóg/digitális átalakító és a National Instruments LabView vezérlő és adatgyűjtő rendszerében írt program segítségével történt. A mintaoldatok porlasztására hagyományos koncentrikus pneumatikus porlasztót, valamint hidraulikus nagynyomású porlasztót (HHPN) használtam. A mintákból porlasztással előállított nedves aeroszol száraz aeroszollá alakítására DES-03 típusú, egyedi tervezésű oldószer-mentesítő készüléket alkalmaztam.

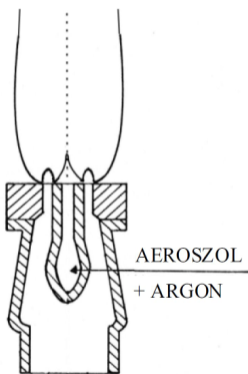
III. Új tudományos eredmények

A) Konstrukciós rész

1. Elválasztott terű háromréses égő kialakítása

1. tézis: Megalkottam az elválasztott terű háromréses égőt, amiben a minta aeroszol a láng reakciózónáját kikerülve az utózónában atomizálódik

Elválasztott terű háromréses égőt terveztem, amelynek szerkezete és működése annyiban különbözik a hagyományos egy-, vagy háromréses 5 cm-es acetilén-levegő égőtől, hogy a középső rész nem az AAS készülék ködkamrájával, hanem egy külön kamrával van összekötve, ahonnan a minta az égő középső részén keresztül lép be lángterbe. Az acetilén-levegő gázelegy az égő két szélső részén lép ki és ég el. Ezzel a minta elkerüli a láng reaktív gyökökben gazdag reakciózónáját. Így a vizsgált vegyületek termikus átalakulása közvetlenül a lángnak e gyökökben jóval szegényebb utózónájában megy végbe. A speciális égő keresztmetszete az 1. ábrán látható.



1. ábra Elválasztott terű háromréses égő

2. Kvarc lángkemence kidolgozása

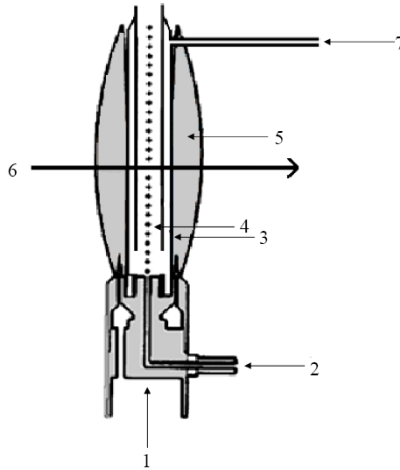
A láng reaktív gyökeinek, komponenseinek a mintával való érintkezésének teljes kizárására alakítottam ki egy kvarc lángkemencét. Egy speciális égőfejet terveztem, amely a hagyományos atomabszorpciós készülékek égőfejének talapatával kompatibilis. A minta aeroszol egy 2 mm átmérőjű lyukon lép ki az égő közepén, 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. Az atomabszorpciós fényforrások fényét a minta áramlási tengelyében vezetjük át a kvarccsőn. Így a magasság mentén nyomon tudjuk követni a termikus átalakulási folyamatokat.

2. tézis: A kidolgozott kvarc lángkemencében a lángnak csupán fűtőszerepe van, nem érintkezik a mintával. Így a reaktív lángalkotó részecskék hatásától mentes, tisztán termikus átalakulási folyamatokat lehet követni.

A kezdeti vizsgálataim igazolták, hogy a minta gomolygásmentes áramlása érdekében fontos szerepe van a cső hosszának. Egy bizonyos csőmagasság felett a mintanyaláb nem tudja megőrizni a kilépő nyílásnál kialakuló átmérőjét, hanem szétterülve teljesen kitölti a kvarccsövet, és gomolyogni kezd. Ennek fő oka, hogy ha egy függőleges cső tengelye mentén a minta aeroszolt szállító gázáram folyamatosan áramlik ki a cső tetején, akkor a cső belső fala mentén szívóhatás lép fel. Ez azt jelenti, hogy külső levegő felülről be tud lépni a kvarccső belsejébe, ami rontja az inert körülményeket. Előbbi hatás kiküszöbölése érdekében a kvarccsövet a 2. ábrán látható módon, dupla falúra alakítottam át. A két fal között felülről lefelé haladó argon az égőfej síkja közelében fordul be a belső csőbe, amelynek tengelyében halad felfelé a minta aeroszol.

Levegő/acetilén lángban a kvarccső egy adott idejű használat után átüvegesedett, opálossá vált, elvesztette fényáteresztő képességét. Ezért a kisebb hőmérsékletű propán-bután-levegő lángot használtam fűtés céljából. Ez a láng kevesebb reaktív részecskét tartalmaz, illetve a hőmérséklete is kisebb az acetilén-levegő lángénál, így a kvarccső hosszabb használat után is fényáteresztő marad. A kvarccső tengelyében termoelem segítségével

meghatároztam a hőmérsékletprofil. A propán-bután-levegő láng használatával a lángkemence működési hőmérséklet-tartománya 550 – 650 °C, ami átlagosan mindössze 100 °C-kal alacsonyabb, mint amit az acetilén-levegő láng használatánál mértünk. A porlasztáshoz az öblítőgáz sebességét 0,5 L/perc értéken tartottam.



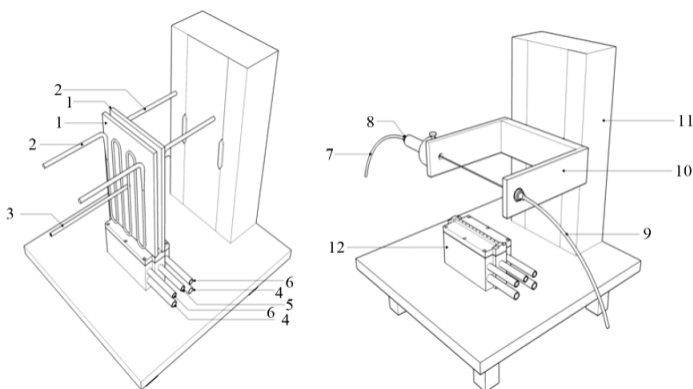
2. ábra. A kvarc lángkemence felépítése. 1) lánggázok, 2) minta aeroszol bemeneti csatlakozás, 3) kvarccső, 4) minta aeroszol, 5) fűtőláng, 6) átvilágító spektrál-lámpa fénye, 7) segédgáz csatlakozás

A kvarc lángkemence széleskörű alkalmazásának mérés technikai korlátai vannak. A keletkező atomgőz rétegvastagsága mintegy tizede a hagyományos 5 cm-es réses égővel előállítható atomgőznek. Ezért az atomizáció követésére tízszeres koncentrációjú oldatokat kell használni. A másik korlát, hogy a gyári égőrendszerek észlelési magasságát maximum 0 – 45 mm tartományban lehet változtatni. További probléma, hogy a lángkemence hőmérséklete adott, közel állandó érték. A kemence hőmérsékletét a lángösszetétellel csak korlátozott mértékben tudjuk változtatni. Többek között e korlátok felszámolása érdekében terveztünk és építettünk meg egy új anyagvizsgáló módszer részét képező prototípus készüléket, a termospektrométert.

3. A termospektrométer létrehozása

3 tézis: A termospektrométer szabályozottan fűthető stacionárius kemencéjében kontrollált atmoszféra alatt térben és időben elkülönítve követhetőek a minta átalakulási folyamatai spektroszkópiai módszerekkel 200 mm-es magasság mentén.

A módszer központi egysége egy 1750 °C-ig szabályozottan fűthető speciális, stacionárius kemence, melynek egymástól 10 mm-re levő fűtött szilícium-karbid falai között szilárd minták, folyadékok nanorészecskéi, vagy gázok molekulái alulról felfelé haladva a vegyületformától függően, térben és időben termikusan eltérő módon alakulnak át. A termikus átalakulások során keletkező molekulák, atomok, ionok képződését, bomlását a kemence 200 mm magassága mentén spektrál-lámpák keskeny fénynyalábjával végig tapogatva közvetlenül követni tudjuk. A termospektrométer vázlatát a 3. ábrán láthatjuk.



3. ábra. A termospektrométer felépítése. 1) szilícium-karbid fűtött lap, 2) fűtőszál, 3) hőmérséklet-szabályozó termoelem, 4) hűtővíz csatlakozás, 5) mintabeviteli csomák, 6) segédgáz csatlakozás, 7) a spektrállámpa fényét a kemencéhez vezető száloptika, 8) akromatikus lencserendszer, 9) a kemencéből kilépő fényt a spektrométerhez vezető száloptika, 10) száloptika pozicionáló kar, 11) léptetőmotor

A bejuttatott száraz minta aeroszol a lapok közötti térben stacionárius, lamináris áramlással halad felfelé. Az átalakulási folyamatokat különböző spektroszkópai módszerekkel (fényszórás, UV-VIS, IR, AAS, OES) lehet követni. A kemencébe belépő, illetve a kemencéből kilépő fényt száloptika vezeti, ami egy léptetőmotorral pozícionálható tartószerkezethez van rögzítve.

A bemutatott termospektrométer hosszú távú, stabil, reprodukálható működésének az egyik kritikus feltétele, hogy a mintaaeroszol - függöny a kemence tengelysíkja mentén végig megtartsa az alakját, ne érjen a kemence fűtött falához. A kvarc lángkemencével nyert tapasztalatokat felhasználva, a mintanyaláb lamináris áramlását biztosítandó a nyaláb két oldalán, a kemence belső falai mentén úgynevezett formázógázt vezettem. A formázógázt a kemence tetején léptettem be a falak mögötti térbe. Az ott elhelyezett fűtőszálak között a gáz előmelegszik és a fűtött fal alján kialakított résen lép be a kemencetérbe és csatlakozik a felfelé áramló aeroszolnyalábhöz.

A kidolgozott termospektrométer kemencetérébe a mintaadatokat hidraulikus nagynyomású porlasztással (HHPN) juttattam be. Ennek a porlasztásnak a pneumatikus porlasztással szemben a jóval nagyobb mintabeviteli határfok mellett az a nagy előnye, hogy a porlasztás nem porlasztógázzal történik. Ezért a keletkező aeroszol a ködkamrából tetszőleges sebességgel szállítható a kemencébe. Ezzel a minta tartózkodási idejét a stacionárius kemencében széles határok között változtathatjuk.

Az elővizsgálatok azt mutatták, hogy a nedves aeroszolt nem célszerű a kemencébe juttatni, mert az adott tartózkodási idő mellett túl hosszú ideig, azaz a kemence túl nagy magasságáig tartana a cseppek bepárlódása. Kevés észlelési magasság maradna a további termikus folyamatok vizsgálatához. E probléma kiküszöbölésére a minta elporlasztott nedves aeroszolját, a kemencébe lépés előtt oldószer-mentesítő (deszolvatáló) egységen vezetjük keresztül. A kemencébe így mindig a minták száraz aeroszolja lép nanorészecskék formájában.

B) Higany- és kadmiumsók atomizációja reaktív és inert közegben

4. Kadmiumsók atomizációja lángban és lángkemencében

Acetilén – levegő lángban a kadmiumsók (acetát, klorid, nitrát, perklorát, szulfát) atomizációs sajátosságai igen kedvezőek. Ezt igazolja, hogy mind az oxidáló ($C/O = 0,3$), mind a sztöchiometrikus ($C/O = 0,4$), mind pedig redukáló ($C/O = 0,7$) acetilén-levegő lángban az atomizáció már a reakciózóna közvetlen környezetében is független a sók fizikai-kémiai tulajdonságaitól. A láng legalsó zónáiban is a különböző sókból származó atomok eloszlása pontosan megegyező. A termikus bomlási folyamatok és az atomizáció azonos módon, az elemformáktól függetlenül megy végbe a láng reaktív gyökeinek jelenlétében.

Az elválasztott terű háromréses égővel történő mérések esetében csak kis észlelési magasságokban tértek el a sók atomizációs görbéi, ami a reaktív gyököket nagy koncentrációban tartalmazó reakciózóna elkerülésének tulajdoníthatunk. A vizsgált kadmiumsók közül 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 szolgáltattott. A másik három só (nitrát, perklorát, szulfát) ebben a lángban is teljesen azonos mértékben atomizálódik.

4. tézis: A kvarc lángkemencében vizsgált azonos koncentrációjú kadmiumsók egymástól eltérő módon és mértékben atomizálódnak, szemben a hagyományos AAS módszerekkel, ahol a sók atomizációja között nem lehet különbséget tenni.

A kvarc lángkemencében az atomizációs folyamatok teljesen inert körülmények között, reaktív gyökök kizárásával, tisztán termokémiai bomlások útján mentek végbe. A kvarc lángkemencében a kadmium-kloridból képződik a legnagyobb arányban alapállapotú atom. Atomizáció szempontjából a klorid után a második helyet a kadmium-nitrát foglalja el. Előbbieknél mérsékeltabb hatásfokú, de közel azonos mértékű és ütemű az acetát és a szulfát atomizációja. Kissé meglepő, ismerte általában a

perklorátok viselkedését nagy hőmérsékleten, hogy a kadmium-perklorát ezen a hőmérsékleten a legkevésbé atomizálódik. A perklorátból körülbelül negyedannyi kadmiumatom képződik, mint kadmium-kloridból.

4. Higanyvegyületek termospektrometriás vizsgálata

Higanyvegyületek hagyományos termoanalitikai TG görbéire az a jellemző, hogy néhány száz °C-on a vegyület tömege szűk hőmérséklet-intervallumban nullára csökken, azaz a minta teljes tömege eltávozik a mintatartó tégelelyből. A higanyvegyületek és az elemi higany nagy illékonyasága miatt ezekből a hagyományos termikus vizsgálatokból nehéz megállapítani a vegyületek közötti különbségeket, még kevésbé, hogy a hőfolyamatban milyen arányban keletkeznek alapállapotú szabad atomok. Ezért nagy jelentőségű a kidolgozott termospektrometria, mert ennek segítségével először tudunk inert atmoszférában és különböző hőmérsékleten összehasonlítást tenni higanyvegyületek atomizációjának üteméről és mértékéről.

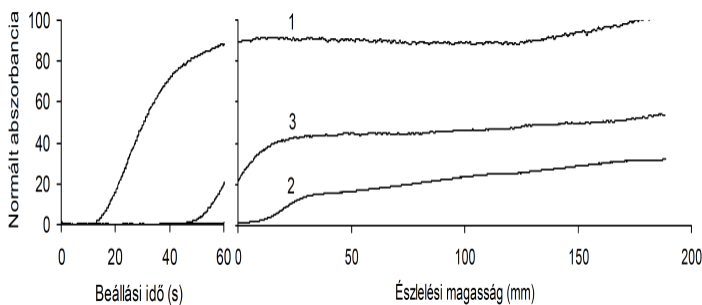
5. tésis: A termospektrométer lehetőséget biztosít az eddigi módszerekkel nehezen vizsgálható, illékony higanyvegyületek termikus bomlásának, atomizációjának tanulmányozására.

A termospektrogram az atomképződés tanulmányozásakor két fontos adattal jellemezhető. Egyik 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 függnnek. Vizsgálataim során a tartózkodási időt a mintabeviteli sebességgel állandó értéken tartottam. Az atomizálás sebességét a kemence hőmérsékletének változtatásával szabályoztam.

6. tésis: A higánysók már a termospektrométer legabó, 0-3 mm észlelési magasságában egymástól eltérő módon és eltérő mértékben atomizálódnak. Az itt tapasztalt különbségek a vizsgált vegyületek termikus tulajdonságainak a következményei.

A különböző higany-sók esetében már a kemence legalsó 0-3 mm-es észlelési magasságban eltérő a képződő atomkoncentráció.

A görbék felvétele során technikailag úgy jártam el, hogy a mintabevitel megindítását követően adott ideig a fénynyalábot a kemence alsó pontján tartottam. Ezért a görbék 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 telítettség közeli állapotot. A fénynyalábot 60 másodpercig tartottam a kemence alsó pontján, majd elindítottam a léptetőmotort, s ezzel az atomeloszlás vizsgálatát a kemence teljes magassága mentén.



4. ábra A higany(II)-formiát (1), -acetát (2) és -propionát (3) atomizációs termospektrogramja 300 °C-on argon atmoszférában.

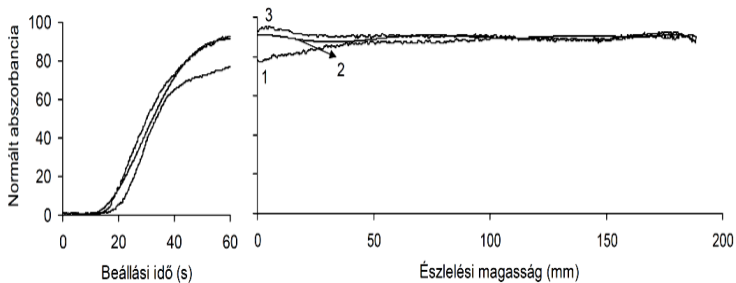
7. tétel: A Hg(II)-formiát, -acetát, -propionát homolog sorba tartozó sók termikus stabilitásának sorrendje kis hőmérsékleteken megegyezik a homolog sorrenddel, 900 °C -on azonban a vegyületek atomizációja szempontjából a termikus különbségek már nem érvényesülnek.

Az 4. ábrán a kemence 300 °C hőmérsékletén a higany-formiát, -acetát és -propionát termikus bomlási folyamatát követhetjük a higanyatom képződésén keresztül. A görbék első 60 másodperces szakasza jól mutatja, hogy a három elemorganikus vegyület termikus viselkedése jelentősen eltér egymástól. A higany-formiát esetén a 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 még 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 telítésközelit 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.

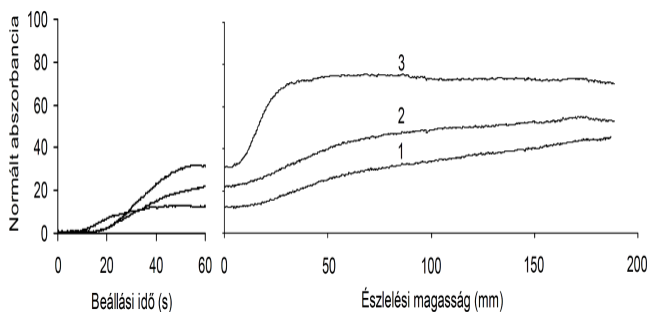
Az előbbi higanyvegyületek atomizációjában mutatkozó különbségek 900 °C-on gyakorlatilag megszűnnek (5. ábra). Érdekes a higany-propionát viselkedése a hőmérséklet növekedésével. 300 °C-on a propionát atomizációja a formiáthoz és acetáthoz képest a kemence teljes magassága mentén a legkisebb mértékű. 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.



5. ábra A higany(II)-acetát (1), –propionát (2) és –formiát (3) atomizációs termospektrogramja 900 °C-on argon atmoszférában.

8. tétel: 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 feltehetően szulfidon keresztül atomizálódik, amely előnyös forma az atomképződés szempontjából.

Egy másik kísérletsorozatban higany-pszeudohalogenid vegyületek atomizációját vizsgáltam. A 6. ábrán a kálium-dijodo-dibromo-merkurát(II), higany(II)-cianid és higany(II)-tiocianát 700 °C-on argon atmoszférában felvett bomlási görbéit mutatom be. A három szervesetlen higany-vegyület atomizációja minden hőmérsékleten eltérő. A higany-rodanidból nemcsak 700 °C-on, hanem minden hőmérsékleten nagyobb arányban szabadul fel szabad atom, mint a cianidból és bromo-jodo-merkurátból. A rodanid többletől eltérő atomizációjának valószínű oka, hogy a bomlása szulfidon keresztül történik, amelyből irodalmi adatok szerint könnyebb az atomok felszabadulása, mint a halogenidekből, pszeudohalogenidekből.



6. ábra. Higansók atomizációja a termospektrométerben argon atmoszférában 700 °C-on. 1) Kálium-dijodo-dibromo-merkurát(II), 2) Higany(II)-cianid, 3) Higany(II)-tiocianát

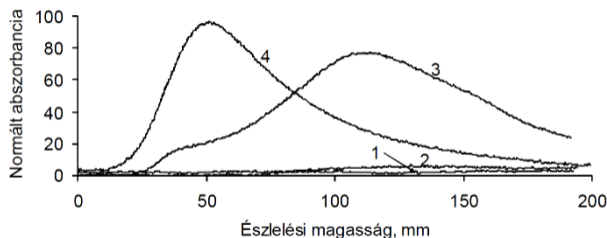
6. Kadmiumvegyületek termikus spektrometriás vizsgálata

9. tézis: A kadmiumsók 600 °C alatt inert körülmények között nem atomizálódnak mérhető mennyiségben, nagyobb hőmérsékleteken pedig a termospektrogramjaik maximumgörbéit írják le.

Az első szembeötlő különbség a higany- és kadmiumvegyületek atomeloszlás-görgei között a kadmium atomeloszlásának maximumgörbe jellege, aminek részben geometriai okai vannak. A mintanyaláb a kemencében felfelé haladva a laterális diffúzióknak köszönhetően kiszélesedik, így a fényútba eső atomkoncentráció csökken. Másrészt nem kizárt valamilyen szabad kadmiumatom fogyasztó rekombinációs folyamat sem, amit eddig nem sikerült mérésekkel a látástanunk.

10. tézis: A kadmium-perklorát atomizációja 700 °C-on indul meg robbanásszerűen, a hőmérséklet további emelésével az atomképződésnek mind a sebessége, mind a mértéke nő.

600 °C alatt a vizsgált kadmiumsók egyike sem szolgálatott jelentős mértékben alapállapotú atomokat. A kadmiumsók termospektrometriás viselkedését a Cd(II)-perklorát bomlásán keresztül szemléltetjük (7. ábra).

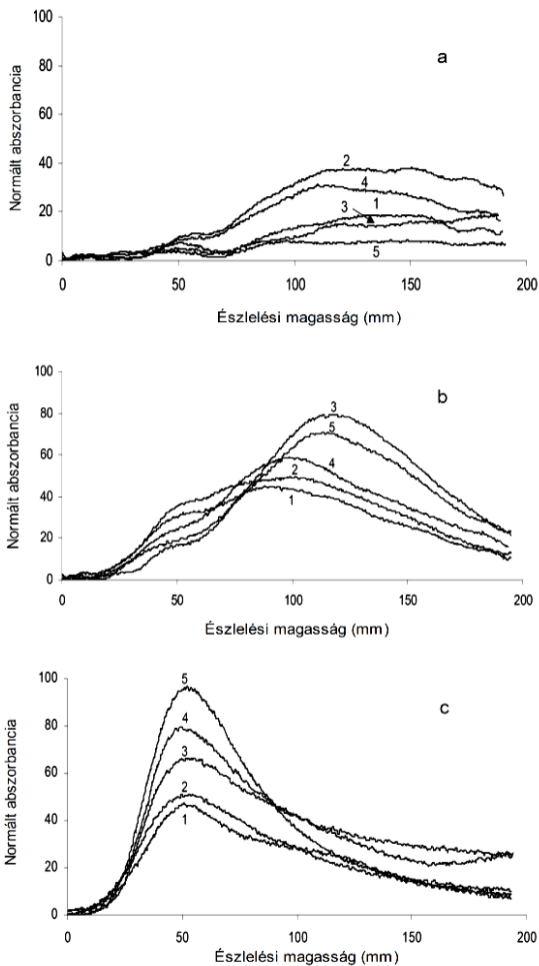


7. ábra. A kadmium-perklorát atomizálódása a termospektrométerben argon atmoszférában különböző hőfokokon. 1) 600 °C, 2) 650 °C, 3) 700 °C, 4) 800 °C

A kvarc lángkemencés eredményekkel összhangban 600 °C és 650 °C hőmérsékleten a kadmium-perklorát nagyon kis mértékben atomizálódik. 50 °C-kal emelve a hőmérsékletet, 700 °C-on a kadmium atomok képződése robbanásszerűen megnő. A hőmérséklet további növelésével (800 °C-on) az atomizáció megindulásához, és az atomok képződéséhez az áthaladó száraz aeroszolnak jóval kisebb tartózkodási időre van szüksége. 700 °C-on az abszorbancia maximuma 115 mm észlelési magasságnál van, 800 °C-on viszont a maximális atomkoncentráció a kemence 50 mm-es magasságánál mérhető.

11. tézis: Az öt vizsgált kadmiumsó (acetát, nitrát, klorid, perklorát, szulfát) két egymással veisengő 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.

Összehasonlítottam öt kadmiumsó (klorid, acetát, nitrát, szulfát, perklorát) atomizációját a termospektrométerben (8. ábra). A vizsgált kadmiumsók száraz aeroszolja, 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 szükség a bomláshoz. Kis mértékben azonban már ezen a hőmérsékleten is észlelhető a bomlásnak egy másik reakcióútja, amely korábban, a kemence 50 mm-es magasságában játszódik le. 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.



8. ábra A kadmium sók atomizációja **A** 650 °C, **B** 700 °C, **C** 800 °C hőmérsékleten. 1) CdCl₂, 2) Cd(Ac)₂, 3) Cd(NO₃)₂, 4) CdSO₄, 5) Cd(ClO₄)₂

Ez megmagyarázza 650 és 800 °C-on a sók atomizációjának mértékében és sorrendjében tapasztalható változásokat. Míg 650 °C-on a többihez képest a kadmium-acetát atomizálódott a legnagyobb mértékben és e mechanizmus szerint a perklorátból képződött a legkevesebb atom, 800 °C-on viszont éppen a perklorátból képződik a legnagyobb koncentrációban szabad atom. Az acetát pedig a kloridhoz hasonlóan a legkevésbé atomizálódik.

A különböző mérőrendszerekkel végzett vizsgálataim alapján azt az általános következtetést lehet levonni, hogy ha minél inkább kizárjuk a reaktív komponensek szerepét a termikus bomlási folyamatokból, az atomizálási folyamatokban annál inkább érvényesülnek az anyagok termikus tulajdonságaiban meglévő különbségek. A kadmiumsók inert közegben végbemenő atomizációjának a sorrendje például 800 °C-on jó egyezést mutat azok olvadáspontjának sorrendjével.

IV. Az eredmények hasznosítási lehetőségei

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 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 termospektrometria a klasszikus termoanalitikai módszereket nem helyettesíti, viszont jól kiegészíti őket. Megerősítheti, illetve megcáfolhatja az anyagok termikus bomlásáról kialakított eddigi tudásunkat.

Amennyiben a készüléket molekuláspektroszkópiai módszerekkel (UV-VIS, IR spektrometria) kapcsoljuk össze, lehetővé válik szerves anyagok pirolízis folyamatainak követése, a

képződő gáztermékek azonosítása. Így hasznos információkat nyerhetünk például a hulladékégetés termikus követéséről, modellezéséről, illetve a szénhidrogén származékok krakkolásának szabályozásáról.

A célnak az felelne meg legjobban, ha a kemencét egy folytonos fényforrású atom- és molekulaszpektrométerrel kapcsolnánk össze. Így egy készülékkel lehetne a fényszórásos, a molekulaabszorpció, molekulaemissziós, atomabszorpció, atomemissziós méréseket végezni.

Mivel a kemence szabályozhatóan fűthető terén nanorészecskék haladnak keresztül, a termospektrometria alkalmas lehet nanorészecskék folyamatos üzemű, szabályozott preparálására is.

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

Amennyiben megvalósul az analitikailag hasznos teljes magasság egyidejű átvilágítása, illetve az egyidejű detektálás, a termospektrométer alkalmas lesz speciációs analitikai vizsgálatokra. A különböző termikus tulajdonságú vegyületek a kemence eltérő magasságaiban bomlanak, atomizálódnak, így költséges kromatográfiás technikák nélkül vizsgálhatjuk egy elem különböző kötési formájú vegyületeit.

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

V. Tudományos publikációk

Az értekezés alapját képező közlemények

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,

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,

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

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 faktorról 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., Kapitány 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

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

Krómspeciacíós 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.

Krómspeciacíós módszerek kidolgozása és alkalmazása környezeti mintákra 51. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2008, Nyíregyháza, Hungary, p. 116

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

Separation/pre-concentration 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 Said, 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 Said, 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

1. Nagy D., Béni Á., Posta J.

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

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

2. D. Nagy, F. M. Elsaid, S. Kapitány, A. Béni, E. Orosz, J. Posta

Separation/pre concentration 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. Karaffá, 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