

dc\_496\_12

**MTA doktora értekezés tézisei**

**LÉZER ÉS PLAZMA ALAPÚ ANALITIKAI  
ATOMSPEKTROMETRIAI MÓDSZEREK FEJLESZTÉSE**

**Galbács Gábor**

Szegedi Tudományegyetem  
Természettudományi és Informatikai Kar  
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék



2012

## 1. A KUTATÁSOK HÁTTERE ÉS CÉLKITÚZÉSEI

A lézerek 1960-as években való megjelenése, majd áruk csökkenését és megbízhatóságuk javulását követő elterjedése az elmúlt évtizedekben igen jelentős fejlődést hozott nem csak az ipari és műszaki területeken, hanem a spektrometria területén is. A lézerek nagymértékben monokromatikus, nagy intenzitású, jól kollimált fénynyalábja (hogy csak néhányat említsünk a fontosabb jellemzők közül) lehetővé tette, hogy a már ismert spektrometriai módszereket nagyobb szelektivitással, nagyobb érzékenységgel és flexibilitással, sőt akár távolról is meg lehessen valósítani. Ezeket az előnyös jellemzőket egyes lézer fényforrások esetében még továbbiak, így például a hangolhatóság és az impulzusüzemű működés (egyes esetekben óriási csúcsteljesítmény) egészítették ki, amelyek révén forradalmian új spektrometriai megoldások (pl. cavity ringdown spectroscopy, CRDS; wavelength-modulation diode laser atomic absorption spectrometry, WM-DLAAS; light detection and ranging, LIDAR; laser induced breakdown spectrometry, LIBS), és speciális mintabeviteli technikák (pl. matrix-assisted laser desorption/ionization, MALDI; laser ablation, LA) is születtek. Mára korábban elérhetetlennek hitt analitikai teljesítményjellemzők is elérhetőkké váltak – ha egyelőre még jobbára csak a kutatólaboratóriumokban is - gondoljunk példaként az akár egyetlen atom detektálási képességét kínáló, kavitás alapú lézer spektrometriai módszerekre. A lézer fényforrások közül az elmúlt évtizedekben elsősorban az impulzusüzemű szilárdtest lézerek, a diódalézerek és a hangolható festéklézerek tűntek ki sokoldalúságukkal a spektrometriában.

Mindez azonban nem jelenti azt, hogy ne lenne helye további fejlesztéseknek, analitikai célú kutatásoknak. Éppen ellenkezőleg, a sok esetben már lefektetett fizikai mérés-technikai alapok, valamint a kiforrott technikai konstrukciójú lézer fényforrások és félvezető mátrix alapú fotodetektorok felhasználásával épített, az elmúlt körülbelül egy évtizedben megjelent korszerű kereskedelmi lézer spektrométerek kiváló alapot jelentettek az analitikai célú spektrokémiai kutatások számára (pl. Raman, LIBS, MALDI). A legtöbb lézer spektrometriai területen a valós minták elemzése csak napjainkban kezdődött meg (a korábbi kutatásokban leginkább szintetikus vagy nagymértékben egyszerűsített mátrixú mintákat vizsgáltak) így az analitikai potenciál tényleges felmérése éppen hogy csak elindult. Az a tény, hogy a szakirodalomban ma évente több ezer lézeres analitikai spektrometriai folyóiratközlemény jelenik meg, jól jelzi ezen kutatások intenzitását.

A plazma atomspektrometriai módszerek fejlődése, amely a lézer spektrometriával nagyjából egyidőben indult, mára már olyan nagy teljesítőképességű, rutinszerűen alkalmazott, az elemanalitikai laboratóriumok megbízható „hátaslovaiként” működő spektrométereket eredményezett, mint pl. az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-AES) és az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS). A fejlődés ezen a területen sem állt meg, de az utóbbi években bizonyos mértékben kissé más irányt vett. Bár az ICP-AES és ICP-MS kutatások továbbra is intenzívek, az érdekesebb új eredmények, lehetőségek talán mégis inkább a ködkisülési optikai emissziós spektrometria és tömegspektrometria (GD-OES/MS), valamint a miniatürizált plazma

atom/sugárforrásokkal megvalósított atomspektrometria területén születnek. A harmadik, jelenleg még az előbbi kettőnél is népszerűbb kutatási terület a LIBS spektrometria, ami egy igazán érdekes határterületi esetet képvisel, hiszen egyaránt tekinthető lézer és plazma alapú atomspektrometriai módszereknek.

A legutóbbi fokozatszerzésem óta eltelt időszakban, amint az az analitikai kémiában oly gyakori, igen szerteágazó területeken végeztem kutatásokat. A sokféle eredmény közül értekezésem anyaga számára csak azon jelentősebbeket választottam ki, amelyek a lézer és plazma alapú analitikai atomspektrometria területére esnek. Az elsődlegesen bevetésre került analitikai atomspektrometriai módszerek a lézer indukált plazma spektrometria, a diódalézeres atomabszorpciós és atomfluoreszcenciás spektrometria, valamint az induktív csatolású plazma atomemissziós és tömegspektrometria voltak. Munkám során általános célkitűzésem mindvégig ezen atomspektrometriai módszerek analitikai teljesítőképességének javítása, felmérése és jelképzési folyamatainak megismerése, valamint azok eszközeinek és adatkiértékelési eljárásainak fejlesztése volt. Fontosnak tartottam mindezek mellett azt is, hogy a kidolgozott módszerek alkalmazhatóságát szintetikus és valós, összetett minták esetében is bizonyítsam.

Annak ellenére, hogy az analitikai lézer és plazma atomspektrometriai kutatások immár több évtizede világviszonylatban korszerű és népszerű kutatási területnek számítanak, az értekezésemben lejegyzett saját kutatásaimnak Tanszékünkön, illetve Egyetemünkön sajnos nincs számottevő közvetlen előzménye. Meg kell említeni ugyanakkor, hogy a lézerfizika területén általában és egyes lézeres anyagmegmunkálási vagy lézeres molekuláspektrometriai módszerek tekintetében konkrétan, Egyetemünk Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéke nemzetközi viszonylatban is jelentős kutatóhelynek számít, amelynek közelségére egyes kutatási projektek megvalósítása során én is támaszkodhattam. Magyarországon emellett természetesen az analitikai plazma atomspektrometriai kutatásoknak (pl. ICP-AES, ICP-MS, mikrohullámmal indukált plazma atomemissziós spektrometria) is igen komoly hagyománya és nemzetközi szinten elismert eredményei vannak. Tudomásom szerint azonban a jelen munka az első analitikai kémiai tárgyú akadémiai doktori értekezés az országban, amely (legalább részben) a lézeres analitikai atomspektrometria témájában született. Úgy is tekinthető tehát, hogy a területen elért eredményeim, valamint az általam kifejlesztett eszközök hozzájárultak az érintett analitikai kutatási irányvonalak meghonosításához is.

## **2. MÓDSZEREK ÉS ANYAGOK**

A lézer indukált (letörési) plazma spektrometriai kísérletek többségének kivitelezését többszörös lézerimpulzusok kibocsátására alkalmas LIBS (multi-pulse LIBS, MP-LIBS) berendezésekkel végeztem. Ezek a kísérleti rendszerek egy Nd szilárdtestlézer fényforrást tartalmaznak, amellyel szabályozható számú, egymást időben szorosan (néhány tíz  $\mu$ s)

követő, kb. 10 ns időtartamú és 1,06  $\mu\text{m}$  hullámhosszúságú, kolineáris lézerimpulzusok bocsáthatók ki. Az optikai rendszer egy mikroszkóp köré épül, amely lehetővé teszi a lézertény mintára történő hatékony fókuszálását, a mintafelület nagy nagyítású megfigyelését és a minta megfelelő pozicionálását is. A lézer működésével pontosan szinkronizált spektrometriás adatgyűjtést töltéscsatolt (CCD) detektorral ellátott spektrométerekkel végeztem. A kísérletek során a lézer impulzussorozat struktúráját és energiáját fotodetektorokkal (fotodióda, piroelektromos detektor, stb.) és gyors digitális tároló oszcilloszkópokkal követtem. A keltett plazma jellemzőit (pl. plazmadiagnosztika), az emissziós spektrum időbeli és térbeli változásait, valamint a plazma által indukált gázfázisú reakciókat részletesen vizsgáltam az impulzusstruktúra, a spektrális adatgyűjtés paramétereit, továbbá a minta típusa függvényében. Profilometria és (ultra)mikroszkópiás módszerek alkalmazásával vizsgáltam emellett a létrejövő ablációs kráterek jellemzőit is. A kísérletek döntő többségében mintaként szilárd halmazállapotú, bizonylatolt összetételű ötvözet vagy analitikai tisztaságú fém mintákat alkalmaztam.

Egymódusú diódalézer fényforrásokkal végzett atomspektrometriai kísérleteimet részben saját fejlesztésű, részben kereskedelmi forgalomban kapható meghajtó elektronikai eszközökkel (pl. áram- és hőmérsékletszabályzó egységek) végeztem. Acetilén-levegő láng, valamint argon induktív csatolású plazma atomforrásokban diódalézeres atomabszorpciós és atomfluoreszcencia spektrometriai kísérleteket végeztem alkálifémek és alkáliföldfémek meghatározására. A diódalézer fényforrások analitikai atomspektrometriai alkalmazását segítő (pl. az emissziós hullámhosszat konvertáló vagy a hangolási tartományt javító célú) kísérleti elrendezéseket építettem és azok működését fotoelektron-sokszorozó (PMT) detektoros és száloptikás CCD detektoros spektrométerek alkalmazásával teszteltem. Egyes kísérletekben hullámhossz-modulációs zajcsökkentő technikát alkalmaztam lock-in erősítő és gyors Fourier transzformációra képes (FFT) digitális oszcilloszkópok felhasználásával. A diódalézeres spektrometriai kísérletekben szintetikus és valós (pl. ásványvíz) oldatmintákkal dolgoztam.

Az új kalibrációs, jelnormalizációs és diszkriminációs adatkiértékelési eljárásokkal foglalkozó kutatásaim során a kidolgozott módszerek teljesítőképességének, alkalmazhatóságának vizsgálatára az UV-Vis spektrofotometria, az ICP-MS és LIBS módszereket használtam. Mintaként szintetikus oldatminták, ötvözetminták, valamint papír és nyomatminták szolgáltak.

Kutatásaim egy további részében mintabeviteli és mintaelőkészítési módszereket dolgoztam ki változatos kvantitatív analitikai mérési feladatok céljára. Ezeket a módszereket minden esetben ICP-AES vagy ICP-MS spektrometriával összefüggésben dolgoztam ki és alkalmaztam.

### 3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Több, speciális szilárdtestlézer és száloptikás spektrométer alkalmazásával épített LIBS kísérleti rendszer segítségével az irodalomban az elsők között mutattam meg, hogy kettőnél több (legfeljebb hat) kolineáris lézerimpulzus, valamint időben és térben integráló detektálás alkalmazásával (MP-LIBS) mind az egyimpulzusos LIBS (SP-LIBS), mind a kétimpulzusos LIBS (DP-LIBS) analitikai teljesítményjellemzőinél jelentősen jobb jellemzőket lehet elérni. Tucatnyi elem (Cu, Zn, Al, Sn, Pb, Mg, Cr, Fe, Au, C, Si, Ca, Mn, stb.) számos atom- és ionvonalának emissziós viselkedése és az analitikai teljesítményjellemzők, valamint a kísérleti paraméterek hatásának részletes tanulmányozása után a következő analitikai jellemzést adtam az MP-LIBS módszerről {D15, D29, D46, D55, D57}:

1.1. Az atomvonalak jelintenzitása minden esetben erősen nő az impulzusszám növekedésével. A jelnövekedés az atomvonalak (gerjesztési energia  $\leq 7\text{eV}$ ) esetében konzekvensen jelentkezik és nemcsak a nettó, hanem az impulzusszámmal normált intenzitás is nő. Az ionvonalak esetében vegyes viselkedést figyeltem meg az impulzusszám függvényében; egyes ionvonalak hasonlóan viselkedtek, mint az atomvonalak, más ionvonalaknál azonban a normalizált intenzitásgörbék gyakorlatilag nem mutattak növekedést az impulzusszám függvényében.

1.2. Az időben és térben integrált detektálású MP-LIBS kalibrációs görbék lineáris dinamikus tartománya az impulzusszámmal növekszik és legalább egy nagyságrenddel szélesebb, mint akár az SP-LIBS, akár a DP-LIBS kalibrációs görbéké. A linearitás még az "erős" spektrumvonalak esetében is több tíz százalék koncentrációig (egyes esetekben akár 100%-ig) fennáll.

1.3. Az ismételhetőség nagymértékben javul, a legtöbb esetben 5% RSD körüli értékek is elérhetők. Ez az adat az SP-LIBS jelek ismételhetőségével összehasonlítva többszörös, a DP-LIBS ismételhetőséghez képest másfélszeres javulást jelent.

1.4. A javuló érzékenység és javuló ismételhetőség közös hatásaként a kimutatási határok értékében is jelentős javulás következik be az MP-LIBS metodológia alkalmazásával. A kimutatási határok értékei általában egy nagyságrenddel csökkentek hatimpulzusos MP-LIBS esetén, még a DP-LIBS esethez képest is.

2. Az analitikai teljesítményjellemzők fentebb ismertett, jelentős javulásának okait vizsgálva tiszta fém, valamint többrétegű fémmintákon végrehajtott kísérletek segítségével

bizonyítottam, hogy a többszörös, egymást kolineárisan, legfeljebb néhány tíz mikroszekundum időbeli késleltetéssel követő, kb. 10 ns időtartamú lézerimpulzusok hatására atmoszférikus körülmények között lejátszódó ablációs és plazmaképződési folyamatok között kölcsönhatás áll fenn. A lejátszódó fundamentális folyamatok tanulmányozása révén a következő megállapításokat tettem {D28, D29, D53, D54, D56}:

- 2.1. A létrejött ablációs kráterek profilometriás és mikroszkópiás vizsgálata révén megmutattam, hogy az ablációs ráta az impulzusszámmal a lineárisnál gyorsabban nő. Réz céltárgy esetében például az ablált anyagmennyiség négytagú impulzussorozat esetén közel hatszorosa volt a négy, önálló impulzus által előidézettnél.
- 2.2. A kolineáris MP-LIB plazmák morfológiájának és időbeli fejlődésének nagy időfelbontású kamerával végzett tanulmányozása révén megállapítottam, hogy az első beérkező lézerimpulzus által keltett plazma kisebb fényességű, jelentősen kisebb maximális térfogatú, kisebb lineáris terjedési sebességű és jelentősen rövidebb élettartamú, mint a követő impulzusok által keltett plazmák vonatkozó adatai. A képfelvételek igazolták az egyes lézerimpulzusok által keltett (illetve „újraszított”) MP-LIB plazmák kölcsönhatását.
- 2.3. Megvizsgáltam az egy impulzussorozatban belül az egyes követő kolineáris impulzusok által keltett LIB plazmák hőmérsékletét a Saha-Boltzmann módszer alkalmazásával. A plazma hőmérsékletet 20000-25000 K értékűnek találtam és megállapítottam, hogy a második lézerimpulzushoz tartozó plazma hőmérséklete szignifikánsan magasabb, mint az elsőé, azonban a későbbi plazmák hőmérséklete nem magasabb a másodikénál.
- 2.4. Az MP-LIB plazmák térben integrált, vonalas és folytonos emissziójának időbeli lefolyása tanulmányozásának eredményei azt mutatják, hogy a nagy gerjesztési energiájú vonalak emissziója a folytonos spektrális háttérhez hasonlóan időben lépcsőzetes lefutású, míg a kis gerjesztési energiájú (< kb. 7 eV) vonalak emissziója időben folytonos, az utolsó lézerimpulzus beérkezése után is kimondottan lassú lecsengésű. Megmutattam, hogy a lépcsőzetes időbeli intenzitásgörbét produkáló emissziós görbék időlépcsője jó egyezésben vannak a lézerimpulzusok beérkezési idejével, ami azt igazolja, hogy nagy gerjesztési energiájú specieszek (főként ionok) gerjesztése számára az MP-LIB plazma csak azon rövid időszakban biztosít kedvező környezetet, amikor az újabb beérkező lézerimpulzus újrahevíti a plazmát és a plazmahőmérséklet a lehető legmagasabb. A folytonos háttéremisszió rövid élettartamú és hozzájárulása az integrált vonalintenzitáshoz a második impulzustól kezdve közel ugyanakkora,

vagyis időben integrált intenzitás adatok gyűjtése nem csökkenti a nettó analitikai jelet.

- 2.5. Az analitikai teljesítményjellemzők elért javulásában az impulzuskövetési időnek és a környező gázatmoszférának, valamint annak nyomásának is nagy jelentősége van; atmoszferikus körülmények között a fent felvázolt folyamatok legnagyobb mértékű kölcsönhatására leginkább a néhány  $\mu\text{s}$ -tól néhány tíz  $\mu\text{s}$ -ig terjedő tartományba eső impulzuskövetési idők esetén van lehetőség.
  - 2.6. Az analitikai teljesítményjellemzőkben elérhető javulás függ az alkalmazott optikai elrendezéstől is, és korlátos, vagyis nem fokozható az MP-LIBS impulzusszám növelésével és az integráló detektálás kihasználásával a végtelenségig. Tapasztalataim szerint az általam alkalmazott  $45^\circ$  alatt történő detektálás mellett az impulzusszámmal normált integrált nettó vonalintenzitások növekedése a 4-7 impulzus környékén megáll.
3. A fenti, MP-LIBS módszerhez kapcsolódó jellemzők analitikai hasznosítása és a teljesítőképesség felmérése céljából számos különböző szilárd mintatípus elemösszetételének vagy elemeloszlásának sikeres meghatározását is elvégeztem, az SP-LIBS spektrometriához képest kimagasló teljesítményjellemzők elérése mellett. Ide vonatkozó eredményeim közül kiemelhető az aranyötvözetek karátszámának meghatározása a standardizált tüzipróbával összemérhető pontossággal és precizitással, forrasztófém ötvözetek főkomponenseinek meghatározása az SP-LIBS módszerrel önabszorpció miatt már nem elérhető 40-60% koncentráció-tartományban, és a réz jó pontosságú meghatározása sárgaréz (Cu/Zn) ötvözetben a fémek eltérő párolgásából származó frakcionálódás ellenére {D5, D26, D32, D48, D52}.
  4. Az irodalomban elsőként mutattam rá, hogy az oxigén- és nitrogéntartalmú gázatmoszférában végrehajtott LIB plazmakeltés során képződő ózon és nitrogén-oxidok (NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>) abszorpciója bizonyos kísérleti körülmények mellett a plazma vonalas emisszóját számottevően csökkentő, spektrális zavaró hatást fejthetnek ki. A jelenség tanulmányozására egy olyan újszerű kísérleti elrendezést építettem, amely a plazma hatására keletkező molekuláris specieszek időfüggő abszorpciós spektrumának felvételét tette lehetővé. A kémiai rendszer viselkedését egy 14 reakciót tartalmazó kinetikai modellel írtam le, amely a gázatmoszféra komponensei és az LIB plazma által létrehozott specieszek közötti kémiai, valamint a sugárzás és nyomás indukálta reakcióutakat is figyelembe veszi. A modell a 0-200 s időtartományban jó egyezést mutatott a kísérleti adatokkal. A számítások azt mutatták, hogy atmoszferikus körülmények között minden LIB plazma képződése kb.  $2 \cdot 10^{12}$  ózonmolekulát generál {D11, D37, D44}.

5. Kifejlesztettem egy új, számítógépvezérelt meghajtó egységet diódalézer fényforrások meghajtására és hangolására, diódalézeres atomspektrometriai alkalmazások céljaira. Az egységgel szabályozható, stabilizált, maximum 1300 mA áramerősséggel hajthatók meg a diódalézer fényforrások, védettséget nyújt a be/kikapcsolásnál fellépő áram- és feszültséglökésekkel, valamint túlmelegedéssel szemben és nagyfokú hőmérséklet-stabilizálást (0,05 K) tesz lehetővé. Az egység kétirányú digitális számítógépes csatoló felülettel rendelkezik és maximum 10 kHz modulációs frekvencia használatát teszi lehetővé {D7, D39}.
6. Lítium direkt atomabszorpciós és atomfluoreszcenciás meghatározására elsőként építettem hangolható diódalézer fényforrással működő kísérleti elrendezést induktív csatolású plazma atomforrásban. A kísérleti paraméterek hatásának tanulmányozása és optimalítása után a DL-AAS-ICP módszerrel 150 ppb, a DLEAFS-ICP módszerrel 8 ppb kimutatási határt értem el, amelyek azóta is az irodalomban leírt legjobb értékek. Az épített DL-ICP-AFS kísérleti rendszerrel sikeresen és pontosan határoztam meg 12 különböző ásványvíz- és sóminta lítium tartalmát {D13, D42}.
7. Diódalézer fényforrással működő hullámhossz-modulációs atomabszorpciós spektroszkópai kísérleti elrendezést (WM-DLAAS) építettem Rb és Li meghatározására láng atomforrásban. A kísérleti paraméterek hatásának tanulmányozása és optimalítása után a Rb esetében 0,6 ppb, Li esetében 2,2 ppb kimutatási határt értem el, amely értékek az irodalomban eddig elért legjobb értékek. Tanulmányoztam a WM-DLAAS jel alternatív detektálási lehetőségeit is és megállapítottam, hogy egy digitális FFT analízátor segítségével a lock-in erősítő detektálással közel egyenértékű teljesítőképesség érhető el; az analízátor olcsóbb eszköz és ráadásul tetszőleges felharmonikuson lehetővé teszi a jel detektálását {D24, D31, D50}.
8. Kifejlesztettem egy új, a lineáris korrelációs együttható használatán alapuló kalibrációs eljárást (LCM), amely előnyösen alkalmazható minden többkomponensű, a komponenseket összemérhető koncentrációban tartalmazó szilárd minta összetételének spektroszkópai úton való meghatározására. Az eljárás a kalibrációhoz az egyik komponens tiszta állapotban felvett spektrumának és a változó összetételű kalibráló minták spektrumainak összehasonlításából származó lineáris korrelációs együttható értékét alkalmazza. Az eljárás jellemzőit matematikai és LIBS spektrometriai módszerekkel tanulmányozva a következőket állapítottam meg {D5, D26, D12, D32, D41}:
  - 8.1. A koncentráció függvényében kapott görbe minden esetben monoton és egyértékű, a kapott adatpontok kvadratikusan vagy köbösen polinommal minden esetben jól illeszthetők.



- 8.2. Rámutattam, hogy az LCM kalibrációs módszer egyik nagy előnye, hogy a kalibrációs görbék az alkalmazott spektrométer érzékenységének és/vagy alapvonalának lineáris megváltozása esetén is változatlanul használhatók. Ez a tény az analitikai spektroszkópia gyakorlatában lehetővé teszi, hogy kompakt, hordozható spektrométerek esetén az eltárolt kalibrációs görbéket hosszú időn keresztül használhassuk.
- 8.3. Megmutattam, hogy az LCM kalibrációs módszer másik nagy előnye robusztusságában rejlik, aminek közvetlen következményeként az LCM kalibrációs görbe pontjainak szórása (ismételhetősége) kb. egy nagyságrenddel jobb, mint az individuális vonalintenzitásoké.
- 8.4. Az LCM módszer érzékenységének javítására a spektrumok maszkolását javasoltam. Megállapítottam, hogy a minél nagyobb meredekség és minél kisebb görbület elérése érdekében a lehetőségekhez képest szimmetrikus érzékenységtű spektrumvonalak, háttérkorrekció és keskeny ablakszélességtű maszk alkalmazása javasolható.
- 8.5. Bináris mintákra zárt matematikai alakban felírtam, komponensenként egy-egy spektrumvonal alkalmazásával kapható LCM kalibrációs görbék egzakt alakját leíró összetett függvényt és megmutattam, hogyan lehet az LCM módszer alkalmazhatóságát többkomponensű mintákra is kiterjeszteni.
- 9.6. Az LCM módszer analitikai teljesítőképességét sikeresen demonstráltam számos bináris és többkomponensű ötvözet (pl. alumínium-, arany- és sárgaréz ötvözetek) LIBS spektrometriai elemzése során. Az LCM módszer esetében a klasszikus (direkt) kalibrációhoz képest az analitikai eredmények pontossága és precizitása jobb volt.
9. A fent ismertetett új kalibrációs módszer továbbfejlesztésével létrehoztam az általánosított lineáris korrelációs kalibrációs módszert (GLCM), amely feloldotta az LCM módszer teljes körű elemzésre és a koncentráció arányokra vonatkozó korlátait, ezzel általánosan, többkomponensű oldatminták mérésekor és nyomanalíziskor is felhasználhatóvá vált. A módosítás lényege, hogy egy ismert abszolút koncentrációjú belső vonatkoztató komponenst (R) adunk a mintához, és a két összehasonlított elem koncentrációtörtjét  $([X]/([X]+[R]))$  helyett a koncentráció arányt  $([X]/[R])$  vesszük fel a grafikonok x-tengelyére. A GLCM módszer analitikai jellemzőinek részletes matematikai és spektroszkópiai vizsgálata révén a következőket állapítottam meg {D12, D45}:

- 9.1. A GLCM kalibrációs görbék alakja monoton csökkenő és kisebb görbületű, mint az LCM módszerrel számított görbéké. A módszer megtartja az LCM módszer minden előnyét, ugyanakkor az [R] koncentráció szabályozása révén lehetővé teszi, hogy a kalibrációt kisebb abszolút koncentráció mellett végezzük el, mint amilyen koncentráció tartományban az ismeretlen minták meghatározása szükséges, ami megtakarítást tesz lehetővé a költséges nagy tisztaságú reagensek, kalibráló standardek felhasználásában.
- 9.2. Szerves színezékek oldatabszorpció UV-Vis spektrofotometriás, valamint két- és többkomponensű oldatminták ICP-MS elemzése révén bizonyítottam, hogy a GLCM kalibrációs módszer jó pontossággal (relatív hiba 1-5%) és precizitással használható többkomponensű oldatminták általános spektroszkópai mennyiségi meghatározására.
10. Új jelkorrekciós eljárást (TIB) dolgoztam ki LIBS spektrometriai alkalmazások számára, amely célja a nem tökéletesen párhuzamos lapokkal határolt (metszet-) minták translációja során a fókuszfoltból való eltávolodásból származó emissziós jelcsökkenés korrekciója. Az eljárás a teljes spektrális háttér hullámhossz szerinti integrációjából származtat egy korrekciós (normalizációs) tényezőt, annak a plazmahőmérséklettel való közvetett összefüggését kihasználva, és főleg a laterális elemeloszlási görbék felvételekor alkalmazható előnyösen. A módszer teljesítőképességét enyhén ék alakú Sn és Zn tisztafém mintákon teszteltem, majd azt sikeresen alkalmaztam a Baradla barlangból (Aggtelek) származó cseppkőminták Ca, Mg, C, O, Al, Si, Fe és Mn elemeloszlás-profiljainak geokémiai célú tanulmányozására {D30, D60}.
11. Megmutattam, hogy LIBS spektrometriai adatok alapján, adatmaszkolási műveletek és az átfedési integrál (OI), az eltérés-négyzetösszeg (SSD) és a lineáris korreláció (LC) függvényei segítségével sikeres diszkrimináció valósítható meg szilárd minták között olyan esetekben is, amikor a minták fő összetevői igen hasonló koncentrációban vannak jelen és a spektrumok eltérését lényegében csak a nyomszennyezők eltérő mintázata okozza {D32, D58}.
12. Szuszpenzió (slurry) mintabevitelen és ICP-AES mérésen alapuló analitikai eljárást dolgoztam ki vízben rosszul oldódó fémorganikus vegyületek kvantitatív fémtartalmának meghatározására. Az eljárás lényege, hogy a vegyület kis mennyiségét alkalmas szerves oldószerben feloldva, majd az oldatot intenzív keverés mellett vizes közegű, 0,005% koncentrációjú Triton X-100 tenzidoldatba csepegtetve stabil, olyan kis részecskeméretű ( $\leq 0,3 \mu\text{m}$ ) szuszpenzióhoz jutunk, amely az ICP-AES spektrométerbe közvetlenül beporlasztható. Az eljárás teljesítőképességét öt organoón karboxilát komplex vegyület öntartalmának meghatározása révén mértem fel. A visszanyerési tényezőre 101,8 és

106,6% közötti értékeket kaptam. Az analitikai eljárás nagy előnye gyorsasága és igen kis mintagénye; az elemzéshez mindössze 50 µg szilárd minta és kb. harminc perc elegendő. Az ónmeghatározás kimutatási határa a kísérleti körülmények között 70 µg/L értékűnek adódott {D3}.

13. Az ón-ólom bázisú (pl. ón-ólom vagy ón-ólom-ezüst) és az ólommentes (pl. ón-réz összetételű) forrasztófém ötvözetek oldatbavitelére és fémes összetevőinek meghatározására alkalmas ICP-AES módszert fejlesztettem ki. Az oldatbaviteli eljárás mindössze 100 mg ötvözetmintát igényel és sósav, valamint salétromsav váltott alkalmazásán alapul. Az eljárást hét, kereskedelmi forgalomban beszerezhető forrasztófém mintán sikeresen teszteltem {D32}.

#### 4. AZ EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI

Analitikai természetű kutatásokról lévén szó, kutatómunkám eredményeinek közvetlen hasznosíthatóságát elsősorban azok a sikeres atomspektrometriai alkalmazások jelzik, amelyekben a kidolgozott módszereket tényleges kvantitatív vagy kvalitatív elemzésekre használtam. Kutatásaim során mindvégig nagy hangsúlyt fektettem az analitikai alkalmazhatóság tesztelésére valós, összetett mátrixú (ipari vagy természetes eredetű) minták felhasználásával. Úgy gondolom, hogy ez az analitikai kémiai tárgyú kutatások alapvető feladatai közé tartozik - szemben sok más tudományterülettel, amely megelégszik módszerei alkalmazhatóságának pusztán elméleti (virtuális) vagy a végletekig leegyszerűsített összetételű szintetikus mintákon való demonstrálásával. Az elmondottak miatt a kidolgozott eljárások valós analitikai alkalmazásairól értekezésem minden fő fejezetében, de különösen 5. fejezetében, részletesen beszámolok. Úgy vélem, az 5. fejezet tartalma arra is jó példálul szolgál, hogy miként tudják az analitikai atomspektrometria korszerű módszerei más természettudományos területek kutatásait támogatni új tudományos eredményeinek elérésében.

Kutatómunkám eredményei ezen kívül bővítik az analitikai spektrometriai adatkiértékelés módszertanát is, különösen a kalibrációs és jelkorrekciós módszerek területén. Azt remélem továbbá, hogy az MP-LIBS spektrometria új, és a diódalézeres atomspektrometria újszerű területein kifejlesztett megoldások és kísérleti eszközök ezen spektrometriai módszerek elterjedéséhez és a jövőben rutinszerűen alkalmazható (kereskedelmi forgalmú) mérőműszerek konstrukciójának kialakításához is hozzájárulhatnak majd.

## 5. AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ KÖZLEMÉNYEK

**Közlemények referált szakfolyóiratokban és könyvekben<sup>1</sup>**

- {D1} I. Dékány, L. Túri, **G. Galbács**, J.H. Feindler: The effect of cadmium ion adsorption on the growth of CdS nanoparticles at colloidal silica particle interfaces in binary liquids, *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 195 (1997) 307-315.
- {D2} L. Túri, I. Dékány, **G. Galbács**, J.H. Feindler: Cadmium ion adsorption controls the growth of CdS nanoparticles on layered montmorillonite and calumit surfaces, *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 213 (1999) 584-591.
- {D3} **G. Galbács**, A. Szorcik., Z. Galbács, N. Buzás, T. Haraszti: Slurry nebulization ICP-AES spectrometry method for the determination of tin in organotin(IV) complexes, *Talanta*, 52 (2000) 1061-1067.
- {D4} K. Kordás, L. Nánai, **G. Galbács**, A. Uusimäki, S. Leppavuori, K. Bali: Reaction dynamics of cw Ar<sup>+</sup> laser induced copper direct writing from liquid electrolyte on polyimide surfaces, *Applied Surface Science*, 158 (2000) 127-133.
- {D5} **G. Galbács**, I.B. Gornushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Semi-quantitative analysis of binary alloys using laser induced breakdown spectroscopy and a new calibration approach based on linear correlation, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 1159-1173.
- {D6} K. Kordás, J. Békési, R. Vajtai, L. Nánai, G.S. Leppävuori, A. Uusimäki, K. Bali, T.F. George, **G. Galbács**, F. Ignác, P. Moilanen: Laser-assisted metal deposition from liquid-phase precursors on polymers, *Applied Surface Science*, 172 (2001) 178-189.
- {D7} **G. Galbács**, Z. Galbács, Zs. Geretovszky: Construction and characterization of a diode laser system for atomic spectrometric experiments, *Microchemical Journal*, 73 (2002) 27-38.
- {D8} A. Szász, B. Barna, Z. Gajda, **G. Galbács**, M. Kirsch-Volders, M. Sente: Effects of continuous low-dose exposure to organic and inorganic mercury during development on epileptogenicity in rats, *Neurotoxicology*, 23 (2002) 197-206.
- {D9} Z.M. Galbács, **G. Galbács**: Chemical aspects of the dangers of cigarette smoke, *Central European Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 8 (2002) 213-220.
- {D10} K. Niesz, A. Siska, I. Vesselényi, K. Hernádi, D. Méhn, **G. Galbács**, Z. Kónya, I. Kiricsi: Mechanical and chemical breaking of multiwalled carbon nanotubes, *Catalysis Today*, 76 (2002) 3-10.
- {D11} I.B. Gornushkin, C.L. Stevenson, **G. Galbács**, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Measurement and modeling of ozone and nitrogen oxides produced by laser breakdown in oxygen-nitrogen atmospheres, *Applied Spectroscopy*, 57 (2003) 1442-1450.

---

<sup>1</sup> A 32 folyóirat közlemény és könyvfejezet közül 14-nek vagyok levelező, és 12-nek első szerzője.

- {D12} **G. Galbács**, I.B. Gornushkin, J.D. Winefordner: Generalization of a new calibration method based on linear correlation, *Talanta* 63 (2004) 351-357.
- {D13} **G. Galbács**, Z. Galbács, O. Axner, Zs. Geretovszky: Assessment and application of diode laser induced fluorescence spectrometry in an inductively coupled plasma to the determination of lithium, *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 299-306.
- {D14} A. Papp, **G. Galbács**, Á. Molnár: Recyclable ligand-free mesoporous heterogeneous Pd catalysts for Heck coupling, *Tetrahedron Letters*, 46 (2005) 7725-7728.
- {D15} **G. Galbács**, V. Budavári, Zs. Geretovszky: Multi-pulse laser-induced plasma spectroscopy using a single laser source and a compact spectrometer, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 (2005) 974-980.
- {D16} **G. Galbács**: A review of applications and experimental improvements related to diode laser atomic spectroscopy, *Applied Spectroscopy Reviews*, 41 (2006) 259-303.
- {D17} A. Szorcik, L. Nagy, M. Scopelliti, A. Deák, L. Pellerito, **G. Galbács**, M. Hered: Preparation and structural characterization of  $\text{Ph}_3\text{Sn(IV)}^+$  complexes with pyridine-carboxylic acids or hydroxypyridene, -pyrimidine and -quinoline, *Journal of Organometallic Chemistry*, 691 (2006) 1622-1630.
- {D18} A. Enyedy, L. Horváth, K. Gajda-Schranz, **G. Galbács**, T. Kiss: An in vitro study of interactions between insulin-mimetic zinc(II) complexes and selected plasma components, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100 (2006) 1936-1945.
- {D19} S.A. Kiss, Z. Galbács, **G. Galbács**: The role of magnesium in the supposed mechanism of anaesthesia, *Journal of Elementology*, 11 (2006) 521-540.
- {D20} **Galbács G.**: Lézeres elemanalitikai módszerek, In: Záray Gy (szerk.): Az elemanalitika korszerű módszerei, *Akadémiai Kiadó*, 2006, pp. 305-352.
- {D21} A. Fási, K. Hernadi, I. Pálinkó, **G. Galbács**, I. Kiricsi: The activity of Au supported on various types of carbon in the ring transformation reactions of methyloxirane, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 87 (2006) 343-348.
- {D22} T. Szabó, A. Bakandritsos, V. Tzitzios, Sz. Papp, L. Kőrösi, **G. Galbács**, K. Musabekov, D. Bolatova, D. Petridis, I. Dékány: Magnetic iron oxide/clay composites: effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles, *Nanotechnology*, 18 (2007), No. 285602.
- {D23} L. Kőrösi, A. Oszkó, **G. Galbács**, A. Richardt, V. Zöllmer, I. Dékány: Structural properties and photocatalytic behaviour of phosphate-modified nanocrystalline titania Films, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2007) 175-183.
- {D24} **G. Galbács**, Zs. Geretovszky, A. Foltynowicz, F.M. Schmidt, O. Axner: Diódalézeres atomspektrometriai mérőrendszerek fejlesztése, *Anyagvizsgálók Lapja*, 2007/3, 107-110.
- {D25} A. Kolozsi, A. Lakatos, **G. Galbács**, A.O. Madsen, E. Larsen, B. Gyurcsik: A pH-metric, UV, NMR and X-ray crystallographic study on arsenous acid reacting with dithioerythritol, *Inorganic Chemistry*, 47 (2008) 3832-3840.

- {D26} **G. Galbács**, N. Jedlinszki, G. Cseh, Z. Galbács, L. Túri: Accurate quantitative analysis of gold alloys using multi-pulse laser induced breakdown spectroscopy and a correlation-based calibration method, *Spectrochimica Acta Part B*, 63 (2008) 591-597.
- {D27} A. Pécsváradi, Z. Nagy, A. Varga, A. Vashegyi, I. Labádi, **G. Galbács**, F. Zsoldos: Chloroplastic glutamine synthetase is activated by direct binding of aluminium, *Physiologia Plantarum*, 135 (2009) 43-50.
- {D28} **G. Galbács**, N. Jedlinszki, K. Herrera, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner: A study of ablation, spatial, and temporal characteristics of laser-induced plasmas generated by multiple collinear pulses, *Applied Spectroscopy*, 64 (2010) 161-172.
- {D29} N. Jedlinszki, **G. Galbács**: An evaluation of the analytical performance of collinear multi-pulse laser induced breakdown spectroscopy, *Microchemical Journal*, 97 (2011) 255-263.
- {D30} **G. Galbács**, I. Kevei-Bárány, E. Szőke, N. Jedlinszki, I.B. Gornushkin, M.Z. Galbács: A study of stalagmite samples from Baradla Cave (Hungary) by laser induced plasma spectrometry with automatic signal correction, *Microchemical Journal*, 99 (2011) 406-414.
- {D31} O. Axner, **G. Galbács**: Laser spectrometric techniques in analytical atomic spectrometry, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, *John Wiley and Sons*, (2012) 1-151.
- {D32} **G. Galbács**, N. Jedlinszki, A. Metzinger: Analysis and discrimination of soldering tin samples by collinear multi-pulse laser induced breakdown spectrometry, supported by inductively coupled plasma optical emission and mass spectrometry, *Microchemical Journal*, (2012) nyomdában

### **Konferencia közlemények**

- {D33} Galbács Z., Bohus M., **Galbács G.**, Bíró I.: Vízvizsgálatok Szegeden, *3rd Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged (1998) 105-110.
- {D34} A.S. Kiss, Z. Galbács, **G. Galbács**, A. Belea: The effect of species type (wild or cultivated) and polyploid level on the magnesium and calcium content of wheat, *6th European Magnesium Congress*, Budapest (1998) 67.
- {D35} **Galbács G.**, Galbács Z., Molnár B., Kaszala R., Kiss L.: Forgalmass közlekedési útvonalak melletti talajok és sós tavakból származó karbonátos üledékek fémanalízise, *42. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Veszprém (1999) 81-82.
- {D36} Kaszala R., **Galbács G.**: Forgalmass szegedi útvonalak melletti talajminták nehézfém szennyezettségének vizsgálata, *6th Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged (1999) 106-111.

- {D37} I.B. Gornushkin, **G. Galbács**, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Ozone production in early LIB plasma, *1st International Conference on Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications (LIBS 2000)*, Pisa, Olaszország (2000) 43.
- {D38} Z. Galbács, **G. Galbács**, L. Makrai: Appearance of heavy metals from drilling sludge additives in plants, *9th International Trace Element Symposium: New perspectives in the search of hardly known trace elements and the importance of the interdisciplinary cooperation*, Budapest (2000) 140-148.
- {D39} **G. Galbács**, Z. Galbács, Zs. Geretovszky: Development and characterization of a diode laser system for atomic spectrometry, *X. Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry*, Eger (2001) 62.
- {D40} **G. Galbács**, Zs. Geretovszky, Z. Galbács: Demonstration of diode laser absorption measurements for plasma diagnostics and correction of matrix interferences in plasma atomic emission spectrometry, *X. Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry*, Eger (2001) 94.
- {D41} **Galbács G.**, Galbács Z., Sovány M.: Addíciós és korrelációs alapú kalibrációs eljárások alkalmazása a spektroszkópiában, *45. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Siófok, (2002) 95-97.
- {D42} **Galbács G.**, Geretovszky Zs.: Lítium diódalézeres abszorpciós és fluoreszcenciás mérése induktív csatolású plazmában *45. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Siófok (2002) 65-67.
- {D43} Z. Galbács, **G. Galbács**: Metallic contaminants in the river Tisza, *International conference on preventing and fighting hydrological disasters*, Timisoara (2002) 33.
- {D44} **G. Galbács**, I. Gornushkin, C.L. Stevenson, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Formation of ozone and nitrogen oxides by multiple laser breakdown in gas environments at atmospheric pressure, *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIII*, Granada (2003) 493.
- {D45} **Galbács G.**, I.B. Gornushkin: Egy új, korreláción alapuló spektroszkópiai kalibrációs módszer általánosítása és alkalmazása, *47. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Balatonföldvár (2004) 147-150.
- {D46} **G. Galbács**, V. Budavári: Multi-Pulse LIPS spectroscopy using a passive Q-switched Nd laser, *10th European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Budapest (2005) 95.
- {D47} **G. Galbács**: Feasibility of halogen analysis by diode laser induced fluorescence in an inductively coupled plasma, *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV*, Antwerp (2005) 257.
- {D48} **Galbács G.**, Jedlinszki N., Cseh G.: Elemanalitikai mérések lézer- és röntgensugárzással működő korszerű spektrométerekkel, *13th Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged (2006) 320-323.

- {D49} **Galbács G.**, Cseh G., Galbács Z., Jedlinszki N.: Műanyag minták RoHS megfeleléségi vizsgálata többszörös lézerimpulzusokkal indukált plazma spektroszkópiával, 49. *Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Miskolc (2006) 58-61.
- {D50} **Galbács G.**, A. Foltynowicz, O. Axner: Az analitikai válaszjel származtatási lehetőségei diódalézer fényforrással kivitelezett hullámhossz-modulációs lángatomabszorpciós spektroszkópiában, 49. *Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Miskolc (2006) 62-64.
- {D51} **Galbács G.**, Geretovszky Zs.: Diódalézeres atomspektroszkópiai kísérletek külső rezonátoros és frekvencia kétszerező optikai elrendezésekben, *Centenárium* *Vegyészkonferencia és 50. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Sopron (2007) 244.
- {D52} **G. Galbács**, N. Jedlinszki, G. Cseh, Z. Galbács, L. Túri: Accurate quantitative analysis of gold alloys using multi-pulse laser induced breakdown spectroscopy and a correlation based calibration method, *Pittcon 2008*, New Orleans (2008) 1940-4.
- {D53} N. Jedlinszki, **G. Galbács**, B. Lauly: Spatially and temporally resolved studies on LIB plasmas induced by multiple laser pulses, *5th International Conference on Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS 2008)*, Berlin (2008) 110-111.
- {D54} A. Buzás, Zs. Geretovszky, N. Jedlinszki, **G. Galbács**: On the role of the elevated temperature of the target in the enhanced emission signal in multi-pulse laser-induced breakdown plasma (MP-LIBS) spectroscopy, *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVI*, Budapest (2009) 112.
- {D55} N. Jedlinszki, G. Cseh, **G. Galbács**: Evaluation of the analytical performance of multi-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (MP-LIBS), *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVI*, Budapest (2009) 113.
- {D56} Jedlinszki N., Kukovecz Á., **Galbács G.**: Többimpulzusos lézer ablációs kráterek morfológiai és kémiai jellemzőinek tanulmányozása, *Vegyészkonferencia és 53. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Hajdúszoboszló (2010) 62.
- {D57} **G. Galbács**: Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): current trends and performance, *14th Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry*, Sümeg (2011) keynote lecture
- {D58} **G. Galbács**, N. Jedlinszki, A. Metzinger: Discrimination of Paper and Printing Ink Types based on LIBS Spectra, *14th Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry*, Sümeg (2011) P13.
- {D59} **Galbács G.**, Metzinger A., Jedlinszki N.: Hasonló eredetű minták LIBS spektrumainak összehasonlítása a minták megkülönböztetése céljából, *55. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Veszprém (2012) O24.
- {D60} **G. Galbács**, N. Jedlinszki, Cs. Mezei, A. Metzinger: Signal normalization in multi-pulse laser induced breakdown spectroscopy, *International Symposium on Analytical and Environmental Problems, with Special Emphasis on Heavy Metal Ions as Contaminants*, Szeged (2012) 218-222.



**További közlemények, előadások**

- {D61} Kiss A.S., Galbács Z., **Galbács G.**, Belea A.: A rozs és árpa szemek ásványi összetételének fajonkénti változása, *Öntözéses Gazdálkodás* 36 (1998) 117-119.
- {D62} Horváth I., **Galbács G.**: Lineáris korreláción alapuló kalibráció tanulmányozása Monte Carlo módszerrel, „*Modellezés és adatkiértékelés a földtanban és a vegytanban*” tudományos ülés, Szeged (2002).
- {D63} Galbács Z., **Galbács G.**: A Tisza fémszennyezése Szeged térségében, A Tisza és környezete a 2000. évi rendkívüli vízszennyezések után, *A Bay Z. Alapítvány Anyagtudományi és Technológiai Intézete kiadványa* (2003) 71-78.

**6. TUDOMÁNYMETRIAI ADATOK****Tudományos közlemények (az MTA VII. Kémiai Tudományok Osztálya szabályai szerint)**

Közlemények összes száma	66
Közlemények száma az előző tudományos fokozat megszerzése (1998) óta	47
Közlemények összes idézettsége (önhivatkozás nélkül)	510
Közlemények összesített impakt faktora	80,300
A legmagasabb impakt faktorra rendelkező öt közlemény összes impakt faktora	19,879
Az öt legmagasabb független idézettségű közlemény idézettsége	195
Hirsch index	15
Összefoglaló művek	
Nemzetközi folyóiratban megjelent összefoglaló közlemény	2
Könyvfejezet	3
Szerkesztett kötet	8
Tankönyv	3