

dc\_496\_12

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

akadémiai doktori értekezés

**Galbács Gábor**

Szegedi Tudományegyetem  
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Szeged

2012

dc\_496\_12

*Szüleimnek, feleségemnek és lányomnak*

## TARTALOMJEGYZÉK

|   |    |
|---|----|
| <b>1. Bevezetés</b>   | 1  |
| 1.1. Az értekezésben előforduló hivatkozások és betűszavak kezelése                       | 3  |
| <b>2. Lézer indukált plazma spektrometria</b>   | 4  |
| 2.1. A lézer indukált plazma spektrometria területének rövid irodalmi áttekintése         | 5  |
| 2.1.1. A lézer indukált plazma képződésének folyamata                                     | 5  |
| 2.1.2. A lézer indukált plazma emissziója és ennek megfigyelése                           | 7  |
| 2.1.3. A lézer indukált plazma spektrometria analitikai jellemzése                        | 9  |
| 2.1.4. A kétimpulzusos lézer indukált plazma spektrometria és analitikai jellemzése       | 11 |
| 2.2. Eredmények a többimpulzusos lézer indukált plazma spektrometria területén            | 12 |
| 2.2.1. A megépített MP-LIBS kísérleti elrendezések leírása                                | 13 |
| 2.2.2. Az analitikai teljesítmény jellemzése  | 16 |
| 2.2.2.1. Jelnövedekés   | 16 |
| 2.2.2.2. Ismételhetség  | 19 |
| 2.2.2.3. Kalibrációs görbék   | 21 |
| 2.2.2.4. Kimutatási határok   | 22 |
| 2.2.2.5. Mátrixhatás  | 23 |
| 2.2.3. A többszörös lézerimpulzusokkal keltett ablációs folyamat vizsgálata               | 25 |
| 2.2.4. A többszörös lézerimpulzusokkal keltett plazmák vizsgálata                         | 28 |
| 2.2.4.1. A plazma morfológiája és az emisszió térbeli eloszlása                           | 28 |
| 2.2.4.2. A plazma hőmérséklete  | 30 |
| 2.2.4.3. A vonalas emisszió időbeli viselkedése   | 31 |
| 2.2.4.4. A spektrális háttér időbeli viselkedése  | 33 |
| 2.3. A gázatmoszféra hatásának vizsgálata a lézer indukált plazma egyes jellemzőire       | 34 |
| 2.3.1. A megépített lézer indukált plazma kísérleti reakció kamrák                        | 35 |
| 2.3.2. Az ózonképződés detektálása  | 36 |
| 2.3.3. Nitrogén-oxidok képződésének detektálása   | 37 |
| 2.3.4. Kinetikai modellezés   | 37 |
| 2.4. A lézer indukált plazma spektrometria analitikai alkalmazásai                        | 39 |
| 2.4.1. Aranyötvözetek finomságának meghatározása  | 39 |
| 2.4.2. Forrasztófém ötvözetek kvantitatív analízise                                       | 42 |
| 2.4.3. Cseppkő minták elemeloszlásának vizsgálata   | 44 |
| 2.4.4. Műanyag minták analízise   | 46 |
| <b>3. Diódalézeres analitikai atomspektrometria</b>                                       | 48 |
| 3.1. A diódalézerek jellemzőinek és alkalmazási lehetőségeinek rövid irodalmi áttekintése | 48 |
| 3.1.1. A diódalézer fényforrások működése és jellemzői                                    | 48 |
| 3.1.2. Diódalézer fényforrások az analitikai atomspektrometriában                         | 51 |
| 3.1.2.1. Diódalézeres atomabszorpciós spektrometria                                       | 51 |
| 3.1.2.2. Diódalézeres atomfluoreszcencia spektrometria                                    | 53 |
| 3.1.2.3. Diódalézeres ionizációs atomspektrometria  | 54 |
| 3.2. Diódalézeres atomspektrometriai célú kísérleti rendszerek fejlesztése                | 55 |
| 3.2.1. Diódalézeres meghajtó egységek fejlesztése   | 55 |

|   |            |
|---|------------|
| 3.2.2. Frekvencia kétszerező és külső rezonátoros kísérleti elrendezések építése        | 59         |
| 3.3. Diódalézeres atomabszorpciós és -fluoreszcenciás spektrometria ICP atomforrásban   | 61         |
| 3.3.1. A kísérleti körülmények optimalálása, plazma diagnosztika                        | 62         |
| 3.3.2. Az analitikai teljesítményjellemzők vizsgálata                                   | 65         |
| 3.3.3. Kvantitatív alkalmazás valós minták elemzésére                                   | 67         |
| 3.4. Hullámhossz-modulációs diódalézeres atomabszorpciós spektrometria                  | 68         |
| 3.4.1. A hullámhossz-modulációs diódalézeres atomabszorpciós spektrometria alapjai      | 68         |
| 3.4.2. Eredmények a WM-DLAAS spektrometria láng atomforrásban való alkalmazásával       | 71         |
| <b>4. Analitikai spektrometriai adatkiértékelési módszerek</b>                          | <b>75</b>  |
| 4.1. Kalibrációs módszerek kidolgozása és jellemzőik vizsgálata                         | 76         |
| 4.1.1. Az analitikai spektrometria kalibrációs módszereinek rövid irodalmi áttekintése  | 76         |
| 4.1.1.1. Közvetlen kalibrációs módszerek  | 77         |
| 4.1.1.2. Addíciós kalibrációs módszerek   | 78         |
| 4.1.2. A lineáris korrelációs kalibrációs (LCM) módszer                                 | 82         |
| 4.1.2.1. Az LCM módszer bevezetése  | 82         |
| 4.1.2.2. Az LCM módszer jellemzőinek vizsgálata   | 86         |
| 4.1.2.3. Az LCM módszer analitikai alkalmazásai   | 90         |
| 4.1.3. Az általánosított lineáris korrelációs kalibrációs (GLCM) módszer                | 92         |
| 4.1.3.1. A GLCM módszer bevezetése  | 92         |
| 4.1.3.2. A GLCM módszer jellemzőinek vizsgálata és alkalmazásai                         | 93         |
| 4.2. Jelnormalizációs eljárások a LIBS spektrometriában                                 | 96         |
| 4.2.1. A jelnormalizációs eljárások rövid irodalmi áttekintése                          | 96         |
| 4.2.2. Az integrált háttérintenzitáson alapuló jelnormalizációs módszer kifejlesztése   | 99         |
| 4.2.3. A jelnormalizációs eljárások kiterjesztése a többimpulzusos LIBS spektrometriára | 102        |
| 4.3. Eljárások kidolgozása spektrumok kvalitatív megkülönböztetésének céljára           | 105        |
| 4.3.1. Forrasztófém ötvözetek diszkriminációja LIBS spektrumaik alapján                 | 106        |
| 4.3.2. Papír és nyomatminták diszkriminációja LIBS spektrumaik alapján                  | 109        |
| <b>5. Kvantitatív induktív csatolású plazma spektrometriás módszerek</b>                | <b>113</b> |
| 5.1. Természetes eredetű minták és folyamatok tanulmányozása                            | 113        |
| 5.1.1. Környezeti minták  | 113        |
| 5.1.1.1. Talajok  | 113        |
| 5.1.1.2. Karbonátos üledékek  | 114        |
| 5.1.1.3. Folyami és ártéri üledékek   | 115        |
| 5.1.1.4. Ártézi és ásványvizek  | 117        |
| 5.1.2. Biológiai minták és folyamatok   | 119        |
| 5.1.2.1. Az alumínium ionok enzimaktivitásra gyakorolt hatása                           | 119        |
| 5.1.2.2. A higany expozíció hatása az epilepsziás rohamokra                             | 119        |
| 5.1.2.3. Növényminták vizsgálata  | 120        |
| 5.1.2.4. A magnézium ionok szerepe biológiai folyamatokban                              | 121        |
| 5.2. Ipari eredetű minták vizsgálata  | 122        |
| 5.2.1. Forrasztófém ötvözetek   | 122        |
| 5.3.2. Dohányminták   | 123        |

|  |     |
|--|-----|
| 5.3. Laboratóriumi minták elemzése   | 124 |
| 5.3.1. Komplex vegyületek vizsgálata   | 124 |
| 5.3.1.1. Ón komplexek  | 124 |
| 5.3.1.2. Cink komplexek  | 126 |
| 5.3.1.3. Arzén komplexek   | 127 |
| 5.3.2. Katalizátorok   | 128 |
| 5.3.2.1. Pd katalizátorok  | 128 |
| 5.3.2.2. Au katalizátorok  | 128 |
| 5.3.2.3. Pt katalizátorok  | 129 |
| 5.3.3. Nanostrukturált rendszerek vizsgálata   | 129 |
| 5.3.3.1. CdS nanorészecskék  | 129 |
| 5.3.3.2. TiO <sub>2</sub> nanorészecskék   | 130 |
| 5.4.3.3. Mágneses nanorészecskék   | 131 |
| <br>   |     |
| <b>6. Összefoglalás</b>  | 133 |
| 6.1. A lézer indukált plazma spektrometriával kapcsolatos legfontosabb eredmények        | 133 |
| 6.2. A diódalézeres atomspektrometriával kapcsolatos legfontosabb eredmények             | 136 |
| 6.3. Az analitikai spektrometriai adatkiértékeléssel kapcsolatos legfontosabb eredmények | 137 |
| 6.4. Az induktív csatolású plazma spektrometriával kapcsolatos legfontosabb eredmények   | 138 |
| <br>   |     |
| <b>7. Az értekezés alapjául szolgáló saját közlemények listája</b>                       | 139 |
| <br>   |     |
| <b>8. Felhasznált irodalom</b>   | 144 |
| <br>   |     |
| <b>9. Köszönetnyilvánítás</b>  | 166 |
| <br>   |     |
| <b>10. Az értekezésben előforduló betűszavak listája és jelentése</b>                    | 168 |

## 1. BEVEZETÉS

A lézer fényforrásoknak az 1960-as években való megjelenése, majd árak 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 lézer fényforrások 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 (óriási csúcsteljesítmény) egészítették ki, amelyek révén forradalmian új spektrometriai megoldások (pl. CRDS, WM-DLAAS, LIDAR, LIBS), és speciális mintabeviteli technikák (pl. MALDI, LA) is születtek. Mára korábban elérhetetlennek hitt analitikai teljesítményjellemzők is elérhetőkké váltak – ha egyelőre még jobbra 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 (az eddigi kutatások szinte kizárólag szintetikus vagy nagymértékben egyszerűsített mátrixú mintákkal valósultak meg) így az analitikai potenciál tényleges felmérése csak éppen elindult. Az a tény, hogy a szakirodalomban ma évente több ezer lézeres analitikai spektrometriai folyóirat közlemény 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 ICP-AES és az ICP-MS. A fejlődés ezen a területen sem állt meg, de bizonyos mértékben kissé más irányt vett az utóbbi években. Bár az ICP-AES és ICP-MS kutatások továbbra is intenzívek, az érdekesebb új eredmények, lehetőségek talán mégis inkább a GD-OES/MS és a miniatürizált plazma atom/sugárforrásokkal megvalósított atomspektrometria területén születnek. A harmadik, jelenleg még az előbbi kettőnél is népszerűbb korszerű kutatási terület a lézer indukált plazma spektrometria (LIBS), ami egy igazán érdekes határterületi esetet képvisel, hiszen egyaránt tekinthető lézer és plazma bázisú atomspektrometriai módszernek.

A legutóbbi fokozatszerzés (kandidátusi értekezés, 1997) óta eltelt időszak során, amint az az analitikai kémiában oly gyakori, igen szerteágazó területeken végeztem kutatásokat. A sokféle eredmény közül jelen értekezésem anyaga számára csak azon jelentősebbeket választottam ki, amelyek a lézer és plazma bázisú analitikai atomspektrometria területére esnek. Az elsődlegesen bevetésre került analitikai atomspektrometriai módszerek a LIBS, a diódalézeres atomabszorpciós és atomfluoreszcenciás spektrometria, valamint az ICP-AES és ICP-MS módszerek voltak. Munkám során általános célkitűzésem mindvégig ezen atomspektrometriai módszerek analitikai

teljesítőképességének felmérése és jelképzési folyamatainak megismerése, valamint azok eszközeinek és adatkiértékelési eljárásainak fejlesztése volt.

Értekezésem négy érdemi fejezetre tagolódik. A sorban első fejezet a lézer indukált plazma spektrometriában (LIBS) elért eredményeimet foglalja össze. A LIBS módszer ma a lézeres analitikai atomspektrometria egyik legnépszerűbb, és alap kutatási szinten is legtöbbet vizsgált területe, ami elsősorban a módszer sokoldalúságának köszönhető. Ebben a témában számos új eredményt értem el, különösen a nagyon korszerűnek mondható, több lézer impulzussal kivitelezett LIBS spektrometria fejlesztése és jelképzési folyamatainak vizsgálata területén.

A következő fejezet a diódlézeres analitikai atomspektrometria területén elért eredményeimet ismerteti. Ezek kísérleti eszközök fejlesztésével, illetve plazma és láng atomforrásokban kivitelezett atomabszorpciós és atomfluoreszcencia spektrometriás kutatásaimmal kapcsolatosak.

A harmadik fejezet az analitikai spektrometriai adatkiértékelés területén elért eredményeimet írja le. Ezen eredményeim között új kalibrációs, jelkorrekciós és diszkriminációs eljárások kifejlesztése töltik be a központi szerepet. A kifejlesztett módszerek alkalmazhatóságát részletesen teszteltem számos spektrometriai területen, így például LIBS, UV-Vis és ICP-MS spektrometriában.

Az utolsó fejezetet az analitikai alkalmazásoknak szenteltem. Ebben olyan eredményeket ismertetek, amelyeket az eltelt évek alatt változatos területeken – a környezetvédelemtől a bioszervetlen kémián át a nanotechnológiáig – az általam kifejlesztett mintaelőkészítési, mintabeviteli és analitikai plazma spektrometriai módszerek alkalmazásával értem el. A fejezet jellegzetességeihez tartozik, hogy az itt leírt témák és projektek jelentős részében az új kutatási eredmények nem (csak) az analitikai kémia területén, hanem más tudományterületeken (is) születtek.

Tekintettel a feldolgozott eredmények szerteágazó témáira, nem készíthettem közös irodalmi áttekintést és eszközleírást a teljes értekezés számára. Ehelyett minden fejezethez egy rövid, célirányos, az adott témához tartozó néhány oldalas (az utolsó érdemi fejezetben egy-egy bekezdésnyi) irodalmi áttekintést készítettem, amelyhez a megépített kísérleti rendszerek rövid bemutatását is csatoltam. Ezen részek együttes terjedelme az értekezés oldalszámának mindössze 15-20%-át teszi ki, tartalmuk azonban megítélésem szerint a szöveg érthetőségéhez jelentősen hozzájárul és az eredmények kontextusba helyezését is segíti. A lézer és plazma bázisú atomspektrometriai módszerekről szóló rövid irodalmi áttekintések szerepeltetését az is indokolja, hogy a terület magyar nyelvű szakirodalma sajnálatosan igen szűk.

Az ismertetett eredményeim messze túlnyomó részét munkahelyemen, a Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén értem el. Szerencsém volt azonban több rövidebb külföldi tanulmányút révén az analitikai lézer spektrometria nagy nemzetközi műhelyeiben, például Winefordner és Omenetto professzorok Gainesville-i (Florida, USA) laboratóriumában és Axner professzornál az Umeå-i Egyetemen (Umeå, Svédország) is kutatásokat is folytatni.

Annak ellenére, hogy az analitikai lézer- és plazma atomspektrometriai kutatások világviszonylatban korszerű és népszerű kutatási területnek számítanak immár több évtizede, 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 molekula spektrometriai módszerek tekintetében konkrétan, Egyetemünk Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéke nemzetközi viszonylatban is igen 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, MIP-AES) is igen komoly hagyománya és nemzetközi szinten elismert eredményei vannak. A lézer ablációs mintabevitel, valamint lézer indukált plazma spektrometria területén is született már néhány jelentősebb eredmény, illetve egy-két PhD értekezés. 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 az érintett analitikai kutatási irányvonalak meghonosításának célját is szolgálták.

### **1.1. Az értekezésben előforduló hivatkozások és betűszavak kezelése**

Az értekezésemben szereplő irodalmi hivatkozásokat elkülönülten kezelem az értekezés alapjául szolgáló saját közleményekre való hivatkozásoktól. Az irodalmi forrásokra a szövegbeli előfordulás sorrendjében, szögletes zárójelben elhelyezett sorszámmal hivatkozok (pl. [1]). Saját közleményeimre kapcsos zárójelben, a publikáció megjelenésének időbeli sorrendjét jelölő, „D” betűs előtaggal ellátott sorszámmal hivatkozok (pl. {D1}).

A szövegben a tudományterület sajátosságai miatt nagyszámú betűszót használok. Ezek jelentését igyekeztem mindenütt, azok első előfordulási helyén megadni (a bevezetésben előforduló néhány kivételtől eltekintve), azonban a jobb áttekinthetőség érdekében az értekezés végén, egy külön listában is összefoglaltam ezeket.



## 2. LÉZER INDUKÁLT PLAZMA SPEKTROMETRIA

Nagy energiájú és impulzusüzemű (nanoszekundum, vagy annál rövidebb impulzushosszú) lézer fényét egy szilárd minta felületére fókuszálva olyan nagy teljesítménysűrűség hozható létre ( $10^6$ - $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>), amely elegendő ahhoz, hogy a minta a fókuszoltban szinte pillanatszerűen elpárologjon, a keletkező fragmentumokból, gőzökből pedig rövid élettartamú, magas hőmérsékletű mikroplazma alakuljon ki. A folyamatot a mikroplazma szikraszerű fényjelensége, és atmoszférikus körülmények között éles csattanó hang kíséri, amelyet az elpárologtatott mintaalkotók gőzének gyors kiterjedése miatt fellépő lökéshullám okoz. Az angol szakirodalomban "*laser induced breakdown*"-ként ismert jelenséget (a kifejezés nehezen, talán "a minta lézerrel indukált lebontása"-ként magyarázható) már az első kísérleti lézerekkel dolgozó fizikusok is megfigyelték az 1960-as években [1, 2].

A jelenség analitikai kémiai célokra kétféleképpen is hasznosítható. Az egyik módszer esetében elsősorban mintabeviteli célt szolgál, ugyanis a mintából származó lézer által lebontott, elpárologtatott mintakomponenseket egy érzékeny spektrométerbe juttathatjuk [3]. Mivel a minta lokális elpárologtatása/lebontása során lezajló részfolyamatok összefoglaló fizikai neve abláció, ezért ezen mintabeviteli eljárást korszerűen lézer ablációs (LA) módszernek nevezzük (LA-ICP-AES, LA-ICP-MS). Ehhez az alkalmazáshoz kapcsolódik a minta mátrixszal segített lézer deszorpció és ionizáció módszere is (*matrix assisted desorption/ionization*, MALDI). A másik, önálló analitikai spektroszkópai módszert képező alkalmazás a mintaalkotókból létrejövő mikroplazma atomemissziós megfigyelésén alapul; ezen módszer neve lézerrel indukált plazma spektroszkópia (LIPS), vagy *laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS). Értekezésem jelen fejezetében ezzel a módszerrel fogok foglalkozni.

Annak ellenére, hogy a LIB plazma jellemzőinek tanulmányozásával a fizikusok változó intenzitással az 1960-as évektől foglalkoznak, a módszer analitikai spektrometriai alkalmazása és a hozzá kapcsolódó jelenségek mélyebb megismerése csak az 1990-es években indult meg. Ennek nem utolsósorban technikai okai vannak; ekkorra mind az impulzusüzemű lézerek, mind a teljes spektrumot rövid integrációs idővel felvenni képes (a lézer működésével pontosan szinkronizálható) CCD spektrométerek megbízható, széles körben elérhető eszközökké váltak. Mára a LIBS spektrometria egyedülálló jellemzőinek köszönhetően széles körben alkalmazott mikroanalitikai módszerré lett.

A következőkben előbb a LIBS spektrometria működésének alapjait ismertető irodalmi áttekintés következik, majd bemutatom a területen elért jelentősebb eredményeimet. Itt fontosnak tartom hangsúlyozni, hogy saját kutatásaim területe a LIBS spektrometria legkorszerűbb, világszerte is mindössze néhány éve kutatott ága, a több lézerimpulzussal indukált plazma spektrometria. Mivel a fény-anyag kölcsönhatás, a lézer abláció és a lézerrel indukált plazmakeltés folyamatai igen összetettek és a kísérleti körülményektől függően nagy változatosságot mutatnak, ezért azt is előre bocsátom, hogy elsősorban a nanoszekundum impulzushosszúságú NIR lézer impulzusokkal, atmoszférikus nyomású levegőben, szilárd minták felületén keltett plazmák keltésével, jellemzőivel fogok foglalkozni. Ennek egyik oka az, hogy a legtöbb analitikai LIBS alkalmazásban ezeket a körülményeket használják, a másik pedig, hogy saját kutatásaim is ezekkel kapcsolatosak. Az alábbi rövid irodalmi áttekintés létjogosultságát az is adja, hogy értekezésemnek nemcsak a jelen, hanem a 4. fejezetében leírt eredmények egy része is kapcsolódik az analitikai LIBS spektrometriához.

## 2.1. A lézer indukált plazma spektrometria területének rövid irodalmi áttekintése

A fény-anyag kölcsönhatásnak, a lézer abláció folyamatának és a lézer indukált plazma spektrometriának igen gazdag a fizikai és kémiai irodalma, tekintettel a lejátszódó folyamatok összetettségére. A területen ennek megfelelően sok könyv, könyvfejezet (pl. [4-12]) és összefoglaló közlemény született (pl. [13-15, 17-23]), amely sorhoz néhány munkával magam is hozzájárultam {D4, D6, D20, D31, D57}. Az alábbi alfejezetekben az említett közlemények felhasználásával a terület nagyon rövid, főként analitikai spektrometriai vonatkozású áttekintésére vállalkozhatok.

### 2.1.1. A lézer indukált plazma képződésének folyamata

A lézer indukált plazmával kapcsolatos folyamatok rövid tárgyalását érdemes a lézer-anyag kölcsönhatásnak a LIBS spektrometriában használatos három karakterisztikus fényintenzitás (energiasűrűség) tartományának definiálásával kezdeni. A szakirodalomban három küszöbértéket szokás definiálni: 1.) „damage” küszöbérték: az az energiasűrűség (fluencia,  $J/cm^2$ ), amely a mintafelületen már észrevehető változást hoz létre, a mintafelület megolvad, megsérül, de anyageltávozás nem történik, 2.) ablációs küszöbérték: az az energiasűrűség, amelynél bekövetkezik az abláció (anyageltávozás, párolgás) és a minta felületén ablációs kráter marad vissza, 3.) plazmaképződési küszöbérték: az energiasűrűség elegendő a gőzfázis optikai lebontásához és letörési plazma keltéséhez (ablációs kráter is képződik) [7]. A LIBS spektrometria értelemszerűen a plazmaképződési küszöb feletti energiasűrűség tartományban dolgozik. Fontosnak tartom azt is megjegyezni, hogy a lézer ablációs fizikai irodalomban zavaró módon sokszor az abláció eredményeként keletkező termékeket összefoglalóan plazmának nevezik, nem téve különbséget a párolgás és a fényjelenséggel, számottevő fényemisszióval járó plazmaképződés között (pl. [8, 15]). Látni fogjuk továbbá, hogy a LIBS folyamatok szempontjából nagy jelentősége van a lézerimpulzus hosszának is, ezért az analitikai irodalom általában felületi teljesítménysűrűség (irradiancia) szerinti osztályozást használ, az alábbiakban én is ezt fogom követni.

A lézer ablációs folyamat első és meghatározó lépése a lézerfény abszorpciója a szilárd minta által; ebből adódóan nagy jelentősége van a minta fényelnyelésének az alkalmazott lézerfény hullámhosszán. Ha a lézer impulzushossza ns nagyságrendű (a továbbiakban: ns), akkor kb.  $10^8 W/cm^2$  teljesítménysűrűségig az abláció során a termikus folyamatok dominálnak: a fényabszorpció hatására a felület hőmérséklete megemelkedik, és bekövetkeznek a jellegzetes fázisátalakulások, a kémiai kötések felszakadnak, míg végül atomos gőzök keletkeznek. Az elnyelt energia a minta megvilágított foltjából hővezetéssel is terjedni kezd. Amennyiben a lézerfény teljesítménysűrűsége  $10^8 W/cm^2$  értéknél jóval nagyobb, úgy a termikus folyamatok mellett nem termikus jellegű anyagkilökődés is bekövetkezik, például Coulomb robbanás révén [8]. Ezen nem termikus folyamatok az impulzushossz rövidülésével egyre dominánsabbak lesznek; fs impulzusok esetén a megvilágított mintafelület anélkül ablálódik, hogy megolvadna (és így éles peremű ablációs kráterek képződnek) [22].

Az abláció során nagyon gyorsan elpárolgott anyag mindenesetre a fényimpulzus későn érkező részének abszorpciója által (*shielding*) ionizálódhat, és plazma képződhet, ha a teljesítménysűrűség ehhez elegendő. Erre ns és hosszabb lézerimpulzusok esetén van számottevő esély. Ez a folyamat elsősorban inverz fékezési sugárzás (*inverse Bremsstrahlung*) révén valósul meg, és különösen akkor intenzív, amikor az ablált anyagfelhő sűrűsége közel van a kritikus sűrűséghez. Ha a lézerimpulzus fs

hosszúságú és igen nagy teljesítménysűrűségű (pl.  $> 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>) akkor elektromosan vezető mintáknál (pl. fémek) közvetlen plazma képződésére van lehetőség a szabad elektronok fényelnyelése miatt.

Amennyiben az ablációt gázatmoszférában hozzuk létre, úgy az ablálódott, nagynyomású anyag/plazma egy lökéshullámot (*shockwave*) fog útjára indítani a közegben. Ez a hullámfront igen nagy sebességgel indul ki a mintafelületből (a kezdeti nyomás elérheti a 10<sup>5</sup> MPa értéket, a front sebessége pedig a 10<sup>7</sup> cm/s értéket), de mivel a tágulás során munkát végez a környező közegen, ezért expanziója lelassul, nyomása csökken, amíg el nem éri a környező közeg nyomását, amikor az expanzió leáll. Ez gázatmoszférában tipikusan néhány  $\mu$ s időt igényel. A LIBS spektrometriában a plazma emisszióját általában ebben a fázisban, amikor az expanzió megszűnt, figyelik meg analitikai célból.

Az ablációval kapcsolatban érdemes hangsúlyozni azt a tényt, hogy a mintából legtöbbször – főként ns abláció során - nemcsak gőzök, hanem a „robbanásszerű forrás” következtében részecskék is távoznak. Ezek részben az olvadt mintafelületből kilökődő olvadékcseppek (*melt splashing*), a gőzök nagy nyomás miatti kondenzációjából származó cseppek, illetve szilárd részecskék, amelyek a szilárd minta felső rétegének az alatta megnövekedő nyomás miatti szétszakadásából származnak (*solid sample exfoliation*). Ezen részecskék becsült mérete a nm-től 10  $\mu$ m-ig terjed, és kilökődésük a lézerpulzus megszűnése után még néhány tíz  $\mu$ s ideig tart [8, 24]. Ez a kilökődött törmelék anyag, a gőzök teljes lehűléskor keletkező kondenzációs cseppekkel együtt az abláció után a kráter környékére hullik vissza, ahol jelenléte mikroszkóp alatt jól megfigyelhető. Az ezen részecskék formájában eltávozott anyag az atomspektrometria lézer ablációs mintabeviteli eljárásai esetében a jelképzésben hasznosul, azonban a LIBS vonalas emisszióhoz nem járul hozzá, lényegében veszteség. Amennyiben azonban ezeket a részecskéket követő lézerpulzusok alkalmazásával lebontjuk, úgy a LIBS spektrometriában jelenővekedés érhető el. A fentiek miatt a LIBS spektrometriában általában a minél nagyobb *ablációs ráta* (egy lézerpulzus által ablált anyag tömege) és a lehető legnagyobb emissziós jel elérésére törekszenek. Ennek érdekében a kísérleti körülmények optimalizálása (az adott LIBS berendezés és a minta fizikai és kémiai tulajdonságai által lehetővé tett keretek között) szükséges. Az alábbiakban a legfontosabb ezen paramétereket és hatásukat mutatom be röviden.

**A lézerefény hullámhossza.** Ez a paraméter mind a fény-minta kölcsönhatás, mind a létrejövő plazma jellemzőit befolyásolja, hatása összetett. A fény-minta kölcsönhatás, az ablációs ráta szempontjából a jelentősen rövidebb hullámhosszúság (pl. UV, szemben a NIR tartománnyal) a LIB plazma képződése szempontjából előnyös, mivel a minta kémiai kötéseinek felbontására nagyobb foton energia áll rendelkezésre, és jellemzően nagyobb a minták fényabszorpciója is az UV tartományban, ami miatt a minta kisebb térfogatára összpontosulhat a lézer impulzusenergiája [25]. A plazmaképződés szempontjából viszont előnyösebb a hosszabb hullámhossz, ugyanis az inverz fékezési sugárzás plazmafűtő hatása  $\lambda^3$ -bel arányos; ez magas fluenciák esetén olyan nagy plazma árnyékoló hatást jelenthet, hogy egy ns hosszúságú lézerpulzus késői része már akár el sem éri a mintafelszínt, mert teljesen elnyelődik. Ez végeredményben az ablációs rátát csökkenti, de csökken a plazmaképződés küszöb teljesítménysűrűsége is, és nő a plazma hőmérséklete [26]. A legtöbb LIBS spektrometriai kutatást a Nd szilárdtest lézerek 1064 nm fundamentális emissziós hullámhosszán végzik [9, 12, 19].

**A lézer impulzusenergiája és hossza.** Az impulzusenergia hatása önmagában nem értékelhető a fent elmondottak miatt, csak az impulzus hosszával és a teljesítménysűrűséggel együtt. Általánosságban azonban elmondható, hogy a lézer impulzusenergiájával együtt lineárisan növekszik az ablációs ráta. Ez a növekedés azonban egy adott energia értéknél megtörik és (közel) telítésbe

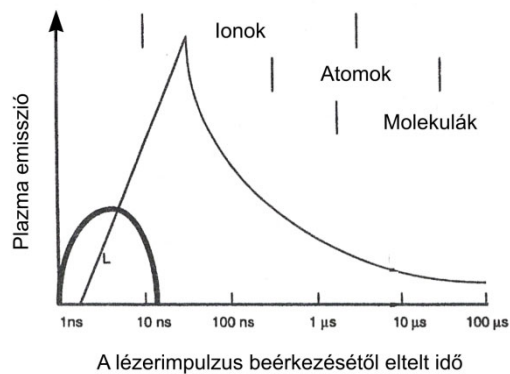
hajlik [27]. A telítődés a plazma árnyékolás következménye, ezért ns-nál rövidebb impulzushosszak esetén a telítődés később következik be, de akkor is bekövetkezik. Cristoforetti és társai plazma modellezés révén azt is kimutatták, hogy lézer indukált plazmában atomizálódó komponensek túlnyomó része közepes fluencia mellett (kb. 30-300 J/cm<sup>2</sup>) a levegőből származik (N és O), vagyis a LIBS spektrometria számára előnyösebb az ennél kisebb vagy nagyobb impulzusenergia tartomány alkalmazása [28]. Korábban már említettem, hogy a fs impulzus hosszakkal létrehozott ablációs kráterek tisztább kontúruak, kevesebb visszarakódott törmelékot tartalmaznak és az abláció inkább sztöchiometrikus (az elemek frakcionálódása kisebb mértékű) [29, 30]. A LIBS irodalomban a legtöbb kísérletet ns impulzushosszakkal és viszonylag alacsony ( $\leq 75$  mJ) impulzusenergiával végzik.

**A környező gázatmoszféra.** Csökkentett nyomású gázban az ablációs ráta és a plazma mérete is megnő, hiszen a párolgás és az expanzió nagyobb sebességű lesz. Ez azonban a plazma gyorsabb lehűlését és annak rövidebb élettartamát hozza, ezért erősen csökkentett nyomású gázatmoszféra alkalmazása a LIBS spektrometriában általában nem előnyös. A folyamatokra a környező gáz hővezető-képessége, fajhője és atomjainak tömege is hatással van, ezért például argon atmoszférában a plazma hőmérséklete és élettartama megnő a levegőben mért adatokhoz képest [31, 32]. Az analitikai LIBS spektrometriai kísérleteket ezért atmoszferikus nyomáson, levegőben vagy argonban szokták végezni; a levegő alkalmazásának nyilvánvaló gyakorlati előnyei vannak.

### **2.1.2. A lézer indukált plazma emissziója és ennek megfigyelése**

A korábban elmondottak alapján a lézerrel keltett mikroplazma igen rövid élettartamú (levegőben és ns hosszúságú impulzusok esetén élettartama max. néhány tíz  $\mu$ s), időben változó hőmérsékletű és összetételű sugárforrás, ezért elemanalitikai célú megfigyeléséhez a lézerrel a  $\mu$ s törtrészének megfelelő felbontással szinkronizált működésű, érzékeny és nagyfelbontású spektrométerre van szükség, amely egyszerre képes rögzíteni az atomspektrometria számára értékes teljes UV/Vis/NIR spektrumtartományt. Ezek a spektrométerek ma kizárólag CCD detektorral működnek, felépítésüket tekintve sok esetben Echelle rácisos spektrométerek.

A lézerrel keltett plazma fényemissziója hőmérsékletével együtt az időben gyorsan változik (**1. ábra**). A nagy teljesítménysűrűség mellett, ns impulzusokkal keltett plazma létrejöttét követő rövid, kb. 1  $\mu$ s-ig terjedő időszakban, az akár több tízezer Kelvin hőmérsékletű forró plazmában az ionizáció fok magas, ezért a szabad elektronok és az elemi ionok vannak többségben. Ennek megfelelően ebben az időszakban a plazma emissziós spektruma UV tartományba eső ionvonalakban gazdag, amely spektrum alapvonala a szabad elektronok okozta fékezési sugárzás miatt emelkedett. A néhány  $\mu$ s késleltetéssel felvett LIBS spektrum viszont inkább atomvonalakban gazdag, a fékezési sugárzástól nagymértékben mentes [4, 10]. Nagyon hosszú késleltetési idő alkalmazása nyilvánvalóan nem célszerű, hiszen a plazmahőmérséklet rohamos csökkenésével a spektrumvonalak intenzitása is gyorsan csökken. Az analitikai LIBS spektrometriában az elmondottak miatt tipikusnak mondható az 1-3  $\mu$ s késleltetési idő alkalmazása. A spektrométer integrációs idejét optimálisan célszerű minél rövidebbre (néhány  $\mu$ s) választani, ugyanis a plazmabeli körülmények (hőmérséklet, elektronkoncentráció, gőznyomás, elektromos térerősség stb.) igen gyorsan változnak, ami a megfigyelt spektrumvonalak intenzitásarányait, vonalszélességét és hullámhosszát jól észlelhetően megváltoztatja.



1. ábra. A lézer indukált plazma emissziójának vázlatos fázisai

A LIBS emissziós spektrum vonalintenzitásait leginkább az ablációs ráta (illetve az ablált anyagmennyiség atomizált része) és a plazma hőmérséklete határozza meg; minél magasabbak ezek az értékek, annál nagyobb analitikai jelre számíthatunk. Nem elhanyagolható emellett még a spektrális háttér hatása sem, amelynek minél kisebb intenzitása előnyös. A LIB plazma keltésével kapcsolatban elmondottak alapján a kísérleti körülményeknek - ide értve a minta fizikai és kémiai jellemzőit is - jelentős és összetett hatása van ezekre a paraméterekre, így nem lehetséges „receptet adni” az univerzálisan optimális kísérleti kondíciókra; ezeket minden esetben meg kell határozni [5, 12, 23]. Az alábbiakban ezért irodalmi adatok alapján csak néhány összefüggést vázolok fel.

**Lézer paraméterek.** A lézer paraméterek hatása igen összetett, és a fent nevezett két LIBS jellemző (ablációs ráta és plazma hőmérséklet) tekintetében is ellentétes lehet, azonban ns impulzushosszak esetén összességében az mondható el, hogy a minél nagyobb impulzusenergia és NIR hullámhossz alkalmazása általában előnyös. A rövid (ps vagy fs) lézerimpulzusok esetén az ablációs ráta ugyan nagyobb, de a plazma hőmérséklete (összemérhető egyéb jellemzők esetén) jóval alacsonyabb, élettartama pedig sokkal rövidebb, mint ns impulzusok esetén [33, 34], összességében ezért az emissziós vonalintenzitások elmaradnak a ns LIBS esetétől. Érdeemes ugyanakkor megemlíteni, hogy ps és fs esetben a háttérintenzitások olyan alacsonyak, hogy nincs szükség kapuzott spektrométer alkalmazására.

**A környező gázatmoszféra.** A környező gáz nyomása nem csak a plazma térfogatát és hőmérsékletét befolyásolja az ablációs folyamatoknál említett okok miatt, hanem az ismert módon a vonalkiszélesedési folyamatokra is hatással van. Ebből adódóan a gázatmoszféra nyomásának kismértékű csökkentése ( $p \geq 1$  mbar) előnyös lehet a vonalszélesség csökkentése érdekében, és a vonalintenzitások sem csökkennek jelentősen. Különösen igaz ez argon gázatmoszféra alkalmazására, ami számos kutatás eredményei szerint [35, 36] már 1 bar nyomáson is jobb intenzitásokat eredményez a levegőben elérhetőknél, azonban ennél is nagyobb jelintenzitásokat produkál csökkentett, 50-100 torr (0,065-0,132 bar) nyomáson. Újabb az 1 bar feletti nyomásokon is zajlanak LIBS kísérletek, [37, 38], azonban ezek a kutatások (nem meglepő módon) csökkenő vonalintenzitásokat, kiszélesedő spektrumvonalakat és a nagy plazmasűrűség miatt megnövekedett önabszorpciók hatásokat mutatnak, tehát analitikai szempontból nem ígértesek. Mindazonáltal az argon öblítés alkalmazása is viszonylag ritka az analitikai LIBS spektrometriai alkalmazásokban, a kapcsolódó technikai nehézségek miatt.

**Optikai elrendezés.** A LIBS jelintenzitások szempontjából a lézerfény mintára való fókuszálása és a fénygyűjtés hatékonysága is jelentős szerepet játszik [39]. A megfelelő teljesítménysűrűség

elérésére a fókuszáláshoz jellemzően egyetlen, fix fókusztávolságú lencsét használnak (gyakran mikroszkóp objektívet, egyes esetekben Schwarzschild reflektív objektívet), amivel a fókuszált nyalábot a mintafelszín normálisa mentén irányítják a mintára. A fókusztávolságnak elegendően nagyra kell lennie ahhoz, hogy az ablált anyag az optikai elembe kárt ne tehessen; emiatt a gyakorlatban a fókusztávolság minimális értéke kb. 20 mm. A legtöbb kísérletben az optimális lencse-minta távolság a fókusztávolságnál kisebb [40]. A fénygyűjtő rendszer geometriájára vonatkozóan kétféle megoldás terjedt el; a beeső lézernyaláb irányához képest tengelyirányú és az oldalirányú (leggyakrabban kb. 45° szög alatti) megfigyelés. A tengelyirányú megfigyelés kompaktabb és a lencse-minta távolság kisebb hatással van a spektrális intenzitásokra, így a mélységi LIBS analíziseknél ez az egyeduralgó elrendezés. Hátránya viszont, hogy ilyenkor a fókuszáló optikai elem azonos a fénygyűjtő optikai elemmel, aminek optimalizálása így nehezebbé válik (ilyenkor különösen előnyös egy reflektív objektív). Ezzel szemben a plazma oldalirányú megfigyelése jobban tervezhető és flexibilisebb megoldás, de nagyobb jelingadozást eredményez. A fénygyűjtéssel kapcsolatos másik két nyilvánvaló, de technikai korlátokba ütköző szempont az akromatikus optika használata és a minél nagyobb térszög alatti fénygyűjtés. Több tanulmány arra is felhívta a figyelmet, hogy a plazma fényének térbeli integrálása a jel intenzitása és reprodukálhatósága szempontjából előnyös [39, 41], ezért az egy gyűjtőlencsés megoldások sokszor jobb analitikai eredményeket produkálnak, mint a két vagy több gyűjtőlencsés (a plazmát pontszerű objektumként leképező) megoldások. Újabban igen elterjedt megoldás a lézernyaláb fókuszáló elemhez való és/vagy a plazma emisszió összegyűjtésére az optikai szálak használata [42, 43]. Az ehhez kapcsolódó két egyedi lehetőség a száloptika mátrix használata a plazma különböző régióiból származó emisszió szimultán detektálására [44], illetve a veszélyes minták nagy távolságból történő mérése [43].

### **2.1.3. A lézer indukált plazma spektrometria analitikai jellemzése**

Működési elvéből adódóan a LIBS spektrometria számos olyan jellemzővel rendelkezik, amelyek az analitikai spektrometriában igen előnyösen alkalmazható módszerré teszik. A leggyakoribb, levegőn történő kivitelezést feltételezve, ezek közül a fontosabbak felsorolásszerűen a következők: *a.)* a periódusos rendszer majdnem minden eleme detektálható, *b.)* gyors, multieleemes analízis lehetséges, *c.)* kontaktus nélküli távoli elemzés lehetősége, *d.)* a minták tetszőleges alakúak és halmazállapotúak lehetnek, *e.)* mintaelőkészítés nem szükséges, *f.)* virtuálisan nem destruktív, mikroanalitikai módszer, *g.)* a műszer kompakt, hordozható (terepi) kivitelben is elkészíthető, *h.)* jellegzetes, ujjlenyomatszerű spektrumok, amelyek asszignáció nélkül is elegendő információt hordoznak a minőségi mintaazonosításhoz, *i.)* laterális vagy mélységi elemeloszlási térképek készítésének lehetősége [5, 18, 21, 22].

A LIBS módszer – a műszer kiépítésétől, a minta halmazállapotától és a mérendő elemtől függően – általánosságban mintegy 10-100 ppm nagyságrendű kimutatási határral jellemezhető [10, 17]; ez a µg nagyságrendű mintaigény figyelembevételével 10-100 pg körüli abszolút kimutatási határral egyenértékű. A lineáris dinamikus tartomány 3-4 koncentráció nagyságrend. A plazmaképződés tipikusan 10-300 µm átmérőjű és mikrométer körüli mélységű ablációs krátert hagy maga után; a kráter alakja és mélysége a lézernyaláb teljesítményével és beesési szögével szabályozható. A minta repozicionálás nélküli újbóli ablációjával a krátert mélyítjük, ami (bizonyos határok között) a mélységi elemeloszlás vizsgálatára ad lehetőséget, és pásztázó módszerrel 2D vagy 3D elemeloszlás térképek is készíthetők [45, 46].

Az egyimpulzusos LIBS spektrometria egyik hátrányos jellemzője a kisszámú ismétlés esetén az ismételhetségi közepesnek mondható, 20-30% (egy esetben még rosszabb) értéke [47]. Ez az érték más szilárd mintás vagy mikroanalitikai módszerek ismételhetségi összemérhető, és több okra vezethető vissza, amelyek között szerepel az impulzusüzemű lézerek teljesítményének ingadozása (5-10% RSD) és a mintafelület/összetétel mikroszkópikus léptékű heterogenitása. A közepesnek mondható precizitás miatt a LIBS alkalmazások között nem annyira a mennyiségi meghatározások, hanem inkább az eloszlásvizsgálat, nyomonkövetés, minőségellenőrzés, prospekción, minta azonosítás stb. analitikai feladatok dominálnak.

Más szilárdmintás módszerekhez hasonlóan a LIBS módszer sem mentes a mátrixhatásoktól [48, 49], amelyek fizikai és kémiai eredetűek egyaránt lehetnek. Az abláció ráadásul ns impulzusoknál általában nem teljesen sztöchiometrikus; nagyon eltérő forráspontú mintakomponensek esetén az alacsonyabb forráspontúak a plazmában túlréprezentáltak lesznek (pl. bronz mintánál a Zn [50]). Az elmondottak miatt a LIBS módszernél – ugyanúgy, mint más szilárdmintás atomspektroszkópiai módszereknél (pl. SS-GFAAS, SS-ETV-ICP-AES, LA-ICP-MS, XRF) is – a legjobb pontosságú analitikai eredmények „mátrixazonos” kalibrációs minták segítségével érhetők el. A kiértékeléskor spektrális zavaró hatásokra is kell számítani, amelyek előfordulását segíti a magas plazmahőmérséklet miatt összetett és intenzív spektrum, a magas nyomás és elektronkoncentráció miatt jelentős vonalkiszélesedési folyamatok (Doppler, Stark, stb.) és az elterjedten használt széles spektrális átfogású száloptikás CCD spektrométerek sokszor elégtelen (kb. 0,05 nm) felbontása.

A teljesség igénye nélkül érdemes itt felsorolni néhány érdekesebb LIBS alkalmazást, azt illusztrálva, hogy az ipari, katonai és a tudományos kutatás milyen széles területén alkalmazták már eddig is sikerrel ezt a spektrometriai módszert. Anzano és társai [51] műanyag minták polimer típusát azonosították LIBS spektrumaik alapján. Finn kutatók [52] papírbevonatok pigment- és kötőanyag-tartalmának eloszlásvizsgálatára használták LIBS spektrométert. Tran és társai [53] szilárd szerves vegyületek C, H, N, O tartalmának (atomarányának) meghatározására alkalmazták a módszert. Anglos és társai [54] 150 éves színezett dagerrotípiák vizsgálatát végezték LIBS módszerrel a fotográfus által alkalmazott színezékanyagok azonosítása céljából. Vadillo és Laserna [55] magas hőmérsékletű ötvözetminták több mint száz méter távolságból történő LIBS vizsgálatát demonstrálta, amellyel acélipari gyártási folyamatok távolból történő nyomonkövetése és minőségellenőrzése is lehetséges. Száloptikás LIBS spektrométerük segítségével Whitehouse és társai [43] nukleáris reaktorokban távolról végeztek mennyiségi meghatározásokat. Paksy és társai [56] olvadék állapotú alumínium és vas főkomponensű ötvözetek összetételének meghatározását végezték el sikerrel. Nemes és Keszler szén mikroplazmákat vizsgáltak LIBS módszerrel [57]. A LIBS spektrometria aeroszol minták analízisére és típusának azonosítására is bevált egyes környezetvédelmi és biológiai terrorizmus elleni feladatok végrehajtása során [58, 59, 60]. Robbanószer nyomok [61, 62] és taposóaknák [63] azonosítására is sikerrel alkalmazzák a LIBS spektrometriát statisztikai adatkiértékelési módszerekkel kombinálva. Az úrkutatásban is egyre nagyobb szerephez jutnak a kompakt LIBS spektrométerek, így például a jelen értekezés írásának idején a Mars felszínén landoló Curiosity szondán is helyet kapott LIBS műszer (ChemCam) [64, 65].

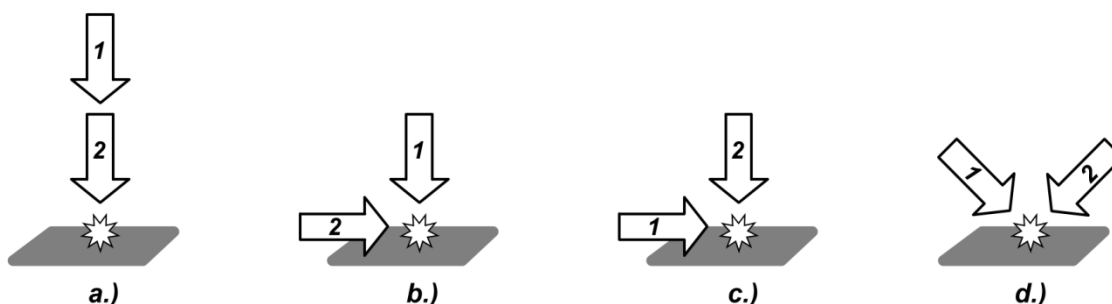
Összefoglalásképpen megállapítható, hogy a lézerrel segített atomspektrometriai eljárások közül (az LA-ICP-MS technika kivételével) egyértelműen a LIBS módszer az, amelyik a legközelebb áll a kereskedelmi forgalomban komplett műszerként való széles körű elterjedéshez (egyelőre még a laboratóriumban épített LIBS spektrométerek vannak túlnyomó többségben). Évente több száz tudományos publikáció jelenik meg a területen, amely tény ezt az egyik legaktívabban kutatott analitikai atomspektrometriai területté teszi.

### 2.1.4. A kétimpulzusos lézer indukált plazma spektrometria és analitikai jellemzése

Az előző fejezetekben ismertetett, egyetlen lézerimpulzussal kivitelezett (single-pulse, SP) LIBS módszernek számos előnyös tulajdonsága mellett vannak természetesen olyan teljesítményjellemzői is, amelyek kevésbé versenyképesek. Ezek közé elsősorban a kimutatási határok és az ismételtetés (precizitás) tartoznak. Ezen paraméterek javítására a kutatókban már 1969 táján felmerült az ötlet, hogy az első lézerimpulzus után – amelynek energiája nyilvánvalóan nagyrészt az ablációra fordítódik – a plazma élettartamán belül egy második impulzust is alkalmazni kellene, amely hatékonyan gerjeszthetné a plazmabeli specieszeket. Piepmeier és Malmstadt [66], majd Scott és Strasheim [67], később Cremers és társai [68] a javasolt technika eredményességét több-kevesebb sikerrel demonstrálták is, azonban mivel a kor technikai színvonala mellett a mérések reprodukálhatósága szerény volt, ezért arra a következtetésre jutottak, hogy analitikai célokra egyetlen impulzus alkalmazása előnyösebb. A korai, sikeres próbálkozások között meg kell említeni még Übbing és társainak munkáját [69], amelyben arról számoltak be, hogy noha a második lézerimpulzusnak csak egy kis része nyelődik el az első impulzus által keltett plazmában, annak hatására mégis jelentős mértékben megnő a plazmahőmérséklet és az emissziós vonalak intenzitásában is nagymértékű növekedés következik be.

A fenti koncepcióval, amit az irodalomban ma kétimpulzusos LIBS (*double-pulse LIBS*, DP-LIBS) módszernek neveznek (régebben más elnevezés, pl. a *repetitive spark pair* elnevezés is használatos volt), kapcsolatos kutatások száma a lézerek és az optoelektronika fejlődése révén a legutóbbi évtizedben számottevően megnőtt. Az analitikai spektrometriai tapasztalatok egységesen azt mutatják, hogy a kétimpulzusos technikával az analitikai teljesítőképességében jelentős növekedés érhető el; a tanulmányok a jel szórása és a kimutatási határok többszörös csökkenését (pl. [70-73]), valamint a kalibrációs görbék dinamikus tartományának kismértékű kiszélesedését (pl. [74]) dokumentálták. Az is megállapításra került, hogy folyadékmintákon vagy folyadékba mártott szilárd testeken végzett mérések analitikai teljesítőképessége a levegőn kivitelezett mérésekhez hasonló szintre hozható ezzel az eljárással, aminek oka az első impulzus által létrehozott gőzbuboréknak a második impulzus számára kedvezőbb tágulási közegként való viselkedése [75, 76]

Ma elmondható, hogy a DP-LIBS módszer technikai kivitelezésének már kialakult optikai módozatai vannak, amelyeket az alábbi ábrák (2. ábra) mutatnak be vázlatosan. A két lézerimpulzussal történő gerjesztés megoldható két lézer működésének időbeli szinkronizálásával, vagy egyetlen lézer alkalmazásával, amely vagy képes reprodukálható kettős impulzussorozatokat kibocsátani (ez a legkritikább) vagy amelynek impulzusait nyalábosztóval megosztják és optikailag késleltetik.



2. ábra. Kétimpulzusos LIBS elrendezések. a.) kolineáris, b.) ortogonális-újrahevítéses, c.) ortogonális előabláció, d.) keresztirányú



Az *a.)* a kolineáris elrendezés, amelyben mindkét lézerimpulzus ugyanabból, általában a minta felszínére merőleges irányból érkezik. Ennek az elrendezésnek az előnye, hogy technikailag a legkönnyebben kivitelezhető; hátránya azonban, hogy mindkét impulzus hozzájárulhat az ablációhoz, ami a lejátszódó folyamatok tanulmányozása szempontjából komplikáló körülmény. A *b.)* elrendezés az „ortogonális újrahevítéses módszer”-t (*orthogonal reheating*) valósítja meg, amikor az első impulzus hozza létre a mikroplazmát, amellyel a második, a mintafelszínnel párhuzamos irányban érkező impulzus kölcsönhat. A *c.)* az úgynevezett „ortogonális előablációs konfiguráció” (*orthogonal pre-ablation spark*), amelyben az első impulzus a mintafelszínhez közeli, azzal párhuzamos irányból érkezik, levegő plazmát hoz létre, amivel felmelegíti a mintafelszínt és környezetét, majd ekkor érkezik a késleltetett második impulzus a felület normálisa irányából. Elmondható, hogy a DP-LIBS alap kutatások nagyobb részét valamelyik ortogonális elrendezésben valósítják meg, a folyamatok jobb kontrollálhatósága miatt. A *d.)* keresztirányú megoldás (*cross configuration*) viszonylag ritka, de analitikailag előnyös konfiguráció, hiszen itt a fénygyűjtő optika optimális pozíciót foglalhat el (a minta felett, a két lézernyaláb között) [12, 77].

A két impulzus optimális időbeli késleltetésére vonatkozó irodalmi javaslatok nagymértékű szórást mutatnak; a ns-tól a ms-ig minden érték előfordul [78], ami nyilvánvalóan részben a DP-LIBS kísérleti elrendezések nagymértékű változatosságának (pl. a geometriai elrendezés, az impulzusok hullámhossza, az impulzusenergiák aránya, az impulzusok hossza, a közeg típusa, stb.) részben a lejátszódó folyamatok összetettségének tudható be. Az adatgyűjtés idősemája a legtöbb DP-LIBS kísérletben azonban hasonló. Ennek lényege, hogy rövid integrációs idővel, a második lézerimpulzus beérkezéséhez képest néhány  $\mu$ s-mal késleltetve detektálják a plazma fényemisszióját. A megfigyelt analitikai előnyök a DP-LIBS spektrometriában tehát minden esetben közvetlenül a második impulzushoz (plazmához) köthetőek.

A fentiek után nem meglepő módon még nem teljesen tisztázott azonban, hogy mi a pontos oka az analitikai teljesítőképesség (elsősorban a jelnövekedés) nagymértékű javulásának. A szakirodalom, az újabb plazma modellezési eredményekkel megtámogatva (pl. [79, 80]) az alábbi részfolyamatokat jelöli meg okokként: 1.) a második lézerimpulzus energiájának abszorpciója az első impulzus által keltett plazmában, ami hatékonyabb gerjesztést tesz lehetővé, 2.) a második impulzus hozzájárulásával megnövekedő ablált anyagmennyiség, 3.) az első plazma keletkezése miatt módosult körülmények a mintafelszínen vagy annak közelében (pl. nyomáscsökkenés, hőmérséklet-emelkedés), ami csökkenti az ablációs és plazmaképződési küszöb teljesítménysűrűséget, és így közvetve mind az ablált tömeg, mind a plazmahőmérséklet növekedéséhez hozzájárul [77, 78].

A teljesítményjellemzőkben bekövetkező javulásnak köszönhetően a DP-LIBS egyre szélesebb körben alkalmazott. Ezt mutatja, hogy megjelentek az első kereskedelmi forgalomban kapható, bár eddig szerény mértékű elterjedést felmutató DP-LIBS spektrométerek (pl. Modi, Crossfire), és az utóbbi években kiadott LIBS vonatkozású szakkönyvek [8, 9, 12] is egyre többet foglalkoznak a témával, valamint az első DP-LIBS összefoglaló közlemények is megjelentek (pl. [76, 77, 78]).

## 2.2. Eredmények a többimpulzusos lézer indukált plazma spektrometria területén

A kétimpulzusos LIBS spektrometria analitikai előnyei kapcsán természetesen felvetődik a kérdés, hogy vajon több impulzus használatával (*multi-pulse LIBS*, MP-LIBS) ezek a jellemzők még tovább javíthatók-e? A kérdésre eddig csak néhány kutatócsoport kereste a választ, de az ezen a fiatal (mintegy 10-12 éves) kutatási területen eddig megjelent kisszámú tanulmány eredményei

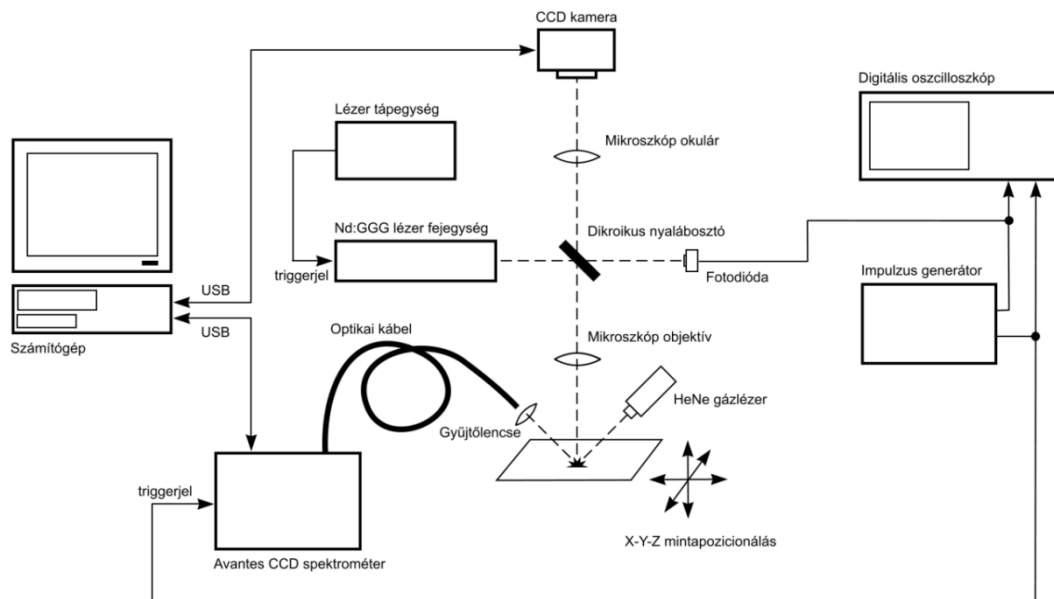
alapján a válasz egyértelműen: igen. Saját LIBS tárgyú kutatásaim is elsősorban az MP-LIBS területre összpontosultak. Ezen a területen a célkitűzésem között az analitikai jellemzők részletes felmérése, a lejátszódó ablációs és plazmabeli folyamatok vizsgálata és egyes tudományos vagy ipari szempontból érdekes alkalmazások számára módszerek kidolgozása szerepeltek.

Az MP-LIBS módszer praktikusán csak kolineáris módban valósítható meg egyetlen, olyan lézer fényforrás alkalmazásával, amely képes többszörös lézerimpulzusok kibocsátására. A szakirodalomban leírt MP-LIBS berendezések három osztályba sorolhatók, amelyek elsődlegesen a spektrális adatgyűjtés és az impulzusok szinkronizációjában különböznek. A kísérleti berendezések egy részében a lézerimpulzusok száma rögzített (szinte mindig három), az adatgyűjtés pedig az utolsó lézerimpulzus beérkezése után bizonyos késleltetési idővel kezdődik és az integrációs idő  $\mu\text{s}$  nagyságrendű; ez Noll kutatócsoportjának munkáira jellemző elrendezés [81-86]. Az MP-LIBS berendezések másik osztályát képviselik a kHz-es ismétlési sebességű, kevésbé kontrollált hosszúságú és kis energiájú impulzussorozatot kibocsátó lézereket (microchip, fiber vagy DPSS lézerek) és nem kapuzott (hosszú, akár 1 s integrációs idővel dolgozó, így nagyszámú LIB plazma fényét akumuláló) spektrométereket tartalmazó berendezések [87-92]. Saját kísérleti rendszereim az MP-LIBS spektrométerek egy köztes, harmadik csoportját alkotják: széles tartományban szabályozható (pl. 1-11) impulzusszámú lézert tartalmaznak, spektrométerük integrációs ideje ms nagyságrendű (vagy rövidebb) és az adatgyűjtés az első impulzus beérkezése után indul bizonyos késleltetési idővel {D15, D26, D28, D29, D32}.

A következőkben rátérek saját MP-LIBS vonatkozású eredményeim és a felhasznált kísérleti elrendezések ismertetésére.

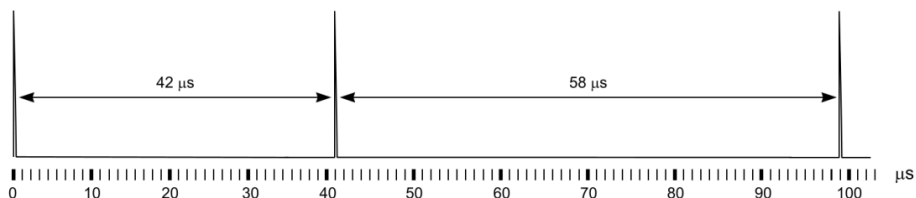
### **2.2.1. A megépített MP-LIBS kísérleti elrendezések leírása**

A kísérleteim során leggyakrabban alkalmazott, laboratóriumomban épített MP-LIBS kísérleti rendszer felépítését a **3. ábra** mutatja be {D15}. A berendezés egy metallurgiás mikroszkóp köré épült (SP80, Brunel), amely lehetővé teszi a minta tárgyasztalon való X-Y-Z irányú manuális mozgását is. A lézer fényforrás egy passzív Q-kapcsolós, 1 Hz ismétlési sebességű, villanólámpás pumpálású, 1055 nm-en emittáló Nd:GGG lézer (MP/G-Q-005, Technoorg-Linda), amely impulzusainak időbeli hossza kb. 10 ns és száma 1 és 11 között szabályozható. A lézer fényét egy dikroikus nyalábosztó (SWP-45-RU1064-TU400-750-RW, CVI Technical Optics) irányítja a mikroszkóp objektívra (4x, fókusz távolság: 22 mm), amely a minta felületére annak normálisa irányából fókuszálja a nyalábot. A céltárgy felszínét ugyanezen az objektíven keresztül lehet megfigyelni egy digitális kamera segítségével (Model 350, Motic), amely a mikroszkóp okulárjához csatlakozik. A reprodukálható lencse-minta távolság és az optimális fénygyűjtés beállítása érdekében egy HeNe gázlézer (Typ 1508P-0, Uniphase) is használtam; az optimalás során ezzel a lézerrel világítottam ki az Nd:GGG lézer által a mintafelületen létrehozott kráter helyét, amely fényfoltra állítottam a spektrométer gyűjtőlencsáját.



3. ábra. A többimpulzusos LIBS mérések során alkalmazott kísérleti elrendezés vázlata

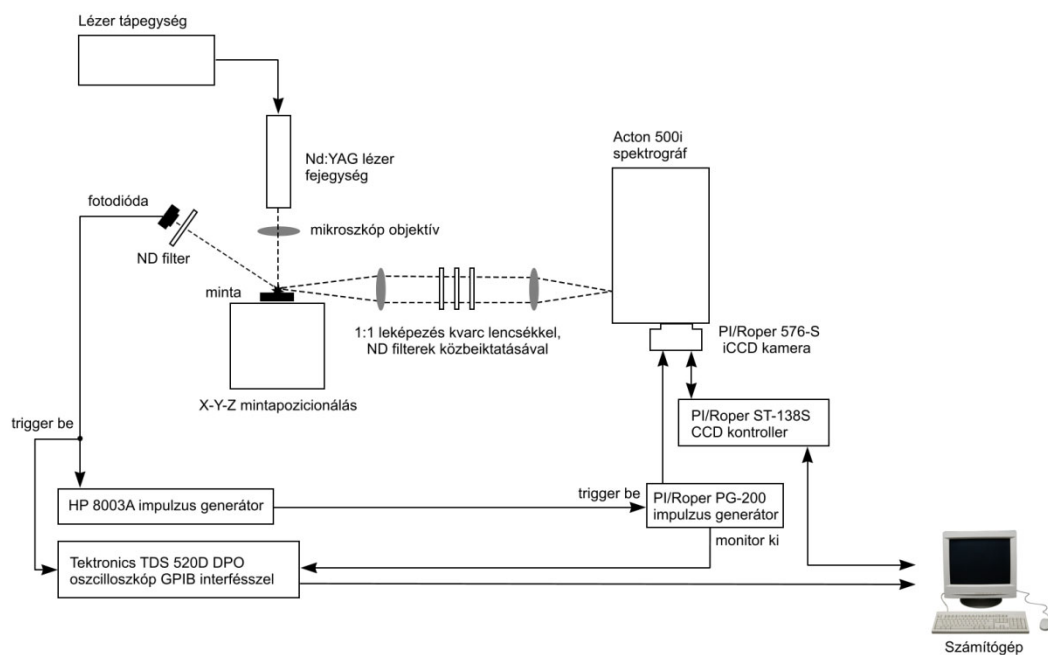
A létrejött mikroplazma emisszióját egy száloptikás, 2048 pixeles CCD spektrométer figyelte meg (AvaSpec, Avantes). A plazma által emittált fényt két kvarc gyűjtőlencse irányítja egy-egy 200  $\mu\text{m}$  átmérőjű, UV-stabilizált, szilika optikai szálba. A gyűjtőlencsék  $45^\circ$ -os szöget zárnak be a mintafelület normálisával. A CCD spektrométert egy jelerősített gyors Si fotodióda (DET36A, Thorlabs) jele triggereli, amely a dikroikus nyalábosztón átjutó lézert fényt (a nyalábintenzitás töredékét kicsatolva) érzékeli. A spektrális adatgyűjtés késleltetési idejét egy impulzusgenerátor (TGP-110, Thurlby Thandar Instruments) segítségével tudtam szabályozni. A használt integrációs idő tipikusan 2 ms. Ez a rendszer időben és térben integrált adatgyűjtést tesz lehetővé mind az UV (198-318 nm; 0,09 nm-es optikai felbontással), mind a Vis-NIR (345-888 nm; 0,4 nm-es optikai felbontással) tartományban. A lézerimpulzusok struktúráját digitális tárolós oszcilloszkópokkal (TDS-1002, Tektronix illetve DS1102E, Rigol) követtem. A 4. ábra a jellegzetes impulzusstruktúrát mutatja be egy három lézerimpulzusból álló sorozat esetén. Az impulzusszám növelésével az impulzusok közötti késleltetési idő kismértékben csökken. Az impulzusok energiája 18 mJ, amit egy kalibrált piroelektromos szenzorral (SPHD50, Scientech) ellenőriztem.



4. ábra. Egy jellegzetes, három lézer impulzusból álló struktúra a 3. ábrán látható kísérleti elrendezésben

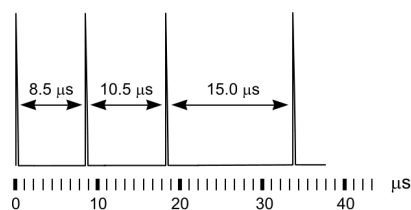
Egyes, a 2.2.3 és 2.2.4. fejezetekben ismertett kísérletekhez a gainesville-i egyetemen egy tanulmányutam során általam épített kísérleti LIBS rendszert használtam (University of Florida,

Florida, USA), amely felépítését az **5. ábra** mutatja be {D28}. Ebben a rendszerben egy 1064 nm-en sugárzó, 4 ns hosszúságú impulzusokat kibocsátó, villanólámpás pumpálású, passzív Q-kapcsolós Nd:YAG szilárdtest lézer (MK-367, Kigre) fényforrás van, és detektorként egy képalkotó spektrométert (SpectraPro-500i, Acton Research) és egy ehhez csatlakoztatott iCCD kamerát (576-S/RB-E, Princeton Instruments) alkalmaz. A fénygyűjtés 1:1 leképezéssel, oldalirányból történt. A berendezéssel nagy időfelbontású felvételek (teljesen nyitott belépő rész mellett) és térbeli felbontású emissziós spektrumok (10 nm-es ablakszélesség, 0,05 nm-es felbontás, UV tartomány) rögzíthetők. A lézertény mintára való fókuszálását itt is mikroszkóp objektívvel (4x, Bausch and Lomb, fókusz távolság: 48 mm) oldottam meg. Az adatgyűjtés triggerelését egy PIN fotodióda és egy impulzusgenerátor (HP8003A, Agilent) végezte, az impulzusstruktúrát itt is egy digitális oszcilloszkóppal (TDS 520D, Tektronix) figyeltem.



**5. ábra.** A nagy időfelbontású többimpulzusos LIBS mérések során alkalmazott kísérleti elrendezés vázlata

Ebben a rendszerben a lézerimpulzusok számát 1 és 4 között tudtam szabályozni és az impulzusenergia 25 mJ volt. Az alábbi ábra (**6. ábra**) a jellegzetes impulzusstruktúrát mutatja be egy négy lézerimpulzusból álló sorozat esetén. Az impulzusszám növelésével az impulzusok közötti késleltetési idő itt is kismértékben csökkent.



**6. ábra.** Egy jellegzetes, négy lézer impulzusból álló sorozat struktúrája a 5. ábrán látható kísérleti elrendezésben

A spektrumok kiértékelése és a spektrumvonalak azonosítása során az interneten elérhető atomspektrometriai adatbázisokat (NIST, Kurucz, stb.), illetve a Peax v2.0 (Systematix AB) atom- és molekula vonalasszignációs szoftvert alkalmaztam. Végezetül előre bocsátom, hogy az értekezés szóhasználatában a lézer „lövés” kifejezés alatt egy, a lézerből kibocsátott, szabályzott számú impulzust tartalmazó impulzussorozatot értek. Az impulzusstruktúra adatai mindkét lézernél kb. 5-10% stabilitást mutattak [93].

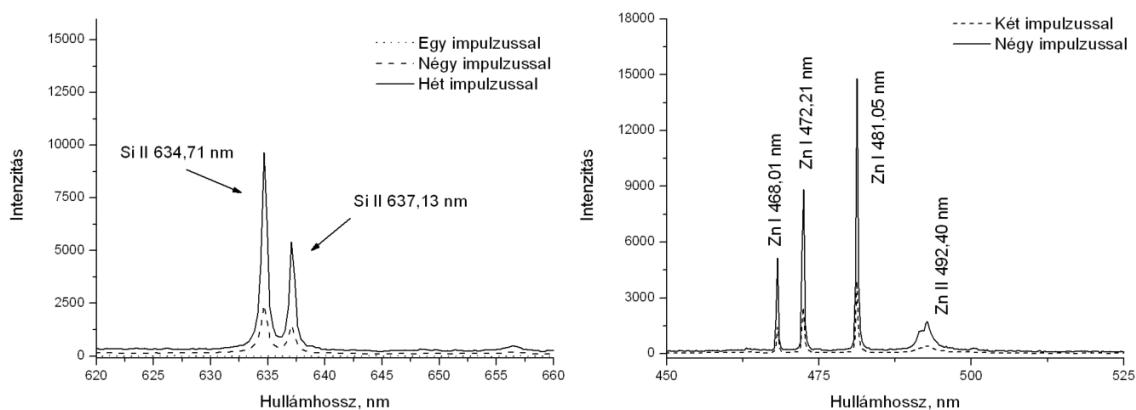
## 2.2.2. Az analitikai teljesítmény jellemzése

Az MP-LIBS spektrometria analitikai teljesítményjellemzőit megvizsgáltam és számos szilárd mintatípusban, tucatnyi elem több tucatnyi spektrumvonalának viselkedését részletesen tanulmányozva megmutattam, hogy az analitikai teljesítményben számottevő javulás érhető el az egyimpulzusos LIBS spektrometria értékeihez képest. Ezeket a vizsgálatokat az irodalomban elsőként végeztem el az impulzusszám szisztematikus változtatása mellett, legfeljebb hat kolineáris impulzusból álló sorozatokig {D15, D29, D46, D55, D57}.

### 2.2.2.1. Jelnövekedés

A többszörös lézerimpulzusok használatának legszembeötlőbb hatása a spektrális intenzitások jelentős növekedése, amely általánosan, minden mintánál és spektrumvonalnál jelentkezik, bár eltérő mértékben. Az alábbi ábrák ezt a hatást Si és Zn minták esetében illusztrálják.

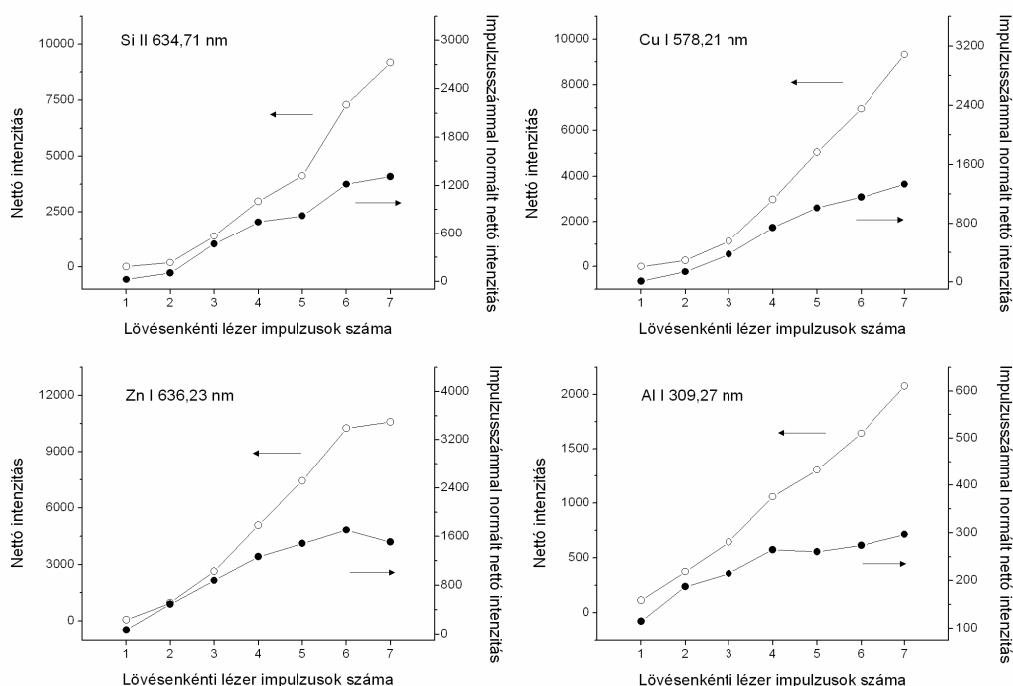
Érdemes megemlíteni, hogy ez a jelnövekedés az analitikai alkalmazásokban az érzékenység növekedéseként jelentkezik, hiszen a vonalintenzitás növekedése a kalibrációs görbe meredekségét növeli; azonos mintakoncentrációra nagyobb analitikai jel jut. Könnyen belátható, hogy ezzel nincs ellentmondásban az a későbbi alfejezetekben tárgyalásra kerülő tény, hogy a jelnövekedés forrása itt részben az ablált anyagmennyiség növekedése.



7. ábra. A LIBS spektrumok intenzitásának növekedése többszörös lézer impulzusok hatására

Mivel más rendszerekhez hasonlóan a mi MP-LIBS spektrométerünk is térben és időben integrált spektrumokat rögzít, azért természetesen adódik a kérdés, hogy a jelnövekedést – amelyről más DP-LIBS és MP-LIBS tanulmányok is beszámoltak – nem egyszerűen a független ablációs eseménytől

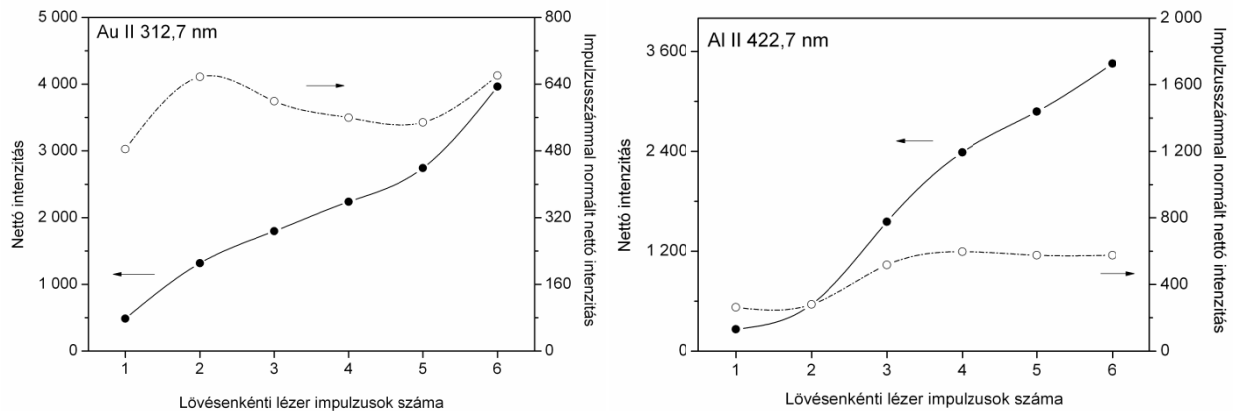
származó emissziós jelek akkumulációja okozza-e? Erre a kérdésre válaszként a lövésenkénti impulzusszám függvényében az összes impulzusenergiával (impulzusszámmal) normált jelnövekedési görbék felvételével bebizonyítottam, hogy a jelnövekedés valódi, és a követő lézerimpulzusok és az előző impulzustól származó ablációs esemény interakciójáról van szó. Az effektust az alábbi **8. ábrán** négy elem egy-egy spektrumvonalán mérhető nettó jelnövekedési görbékkel illusztrálom. Az ábrákon jól követhető, hogy az impulzusszámmal nemcsak a nettó jel, hanem a normalizált jel is növekszik; amennyiben minden impulzustól függetlenül keletkezne jel, úgy a normalizált görbéknek konstansoknak kellene lenniük. Az is megfigyelhető, hogy ez a „valós” jelnövekmény (a normalizált görbéken) csökken és telítésbe hajlik, tehát az impulzusszám növelésének hatása a jelnövekedésre korlátos jelenség.



**8. ábra.** A nettó és a normalizált nettó LIBS intenzitások növekedése az impulzusszám függvényében. Ismételhetőségi adatok a 12. ábrán láthatók.

Nagyszámú spektrumvonal tanulmányozása révén részletesen megvizsgáltam külön az atomvonalak és külön az ionvonalak jelnövekedési görbéinek viselkedését is annak felderítésére, hogy van-e összefüggés a gerjesztési energia és az elérhető jelnövekedés között. Azt tapasztaltam, hogy atomvonalak esetében (gerjesztési energia  $\leq$  kb. 7 eV) mindig a fent látható viselkedés volt megfigyelhető, vagyis a nettó vonalintenzitások a lineárisnál gyorsabban növekszenek az impulzusszámmal. Az ionvonalak esetében azonban vegyes viselkedést tapasztaltam; míg egyes ionvonalak (pl. a Mg II 448,1 nm, Si II 412,8 nm vagy a fent is látható Si II 634,7 nm vonal) az atomvonalakhoz hasonló viselkedést mutatnak, addig más ionvonalaknál (pl. Au II 312,7 nm, Al II 422,7 nm; lásd **9. ábra**) a normalizált intenzitásgörbék gyakorlatilag nem mutatnak növekedést az impulzusszám függvényében.

# dc\_496\_12



**9. ábra.** Két ionvonal nettó és normalizált nettó LIBS intenzitásának változása az impulzusszám függvényében

Az alábbi két összefoglaló táblázatban bemutatom számos vizsgált spektrumvonal esetében a tapasztalt jelnövekedés mértékét. Látható, hogy egyes vonalak esetében a jelnövekedés (6 impulzus esetén) nagyobb mint százszoros, míg más vonalak esetében mindössze néhányszoros.

| Mátrix         | Speciesz | Hullámhossz (nm) | $E_{\text{gerjesztési}}$ (eV) | Nettó intenzitás növekedése |            | Normált nettó intenzitás növekedése |            |
|----------------|----------|------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------|-------------------------------------|------------|
|                |          |                  |                               | 2 impulzus                  | 6 impulzus | 2 impulzus                          | 6 impulzus |
| tisztá<br>elem | Al I     | 394,4            | 3,14                          | 10,5                        | 89,3       | 5,2                                 | 14,9       |
|                | Al I     | 396,2            | 3,14                          | 10,6                        | 85,1       | 5,3                                 | 14,2       |
|                | Al II    | 422,7            | 23,99                         | 2,1                         | 13,2       | 1,1                                 | 2,2        |
|                | Au I     | 291,5            | nincs adat                    | 3,6                         | 13,3       | 1,8                                 | 2,2        |
|                | Au II    | 312,7            | nincs adat                    | 2,7                         | 8,2        | 1,4                                 | 1,4        |
|                | C I      | 247,8            | 7,69                          | 2,2                         | 13,3       | 1,1                                 | 2,2        |
|                | Cr I     | 520,8            | 3,32                          | 10,4                        | 115,1      | 5,2                                 | 19,2       |
|                | Cu I     | 510,5            | 3,82                          | 12,1                        | 114,1      | 6,1                                 | 19,0       |
|                | Cu I     | 521,8            | 6,2                           | 30,1                        | 341,1      | 15,0                                | 56,9       |
|                | Cu II    | 203,7            | 16,64                         | 2,3                         | 7,4        | 1,2                                 | 1,2        |
|                | Mg I     | 470,3            | 6,99                          | 9,2                         | 111,7      | 4,6                                 | 18,6       |
|                | Mg II    | 448,1            | 19,28                         | 1,0*                        | 10,4*      | 1,0*                                | 3,5*       |
|                | Si I     | 390,5            | 5,08                          | 1,0*                        | 5,3*       | 1,0*                                | 1,8*       |
|                | Si II    | 412,8            | 21,0                          | 1,0*                        | 6,6*       | 1,0*                                | 2,2*       |
|                | Sn I     | 270,7            | 4,79                          | 2,2                         | 5,0        | 1,1                                 | 0,8        |
|                | Sn I     | 452,5            | 4,87                          | 10,8                        | 108,2      | 5,4                                 | 18,0       |
|                | Zn I     | 468,0            | 6,66                          | 138,1                       | 839,2      | 69,1                                | 139,9      |
| Zn I           | 481,0    | 6,66             | 94,8                          | 679,3                       | 47,4       | 113,2                               |            |
| Zn I           | 307,6    | 4,03             | 3,1                           | 15,4                        | 1,5        | 2,6                                 |            |

**10. ábra.** A nettó és normalizált nettó MP-LIBS intenzitások növekedésének mértéke az SP-LIBS esethez viszonyítva, tisztá elemi mátrixban (\* túl alacsony SP-LIBS jel, ezért a DP-LIBS jel volt a referencia)

| Mátrix  | Speciesz | Hullámhossz<br>(nm) | E <sub>gerjesztési</sub><br>(eV) | Nettó intenzitás<br>növekedése |            | Normált nettó intenzitás<br>növekedése |            |
|---------|----------|---------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------|--|------------|
|         |          |                     |                                  | 2 impulzus                     | 6 impulzus | 2 impulzus                             | 6 impulzus |
| ötvözet | Cr I     | 520,8               | 3,32                             | 1,6                            | 27,5       | 0,8                                    | 4,6        |
|         | Fe I     | 414,4               | 4,55                             | 3,0                            | 48,1       | 1,5                                    | 8,0        |
|         | Au I     | 291,5               | nincs adat                       | 2,4                            | 6,5        | 1,2                                    | 1,1        |
|         | Cu I     | 510,5               | 3,82                             | 12,5                           | 67,8       | 6,3                                    | 11,3       |
|         | Cu I     | 521,8               | 6,2                              | 26,7                           | 171,6      | 13,4                                   | 28,6       |
|         | Cu II    | 203,7               | 16,64                            | 2,6                            | 7,3        | 1,3                                    | 1,2        |
|         | Sn I     | 270,7               | 4,79                             | 1,9                            | 5,6        | 0,9                                    | 0,9        |
|         | Sn I     | 452,5               | 4,87                             | 8,6                            | 99,0       | 4,3                                    | 16,5       |
|         | Zn I     | 481,0               | 6,66                             | 76,8                           | 572,4      | 38,4                                   | 95,4       |
|         | PTFE     | C I                 | 247,8                            | 7,69                           | 2,0        | 5,8                                    | 1,0        |

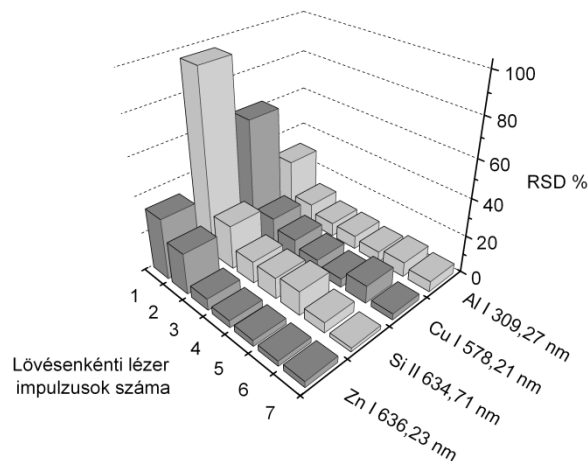
**11. ábra.** A nettó és normalizált nettó MP-LIBS intenzitások növekedésének mértéke az SP-LIBS esethez viszonyítva, ötvözet és polimer mátrixban

A jelnövekménnyel kapcsolatos szisztematikus vizsgálataim során többek között azt is megmutattam, hogy nem érvényes általánosan a Gautier és társai által a DP-LIBS módszerre a közelmúltban megfogalmazott [94] összefüggés, mely szerint a jelnövekedés a gerjesztési energia növekedésével és az impulzusok közötti követési idő csökkenésével egyre nagyobb. Tapasztalataim szerint a mi MP-LIBS kísérleti körülményeink között a könnyen gerjeszthető („soft”) vonalak időben elnyújtott emissziót mutatnak (a gerjesztési kondíciók számukra hosszú időn át megfelelőek), ami az integrált jeldetektálási módszer miatt jelentős „valós” jelnövekedést hoz. Ezzel szemben a nagy gerjesztési energiájú vonalak minden egyes újabb lézerpulzus beérkezésekor „újragerjesztődnek”, így az ő esetükben az integrált detektálás nem hoz számottevő „valós” jelnövekedést {D28, D29}.

#### 2.2.2.2. Ismételhetőség

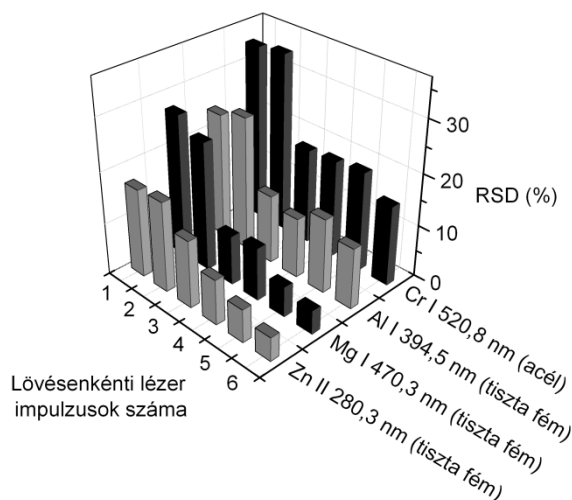
Amint azt már említettem, az analitikai jelek (vonalintenzitások) közepes ismételhetősége a LIBS módszer egyik olyan jellemzője, amely tekintetében teljesítménye elmarad más atomspektrometriai módszerekétől. Ráadásul ez a jellemző a kimutatási határookra is jelentős hatással van. Az ismételhetőség javítására az irodalom alapvetően kétféle technikát javasol: nagyszámú ismételt mérés (pl. 50-2500) vagy valamilyen jelnormalizációs eljárás alkalmazását (4.2. fejezet). Egy további lehetőséget képvisel a kettős lézerpulzusok alkalmazása (DP-LIBS). Ezzel összefüggésben én is részletesen megvizsgáltam az MP-LIBS módszerrel elérhető ismételhetőséget, az alkalmazott impulzusszám függvényében és megmutattam, hogy - amint az az alábbi grafikonon (**12. ábra**) is látható - az öt lövésből számított szórásadatok igen nagy mértékben, akár az 5% körüli szintre is lecsökkenhetnek, amennyiben 6-7 impulzussal végezzük az időben és térben integrált MP-LIBS spektrumok rögzítését.





**12. ábra.** Az ismételhetőség (RSD%) változása a lövésenkénti impulzusszám függvényében, tiszta elemi mátrixban, öt lövés alapján számítva. A spektrumvonalak a 8. ábrán láthatókkal egyeznek.

A fenti ismételhetőség adatok persze egyre növekvő számú impulzustól származnak (lövések száma  $\times$  az egy lövésen belüli impulzusszám), ezért egy további kísérletsorozatban azt is megvizsgáltam, hogy közvetlenül összehasonlítható esetben (azonos impulzusszám mellett) is kimutatható-e javulás az ismételhetőségben. Ennek metodikája az volt, hogy a mérések során mindvégig állandó összes impulzusszámmal, de csökkenő lövésszámmal dolgoztam (24 db egyimpulzusos lövéssel, 12 db kétimpulzusos lövéssel, 8 db háromimpulzusos lövéssel, stb.). Az egyes lövések között itt is vízszintesen mozgattam a mintát. Az eredményeket, amelyek megerősítették az ismételhetőség javulását ebben az esetben is, néhány spektrumvonal esetében a **13. ábra** grafikonja szemlélteti.



**13. ábra.** Az ismételhetőség (RSD%) változása a lövésenkénti impulzusszám függvényében, azonos összes impulzusszám mellett (pl. 8 lövés 3 impulzussal, 4 lövés 6 impulzussal, stb.)

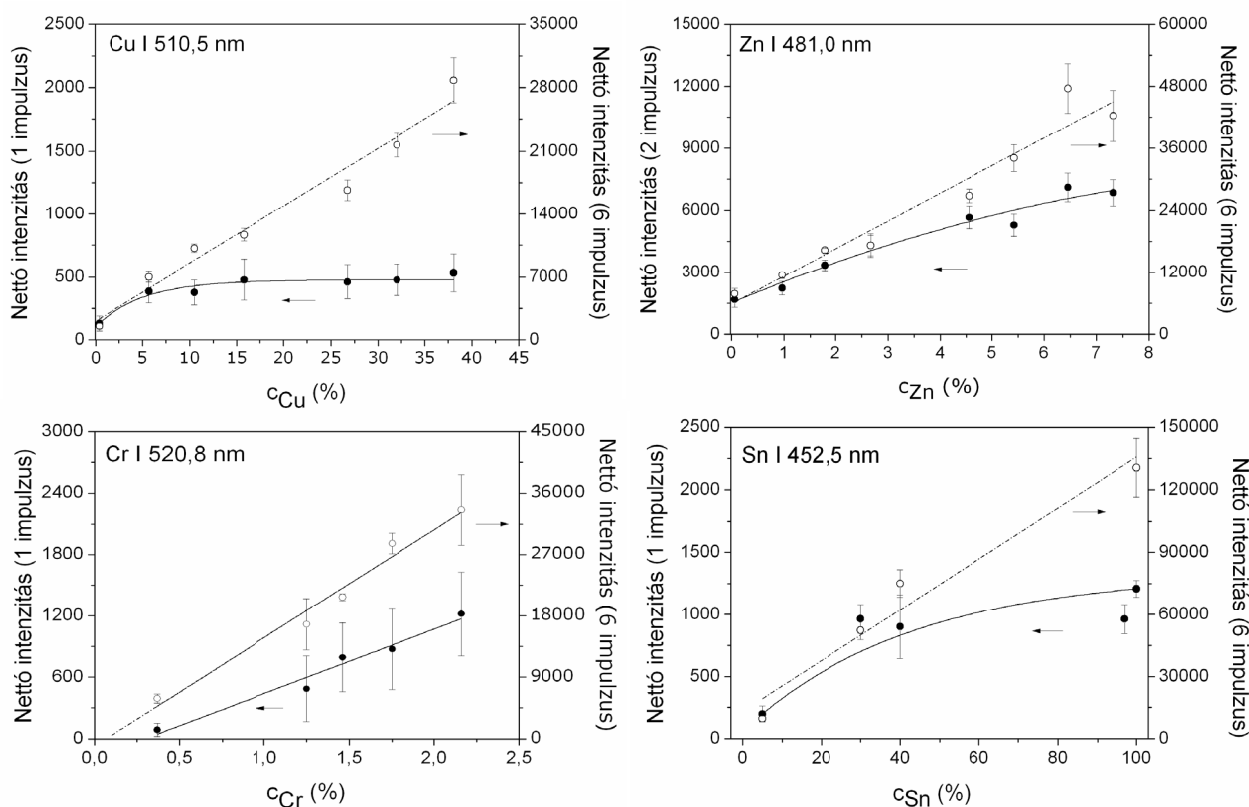
Az MP-LIBS módszerrel néhány ismételt lövéssel (legfeljebb összesen 25 impulzussal) elért szórásadatok (5-15%) tehát a más kutatócsoportok által a DP-LIBS módszerrel, nagyszámú (akár

többszáz) mérésből számított ismételhetőség adatokkal (pl. [70, 81, 82]) összehasonlíthatóak vagy jobbak, és egy nagyságrenddel jobbak az SP-LIBS eset [47] adatainál {D15}.

Az ismételhetőség javulását minden bizonnyal elsősorban az időintegrációs detektálás (2 ms adatgyűjtési idő) okozza, amelyet kísérleti berendezésünkben alkalmazunk. Ez, a szintén jelenlévő jelnövekedéssel együtt a mérési adatok jel/zaj viszonyát, statisztikáját jelentősen javítja.

### 2.2.2.3. Kalibrációs görbék

A következő ábrákon kalibrációs görbéket mutatok be, amelyeket négy különböző elem (Zn, Cu, Sn, Cr) atomvonalaira vonatkozóan vettem fel különböző mátrixokban (ötvözetek), a nettó vonalintenzitás adatok felhasználásával. Az összehasonlítás érdekében az egy és a hat impulzussal felvett görbék is láthatók (a Zn vonal jele az egyimpulzusos esetben túl gyenge volt, ezért itt a hatimpulzusos görbe mellett a DP-LIBS görbe látható). A koncentráció tartományt természetesen az ötvözetmintákban előforduló koncentrációk határozták meg.



**14. ábra.** Az egy és hat impulzussal felvett MP-LIBS kalibrációs görbék négy elem egy-egy atomvonalán, ötvözet mátrixban.

Az általam az irodalomban elsőként közölt fenti grafikonokon jól látható, hogy a hatimpulzusos görbék lineáris dinamikus tartománya (*linear dynamic range, LDR*) jóval szélesebb, míg az SP-LIBS esetében a lineáris tartomány felső szélé a nagy átmeneti valószínűségű, könnyen gerjeszthető („erős”) atomvonalakra általában mindössze néhány százalék koncentrációig terjed (pl. [95, 96, 97]), addig itt a hatimpulzusos esetben az illesztett görbe néhány tíz százalékig vagy esetleg még tovább is jó közelítéssel lineáris (néhány Sn, Pb, Au vonalra vonatkozó példák az ötvözetekbeli kvantitatív MP-

LIBS alkalmazásról szóló későbbi alfejezetben is láthatók). A fenti grafikonokon látható vonalak szintén „erős” atomvonalak (átmeneti valószínűség:  $10^7 \text{ s}^{-1}$  nagyságrend, gerjesztési energia:  $\leq 6,65 \text{ eV}$ ), és bár nem rezonancia vonalak, de alapállapotú energiaszintjük alacsony.

Plazma spektrometriában a kalibrációs görbék nemlineáris viselkedése (telítésbe hajlása) a heterogén és „optikailag vastag” (*optically thick*) plazmákra jellemző és az önabszorpciónak nevezett folyamat eredménye. Egyes plazmaspektrometriai módszereknél (mint pl. ICP-AES) az analitikai plazma dimenziói biztosítják a nagymértékben önabszorpciómentes viselkedést; ez azonban az időben és térben is nagyfokú változékonyságot mutató LIB plazmáknál nem teljesül „automatikusan”. A nagymértékű önabszorpció elkerülésére (a kalibrációs görbék minél szélesebb lineáris dinamikus tartománya érdekében) az általános javaslat az analitikai SP-LIBS spektrometriában éppen a nem „erős” spektrumvonalak és a minél alacsonyabb koncentráció tartomány használata [97], ezek biztosítása természetesen a spektrális zavaró hatások mellett és szilárd minták fő- vagy mellékkomponens analízisekor nem könnyű. Analitikai célokra az önabszorpció ellenőrzésére természetesen a legegyszerűbb módszer a kalibrációs görbe felvétele, de az irodalomban erre a növekedési görbéken (*curve of growth*) alapuló elméleti megfontolásokat (pl. [96]), a műszergörbével korrigált intenzitás-arányok ellenőrzését [98] és a plazma mögött elhelyezett tükörrel kétszeresített optikai úthossz alkalmazásának módszerét egyaránt javasolják [99].

Az LDR általam leírt jelentős kibővülése az MP-LIBS spektrometriában arra utal, hogy az önabszorpció hatása előnyösen csökkent mértékű. Ez részben az időben és térben integrált detektálásnak tudható be, ami jelentősen kiátlagolja a plazma időbeli és térbeli inhomogenitásait, de bizonyára legalább ugyanekkora hatása van az MP-LIB plazmák gyors kiterjedése következtében a plazmában előálló alacsony részecskesűrűségnek, amelyet a lökéshullámfront mögött kialakuló alacsony nyomás okoz [94, 100]. Ez utóbbi effektust támasztják alá francia kutatócsoportok által tapasztaltak is, miszerint csökkentett nyomású atmoszférában kiszélesedik a LIBS kalibrációs görbék lineáris dinamikus tartománya [65, 101].

#### 2.2.2.4. Kimutatási határok

Az ismételhetség és az érzékenység javulása miatt joggal várható, hogy a kimutatási határ is jelentősen javul több lézerpulzus alkalmazása esetén. Ezt a hatást, ami valóban fennáll, néhány elemre és mátrixra vonatkozóan (amelyek azonosak az előző alfejezet kalibrációs görbéin látottakkal) az alábbi táblázatban mutatom be. Viszonyítási alapul a kétimpulzusos esetet választottam, a kimutatási határokat pedig a  $3\sigma$  IUPAC definíció szerint, öt ismétlésből (lövés) számoltam.

| Speciesz | Hullámhossz<br>(nm) | Kimutatási határok mg/g |            |
|----------|---------------------|-------------------------|------------|
|          |                     | 2 impulzus              | 6 impulzus |
| Cr I     | 520,8               | 5,19                    | 0,31       |
| Cu I     | 510,5               | 34,69                   | 2,65       |
| Sn I     | 452,5               | 20,74                   | 4,87       |
| Zn I     | 481,0               | 6,94                    | 0,51       |

15. ábra. A kimutatási határok MP-LIBS módszerrel elérhető javulása.

Jól látható, hogy a kimutatási határ értékek javulása valóban jelentős; közel egy nagyságrendnyi. A kapott adatok nagyságrendje összehasonlítható az irodalomban leírt LIBS kimutatási határ adatokkal [17, 95]. Nagyságrendinél jobb egyezést várni az irodalmi kimutatási határ adatokkal a spektrometriában, különösen a LIBS spektrometriában, nem is reális, ugyanis a mérőrendszerek és a számítási módszerek között jelentős különbségek vannak.

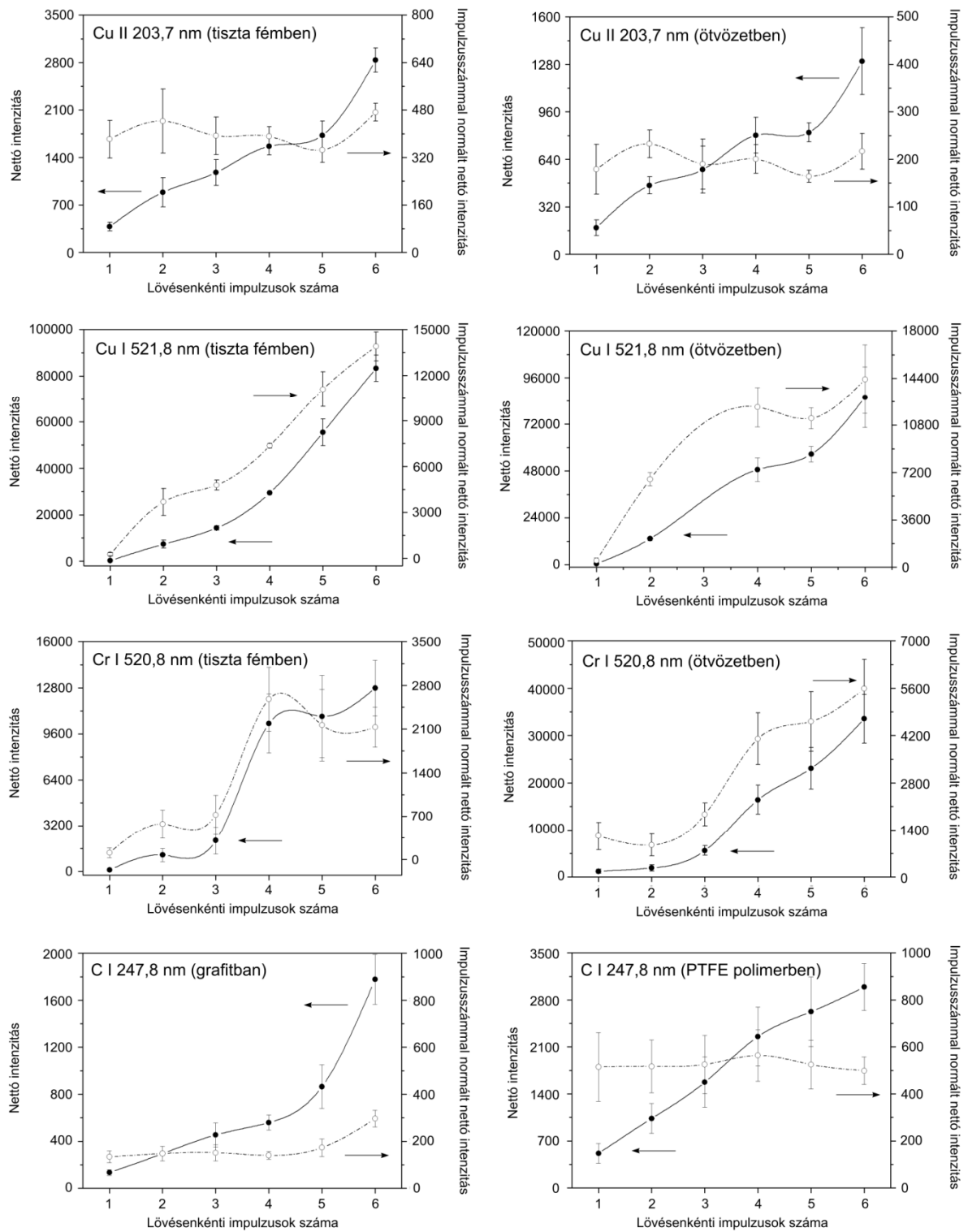
Abszolút mércével mérve a fenti táblázatban szereplő kimutatási határ adatok nem kimagaslóak, aminek több oka is van. Az egyik ok, hogy a kísérletnél nem a legintenzívebb spektrumvonalakat, hanem spektrális zavarásoktól mentes atomvonalakat használtam, részben a korábbi alfejezetekkel való összehasonlíthatóság érdekében. A másik ok technikai természetű; mérési adataink „jóságát” CCD spektrométerünk érzékenysége, dinamikus tartománya és saját zaja (mindössze 200:1 jel/zaj viszony és maximum 40000 foton akkumulációja érhető el) erősen korlátozza. Ennek javításával, valamint a jelenleg használt kollimáló lencse átmérőjének (6 mm) és az alkalmazott impulzusenergia (10-20 mJ) növelésével a a jel/zaj viszony jelentősen javítható lenne. Csúcsterület alapú kalibrációval, amelyet az irodalomban nagyfelbontású spektrométerek esetén előszeretettel alkalmaznak, vagy nagyszámú párhuzamos méréssel szintén elérhető lenne némi javulás.

Összességében elmondható, hogy az MP-LIBS módszer előnyei a kimutatási határok mintegy egy nagyságrendnyi javulásában jól dokumentálhatóak, és a kísérleti körülmények optimalása révén analitikai alkalmazásokban ppm körüli meghatározási határok (*limit of quantitation*, LOQ) a legtöbb intenzív spektrumvonalra és mátrixban elérhetőek.

#### 2.2.2.5. Mátrixhatás

Más szilárdmintás spektrometriai módszerekhez (pl. SS-ETV-ICP-AES, XRF, LA-ICP-MS) hasonlóan a LIBS spektrometriában is számolni kell a mátrixhatással [48, 49]. Ennek oka elsősorban a lézer abláció folyamatának mátrixfüggésében keresendő (a mérendő elem kémiai formája, a minta termikus és optikai jellemzői mind markánsan befolyásolják az ablációs rátát, valamint a létrejövő plazma hőmérsékletét, elektronkoncentrációját), de szerepet játszik benne az általában nem sztöchiometrikus abláció [50, 69] és a plazmajellemzők heterogenitása is [95]. Az elmondottak miatt a legjobb pontosságú analitikai eredmények LIBS módszernél is csak „mátrixazonos” kalibrációs minták segítségével érhetőek el, sőt sok esetben a jelnormalizációs módszerek (pl. intenzitás-arányok) használata sem kerülhető el. Itt érdemes megemlíteni azt is, hogy a fizikai plazma modellezés képességeinek fejlődésével az utóbbi években a „kalibráció-mentes” LIBS analízis lehetőségét is vizsgálják (CF-LIBS, MC-LIBS; [102, 103]), azonban az ezekkel a módszerekkel elért teljesítőképesség még messze elmarad a valós analitikai feladatok megoldásához elvárt szinttől (a szimulált összetétel adatai csak nagyságrendjükben hasonlítanak a valós értékekre).

Az MP-LIBS effektusok mintamátrixtól való függésének tanulmányozására végzett kísérleteimben azonos spektrumvonalaknak különböző mátrixokban az impulzusszám függvényében felvett jelnövekedési görbéit hasonlítottam össze. Ezek közül a **16. ábrán** bemutatok néhányat. Mivel a görbék lefutása hasonló a két összehasonlított mátrixban (tisztá elemi forma és ötvözet vagy polimer), ezek a vizsgálatok azt mutatják, hogy az elektronszerkezet jobban befolyásolja a jelnövekedést, mint a mátrix. A relatív nettó jelnövekedés ugyanarra a spektrumvonalra eltérő különböző mátrixokban, de következetesen alacsonyabb az összetettebb mátrixban. Az megállapítható, hogy ugyanabban a mátrixban a különböző elemek vonalai eltérően viselkednek.



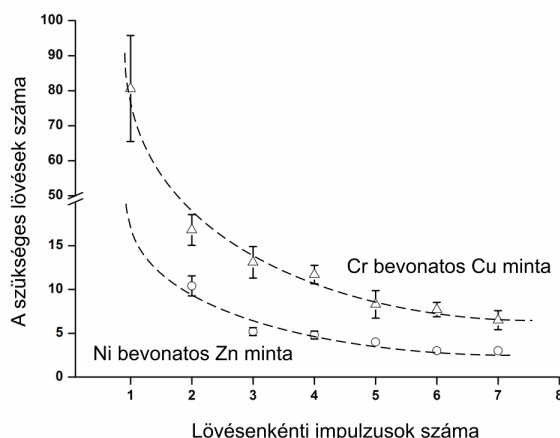
**16. ábra.** A nettó és a normalizált netto LIBS intenzitások növekedése az impulzusszám függvényében ugyanazon spektrumvonalra két különböző mátrixban. A bal oldali görbék tiszta elemi, a jobb oldaliak ötvözet vagy polimer mátrixban készültek.

### 2.2.3. A többszörös lézerimpulzusokkal keltett ablációs folyamat vizsgálata

Az analitikai kísérletekben tapasztalt teljesítőképesség-növekedés, elsősorban a jelnövekedés kiváltó okainak vizsgálata céljából több kísérletsorozatot is végeztem, amelyek közvetlen célja az abláció folyamatának tanulmányozása volt {D28, D29, D53, D54, D56}.

A többszörös kolineáris lézerimpulzusok által a LIBS módszernél okozott jelnövekedés legkézenfekvőbb magyarázata az az elképzelés, amit kétimpulzusos abláció esetén is gyakran megfogalmazznak [78], miszerint a később érkező impulzus(ok) energiája nem abszorbeálódik teljesen az előző impulzus(ok)hoz tartozó plazmák által, hanem azok is hozzájárulnak az ablációhoz. Ez az effektus az ablációs kráterek mélységének, illetve vékonyrétegek penetrációjához szükséges lövések számának vizsgálata révén ellenőrizhető.

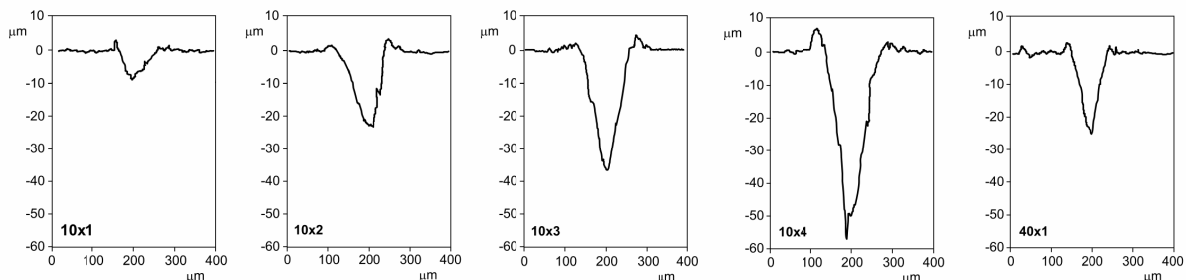
A penetrációs kísérletet fém bevonattal ellátott fém (Cr bevonatos Cu, Ni bevonatos Zn, Cu bevonatos acél) céltárgyakon végeztem el, a hordozó vagy a bevonat spektrumvonalainak (Cr I 521,8 nm, Zn I 481,0 nm és Cu II 199,9 nm) monitorozása révén. Amint az az alábbi, **17. ábrán** látható, a vékonyréteg átütéséhez szükséges lövések száma gyorsan (lineárisnál gyorsabban) csökken a lövésenkénti impulzusok számával; hat-hét impulzusos lövések alkalmazásakor mintegy huszadannyi lövésre volt szükség, mint egyimpulzusos lövések esetén. Ez a kvalitatív eredmény egyértelműen arra utal, hogy az ablációs mélység a többimpulzusos esetben szignifikánsan nagyobb, vagyis a később érkező impulzusok egy sorozatban szintén ablációt okoznak.



**17. ábra.** Az ablációs mélység lövésenkénti impulzusszámtól való függésének vizsgálata fémbevonatok átlyukasztásához szükséges lövések számának meghatározásával (a hibaszávok öt ismétlés szórását mutatják).

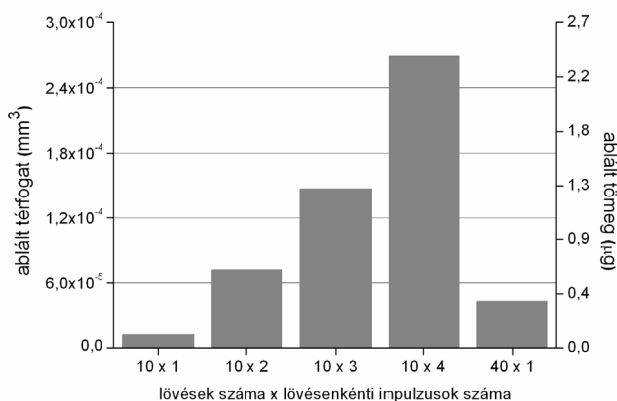
A többimpulzusos ablációs mélységet és a kráterek morfológiáját fehérfény profilometriával (Weeko Wyko 1000 NT), energia diszperzív röntgen detektorral ellátott pásztázó elektronmikroszkóppal (EDS-SEM, S4700, Hitachi) és digitális fénymikroszkóppal (Vitana PL-A642, Pixelink) is tanulmányoztam. Az abláció réz céltárgyon történt, különböző impulzusszámú ismételt lövésekkel. A profilometriás görbék (a kráterek keresztmetszeti képei) az alábbi, **18. ábrán** láthatók. Az első négy kráter  $10 \times 1$ ,  $10 \times 2$ ,  $10 \times 3$  illetve  $10 \times 4$  impulzussorozattal (lövések száma  $\times$  lövésenkénti impulzusok száma) készült, míg az ötödik  $40 \times 1$  impulzussal. A lézer ismétlési sebessége mindegyik esetben 1 Hz-nél kisebb volt. Az ábraszorozaton jól látható, a többszörös impulzusokkal létrehozott kráterek mélységi keresztmetszete nagyon hasonló az egyimpulzusoséhoz; átmérőjük is hasonló, de mélységük jelentősen nő az impulzusok számának növekedésével. Különösen az utolsó

két ábra szemlélteti jól a többimpulzusos esetben megnövekedett ablációs mélységet: azonos összes impulzusszám mellett a  $10 \times 4$ -es sorozat ablációs krátere mintegy 2,5-szer mélyebb, mint a  $40 \times 1$ -es sorozaté. A mikroszkópos felvételeken a hőhatás következtében a kráterek körül lerakódott törmelék (réz-oxid) és a dilatációs redők is megfigyelhetők, amelyek a kráter körül az átmérő többszörösének megfelelő távolságig észlelhetők voltak.



**18. ábra.** Réz céltárgyban különböző impulzussorozatokkal készített ablációs kráterek profilometriás görbéi. Az ábrák bal alsó sarkában látható az impulzus sorozatok felépítése lövések száma  $\times$  lövésenkénti impulzusok száma formátumban.

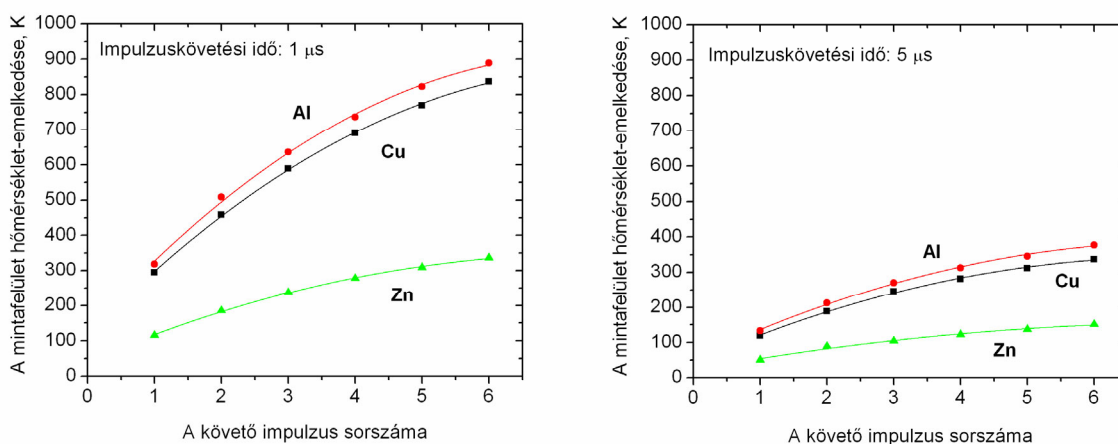
A kráterek térfogatának kiszámításával az ablált tömegek közelítő értékét is kiszámítottam, a kráter alakját kör alapú kúppal közelítve és a réz sűrűségére a  $8,96 \text{ g/cm}^3$  értéket használva. A **19. ábrán** látható, hogy az ablált anyag mennyisége jelentősen nő az összes impulzusszámmal; a legjobban összehasonlítható esetekben ( $10 \times 4$  és  $40 \times 1$ ), ahol az összenergia megegyezett, az ablált anyagmennyiség kb. hatszorosára emelkedett. Ezen eredményeim egyértelműen bizonyították, hogy a lövésen belüli impulzusok hatása ablációs szempontból nem független egymástól, illetve hogy az ablációs ráta is nő. Ez a következtetés összhangban van a más kutatócsoportok által 2 vagy 3 darab, ns lézer impulzus és a mienkhez hasonló impulzuskövetési idők (néhány tíz  $\mu\text{s}$ ) alkalmazása mellett tett megfigyelésekkel [83, 84].



**19. ábra.** Réz céltárgyban különböző impulzussorozatokkal készített ablációs kráterek térfogata és az ablált tömeg

Az impulzusonként megnövekedett ablációnak két fizikai oka képzelhető el. Az egyik effektus, ami a követő impulzusok által elpárologtatott/kilökött anyag mennyiségét potenciálisan növeli, az a lökéshullám nyomában, a kráter felett átmenetileg kialakuló csökkent nyomás, amellyel DP-LIBS esetben már több modell kísérletben számoltak [77, 80, 94, 100]. Bár ez az effektus többimpulzusos esetben is szerepet játszhat, azonban járuléka a lövésenkénti impulzusok számának növekedésével (pl. kettőről háromra) nem nőhet jelentősen. A másik effektus, amellyel kísérleteinkben mi is foglalkoztunk, termikus jellegű: a céltárgy felmelegedése a korábbi impulzusok által szintén segítheti a párologást, illetve az ablációs küszöb csökkenését, amint arra több ortogonális DP-LIBS tanulmány [104, 105] és a céltárgy externális hevítésével végzett SP-LIBS kísérlet [72, 106, 107] is rámutatott. Ez a termikus effektus az MP-LIBS esetben relevánsabb lehet, mivel az impulzusszám növekedésével a céltárgy felmelegedése is fokozódhat.

Ezen effektus MP-LIBS-beli jelentőségének vizsgálatára egy termikus modellt („T-modell”) fejlesztettünk ki egyetemünk Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéke közreműködésével {D54}. A modell fő fejlesztője Buzás András volt. Ezen modell az ablációs folyamatot fűtési és hűlési ciklusokra bontja. A fűtési ciklus során kiszámolja az ablált anyag árnyékolása és a reflexió által okozott veszteség lecsatolása után a bejövő lézereenergia azon részét, amely valójában felelős a minta fűtéséért (a felületi fényabszorpciót és más anyagi állandókat a hőmérséklettől függetlenként kezeltünk). A kráter „helyén” számított céltárgy maximális hőmérsékletéből kiindulva ezután a hűlési ciklusban hődiffúziós képletek segítségével az energia térbeli és időbeli eloszlását számította ki a céltárgyban. A modell egyes paramétereit a réz mintákon profilometriával mért valódi krátermélységek felhasználásával pontosítottuk, helyességét a Cu mintára számított maximális felületi hőmérséklet adatoknak a Bogaerts és társai által leírt [16], jóval összetettebb, plazma modellezést is alkalmazó termikus modellje alapján számítható adatokkal való összevetéssel ellenőriztük. Azt tapasztaltuk, hogy a két modell hőmérséklet adatai kiváló egyezést mutatnak  $6 \text{ GW/cm}^2$  teljesítménysűrűségig, ami nagyságrendileg megfelel a LIBS kísérleteinkben alkalmazott értéknek. A T-modell alapján tiszta Cu, Al és Zn céltárgyakra kiszámítottuk a mintafelület maximális hőmérsékletét az impulzuskövetési idő függvényében.



**20. ábra.** Termikus modellezéssel kapott eredmények a mintafelület hőmérséklet-emelkedésére különböző fém céltárgyakra és impulzuskövetési időkre vonatkozóan. Az ábrák azt mutatják, hogy a sorozatban következő impulzus beérkezésekor a minta mennyivel melegebb az előző impulzus által érzékeltél.



A **20. ábra** görbéi azt mutatják, hogy 5  $\mu\text{s}$ -nál rövidebb impulzuskövetési idők esetén a minta felülete többszáz Kelvinnel magasabb hőmérsékletű lesz (az eltelt idő teljes visszahúlásra elégtelen volta miatt), mire a sorozatban következő lézermimpulzus beérkezik. Itt jegyzem meg, hogy a T-modell csak az abláció termikus hatását modellezi, és nem veszi figyelembe a mintafelszín felett, ahhoz néhány milliméter közelségben keletkező plazma radiációs fűtő hatását, aminek élettartama több tíz  $\mu\text{s}$  (2.2.4. alfejezet). Ez az impulzusok közötti termikus kapcsolás idejét jelentősen megnöveli és a mintafelszín hőmérsékletét tovább emelheti; a modell ezen irányban történő kiterjesztésével jelenleg is foglalkozunk. A plazma fűtő hatását, egyben eredményeinket legújabbban Register és társainak miniatűr termoelemekkel történt kísérletei is alátámasztják, amelyek két impulzus között a mintafelszín hőmérsékletének kb. 500 K emelkedését állapították meg fém céltárgyakon [108].

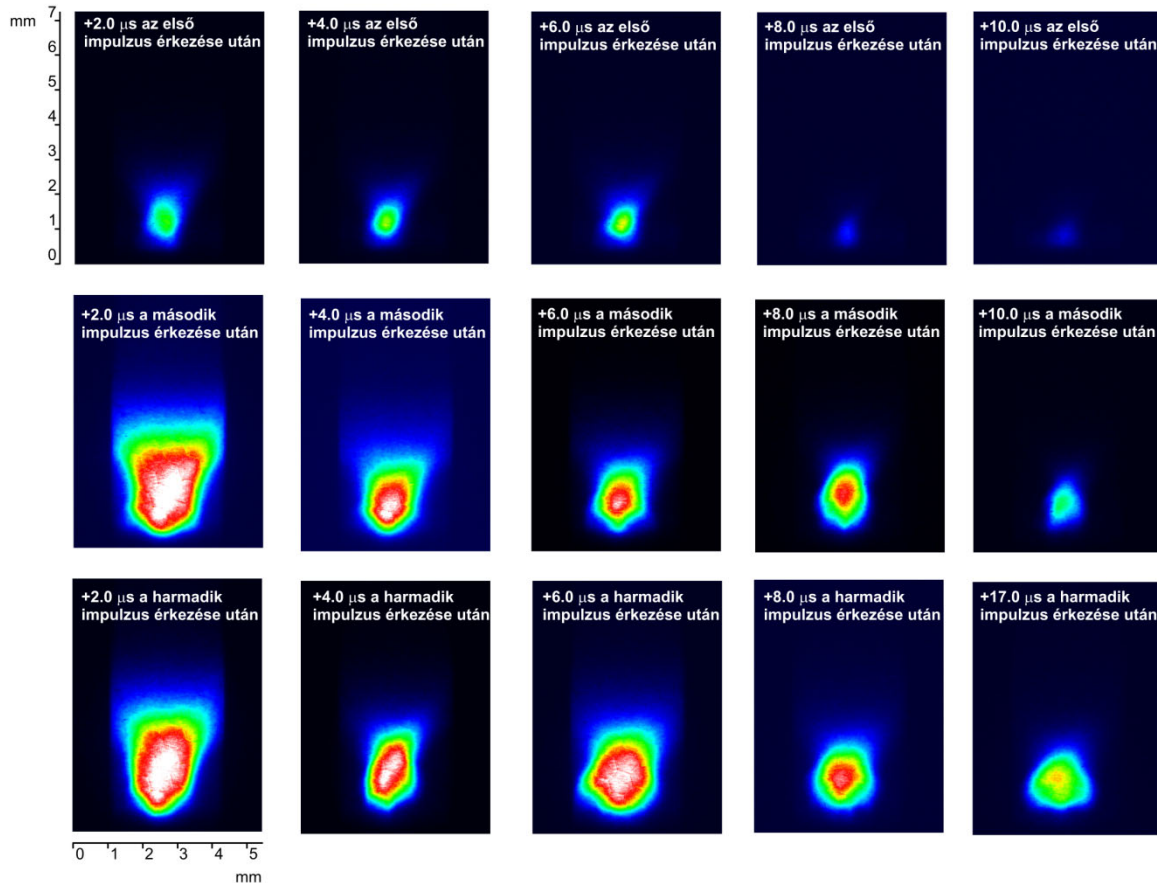
Jelen alfejezetben bemutatott eredményeim tehát egyértelműen azt mutatják, hogy az egymást gyorsan követő, lézermimpulzusok által előidézett ablációs folyamatok között erős kölcsönhatás áll fenn, amely az ablációs mélység, illetve ablációs ráta növekedését okozza. Ez a kölcsönhatás az általam alkalmazott viszonylag széles, 25-50  $\mu\text{s}$  impulzuskövetési idő tartományban fennáll, és hatása lövésenként hat-hét impulzusig egyre csökkenő mértékben, de jól észlelhető. A termikus modellezés adatai szerint az effektus elsődleges oka valószínűsíthetően a mintafelszín felmelegedése. Mindezek alapján a többimpulzusos technikával tapasztalható LIBS jelnövekedés részben az ablált tömeg növekedésével magyarázható.

#### **2.2.4. A többszörös lézermimpulzusokkal keltett plazmák vizsgálata**

A többszörös kolineáris impulzusokkal keltett LIB plazmák alakjának és emissziójának időbeli fejlődésére vonatkozóan több kísérletsorozatot is végeztem {D15, D28, D29, D46, D53, D55}. Ezen kísérleteim célja kettős volt. Egyfelől a lézer-plazma kölcsönhatás lehetőségének és mértékének vizsgálata, ami a tapasztalt jelnövekedés okainak további tisztázásához vezethetett. Másfelől, a plazma emisszió térbeli és időbeli eloszlásának vizsgálatával az MP-LIB plazmák jellemzőinek az egyetlen impulzussal keltett plazmák jellemzőivel való összehasonlítása volt lehetséges, ami az analitikai mérési körülmények optimalizálásának célját szolgálta. Munkám előtt az irodalomban hasonlóan részletes információk csak az egy- és kétimpulzusos plazmákra vonatkozóan voltak fellelhetők.

##### **2.2.4.1. A plazma morfológiája és az emisszió térbeli eloszlása**

A plazma morfológiai vizsgálatát időbeli és térbeli felbontású felvételek készítésével végeztem. Két  $\mu\text{s}$  integrációs idővel készítettem sorozat felvételeket a plazma képének iCCD detektorra történő 1:1 arányú leképezésével oly módon, hogy egy sorozatban utoljára beérkező lézermimpulzus után egyre hosszabb késleltetési időt állítottam be (két  $\mu\text{s}$  időfelbontással). A legfeljebb három kolineáris impulzussal kapott képsorozatok releváns szegmenseit a **21. ábra** mutatja be. A céltárgy egy standard alumínium ötvözet volt (SM10, Apex). Az ábrákon – amelyeken mm beosztású méretskálát is feltüntettem - jól látható, hogy az első, második és harmadik impulzus által keltett plazmák fényességében, élettartamában, kiterjedésében jelentős különbségek állnak fenn, ugyanakkor a plazma alakja nem tér el érdemben az egyimpulzusos atmoszferikus plazmák alakjától [109]. A plazma alakja nagyjából egyforma mindhárom esetben: közel gömb alakú, némi függőleges irányú megnyúlással. A plazma középpontja alig mozdul el (az elmozdulás mindössze kb. 0,5 mm).

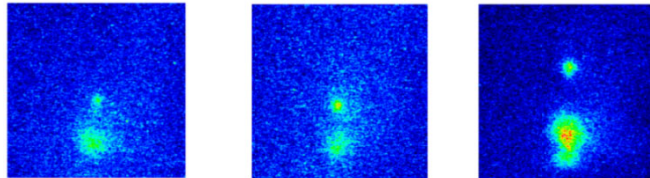


**21. ábra.** Nagy időfelbontással készült képsorozat, ami a több lézer impulzussal keltett plazmák alakjának időbeli fejlődését mutatja. A kísérletben egy alumínium ötvözet céltárgyon, három impulzusból álló sorozatokkal készítettem a felvételeket oldalirányból, 1:1 arányú leképezéssel.

Az első impulzus által létrehozott plazma térfogata a legkisebb, élettartama a legrövidebb. Figyelembe véve az első és a második impulzus közötti követési időt (8,5  $\mu\text{s}$ ; 2.2.1. fejezet), ez a plazma szinte teljesen megszűnik a második impulzus érkezésének idejére. A második és a harmadik impulzus által keltett plazma maximális térfogata és élettartama is jóval nagyobb az elsőénél. A második plazma felfelé (a mintafelülettől kifelé) irányuló expanziójának lineáris sebessége az első plazmáénak kb. négyszerese. A második és a harmadik impulzus közötti követési idő kb. 10,5  $\mu\text{s}$ , így ez a plazma még létezik, amikor a harmadik impulzus megérkezik, amelynek hatására a plazma térfogata nem lesz ugyan nagyobb, de az élettartam határozottan megnő: a harmadik plazma térfogata 17  $\mu\text{s}$ -mal a harmadik impulzus beérkezése után is nagyjából még akkora, mint a második plazma térfogata volt 8  $\mu\text{s}$ -mal a második impulzus érkezése után. A negyedik impulzus hatásáról (ami a harmadik után újabb 10,5  $\mu\text{s}$  követési idő után érkezett volna) nem készítettem felvételt, azonban az eddig elmondottak alapján is egyértelmű, hogy jelentős lézer-plazma kölcsönhatás áll fenn.

Megmutattam azt is, hogy a plazma „látszólagos” morfológiáját az elsődleges plazma felett vagy körül lejátszódó másodlagos folyamatok is befolyásolhatják {D53}. A minta felszíne felett ugyanis a gázközegben (levegő) az ablációs törmelékek/gőzöknek a gázkomponensekkel való heves reakciója illetve a törmelékeknek a később érkező impulzusok általi lebontása is fényemisszióval, láng vagy szikraszerű képződmény megjelenésével járhat. Műanyag vagy más szerves minták MP-LIBS

elemzésekor gyakran szabad szemmel is megfigyelhető a plazma égési folyamatok által való különlegesen magasra (akár 15 mm) és hosszú (akár több ms) élettartamra való megnyúlása, szervesen minták esetében pedig ritkán másodlagos plazma szikrák megjelenése észlelhető. Ez utóbbi esetet Si céltárgyon felvett MP-LIB plazmák hosszú, 1 ms integrációs idővel készített képeivel illusztrálom a **22. ábrán**.

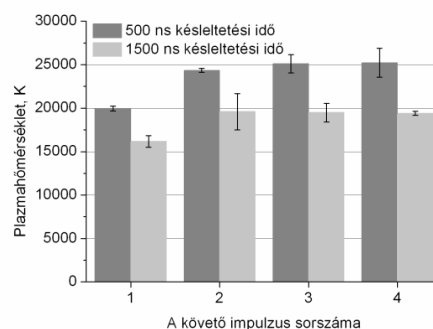


**22. ábra.** Hosszú, 1 ms integrációs idővel, oldalirányból készült kamerás felvételek Si céltárgyon többszörös lézerimpulzusokkal keltett elsődleges és másodlagos plazmákról

Hosszú integrációs idő (2 ms) és kifelbontású térbeli szűrés (kb. mm felbontás) mellett azt is megvizsgáltam, hogy az MP-LIB plazmákban detektálható-e nagymértékű térbeli inhomogenitás a vonalas és folytonos emisszió tekintetében. Si és Mg céltárgyakon, Si I, Si II, Mg I és Mg II vonalak, valamint az átlagos spektrális háttér intenzitásának térbeli eloszlására vonatkozó méréseim azt mutatták, hogy nem áll fenn jelentős, a gömbszimmetrikushoz közelítő eltérő inhomogenitás az intenzitás eloszlásban.

#### 2.2.4.2. A plazma hőmérséklete

A plazma morfológiai vizsgálata jelentős lézer-plazma kölcsönhatást jelzett. Amennyiben a plazma (részben) elnyeli a később érkező fényimpulzusok energiáját, úgy annak az egyes impulzusokhoz tartozó plazmák hőmérsékletének átmeneti emelkedésében is jelentkeznie kell. Ennek a hatásnak a tanulmányozása érdekében az irodalomban legtöbbször a plazmákra feltételezett LTE állapot elfogadásával, a Saha-Boltzmann módszerrel és idő- és spektrális felbontással végzett méréseket végeztem. A számításokhoz Mg ionvonalak intenzitásait és egy standard alumínium ötvözet (SM10, Apex) céltárgyat alkalmaztam. Az intenzitásokat a plazma legnagyobb fényességű területéről olvastam ki, többféle késleltetési idő és 500 ns integrációs idő alkalmazásával. A kísérleteket négy impulzus felhasználásával, öt ismétléssel végeztem el oly módon, hogy az egyes impulzusokhoz tartozó plazmák hőmérsékletét a lézerimpulzus beérkezésétől számított 500 ns és 1500 ns késleltetési idő mellett is kiszámítottam.



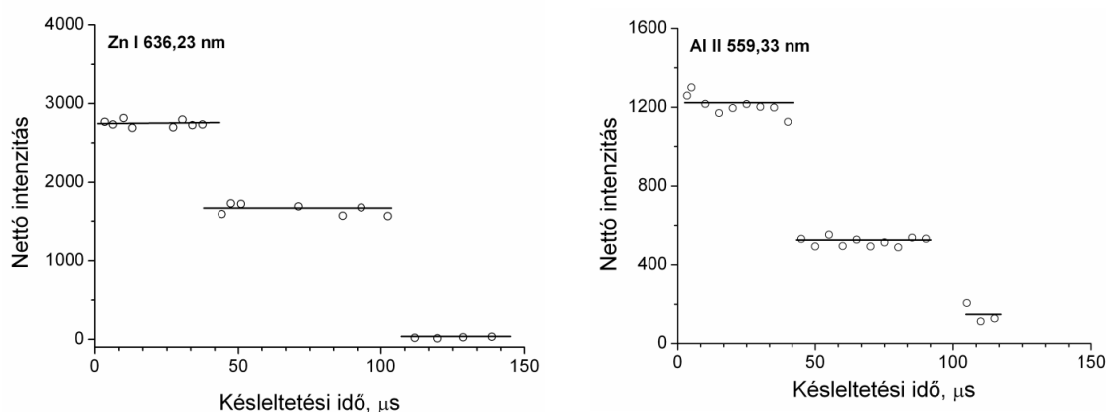
**23. ábra.** Saha-Boltzmann módszerrel számolt plazmahőmérsékletek egy alumínium ötvözet céltárgyon keltett MP-LIBS plazmákra (a hibasávok öt ismétlés szórását mutatják).

Az eredményeket bemutató **23. ábrán** látható, hogy a várakozásnak megfelelően az 500 ns-os hőmérséklet adatok jól kimutathatóan magasabbak az 1500 ns-os késleltetési időnél mérhetőknél. A második impulzus hatására a (gerjesztési) hőmérséklet 20 000 K-ről 25 000 K-re emelkedett (500 ns), de onnan már szignifikánsan nem emelkedett tovább a további impulzusok hatására. Ezek az adatok tehát azt bizonyítják, hogy a (másodiknál) későbbi lézerpulzusoknak a plazmával való kölcsönhatása nem azzal járul hozzá az analitikai jel növekedéséhez, hogy a plazmát jelentősen magasabb hőmérsékletre hevítene, hanem az elnyújtott illetve ismétlődő gerjesztéssel.

#### 2.2.4.3. A vonalas emisszió időbeli viselkedése

A lézer-plazma kölcsönhatás további megismerése érdekében az MP-LIBS plazma vonalas emissziójának időbeli lefutását is tanulmányoztam. Ezekben a kísérletekben tiszta fém céltárgyakat és három impulzusos lövéseket alkalmaztam. Az időfüggő emisszió vizsgálatát kísérletileg úgy oldottam meg, hogy a 2 ms integrációs idejű spektrométert szabályzott módon egyre később indítottam az első lézerpulzus beérkezéséhez (a fotodióda triggerjeléhez) képest. Ennek megfelelően a detektált intenzitások továbbra is időben (és térben) integráltak tekinthetők, azonban a detektálás szisztematikusan egyre növelt késleltetési idejének megfelelően az emisszió egyre hosszabb korai szakaszát zártam ki a detektálásból. A vizsgálatot számos céltárgy (Si, Al, Zn, Cu, stb.) és spektrumvonal esetében elvégeztem, és azt állapítottam meg, hogy ezek időbeli viselkedésük alapján két csoportba sorolhatók.

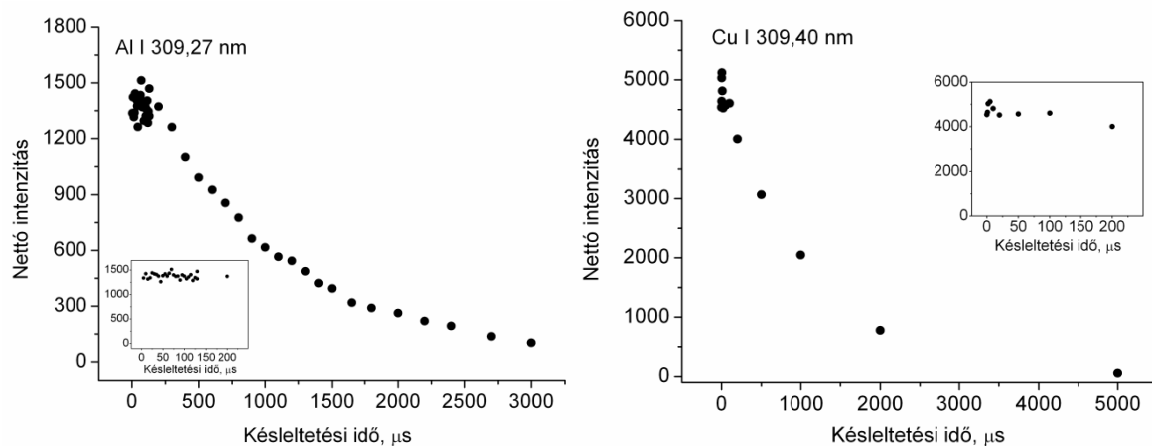
Az egyik csoportba eső spektrumvonalak (pl. Zn I 636,2 nm és Al II 559,3 nm az alábbi **24. ábrán**) emissziója a késleltetési idő növekedésével lépcsőzetesen csökkenő jellegű lefutást mutat. A lépcsők időbeli pozíciója megfelel az impulzusok követési idejének (2.2.1. fejezet); a második impulzus kb. 42  $\mu$ s, míg a harmadik kb. 100  $\mu$ s-mal később érkezik az elsőhöz képest), vagyis amint a késleltetési idő eléri az impulzuskövetési idő értékét, az emissziós jel hirtelen lecsökken, és gyakorlatilag állandó szinten marad a következő lézerpulzus megérkezéséig (másképpen: az intenzitásgörbe numerikus deriválása csúcsokat eredményez a lézerpulzusok beérkezésének megfelelő időknél).



**24. ábra.** Két nagy gerjesztési energiájú spektrumvonal, amely emissziója a spektrális adatgyűjtés késleltetési idejének függvényében lépcsőzetes lefutást mutat. Tiszta fém céltárgyak. A három lézerpulzusból álló sorozat követési idejei kb. 42  $\mu$ s és kb. 56  $\mu$ s.

Ez a megfigyelés azt jelenti, hogy az ezen vonalakhoz tartozó átmenetek emissziója nagyon rövid idejű (impulzusszerű, csak a lézerpulzusok beérkezése után rövid ideig számottevő intenzitású).

Azok a spektrumvonalak, amelyek viselkedése ebbe a csoportba tartozik, a relatíve magas, 6-7 eV-ot meghaladó gerjesztési energiával rendelkező átmenetekhez tartoznak (pl. a fenti vonalaknál ez 7,74 és 15,47 eV).



**25. ábra.** Két kis gerjesztési energiájú spektrumvonal, amely emissziója a spektrális adatgyűjtés késleltetési idejének függvényében lecsengő lefutást mutat. Tiszta fém céltárgyak. A három lézer impulzusból álló sorozat követési idejei kb. 42  $\mu\text{s}$  és kb. 56  $\mu\text{s}$ .

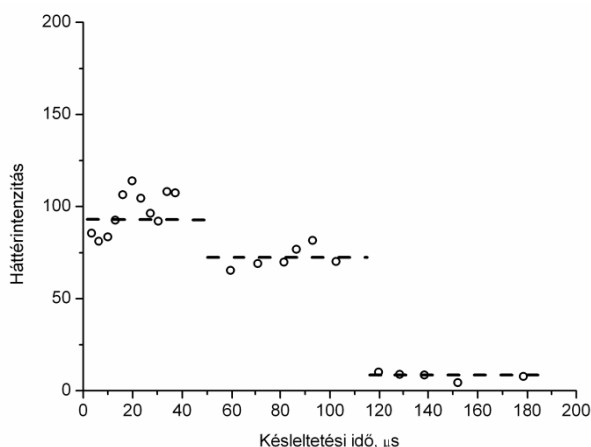
Számos atomvonal esetében (pl. Al I 309,3 nm, Cu I 309,4 nm, a **25. ábrán**), amelyek gerjesztési energiája < 6-7 eV, eltérő viselkedést tapasztaltam. Ezek az átmenetek az impulzus sorozat közel teljes időtartama alatt (kb. 100  $\mu\text{s}$ -ig) folyamatos, szinte állandó mértékű gerjesztést szenvednek. Emissziójuk csak az impulzussorozat megszűnése után kezd csökkenni, és akkor is igen lassan. Mivel a nagymértékű MP-LIBS jelnövekedést éppen az ilyen, 6-7 eV-nál kisebb gerjesztési energiájú spektrumvonalak esetén tapasztaltam, ezért az emisszió időbeli lefutásának ismeretében már kézenfekvő a jelnövekedés technikai oka: az időben és térben integráló jellegű detektálás ezeknél a vonalaknál, amelyeknél a gerjesztési viszonyok az MP-LIBS plazmában folyamatosan kedvezőek, nagymértékben megnöveli a jelet.

Az atomvonalakra előnyös gerjesztési viszonyoknak az MP-LIBS plazmában hosszú időn keresztül való fennállása a lökeshullám mögött átmenetileg keletkező, csökkent nyomású környezet lehet a magyarázat. Ezzel összefüggésben Matsuta és Wagatsuma az alacsony nyomású SP-LIB plazmák emissziós jellemzőit vizsgáló tanulmányainak megfigyeléseit [110, 111, 112] érdemes idézni, akik úgy tapasztalták, hogy kb. 100 Torr (kb. 0,13 bar) nyomású gázatmoszférában több vonal hosszantartó, elnyújtott emissziót mutatott (pl. Cu I 324,75 nm, gerjesztési energia: 3,81 eV esetében >20  $\mu\text{s}$  ideig tartó emisszió). A jelenséget a japán kutatók azzal magyarázták, hogy a csökkent nyomás miatt gyorsan táguló plazmában a mintából és a környezetből származó atomok megnövekedett sebessége segíti az ütközéses gerjesztést. Itt jegyzem meg, hogy a 100 Torr nyomásérték hasonló a Benedetti és társai becslése szerint, a DP-LIBS második impulzusa által érzékelt, a mintafelszín közelében uralkodó nyomásértékhez [113] és az olasz szerzők egy másik tanulmányában az ilyen DP-LIBS körülmények között szintén szokatlanul hosszantartó (>25  $\mu\text{s}$ ) emisszióról számoltak be [114] 10  $\mu\text{s}$  impulzuskövetési idők mellett. A mi MP-LIBS rendszerünkben ismétlődően fennálló, a fentiekhez hasonló kísérleti körülmények mellett indokoltnak tűnik feltételezni, hogy a megfigyelt hosszantartó emisszió a könnyen gerjeszthető atomvonalak esetében is analóg folyamatok eredménye.

#### 2.2.4.4. A spektrális háttér időbeli viselkedése

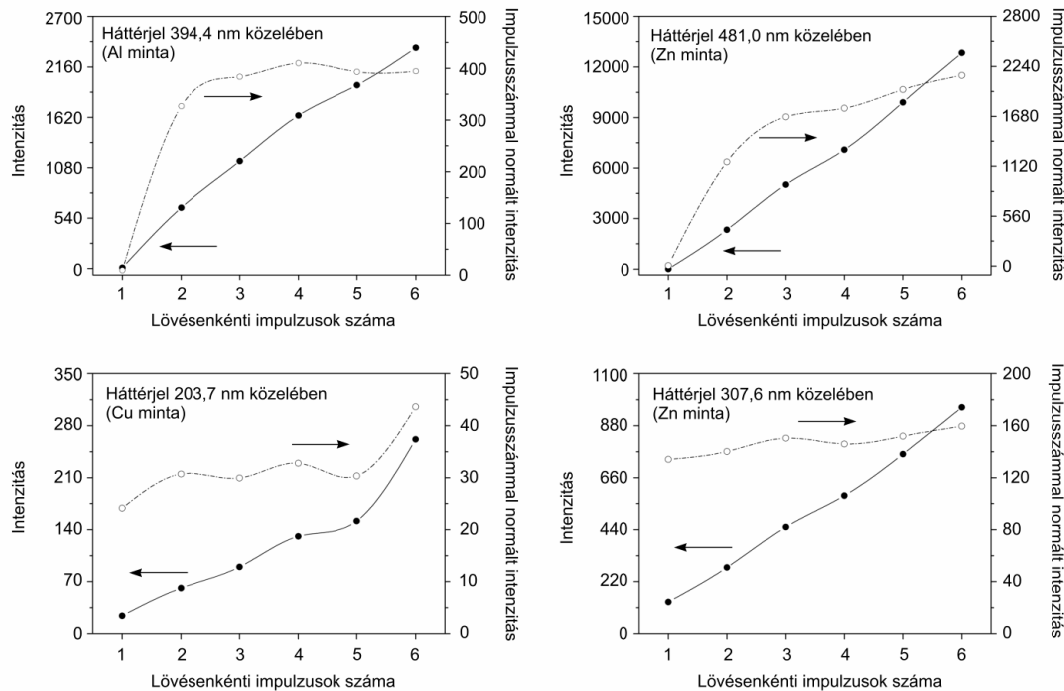
Az MP-LIB plazmák folytonos háttérintenzitásának időbeli és az impulzusszámmal való alakulását is vizsgáltam. Az analitikai feladatokban értelemszerűen csak a nettó csúcshintenzitás (vagy a csúc alatti nettó terület) kerül alkalmazásra, azonban a háttérintenzitás viselkedése is fontos információkat hordoz.

A detektálás késleltetési idejének függvényében a vonalas emisszióhoz hasonló módszerrel a spektrális háttér időbeli alakulását három impulzusig követtem. Amint az például az alábbi, **26. ábrán** látható (Zn céltárgy, átlagos háttérintenzitás a Zn I 636,2 nm vonal környezetében), a folytonos háttérsugárzás lépcsőzetes időbeli viselkedést mutat, ami a plazma minden egyes lézerimpulzus beérkezésekor való újra felmelegedését jelzi. Ez összhangban van a 2.2.4.1. alfejezetben ismertetett, a plazma élettartamával és morfológiájával kapcsolatos megfigyeléseimmel. Ez a viselkedés, ami az egyimpulzusos plazmákhoz hasonlóan néhány  $\mu\text{s}$  idő alatt nagymértékben lecsengő folytonos háttérsugárzást jelez, előnyös az időben integráló elvű detektálás számára. Így ugyanis, főként az atomvonalak esetében, a több impulzus alkalmazása egyre javuló jel/háttér viszonyú detektálást tesz lehetővé. Az akkumulált háttérintenzitás nagyságrendje technikai szempontból is előnyös, ha alacsony szinten marad, mert akkor a hasznos analitikai jel dinamikus tartományát nem szűkíti le (a félvezető detektorok, pl. CCD, által érzékelhető fotonok száma ugyanis erősen korlátos).



**26. ábra.** A háttéremisszió átlagos intenzitásának alakulása a spektrális adatgyűjtés késleltetési idejének függvényében, a 636,2 nm hullámhossz környezetében (tiszta cink fémtárgy).

A plazma minden impulzus beérkezésekor való újramelegedésére vonatkozó további bizonyítékot a spektrális háttér intenzitásának az impulzusszám függvényében való viselkedésére vonatkozó kísérleteim szolgáltatnak. Ezen vizsgálatok eredményeit, amelyeket mind az UV, mind a Vis tartományban, többféle céltárgy és spektrumvonal környezetében is elvégeztem, a **27. ábra** grafikonnjai illusztrálják. Az összes impulzusenergiával (impulzusszámmal) normalizált görbék világosan jelzik, hogy a második impulzustól kezdve a háttérjel impulzusonkénti növekménye állandó, vagyis a háttérjel valóban csak impulzusszerűen (a plazma újramelegedése következtében) keletkezik.



27. ábra. A háttérjel intenzitásának változása a lövésenkénti impulzusszám függvényében

### 2.3. A gázatmoszféra hatásának vizsgálata a lézer indukált plazma egyes jellemzőire

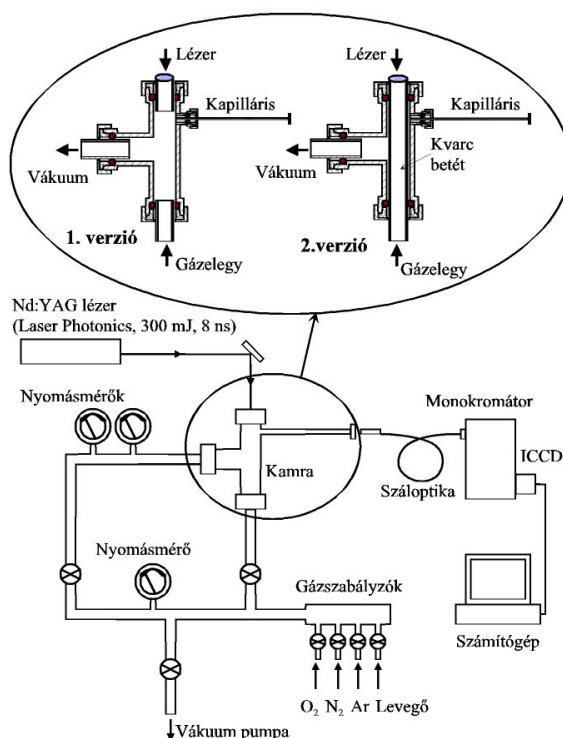
Közismert tény, hogy oxigén illetve nitrogén tartalmú gázelegyekben radiatív és ütközési folyamatok révén oxigén gyökök, ózon és nitrogén-oxidok képződnek. A folyamatot a környezeti kémiában évtizedek óta intenzíven kutatják, illetve az iparban alkalmazzák, pl. az atmoszferikus folyamatok kémiájának megismerése céljából vagy ózon előállítására csendes elektromos kisülésekben.

A LIBS spektrometria fő vonzereje egyszerűségében rejlik; a szilárd minták mintaelőkészítés nélkül, a levegőn közvetlenül, gyorsan mérhetők. A lézer indukált plazma ugyanakkor hatékony forrása lehet az ózonnak és a nitrogén oxidoknak, hiszen erős UV sugárzó fényforrás és atmoszferikus körülmények között nyomás lökéshullámot kelt maga körül [115, 116, 117]. Amennyiben számottevő mennyiségű ózon és/vagy nitrogén-oxidok képződnek az LIB plazmában, akkor ezek a gázhalmazállapotú vegyületek a plazma emissziójának egy részét strukturált abszorpciójuk révén leárnyékolhatják, ami jelentős spektrális zavaró hatáshoz vezethet. Mivel a képződés sebessége a minta összetételétől közvetve és közvetlenül egyaránt függhet, ezért a zavaró hatás akár mátrixhatásként is jelentkezhet.

A fenti összefüggések miatt célul tűztem ki az ózon és nitrogén oxid LIB plazmákban való képződésének és hatásának kísérleti, valamint elméleti vizsgálatát. Hangsúlyozni kívánom ugyanakkor, hogy ide vonatkozó kutatásaimmal közvetlenül az analitikai LIBS spektrometriát kívántam szolgálni, és nem volt céлом új reakciókinetikai megállapításokat tenni. Ezzel a kérdéskörrel a LIBS irodalomban elsőként foglalkoztam {D11, D37, D44}. Vonatkozó kutatásaimat és eredményeimet az alábbi alfejezetekben ismertetem.

### 2.3.1. A megépített lézer indukált plazma kísérleti reakció kamrák

A kérdéskör kísérleti tanulmányozása céljából egy reakció kamrát építettünk (pontosabban annak két változatát) a hozzá tartozó gázkezelő rendszerrel együtt. A reakció kamra központi eleme egy T alakú, 15 mL ösztérfogatú, rozsdamentes acélból készült, nyomásálló kamra volt, amelynek végablakaként egy szabályozható pozíciójú fókuszáló lencse szolgált; ezen keresztül vezettük be az impulzusüzemű Nd:YAG lézer (Laser Photonics; 180 mJ impulzusenergia; 1064 nm hullámhossz; 7,5 Hz ismétlési ráta) fénnyalábját a kamrába. A T-alakú cellához egy 13,5 cm hosszú, 2 mm átmérőjű kapilláris csatlakozott oldalirányban, amelynek külső végéhez egy 600  $\mu\text{m}$  átmérőjű optikai szálon keresztül egy spektrométert csatlakoztattunk, amely egy iCCD detektorral (Model 576S, Princeton Instruments) volt ellátva. A lézer indukált plazmát a fókuszáló lencsével úgy pozicionáltuk, hogy az éppen a kapilláris kamrabeli nyílása előtt keletkezzen. Az LIB plazma nemcsak a reakciót kiváltó plazma forrásként, hanem fényforrásként is szolgálhatott; a spektrométer detektálását a plazma korai időszakaszára (200 ns késleltetés) triggereltük, így a plazma folytonos sugárzását tudtuk fényforrásként alkalmazni a kapillárisba áramló gázhalmazállapotú vegyületek abszorpciós spektrumának felvételére. A reakció kamrát kis módosítással két változatban alkalmaztuk. Azokban a kísérletekben, amikor a plazma „teljes” hatását kívántuk tanulmányozni az ózon és nitrogén-oxidok képződésére, akkor a fent leírt kamra kiépítést használtuk („nyitott kamra”, 1. változat). Amikor pedig csak a fotoindukált folyamatokat kívántuk tanulmányozni (tehát a termikus és nyomás indukálta folyamatok hatását ki akartuk zárni), akkor a T-alakú cellában egy kvarc bélésű csövet helyeztünk el („zárt kamra”, 2. változat). A kísérleti berendezés vázlatát a **28. ábra** mutatja be.



**28. ábra.** A megépített kísérleti reakció kamrák, amelyekben a lézer indukált plazma által oxigén- és nitrogéntartalmú gázkezegekben indukált kémiai változásokat tanulmányoztuk



A kísérletek során mindig 1000 lézer impulzussal generáltunk. A reakció kamra kívánt gázeleggyel történő feltöltése előtt 0,1 Torr (kb. 0,13 mbar) nyomásra szívattuk le a rendszert egy vákuum pumpával, ezután töltöttük fel a kívánt nyomásig 6.0 tisztaságú, gázpalackokból (Praxair) vett nitrogén és/vagy oxigén gázokkal. A kísérletekben használt többi (inert) gáz laboratóriumi tisztaságú volt.

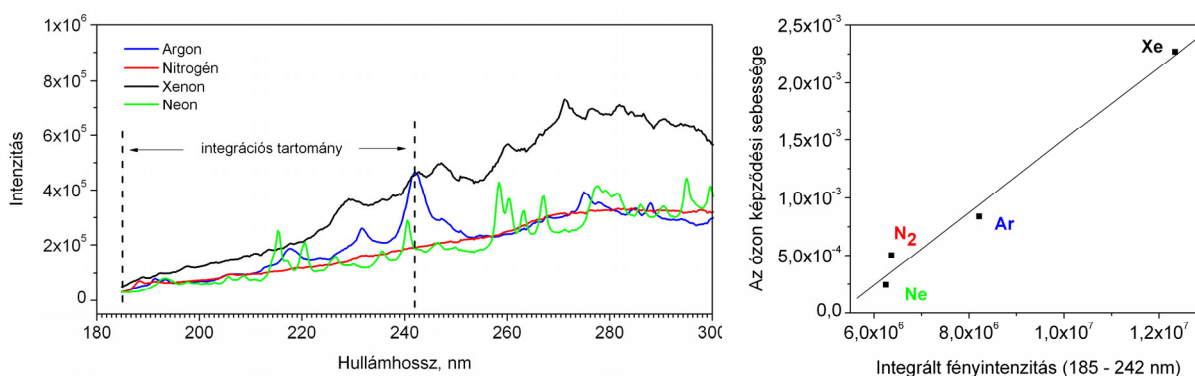
Egyes, az ózon mérésével kapcsolatos kísérletekben egy kereskedelmi ózommérő berendezést (Model 49, Thermo Electron Instruments) is használtam szelektív és érzékeny referencia mérésekre. Ez a műszer beépített mintavevő pumpával rendelkezett, így egy mintavevő csövön keresztül a mintázandó helyen a stacioner ózon koncentrációt tudtam mérni.

### 2.3.2. Az ózonképződés detektálása

Az ózon spektroszkópiai úton való detektálására, nem utolsósorban az érintett spektrumtartomány atomspektrometriai jelentősége miatt, az egyik legalkalmasabb abszorpciós sáv a Hartley sáv (ennek közepe a 255 nm-en található, teljes szélessége pedig kb. 80 nm), ezért én is ezt használtam.

Egy félig zárt ablációs kamra és a kereskedelmi ózommérő alkalmazásával igazoltam, hogy a LIB plazma szokásos, levegőben való keltése mellett valóban képződik ózon. A lézer bekapcsolásakor az ózonkoncentráció gyors emelkedésnek indult, stacioner koncentrációja elérte a 90-95 ppb értéket, majd a lézer kikapcsolásakor a koncentráció visszacsökkent a kb. 30 ppb háttérszintre. A mért koncentráció és a kísérlet paramétereinek alapján a képződési sebességet  $10^{12}$ - $10^{13}$  molekula/lézer lövés értékűnek számítottam.

Megvizsgáltam néhány kísérleti paraméter, így legfőképpen a céltárgy illetve plazma emissziójának hatását is az ózon képződés sebességére. Megállapítottam, hogy a képződés sebessége levegőben egyenes arányosságban áll a lézer átlagos teljesítményével, és a céltárgy anyagi minősége jelentős hatással bír; a levegő plazmához képest például W céltárgyon 33%-kal, míg Al céltárgyon mintegy 125%-kal nagyobb volt ózon képződésének sebessége. Megmutattam, hogy a képződés sebességét befolyásoló egyik fontos paraméter, amit közvetetten a minta minősége is befolyásol, az a plazma integrált UV fényemissziója (az oxigén fotolitikus bontásához szükséges 242 nm határ hullámhossz alatt). Ezt az összefüggést, amelyet az alábbi ábra mutat be, a reakció kamra 2. változatán belül (csak fotolitikus úton iniciált ózonképződés), különböző inert gázokban (Ar, N<sub>2</sub>, He, Xe) azonos körülmények között keltett plazmákkal is igazoltam (29. ábra).

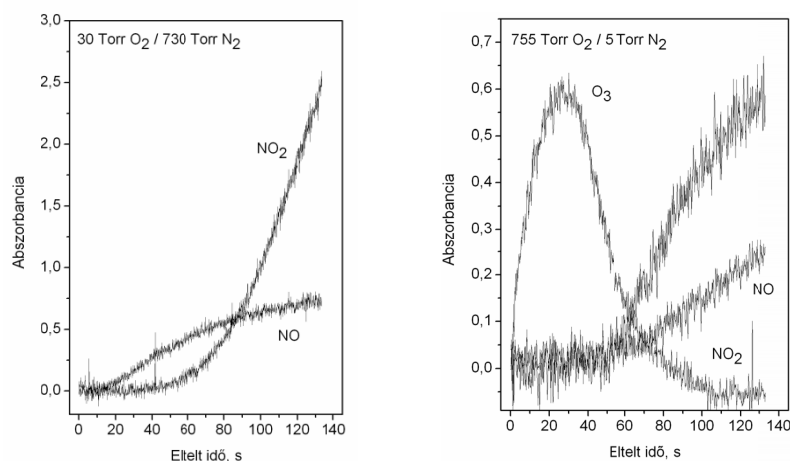


29. ábra. A különböző gázokban létrehozott lézer indukált plazmák fénysugárzása által generált ózon képződési sebessége az integrált fényintenzitás függvényében

### 2.3.3. Nitrogén-oxidok képződésének detektálása

A stabilis nitrogén oxidok ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  és  $\text{N}_2\text{O}$ ) közül a kísérleti rendszerben csak a  $\text{NO}_2$  és  $\text{NO}$  vegyületeket tudtam detektálni. Ezen vegyületek abszorpciós spektrumának tanulmányozása után a detektálásra rendre a 345 nm és 226,5 nm hullámhosszakot választottam.

A reakció kamra (1. változat) és különböző összetételű  $\text{N}_2/\text{O}_2$  elegyek segítségével kimutattam a LIB plazma által keltett  $\text{NO}_2$  és  $\text{NO}$  jelenlétét. Példaképpen két gázelegyre vonatkozóan az alábbi, **30. ábrán** bemutatom az  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  és  $\text{NO}$  időfüggő koncentráció (abszorbanca) görbéit. Látható, hogy oxigén domináns atmoszférában (755 Torr  $\text{O}_2$ /5 Torr  $\text{N}_2$ ) az ózon nagy sebességgel képződik, majd egy idő után el is bomlik, a nitrogén-oxidok megjelenésével nagyjából egyidőben. Az ózon és a  $\text{NO}$  közötti reakció a  $\text{NO}_2$  koncentrációját növeli [240]. Nitrogén domináns atmoszférában (30 Torr  $\text{O}_2$ /730 Torr  $\text{N}_2$ ) az ózon képződése szinte teljesen visszaszorul, és a nitrogén-oxidok képződése nagymértékben felgyorsul.



**30. ábra.** Az  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$  és  $\text{NO}_2$  képződése különböző összetételű  $\text{O}_2/\text{N}_2$  tartalmú gázelegyekben keltett lézer indukált plazma hatására, az állandó ismétlési frekvenciával működő lézer bekapcsolása óta eltelt idő függvényében (az egyes vegyületek jellemző hullámhosszúágán mérhető abszorpció alakulása).

### 2.3.4. Kinetikai modellezés

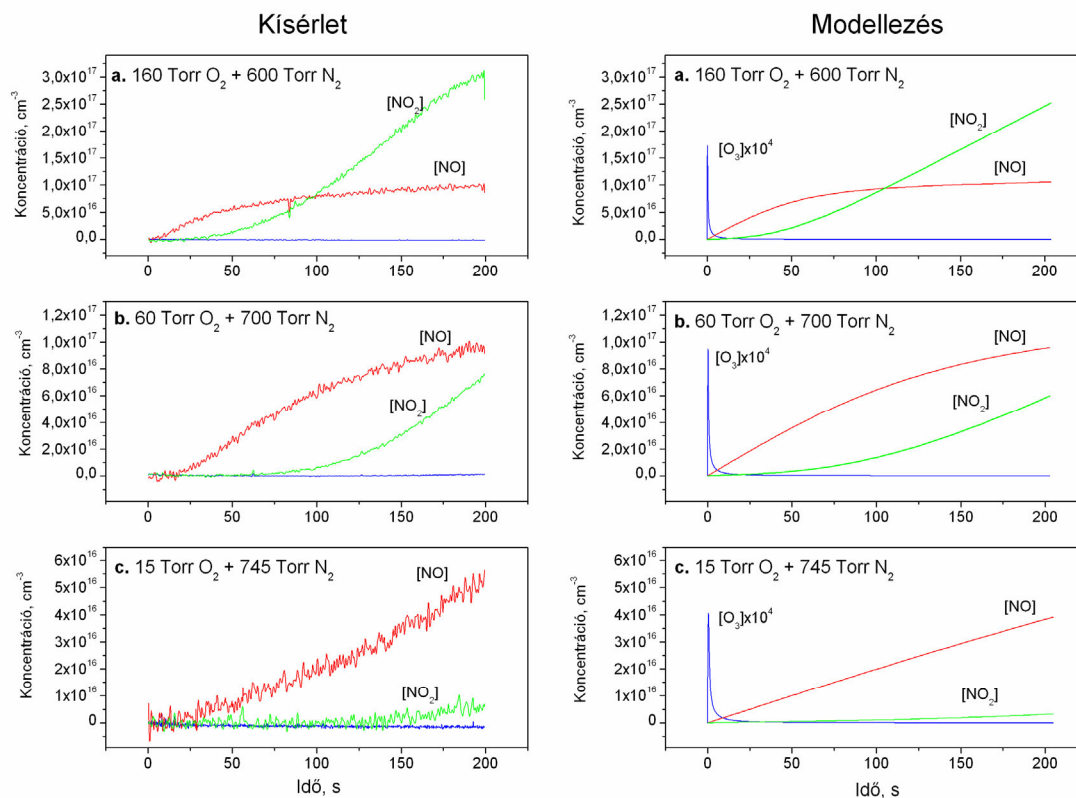
A megfigyelések alapján a rendszer viselkedésének részletes leírására reakciókinetikai modellt állítottunk fel. A modell felállításakor a plazmát  $\text{NO}$  és  $\text{O}^\bullet$  forrásként kezeltem, ahol  $\text{NO}$  a forró plazma környezetében keletkezik  $\text{N}_2$  és  $\text{O}_2$  gázokból, míg  $\text{O}^\bullet$  az oxigén fotolitikus bomlása révén keletkezik. Nem vettük ugyanakkor figyelembe a nagymértékben instabilis  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  és  $\text{N}_2\text{O}_5$  vegyületek és a nagyon reaktív nitrogén gyökök szerepét. Az eredményül kapott, 14 egyenleten alapuló modell paramétereit, amelyben négy illesztett sebességi állandó szerepel, az alábbi táblázat (**31. ábra**) mutatja be. A fix reakció sebességi állandók a NIST kémiai kinetikai adatbázisból [118] és az IUPAC adatbázisból [119] származnak.

| Reakció   | Sebességi állandó             | Mértékegység                        | Státusz    |
|---|-------------------------------|-------------------------------------|------------|
| 1. $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$                    | $k_1 = 6,0 \cdot 10^{-34}$    | $cm^6 \text{ molekula}^{-2} s^{-1}$ | rögzített  |
| 2. $O + O_3 \rightarrow 2 O_2$                          | $k_2 = 8,4 \cdot 10^{-15}$    | $cm^3 \text{ molekula}^{-1} s^{-1}$ | rögzített  |
| 3. $O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$                    | $k_3 = 1,65 \cdot 10^{-12}$   | $cm^3 \text{ molekula}^{-1} s^{-1}$ | rögzített  |
| 4. $O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$                      | $k_4 = 1,0 \cdot 10^{-11}$    | $cm^3 \text{ molekula}^{-1} s^{-1}$ | rögzített  |
| 5. $O + O + M \rightarrow O_2 + M$                      | $k_5 = 1,0 \cdot 10^{-34}$    | $cm^6 \text{ molekula}^{-2} s^{-1}$ | rögzített  |
| 6. $O_3 + O_2 \rightarrow 2 O_2 + O$                    | $k_6 = 1,2 \cdot 10^{-27}$    | $cm^3 \text{ molekula}^{-1} s^{-1}$ | rögzített  |
| 7. $O_3 + M \rightarrow O_2 + O + M$                    | $k_7 = 1,8 \cdot 10^{-26}$    | $cm^3 \text{ molekula}^{-1} s^{-1}$ | rögzített  |
| 8. $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$                    | $k_8 = 1,8 \cdot 10^{-14}$    | $cm^3 \text{ molekula}^{-1} s^{-1}$ | rögzített  |
| 9. $O_3 + O_3 \rightarrow 3 O_2$                        | $k_9 = 1,8 \cdot 10^{-26}$    | $cm^3 \text{ molekula}^{-1} s^{-1}$ | rögzített  |
| 10. $NO + NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$                  | $k_{10} = 2,0 \cdot 10^{-38}$ | $cm^6 \text{ molekula}^{-2} s^{-1}$ | rögzített  |
| 11. $N_2 + O_2 \rightarrow 2 NO$                        | $k_{11} = 9,0 \cdot 10^{-24}$ | $cm^3 \text{ molekula}^{-1} s^{-1}$ | illesztett |
| 12. $O_2 + hv + \text{lökéshullám} \rightarrow 2 O$     | $j_1 = 1,3 \cdot 10^{-5}$     | $s^{-1}$                            | illesztett |
| 13. $O_3 + hv + \text{lökéshullám} \rightarrow O_2 + O$ | $j_2 = 31$                    | $s^{-1}$                            | illesztett |
| 14. $NO_2 + hv + \text{lökéshullám} \rightarrow NO + O$ | $j_3 = 1,0 \cdot 10^{-3}$     | $s^{-1}$                            | illesztett |

31. ábra. A reakciókinetikai modellben figyelembe vett reakciók és sebességi állandók

A kinetikai modell illesztése öt differenciál egyenlet megoldását igényelte, amelyet a MATLAB programcsomag segítségével végeztünk el (az illesztett  $j_1 \dots j_3$  és  $k_{11}$  paraméterek eredményei szintén a fenti táblázatban láthatók). Kiindulási koncentráció értékeként a  $N_2$  és  $O_2$  esetében azok parciális nyomását alkalmaztuk, a többi specieszre nulla értéket.

Az illesztett paraméterekkel a kísérleti koncentráció-idő görbéket jó pontossággal sikerült leírni, amint azt az alábbi, szintetikus levegőre és még két más elegyre vonatkozó görbék esete is mutatja (32. ábra). A modell és a kísérleti görbék között általában 10% körüli az eltérés mértéke.



32. ábra. Kísérletileg mért és reakciókinetikai modellezéssel számított koncentráció-idő görbék a különböző összetételű  $O_2/N_2$  gázelegyekben lézer indukált plazma hatására keletkező termékekről

Összességében elmondható, hogy kísérleti és elméleti úton is bizonyítást nyert a lézer indukált plazmák ózon és nitrogén-oxid fejlesztő hatása. Ezek alapján nem zárható ki, hogy az ózon és a nitrogén-oxidok valóban hozzájárulnak a LIBS spektrometriában esetenként tapasztalható mátrixhatáshoz és spektrális zavaró hatáshoz. Ezen hatások elkerülésére az egyedül megbízható megoldásnak - a fellépő technikai nehézségek ellenére - csak az inert (oxigénmentes) gázatmoszféra alkalmazása tűnik.

## **2.4. A lézer indukált plazma spektrometria analitikai alkalmazásai**

A LIBS (elsősorban MP-LIBS) spektrometria analitikai alkalmazásainak területén is számos új eredményt értem el. Ezen alkalmazások jelentőségét az adott analitikai feladat nehézsége, ipari/tudományos relevanciája és egyes esetekben az általam kidolgozott új kalibrációs módszer (LCM, 4.1. fejezet) teljesítőképességének tesztelése adta. Az alábbiakban a jelentősebb eredményeket ismertetem.

### **2.4.1. Aranyötvözetek finomságának meghatározása**

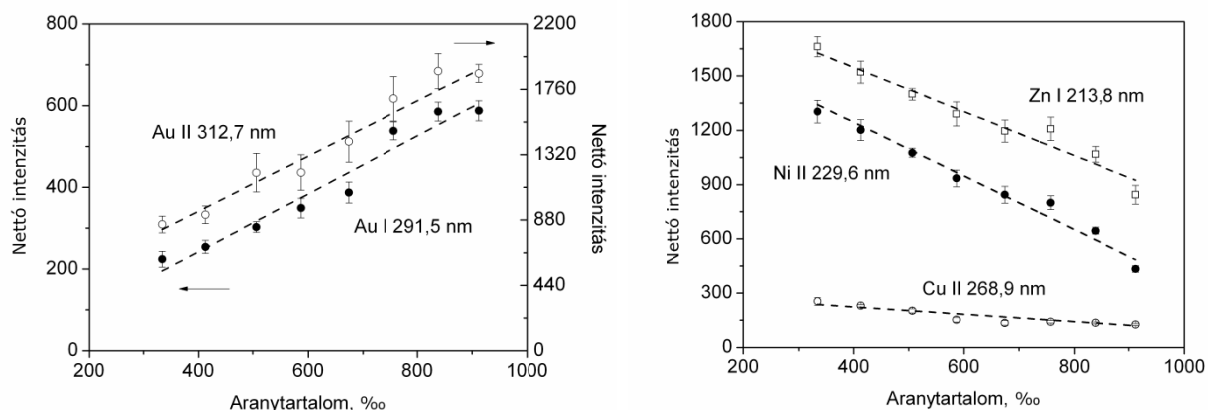
Az aranyötvözetek összetételének pontos meghatározása az ötvös- és nemesfémiparban fontos analitikai feladat, nem utolsósorban az alapanyag költsége és az állami szabályozás (bevizsgálási kötelezettség) miatt. Az aranyötvözetek karátszámának (finomságának) meghatározására nemzetközileg régóta elfogadott és standardizált módszere a tűzipróba vagy kupelláció (*fire assay, cupellation*). Ez a klasszikus, magas hőmérsékletű redoxi módszer nagyon pontos (ezreléknél jobb pontosság), azonban rendkívül idő- és energiaigényes, mintaigénye nem elhanyagolható, és előzetes ismereteket igényel a minta közelítő Au tartalmáról [120, 121]. Nem véletlen, hogy az ipari igények kielégítésére a spektroanalitikusokat az utóbbi időben foglalkoztatja alternatív módszerek kidolgozásának lehetősége [122, 123]. A tesztelt módszerek között számos oldat- és szilárdmintás spektrometriai eljárás (pl. NAA, SS-GFAAS, ICP-AES, ICP-MS, stb.) szerepelt már, de az irodalomban fellelhető információk és analitikai jellemzőik alapján úgy tűnik, hogy leginkább a LIBS [124, 125, 126] és XRF [127, 128, 129] módszerek jelenthetik a megoldást a jövőben. Az eddigi analitikai próbálkozások azonban nem érték el a kupelláció pontosságát és precizitását.

Az elmondottak miatt célul tűztem ki a feladatra egy MP-LIBS alapú, kvantitatív analitikai módszer kidolgozását, közelebbről annak megvizsgálását, hogy optimált körülmények mellett az LCM kalibrációs módszerrel és az MP-LIBS spektrometria alkalmazásával megközelíthető-e a kupelláció analitikai teljesítőképessége, a LIBS spektrometria által kínált praktikus előnyök megtartása mellett {D26, D52}.

A kísérletek során egy bizonylatolt összetételű (Au, Cu, Zn, Ni), nyolctagú aranyötvözet sort (8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24 K) használtam kalibrációs és teszt mintaként. Ezek a minták az ötvösiparban szokásos „legát” alapú módszerrel készültek és hengerelt vékony lap (1 mm x 5 mm x kb. 30 mm) alakúak voltak. Mintaelőkészítésük mindössze egy mikroszkóp tárgylemezre kétoldalú ragasztóval való rögzítésükből és felületük zsírtalanításából állt.

Az MP-LIBS mérések hét impulzusos lövésekkel történtek. Az optimalás első lépéseként a minták spektrumait vettem fel, spektrális zavarástól mentes, intenzív spektrumvonalak kiválasztása céljából. A várakozásnak megfelelően ezek a spektrumok arról is tanúskodtak, hogy a 24 karátos mintákban is

vannak jelen szennyezők (a kupellációs analízis szerint mintegy 0,57% összes koncentrációban). A kiválasztott elemző vonalak a következők voltak: Au I 291,5 nm, Au II 312,7 nm, Au I 583,7 nm, Zn I 213,8 nm, Zn I 472,2 nm, Cu II 268,9 nm, Cu I 450,9 nm, Ni II 229,67 nm, Ni I 546,8 nm; ezek kiválasztásakor az is szempont volt, hogy mind az UV, mind a Vis spektrum tartomány vizsgálható legyen. Ezen spektrumvonalak nettó intenzitásadataiból kalibrációs görbéket szerkesztettem, az önabszorpció hatásának ellenőrzése céljából. A grafikonok közül néhányat, az ötvözet finomsága függvényében, az alábbi ábrák mutatnak be (**33. ábra**). Látható, hogy a görbék linearitása széles koncentrációtartományban jó még az „erős” atomvonalak esetében is.

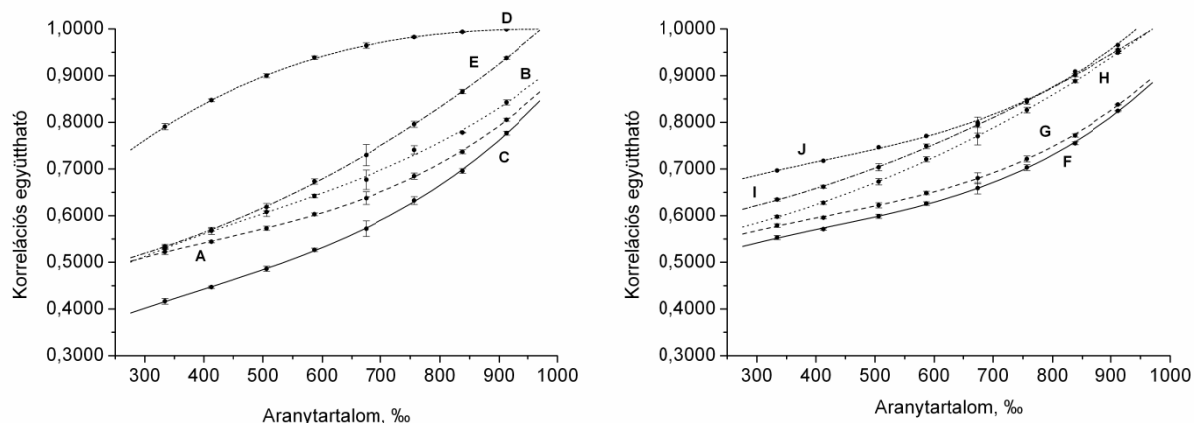


**33. ábra.** Nettó intenzitás-koncentráció grafikonok („klasszikus kalibráció) az arany és a három ötvöző elem egyes spektrumvonalaira.

A minták homegenitását is teszteltem öt lövésből álló sorozatokkal, a minták felületén három helyen. Az öt ismétlésből származó szórásadatok tipikusan 4-5% RSD nagyságúak voltak, amelyek LIBS mérések esetében nagyon jó értékeknek számítanak.

Az LCM módszer paramétereinek optimalálása céljából a kiválasztott spektrumvonalak és a spektrális maszk szélességének variálása révén összesen tízféle kombinációt állítottam össze (A...J). Ezen paraméter-együttesek, valamint az általuk meghatározott és harmadfokú polinommal illesztett LCM kalibrációs görbék az alábbi táblázatban és grafikonokon (**34. ábra**) láthatók. A kalibrációs görbék közül az E változat mutatta a legkisebb görbületet és legnagyobb „meredekséget” (terjedelmet), ezért a kvantitatív meghatározáshoz ezt alkalmaztam. Minden görbén látható, hogy az LCM kalibrációs pontok nagyon kis hibával (szórással) terheltek, a görbék nagyon jól definiáltak és jól illeszkedőek.

| Kombináció jele | Arany vonal | Az ötvöző elemek felhasznált spektrumvonalai | Maszk-szélesség |
|-----------------|-------------|--|-----------------|
| A               | 291,49      | Zn 213,81 nm, Cu 269,12 nm, Ni 229,67 nm     | 1               |
| B               | 312,45      | Zn 213,81 nm, Cu 269,12 nm, Ni 229,67 nm     | 1               |
| C               | 291,49      | Zn 213,81 nm                                 | 1               |
| D               | 291,49      | Cu 269,12 nm                                 | 1               |
| E               | 291,49      | Ni 229,67 nm                                 | 1               |
| F               | 291,49      | Zn 213,81 nm, Cu 269,12 nm, Ni 229,67 nm     | 3               |
| G               | 291,49      | Zn 213,81 nm, Cu 269,12 nm, Ni 229,67 nm     | 5               |
| H               | 291,49      | Ni 229,67 nm                                 | 3               |
| I               | 291,49      | Ni 229,67 nm                                 | 5               |
| J               | 584,00      | Zn 472,47 nm, Cu 450,92 nm, Ni 546,61 nm     | 1               |



**34. ábra.** LCM kalibrációs görbék a fenti táblázatban szereplő paraméter-együttesek alapján (kombinációk). A hibásávok az öt ismétlésből számított szórást jelölik.

A fenti optimálás eredményével kapcsolatban hangsúlyozni szeretném, hogy az LCM kalibráció alkalmazásakor a legjobb analitikai teljesítőképesség eléréséhez mindig célszerű egy hasonló optimálás végrehajtása ismert összetételű (kalibrációs standardek) felhasználásával. Mindazonáltal a jelen esetben optimálisnak mutatkozott *E* kalibrációs görbe paramétereinek nincs általános érvényű jelentősége.

Végezetül az *E* görbe felhasználásával, kizárásos (*held-out*) tesztek végrehajtásával az ötvözetek finomságának, vagyis ezrelékben kifejezett aranytartalmának meghatározását az LCM módszerrel elvégeztem. Amint az a **35. ábrán** látható táblázatban látható, az eredmények mérési hibája az ezrelék szinten mozog, és a precizitás egyetlen eset kivételével mindig jobb, mint 1%.

| Névleges karátszám | Bizonylatolt aranytartalom (‰) | Az LCM kalibrációs módszerrel meghatározott aranytartalom (‰) | Pontosság (%) | Precizitás (%) |
|--------------------|--------------------------------|---|---------------|----------------|
| 8                  | 334,1                          | 342,1   | 8,0           | 9,0            |
| 10                 | 412,7                          | 411,3   | 1,4           | 5,2            |
| 12                 | 506,3                          | 500,4   | 5,9           | 13,7           |
| 14                 | 586,8                          | 593,9   | 7,1           | 8,4            |
| 16                 | 674,2                          | 671,5   | 2,7           | 30,5           |
| 18                 | 756,8                          | 757,1   | 0,3           | 7,8            |
| 20                 | 838,1                          | 836,8   | 1,3           | 5,2            |
| 22                 | 912,2                          | 915,8   | 3,6           | 2,8            |

**35. ábra.** Az aranytartalom meghatározásának eredményei az MP-LIBS + LCM módszerrel.

Ez a kvantitatív analitikai teljesítmény, amely megközelíti a kupelláció pontosságát és precizitását, a LIBS spektrometriában kimagaslóan jónak számít. Ezzel az eredménnyel sikerült bizonyítanom, hogy megfelelő előzetes optimálás után az MP-LIBS módszer a korrelációs kalibrációval kombinálva nagy pontosságú és precizitású eredményeket képes szolgáltatni.

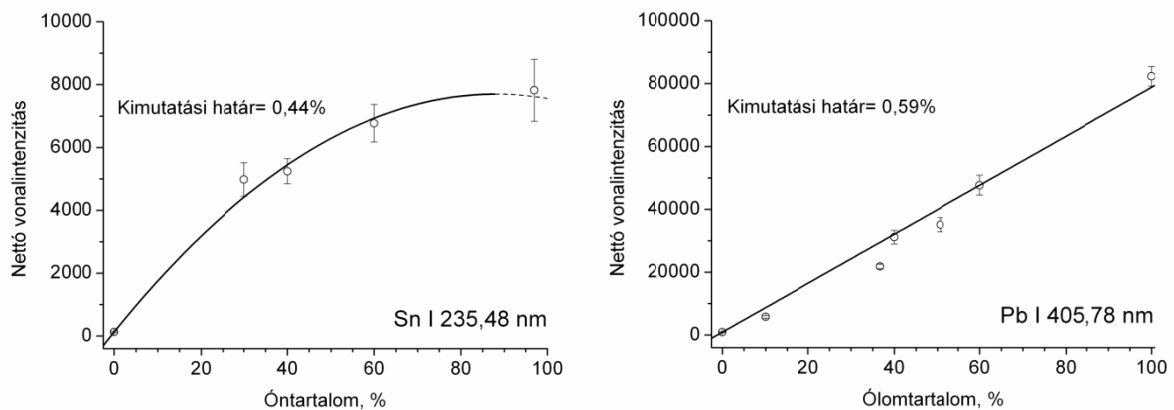
#### 2.4.2. Forrasztófém ötvözetek kvantitatív analízise

A forrasztófém ötvözetek elemanalíziséről és annak környezetvédelmi és ipari szempontok miatti fontosságáról értekezésem két későbbi alfejezetében (4.3.1. és 5.2.1. fejezetek), más módszerekkel kapcsolatban is szó esik, ezért a jelen alfejezet bevezetéseként csak a LIBS spektrometria alkalmazásának előnyeit kívánom hangsúlyozni ebben az alkalmazásban. A forrasztófém ötvözeteket az elektronikai iparban pontosan, a nyomtatott áramköri lapokon az alkatrészek közötti elektromos kapcsolat kialakítása céljából alkalmazzák. Egy elektronikai panelen igen nagyszámú (nemritkán több tízezer) ilyen forrasztási pont található, így akár minőségellenőrzési, akár a hulladékba került panelek újrafeldolgozása szempontjából nagy jelentőségű lehet egy olyan gyors, mikrodestruktív, kontaktus nélküli analitikai módszer alkalmazhatósága, mint amilyen a LIBS spektrometria. Érdekes módon az eddig az ezen a területen történt LIBS próbálkozások a valódi kvantitatív analízisre nem terjedtek ki, hanem megálltak a kvalitatív vagy megfeleléségi tesztek szintjén [130, 131, 132].

Mindezen okok miatt célul tűztem ki MP-LIBS elemanalitikai módszer kidolgozását valódi, kereskedelmi forgalomban kapható forrasztófém ötvözetek komponenseinek (főként Sn, Pb) történő kvantitatív meghatározására [D32]. A kvantitatív LIBS analízis ebben az alkalmazásban jelentős kihívásokkal szembesül. Ezek közé tartozik elsősorban 1.) a mérendő elemek magas koncentrációtartománya (1-60%), 2.) a rendelkezésre álló minta kis mennyisége (egy forrasztási ponton mindössze néhány lézer lövés lehetséges), 3.) a forrasztófém ötvözetekben technikai okok miatt alkalmazott 1-2% mennyiségű folyatószer gyakori jelenléte.

A munka során összesen hétféle, kereskedelemben beszerezett, ólmozott és ólommentes forrasztófém ötvözzel dolgoztam [D32]. A kvantitatív analitikai eredmények pontosságának ellenőrzéséhez a fémtartalom pontos ismeretére van szükség, ezt azonban a forrasztófém ötvözetek technikai célú felhasználása miatt a gyártók nem bizonylatolják (csak a nominális összetételt deklarálják), ezért a minták oldatbavitelére egy új eljárást dolgoztam ki, hogy a pontos összetételt ICP-AES módszerrel meghatározhassam (5.2.1. fejezet). A kvantitatív LIBS spektrometriával kapcsolatos kísérletekben klasszikus kalibrációt alkalmaztam, ismeretlen mintaként két Sn-Pb összetételű mintát, a CFH330 (Pb 60%, Sn 40%) és SSW (Pb 40%, Sn 60%) jelűeket választva, míg a kalibrációs görbék felvételekor pedig a többi mintát, valamint analitikai tisztaságú tiszta fémeket (Sn, Pb) alkalmaztam.

A következő, spektrális zavarásoktól mentes elemző vonalakra szerkesztettem meg a nettó vonalintenzitások alapján a kalibrációs görbéket: Sn I 235,48 nm, Sn I 270, 65 nm, Pb I 363,95 nm, Pb I 368,34 nm, Pb I 405,78 nm, amelyek közül alább kettőt mutatok be (**36. ábra**). A kalibrációs görbéken megfigyelhető a hatimpulzusos, időben és térben integráló MP-LIBS spektrometria egyik fontos előnye, a kiszélesedett lineáris dinamikus tartomány. Az Pb vonalak („erős” atomvonalak) lineáris tartománya minden esetben a teljes koncentráció tartományra kiterjedt, míg az Sn kalibrációs görbék önabszorpciót mutattak (rezonancia vonalak), de görbületük kismértékű volt kb. 60% koncentrációig. Az ón és ólom kalibrációs görbék koncentráció használható koncentráció tartománya tehát a jelenlegi mintákhoz megfelelő volt, a hagyományos SP-LIBS kalibrációs görbékéhez képest pedig 1-1,5 nagyságrendnyivel szélesebb.



**36. ábra.** Egy-egy MP-LIBS kalibrációs görbe Sn és Pb elemek meghatározásához forrasztófém ötvözetekben.

A kvantitatív MP-LIBS meghatározás eredményeit, valamint a referencia értéként szolgáló oldatmintás ICP-AES analízis eredményeit az alábbi táblázat (**37. ábra**) mutatja be. A precizitás adatok öt ismételt lövés adataiból származnak. Ez alapján elmondható, hogy a kvantitatív MP-LIBS analízis sikeresen végrehajtható volt, eredményeinek hibája mindössze 1-5%. Ez a pontosság a feladat kihívásai és a mért intenzitás adatok 5-10% szórása figyelembevételével jónak nevezhető.

| Elem | Névleges         |                  | ICP-AES analízis |                | MP-LIBS analízis |                  |                |
|------|------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|
|      | Koncentráció (%) | Hullámhossz (nm) | Koncentráció (%) | Precizitás (%) | Hullámhossz (nm) | Koncentráció (%) | Precizitás (%) |
| Sn   | 40               | 189,99           | 39,8             | 0,52           | 235,48           | 34,8             | 5,0            |
|      | 60               |                  | 56,9             | 0,63           |                  | 60,9             | 13,2           |
|      | 40               |                  | 39,8             | 0,52           | 270,65           | 39,4             | 5,5            |
|      | 60               |                  | 56,9             | 0,63           |                  | 55,4             | 10,4           |
| Pb   | 60               | 220,35           | 60,5             | 1,63           | 363,95           | 63,4             | 4,0            |
|      | 60               |                  | 60,5             | 1,63           | 368,34           | 66,0             | 4,4            |
|      | 40               |                  | 39,4             | 1,56           | 405,78           | 39,9             | 2,7            |
|      | 60               |                  | 60,5             | 1,63           |                  | 61,5             | 4,1            |

**37. ábra.** Forrasztófémek ón- és ólomtartalma meghatározásának eredményei.

Érdeemes még azt is megjegyezni, hogy az ICP-MS analízis eredmények alapján a minták 25-5000 ppm mennyiségű szennyezést, valamint 1-2% mennyiségű folyatószeret (szerves eredetű gyanták) is tartalmaztak (4.3.1. fejezet), amelynek pontos koncentrációját az elemanalízis nem tudja figyelembe venni. Összességében tehát elmondható, hogy az MP-LIBS módszerrel könnyen és gyorsan, minimális destrukció mellett elérhető 1-5% pontosság a kitűzött céloknak és a technikai alkalmazás igényeinek teljesen megfelelő.

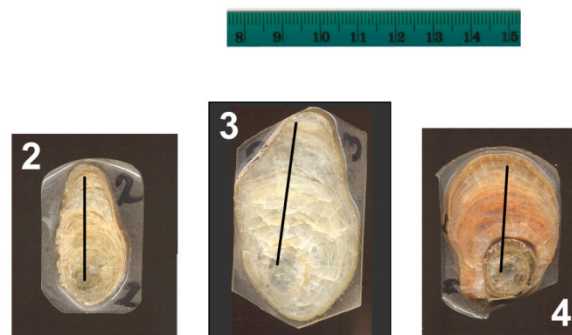


### 2.4.3. Cseppkő minták elemeloszlásának vizsgálata

A cseppkövek egy barlangba a felszínről beszívargó vízből kiváló sókból kialakuló ásványos képződmények. Növekedési sebességük általában igen lassú (átlagosan néhány tized mm/év) és azt a felszíni meteorológiai és környezeti változások erősen befolyásolják, aminek következtében összetételük, rétegződésük ezen folyamatokra utaló információkat tartalmaz. A cseppkövek éppen ezért gyakran képezik paleoklimatológiai és karszt kutatások tárgyát [133, 134]. Magyarország legidősebb karszt képződménye a Baradla barlang (1995 óta a Világörökség része), amelynek cseppköveit már számos nemzetközi és hazai geológiai kutatás is vizsgálta (pl. [135-138]). Lézer abláción alapuló módszerek, ezen belül az utóbbi években a LIBS spektrometria előnyös analitikai jellemzőit – mint például a kis mintaigény, nagy térbeli felbontású elemeloszlás-vizsgálat lehetősége - egyre gyakrabban használják ki a cseppkövekkel kapcsolatos geológiai, geokémiai kutatásokban [139-142]. A LIBS spektrométerek különleges előnye, hogy hordozható változatban is elkészíthetők, ami közvetlenül a helyszínen, mintavétel/mintaelőkészítés nélkül teszi lehetővé az analízist, amint azt a Laserna csoport közelmúltban megjelent tanulmányai demonstrálták [139, 140].

Egyetemünk Éghajlattani és Tájföldrajzi Tanszékének egyik fontos kutatási területe a karszt kutatás. Egy 2002-ben zajló, velük közös kutatási projektünk során célul tűztük ki a LIBS spektrometria alkalmazhatóságának vizsgálatát cseppkő minták elemeloszlásának tanulmányozására – ezzel akkor a világon az elsők között foglalkoztunk {D30}. A kutatás távolabbi céljai között a nyomelem-összetétel és a talajvíz-szennyezés folyamatai közötti összefüggések feltárása is szerepelt.

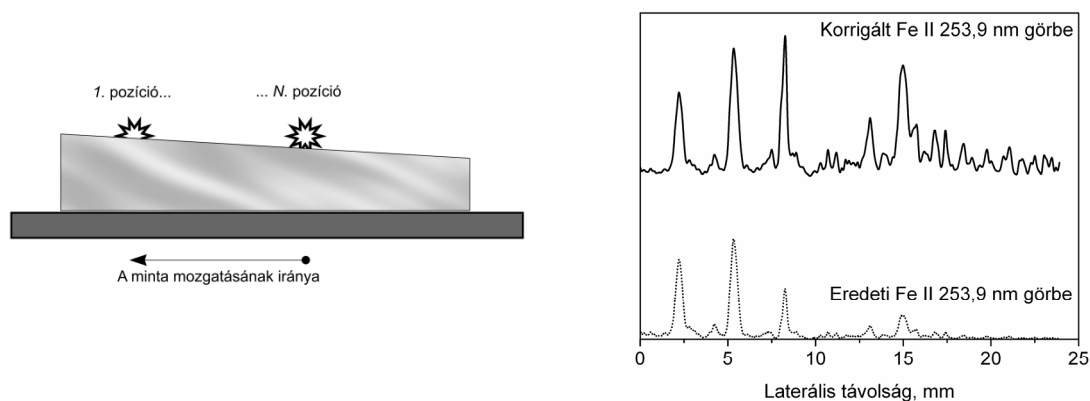
A kutatás során a Baradla barlangból származó három, karbonát típusú cseppkő minta (sztalagmit) LIBS vizsgálatára került sor. A mintavételt Szőke Emília barlangkutató végezte, az Aggteleki Nemzeti Park engedélyével (No. I-625-1/2002). A sztalagmit mintákból metszetek készültek, amelyeket polimer talpba öntve kaptam meg a LIBS analízis céljára (**38. ábra**), így ezek a spektrométer motorizált tárgyasztalára könnyen felfogathatók voltak.



**38. ábra.** A Baradla barlangból származó sztalagmit minták metszetei.

A mérések során a mintákat 0,1 mm/s sebességgel mozgattam a tárgyasztalon, miközben azt egy Nd:YAG lézer 70 mJ energiájú, fókuszált impulzusai érték 1 Hz ismétlési frekvenciával. A keletkező kráterek átmérőjét kb. 450  $\mu\text{m}$ -nek becsültem mikroszkópos megfigyelések alapján. A mérések eredményeképpen 25 mm hosszúságban készültek UV és Vis tartománybeli spektrumfelvételek a minták elemeloszlásáról (profilgörbék). Az ablációs vágatokat a **38. ábrán** fekete vonalak jelzik; a mérés irányát úgy választottam meg, hogy az a cseppkő magjától kifelé irányuljon.

A LIBS mérések elvégzésekor szembesültem azzal a – mint később geológus kollégáimtól megtudtam általános – problémával, hogy a metszeteknek nem teljesen párhuzamosak az oldallapjai. Emiatt a minta transláció során a mintafelszín kimozdul a lézernyaláb fókuszából, aminek eredményeként a minta előrehaladásával a spektrumok intenzitása egyre kisebbé válik. Mivel a spektrális intenzitások alapján az előforduló elemek koncentráció-eloszlására kívántunk következtetni, a felvett spektrumok korrekciójára volt szükség. Ennek a korrekciónak az elvégzésére dolgoztam ki a TIB jelkorrekciós (normalizációs) módszert, amelynek működését a 4.2.2. fejezetben ismertetem. A **39. ábra** ennek a jelkorrekciós módszernek a cseppkőminták eloszlás profiljára való alkalmazását szemlélteti.

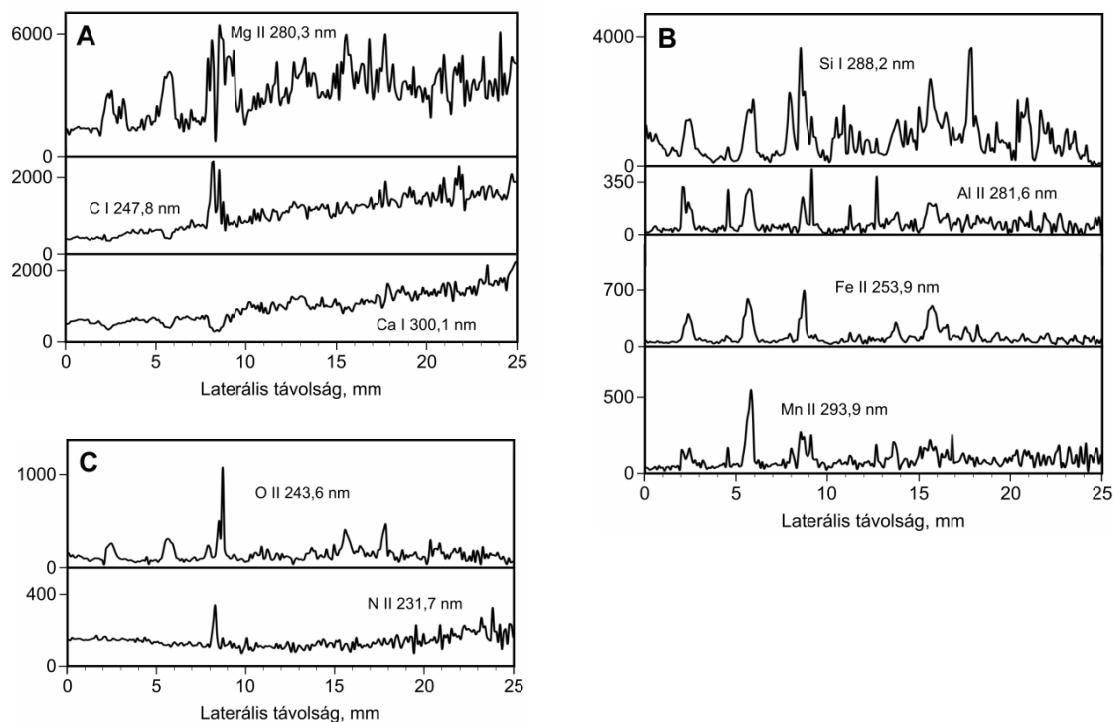


**39. ábra.** Az „ékszerű” metszetminták hatása az elemeloszlási görbék alakjára és annak korrekciója.

A felvett profilgörbék teljes kiértékelésére egy összetett eljárást és egy, az azt végrehajtó számítógépes programot dolgoztam ki, amely a spektrumok automatikus háttérkorrekcióját, a TIB korrekciót és a spektrumvonalak asszignációját is elvégezte. Az eljárás végeredményeként megkaptuk a minta fő- és mellékkomponenseinek elemeloszlás görbéit. A mintákban a Ca, Mg, O és C főkomponensek mellett Al, Si, Fe és Mn jelenlétét mutattam ki jellegzetes spektrumvonalaik detektálása révén. A N II 231.7 nm vonal profilgörbéjét monitorozási céllal alkalmaztam, ezen a görbén megjelent csúcs (amennyiben az az O II 243,6 nm profilgörbén megjelenő csúccsal esik egybe) azt indikálja, hogy ezen a helyen egy üreges/porózus részt ért a lézer, ezért itt a kiértékelés nem megbízható.

Az elemeloszlás-görbékből kiolvasható információkat az alábbiakban a 4 jelű minta görbéivel illusztrálom (**40. ábra**). Megfigyelhető, hogy főként a görbék első 9 mm-én szereplő csúcsok és völgyek pozíciói korrelációt mutatnak. A Ca koncentráció lokális csökkenése és Mg koncentráció növekedése arra utal, hogy a  $\text{CaCO}_3$  helyett ezekben a periódusokban részben  $\text{MgCO}_3$  vált ki; mivel azonban ezeket a periódusokat a C jelének csökkenése, valamint az O és a Si, Mn, Al, Fe növekedése kíséri, így a részleges dolomitosodással párhuzamosan ezen mellékkomponensek oxidjainak leválása is bekövetkezett. A magasabb távolság tartományban az összetételbeli változások gyorsabbak, így a korreláció nehezebben felfedezhető, de például az egyes távolságokban előforduló Si és O csúcsok (néha Al és Fe csúcsokkal kísérve) hasonló, szilikátos kiválások előfordulását valószínűsíti.

A fenti módon kinyert információk a cseppkövek képződési folyamatainak és a barlangba beszivárgó szennyeződések hatásának vizsgálatát tették lehetővé a LIBS módszerrel. A LIBS mérések akár *in-situ*, mintavétel nélkül is elvégezhetőek, ami ezen mintatípusok esetében jelentős előny.



**40. ábra.** Az egyik sztalagmit mintában detektált főkomponensek (A) és mellékkomponensek (B), valamint a segédvonalak (C) korrigált laterális eloszlás görbéi.

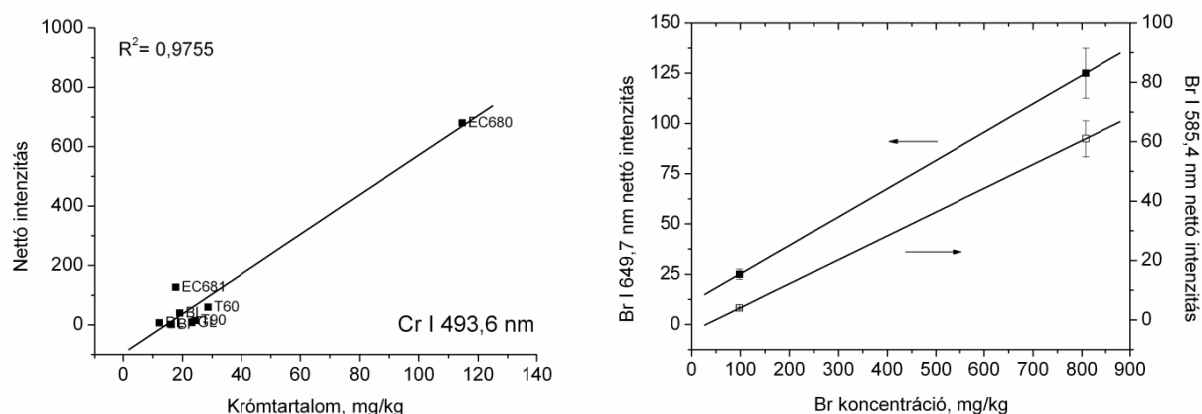
#### 2.4.4. Műanyag minták analízise

2006 óta az elektronikai és műanyag ipar termékeinek összetételének az Európai Unióban meg kell felelnie a „Restriction of Hazardous Substances – RoHS” (No. 2002/95/EC) direktívában rögzített koncentrációknak. Ez az előírás négy fémes elem (Pb, Cd, Hg és Cr(VI)) valamint két szerves vegyületcsoport, a lánggátló adalékként alkalmazott brómozott bifenilek (PBB) és difenil-éterek (PDE) esetében rögzít megengedhető koncentráció szinteket. Ezek az értékek: 100 ppm kadmiumra és 1000 ppm a többi komponensre.

Az RoHS megfeleléségi tesztek pontos, megbízható elvégzése összetett műszeres analitikai feladat, hiszen míg a fémes összetevők mérése atomspektrometriai, addig a szerves és a Cr(VI) kémiai formák mérése kromatográfias módszer alkalmazását (is) igényli. Konzervatív megoldásként a cégek általában röntgen fluoreszcencia spektrometriát alkalmaznak az RoHS ellenőrzéshez, ami ugyan speciációra nem képes, de minden érintett elem koncentrációjának mérésére igen; amennyiben ezen a teszten átmegy a kérdéses termék, akkor nyilván a Cr(VI) tartalomra és a PBB/PDE tartalomra nézve is – amelyek kisebb vagy egyenlő koncentrációban lehetnek jelen az összes Cr illetve Br koncentrációval.

Az irodalomban fellelhető kevés LIBS analitikai alkalmazás alapján, amely műanyag mintákra vonatkozóan kimutatási határ adatokat ad meg [143-146] várható volt, hogy a LIBS spektrometria potenciálisan megfelel az RoHS teszt elvégzésének feladatára. Célul tűztem ki ezért, hogy megvizsgálom a LIBS spektrometria alkalmazhatóságát erre az analitikai feladatra. Az alábbiakban ismertetem az elért eredményeimet {D48, D49}.

A vizsgálatra kiválasztott műanyag minták (összesen 8 minta; LDPE, PE, PVC) részben referencia anyagok (BCR CRM ERM-EC680, ERM-EC-681), részben a Tiszai Vegyi Kombináttól kapott polimer anyagok voltak, részben pedig kereskedelmi forgalomban kapható műanyag termékekből származtak. Mivel csak a két referencia mintára vonatkozóan rendelkeztem bizonylatolt koncentrációkkal a vizsgálandó elemekből, ezért a többi mintát a LIBS analízis előtt zárt edényben végrehajtott mikrohullámú roncsolásnak, majd ICP-AES analízisnek vetettem alá. A roncsoláshoz a feltáró készülék (Multiwave 3000, Anton Paar) gyártója által javasolt feltáró programot alkalmaztam, amely salétromsav, sósav és hidrogén-peroxid kombinált használatán alapult. Az ICP-AES elemzés eredményét referencia koncentrációként használtam a LIBS kalibrációs görbék szerkesztése során. Bróm meghatározásához ICP-AES készülékünk (JY-24, Jobin-Yvon) érzékenysége nem bizonyult elegendőnek, ezért ennél az elemnél csak a két referencia minta bizonylatolt adatait használhattam.



**41. ábra.** Műanyag minták MP-LIBS mérésével kapott indikatív kalibrációs görbék. Króm esetében a standard koncentrációkat ICP-AES elemzés, a bróm esetében két referencia minta bizonylatolt adatai szolgáltatták.

A minták hatimpulzusos MP-LIBS spektrumainak tanulmányozása alapján a releváns elemek vonalai közül a Cr I 493,6 nm, a Br I 585,4 nm, Br I 649,7 nm és a Pb I 280,2 nm vonalak bizonyultak megfelelő intenzitásúnak és spektrális zavarástól mentesnek az alkalmazáshoz. A Cd és Hg elemek esetében nem találtam megfelelő vonalat, így ezen elem detektálása a jelen körülmények között nem volt lehetséges. Itt említem meg, hogy bár a két BCR referencia minta bizonylatai nem tartalmaztak semmilyen erre vonatkozó adatot, ez a két minta nagy mennyiségben és inhomogén eloszlásban Ti és Ba elemeket is tartalmaznak; erre a körülményre irodalmi utalásokból [147] és saját XRF és ICP-AES méréseim alapján {D48, D49} kellett rájönnöm. Ezen elemek jelenlétét tehát szintén figyelembe kellett venni a spektrumvonalak kiválasztásakor.

A kísérleti körülményeknek az említett vonalak intenzitásának maximálása céljából történő optimalizálása után meghatároztam a kimutatási határokat is az IUPAC  $3\sigma$  módszerrel; ezek ólomra 80 ppm, krómra 4 ppm, brómra 310 ppm (585,4 nm-en) és 175 ppm (649,7 nm-en) értékűnek adódtak. Ezek a kimutatási határ adatok az RoHS szabványban megengedett koncentrációk mérését a műanyagokban lehetővé teszik, azonban mivel nem sikerült mind az öt elem detektálását a jelen körülmények között elvégezni, ezért a teljeskörű RoHS megfeleléségi teszt egyelőre nem bizonyult elvégezhetőnek. A spektrális zavarás csökkentése és az érzékenység növelése érdekében jelenleg argon atmoszféra alkalmazásával kísérletezünk; ennek kellő hatásossága esetén a megfeleléségi teszt LIBS spektrometriával is elvégezhető lehet.

### 3. DIÓDALÉZERES ANALITIKAI ATOMSPEKTROMETRIA

Jóllehet az első diódalézereket még 1962-ben, az elsők között fejlesztették ki a lézer fényforrások közül [148, 149], hosszú időn keresztül ezek az eszközök gyenge optikai és elektronikai jellemzőik miatt nem voltak képesek versenyezni más lézer forrásokkal a spektroszkópiai alkalmazások területén [150]. A technikai "gyermekbetegségeket" a diódalézerek azonban a nyolcvanas évek végére kinőtték és a ma ismert, egymódusú, könnyen kezelhető eszközökké váltak, amelyek egy sor különleges és jól kihasználható jellemzővel bírnak - ezek közé tartozik például hangolhatóságuk és nagy modulációs sebességük [151, 152, 153]. Ma a műszaki és tudományos alkalmazások számára diódalézer fényforrásokból többet adnak el a világon, mint az összes többi lézer fényforrásból együttvéve. A diódalézerek mára meghatározó jelentőségű lézer fényforrásokká váltak, amelyeket a lézer spektrometria minden ágában elterjedten használnak.

Az alábbi fejezetekben előbb áttekintem röviden a diódalézerek spektrometriai szempontból releváns jellemzőit és alkalmazási lehetőségeit, részben saját összefoglaló közleményeim tartalmára építve {D16, D20, D31}, majd ismertetem ide vonatkozó kísérleti eredményeimet. Eredményeim első része a kísérleti eszközök fejlesztésével kapcsolatos. Ezen kutatások kiemelt jelentőségét az adta, hogy ezek a fejlesztések megalapozták, illetve újabb lehetőségekkel bővítették a későbbi, plazma és láng atomforrásokban kivitelezett diódalézeres atomabszorpciós és atomfluoreszcencia spektrometriás kutatásaimat.

#### 3.1. A diódalézerek jellemzőinek és alkalmazási lehetőségeinek rövid irodalmi áttekintése

##### 3.1.1. A diódalézer fényforrások működése és jellemzői

A dióda (vagy másképpen félvezető) lézerek belső felépítése nagyon hasonló a fényemittáló diódákéhoz (LED), és kis átfolyó áramerősség mellett lényegében LED fényforrásként is működnek, mivel inkohereus, spontán fényemissziót állítanak elő. A két fontos körülmény, ami megkülönbözteti a diódalézereket az LED-ektől, és lehetővé teszi a lézerműködést, az az optikai visszacsatolás jelenléte és a populáció inverzió feltételeinek biztosítása. Az optikai visszacsatolást a diódát alkotó félvezető kristály véglapjai vagy a kristályban kialakított struktúrák reflektív felületei biztosítják (lézer rezonátor). Az előbbi, legegyszerűbb kialakítást *Fabry-Perot* (FP) rezonátornak nevezik, míg a kifinomultabb konstrukciók, mint például a *distributed-feedback* (DFB) vagy *distributed-Bragg-reflection* (DBR) diódalézerek rezonátora integrált optikai rácsot is tartalmaz a hullámhossz-szelektív optikai visszacsatolás biztosítására. Az optikai visszacsatolás a félvezető aktív közeg stimulált emisszióját erősíti, és ha az áramerősség elegendően nagy (nagyobb a küszöb áramerősségnél), populáció inverzió jön létre a közegben, és beindul a lézerműködés, ami nagy intenzitású, koherens és nagymértékben monokromatikus fénykibocsátással jár. Az áramerősség további növelése a fényintenzitás meredek, többé-kevésbé lineáris növekedését okozza. A működéshez szükséges feszültség általában mindössze 2-2,5 V. Az elektromos energia fénné való konvertálásának hatásfoka a lézerek között kiemelkedően magas: 10-50% [154, 155, 156].

Egy diódalézer emissziós hullámhosszát elsősorban a félvezető tiltott sávjának szélessége határozza meg, ami viszont a félvezető kémiai összetételének függvénye. A megbízható lézerműködéshez a félvezető szubsztrát anyagi jellemzőinek (pl. tiltott sáv szélessége, rácsállandó, törésmutató, stb.) azonban még egy sor követelményt ki kell elégítenie, ezért az emissziós

hullámhossz nem lehet tetszőleges. Ez azzal jár, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható diódalézerekkel elérhető emissziós hullámhossz tartományok nem teljesen folytonosak. Az alábbi táblázat áttekintést ad a jelenleg elérhető diódalézerek félvezető szubsztrátjainak minőségi összetételéről és az ezen belül a komponensek mennyiségi arányával szabályozható emissziós hullámhossz-tartományról. A **42. ábrán** látható táblázatban csak az atomemissziós spektrometria számára releváns, kb. 1  $\mu\text{m}$  hullámhosszúság alatt emittáló diódákat tüntettem fel [156].

| Összetétel                                 | Hullámhossz tartomány, nm |
|--|---------------------------|
| AlGaIn                                     | 350-400                   |
| GaInN                                      | 375-440                   |
| ZnSSe                                      | 447-480                   |
| ZnCdSe                                     | 490-525                   |
| AlGaInP/GaAs                               | 620-680                   |
| Ga <sub>0,5</sub> In <sub>0,5</sub> P/GaAs | 670-680                   |
| GaAlAs/GaAs                                | 750-900                   |
| GaAs/GaAs                                  | 904                       |
| InGaAs/GaAs                                | 915-1050                  |

**42. ábra.** A kereskedelemben beszerezhető, atomspektrometriai szempontból releváns diódalézerek névleges összetétele és emissziós hullámhossz-tartománya.

Amint látható, egyelőre még nem érhetők el diódalézerek az UV tartományban és a Vis tartomány egy részében, amelyek pedig igen fontosak lennének az atomspektrometriai alkalmazások számára. A mintegy egy évtized óta elérhető "kék" diódalézerekhez, amelyek emissziója a legközelebb esik az UV tartományhoz, a spektrometria nagy reményeket fűz [157-160].

Az emisszió sávszélessége egy szabadonfutó (*free-running*), vagyis külső eszközökkel nem stabilizált diódalézernél elsősorban az áramerősség és a belső kialakítás függvénye. Mivel alacsonyabb áramerősségek mellett a legtöbb kereskedelmi diódalézer hajlamos a multimódusú (több longitudinális módusban való) oszcillációra és mivel a lézer spektrometriai alkalmazások minél keskenyebb sávszélességet igényelnek a szelektivitás érdekében, ezért a spektrometriában jóval a küszöb áramerősség felett működtetik a diódákat. Ilyen körülmények között a jó minőségű, egymódusú lézer diódák emissziós sávszélessége pm nagyságrendű (frekvencia egységekben: néhány tíz MHz). Ez az érték egy-két nagyságrenddel is alacsonyabb, mint a magas hőmérsékletű atomforrásokban az atomi átmenetek sávszélessége, ami akár nagyfelbontású diódalézeres spektrometriai alkalmazásokat (pl. izotóp szelektív spektrometria) is lehetővé tesz.

A diódalézerek igen gyors elektronikai eszközök; emissziójuk felfutási ideje tipikusan kisebb, mint 1 ns, vagyis az impulzusszerű üzemeltetés (teljesítmény moduláció) vagy az analóg (amplitúdó) moduláció akár GHz feletti frekvenciákon is lehetséges. Ez a frekvencia tartomány más, pl. mechanikai, fényszaggató eszközökkel már nem elérhető, és kényelmesen megvalósíthatóvá tesz többféle korszerű modulációs spektrometriai technikát is (pl. [161, 162, 163]).

A kristály hőmérsékletének vagy az áramerősségnek a megváltoztatása összetett folyamatok eredményeképpen (pl. a felmelegedés megváltoztatja a kristály méretét vagyis a rezonátorhosszat, az áramerősség változása pedig a többségi töltéshordozók koncentrációján keresztül az erősítési görbe alakján változtat, stb.) a diódalézer emissziós hullámhosszát kismértékben eltolja, vagyis

hangolásra van lehetőség. Az elhangolódás mértéke pl. "vörös" diódák esetén a hőmérséklet függvényében kb. 0,25 nm/K. Ez az egyszerűen, elektronikai eszközökkel megvalósítható hangolhatóság igen értékes tulajdonság a spektrometriában, ugyanakkor az atomspektrometriai alkalmazásokra való tekintettel azzal a következménnyel jár, hogy precíziós áram- és hőmérséklet stabilizált meghajtó elektronikára van szükség ahhoz, hogy a minket érdeklő atomi átmenetre hangolhassuk és ott is tarthassuk az emissziós hullámhosszat. A teljes hangolási tartomány tipikusan néhány nm, ez azonban nem folytonos, ugyanis a "szabadonfutó" diódalézerek a hangolás során módusugrást (*mode hop*) mutatnak, vagyis emissziójuk hullámhossza hirtelen az egyik longitudinális módusról a másikra ugrik. A hőmérséklettel való hangolás során egy további komplikációt jelent, hogy minél magasabb a hőmérséklete a diódalézereknek, annál rövidebb lesz az élettartama a félvezető kristályban felgyorsuló diffúziós folyamatok miatt. Mindezek miatt igyekszünk a diódalézereket emissziós hullámhosszuk alapján a spektrometriai alkalmazások számára úgy válogatni, hogy azok hőmérsékletét a szobahőmérséklettől a hangolás során csak kismértékben kelljen megváltoztatni; ilyen körülmények között ugyanis akár az 50.000 üzemóra élettartam sem ritka [154, 156].

Érdemes megemlíteni, hogy a diódalézerek hangolhatósága az analitikai atomspektrometriában többszörösen kamatoztatható jellemző. Ezen tulajdonság révén ugyanis nemcsak a már említett modulációs technikák, hanem egyetlen diódával akár több elem átmenetének elérése, a mérés érzékenységének igény szerinti csökkentése a profilgörbe széleire való hangolással, vagy valódi kétpontos háttérkorrekció félrehangolással, stb. is elvégezhető [152, 164].

A diódalézerek emissziós optikai jellemzőinek javítására egy lehetőség az ún. külső rezonátoros elrendezés (*external cavity diode laser, ECDL*) megvalósítása. Ez a kifejezés egy olyan optikai elrendezésre utal, amelyben külső reflektív elemek segítségével csak egy kiválasztott hullámhosszúságú (keskeny sáv szélességű) részét csatoljuk vissza a rezonátorba a kilépő fénynek, miáltal is az emisszió sáv szélessége csökkenthető, és a folytonos hangolhatósági tartomány növelhető. Az elrendezés többféle ismert konfigurációban megépíthető (pl. Littrow, Littman-Metcalf) és többféle hullámhossz-szelektor optikai elem is alkalmazható benne (pl. optikai rács, szűrő, etalon, stb.) [165, 166].

Amint azt már említettem, az egyik legnagyobb problémát a diódalézerek atomspektrometriai alkalmazása számára az UV (és egyes Vis) hullámhosszak elérhetlensége jelenti. Erre a problémára a lézerfizika szerint a nemlineáris optikai módszerek jelentik a megoldást, amelyekkel a lézerfény frekvenciája meg többszörözhető. A nemlineáris optikai effektus lényege, hogy a koherens fény egyes dielektromos kristályokban (pl.  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{LiIO}_3$ ,  $\text{KTiOPO}_4$ ,  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ) való áthaladása felharmonikus frekvenciákra való rezgéseket idéz elő, aminek segítségével egy beeső intenzív lézer fénysugár frekvenciája megkétszerezhető, háromszorozható, stb. vagy a két beeső fénysugár frekvenciájának összege vagy különbsége állítható elő. Ezeket a módszereket az irodalom a második, harmadik harmonikus keltés (*second harmonic generation, SHG*; *third harmonic generation, THG*, stb.) illetve összeg vagy különbség frekvencia keltés módszerének nevezi (*sum-frequency generation, SFG* és *difference-frequency generation, DFG*) [167, 168]. Fontos tudni ugyanakkor, hogy ezek a nemlineáris optikai effektusok a beeső (*pumpáló*) fény intenzitásától erősen függenek; például SHG esetén a konverziós hatásfok az intenzitás második hatványával arányos [169]. Ebből adódóan az említett frekvencia többszöröző módszerek alkalmazása elsősorban a nagy intenzitású, impulzusüzemű lézerek játékterülete. Mindazonáltal a módszerek a szinte kizárólag folytonos üzemmódban (*continuous wave, cw*) működő diódalézereknél is alkalmazhatók, csak igen alacsony konverziós hatékonysággal. Az így előálló, nW- $\mu$ W optikai teljesítményű UV fénysugárzás azonban még mindig elegendő az atomabszorpciós spektrometriai mérések elvégzésére [170, 171, 172].

A kis méret és alacsony elektromos fogyasztás is a diódalézerek hasznos jellemzői közé tartoznak, ezek azonban az atomspektrometriai alkalmazások során ritkán aknázhatók ki, hiszen az atomspektrométerek tipikusan viszonylag nagyméretű mintabeviteli rendszerekkel és magas hőmérsékletű, nagy teljesítményigényű atomforrásokkal (pl. ICP plazma, grafitkemence, stb.) üzemelnek. Akadnak azonban kivételek: így az utóbbi években felgyorsulni látszanak a miniatürizált plazma források köré épített lab-on-chip rendszerekkel kapcsolatos kutatások, amelyek a fenti jellemzőket már ki tudják használni [173, 174, 175]. Az egyedi diódák kompakt mérete (pl. 5,6 vagy 9 mm átmérőjű TO tokozás) azt is lehetővé teszi, hogy akár több, kollimált és egyesített nyalábú dióda egy kisméretű, közös készülékházban legyen elhelyezhető és multieleemes fényforrásként szerepeljen [176, 177] vagy atomforrás diagnosztikai alkalmazásokban nagy térbeli felbontást lehessen elérni.

Végül, de nem utolsósorban, a diódalézerekkel ugyanúgy (csak gazdaságosabban) realizálható a lézer fényforrásokkal járó azon előny, hogy a fénynyaláb jó irányítottsága és nagy intenzitása miatt eliminálható a spektrometriai kísérleti elrendezésből a hullámhossz-szelektív elem (pl. monokromátor), hiszen az analitikai jel a legtöbb esetben így is jól megkülönböztethető a szórt fénytől vagy az atomforrás háttérsugárzásától.

### **3.1.2. Diódalézer fényforrások az analitikai atomspektrometriában**

A diódalézeres atomspektrometria területén az első összefoglaló közleményeket Camparo [178] illetve Wieman és Hollberg [179] írták. Ezek az összefoglalók azonban még csak atomfizikai alkalmazásokról számolhattak be, az analitikai spektrometriai alkalmazásokra még éveket kellett várni. 1988-ban, Winefordner és csoportja (Gainesville, FL, USA) érte el ezen a területen az első eredményeket. A fejlődés azóta nagy léptekben halad előre és a diódalézerek újabb és újabb analitikai atomspektrometriai területeken bizonyítják alkalmazásukat. Az elmúlt évtizedek során a terület meghatározó eredményeinek többsége három kutatócsoportból került ki; ezek a már említett Winefordner csoporton kívül a Niemax (Dortmund, Németország) és Axner (Umeå, Svédország) vezette kutatócsoportok. A terület újabb összefoglaló közleményeit szintén az utóbbi két csoport (pl. [163, 180, 181], illetve a jelen értekezés szerzője {D16} jegyezte.

Ma a lézer spektrometriai technikák minden részterületén - ionizációs, fluoreszcenciás és abszorpciós, sőt lézer elpárolgotatás [182] - előfordul a diódalézer (DL) fényforrások alkalmazása. Ezen technikák működési elvét, atomspektrometriai alkalmazásait és analitikai jellemzőit az alábbi fejezetekben nagyon röviden áttekintem – részletes áttekintésre a terület kiterjedt volta miatt természetesen nincs lehetőség.

#### **3.1.2.1. Diódalézeres atomabszorpciós spektrometria**

A diódalézeres atomspektrometria területén egyértelműen az abszorpciós technikák a legnépszerűbbek (egyes becslések szerint az alkalmazások minimum 80%-a esik erre a területre), aminek elsődleges okai között szerepel a modulációs technikákkal elérhető nagymértékű teljesítményjavulás [161], és az a körülmény, hogy abszorpciós méréseket nagyon kis intenzitású (pl. frekvencia többszörözött) fénynyalábokkal is jó jel/zaj viszony mellett lehet végezni [181].

A diódalézeres atomspektrometriai technikák közül elsősorban a direkt (hagyományos) vagy másképpen nem modulációs (*dióde laser atomic absorption spectroscopy, DLAAS*), a hullámhossz-



modulációs (*wavelength-modulation DLAAS, WM-DLAAS*) valamint a folytonos sugárzású dióadalézer fényforrásokkal, lézer rezonátorban kivitelezett lecsengési spektroszkópia módszereit (*continuous wave cavity ringdown spectroscopy, cw-CRDS*) érdemes kiemelni.

Működési elvét tekintve a DLAAS módszer a legegyszerűbb: mindössze azokat az előnyöket használja ki, amit a hagyományos üregkatódlámpás AAS fényforrás helyett egy stabilizált és hangolható dióadalézer fényforrás használata hoz. A WM-DLAAS módszer további jelentős teljesítőképesség-növekedést hoz elsősorban a zaj és így a kimutatási határok csökkentése valamint a dinamikus tartomány kiterjesztése révén [163]; ezen módszer működésének részleteire a 3.4.1. fejezetben térek ki. A CRDS módszer alapját az az abszorpciós technikákban jól ismert megoldás képezi, amely szerint az abszorpciós jel többszörösére növelhető, ha a mérendő közeget egy rezonátorban (*cavity*) helyezük el, miáltal is a fénynyaláb a közegen való többszöri áthaladásra kényszerül. Ezeket a rezonátorokat kialakításuktól függően White [183] vagy Herriott [185] cellának, illetve rezonáns kavitásoknak [185] nevezik és segítségével az interakciós úthossz akár  $10^5$ -szörösére is növelhető [D31]. A CRDS spektroszkópiában a kavitásba injektált lézerpulzus intenzitása lecsengésének karakterisztikus idejét mérik; megmutatható ugyanis, hogy ez az abszorbancia függvénye. Ez a technikai megoldás azzal a jelentős előnnyel jár, hogy a fényimpulzusok intenzitásának instabilitása nem befolyásolja a kvantitatív meghatározás pontosságát [186, 187].

A DLAAS és WM-DLAAS módszerekkel elérhető analitikai alkalmazásokat és jellemzőket az [163, 180, 181] és [D16] összefoglaló közlemények alapján lehet a legkönnyebben áttekinteni. Ezek alapján kitűnik, hogy főként szintetikus mintákon tesztelték eddig a módszereket, a valós minták elemzése meglehetősen ritka. Az alábbi három jellegzetes alkalmazási terület emelhető ki: 1.) izotópszelektív analízis, amelyeket alacsony nyomású grafitkemencékben és lézer indukált plazmákban végeztek (ezeket az alkalmazásokat Wizemann tekintette át a közelmúltban [188]), 2.) elemszelektív detektorok építése miniatürizált plazma források köré (pl. [189, 190], és 3.) kromatográfiai rendszerekhez csatolt elemszelektív detektorok építése egyes szerves komponensek vagy fémorganikus vegyületek indirekt detektálása céljából (pl. [191-194]). Egy további, jelentősebb alkalmazási kört jelentenek a DLAAS és WM-DLAAS módszerek számára a plazmadiagnosztikai alkalmazások, amelyek során metastabilis vagy gerjesztett állapotú specieszek (általában argon specieszek) detektálása révén nyernek ki információkat az atomforrásokról az elektronok és nehéz részecskék hőmérséklete, vagy az elektronkoncentráció formájában (pl. [195-204]). Az elérhető kimutatási határok tipikusan a néhány tized ng/mL értéktől a néhány tíz ng/mL értékig terjedtek. A legjobb kimutatási határokat alkáli fémekre grafitkemence atomforrásban érték el (0,001 ng/mL). A WM-DLAAS metodológia alkalmazásával egyes szerzőknek több mint hat nagyságrend lineáris dinamikus tartományt is sikerült elérniük [205].

A cw-CRDS módszer analitikai atomspektrometriai alkalmazásai a folytonos üzemű dióadalézer fényforrás fényének a kavitásba való injektálásának (csatolásának) nehézségei miatt lényegesen ritkábbak; az irodalomban erre három példát találtam. Ezek közül kettő Wang és társai nevéhez kapcsolódik [206, 207]. Ezek egyikében egy kis teljesítményű MIP plazmát, a másikban ICP plazmát használtak atomforrásként és stronciumot, illetve urán izotópokat határoztak meg szintetikus oldatokban. Stroncium esetében a kimutatási határ 375 ng/mL, míg az urán izotópok esetében 70-300 ng/mL értékűnek adódott. Staczewicz és társai [208] egy kisnyomású He MIP plazma forrás köré épített dióadalézeres cw-CRDS rendszer alkalmazásáról számoltak be. A kísérletekben XeF<sub>2</sub> elpárologtatásából származó, a hélium gázba kevert fluort határoztak meg; a kimutatási határt 100 ng/g értékűnek mérték. A CRDS spektrometria fő előnyét, a recalibráció nélküli abszolút koncentrációk mérésének lehetőségét diagnosztikai alkalmazásokban is egyre gyakrabban

kihasználják. Erre a mikroelektronikai iparban széles körben használatos plazma reaktorokban szokott sor kerülni, amelyeket plazma maratási, plazmával segített kémiai gőzleválasztás (*chemical vapour deposition, CVD*), ion implantáció, porlasztás, felületi tisztítás, stb. célokra alkalmaznak. Ilyen célra Bol'shakov és társai konstruáltak diódalézer fényforrással működő cw-CRDS szenzort [209]. A teszt mérések során egy ICP plazma reaktort alkalmaztak és metastabilis Ar atomok Doppler-kiszélesedett vonalprofiljait monitorozták a 763,51 nm hullámhosszon.

### 3.1.2.2. Diódalézeres atomfluoreszcencia spektrometria

A lézer fluoreszcencia spektrometriát az irodalomban két rövidítés is jelöli: LIF, lézer indukált fluoreszcencia (*laser induced fluorescence*), illetve LEAFS, vagyis lézerrel segített atomfluoreszcencia spektroszkópia (*laser enhanced atomic fluorescence spectroscopy*). Annak, hogy kétféle rövidítés is használatban van az az oka, hogy a LIF kifejezést a legtöbbször általánosabb értelemben használják, nem feltétlenül kvantitatív és nem feltétlenül elemi komponensek detektálására szolgáló lézer fluoreszcenciás módszereket értve alatta, míg a LEAFS kizárólag a kvantitatív atomspektrometriai változatot jelöli. Diódalézer fényforrás esetén a DLIF és a DLEAFS kifejezések használatosak. A diódalézeres atomfluoreszcencia spektrometriai módszerek analitikai vonzereje részben a fluoreszcencia spektrometria ismert előnyös általános tulajdonságaiból (pl. kettős szelektivitás, nagy érzékenység a "nulla" háttér mellett mérhető emissziós jelnek köszönhetően), részben pedig a (dióda) lézer fényforrások járulékos hasznosságából, elsősorban a nagy gerjesztő fényintenzitásból és multieleemes képességeiből adódnak.

Az első LEAFS publikációk a Winefordner csoporttól származtak [210, 211], amelyet a módszer gyors fejlődése követett; jelentős további hozzájárulást nyerve az Omenetto, Michel és Bolshov által vezetett csoportok publikációiból (összefoglalók pl. [212-216]). A módszert kimagasló érzékenysége miatt egy időben alkalmasnak tartották az egyetlen atom detektálásának képességének elérésére is (*single atom detection, SAD*) [217].

A diódalézeres LIF/LEAFS alkalmazások között többségben vannak az atomforrás diagnosztikai alkalmazások (pl. [218, 219, 220]), de kvantitatív analitikai célú próbálkozások is akadnak. Az elsők között voltak például Winefordner és társai [221, 222], akik rubídiumot detektáltak hidrogén-levegő gázeleggyel táplált láng atomforrásban és 0,2 ng/mL kimutatási határt értek el. A legfigyelemreméltóbb munka Zybin és társai nevéhez fűződik, aki 10 illetve 20 fg abszolút kimutatási határokat értek el Li és Rb multieleemes meghatározásokkor grafitkemence atomforrásban [177]. Smith és társai [223] izotóp szelektív méréseket végeztek UO<sub>2</sub> minták felszínén létrehozott lézer indukált plazmában <sup>235</sup>U és <sup>238</sup>U izotópok koncentrációjának meghatározása érdekében. Három mintát, amelyek <sup>235</sup>U tartalma 0,204%, 0,407% és 0,714% volt mértek meg; az elért tipikus pontosság és precizitás adatok 7% illetve 5% voltak. Lawrenz és társai Rb izotóp szelektív mérésére alkalmazták sikeresen a DLIF módszert láng és ködkisülési plazma atomforrásokban és demonstrálták a diódalézer négyszögjelekkel való félrehangolásával elérhető háttérkorrekció hatékonyságát is [224].

Annak, hogy a DLIF/DLEAFS alkalmazások elsősorban alkálifémekre koncentrálnak az az elsődleges oka, hogy a fluoreszcencia spektrometriában a stabil, kis zajú és lehető legnagyobb intenzitású analitikai jel eléréséhez az atomi átmenetek telítése szükséges, amihez viszonylag nagy lézer fényintenzitások szükségesek – ez pedig csak a nagyobb teljesítményű diódalézerek primer emissziós hullámhosszán, többnyire a látható tartomány felső végén lehetséges, itt pedig az alkálifémek rezonancia vonalai találhatóak. Mindezek miatt a diódalézerek az analitikai LEAFS

alkalmazásokban még nem versenyképesek más hangolható, impulzusüzemű lézerekkel (főként a festéklézerekkel).

### 3.1.2.3. Diódalézeres ionizációs atomspektrometria

A lézer ionizációs atomspektrometria atomos gőzök kis sávzélességű lézersugárással történő szelektív ionizációján alapul. Az ionizáció termékeit indirekt és direkt módon is detektálni lehet: ezen két koncepció mentén jött létre az optogalvanikus detektálási elvet [225] alkalmazó lézerrel segített ionizációs spektrometria (*laser enhanced ionization, LEI*) és a rezonancia ionizációs tömegspektrometria (*resonance ionization mass spectrometry, RIMS*).

Az optogalvanikus mód lényege, hogy az ionizáció során keletkező töltéshordozók jelenlétéből adódó megnövekedett áramvezetést detektálják az atomforrás közelében elhelyezett két elektródára kapcsolt potenciálkülönbség segítségével. A lézerfénynek nem önállóan kell az ionizációt megvalósítania, ahhoz az atomforrásban lejátszódó ütközési folyamatok is hozzájárulnak. A LEI spektrometria tehát érdekes módon nem alkalmaz fotodetektort, így a szelektivitást kizárólag a lézersugárzás keskeny sávzélessége és jól megválasztott hullámhossza biztosítja. Ebből következően hangolható lézerek alkalmazása elengedhetetlen, impulzus üzemi pedig előnyös, mivel az elektronok és ionok eltérő mozgékonyasága miatt impulzusszerű ionizáció esetén ns- $\mu$ s felbontású időfüggő detektálással az elektronoktól származó nagyobb áramcsúcs mérhetővé válik. A szelektivitás fokozására két vagy három lépcsős gerjesztési sémákat is alkalmaznak. A LEI módszer kimutatási határai igen alacsonyak, tipikusan a pg/mL tartományba esnek, lineáris dinamikus tartománya 4-5 koncentráció nagyságrend. Elektromos és háttérjel szempontjából a tapasztalat szerint a lángok biztosítják a legmegfelelőbb atomforrást. A módszer legnagyobb analitikai problémáját a könnyen ionizálható elemektől származó zavaró hatások jelentik, amelyek a háttérjel nagymértékű megemelésével járnak akkor is, amikor a lézerfény hullámhossza akár csak néhány nanométerre megközelíti egy alkalifém vagy alkáli földfém rezonancia fotoionizációs hullámhosszát [225, 226, 227].

A fenti okok miatt, noha a más lézerekkel kivitelezett LEI spektrometriai módszerek meglehetősen elterjedtek (pl. atomfizikai kutatásokban, ionkromatográfiás detektorként), ezeket diódalézer fényforrásokkal ritkán kivitelezik, és az alkalmazások is egyszerű mátrixú mintákra korlátozódnak [228, 229]. Fox és társai Rb és Cs elemeket határoztak meg szintetikus vizes oldatokban egy hidrogén-levegő láng atomforrásban diódalézeres LEI spektrometriával [152]; a kimutatási határokat 0,3 ppb körüli értékűre becsülték. Jung és társai Gd és U atomok gerjesztési hőmérsékleteit határozták meg üregkatód kisülésben [230]. Barshick és társai két közleményükben [231, 232]  $^{235}\text{U}$  izotóp koncentrációjának és a  $^{235}\text{U}/(^{235}\text{U}+^{238}\text{U})$  izotóparány meghatározásáról számoltak be üregkatód kisülésben, nagy teljesítményű (150 mW) diódalézerek alkalmazásával. Az elért relatív pontosság és precizitás adatok a néhány százalékos szinten mozogtak.

A RIMS spektrometria bonyolultabb és költségesebb eszközöket igényel a LEI spektrometriánál, tekintettel a vákuum körülményekre és a tömegspektrometriás detektorra. A mintát egy fűtött szálról elpárologtatással, lézeres ablációval, esetleg ködkisüléssel atomizálják. Mindezeket a hátrányokat azonban messze túlkompensálják a módszer analitikai előnyei, úgymint: 1.) közel 100% ionizációs hatékonyság, 2.) nagyon alacsony háttérjelek a termikus ionizáció hiánya miatt, 3.) nagy szelektivitás az átmenetek alacsony nyomás miatti igen kis sávzélessége okán, 4.) csekély mintaigény. Az eredmény egy nagyon alacsony kimutatási határokkal rendelkező, izotóp szelektivitással ( $10^9$ - $10^{12}$ ) rendelkező módszer [233, 234, 235].

Diódalézeres RIMS alkalmazásokra több példát lehet találni az irodalomban. Young and Shaw [236] voltak az elsők, akik egy cw diódalézert is alkalmaztak La izotópok meghatározására kifejlesztett többlépcsős ionizációs sémával dolgozó RIMS módszerükben. Park és társai [237] samáriumot határoztak meg egy részben DL fényforrást alkalmazó RIMS rendszerrel. Bushaw, Wendt és társaik több közleményt is megjelentettek a DL-RIMS területen [238, 239, 241, 242], amelyek között már olyan is akadt, amely kizárólag diódalézer fényforrással működött. Ezekkel a rendszerekkel Sr, Ca, Cs és Gd izotópokat határoztak meg, egyes esetekben a módszer hat koncentráció nagyságrendet is elérő dinamikus tartományát és pg környékére eső kimutatási határait is demonstrálva, ezzel megalapozva a DL-RIMS módszer elterjedését.

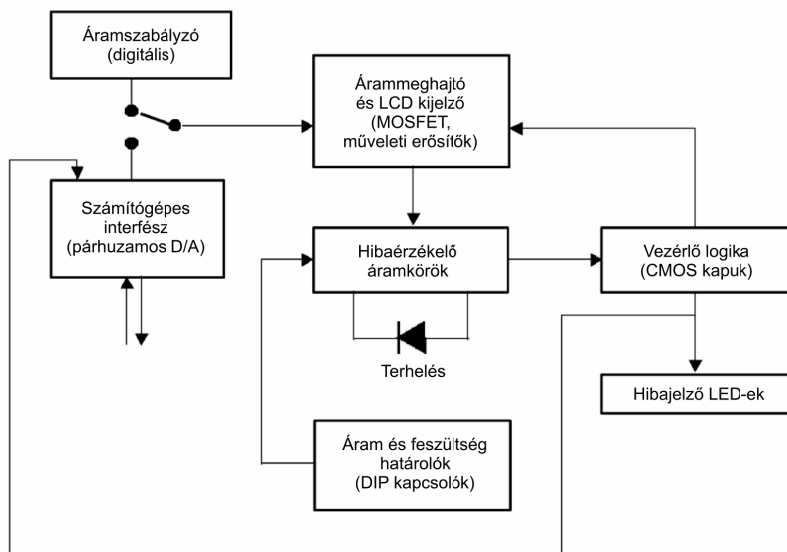
### 3.2. Diódalézeres atomspektrometriai célú kísérleti rendszerek fejlesztése

#### 3.2.1. Diódalézeres meghajtó egységek fejlesztése

Amint arról a diódalézerek jellemzőiről szóló 3.1. fejezetben már említést tettem, ezen lézerek atomspektrometriai alkalmazásához elengedhetetlen a megfelelően stabilizált áram és hőmérséklet meghajtó. Ezen eszközökkel tudjuk a lézer emissziós hullámhosszát a vizsgálni kívánt atomi átmenetre hangolni és ott tartani. Figyelembevétel az atmoszférikus atomforrásokban jellemző vonalszélességeket és a DL fényforrásokra tipikus, kb. 0,25 nm/K hőmérséklettel és kb. 0,025 nm/mA áramerősséggel való hangolási érzékenység adatokat [151, 152, 153], az adódik, hogy legalább 0,05 K illetve mA vagy jobb felbontás (és még jobb stabilitás) szükséges ezekre a paraméterekre ahhoz, hogy a jellemzően 0,01 nm nagyságrendű félértékszélességű atomi vonalakon spektrometriai méréseket végezhessünk. A szükséges üzemi paraméter tartományt a dióda élettartamának védelme miatt a teljesítménye függvényében lehet megállapítani; a tipikus értékek a kereskedelmi forgalomban kapható egységeknél kb. -20 ... +50°C és 0-200 mA. Alacsony drift és zaj, valamint a dióda védelme a feszültség és áram lökésektől, beleértve a „lágý” indítást funkciót („*soft start*” vagy „*slow ramping up*”) szintén az ilyen meghajtó áramköröktől elvárt funkciók közé tartoznak. A hőmérséklet stabilizálást Peltier modulokkal lehet teljesen elektronikus úton megoldani, ami egy termikusan megfelelően kezelhető diódalézer foglalatot is igényel.

Későbbi diódalézeres kutatásaimat megalapozandó, célul tűztem ki 2001-ben, hogy megtervezek és megépítek egy olcsó, de az atomspektrometriai tudományos követelményeknek mindenben megfelelő és paramétereiben az akkor külföldről csak igen magas áron beszerezhető diódalézeres meghajtókkal versenyképes eszközeget. Az együttes egy áram és egy hőmérséklet szabályzóból, valamint egy DL foglalatból (kamrából) állt. A moduláció lehetősége érdekében a meghajtókba digitális számítógépes interfészt is betervezttem. A fejlesztést sikeresen végrehajtottam, aminek eredményeképpen elkészült eszközöket és működésüket az alábbiakban mutatom be {D7, D39}.

Az árammeghajtót Cafferty és Thompson [243] MOSFET alap kapcsolásának továbbfejlesztésével terveztem meg. Rendszerem logikai vázlata a **43. ábrán** látható, a részletes elektronikus kapcsolási rajzok fenti közleményeimben megtalálhatók.



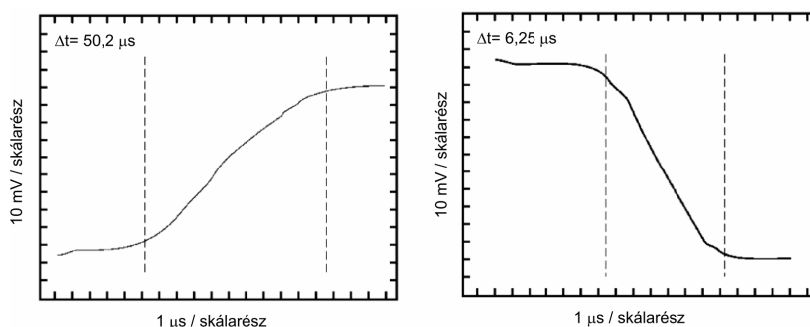
**43. ábra.** A megépített diódalézeres meghajtó áramkör vázlatos felépítése.

Az áramerősség megfelelően pontos és stabil beállíthatósága, valamint a számítógépes interfészhez való későbbi könnyű illeszthetőség érdekében digitális potenciométereket (AD5220) építettem be, amelyek nyomógombokkal léptethetők le és fel. Feszültség referencia IC-k közbeiktatásával egy 10 mA-es nagy lépésközű egységet és egy 1 mA-es lépésközű finombeállító egységet alakítottam ki. A dióda védelme érdekében egy-egy áram- és feszültségghatároló áramkört is beépítettem, amelyeket 7-bites DIP kapcsolókon keresztül (binárisan) lehet beállítani.

A számítógépes interfészt egy 12 bit felbontású és 10 kHz átalakítási frekvenciájú D/A konverter IC (AD7245A) felhasználásával építettem meg, amely digitális vonalait vonalmeghajtó IC közvetítésével (74LS245) kötöttem össze a számítógép kétirányú párhuzamos (LPT) portjával. Egy választókapcsolóval („remote control on/off”) lehet kiválasztani, hogy a PC felől érkező 10 bites digitális adat (az D/A konverter után már analóg feszültségjel) vagy a digitális potenciométereken beállított érték (áramköri szinten feszültségjel) határozza meg a diódalézeren átfolyó áramerősséget. A tranziensektől mentes és gyors átkapcsolást a két szabályzó bemenet jele között egy gyors analóg kapcsoló IC-vel (ADG752) oldottam meg. Az áramkalibrációt precíziós műveleti erősítővel (OP495) tettem elvégezhetővé. A digitális számítógépes interfész három egybites státusz információt közvetít állandóan a PC felé; ezek a „ready” (stabil, üzemi állapot), a „busy” (az új áramértékre való beállítás folyamatban) és „fault” (az áram- vagy feszültség határérték elérése miatti leállítás) státuszok. Az interfésszel maximum 10 kHz frekvenciával végezhető a dióda árammodulációja. A teljes rendszer induláskori kontrollált viselkedését reset IC-vel (ADM811) biztosítottam. A megépített egység előlapjára státusz LED-eket és az áramerősség önálló működés kori beállításának segítésére egy 3,5 digités LCD kijelzőt helyeztem. A tápellátást 12 V egyenáramról, külső tápegységgel oldottam meg, hogy szükség esetén a lehető legkisebb zajú, zavarmentes működés akkumulátoros táplálással lehetséges legyen.

## dc\_496\_12

Az elkészült árammeghajtó egységet alapos tesztelésnek vettem alá, amely során oszcilloszkópos mérésekkel meghatároztam az áramstabilitás és zaj jellemző értékeit is. Megvizsgáltam azt is, hogyan viselkedik az áramkör az áramerősség bekapcsolásakor, illetve biztonsági esemény (áramküszöb elérése) miatti áramkikapcsolás során. Amint az a **44. ábrán** látható, mind a két esetben biztonságos viselkedést tapasztaltam: a kimenet felfutásának ideje kb. 50  $\mu$ s, a lecsengés ideje viszont sokkal rövidebb, mindössze kb. 6  $\mu$ s volt, emellett a görbék tranziensektől mentesek voltak.



**44. ábra.** Oszcilloszkópos jelalakok az elkészült diódalézer meghajtó viselkedéséről bekapcsoláskor (bal oldal) és a túláramvédelem működésbe lépésekor (jobb oldal).

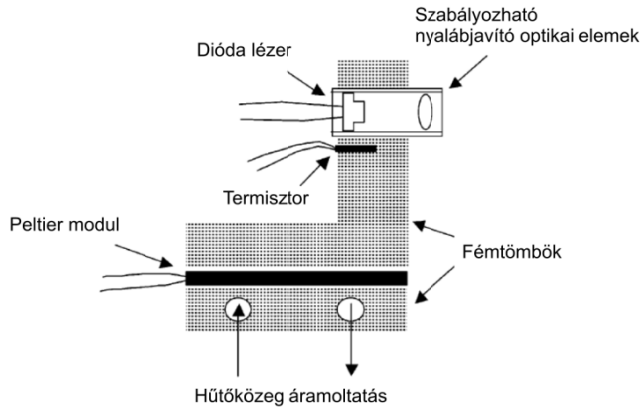
A tesztelés eredményeit az alábbi táblázat (**45. ábra**) mutatja be a hőmérséklet szabályzó paramétereivel együtt, amelyet egy szintén 12V egyenáramról működő, PID szabályzós TEC szabályzó panelből (5C2-362, McShane) alakítottam ki. Hőmérséklet szenzorként egy termisztort, számítógépes interfészként szabványos soros (RS-232) portot alkalmaztam.

| ÁRAMMEGHAJTÓ                           |                    | HŐMÉRSÉKLET SZABÁLYZÓ              |                  |
|--|--------------------|------------------------------------|------------------|
| Maximális áramerősség:                 | 1300 mA (man.)     | Hőmérséklet szabályzási tartomány: | - 20°C ... 100°C |
| Beállítási pontosság:                  | 1 mA               | Hőmérséklet érzékelő:              | termisztor       |
| Stabilitás (drift):                    | < 100 $\mu$ A/8 h  | Szabályzási algoritmus:            | P-I-D            |
| Zaj:                                   | < 50 $\mu$ A       | Szabályzási pontosság:             | < 0,05°C         |
| Feszültségkorlát beállítási tartomány: | 0 - 10 V           | Stabilitás (drift):                | < 0,05°/h        |
| Áramkorlát beállítási tartomány:       | 0 - 1,27 A         | Számítógépes interfész:            | RS-232, soros    |
| A védelem bekapcsolásának késedelmé:   | kb. 25 $\mu$ s     | Hőmérséklet-védelem:               | van              |
| A kimenet kikapcsolási ideje:          | kb. 6 $\mu$ s      | Tápfeszültség:                     | 12 V             |
| A kimenet felfutási ideje:             | kb. 50 $\mu$ s     |                                    |                  |
| A kimenet sztabilizálódásának ideje:   | ca. 50 $\mu$ s     |                                    |                  |
| Számítógépes interfész:                | 10 bit, párhuzamos |                                    |                  |
| Maximális modulációs frekvencia:       | 10 kHz             |                                    |                  |
| Tápfeszültség:                         | 12 V               |                                    |                  |

**45. ábra.** Az elkészült diódalézeres meghajtó/szabályzó egységek műszaki adatai.

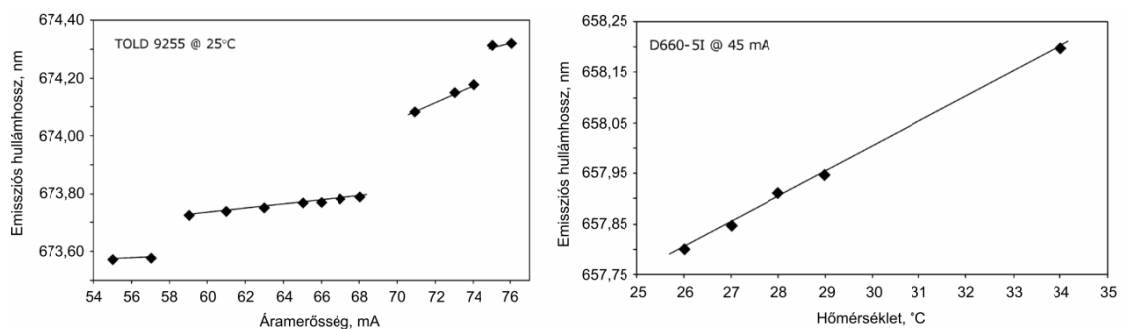
A diódalézer számára egy gázzáróan tömített, optikai ablakkal ellátott alumínium ötvözet kamrát (15 x 15 x 20 cm) alakítottam ki. A gáztömör kivitelre az intenzív hűtéskor a levegőből kondenzálódó nedvesség távol tartására van szükség; ugyanebből a célból a gázöblítés lehetőségét is beépítettem. Ebben a kamrában helyeztem el azt az L-alakban kialakított alumínium ötvözet anyagú foglalatot, amely az alábbi ábrán látható módon fogadta be a tokozott diódalézert nyalábszabályzó optikai

lencsével, a termisztort és a 20W-os, 2,54 x 2,54 mm<sup>2</sup> méretű Peltier modult. A hővezetés javítására az illeszkedéseknek polírozott felületeket és hővezető pasztát alkalmaztam. A Peltier modul hátoldali hőjét a tömbben kialakított csőkiágásban hűtőközeg áramoltatásával vezettem ki a kamrából.



**46. ábra.** A diódalézer számára épített, hőmérséklet szabályzásra alkalmas foglalat (balra) és gáztömör kamra (jobbra).

A teljes rendszert a teszt kísérletben egy ICP-AES spektrométer (JY-24, Jobin-Yvon) atomforrása köré építettük fel, amivel később több atomspektrometriai kísérletet is elvégeztünk. A meghajtó-szabályzó rendszerrel DL hangolási kísérleteket hajtottunk végre, amelyek során mind az áram, mind a hőmérséklet révén történő hangolási görbéit felvettük több diódalézernek, spektrométerként az ICP-AES beépített, 740 mm fókuszhosszú Czerny-Turner monokromátorát és PMT detektorát alkalmazva. Az alábbi, **47. ábrán** illusztrációképpen két dióda (TOLD 9255, Toshiba; D660-5I, NVG) hangolásával kapott görbéket mutatom be. A hőmérsékleti görbén jól látható a szabadonfutó diódalézerekre jellemző módusugrás hatása is.

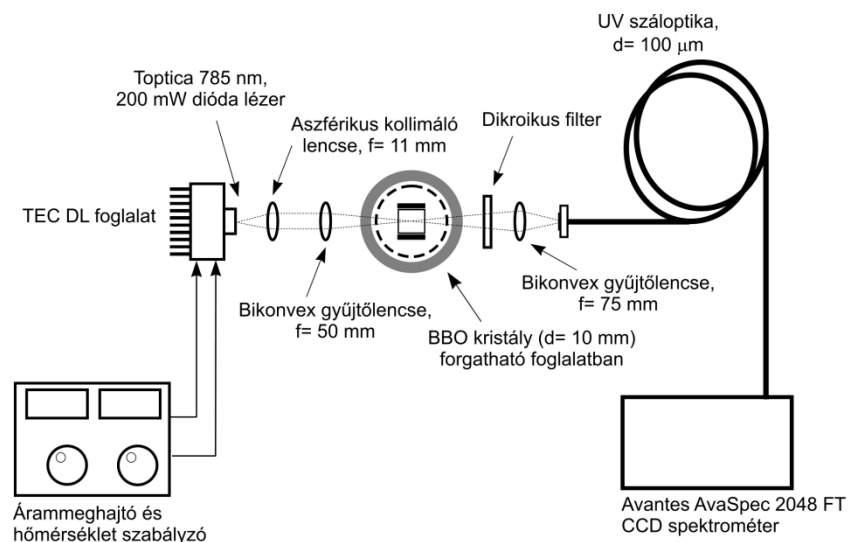


**47. ábra.** A megépített meghajtó/szabályzó egységekkel felvett diódalézeres hangolási görbék.

### 3.2.2. Frekvencia kétszerező és külső rezonátoros kísérleti elrendezések építése

Kísérleti elrendezéseket építettem diódalézer fényforrások spektrometriai alkalmazhatóságának külső optikai elemekkel történő javítása érdekében {D24, D51}.

Az első, a következő ábrán látható kísérleti elrendezés feladata az alkalmazott diódalézer fényforrás emissziós hullámhosszának megfelelése volt (SHG). Ennek atomspektroszkópiai jelentősége az, hogy ezáltal kibővíthető a vizsgálható kémiai elemek illetve spektrumvonalak köre – hiszen amint azt a 3.1. fejezetben említettem, jelenleg pl. a 390 nm körüli vagy az alatti hullámhossz tartományban emittáló diódalézerek technikai okokból még nem készíthetők. Kísérleti elrendezésem egy nemlineáris optikai kristály köré épült, a Thorlabs SM1 optomechanikai rácsszerkezet felhasználásával. A diódalézer fényét aszférikus lencsével kollimáltam, majd egy  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (béta bárium borát - BBO) nemlineáris optikai kristály belsejébe fókuszáltam. A kristályból kilépő fénynyalábok közül a frekvencia kétszerezett nyalábot egy dikroikus szűrővel szelektáltam, majd azt egy száloptikai kábelbe fókuszáltam, hogy a spektrumot egy AvaSpec 2048FT típusú (Avantes, Hollandia) száloptikás spektrométerrel mérhessem meg (**48. ábra**).



**48. ábra.** A megépített diódalézeres frekvencia kétszerező elrendezés (SHG).

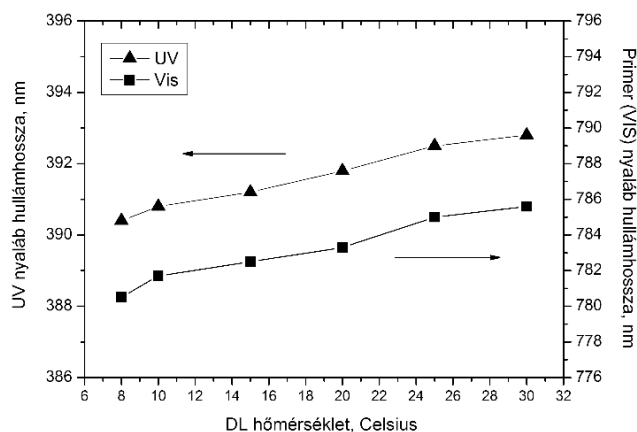
A direkt SHG elrendezésről ismert, hogy annak konverziós hatásfoka a fényintenzitás hatványával arányos, ezért folytonos üzemű DL fényforrások esetén csak nagy bemeneti teljesítmény és jól fókuszált nyaláb esetén van esély a számottevő intenzitású frekvencia kétszerezett nyaláb kinyerésére [165, 167]. Emiatt én is egy 200 mW teljesítményű, 785 nm hullámhosszúságú, egymódusú Toptica lézervediódát alkalmaztam fényforrásként. A konverzió hatásfokát a BBO kristály forgatásával és a fénynyaláb fókuszálásával igyekeztem optimalni.

A kísérletekben elért legnagyobb hatékonyság 0,00091% volt. A konverziós hatásfokot a spektrométer válaszfüggvényének Planck függvényével való illesztése és egy standard, 5000 K hőmérsékletű száloptikás W lámpával (Ocean Optics, USA) való kalibráció után határoztam meg. A számítások szerint a kísérleti elrendezés kb. 1,8  $\mu$ W teljesítményű, hangolható UV nyalábot produkált. A kis hatékonyság ellenére nagyon jól mérhető intenzitású UV fénynyalábot kaptunk, amely közel telítésbe vezérelte a száloptikás spektrométer CCD detektorát. Hasonló vagy még kisebb,



nonlineáris optikai módszerekkel előállított (SHG, SFG, DFG) teljesítményekkel az irodalomban már több sikeres DLAAS kísérletről is beszámoltak, láng vagy grafitkemence atomforrásokban [172, 181].

Hangolási kísérleteket is végeztem a fenti DL-SHG elrendezéssel ( $I_{DL} = 125$  mA), amelynek eredményét a **49. ábra** mutatja be. A teljes, hőmérséklet és áramerősség együttes szabályzásával elérhető UV tartomány kb. 390-393 nm.



**49. ábra.** A megépített diódlézeres frekvencia kétszerező elrendezéssel felvett hangolási görbék.

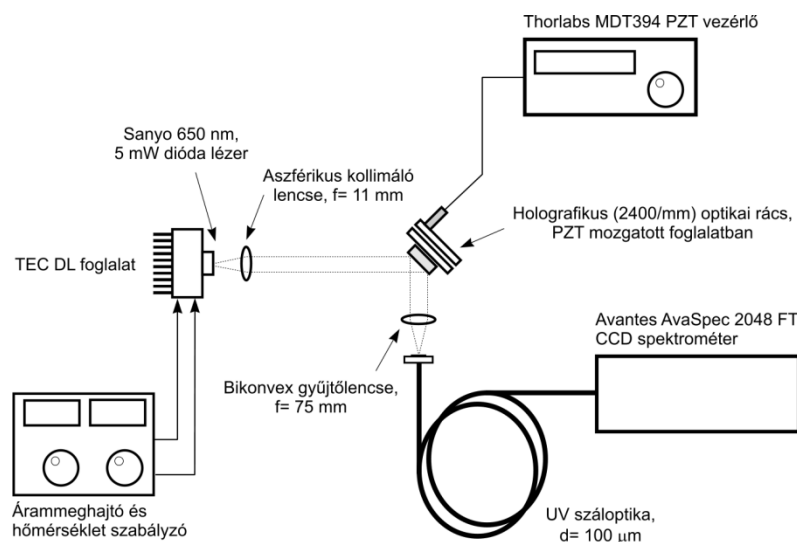
A kísérleti elrendezéssel (a primer és az SHG nyálákkal) az alábbi táblázatban (**50. ábra**) felsorolt elemek illetve elemző vonalak hozzáférhetők.

| Speciesz | Hullámhossz, nm | $A_{ki}, s^{-1}$ | $E_i, eV$ | $E_k, eV$ |
|----------|-----------------|------------------|-----------|-----------|
| Si I     | 390,55          | $1,2 \cdot 10^7$ | 1,91      | 5,08      |
| V I      | 390,22          | $2,7 \cdot 10^7$ | 0,068     | 3,24      |
| Cr I     | 390,87          | $6,2 \cdot 10^6$ | 1,00      | 4,17      |
| Fe I     | 392,79          | $2,2 \cdot 10^6$ | 0,11      | 3,26      |
| Mn I     | 392,65          | $5,4 \cdot 10^7$ | 3,84      | 7,00      |
| Ba I     | 390,99          | -                | 1,12      | 4,29      |
| Al II    | 390,06          | $4,8 \cdot 10^5$ | 7,42      | 10,59     |
| Mo I     | 390,29          | $6,2 \cdot 10^7$ | 0,00      | 3,17      |
| Ti I     | 392,98          | $7,5 \cdot 10^6$ | 0,00      | 3,15      |
| Rb I     | 780,02          | $3,8 \cdot 10^7$ | 0,00      | 1,59      |
| Cl I     | 782,14          | $9,8 \cdot 10^6$ | 10,28     | 11,86     |
| Cl I     | 783,07          | $9,7 \cdot 10^6$ | 10,30     | 11,89     |
| P II     | 784,56          | $3,3 \cdot 10^7$ | 11,02     | 11,60     |

**50. ábra.** A diódlézeres frekvencia kétszerező elrendezéssel elérhető atomspektrometriás elemzővonalak.

A második kísérleti elrendezés célja az emissziós hullámhossz módusugrás nélkül szabadon hangolható tartományának kiterjesztése volt a félvezető anyagának teljes erősítési sáv szélességére, illetve az emissziós vonalprofil félértékszélességének csökkentése. Ezen paraméterek különösen a nagy érzékenységgű hullámhossz-modulációs atomabszorpciós technika, illetve a nagyfelbontású atomspektroszkópia számára kiemelt jelentőségűek. Egy kompakt, ún. Littrow elrendezésű külső rezonátoros diódlézeres elrendezést (ECDL) építettem meg, amelyben a hullámhossz-szelektív

visszacsatoló elem egy piezoelektromosan mozgatott holografikus optikai rács (Edmunds). Az optikai elrendezést egy Thorlabs SM1 típusú optomechanikai rácsszerkezet köré építettem, ami moduláris jelleget és kompaktságot kölcsönöz a konstrukciónak. Az **51. ábrán** látható kompakt elrendezés a komplett fényforrás mozgathatósága, az atomforrás közelébe való szállíthatósága miatt célszerű.



**51. ábra.** A megépített, külső rezonátoros diódalézeres elrendezés (ECDL).

A fenti optikai elrendezésekkel további fejlesztéseim is folyamatban vannak. Így például a leírt ECDL és SHG elrendezést kombinálni lehetséges "intra-cavity SHG" elrendezés megvalósítása céljából, amivel egyúttal az emissziós sáv szélesség csökkentése is lehetségesé válna. Periodikusan polarizált nemlineáris kristályok alkalmazásával jóval nagyobb hatékonyságú frekvencia kétszerezés valósítható meg; erre vonatkozóan a közelmúltban Le Targat és társai [244] értek el kiemelkedő, közel 75%-os konverziót PPKTP (kálium-titanil-foszfát) kristály alkalmazásával.

### 3.3. Diódalézeres atomabszorpciós és -fluoreszcenciás spektrometria ICP atomforrásban

Az induktív csatolású plazma (ICP) magas hőmérsékletű, inert környezetben működő, stabil és robusztus forrás, amelyet elterjedten használnak gerjesztett atomok és ionok előállítására az ICP-AES spektrometriában, és ionok előállítására az ICP-MS spektrometriában [245, 246]. Bár az ICP plazmákat magas hőmérsékletük (4000-8000 K) miatt általában kevésbé tekintik alkalmasnak alapállapotú atomok előállítására – és így atomabszorpciós és atomfluoreszcenciás mérések számára alkalmasnak –, valójában azonban már számos lézer spektrometriai tanulmány bebizonyította, hogy nemcsak hogy jól megfelelnek erre a célra (pl. [247, 248, 249]), hanem egyes jellemzőik alapján még alkalmasabbak is lehetnek, mint a lángok, grafit kemence források. Ezen utóbbi atomforrásokkal szemben az ICP plazma előnyei közé tartozik például: 1.) a magas hőmérséklet miatti hatékony atomizáció, ami csökkenti a fényszórás mértékét és a molekuláris komponensek koncentrációját, amelyek egyébként kioltó hatást (quenching) fejtenének ki, 2.) a mérendő atomok viszonylag hosszú tartózkodási ideje, 3.) nagy elektron koncentráció, ami csökkenti az ionizációs zavaró hatásokat, 4.) kémiai inert környezet. Az analitikai lézer atomspektrometriában (elsősorban a LEAFS és részben a

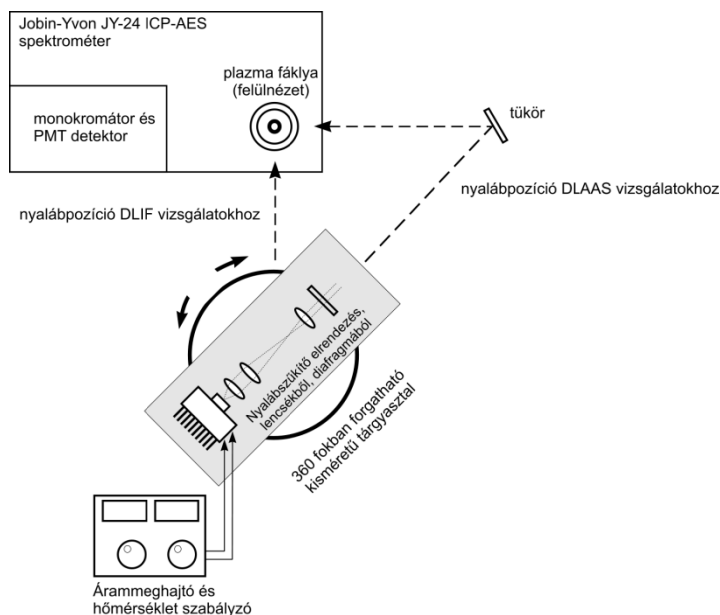
cw-CRDS módszerek) ezért gyakran alkalmazzák az ICP atomforrást, és diódlézer forrásokkal is elterjedten kiviteleznek DLAAS módszerrel plazma diagnosztikai méréseket ICP plazmában {D16, D31}.

A lítiumnak, ennek a számottevő élettani hatással rendelkező és a természetben viszonylag gyakori elemnek [250, 251, 252] a 670,78 nm rezonancia vonala diódlézerekkel könnyen hozzáférhető, ezért az irodalomban több DLAAS és DLEAFS vizsgálat tárgyát is képezte már ez az elem [176, 177, 188, 253, 254]. Érdekesség azonban, hogy ezen diódlézeres mérések egyike sem ICP plazma forrásban került végrehajtásra, és egyik tanulmány sem foglalkozott valós minták elemzésével (a módszerek képességeit csak szintetikus vizes oldatokkal demonstrálták). Ehhez érdemes még hozzátenni azt is, hogy a LEAFS-ICP irodalom összefoglaló közleményei (pl. [214, 216, 249, {D31}]) sem tudnak egyetlen lítium méréssel foglalkozó tanulmányról sem.

Az elmondottak alapján célul tűztem ki, hogy részletesen megvizsgálom az ICP plazma atomforrás alkalmazásának lehetőségeit diódlézerekkel kivitelezett DLEAFS-ICP és DLAAS-ICP mérések végrehajtására, továbbá felmérem azok analitikai teljesítőképességét, különös tekintettel a lítium elem meghatározására. Ezekon a területeken elért legfontosabb eredményeimet az alábbiakban ismertetem. A kidolgozott módszereket valós, természetes eredetű minták (ásványvíz és sóminták) Li tartalmának kvantitatív analitikai meghatározására is alkalmaztam {D13, D40, D42}. Itt jegyzem meg azt is, hogy kísérleteket folytattam más elemek, elsősorban halogének DLEAFS-ICP módszerrel történő meghatározására is {D47}, azonban a halogének ICP plazmabeli viselkedéséről az irodalomban rendelkezésre álló kevés spektroszkópiai információ és a szükséges hullámhossz-tartományban a diódlézerek korlátozott elérhetősége miatt kevesebb eredményt sikerült elérnem, mint a Li esetében.

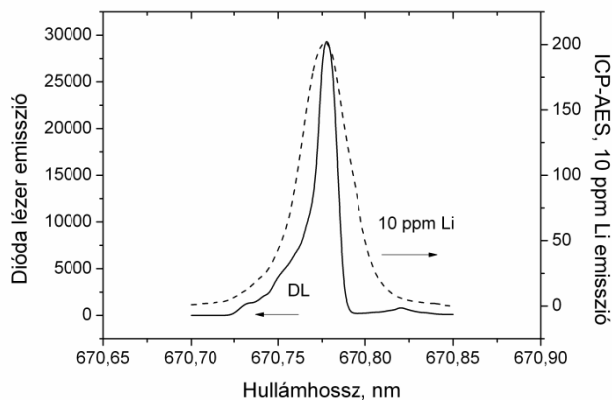
### ***3.3.1. A kísérleti körülmények optimalítása, plazma diagnosztika***

A kutatás első lépéseként olyan kísérleti elrendezést építettem a laboratóriumunkban található szekvenciális, argon ICP-AES spektrométer (JY-24, Jobin-Yvon) köré, amely lehetővé tette a DLAAS és DLEAFS mérési üzemmódok közötti gyors váltást és a DL hangolási kísérletek elvégzését (**52. ábra**). Az ICP-AES berendezés kettős funkciót töltött be; az argon ICP plazma atomforrásként, a szekvenciális monokromátor-PMT rendszer pedig nagy felbontású és érzékeny detektorként üzemelt, amellyel mind a DLAAS kísérletekben a transzmittált intenzitás, mind a fluoreszcenciás kísérletekben az emittált intenzitás mérése lehetséges volt. A kísérleti elrendezést az alábbi vázlat mutatja be. Mintabeviteli rendszerként egy Teflon V-vájatú porlasztót, Scott típusú ködkamrát és egy tízgörgős Gilson Minipuls III perisztaltikus pumpát alkalmaztam.



52. ábra. Az ICP-AES spektrométer köré épített DLEAFS-ICP és DLAAS-ICP kísérleti elrendezés.

Ezzel az elrendezéssel abszorpciós pozícióban végeztem el a diódlézer (TOLD 9225, Toshiba) ráhangolását a lítium  $2s^2S - 2p^2P^0$  átmenetére (670,78 nm), oly módon, hogy segédprofilként egy 10 ppm koncentrációjú Li tartalmú oldat emissziós módban felvett vonalprofilját használtam. Megállapítottam, hogy a lézer emissziójának sávszélessége kisebb, mint az atomi vonal szélessége (kb. 0,03 nm), vagyis a szelektív és hatékony gerjesztés előfeltétele teljesült.

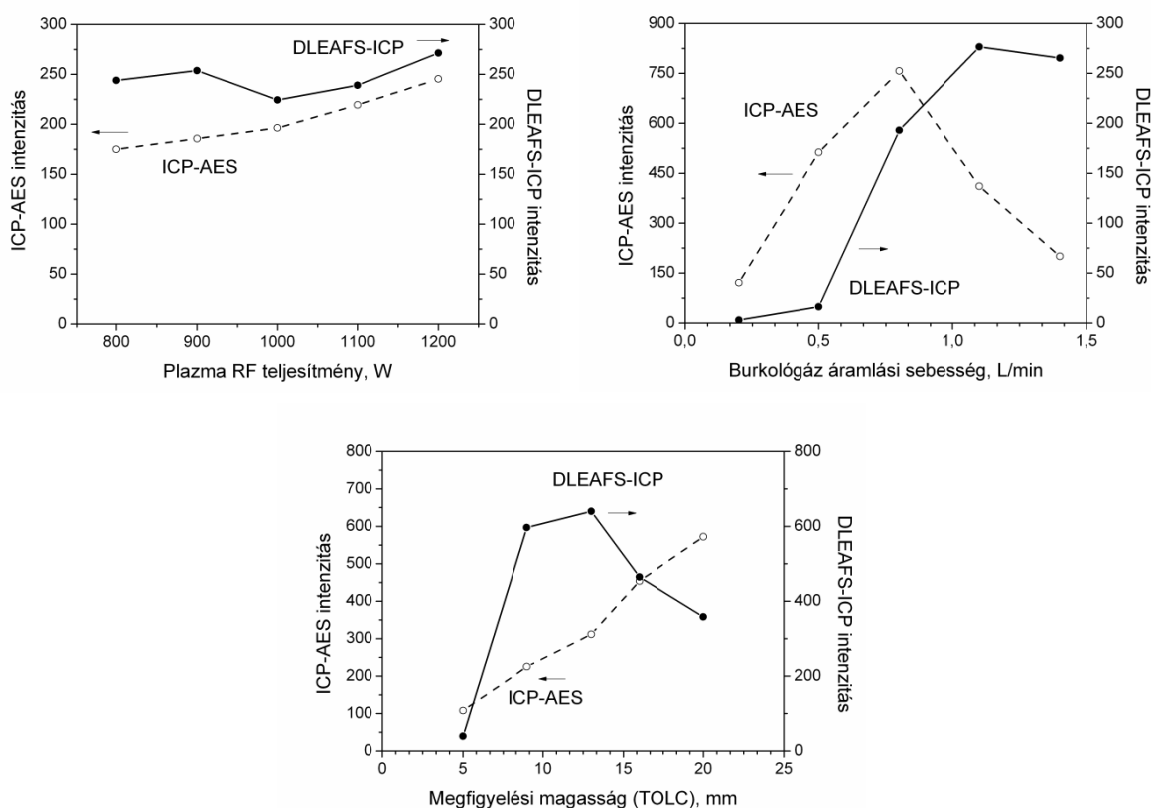


53. ábra. A diódlézer emissziójának ráhangolása a Li I 670,78 nm vonalra az ICP-AES spektrométerrel rögzített vonalprofil segítségével.

A kísérleti rendszer beállításának további lépéseként az abszorpciós pozícióban megvizsgáltam a plazma saját abszorpcióját a diódlézer hullámhosszán, amelyet kb. 5% mértékűnek találtam, valamint a fényintenzitás mérhető ingadozását (ami minden kapcsolódó hatás, úgymint a DL hullámhossz és intenzitás stabilitása, plazma áramlási kondíciók stabilitása, stb. eredője) az egy mérési kísérlet elvégzésének kb. 60-100 s ideje alatt. Ez utóbbi szórást jobbnak találtam, mint 1%

RSD. Abszorpciós neutrális színszűrők közbeiktatásával és a PMT detektor beállításával meggyőződtem róla, illetve biztosítottam, hogy a diódalézer transzmittált fényintenzitása nem telíti a detektort; vagyis a kvantitatív DLAAS mérések lehetségesek. Fluoreszcenciás pozícióban a nyaláb átmérőjét és irányát a plazma központi csatornához igazítottam.

A következő lépésben az ICP plazma működési körülményeit optimalám, hogy a későbbi DLAAS és DLEAFS kísérletek számára a lehető legnagyobb szabad atomkoncentráció jelenlétét biztosítsam. A Li könnyen ionizálható elem (első ionizációs energia: 5,39 eV), ezért a plazmában jellemzően nagymértékben ionizált formában fordul elő - a Saha egyenletből 95%-nál nagyobb ionizációfok becsülhető [246] – ezért az optimalás során a legfontosabb cél a plazmahőmérséklet célszerű mértékű csökkentése, illetve a mérésre legalkalmasabb plazmazóna megkeresése volt. Ehhez a megfigyelési magasság, a rádiófrekvenciás teljesítmény, valamint a vivő- illetve burkológáz áramlási sebességek szisztematikus változtatása mellett figyeltem a Li I 670,78 nm-es atomemissziós, atomabszorpciós és atomfluoreszcenciás jelek nagyságát. A plazma gerjesztési hőmérsékletét minden kísérleti paraméterérték mellett a Boltzmann módszerrel határoztam meg, Hensman és Rayson [255] cikkében szereplő argon vonalak intenzitásának mérése révén. Az argon gerjesztési hőmérséklet  $4300 \pm 400$  K értékűnek adódott, ami az irodalmi adatokhoz hasonló [197, 255]. Ez a hőmérséklet adat a kísérleti paraméterek függvényében csak kis változékonyságot mutatott. Ezzel szemben, amint az az **54. ábrán** is látható, a Li atomemissziós jel és atomfluoreszcenciás jel viselkedése meglehetősen eltérő lefutású a paraméterek függvényében, ami a gerjesztett Li atomok és az alapállapotú Li atomok eltérő térbeli eloszlására és viselkedésére utal. Az optimális szituáció az, amikor maximális a fluoreszcenciás (és abszorpciós) jel, de a lehető legkisebb az emissziós intenzitás.



**54. ábra.** Az induktív csatolású plazma kísérleti paraméterek optimalása.

A plazma R.F. teljesítmény az emissziós és fluoreszcenciás görbékre is kis hatással van, de az emisszió kis mértékben monoton csökken a teljesítménnyel. Az optimális teljesítmény ez alapján a lehető legkisebb érték (pl. 800 W) lehetne, ami viszonylag kis nyereséggel járna, azonban a plazma stabilitása ezen a kis teljesítményen jóval kisebb, így – a későbbi analitikai alkalmazásra való tekintettel is – az 1000 W kompromisszumos érték mellett döntöttem.

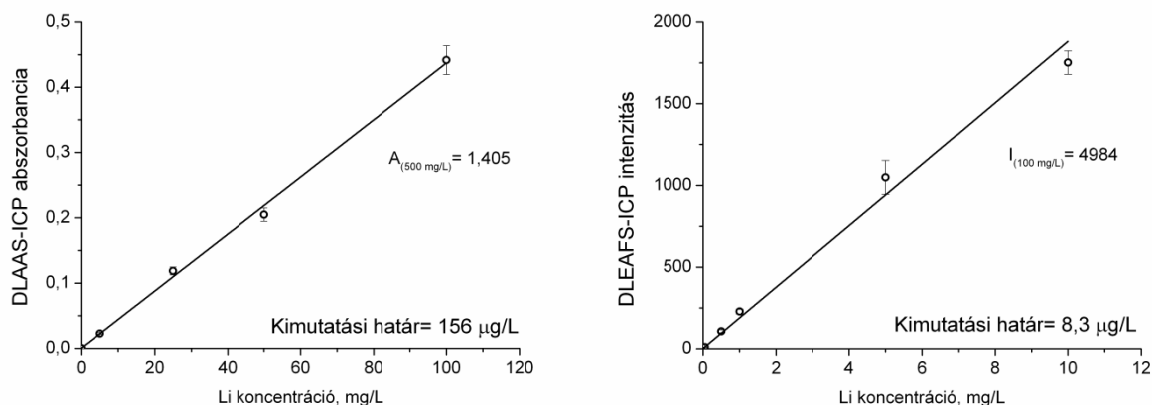
A burkológáz áramlási sebesség függvényében felvett görbék azonban már a várakozásnak megfelelően jellegzetes eltérést mutatnak a két jel esetében, ami az ütközési folyamatok eltérő szerepére vezethető vissza. A burkológáz kis áramlási sebessége mellett mért kis fluoreszcenciás jel minden bizonnyal nem a túl alacsony Li atomkoncentráció következménye, hiszen ezen a szakaszon az emissziós jel már számottevő. A magyarázatot sokkal inkább a plazma ilyenkor keskeny központi csatornájába nagyobb mértékben bediffundáló argon dimer molekulák ismert kioltó (*quenching*) hatása szolgálthatja [256]. A DLEAFS jel növekedése a nagyobb burkológáz áramlási sebesség hatására annak a következménye, hogy ezen a burkológáz áramlási sebességeken a plazma központi csatornája lehűl és kiszélesedik (a burkológáz a Jobin-Yvon ICP-AES készülékeken az aeroszol vivógáz áramláshoz adódik hozzá), ezáltal kisebb mértékű lesz az argon dimerek bediffundálása is. Ezekkel a folyamatokkal jól korrelál az emissziós jel viselkedése is. A DLEAFS (és DLAAS) kísérleteket tehát célszerű minél magasabb áramlási sebesség mellett végezni; a maximális beállítható érték 1,4 mL/min.

A megfigyelési magasság függvényében felvett görbék lefutása kezdetben monoton növekvő, majd a fluoreszcenciás jel egy maximumon át csökkenő trendbe fordul át. A DLEAFS jel maximumgörbéjének alakja a kezdetben növekvő atomizációs hatékonyság, majd a nagyobb magasságokban a levegő plazmába való nagyobb mértékű bediffundálásának az eredménye. A megfigyelési magasság optimális értéke ez alapján a DLEAFS és DLAAS kísérletek számára 10 mm.

Itt jegyzem meg, hogy a fluoreszcenciás jelet a kísérletek során minden esetben 90 fokos szög alatt mértem, az intenzitást korrigálva a termikus emisszióval (a DL fényforrás kikapcsolt állapotában a Li tartalmú oldatra kapott jel) és a fényszórással (a DL fényforrás bekapcsolt állapotában desztillált vízre kapott jel).

### **3.3.2. Az analitikai teljesítményjellemzők vizsgálata**

Optimált működési körülmények között felvettem a DLEAFS-ICP és DLAAS-ICP módszerekhez tartozó kalibrációs görbéket, szintetikus vizes oldatokat alkalmazva a 0,05-100 mg/L és a 2,5-500 mg/L tartományban. Ezeket a grafikonokat az alábbi ábrákon mutatom be. Látható, hogy a görbék kb. 3 koncentráció nagyságrenden keresztül jó linearitásúak; DLEAFS-ICP esetében 10 ppm felett, DLAAS-ICP esetében 100 ppm felett kezdődik a kalibrációs görbék telítésbe hajlása. A kimutatási határokat az IUPAC  $3\sigma$  kritérium alapján számítva rendre 156  $\mu\text{g/L}$  (DLAAS-ICP) illetve 8,3  $\mu\text{g/L}$  (DLEAFS-ICP) értékűnek találtam.

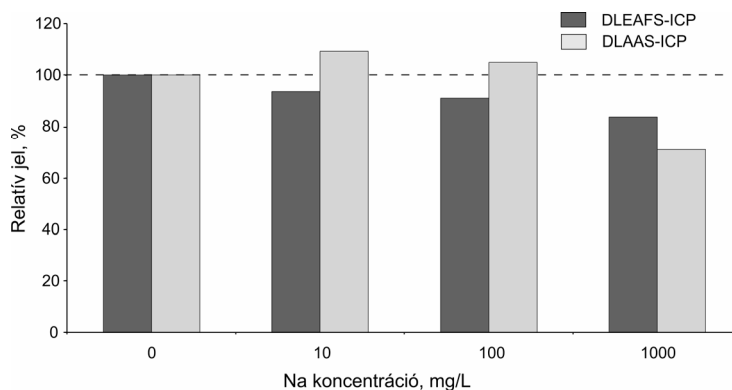


**55. ábra.** DLAAS-ICP és DLEAFS-ICP kalibrációs görbék a Li I 670,78 nm vonalra.  
A hibásávok az öt ismétlésből számított szórást jelzik.

Amint azt a korábbi fejezetben említettem, a jelen eredmények az irodalomban az elsők, amelyeket bármilyen lézer fényforrással ICP plazmában LEAFS módszerrel Li meghatározására vonatkozóan közöltek. Hasonlóképpen ez az első munka, amely a DLAAS módszerrel ICP plazmában határozta meg ezt az elemet, ráadásul a legtöbb lítium meghatározás hullámhossz-modulációs WM-DLAAS módszerrel történt (láng vagy grafitkemence atomforrásban) [D31]. Ennek megfelelően az elért kimutatási határokat csak közvetett összehasonlításnak lehet alávetni irodalmi adatokkal. Ennek alapján elmondható, hogy a DLEAFS-ICP kimutatási határ összemérhető a legjobb ICP-AES kimutatási határral. A DLAAS-ICP kimutatási határ közel két nagyságrenddel elmarad a legjobb WMDLAAS-GF [176] értéktől és hasonló a viszony a DLEAFS-ICP és a legjobb DLEAFS-GF módszer kimutatási határai között is [177]. Érdemes azonban mindehhez hozzátenni, hogy a jelen körülmények között az összes plazmabeli Li koncentráció 1% körüli mennyisége van csak neutrális (nem ionizált) formában jelen, és ennek valószínűleg csak 1-2%-ot kitevő hányadát volt képes a lézerefény gerjeszteni, ezért a kapott adatokban akár több nagyságrendi javulás is elérhető lehet a kísérleti rendszer átépítése révén. A legnagyobb javulást valószínűleg azzal lehetne elérni, ha nem egy atomvonalon, hanem egy ionvonalon történne a Li gerjesztése; erre a célra azonban jelenleg nincs hozzáférhető diódalézer. Ez azt is jelenti, hogy a vizsgált módszerek kimutatási határai, főként a DLEAFS-ICP módszeré, a ng/L tartományba eshetnek kedvezőbb elemek illetve hullámhosszak esetén.

Az analitikai alkalmazások szempontjából fontos a zavaró hatások vizsgálata is. Mivel közismert, hogy a nagy sókoncentráció jelentősen megváltoztathatja az ICP plazmaforrásban uralkodó kondíciókat [245], megvizsgáltam mindkét módszer esetében, hogyan viselkedik az analitikai jel nagy NaCl felesleg jelenlétében. Ezt a vizsgálatot egy olyan oldatsorozattal végeztem, ami 10 mg/L Li koncentráció mellett egyre növekvő Na koncentrációt tartalmazott (0 - 10000 mg/L Na). Amint az az **56. ábrán** is látható, azt tapasztaltam, hogy mintegy 1000 mg/L Na koncentrációig a jel lényegében nem (kevesebbet, mint 10%-ot) változik, azonban előlött már jelentős jelcsökkenés tapasztalható. Ez az eredmény azt jelzi, hogy híg (pl. 0,1% alatti összes oldottanyag koncentrációjú) vizes oldatokban a módszereknél nem kell jelentős ilyen jellegű zavaró hatással számolni.

dc\_496\_12

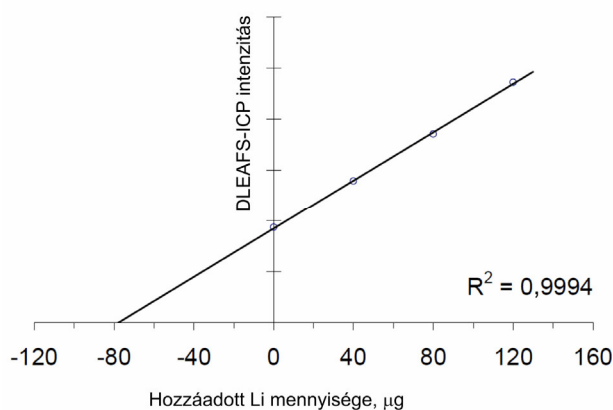


56. ábra. 10 mg/L Li DLAAS-ICP és DLEAFS-ICP analitikai jelének változása a megadott nátriumtartalom jelenlétében.

### 3.3.3. Kvantitatív alkalmazás valós minták elemzésére

A kidolgozott DLEAFS-ICP módszer teljesítőképességének demonstrálására a módszerrel valós, természetes eredetű mintákban Li kvantitatív analízisét is elvégeztem {D13}. Mintaként összesen tizenegy féle, a nemzetközi kereskedelmi forgalomban kapható ásványvíz minta, valamint egy fürdővíz minta ("Termál kristály") szolgált. Ezen eredmények jelentősége kettős volt. Egyfelől azon nagyon kisszámú, diódalézer atomspektrometriai kvantitatív analízis eredmények közé tartoznak az irodalomban [239, 242, 257, 258, 259], amelyet valós (nem szintetikus) mintákon hajtottak végre és máig az első, amelyet ezzel a DLEAFS\_ICP módszerrel végeztek el. Másfelől az ásványvizek lítium tartalmáról kevés információ áll az irodalomban rendelkezésre annak ellenére, hogy az ásványvizek nagy sótartalmú vízforrások és a lítium közismerten jelentős humán élettani hatással bír [251, 252]. A minták nagy sótartalma (egyes esetekben több tíz g/L) a zavaró hatások szempontjából is jelentős analitikai kihívást jelentett.

A méréseket többszörös standard addíciós kalibráció (SAM) alkalmazásával, minden addíció esetén öt ismétléssel végeztem el, nemcsak a DLEAFS-ICP, hanem a lángatomemissziós (FAES) módszerrel is, mint referenciával [260]. A FAES kísérletekben sztöchiometrikus acetilén/levegő lángot, standard koncentrikus porlasztót és egy Unicam 919AA típusú spektrométert használtam. Az addíciós kalibrációs grafikonok linearitása és illeszkedése nagyon jó volt, amelyet az „Apenta” ásványvízre kapott grafikonnal illusztrálok (57. ábra).



57. ábra. Lítium DLEAFS-ICP addíciós kalibrációs görbe az "Apenta" ásványvíz mintában.



A meghatározások eredményei az **58. ábrán** szereplő táblázatban láthatók. Megfigyelhető, hogy a DLEAFS-ICP és FAES eredmények egyezése nagyon jó egymással és a három ásványvíz esetében hozzáférhető deklarált koncentráció adattal is. Az eltérés kissé nagyobb (kb. 15%), de elfogadható még azon minták esetében is, amelyek sótartalma kiugróan magas volt (20-30 g/L). Ezen utóbbi mintáknál míg a DLEAFS-ICP mérések a Teflon V-vájtú porlasztó és Scott ködkamra alkalmazása esetén semmilyen problémát nem tapasztaltam, a FAES méréseknél azonban egy idő után az égőfej részleges eltömődése következett be.

| A minták típusa              | Deklarált összes sótartalom, mg/L | Deklarált lítiumtartalom, mg/L | DLEAFS-ICP módszerrel mért lítiumtartalom, mg/L | FAES módszerrel mért lítiumtartalom, mg/L |
|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---|---|
| Apenta                       | 1853                              | 0,81                           | 0,73 (1,9%)                                     | 0,78 (0,5%)                               |
| Visegrádi                    | 1297                              | -                              | 0,17 (2,4%)                                     | 0,17 (1,1%)                               |
| Gellérthegyi kristályvíz     | 1520                              | -                              | 0,46 (5,4%)                                     | 0,45 (0,4%)                               |
| Theodora                     | 1490                              | -                              | 0,28 (3,2%)                                     | 0,22 (0,9%)                               |
| San Pellegrino (Olaszország) | -                                 | -                              | 0,15 (2,1%)                                     | 0,17 (0,8%)                               |
| Mattoni (Cseh Köztársaság)   | 980                               | -                              | 0,16 (3,6%)                                     | 0,17 (0,7%)                               |
| Parádi                       | 4445                              | 0,25                           | 0,33 (3,3%)                                     | 0,30 (1,5%)                               |
| Hargita gyöngye (Románia)    | -                                 | -                              | 0,17 (1,2%)                                     | 0,21 (0,6%)                               |
| Balfi                        | 1970                              | 0,22                           | 0,19 (2,4%)                                     | 0,24 (0,8%)                               |
| Ferencz József               | 20882                             | -                              | 0,41 (4,2%)                                     | 0,55 (0,3%)                               |
| Hunyadi János                | 31243                             | -                              | 0,54 (4,0%)                                     | 0,65 (0,5%)                               |
| Sárvári termálkristály       | 49340                             | 6,3                            | 6,45 (2,9%)                                     | 7,41 (1,2%)                               |

**58. ábra.** Analitikai eredmények lítium meghatározására különböző ásványvíz és termál só eredetű mintákban. Zárójelben az öt ismétlésből számított relatív standard deviáció (RSD%) értékek láthatók.

### 3.4. Hullámhossz-modulációs diódalézeres atomabszorpciós spektrometria

#### 3.4.1. A hullámhossz-modulációs diódalézeres atomabszorpciós spektrometria alapjai

Az atomabszorpciós technika kimutatási képességet nagymértékben lerontják azok a kisméretű (hosszú periódusidejű) zajok, amelyek a fényforrás intenzitás-ingadozásaitól, az atomforrás hőmérséklet-ingadozásaitól és egyéb külső forrásoktól (pl. a detektorba jutó szórt fény) származnak. A tapasztalat szerint az atomabszorpciós technika zajforrásainak többségére jellemző, hogy a zaj nagysága közelítőleg a frekvencia reciprokával arányosan nő (ún.  $1/f$  típusú zaj). Ebből következően a jel/zaj viszony és így a kimutatási képesség jelentősen, akár nagyságrendekkel is javítható, amennyiben a detektálást egy magasabb frekvencián és keskeny sávzélességgel végezzük. Ez oly módon kivitelezhető, hogy a fényforrás fényének hullámhosszát alkalmas módon, egy meghatározott referencia frekvenciának megfelelően periodikusan változtatjuk (moduláljuk) a mérendő atomabszorpciós vonalat magában foglaló keskeny spektrumtartományban, és az atomforráson áthaladt fény intenzitásának időfüggő detektálását egy ún. lock-in erősítő (a mérési jelet egy meghatározott frekvencián, adott keskeny sávzélességben mérő berendezés) segítségével végezzük [161, 162]. Ezt a modulációs technikát, amelyet legeredményesebben diódalézerek segítségével lehet elvégezni, nevezzük hullámhossz-modulációs diódalézeres atomabszorpciós spektroszkópiának (wavelength modulation diode laser atomic absorption spectroscopy, WM-DLAAS). A technika elvben más hangolható lézer fényforrással is kivitelezhető, azonban a diódalézerek különösen alkalmasak erre a célra, mivel hangolásuk páratlanul gyorsan és

kényelmesen, egyszerűen a rajtuk átfolyó áram nagyságának szabályozásával megoldható. A diódalézerekkel kivitelezett hullámhossz-modulációs abszorpciós spektrometriával kapcsolatos első kísérletek Ku és társai [261] valamint Reid és társai [262] nevéhez fűződnek.

Bár a hullámhossz-modulációs analitikai jel teljes matematikai leírása viszonylag bonyolult [162, 163], a lock-in erősítő által megvalósított frekvenciafüggő detektálás működése könnyen összefoglalható [263]. A lock-in erősítő által elektronikusan elvégzett műveletek: a bemenetére adott (detektorról érkező) időfüggő jel és egy harmonikus referencia jelnek (a modulációs jel) szorzatát képezi, majd az eredményül kapott jelet átlagolja (egy aluláteresztő szűrőn vezeti keresztül). Az általánosság csorbítása nélkül ugyanis a referencia és a bemenetre adott feszültségjelet felírhatjuk a következő harmonikus alakban:

$$u_r(t) = U_r \cdot \sin(\omega_r t + \theta_r)$$

$$u_{be}(t) = U_{be} \cdot \sin(\omega_{be} t + \theta_{be})$$

ekkor a két függvény szorzata

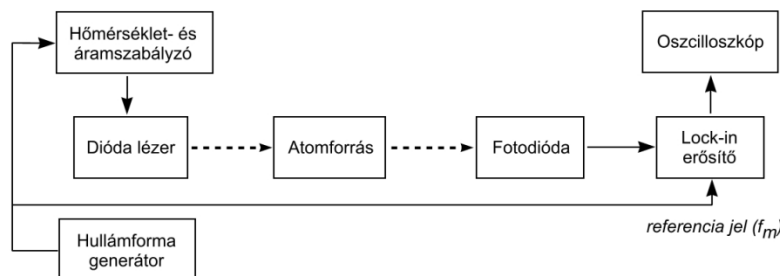
$$u_{be}(t) \cdot u_r(t) = \frac{U_{be} U_r \{ \cos[(\omega_{be} - \omega_r)t + (\theta_{be} - \theta_r)] - \cos[(\omega_{be} + \omega_r)t + (\theta_{be} + \theta_r)] \}}{2}$$

ennek a függvénynek az időben vett átlagértéke nulla, kivéve, ha  $\omega_r = \omega_{be}$  mert ekkor az első tag értéke konstans lesz. A kimeneti jel ilyenkor a mérendő jel amplitúdójával arányos

$$u_{ki} = \frac{U_{be} \cdot U_r \cdot \cos(\theta_{be} - \theta_r)}{2}$$

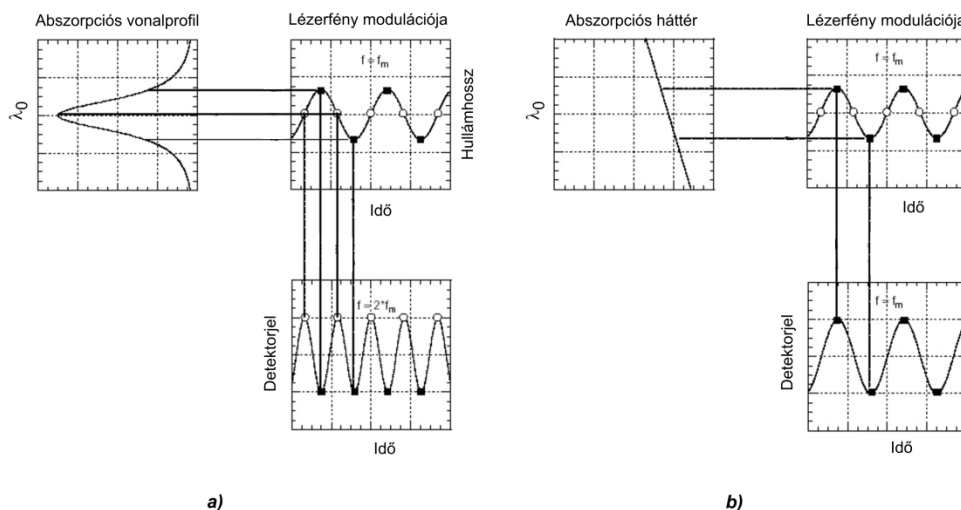
A fáziskülönbség változtatásával megkereshetjük a jel maximumát, amiből a bemeneti jel amplitúdója már könnyen meghatározható. A technikai kivitelezés során igen fontos a két jel fázisának (fáziskülönbségének) állandósága és annak a körülménynek az evidenciában tartása, hogy az erősítő sávszélessége soha nem lesz nulla. Az integrációs idő növelésével a sávszélesség csökkenthető, így a jel/zaj viszony javítható.

A WM-DLAAS technika eszközeinek kapcsolatát és működési vázlatát az **59. ábra** mutatja be.



**59. ábra.** A hullámhossz-modulációs diódalézeres atomabszorpciós spektrometria (WM-DLAAS) eszközeinek kapcsolódása.

Mivel a dióadalézer a hőmérséklet változtatásával jóval lassabban hangolható, ezért a dióadalézer hőmérsékletét állandó értéken tartják, míg tápáramát egy hullámforma generátorról szinuszos jelalak formájában szolgáltatják. Az atomforráson áthaladt lézertény egy fotodetektorra esik, amely jelét a lock-in erősítőn keresztül csatlakoztatják egy oszcilloszkóphoz. A lock-in erősítő referencia jelként szintén megkapja a hullámforma generátor jelét.



**60. ábra.** A WM-DLAAS spektrometria jelképzésének szemléltetése, a bal oldalon (a.) spektrális háttér távollétében, a jobb oldalon (b.) lineáris spektrális háttér jelenlétében.

A detektorjel viselkedését a **60. ábra** bal oldalán látható illusztrációk szemléltetik egyszerűsítve. Az ábrák azt az esetet mutatják be, amikor a méréshez kiválasztott atomabszorpciós spektrumvonal hullámhossza  $\lambda_0$ , és ezzel egybeesik a dióadalézer emissziójának középhullámhossza, ami körül a lézer emisszióját közepes frekvenciával ( $f_m$ , 1-100 kHz) és a spektrumvonal szélességénél két-háromszor nagyobb amplitúdóval modulálják. A modulált lézertény hullámhossza az abszorpciós spektrumvonal maximumának helyén periódusonként kétszer halad át, ezért a detektorjel érdemi része a  $2 \cdot f_m$  frekvencián jelenik meg. Ha tehát lock-in erősítőnként úgy állítjuk be, hogy csak a detektorjel  $2 \cdot f_m$  frekvenciájú komponensét mérje, akkor ezáltal olyan, az abszorpcióval arányos nagyságú analitikai jelhez juthatunk az oszcilloszkópon, amely nagymértékben mentes az összes frekvencia között megoszló véletlen zajtól és jelingadozástól. Számításokkal megmutatható, hogy a detektálás nem csak  $2 \cdot f_m$ , hanem a további páros fokszámú felharmonikus frekvenciákon is elvégezhető, azonban a jel a fokszámmal egyre gyengül.

A **60. ábra** jobb oldalán található további illusztrációk alapján az is megérthető, hogy lineárisan változó vagy konstans nagyságú háttérabszorpció (spektrális zavarás) jelenléte egyáltalán nem befolyásolja a mért WM-DLAAS jelet, hiszen az abszorpciós profil lineáris torzulása csak az  $f_m$  komponenset érinti, míg a hasznos analitikai jelet a  $2 \cdot f_m$  frekvencián mérjük. Ez nagy előnyt jelent például a klasszikus atomabszorpciós mérési technikával szemben, ahol bonyolult és körülményes háttérkorrekciós eljárásokra van szükség ahhoz, hogy a hasonló háttérjelektől megtisztítsuk az analitikai jelet. A WM-DLAAS technika egy további, technikai előnye más lézeres atomspektroszkópiai eljárásokkal szemben az is, hogy a lézertény emisszióját nem kell pontosan az atomspektroszkópiai vonal hullámhosszára hangolni (amihez kontrollálásához esetleg nagyfelbontású interferométerre

lenne szükség), hiszen a mérés megvalósíthatóságának minimális feltétele csak az, hogy a modulációs amplitúdó tartománya lefedje a spektrumvonalat.

A moduláció hatékony zajcsökkentő hatása miatt a WM-DLAAS technika igen kis, akár  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  értékű abszorbanciák mérésére is alkalmas, így a klasszikus atomabszorpciós technikáknál akár több nagyságrenddel kisebb kimutatási határok is elérhetők. A dinamikus tartomány pusztán matematikai eszközökkel kiterjeszthető 5-6 koncentráció nagyságrendre. A módszer elméletét és metodológiáját Axner és munkatársai újabb munkái (pl. [163, 264-267], [D31]) tárgyalják részletesen, az analitikai képességek részletes demonstrálása pedig elsősorban Niemax és munkatársainak érdeme (pl. [180, 181]).

### **3.4.2. Eredmények a WM-DLAAS spektrometria láng atomforrásban való alkalmazásával**

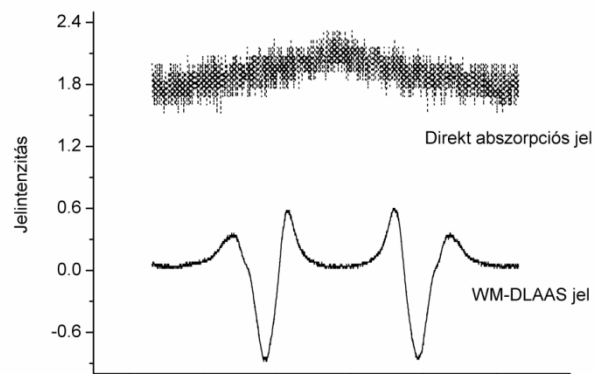
A WM-DLAAS módszer által szolgáltatott analitikai válaszjel alakja a módszer pásztázó jellegéből, a felharmonikus frekvenciákon való detektálásból és a fényforrás diódalézer igen kis emissziós vonalszélességéből adódóan meglehetősen összetett. Noha általában a lock-in erősítőtől érkező átlagjelet alkalmazzák analitikai célokra, a módszer által nyújtott előnyök maximális kihasználása érdekében az irodalom szerint (pl. [264, 163]) érdemes a teljes jelalak fizikai modellezésével, illetve alternatív jelszármaztatási módszerekkel is próbálkozni. Célul tűztem ezért, hogy Rb és Li elemekre és láng atomforrásra vonatkozóan megvizsgálom, optimált körülmények között milyen analitikai teljesítményt lehet elérni, illetve ezekkel kapcsolatban felmérem az alternatív kiértékelési módszerek előnyeit és hátrányait [D24, D31, D50].

A kísérletek során, amelyeket az Umeå-i Egyetem Fizikai Intézetében (Svédország) végeztem, egy acetilén-levegő gázkeverékkel működő, 5 cm-es úthosszú Perkin-Elmer égőfejet használtam a hozzá tartozó gyári koncentrikus porlasztóval. A diódalézerek emissziós hullámhosszának és hangolási tartományának előzetes jellemzésére egy Burleigh WA-1500 típusú nagy pontosságú interferometrikus hullámhosszmérőt, illetve egy Avantes AvaSpec 2048 típusú spektrométert alkalmaztam. A diódalézereket egy Newport 700C típusú, Peltier elemmel hűtött/fűtött és kollimáló lencsével ellátott foglalatban helyeztem el, a lézerciódák hőmérsékletét és a rajta átfolyó áramerősséget pedig egy Newport 325 és egy Newport 505 precíziós szabályzó egységgel szabályoztam. Az adatgyűjtéshez egy jelerősített fotodiódát, egy Stanford SR830 DSP típusú digitális lock-in erősítőt, egy Topward függvénygenerátort és egy Fourier transzformációs funkcióval ellátott Tektronix TPS 2024 digitális oszcilloszkópot használtam. A digitálisan eltárolt jelalakokat Matlab és Origin matematikai programok segítségével értékeltük ki. A Rb és Li tartalmú oldatokat kereskedelmi minőségű, 1000 mg/L koncentrációjú törzsoldatok Millipore MilliQ minőségű ioncserélt vízzel való hígításával állítottam elő. A diódák finomhangolását Rb esetében egy gőzcella is segítette.

A kísérletek számára olyan egymódusú diódalézerekre volt szükség, amelyek emissziós hullámhossza a gerjesztési kívánt átmenetek (Rb I 780,03 nm és Li I 670,78 nm) környékén módusugrás nélkül hangolható, és amelyek fényintenzitása a modulációs technika által megkívánt, kb.  $\pm 0,05$  nm félrehangolás során jó közelítéssel lineárisan változik. A diódák közötti válogatás után sikerült kiválasztani a két megfelelő típust (Rohm RLD-74MC és Toshiba TOLD 9225). A kísérletek megkezdésekor a lézerciódák kimeneti hullámhosszát a megfelelő átmenetek közvetlen közelébe hangoltam, majd a lock-in modulációs amplitúdót úgy állítottam be, hogy a modulációs hullámhossz-tartomány a gerjesztési kívánt abszorpciós vonala(ka)t magában foglalja. Egy függvénygenerátor szimmetrikus fűrészfog feszültségkimenete segítségével hullámhossz-pásztázást is alkalmaztam 4 Hz

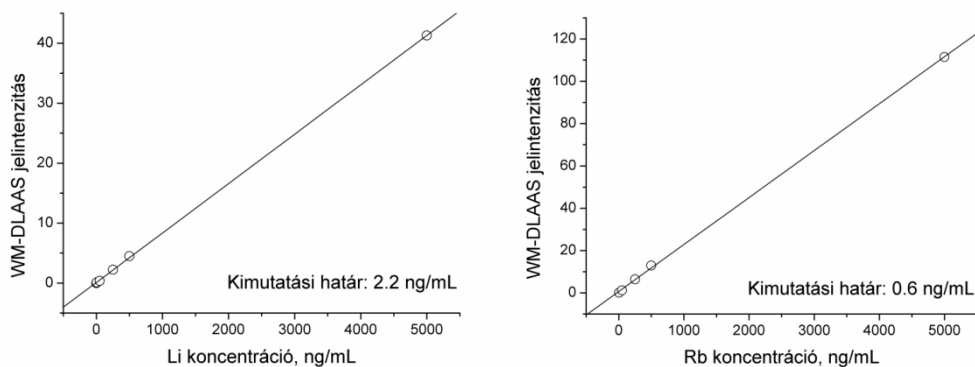
frekvenciával, amellyel a lézerdiodák közepes emissziós hullámhosszát periodikusan eltoltam, így az oszcilloszkóp képernyőjén közvetlenül a vizsgált abszorpciós spektrumtartomány jelent meg.

A kísérletek során szisztematikusan, de a köztes paraméterértékeket nem regisztrálva optimaltam a lángot tápláló acetilén és levegő arányát, a megfigyelési magasságot, a lock-in feldolgozás fázisát, a moduláció amplitúdóját és megfigyeltem a modulációs frekvencia hatását is a mért jelre mindkét elem (lézerdioda esetében). Minden itt bemutatott jelet a második felharmonikus frekvencián mértem. Az egyik, oszcilloszkóppal rögzített tipikus Rb jelalakot példaképpen a **61. ábra** mutatja be (500 ppb koncentráció, összemérhető függőleges jelskála). Ezen az ábrán a vízszintes kitérés a hullámhossznak felel meg; két jelelak közül pedig a felső a közvetlen abszorpciós jelhez tartozik (a fotodióda direkt jele a hullámhossz-pásztázás miatt intenzitás modulációt is szenved, ami miatt az ábrán látható a fűrészfog-szerű alapvonal egy teljes periódusa is), míg az alsó a fotodióda jelének a lock-in erősítő által feldolgozott jelét mutatja (300  $\mu$ s integrációs idő és 13,88 kHz modulációs frekvencia). Jól látható, hogy míg a fotodióda közvetlen jele meglehetősen zajos, ami a leolvasható abszorpció (negatív csúcs) leolvasását nagyon bizonytalanná teszi, addig a lock-in erősítő által szűrt jel tiszta, kis zajú, jól mérhető (a strukturált jel legnagyobb negatív csúcsa).



**61. ábra.** Direkt abszorpciós és WM-DLAAS spektrometriás jelelakok láng atomforrásban. A mintaoldat 500 ppb koncentrációjú rubídiumot tartalmazott.

A WM-DLAAS jel nagyság szempontjából optimálisnak ítélt beállítások mellett, 0 - 5 - 50 - 250 - 500 - 5000 és 25000 ppb koncentrációjú oldatsorozattal felvettem a kalibrációs görbéket, amelyeket a **62. ábra** mutat be abban a tartományban, amelyben ezek lineárisnak bizonyultak. Minden koncentrációnál 11 párhuzamos mérést végeztem és a kapott jeleket átlagoltam. Amint az az ábrán is látható, az érzékenység és a vakoldatra kapott szórás felhasználásával számított kimutatási határ Rb esetében 0,6 ppb, míg Li esetében 2,2 ppb értéknek adódott az IUPAC  $3\sigma$  módszer szerint. Ezek az eredmények lényegesen jobbák, mint akár a közvetlen lángatomabszorpciós eljárással, akár a más szerzők által WM-DLAAS módszerrel elért eredmények [151, 181, 268]. Az elérhető lineáris dinamikus tartományt mindkét elem esetében 3-3,5 koncentráció nagyságrendnek találtam.



62. ábra. Lítium (bal oldalon) és rubídium (jobb oldalon) WM-DLAAS kalibrációs görbék láng atomforrásban.

Közismert, hogy a könnyen ionizálható alkálifémek az acetilén-levegő láng hőmérsékletén is jelentős ionizációt szenvednek, aminek következményeként a kísérletünkben az alapállapot energiaszintjének betöltöttségét - és így végsősoron az atomabszorpciós jelet - jelentősen csökkenti. Hasonlóképpen, az itt használt koncentrikus porlasztóról is ismeretes, hogy annak hatékonysága mindössze 1-2%. Mindezek alapján arra lehet következtetni, hogy a láng WM-DLAAS módszerrel az elértnél akár még 2-3 nagyságrenddel alacsonyabb kimutatási határok (ppt tartomány) is elérhetők lennének, pl. a koncentrikus porlasztónál hatékonyabb mintabeviteli rendszer vagy a Rb és Li elemek ionvonalainak mérése révén (feltéve a megfelelő diódlázelektródák jövőbeli elérhetőségét).

A kísérletek során a lock-in átlagjelen kívül a következő alternatív kiértékelési módszerek jellemzőit vizsgáltam meg.

**A jelalak fizikai modellezése.** Láng atomforrásban a vonalprofilok kiszélesednek és alakjuk a Voigt függvényt követi, továbbá az izotópok vonalai, illetve azok hiperfinom komponensei egybeolvadva jelennek meg a spektrumban. A Rb I 780,03 nm vonal például összesen 12 hiperfinom komponens eredőjeként áll elő, az eredő profil Lorentz-féle HWHM értéke 2,9 GHz, a Doppler-féle FWHM 1,36 GHz. A komponens csúcsok alapadatainak ismeretében (pl. A-faktorok, shift, modulációs amplitúdó, közepes hullámhossz, profilszélesség, stb. [269]) a vonalprofil modellezhető és az illesztett abszorpciós vonalprofil területe használható fel a kalibrációhoz. Ezt a modellezést a jelen munka során is elvégeztük. Ennek a megközelítésmódnak előnye a sokféle fizikai információ kinyerésének lehetősége, valamint a dinamikus tartomány jelentős kiterjesztése [163], ugyanakkor feltétele a fizikai együtthatók előzetes ismerete, ami kevés átmenet esetében hozzáférhető. További hátrány, hogy mivel a jelalakot digitális oszcilloszkóppal kell rögzíteni a kiértékeléshez, ezért annak A/D konverziós pontossága (sokszor mindössze 8 bit, vagyis kb. 0,5%) is nagymértékben korlátozza az elérhető illeszkedés pontosságát és így a kimutatási határt.

**A jel Fourier transzformációja.** A modulációs jel Fourier transzformáltjának közvetlen felhasználása a lock-in detektálás helyett elsősorban praktikus szempontok miatt érdekes. A transzformált (FFT spektrum) jelalak ugyanis nemcsak a  $2f$  harmonikus amplitúdójának értékét, hanem a magasabb felharmonikusok értékét is szolgáltatja, amely a zajcsökkentés szempontjából előnyöket hordoz [270], ugyanakkor ma egy FFT-képes digitális oszcilloszkóp mindössze negyedannyiba kerül, mint egy lock-in erősítő. Az oszcilloszkóra pedig egyébként is szükség van a modulációs mérés technikája alkalmazása során a rendszer hangolásához és a jelalak rögzítéséhez. A pontosságot azonban az oszcilloszkóp vertikális és FFT felbontása, sávszélessége korlátozza, és lock-in erősítő hiányában a fázisszabályzás lehetőségét is elveszítjük. Nagy pontosságú és sebességű

spektrum analízátor segítségével természetesen sokkal jobb eredmények érhetőek el, de ezek igen költséges eszközök. Jelen projekt során megvizsgáltam az FFT jel  $2f$ ,  $4f$ , stb. frekvencián mutatott magnitúdójának használhatóságát is a kalibrációra.

**A lock-in jelelak amplitúdója.** Ennél a megoldásnál a pásztázó üzemmódban felvett, a lock-in erősítőtől származó jelelak egyes (elhangelési) frekvenciáihoz tartozó amplitúdó értékeket használtam fel a kalibrációhoz. Arra törekedtem, hogy a jelelak jól azonosítható, kis zajú és nagy amplitúdójú pontjait (pl. lokális minimumok és maximumok) válasszam. A pontosságot ebben az esetben is az oszcilloszkóp vertikális felbontása korlátozza.

Az alternatív kiértékelési eljárások teljesítőképességének összehasonlítása azt az eredményt hozta, hogy kis modulációs frekvenciák és optimált körülmények között a legköltséghatékonyabb megoldással, az FFT-képes digitális oszcilloszkóppal (vagy PC alapú digitális lock-in megoldással) is megközelíthető az irodalomban elterjedten alkalmazott, önálló lock-in erősítőtől származó átlagjel felhasználásával kapható analitikai teljesítőképesség, bár valamivel nehezkesebb technikai kivitelezés mellett. A legkiegyensúlyozottabb megoldást továbbra is az önálló lock-in erősítő átlagjelének alkalmazása jelenti; egy jó minőségű digitális oszcilloszkóp vagy spektrumanalízátor által rögzített jelelak felhasználásával járó alternatív kiértékelési módok nehézségeit vagy költségét a gyakorlatban elérhető analitikai teljesítőképesség-javulás csak ritkán igazolja.

#### 4. ANALITIKAI SPEKTROMETRIAI ADATKIÉRTÉKELÉSI MÓDSZEREK

A spektrometriában az adatkorrekciós, kalibrációs, adatösszehasonlító (együttesen: adatkiértékelési) eljárások számára az analitikai eredmények megszületési folyamatának számos lépésében jut feladat. A klasszikus „vizuális” emissziós spektroszkópia még kvalitatív információkat szolgáltatott, ezért a spektrumvonalak fényességének, intenzitásának nem volt különösebb jelentősége. Amint azonban kvantitatív spektrometriai analízisre kerül sor, egy sor adakiértékelési feladat vár az analitikusra – illetve a ma már a munkáját nagymértékben segítő számítógépes kiértékelő programokra. Érdemes belegondolni ugyanis, hogy az elterjedten használt többcsatornás, egy vagy kétdimenziós félvezető alapú detektorokból (pl. CID, CCD, PDA) már az emissziós spektrum „kiolvasása” is adatkonverziót igényel: például „sötétáram” korrekció a termikus zaj korrekcióba vételére, intenzitáskorrekció a spektrális érzékenységgörbe segítségével, a pixelek fizikai koordinátáinak hullámhosszra való konvertálása hullámhossz kalibrációs adatok segítségével, stb. A spektrális adatok kiértékelésében ezután történhet például az intenzitásadatok korrekciója jelnormalizációs eljárások használatával (pl. zavaró hatások korrigálására), egyszerű statisztikai módszerek alkalmazása az ismételhetség javítására, hullámhossz-eltolódás korrekció, fejlett háttérkorrekciós módszerek használata a nettó csúcsintenzitások vagy csúcs alatti területek meghatározására, majd valamilyen kalibrációs módszer alkalmazása, amivel végül a koncentráció adatokhoz jutunk, stb. Ma már persze a kvalitatív analitikai feladatok is komoly numerikus eljárásokra épülő adatkiértékelést igényelnek; gondoljunk csak például egy minta automatikus felismerését szolgáló adatbázis alapú „fingerprinting” funkcióra, vagy az elégtelen fizikai felbontást javító dekonvolúciós módszerekre [271].

Ha ez lehetséges, az adatkorrekciós és adatkiértékelési eljárásoknak még nagyobb jelentősége van a lézeres spektrometriai módszerek alkalmazása során. Ezt néhány példával támasztom alá. A LIBS spektrometria a rövid élettartamú, erősen tranzienst lézert indukált plazma emissziós spektrometriai megfigyelésén alapul, ami gyors, de egyúttal egyszeri, „megismételhetetlen” spektrumok rögzítését igényli, amelyekből „utólag” kell a lehető legtöbb információt kinyerni. A LIBS módszer ismételhetsége sem kimagaslóan jó, ezért nagy az igény jelnormalizációs eljárások, illetve a jel-zaj viszonyt javító statisztikai módszerek alkalmazására. Egy másik példával a diódalézeres analitikai spektrometria szolgál; a diódalézerek hangolhatósága és nagyon gyors modulációs képessége fejlett zajcsökkentő eljárások és nagyfelbontású spektroszkópia elvégzését teszik elérhetővé – mindennek realizálásához azonban speciális adatkiértékelési eljárások is szükségesek.

Bár fejlett elektronikai és korszerű beágyazott számítástechnikai megoldások felhasználásával (pl. mikrokontroller) ma már elvben megoldható, hogy az adatkiértékelés, adatkorrekció szinte valós időben történjen, a leggyakrabban mégis a gyors számítástechnikai eszközökkel gyűjtött adatok utólagos szoftveres kiértékelése használatos mind a rutin analitikai mérések (kereskedelmi műszerek), mind a spektrometriai kutatások során. Ennek a megközelítésnek fő előnye a flexibilitás; lehetővé teszi, hogy az spektroszkópus újabb és újabb, egyre nagyobb teljesítőképességű eljárásokat fejlesszen ki.

A következő fejezetekben az analitikai adatkiértékelési eljárásokkal kapcsolatos eredményeimet ismertetem. Ezen módszerek elsősorban a LIBS spektrometriához kapcsolódnak, de akad közöttük a spektrometriában általánosan alkalmazható új kalibrációs és minta diszkriminációs eljárás is. Fontosnak tartom hangsúlyozni, hogy ezek analitikai célú és nem kemometriai eredmények.



#### 4.1. Kalibrációs módszerek kidolgozása és jellemzőik vizsgálata

##### 4.1.1. Az analitikai spektrometriában használt kalibrációs módszerek rövid irodalmi áttekintése

A kalibrációs eljárásokkal kapcsolatos analitikai kémiai szakirodalom távolról sem egységes. Az analitikai kémia egyes részterületei (spektrometria, kromatográfia, elektroanalitika, stb.) ugyanis szinte kizárólag a sajátos igényeiknek megfelelő kalibrációs eljárásokkal foglalkoznak, amelyeket a szakterület szokásainak megfelelő, de nem ritkán pontatlan nevekkel illetnek. Másfelől viszont az elmúlt évtizedek alatt a kémiai adatok kiértékelésével kapcsolatos eljárásokkal foglalkozó, a kémia és a matematika határterületén fekvő új kutatási területként megszületett a kemometria [272, 273, 274], ami igen nagy iramban fejlődik. A kalibráció problémáinak részleteivel így manapság leginkább a kemometrikusok foglalkoznak, azonban az ő tárgyalásmódjuk általában az analitikai gyakorlattól viszonylag távoli és a matematika módszereihez inkább hasonlító, amint azt egyes kemometrikusok maguk is megfogalmazzák [275].

A kalibráció folyamatára a legtöbb kemometriai, analitikai kémiai könyv kissé eltérő definíciót szolgáltat [276, 277, 278]; ezek lényege nagyjából így foglalható össze: „egy matematikai modell megalkotásának folyamata, amely alkalmas a minták mérhető sajátságai és más jellemzői közötti összefüggés leírására”. A kvantitatív analitikai spektrometria esetében a mérhető sajátságot a minták spektrumai jelentik, a meghatározandó jellemzőket pedig a minta kémiai komponenseinek koncentrációja; a modell pedig a legtöbb esetben egy kalibrációs görbe felvételét jelenti (mátrixhasonló) kalibráló minta sorozattal.

A kemometria általában olyan matematikai eljárásokat igyekszik konstruálni, amelyek ezt a fenti összefüggést lehetőleg anélkül tárják fel, hogy előzetes információkra lenne szükség az alkalmazott spektrometriai módszerre, műszerre vagy mintára vonatkozóan (pl. szelektivitás, érzékenység, ismételtelőség, az analitikai jelképződés fizikai folyamatai, stb.); ezt „soft modeling” megközelítésnek is nevezik. Univerzális eljárásokat próbálnak meg kidolgozni, amelyek egyúttal igyekeznek a modern műszerek által szolgáltatott többdimenziós információ halmazt is a lehető legnagyobb mértékben kihasználni [279, 280, 281]. Az analitikai spektrokémia gyakorlata ezzel szemben továbbra is a létező, valóságos műszerek és módszerek teljesítőképességeire vonatkozó korlátok és a bevált, ismert fizikai összefüggések (pl. Lambert-Beer törvény) ismeretére épít, törekszik a szelektivitásra, és a mátrixnak megfelelő (sokszor szintetikus) összetételű kalibráló standardek használatára, következésképpen egyelőre előnyben részesíti az egyváltozós kalibrációs módszereket [277, 278, 282, 283]. Az irodalomban ezt nevezik „hard modeling” megközelítésnek. A két szemléletmód – nagyon helyesen - folyamatosan közeledik egymáshoz, hatással vannak egymásra, de véleményem szerint a gyakorlati feladatok megvalósításában még jó ideig dominálni fog a spektrokémiai szemléletmód.

Az alábbiakban a teljesség igénye nélkül röviden ismertetem a legfontosabb, az analitikai spektrometriai irodalomban (elsősorban az atomspektrometriai irodalomban) leírt és jelenleg elterjedten használt kalibrációs módszerek koncepcióját és főbb jellemzőit. Praktikus okokból a módszereket két csoportra bontva mutatom be: addíciós és közvetlen (nem addíciós) módszerek.

## 4.1.1.1. Közvetlen kalibrációs módszerek

**Indirekt kalibráció.** Olyan kalibrációs eljárás, amely során meghatározzuk a függvénykapcsolatot a koncentráció (anyagmennyiség) és a mért analitikai jel között, amelyek eltérő mértékegységűek. Mivel ma nincs olyan spektrometriai mérőműszer, amely ne többszörös jelátalakításon keresztül mérne, következésképpen a végzett kalibrációk mindig indirektnek tekinthetők. Végrehajtása több (legalább három) standard felhasználásával történik. Amennyiben mátrix effektus is felléphet az analízis során, úgy a kalibrációhoz mátrixhasonló szintetikus vagy referencia mintákat használunk. A kalibrációs függvény magában foglalja a mért jel egysége és a mérendő analitikai jellemzője közötti átváltást: „válasz faktor” (*response factor*). Ezt a módszert hívják még az irodalomban klasszikus, konvencionális és külső kalibrációs módszerek is, és ez a leggyakrabban használt módszer mind oldatminták, mind szilárd minták mérésekor. A kalibrációs adatpontok közötti függvénykapcsolat elvi alakja legtöbbször ismert (sok esetben ez közelítőleg lineáris), bizonyos esetekben azonban nem; ilyenkor sűrűn felvett kalibrációs pontokkal (sok standarddel) dolgozunk, amelyek között a válaszfüggvény lineáris lefutását feltételezzük, vagy pedig tapasztalati úton határozzuk meg a legjobban illeszkedő, elegendően nagy szabadsági fokkal rendelkező függvényalakot (pl. polinom). A függvény együtthatóit ezután regressziós paraméterbecsléssel keressük meg.

**Mátrix hígítási kalibráció.** Thompson és Ramsey [284] által oldatmintákra javasolt kalibrációs módszer. Ennek koncepciója azon a logikus megfigyelésen alapul, hogy a minta mátrixának a mért jelre gyakorolt hatása a minta hígításával csökken; racionálisan véges számú hígítást ( $p$ ) alkalmazva elérhető a mátrixhatás kis mértékűvé való csökkenése, ugyanakkor még elkerülhető a sorozatos hígulásból származó hibák túlzott akkumulációja; ehhez a kalibráció során a meghatározás hibáját  $1/p$  függvényében kell tanulmányozni. A módszer később Vandecasteele munkássága nyomán a szilárdmintás atomspektrometriában is ismertségre tett szert [285], ahol a szilárd minta tömegének változtatásával idézik elő a mátrix „hígulását”. A módszer alternatív elnevezései: „*extrapolation to zero matrix*”, „*extrapolation to infinite dilution*”.

**Univerzális belső standard kalibráció (common analyte internal standard, CAIS).** Ezt az univerzálisnak mondott, de valójában speciális körülményekre konstruált kalibrációs módszert Barnes és társai vezették be [286] a szénhidrogénekben jelenlévő nyomszennyező elemek meghatározására, ami a kőolaj- és a petrokémiai iparban fontos feladat. Ezen mintáknál a nyomelemek meghatározása az összetétel és az illékonyság folyamatos (mintáról mintára történő) változása miatt bonyolult, ráadásul deszolvatáló egységeket tartalmazó mintabeviteli rendszerek használata sem lehetséges. A CAIS módszer „univerzálisnak” elnevezett oldat formában preparált standardek használata olyan minták méréséhez, melyek a kalibrációs standardtól eltérő oldatmátrixúak. A mintában mért jelet meg kell szorozni egy mátrix korrekciós faktorról, hogy azt az értéket kapjuk, amelyet akkor kapnánk, ha a minta mátrixa ugyanaz volna, mint a standardé. A módszer alapjául az az ICP-AES irodalomban ismert hatás szolgál, hogy a szerves mintamátrixok (pl. jelentősebb NaCl, CaCl<sub>2</sub> tartalmú minták) koncentrációjukkal exponenciálisan arányosan csökkentik az ICP-AES jelintenzitásokat. Barnes és társai azt feltételezték, hogy a szerves mátrixok hatása is hasonló, és az a következő exponenciális összefüggés szerint írható le:

$$I = I_0 \cdot e^{(A - k_1 C_1 - k_2 C_2 - \dots - k_n C_n)}$$

ahol  $I_0$  a mérendő elem jelintenzitása az univerzális kalibrációs oldat szerves mátrixában feloldva,  $I$  az ugyanolyan koncentrációjú mérendő elem jelintenzitása a mintamátrixban,  $C_i$  a mátrix

koncentrációja,  $A$  és  $k$  pedig a szerves komponenstől függő állandók. A szerzők ezeket az állandókat határozták meg különböző elemekre (Be, Mg, Fe, Ca) különböző szerves mátrixokban (tisztá xilol, és különböző tömegszázalékban diklór-metánt, hexánt, szén-diszulfidot és acetont tartalmazó xilol), és úgy találták, hogy a korrekciós tényezők értékei jó közelítéssel lineárisan változnak a mérendő elem atom- és ionvonala intenzitáshányadosának függvényében, így az utóbbi adat megmérése után a korrekciós tényező univerzálisan meghatározható, majd a korrigált jel ezután a szokott módon használható az ismeretlen koncentráció meghatározására. Az ICP-AES alkalmazásra bevezetett CAIS módszerhez hasonló módszert dolgoztak ki később Duyck és társai nyersolaj minták ICP-MS spektrometriai analíziséhez [287].

#### 4.1.1.2. Addíciós kalibrációs módszerek

**Standard addíciós módszer (SAM).** Ezt a módszert is akkor alkalmazzuk, ha a minta mátrixa befolyásolja a mérendő komponensre kapott jel nagyságát. A módszer kivitelezése során minden egyes ismeretlen mintából egy sorozatot készítünk elő, amelyek egyes tagjaihoz egyre növekvő mennyiségben addicionáljuk a mérendő komponens („spike”). A mintasorozat megmérésevel kapott grafikon (abszcissa: addicionált anyagmennyiség) adatpontjait lineáris regressziójának  $x$  tengelymetszete adja meg az ismeretlen koncentrációt (pontosabban az ismeretlen minta adott térfogatában jelenlévő anyagmennyiséget). Ennek a kalibrációnak a kivitelezése oldatmintáknál nagyon egyszerű, de porított szilárd mintáknál is megvalósítható (pl. porított standard hozzákeverésével vagy standard oldat részárításával). Ezzel a spektrometriában széles körben alkalmazott (és gyakran nem eléggé körültekintően kivitelezett) kalibrációs módszerrel kapcsolatban fontosnak tartom megjegyezni, hogy annak értelmes kivitelezése több előfeltétel teljesülését igényli. Ezek közé tartozik, hogy 1.) az addicionált anyagmennyiség értékek megválasztásához a mérendő mintabeli koncentrációjának nagyságrendjének előzetes ismerete szükséges, 2.) az analitikai jel és a koncentráció között valóban lineáris kapcsolatnak kell fennállnia (a műszer lineáris dinamikus tartományán belül kell lennünk), 3.) csak háttérkorrigált analitikai jellel ad pontos eredményt, végül 4.) mindig kettőnél több addíciós pont szükséges a kivitelezéshez, mivel az előző feltételek teljesülését csak ebben az esetben van esélyünk az addíciós grafikonon ellenőrizni. Az elmondottak miatt ez a módszer „többszörös standard addíció”-ként is ismert. Mindehhez atomspektrometriai alkalmazás esetén érdemes hozzátenni azt a feltételt is, hogy a mérendő elem addicionált kémiai formája és mintabeli kémiai formája azonos módon vegyen részt a jelképzési folyamatban. A SAM módszer előnye, hogy nem igényel külön mátrix hasonló standardek a kivitelezéshez, hiszen azokat a minta saját mátrixában alakítjuk ki. Nyilvánvaló hátrány azonban a módszer idő- és mintaigényessége.

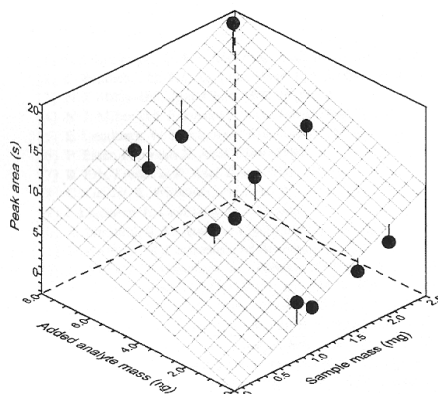
**Belső standard módszer (IS).** Ennél a módszernél a belső standard (belső referencia) a mérendő komponenssel rokon komponens, amelyet minden kalibráló és ismeretlen mintához hozzáadunk (természetesen eredetileg ezt a komponens nem tartalmazhatja számottevő mennyiségben egyik minta sem), oly módon hogy azokban azonos koncentráció legyen jelen. Fontos, hogy a mérőműszer időben párhuzamosan (de legalábbis nagyon kis időkülönbséggel, gyors szekvens üzemmódban) képes legyen mérni mind a mérendő, mint a belső standard analitikai jelét. A kalibrációs görbe felvételét ezek után a konvencionális közvetlen („indirekt”) kalibrációhoz hasonló módon végezzük, de analitikai jelként az analit és a belső standard jelének hányadosát alkalmazzuk. Ennek a módszernek az értelmét az adja, hogy általa ki lehet küszöbölni számos fizikai eredetű zavaró hatást, amely a mintabeviteli rendszerhez vagy a detektor viselkedéséhez kapcsolódik, hiszen ezek az

effektusok mindkét komponens jelét azonos irányban és hasonló mértékben befolyásolják. Vegyük azonban észre, hogy ez a módszer, amit több analitikai irodalmi forrás tévesen a kalibrációs módszerek közé sorol („belső kalibráció”), valójában egy jelkorrekciós eljárás, amit a kvantitatív mérések során alkalmaznak. A módszer alkalmazása a tömegspektrometriában, ahol a két komponens gyors, kvázi párhuzamos mérése könnyen megoldható, igen elterjedt. Az ICP-MS módszernél például rutinszerű a  $^9\text{Be}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{115}\text{In}$  és  $^{209}\text{Bi}$  izotópok alkalmazása erre a célra; a belső standard kiválasztása a mérendőéhez hasonló tömeg alapján történik [288, 289]. Itt említem meg, hogy társaimmal együtt korábban mi is kifejlesztettünk egy hasonló jelkorrekciós eljárást a szilárdmintás ETV-ICP-MS módszer számára, ami az ICP plazmában képződő argon dimer molekulaion belső standardként való alkalmazásán alapul [290].

**Általánosított standard addíció (GSAM).** Saxberg and Kowalski vezette be a standard addíció egyféle általánosított (többváltozós) fajtáját, amely alkalmas a mátrixhatások és a többkomponensű meghatározásoknál fellépő zavaró hatások korrigálására [291]. Érdekesség, hogy az atomspektroszkópiában csak később, és nem az eredeti GSAM, hanem annak egy egyszerűsített változata, amelyet Piepponen és társai vezettek be [292] a GFAAS technikában, majd Baxter és társai vizsgáltak először alaposabban [293, 294] terjedt el az 1990-es években. Ennek elsődleges oka az, hogy a GSAM bonyolult matematikai eszköztárat igényelt. A jelen értekezés szerzője az elsők között alkalmazta a módszert az SS-ETV-ICP-MS technikában [295]. Ez az egyszerűsített GSAM módszer az ismeretlen koncentrációjának kiszámítására két független változót, az analízishez használt minta mennyiségét (pl. tömegét) és a mérendő komponens addicionált anyagmennyiségét, valamint egy függő változót, az analitikai válaszjelet használja. A következő feltételezett lineáris arányosságot állítja fel a változók között:

$$R_i = B + S \times a_i + S \times C \times m_i + \varepsilon_i$$

ahol  $i = 1, 2, \dots, N$  a mérési pont sorszáma,  $R_i$  a teljes analitikai válaszjel az  $i$ -edik mérési pontban,  $a_i$  a mérendő hozzáadott anyagmennyisége az  $i$ -edik pontban,  $m_i$  a minta mennyisége az  $i$ -edik pontban,  $B$  a háttérjel (vakminta válaszjele),  $S$  az érzékenység,  $C$  az ismeretlen koncentrációja a mintában és  $\varepsilon_i$  az  $i$ -edik ponthoz tartozó hibtag. A meghatározandó regressziós paraméterek  $B$ ,  $S$  és  $C$ . A függő változó  $R$ ;  $a$  és  $m$  pedig a figyelembe vett független változók. A hibtaggal kapcsolatos szokásos feltevés az, hogy a különböző megfigyelések hibtagjai függetlenek, nulla átlaggal és közös szórásnégyzettel ( $\sigma^2$ ), valamint eloszlásuk Gauss-féle. Minimum négy megfigyelés szükséges, hogy a legkisebb négyzetek elve alkalmazásával az ismeretlen paramétereket ( $B$ ,  $S$ ,  $C$  és  $\sigma^2$ ) meghatározzuk. Geometriailag a módszer a válaszjelek alkotta térbeli pontokhoz illesztett sík felülettel ábrázolható (első közelítésben), amint az a **63. ábrán** is látható. Az ismeretlen koncentrációja nem olvasható le közvetlenül egy ilyen grafikonon; a válaszsíknak a tömegsíkkal való metszési vonala meredekségének ( $S \times C$ ) és az addíciós síkkal való metszéspont meredekségének ( $S$ ) hányadosa adja meg az ismeretlen koncentrációját.



63. ábra. Az egyszerűsített általánosított standard addíció (GSAM) módszerrel szerkesztett kalibrációs grafikon (forrás: [294]).

Ez az egyszerűsített modell nyilvánvalóan feltételezi, hogy az adott körülmények között az érzékenység ( $S$ ) állandó, azaz nem függ a koncentrációtól vagy a mátrix mennyiségétől, továbbá hogy a nonspecifikus válaszjel (háttér) nem függvénye a minta mennyiségének (ha mégis, akkor szükség van háttérkorrekcióra). Szükséges tehát ezen feltételek teljesülését előzetesen megvizsgálni, illetve dönthetünk egy általánosabb változat (pl. nemlineáris regresszió) alkalmazása mellett. Megállapították, hogy a síktól való eltérés mértékének minimalizálása érdekében célszerű minél nagyobb jel/zaj viszony mellett végezni a méréseket, súlyozni az eredményeket vagy növelni a mérési pontok számát. Az egyszerűsített GSAM módszert különösen az SS-GFAAS és ETV-ICP területén alkalmazzák [285]. Ennek az az egyik oka, hogy ezen szilárdmintás eljárásoknál a minta tömege (a mintamátrix mennyisége) jelentősen befolyásolja a mért analitikai jelet, ugyanakkor nyilván nehézkes lenne mindig *pontosan* azonos mintatömegeket kimérni minden kalibráló és ismeretlen mintából az analízis során. A szilárdmintás módszerek körében való népszerűség másik oka, hogy itt az állandó, nem nulla vakérték ( $B$ ) nem befolyásolja a meredekségeket, és így a meghatározás pontosságát, márpedig a vakérték meghatározása a szilárdmintás módszereknél nem egyszerű.

**Izotóp hígítási módszer (ID).** Ez a kalibrációs módszer a belső standard módszer egyik variációja, amikor a belső standard a kérdéses elem egyik izotópja. Ennek nyilvánvaló előnye, hogy az esetlegesen fellépő fizikai és kémiai zavaró hatások mindkét izotópot azonos módon fogják befolyásolni, így a hatásuk az izotóparány kiszámításakor kompenzálja egymást, és igen nagy pontosságú meghatározás válik lehetségessé. Az eljárás menete röviden a következő: az ismeretlen mintában meghatározzuk a meghatározandó elem két zavarásmentes izotópjának intenzitásarányát. Ezután a mintához az illető elem egyik kiválasztott izotópjának ismert mennyiségét adjuk (vagy a kérdéses elem ismert mennyiségét, az egyik izotópjára nézve dúsítva), és az előálló új izotóparányt is megmérjük. Ismerve az adalék („spike”) mennyiségét, izotóparányát, valamint a mintában az addíció előtt és után mérhető izotóparányokat, a keresett elem koncentrációja kiszámítható:

$$C_x = C_s \cdot \frac{W_s}{W_x} \cdot \frac{M_x}{M_s} \cdot \frac{A_s - R \cdot B_s}{R \cdot B_x - A_x}$$

ahol  $C_x$  a meghatározandó elem koncentrációja a mintában ( $\mu\text{g/g}$ ),  $C_s$  a meghatározandó elem koncentrációja az adalékban ( $\mu\text{g/g}$ ),  $W_s$  az adalék tömege ( $\text{g}$ ),  $M_x$  a meghatározandó elem relatív atomtömege a mintában,  $W_x$  a minta tömege ( $\text{g}$ ),  $M_s$  a meghatározandó elem relatív atomtömege az adalékban,  $A_s$  a vonatkoztató izotóp gyakorisága az adalékban,  $B_s$  a dúsított izotóp gyakorisága a

mintában,  $R$  a vonatkoztató és a dúsított izotópok mennyiségének aránya az adalékolt mintában. Mint minden eljárásnak, ennek is vannak korlátai és hátrányai. Alkalmazhatóságának alapvető korlátja például, hogy az így meghatározandó elemnek legalább két zavarásmentes izotóppal kell rendelkeznie, monoizotópos elemekre (pl. As, Na, Al, P, Mn, Co, és még további 20 elemre) tehát a módszer nem alkalmazható. Gondosan ki kell küszöbölni a spektrális zavaró hatásokat (pl. izobár hatások) és nehézkes vagy költséges egyes dúsított stabil izotópok vagy minták beszerezhetősége is. Bár az ID módszert eredetileg a termikus ionizációs tömegspektrometria (TIMS) számára fejlesztették ki [296], az utóbbi évtizedben alkalmazásainak többsége már az ICP-MS spektrometria területén születik [297, 298], köszönhetően az ICP-MS műszerek nagyobb elterjedtségének. Az alkalmazások között már nem csak elemanalízis, hanem izotópokkal jelölt (pl.  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ) szerves vegyületek meghatározása is szerepel.

**H-pont standard addíciós módszer (HPSAM).** A HPSAM módszer matematikai alapötlete az, hogy amennyiben két hullámhosszon végezzük el az addíciós kalibrációt (SAM), akkor a két kalibrációs egyenes metszéspontjának (H-pont)  $x$  koordinátája éppen a helyes koncentrációt (anyagmennyiséget) fogja megadni, amennyiben a méréshez használt két hullámhosszon a zavaró komponens analitikai jele azonos. Ehhez azonban ismernünk kell a jelenlévő zavaró komponens spektrumát, hiszen máskülönben nem tudjuk kiválasztani a megfelelő mérési hullámhosszakot. Van azonban lehetőség a módszert ismeretlen zavaró komponens esetén is kivitelezni, amint azt az eljárás kifejlesztői, Bosch-Reig és Campíns-Falcó megmutatták [299, 300]. Ennek feltétele, hogy a mérendő komponens csúcsának környezetében a zavaró komponens jele jó közelítéssel lineárisan változzon a hullámhosszal (linearitási feltétel). Szerencsés módon ennek a feltételnek a teljesülése anélkül is ellenőrizhető, hogy a zavaró komponens spektrumát ténylegesen ismernénk.

A módszer kivitelezése során legalább három hullámhosszon kell megmérnünk a spektroszkópiai jelet (abszorbanciát vagy emissziós intenzitásokat). A mérendő komponens tiszta spektrumának ismeretében a mérési hullámhosszakot úgy kell megválasztanunk, hogy azok a mérendő komponens egyik csúcsának maximumától jobbra és balra essenek ( $\lambda_1$  illetve  $\lambda_2$ ), és ezeken a jel jó közelítéssel megegyezzen. A harmadik mérési hullámhossz ( $\lambda_3$ ) az előző kettő hullámhossz átlaga lesz. A linearitási feltétel teljesülése oly módon ellenőrizhető például, hogy a fenti módon megfelelő több  $\lambda_1'$ ;  $\lambda_2'$  hullámhossz-párt választunk, majd ezen párok esetében rendre ellenőrizzük, hogy ezeken a helyeken a spektrumon átfektetett egyenesek meredeksége egyezik-e egymással. A mérés menete ezek után teljesen megegyezik a standard addíciónál (SAM) megszokottal, azaz megmérjük az ismeretlen mintát, majd az addíciós sort. Ezután mindhárom hullámhosszon felrajzoljuk az addíciós kalibrációs egyeneseket ( $R_1$  és  $R_2$ ). Készítenünk kell még egy egyenest ( $R_4$ ), amelyet az  $R_1$  és  $R_2$  pontonkénti átlagolásával kapunk. Az  $R_3$  és  $R_4$  egyenesek metszéspontja a keresett „H-pont”, aminek  $x$  koordinátája a keresett anyagmennyiséget ill. koncentrációt adja meg negatív előjellel. A HPSAM módszer rendkívül népszerű a kvantitatív molekula spektrometria területén.

#### 4.1.2. A lineáris korrelációs kalibrációs (LCM) módszer

##### 4.1.2.1. Az LCM módszer bevezetése

Az analitikai spektrometria számára kidolgoztam egy új kalibrációs módszert, amely a lineáris korrelációs koefficiens alkalmazásán alapul. A lineáris korrelációs koefficiens használata a matematikában elterjedt arra célra, hogy két adatsor közötti lineáris összefüggést ellenőrizzék. A lineáris korrelációs együttható (a továbbiakban röviden: korrelációs együttható) számítása a következő képlettel történik:

$$r = \frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_i^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

ahol  $x$  és  $y$  a két egyforma hosszúságú adatsor, amelyek értékeinek átlaga  $\bar{x}$  és  $\bar{y}$ . Az  $r$  együttható értéke  $-1$  és  $+1$  közé esik, és használható az adatsorok közötti asszociáció (korreláció) mértékének jellemzésére, hiszen míg a nulla érték teljesen korrelálatlan adatsorokat jelez, addig az  $r = 1$  teljes pozitív korrelációt (az  $x$ ;  $y$  adatpontok egy pozitív meredekségű egyenesre tökéletesen illeszkednek), az  $r = -1$  érték pedig teljes negatív korrelációt (az adatpontok egy negatív meredekségű egyenesre tökéletesen illeszkednek) jeleznek. Valós (analitikai) adatsorok esetében természetesen az  $r$  közbülső értéket vesz fel [273, 301, 302].

Ezen a ponton fontosnak tartom eloszlatni azt az analitikai irodalomban sokszor felbukkanó téves elképzelést is, miszerint a *lineáris regressziós együttható* és a *lineáris korrelációs együttható* azonos mennyiségek lennének. A valóság az, hogy ez az egyenlőség csak speciális esetekben (amikor az  $x$  és  $y$  adatsorok átlaga és standard deviációja is megegyezik) áll fenn, amint azt a statisztikai szakkönyvek rendre bizonyítják is (pl. [302]).

A korrelációs együtthatót szinte kizárólag mint általános leíró függvényt használták a tudományos irodalomban, konkrét értékének felhasználása számításokban vagy az analitikai kémiában igen ritka. Ezen ritka korai alkalmazások közé tartozik például Schlei és társainak munkája [303], amelyben az együtthatót Bose-Einstein-féle kvantum statisztikai függvények parametrizálására használták, vagy Gornushkin és Anzano néhány közös LIBS spektrometriai munkája (pl. [51, 304]), amelyben az együtthatót szilárd minták azonosítására alkalmazták.

Érdeemes azonban megfontolni, hogyan viselkedik a korrelációs együttható értéke egy olyan kvantitatív spektrometriai alkalmazásban, amelyben mindkét adatvektor egy-egy spektrum. Legyen az egyik egy tiszta „referencia” komponensnek (pl. egy fémnek) a spektruma, míg a másik adatvektor egy olyan „minta” spektruma, amely az előbbi komponenst egy másikkal valamilyen koncentráció arányban elkeverve tartalmazza (pl. biner ötvözet). Könnyen belátható, hogy minél távolabb lesz a referencia komponens koncentrációja a mintában 100%-tól, az ötvözet spektruma annál kevésbé fog hasonlítani a referencia komponens spektrumára, így a korrelációs együttható abszolút értéke is egyre kisebb, de végig pozitív lesz. Megmutatható, hogy a korrelációs együttható értéke az említett koncentráció függvényében egy monoton, korlátos, egyértékű függvény, vagyis kielégíti mindazokat a kritériumokat, amelyeket egy kalibrációs görbétől elvárunk.

Kimutattam, hogy a lineáris korrelációs együtthatóval, mint kalibrációs függvénnyel, annak legalább két ígéretes matematikai jellemzője miatt érdemes foglalkozni [D5]. Az egyik ok, hogy – amint az elemi matematikai eszközökkel megmutatható – a korrelációs együttható teljesen érzéketlen az adatsorok lineáris transzformációjára. Ez az analitikai spektrometria gyakorlatában

megfelel annak, hogy az alapvonal lineáris eltolódása vagy az érzékenység lineáris megváltozása egyáltalán nem befolyásolja a kalibrációs görbe alakját, vagyis például egy műszerben eltárolt, a korrelációs együtthatókon alapuló kalibrációs függvényt sokáig lehet alkalmazni. A másik ígéretes jellemző a függvény robusztussága; mivel a korrelációs együttható értéke nem egyetlen spektrumvonal intenzitásán alapul, hanem teljes spektrumok korrelációján, ezért a korrelációs együtthatók ismételhetsége mindig jobb (de legalább olyan jó lesz), mint az egyes spektrumvonalak intenzitásainak. A teljesség kedvéért érdemes megemlíteni a korrelációs együtthatón alapuló kalibrációs görbék azon jellemzőjét is, hogy a függvény korlátossága miatt a dinamikus tartomány realiztikusan kb. 3 koncentráció nagyságrendre korlátozódik. Ez nem jelent problémát számos alkalmazásban (például ötvözetek), ahol a releváns koncentrációk amúgy is a 0,1-100% tartományba esnek, vagy amikor méréstechnikai okok egy hasonló, mintegy 3-4 nagyságrendre korlátozzák az analitikai jel használhatóságát (pl. detektor érzékenységi görbéje, szórt fény hatása, stb.).

Az adatvektorok maszkolása, szűrése „ablakfüggvényekkel” matematikailag elterjedt megoldás az analitikai kémiában az adatok előkezelésére [271, 305]. Megmutattam, hogy az új kalibrációs módszer kivitelezése szempontjából is igen előnyös minden spektrum előzetes maszkolása, amelynek célja itt a domináns, de analitikailag haszontalan spektrumvonalak kizárása az értékelésből (ilyen például a levegőtől származó spektrumvonalak a LIBS spektrometriában), vagy a mérendő komponensek spektrumvonalai közötti szelekció, amelynek jelentőségét az alábbiakban még részletezem. A maszkolás kivitelezése igen egyszerű; a spektrumok adatvektorait megszorozzuk egy olyan adatvektorral (maszk), amely nulla és egy értékű adatokból áll. Így a spektrumban csak azon adatok maradnak meg, amelyeket a kiértékelés számára hasznosnak ítélünk (pl. zavarmentes, intenzív spektrumvonalak). A maszk generálása természetesen spektroszkópiai adatbázisok alapján (pl. NIST, Kurucz, Fassel, stb.) történhet. Én az LCM módszer későbbi alkalmazásai és jellemzése céljára kifejlesztettem egy számítógépes programot (Visual Basic programozási nyelven), ami a felhasználó analitikai spektroszkópus által megadott néhány paraméternek megfelelően és az interneten szabadon hozzáférhető NIST adatbázis felhasználásával automatikusan generálja a maszk adatvektort.

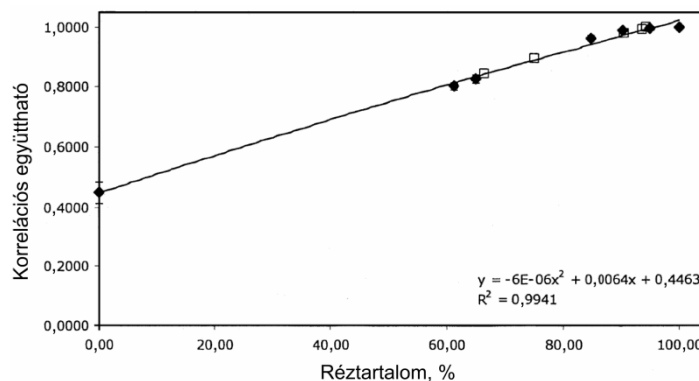
A fentiek alapján bevezettem, majd később részletesen jellemeztem és több analitikai alkalmazásban sikeresen használtam a **lineáris korrelációs módszert (linear correlation method, LCM)**, mint egy új kalibrációs módszert. A módszert először félkvantitatív kalibrációs módszerként vezettem be a LIBS spektrometriában ötvözetek vizsgálatára {D5}, azonban teljesítőképessége olyan jónak bizonyult, hogy később érdemessé vált alkalmazhatósági körét kiterjeszteni más kvantitatív analitikai spektrometriai módszerekre is.

Publikációimban ismertettem az új kalibrációs módszer gyakorlati kivitelezésének menetét és demonstráltam annak alkalmazhatóságát is a LIBS spektrometriában. Az alábbiakban két LIBS alkalmazást mutatok be, amelyek kétkomponensű mintákra vonatkoznak. Ezen kísérletek során egy 17 mJ impulzusenergiájú és 4 ns impulzushosszúságú Nd:YAG lézert (MK-367, Kigre) alkalmaztam, amelyet egy mikroszkóp objektívvel fókuszáltam a minták felületére, a felület normálisa irányából. A LIBS időintegrált emissziós spektrumokat oldalirányból, a mintafelület felett néhány milliméterrel eső magasságban gyűjtöttem egy 2048 pixeles CCD száloptikás mini spektrométerrel (SD-2000, Ocean Optics) a háttéremisszió csökkentése érdekében. A minták minden esetben analitikai tisztaságú fémek (Alfa-Aesar vagy Aldrich, USA) és bizonylatolt standard minták (NIST SRM) voltak.

Az első alkalmazásban olyan NIST gyártmányú standard Cu-Zn ötvözeteket (No. 1102 Cartridge Brass, No. 1107 Naval Brass B, No. 1108 Naval Brass C, No. 1110 Red Brass B, No. 1112 Gilding Metal A, No. 1113 Gilding Metal B, No. 1114 Gilding Metal C, No. 1115 Commercial Bronze A, No. 1116

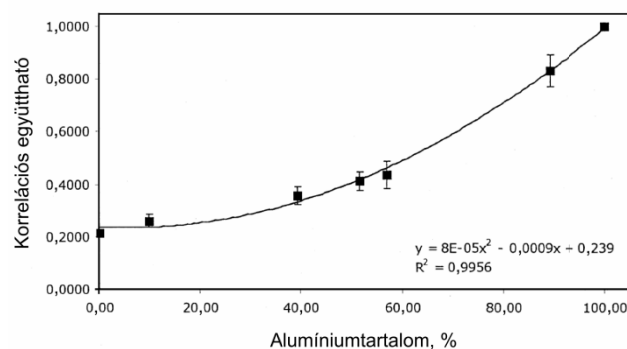


Commercial Bronze B) alkalmaztam mintaként, amelyek Cu/Zn koncentráció aránya széles tartományban változott. Ezek az ötvözetek, bár nyomszennyezőket is tartalmaznak, a kompakt LIBS spektrométer kb. 0,1% kimutatási határai miatt a jelen vizsgálatban biner ötvözetnek tekinthetők. Az ötvözetmintákat közvetlenül mértem a fent leírt LIBS spektrométerrel, tíz ismétléssel, háttérkorrekció nélkül. Elemző vonalként olyan nyolc réz és két cink vonalat választottam, amelyek intenzívek és spektrális zavarástól mentesek voltak. A felvett spektrumokat a vonalakat 5-pixel szélességben meghagyó spektrális maszkkal kezeltem, majd a definíciós képlettel a korrelációs együtthatók értékét rendre kiszámítottam a minták spektrumát a fém réz spektrumához viszonyítva. A kapott kalibrációs görbét a **64. ábra** mutatja be. Látható, hogy a görbe jól illeszthető egy másodfokú polinommal ( $R^2 = 0,9941$ ) és fém cink adatpontja is illeszkedik erre a görbére. A grafikon monoton növekvő, görbülete kicsi, analitikai célra jól használható.



**64. ábra.** Sárgaréz referencia mintákkal felvett LCM kalibrációs görbe. A hibásávok a tíz ismétlésből számított szórás adatokat mutatják.

A másik alkalmazásban kb. 10  $\mu\text{m}$  átlagos szemcseméretű alumínium és vas porokat golyósmalomban (SPEX 8000) növekvő tömegarányban összekevertem, majd 40 MPa nyomáson tablettává sajtoltam egy hidraulikus présrel (Enerpac P-39). A tablettákat itt is közvetlenül mértem a fent leírt LIBS spektrométerrel, öt ismétléssel, háttérkorrekció nélkül. A felvett spektrumokat a vonalakat 5-pixel szélességben meghagyó spektrális maszkkal kezeltem, három alumínium és három vas elemző vonalat alkalmazva, majd a definíciós képlettel a korrelációs együtthatók értékét rendre kiszámítottam a minták spektrumát a tiszta alumínium spektrumához viszonyítva.



**64. ábra.** Alumínium és vas porból pasztillázott mintákkal felvett LCM kalibrációs görbe. A hibásávok az öt ismétlésből számított szórás adatokat mutatják.

Amint az a **65. ábrán** látható, a kalibrációs görbe pontjai itt is jól illeszthetők egy másodfokú polinommal ( $R^2=0,9956$ ) és a nulla koncentrációt képviselő vas minta is jól illeszkedik a görbére. A grafikon analitikailag is hasznosítható, elfogadható görbületű, bár konkáv. Az ismételhetőség ebben az alkalmazásban valamivel rosszabb, mint az ötvözetek esetében, ami a porkeverékek nagyobb inhomogenitásával magyarázható.

A fenti alkalmazások demonstrálják, hogy az LCM módszerrel szerkesztett kalibrációs görbék analitikai célra valóban alkalmasak kétkomponensű minták esetében. Megmutattam azt is, hogy többkomponensű szilárd minták elemzésére is van lehetőség, amennyiben az analízis teljes körű (a mért komponensek koncentrációjának összege 100%, vagyis koncentrációtörtjük összege egységnyi). Ebben az esetben a kalibrációt komponens páronként kell elvégezni, vagyis először maszkolással a spektrumból csak az első két komponensre kiválasztott elemzővonalakra történő LCM kalibrációval meghatározzuk az első két komponens koncentrációarányát (*konstans<sub>1</sub>*)

$$\frac{c_1}{c_1 + c_2} = konstans_1$$

majd a második és harmadik komponens koncentrációarányának meghatározása következik hasonló módon (*konstans<sub>2</sub>*)

$$\frac{c_2}{c_2 + c_3} = konstans_2$$

és így tovább, míg az  $N - 1$  és  $N$  sorszámú komponensekig el nem jutunk

$$\frac{c_{N-1}}{c_{N-1} + c_N} = konstans_{N-1}$$

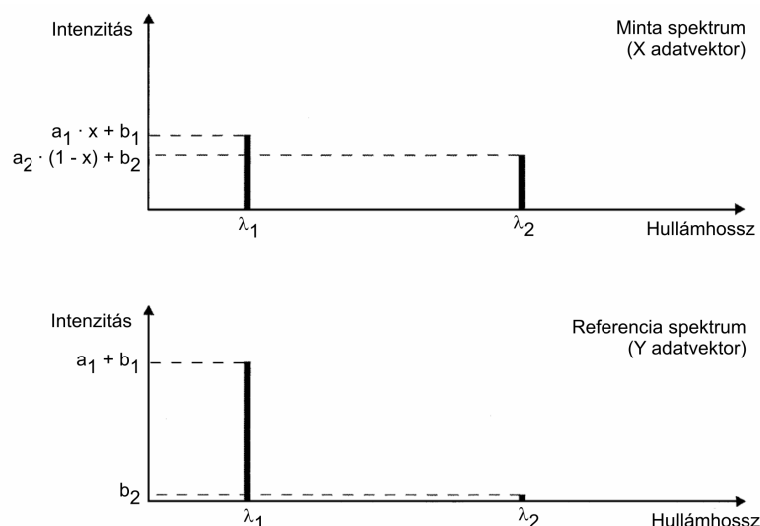
majd végül felhasználhatjuk az információt, hogy az elemzés teljeskörű, így

$$\sum_{i=1}^N c_i = 1$$

Összesen tehát  $N$  független egyenletünk van, amiből kiszámítható az  $N$  darab koncentráció ( $c_1, c_2, \dots, c_N$ ). Érdemes rámutatni, hogy a komponensek párosítását nem feltétlenül kell a fenti sorrendben haladva megtenni, a fontos az, hogy  $N - 1$  párt válasszunk, amelyben minden komponens szerepel legalább egyszer (tehát megfelelő akár a  $(c_1, c_2), (c_1, c_3), (c_1, c_4), \dots, (c_1, c_N)$  párosítás is). Ezeket a számításokat minden egyes mintában végig kell csinálni. Ez a komponensek minőségének ismeretében teljesen automatizált módon is történhet, és az alkalmazáshoz minden minta spektrumát csak egyszer kell felvenni. A többkomponensű LCM kalibrációnak természetesen hátránya, hogy az így meghatározott koncentrációk akkumulálni fogják az egyes lépésekbeli koncentrációarányok hibáit, vagyis sok komponens esetén az analíziseredmény pontossága romolhat.

## 4.1.2.2. Az LCM módszer jellemzőinek vizsgálata

Az LCM módszer jellemzőinek vizsgálatát a kalibrációs görbék alakjának matematikai vizsgálatával érdemes kezdeni. Tekintsük ehhez először a lehető legegyszerűbb analitikai spektrometriai situációt, amikor biner mintákról van szó és a spektrumokban mindkét komponens csak egy-egy vonal (pontosan egy pixelnyi szélességű csúcs a detektoron) reprezentálja. Megjegyzem, hogy ugyan mesterségesnek tűnhet ez a situáció, azonban az a fent említett spektrális maszkolás révén könnyen megvalósítható valós adatokból kiindulva. Tegyük fel továbbá, hogy a spektrumvonalak magassága (intenzitása) lineáris összefüggésben van az adott komponens koncentrációjával a mintában, és jelölje  $x$  (index nélkül) a mérendő komponens 0 és 1 közé eső koncentrációját. A vonalintenzitások tehát  $ax + b$  alakban írhatók fel, ahol  $a$  az érzékenység,  $b$  pedig a háttérintenzitás. Mivel a kiértékelés szempontjából a hullámhosszúságnak (egy adott vonal spektrumbeli abszolút pozíciójának) nincs jelentősége, ezért a jelölés könnyítésére önkényesen válasszuk a mérendő komponens elemző vonalát 1 indexűnek a spektrumokban, és legyen 2 indexű a másik komponens vonala. A spektrumok legyenek  $n$  eleműek („ $n$  pixelből állnak”), és az  $x_i$  adatok a minta, míg az  $y_i$  adatok a referencia (tiszta mérendő) spektrumának adatpontjait jelentik. Az elmondott alapadatok alapján előálló modell spektrumokat az alábbi, **66. ábra** grafikonjai szemléltetik.



**66. ábra.** Két elem egy-egy spektrumvonalát figyelembe vevő modell spektrumok az LCM módszer működésének szemléltetéséhez.

A fent leírt egyszerű esetre vonatkozóan megmutattam {D5}, hogy az  $r(x)$  kalibrációs függvény matematikai alakja a következő:

$$r(x) = \frac{\alpha \cdot x + \beta}{\sqrt{\gamma \cdot x^2 + \delta \cdot x + \epsilon}}$$

ahol  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  konstansok, amelyek az  $n, a_1, a_2, b_1, b_2$  kísérleti paraméterekből vezethetők le a következő módon:

$$\alpha = \left[ \frac{n-1}{n} \cdot (a_1^2 + a_1 b_1 - a_2 b_2) + \frac{1}{n} \cdot (a_1 a_2 + a_2 b_1 - a_1 b_2) \right] \cdot \sqrt{C}$$

$$\beta = \left[ \frac{n-1}{n} \cdot (b_1 a_1 + b_1^2 + b_2^2 + a_2 b_2) - \frac{1}{n} (b_1 b_2 + a_1 a_2 + a_1 b_2 + b_1 b_2 + a_2 b_1) \right] \cdot \sqrt{C}$$

$$C = \frac{n-1}{n} \cdot (a_1^2 + 2a_1 b_1 + b_1^2 + b_2^2) - \frac{2}{n} \cdot (a_1 b_2 + b_1 b_2)$$

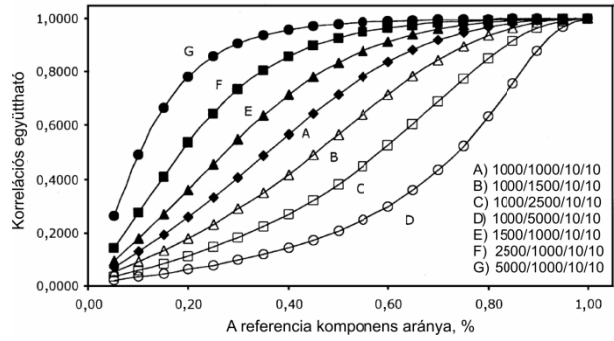
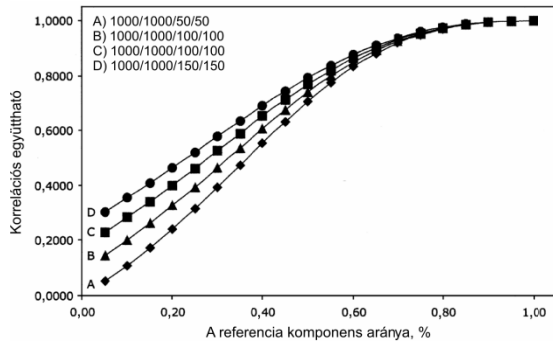
$$\gamma = a_1^2 + a_2^2 - \frac{1}{n} \cdot (a_1 - a_2)^2$$

$$\delta = \frac{2}{n} \cdot [(n-1) \cdot (a_1 b_1 - a_2^2 - a_2 b_2) - (a_1 a_2 + a_1 b_1 - b_1 a_2)]$$

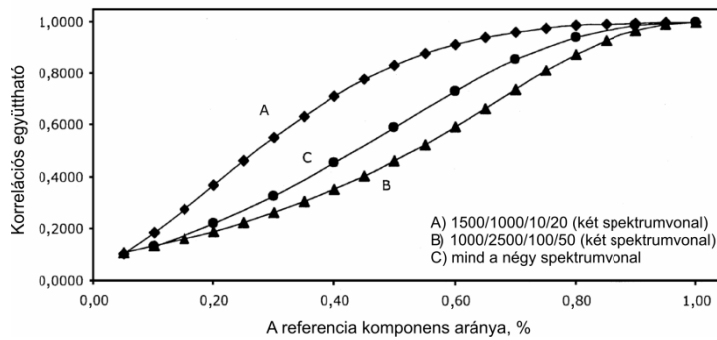
$$\varepsilon = \frac{n-1}{n} \cdot (b_1^2 + (a_2 + b_2)^2) - \frac{2}{n} \cdot (b_1 a_2 + b_1 b_2)$$

Amint látható, már ebben az egyszerű esetben is nagyon összetett a kapcsolat a kísérleti paraméterek és a kalibrációs függvény formulája között, mivel ennek a monoton, egyértékű, korlátos függvénynek a görbéje sok alakot felvehet a kísérleti paraméterek értékétől függően. Természetesen a számítások folytathatók lennének; pl. kettőnél több spektrumvonalra is végigvihetők az algebrai számítások és hasonlóan egzakt, zárt formulát kapnánk eredményül, azonban az minden bizonnyal még bonyolultabb lenne, és azt sem lenne praktikus a matematikai analízis eszközeivel vizsgálni.

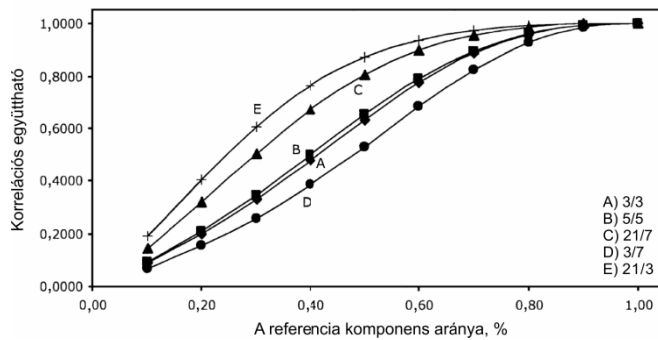
Az LCM görbék és a kísérleti paraméterek összefüggésének részletes vizsgálatát modellezett spektrumok segítségével végeztem el {D5}. A modellezés során az  $n, a_1, a_2, b_1, b_2$  paraméterek, valamint a spektrális maszk egyes jellemzőinek értékét szisztematikusan variáltam és görbeseregek felrajzolásával megvizsgáltam azoknak a kalibrációs görbe alakjára való hatását. Öt, spektrometriailag releváns paraméteregyüttes hatását vizsgáltam meg: 1) a háttérintenzitások hatását, 2) a kiválasztott elemzővonalak érzékenységének hatását, 3) a kiválasztott elemzővonalak számának hatását, 4) a spektrális maszk szélességének hatását (vagyis annak hatását, hogy hány pixel széles ablakot jelöl ki a maszk a spektrum egyes elemzővonalai körül), 5) a spektrum adatvektor hosszának ( $n$ ) hatását. A fontosabb görbeseregeket, amelyeket az egzakt formula illesztésével rajzoltam fel, a **67-69. ábrák** grafikonjai mutatják be.



67. ábra. A háttérintenzitás (bal oldalon) és a vonalak érzékenységének (jobb oldalon) hatása az LCM kalibrációs görbék alakjára. A konstansok az  $a_1/a_2/b_1/b_2$  paraméterek értékeit adják meg.



68. ábra. A figyelembevett spektrumvonalak számának hatása az LCM kalibrációs görbék alakjára. A konstansok az  $a_1/a_2/b_1/b_2$  paraméterek értékeit adják meg.



69. ábra. A spektrális maszk szélességének hatása az LCM kalibrációs görbék alakjára valós spektrumok esetén. Egy alumínium és egy cink spektrumvonalat vettem figyelembe, amelyek adatai az  $a_1/a_2/b_1/b_2$  paraméterek szerint: 1000/1300/0/0. Az Al I 309,27 nm vonal félértékszélessége 23, míg a Zn II 250,2 nm vonalé 8 pixel volt. Az ábrán látható adatok a két vonalra alkalmazott maszk szélességét adják meg pixelben.

A görbék vizsgálata alapján a következő összegző megállapításokat tettem.

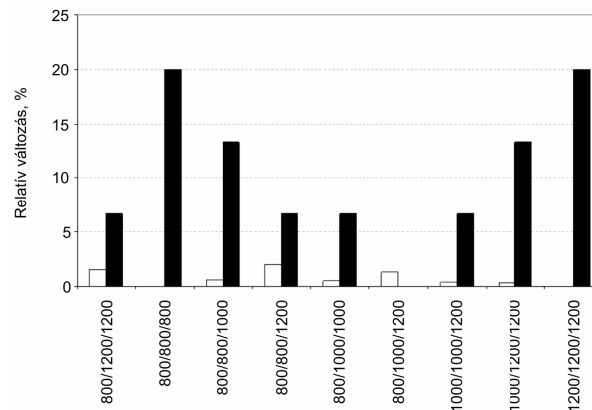
- A görbék minden esetben monoton növekszenek és gyakran mutatnak inflexiót
- A háttérintenzitások és tengelymetszet, valamint a  $y$ -terjedelem („a görbe meredeksége”) között közvetlen kapcsolat áll fenn; minél nagyobbak a háttérintenzitások, annál nagyobb a tengelymetszet értéke és annál kisebb a „meredekség” (mivel  $r(1) = 1$ ). Az individuális háttérintenzitások hatása additív.
- Általában a közel egyenlő (nagyságrendileg hasonló) vonal érzékenységek esetén a legkisebb a görbülete (legjobb a „linearitása”) a görbéknek. A vonal érzékenységek hatása nagyjából szimmetrikus; ha a referencia (mérendő) komponens vonalainak nagyobb az intenzitása, akkor a görbe konkáv alakot vesz fel, míg fordított esetben konvex lesz a görbe.
- Minél több elemző vonalat vonunk be a kiértékelésbe, annál kisebb lesz a grafikon görbülete.
- A spektrum vektorok hosszúsága (pixeleinek száma) a szokásos értékek (256 vagy több) esetén nem befolyásolja a görbék alakját.
- A spektrális maszk ablak szélessége hatással van a görbületre; minél szélesebb az ablak (a vonalprofilt a maszkolt spektrumban minél több reprezentálja) annál nagyobb lesz a görbület

Noha a görbék legtöbbször jól illeszthetők másodfokú polinommal is, az adatpontok regresszióját érdemes harmadfokú polinommal végezni, hiszen az LCM görbék gyakran mutatnak inflexió pontot. Tapasztalataim szerint jól használható a két vonal-két komponens esetére levezetett egzakt tört gyökfüggvény is, mivel az szintén elegendő szabadsági fokkal bír. A regressziós függvény megoldásához harmadfokú egyenletnél a Cardano formula használható (megmutatható, hogy mindig egy valós megoldása van az LCM esetben), magasabbrendű polinomnál pedig a fokozatos közelítés (szukszcesszív approximáció) [305, 306].

Mivel az optimális kalibrációs görbék az általános megfontolások szerint közel lineárisak és „meredekségük” a lehető legnagyobb, ezért a fenti megfigyelések alapján elmondható, hogy az LCM módszer alkalmazásához a következő kísérleti és adatfeldolgozási körülményeket célszerű alkalmazni: tetszőleges hosszúságú háttérkorrigált (vagy legalábbis minél jobb jel/háttér viszonyú) spektrumokat és minél több, nagyságrendileg hasonló intenzitású (érzékenységű) elemzővonalat, amelyek vonalprofiljából a maszkoláskor csak a csúcsmagasságot tartjuk meg (egy pixel szélességű ablakok). A paraméterek hatásának további vizsgálata például Monte-Carlo módszerrel lehetséges {D62}.

Az LCM kalibrációs módszer egyik előnye a görbék robusztussága, amit az adatpontok ismételhetőségének javulása okoz. Ezt a jellemzőt is vizsgáltam modell kísérletekben, és megmutattam, hogy a módszer valóban nagymértékben elnyomja a spektrumbeli intenzitás ingadozások hatását, ami által a korrelációs együtthatók értékek ismételhetősége jelentősen jobb lesz, mint a nyers intenzitás adatok szórása. Ebben a kísérletben három elemzővonalból álló modell spektrumokat korreláltattam egy referencia spektrumhoz, amelyben mindhárom vonal intenzitása 1000. A minta spektrumokban az egyes vonalak intenzitásainak ingadozását 20%-ra állítottam be, és azt vizsgáltam, milyen mértékben változik meg a korrelációs együttható értéke az ideális 1 értékről, miközben a vonalintenzitások minden lehetséges diszkrét kombinációnak megfelelő értéket felvesznek a tartományban. Amint az alábbi grafikonon látható (**70. ábra**), a korrelációs együttható értéke a legrosszabb esetben is csak 2%-kal változott meg (üres oszlopok), miközben az individuális vonalintenzitásokat közvetlenül használó más kalibrációs módszer eredményei 20% ingadozást mutatnának. Összehasonlításképpen a grafikonon feltüntettem azt a relatív hibát (relatív eltérést) is,

amit a vonalintenzitások *átlagát* használó más kalibrációs módszerrel tapasztalnánk (teli oszlopok); mint látható, az LCM módszer ebben az összehasonlításban is sokkal jobban teljesít.



**70. ábra.** A korrelációs együttható intenzitás-ingadozásokat csillapító hatását illusztráló modellkísérlet. A grafikon három, 20%-ban ingadozó intenzitású (800, 1000 vagy 1200 diszkrét értéket felvevő) spektrumvonalból álló spektrumnak egy 1000/1000/1000 intenzitású referencia spektrumhoz való korrelátatásakor keletkező együtthatók százalékos eltérését mutatja (üres oszlopok) az "ideális" 1 értéktől, összehasonlítva az intenzitások átlagértékének százalékos eltéréssel.

#### 4.1.2.3. Az LCM módszer analitikai alkalmazásai

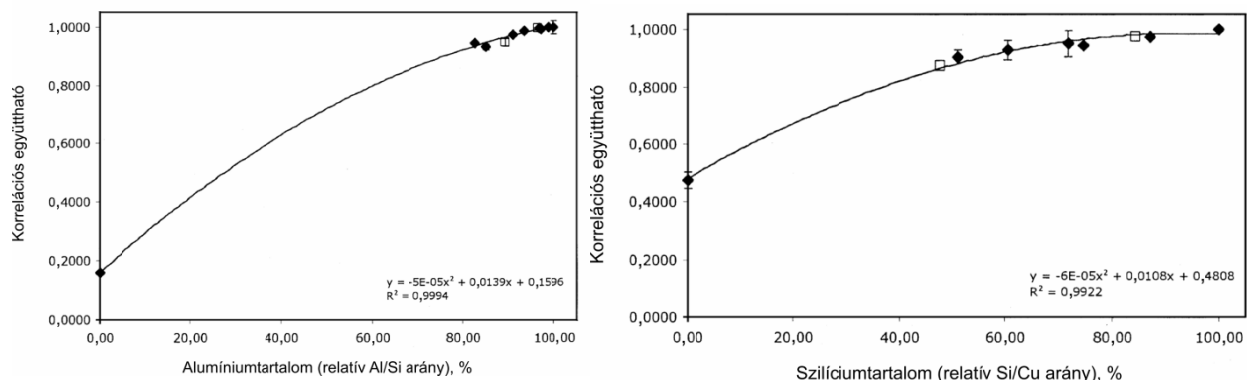
Az LCM kalibrációs módszer analitikai teljesítőképességét több spektrometriai alkalmazásban is teszteltem {D5, D12, D26, D32, D41}. Ezek során meggyőződtem róla, hogy a módszer valóban sokoldalú és a teljesítőképessége optimált körülmények nagyon jó, így az nem csak a LIBS spektrometriában és nem csak félvantitativ célokra alkalmazható. A teljesítőképesség és sokoldalúság illusztrálására az alábbiakban kiemelek két szilárd mintás LIBS alkalmazást; további alkalmazások a jelen értekezés 2.4. fejezetében is találhatóak.

A 4.1.2.1. fejezetben már bemutatam a biner Cu-Zn ötvözetekkel felvett LIBS LCM kalibrációs görbét. Az adatpontokhoz másodfokú polinomot illesztve a kvantitativ eredményeket is kiszámítottam réztartalomra vonatkozóan, ötféle Cu-Zn standard ötvözetet használva mintaként. A koncentráció és a tíz ismétlésből számított szórás eredményeket az alábbi táblázat (**71. ábra**) mutatja be. Összehasonlítóképpen feltüntettem a konvencionális, kétoldali háttérkorrekcióval kivitelezett, nettó csúcsmagasságra alapozott kalibrációval kapott eredményeket is. A konvencionális kalibrációs módszer minél jobb teljesítménye érdekében a három legintenzívebb réz spektrumvonalra kapott eredmények átlagát tüntettem fel. Az adatok alapján biztonsággal elmondható, hogy az LCM kalibrációs módszer mind a pontosság, mind a relatív szórás tekintetében jelentősen jobb analitikai teljesítményt mutatott.

| Minta     | Bizonylatolt réztartalom, % | LCM kalibrációs módszerrel |        | Klasszikus kalibrációval |        |
|-----------|-----------------------------|----------------------------|--------|--------------------------|--------|
|           |                             | Koncentráció, %            | Szórás | Koncentráció, %          | Szórás |
| Alfa      | 70                          | 67                         | 3,2    | 84                       | 21     |
| NIST 1114 | 96,45                       | 95                         | 0,2    | 119                      | 15     |
| NIST 1115 | 87,96                       | 91                         | 0,3    | 76                       | 12     |
| NIST 1112 | 93,38                       | 95                         | 0,2    | 78                       | 15     |
| NIST 1102 | 72,85                       | 76                         | 1,4    | 112                      | 28     |

**71. ábra.** Sárgaréz mintákra az LCM és klasszikus kalibrációs módszerrel kapott LIBS analitikai eredmények. A szórásadatok tíz ismételt mérésen (lövés) alapulnak.

Egy másik LIBS alkalmazásban többkomponensű alumínium ötvözetmintákat analizáltam az Al, Si és Cu tartalom meghatározása céljából. Ezek az ötvözetminták az APEX Smelter Co. (Dél-Afrika) bizonylatolt standard mintái voltak (V-14, R-14, AA-1, D-33, SM-10, TZ-3, D-28), amelyek fő komponensei az Al, Si, Cu és Zn elemek voltak (ezen elemek koncentrációjának összege meghaladta a 96% értéket). Ebben az alkalmazásban az LCM módszer többkomponensű mérésekre való alkalmazhatóságát teszteltem a korábban leírt, páronkénti szukszcesszív maszkolási technika bevetésével. A méréseket a 4.1.2.1. fejezetben leírt kísérleti elrendezésben végeztem el. A kalibrációt az Al-Si és Si-Cu párosítással hajtottam végre, itt is öt pixel széles ablakszélességet alkalmazva, előbb az Al II 281,62 nm és Si I 288,16 nm, majd a Si I 288,16 nm, Si I 243,51 nm és Cu II 254,48 nm hullámhosszúságú elemzővonalakra. A kapott kalibrációs görbéket, amelyeket a fent említett standardekkel és tiszta elemi mintákkal vettem fel, az alábbi grafikonok mutatják be. Látható, hogy az adatpontok szórása itt is igen kicsi és a másodfokú függvény regressziója egészen jó ( $R^2 \geq 0,9922$ ) annak ellenére, hogy az ötvözetek koncentrációaránya nem egyenletesen fedte le a 0-100% tartományt.



**72. ábra.** Többkomponensű alumínium referencia mintákkal felvett LCM kalibrációs görbék. A hibásávok az öt ismétlésből számított szórás adatokat mutatják.

A TZ-3 és D-28 jelű mintákat ismeretlen mintaként használva, a fenti kalibrációs görbék adatai alapján kiszámítottam ezekben az Al/Si és Si/Cu koncentrációarányokat és az Al, Si és Cu elemek koncentrációját is, valamint ezen adatok szórását. Az eredmények azt mutatták, hogy a koncentrációarányok pontossága és RSD% értékei egészen jók annak ellenére, hogy a Si és Cu kis



koncentrációjú elemek ( $\leq 3,5\%$ ) a mintákban. Az individuális koncentrációk számítása már kisebb pontosságot hozott, főként a kisebb koncentrációjú két elem esetében. Ez egyértelműen a hibák akkumulációjának tudható be, amit a szukszcesszív meghatározási technika okoz, amint azt az előző fejezetben említettem (**73. ábra**).

| Elem      | Az eredményt szolgáltatta | TZ-3 jelű ötvözet |        | D-28 jelű ötvözet |        |
|-----------|---------------------------|-------------------|--------|-------------------|--------|
|           |                           | Koncentráció, %   | Szórás | Koncentráció, %   | Szórás |
| Alumínium | Bizonylat                 | 87,25             | -      | 81,55             | -      |
|           | LCM kalibráció            | 90                | 2,4    | 76                | 3,3    |
|           | Klasszikus kalibráció     | 99                | 11     | 105               | 29     |
| Szilícium | Bizonylat                 | 3,20              | -      | 9,66              | -      |
|           | LCM kalibráció            | 1,9               | 1,2    | 13                | 4,1    |
|           | Klasszikus kalibráció     | 2,1               | 0,02   | 13                | 0,7    |
| Réz       | Bizonylat                 | 3,50              | -      | 1,76              | -      |
|           | LCM kalibráció            | 1,8               | 1,2    | 3,6               | 0,9    |
|           | Klasszikus kalibráció     | -                 | -      | 4,1               | 0,2    |

| Elemek | Ötvözet jele | Bizonylatolt koncentráció arány | LCM kalibrációval kapott koncentráció arány |        |
|--------|--------------|---------------------------------|---|--------|
|        |              |                                 | Érték, %                                    | Szórás |
| Al/Si  | TZ-3         | 96,46                           | 98  | 1,3    |
|        | D-28         | 89,41                           | 85  | 4,4    |
| Si/Cu  | TZ-3         | 47,76                           | 49  | 5,6    |
|        | D-28         | 84,59                           | 78  | 8,9    |

**71. ábra.** Alumínium ötvözetmintákra az LCM és klasszikus kalibrációs módszerrel kapott LIBS analitikai eredmények (felső táblázat) és az LCM módszer eredményeiből számolt koncentráció arányok (alsó táblázat). A szórásadatokat öt ismételt mérésen (lövés) alapulnak.

Összefoglalóan megállapítható, hogy az LCM kalibrációs módszer az analitikai spektrometriában jól alkalmazható a koncentrációarányok, illetve szilárd minták esetén az abszolút koncentrációk meghatározására. Pontossága és precizitása néhány komponens és optimált körülmények esetén eléri vagy meghaladja a hagyományos kalibrációs módszerrel elérhető szintet, emellett robusztussága is kiemelkedő. Hátrányaként a közepes dinamikus tartomány (kb. 3 koncentráció nagyságrend) és a kalibrációs görbék magasabb rendű polinomokkal leírható alakja említhető meg.

#### 4.1.3. Az általánosított lineáris korrelációs kalibrációs (GLCM) módszer

##### 4.1.3.1. A GLCM módszer bevezetése

Az LCM módszer egyes sajátosságai, amelyek például a kisszámú komponenst tartalmazó szilárd minták számára teljesen megfelelnek, megakadályozzák annak általános használatát oldatmintás analitikai spektrometriai alkalmazásokban. Egy „általános” oldatmintás spektroanalitikai feladat kapcsán ugyanis 1.) sok komponens van jelen a mintákban, és ezek közül legtöbbször csak néhányat kell meghatározni (az analízis nem teljeskörű), 2.) a komponensek koncentrációja között több nagyságrendnyi különbség is lehet (pl. nyomanalízis), 3.) az oldatminták hígulása nem okozza a korrelációs együttható megváltozását, ezért abszolút koncentrációk az LCM módszerrel nem határozhatók meg. Megmutattam, hogy kisebb változtatások bevezetésével ezek az akadályok

elháríthatók és a módszer oldatminták számára is általánosítható; bevezetem az **általánosított lineáris korrelációs módszert (generalized linear correlation method, GLCM)** {D12, D45}.

Az általánosított korrelációs módszer az LCM módszertől elsősorban abban tér el, hogy a GLCM módszer egy belső „referencia” komponens alkalmaz. Belátható ugyanis, hogy amennyiben a kalibráló és ismeretlen oldatmintákhoz egy alkalmasan megválasztott állandó koncentrációjú és minőségű referencia komponens ( $R$ ) adcionálunk, akkor mind a nyomanalízissel, mind az abszolút koncentrációkkal kapcsolatos probléma megszűnik. A referencia komponensnek egy a mintákban számottevő mennyiségben eredetileg nem jelenlevő anyagnak kell lennie, amelynek koncentrációját úgy kell beállítanunk, hogy az adott meghatározandó komponenssel nagyságrendileg hasonló legyen (illetve azzal nagyságrendileg összemérhető nagyságú spektroanalitikai jeleket, pl. vonalintenzitásokat szolgáltatson). Ehhez némi előzetes ismerettel kell rendelkezni a mintáról, de ezek az információk olyanok, amelyekkel majdnem minden más kalibrációs módszer esetében is rendelkezni kell. A kalibrációt nyilván minden komponensre külön el kell végeznünk. A belső referencia komponens lehet minden meghatározandó komponens számára azonos (ha a koncentrációk nagyságrendje ezt lehetővé teszi), de lehet különböző is; fiziko-kémiai jellemzői azonban nem játszanak komoly szerepet, ellentétben más belső vonatkozó jeleket alkalmazó jelkorrekciós eljárásokkal szemben. Az ismeretlen minták mérésekor az abszolút koncentráció ezek után a GLCM kalibrációs görbéről leolvasott koncentrációarány és a referencia komponens ismert koncentrációja alapján könnyen kiszámítható.

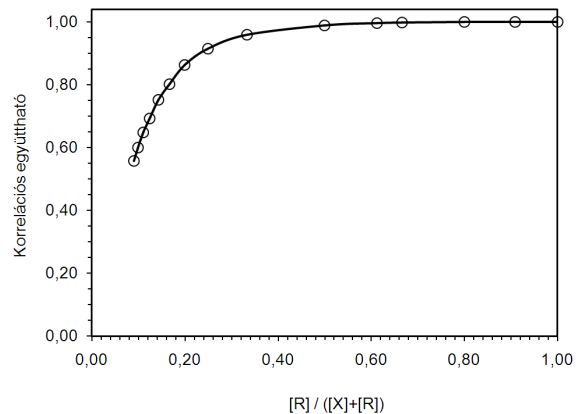
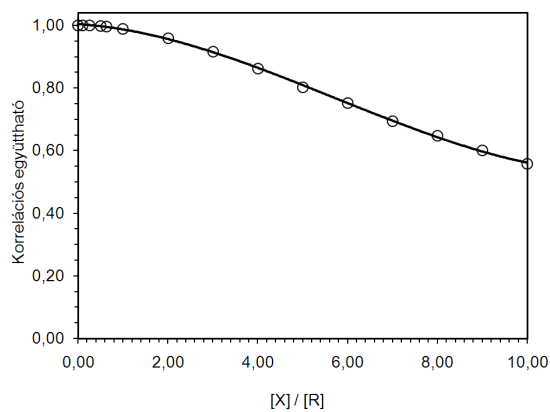
A másik módosítás, hogy a GLCM grafikonok abszcisszáján az  $[X]/[R]$  arányt célszerű feltüntetni. Ez a változtatás, azon túl, hogy logikus - hiszen többé már nem biner mintákról van szó - a görbék alakjára is előnyös hatással van, amint azt a következő fejezetben bemutatom. Mivel az  $[R]$  koncentráció állandó, ezért elvben az abszcissza közvetlenül  $[X]$ -re nézve is átskálázható, azonban érdemes mindig emlékezni rá, hogy itt valójában továbbra is koncentráció arányt határozunk meg.

#### 4.1.3.2. A GLCM módszer jellemzőinek vizsgálata és alkalmazásai

A GLCM módszer jellemzőit és teljesítőképességét két oldatmintás ICP-MS, és egy UV-Vis oldatabsorpciós spektrofotometriás alkalmazásban is vizsgáltam {D12, D45}. Ezekben az alkalmazásokban harmadfokú polinommal illeszttem a kalibrációs adatpontokat és a Cardano formulával számítottam ki az ismeretlen minták koncentrációt. Az analitikai pontosság tesztelését a held-out (kizárásos teszt) metodikával végeztem.

Az UV-Vis oldatabsorpciós alkalmazásban a malachitzöld és szafranin T színezékeket vizsgáltam, ezúttal a malachitzöld színezéket belső referencia komponensként használva. A spektrális maszkban a jó zavarmentességgel mérhető 525 és 625 nm hullámhosszúságú csúcsok körül elhelyezett, 2 nm szélességű ablakokat használtam. A mért koncentrációk a  $\mu\text{mol/L}$  tartományba estek és a meghatározás relatív hibája nagyságrendileg összevethető koncentrációk esetében kisebb volt, mint 4,6%. A kalibrációs görbe alakját az alábbi grafikon mutatja be. Jól látható, hogy a görbe monoton csökkenő lefutású, ami az  $[X]/[R]$  abszcissza következménye. A kalibrációs adatok y-terjedelme viszonylag kicsi, de előnyösen kicsi a görbület mértéke is (**74. ábra**).

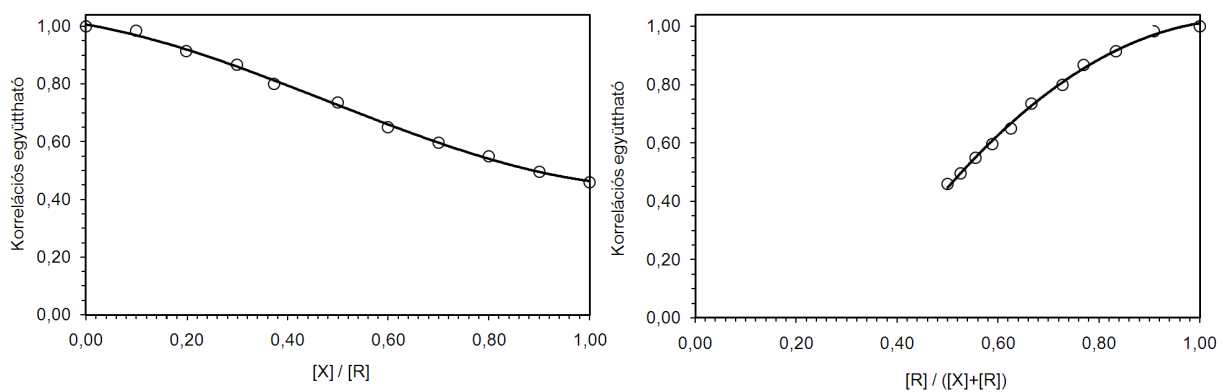
| Mintajel | [R], $\mu\text{mól/L}$ | [X], $\mu\text{mól/L}$ | [X]/[R] | [R]/([X]+[R]) | Eredmény [X], $\mu\text{mól/L}$ | Hiba, $\mu\text{mól/L}$ |
|----------|------------------------|------------------------|---------|---------------|---------------------------------|-------------------------|
| Ref.     | 28,42                  | 0,00                   | 0,00    | 1,00          | -                               | -                       |
| 1A       | 8,53                   | 0,85                   | 0,10    | 0,91          | 2,63                            | 1,78                    |
| 1B       | 8,53                   | 2,13                   | 0,25    | 0,80          | 3,09                            | 0,96                    |
| 1C       | 8,53                   | 4,26                   | 0,50    | 0,66          | 4,15                            | -0,11                   |
| 1D       | 8,53                   | 5,40                   | 0,63    | 0,61          | 4,96                            | -0,44                   |
| 1E       | 8,53                   | 8,53                   | 1,00    | 0,50          | 7,62                            | -0,91                   |
| 1F       | 8,53                   | 17,05                  | 2,00    | 0,33          | 16,29                           | -0,76                   |
| 1G       | 8,53                   | 25,58                  | 3,00    | 0,25          | 25,23                           | -0,34                   |
| 1H       | 8,53                   | 34,10                  | 4,00    | 0,20          | 34,34                           | -0,23                   |
| 1I       | 8,53                   | 42,63                  | 5,00    | 0,17          | 43,55                           | 0,92                    |
| 1J       | 8,53                   | 51,16                  | 6,00    | 0,14          | 51,17                           | 0,01                    |
| 1K       | 8,53                   | 59,68                  | 7,00    | 0,12          | 60,02                           | 0,34                    |
| 1L       | 8,53                   | 68,21                  | 8,00    | 0,11          | 67,38                           | -0,83                   |
| 1M       | 8,53                   | 76,73                  | 9,00    | 0,10          | 75,97                           | 0,77                    |
| 1N       | 4,26                   | 42,63                  | 10,00   | 0,09          | 43,22                           | 0,59                    |



**74. ábra.** A GLCM kalibrációs módszer alkalmazása malachitöld ( $R$ ) és szafranin T ( $X$ ) színezék elegyének meghatározására, UV-Vis spektrofotometriás spektrumok felhasználásával. A felső táblázat az elegyek összetételét és az eredményeket mutatja be. A bal alsó grafikon a GLCM kalibrációs görbét, míg a jobb alsó grafikon összehasonlításképpen az LCM kalibrációs görbét mutatja be.

Az első ICP-MS alkalmazásban a  $^{75}\text{As}$  volt a mérendő komponens és a  $^{31}\text{P}$  a referencia komponens. A tömegspektrumokat egy Finnigan MAT/Sola ICP-MS műszeren vettem fel, a 28,50-79,00 amu tartományban, 0,125 amu felbontás mellett. A ppm koncentrációjú oldatmintákat ICP minőségű monoelemes standard oldatokból készítettem hígítással és keveréssel. A spektrális maszk ablakai három pixel szélességűek voltak. A GLCM módszerrel kapott abszolút koncentrációk hibája itt is kisebb volt, mint 5%, a nyomnyi mért koncentrációk ellenére. A kalibrációs görbe alakja ismét kis terjedelmű, monoton csökkenő, és sokkal jobb „linearitású”, különösen az LCM módszernél használt koncentrációtört abszcisszájú görbéhez képest, amit összehasonlításképpen szintén bemutatok (**75. ábra**).

| Mintajel | [R], mg/L | [X], mg/L | [X]/[R] | [R]/([X]+[R]) | Eredmény [X], mg/L | Hiba, mg/L |
|----------|-----------|-----------|---------|---------------|--------------------|------------|
| Ref.     | 10,00     | 0,00      | 0,00    | 1,00          | -                  | -          |
| 2B       | 5,00      | 1,00      | 0,20    | 0,83          | 1,06               | 0,06       |
| 2C       | 2,50      | 1,50      | 0,60    | 0,63          | 1,54               | 0,04       |
| 2D       | 5,00      | 4,00      | 0,80    | 0,56          | 3,95               | -0,05      |
| 2E       | 3,00      | 3,00      | 1,00    | 0,50          | 3,00               | 0,00       |
| 2F       | 10,00     | 1,00      | 0,10    | 0,91          | 0,96               | -0,04      |
| 2G       | 10,00     | 3,00      | 0,30    | 0,77          | 2,83               | -0,17      |
| 2H       | 10,00     | 5,00      | 0,50    | 0,67          | 4,82               | -0,18      |
| 2I       | 10,00     | 7,00      | 0,70    | 0,59          | 7,04               | 0,04       |
| 2J       | 10,00     | 9,00      | 0,90    | 0,53          | 9,04               | 0,04       |
| 2K       | 10,00     | 3,74      | 0,37    | 0,73          | 3,85               | 0,11       |



**75. ábra.** A GLCM kalibrációs módszer alkalmazása nyomnyi  $^{75}\text{As}$  ( $X$ ) és  $^{31}\text{P}$  ( $R$ ) meghatározására, ICP-MS spektrumok felhasználásával. A felső táblázat az oldatok összetételét és az eredményeket mutatja be. A bal alsó grafikon a GLCM kalibrációs görbét, míg a jobb alsó grafikon összehasonlításképpen az LCM kalibrációs görbét mutatja be.

A másik oldatmintás ICP-MS alkalmazásban a GLCM kalibrációt  $^{75}\text{As}$ ,  $^{112}\text{Cd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  izotópok meghatározására használtam  $^{115}\text{In}$  belső referencia alkalmazásával. A spektrumokat ezúttal a 8,0-209,0 amu tartományban vettem fel, az oldatok koncentrációi ismét a ppm tartományban változtak. Az eredményeket az alábbi táblázatban mutatom be (**76. ábra**). Látható, hogy a módszer ismét kvantitatív célra megfelelő pontosságú koncentrációkat szolgáltatott mindhárom elemre vonatkozóan (a mérési hiba itt is  $\leq 5\%$  értékkel jellemezhető). A kalibrációs görbék linearitása most is jelentősen javult az  $[X]/[R]$  abszcisszának köszönhetően mindhárom elemre.

| Mintajel | A minta összetétele, mg/L |       |      |       | Eredmények, mg/L |      |      |
|----------|---------------------------|-------|------|-------|------------------|------|------|
|          | In                        | As    | Cd   | Pb    | As               | Cd   | Pb   |
| Ref.     | 1,00                      | 0,00  | 0,00 | 0,00  | -                | -    | -    |
| 3A       | 1,00                      | 1,00  | 0,20 | 1,00  | 0,85             | 0,21 | 1,16 |
| 3B       | 1,00                      | 2,00  | 0,40 | 2,00  | 1,96             | 0,43 | 2,06 |
| 3C       | 1,00                      | 3,00  | 0,60 | 3,00  | 2,86             | 0,62 | 2,97 |
| 3D       | 1,00                      | 4,00  | 0,80 | 4,00  | 4,06             | 0,80 | 4,08 |
| 3E       | 1,00                      | 5,00  | 1,00 | 5,00  | 4,97             | 0,97 | 5,12 |
| 3F       | 1,00                      | 10,00 | 2,00 | 10,00 | 10,01            | 2,00 | 9,97 |
| 3G       | 1,00                      | -     | 5,00 | -     | -                | 5,01 | -    |
| 3H       | 2,50                      | 3,75  | 0,75 | 3,75  | 4,06             | 0,79 | 3,62 |
| 3I       | 2,00                      | 5,00  | 1,00 | 5,00  | 5,28             | 1,02 | 4,41 |

**76. ábra.** A GLCM kalibrációs módszer alkalmazása egy multielemes oldat meghatározására ICP-MS spektrumok felhasználásával, amelyben a  $^{75}\text{As}$ ,  $^{112}\text{Cd}$  és  $^{208}\text{Pb}$  izotópok töltötték be a mérendő ( $X$ ) és a  $^{115}\text{In}$  a referencia komponens ( $R$ ) szerepét.

Összefoglalóan elmondható, hogy a bevezetett GLCM kalibrációs módszer a vizsgálataim szerint jó pontossággal, általánosan használható módszer oldatminták kvantitatív meghatározására. Az eredeti LCM módszeren végrehajtott módosítások nemcsak az oldatminták elemzését teszik lehetővé széles koncentráció tartományban, hanem egyszerűsíti és pontosabbá teszi a többkomponensű minták elemzését is, amihez hozzájárul a GLCM kalibrációs görbék kisebb görbülete is. A módszer szokatlan jellemzője ugyanakkor a monoton csökkenő lefutású kalibrációs görbék alakja.

## 4.2. Jelnormalizációs eljárások a LIBS spektrometriában

### 4.2.1. A jelnormalizációs eljárások rövid irodalmi áttekintése

A LIBS spektrometria egyik analitikai problémája, hogy a spektrumvonalak intenzitásának ismételt mérésénél a mérés pontossága viszonylag gyenge. Erről a jelenségről és okairól a 2. fejezetben már részletesen írtam. A probléma orvoslására két kézenfekvő megoldás kínálkozik: nagyszámú (pl. 50-500 db) spektrum átlagolása a statisztika javítására, vagy egy alkalmas jelnormalizációs eljárás használata. Az első megoldás előnye egyszerűségében rejlik, valamint abban, hogy a minta esetlegesen jelenlévő inhomogenitásának hatását is csökkenti; hátránya ugyanakkor, hogy jelentősen megnöveli az analízis idő- és mintaigényét, ráadásul praktikusán csak motorizált mintamozaító mechanikával (rotációs vagy lineáris transzlációs asztal) kivitelezhető. Ezen okok miatt a jelnormalizációs eljárások vonzereje nem elhanyagolható; így kidolgozásukra a LIBS spektrometria irodalmában számos próbálkozást lehet találni.

A jelnormalizáció koncepciója nyilvánvalóan az, hogy a mérendő spektrumvonal intenzitását egy olyan referencia értékkel osztjuk, amelyet úgy választunk meg, hogy az a mérendő analitikai jel nagyságával a kísérleti körülmények függvényében hasonló irányban és mértékben változzon. Ezt a célt alapvetően kétféleképpen érhetjük el: vagy az analitikai spektrometriában megszokott módon egy **belső standard** (egy kémiai komponens, amit a mintához mi adunk hozzá, vagy abban már eleve jelen van) jelét használjuk, vagy pedig egyéb kísérleti adatokból (pl. atmoszferikus lézer abláció esetében az ablációt kísérő akusztikus hatásból) származtatott **referencia jel** szolgálhat a

normalizáció alapjául. Mint látni fogjuk, a két megoldás közül az előző kivitelezési lehetőségei szilárd minták esetében korlátozottak, ezért a LIBS spektrometriában inkább a referencia jelek használata terjedt el. A fontosabb LIBS jelnormalizációs eljárásokat az alábbiakban röviden ismertetem, mielőtt saját ide vonatkozó eredményeimet adnám közre. További módszerek például Zorov és társai friss lézer ablációs összefoglaló közleményében [307] olvashatók.

**Normalizáció belső standard használatával.** A belső standard használatán alapuló megoldások lényegében a Gerlach és Schweitzer által 1929-ben az emissziós spektroszkópia számára leírt belső standard módszer variációinak tekinthetők [308]. Szilárd mintáknál egy ismert és közel állandó koncentrációjú mátrix alkotóelem használható belső standardként. A belső standard módszerének használhatósága nagymértékben függ a megfelelő spektrumvonal kiválasztásától; hasonló felső energiaszinttel rendelkező átmenetek és azonos ionizációs fokú specieszek használata kedvezőbb. Az emissziós jelnek ezen túl a plazma ugyanazon régiójából, azonos időben kell származnia, és célszerű az elemek szelektív párolgásának hatását is tekintetbe venni. Mivel elég bonyolult minden követelménynek eleget tenni, ezért az optimális vonalpárok kiválasztása csak az analitikai és a referencia vonalak közötti korreláció előzetes tanulmányozása révén lehetséges. A belső standardként használt komponens mintabeli eloszlásának homogenitása is befolyásolja a sikerességet [307]. Mindazonáltal a belső standard módszer viszonylag népszerű a kvantitatív LIBS spektrometriában; használták már többek között acél minták (belső standard: vas; [309]), tablettázott gyógyszerminták (belső standard: szén; [71]) és márvány minták (belső standard: kalcium; [310]) elemzésére is.

**Az akusztikus hullám jelének referenciaként való használata (shockwave acoustic signal, SAS).** Az atmoszférikus körülmények között keltett lézer indukált plazmák esetében a fényjelenséget mindig kíséri hangjelenség is. Ennek egyik oka a szilárd mintára kifejtett mechanikai hatás, amit az abláció (anyagkilökődés) idéz elő, másik oka pedig az, hogy a minta gőzeinek a környező gázba való expanziója lökéshullámot idéz elő, ami a gázfázisban tovább terjed. A LIBS plazma által generált akusztikus hullámok detektálása a közelben elhelyezett mikrofon vagy a céltárgy felületével közvetlen kontaktusba hozott piezoelektromos szenzor révén is lehetséges.

A legelső LIBS tanulmány ennek az akusztikus referencia jelnek a normalizációban való felhasználásáról Chen és Yeung által készült [311], akik jó korrelációt állapítottak meg az első akusztikus csúcs magassága és acél mintában mért Mn I 403,1 nm-es emissziós vonal intenzitása (és területe) között. Az első keskeny akusztikus csúcsról megállapították, hogy intenzitása jobban korrelál, mint a többi csúcs, aminek valószínű oka az, hogy ezt az első csúcsot az akusztikus hullám reflexiói és keveredése nem befolyásolja. Újabb vizsgálatok [312, 313] megállapították, hogy az akusztikus hullám frontjában a nyomásesés maximális értéke lineárisan arányos az ablált tömeggel és ebből következően az akusztikus hullámforma amplitúdója is arányos az ablált tömeggel. Ma az általában oszcilloszkóppal rögzített akusztikus hullámformából három matematikai módszerrel szokás a referencia jelet származtatni: 1.) az első akusztikus csúcs amplitúdója vagy területe; 2.) gyors Fourier-transzformációval (FFT) kapott frekvencia spektrum bizonyos csúcsainak abszolút vagy relatív intenzitása és 3.) a teljes (integrált) intenzitás (esetleg ennek négyzete, ami az energiával arányos) egy kiválasztott időablakon belül a hullámforma mentén [307].

A LIBS spektrumokban főként kisebb késleltetési időknél és hosszabb integrációs időknél jelentkező folytonos spektrális háttér az elektronok fékezési és rekombinációs sugárzásától származik, ez viszont áttételesen függ a detektálás során fennálló (tranzien) plazma hőmérséklettől, pontosabban a  $T_e$  elektronhőmérséklettől [314, 315], amit viszont a lézer-anyag kölcsönhatás

nagymértékben befolyásol. Így több kutatóban felmerült, hogy ez a folytonos spektrális háttér valahogyan felhasználható lehet jelnormalizációs célokra, sőt akár a mátrixhatás csökkentésére is.

A LIBS emissziós vonalintenzitások és a közvetlenül a vonalak mellett mérhető háttér emisszió közötti korreláció normalizációs célokra való használatára vonatkozó első próbálkozás Xu és társai nevéhez fűződik [316], akik korrelációt véltek felfedezni egyes vizsgált Zn és Cd vonalak nettó intenzitása és a spektrumvonalak közelében mérhető háttérintenzitás között, a regressziós egyenest meredekségét pedig a mérendő elem koncentrációjával találták arányosnak; lényegében tehát a vonalas és háttéremisszió arányának használatát javasolták. Ezt a normalizációs módszert később Gornushkin és társai is részletesen vizsgálták [317], akik azonban azt nem tartották általánosan alkalmazhatónak és azt is tapasztalták, hogy ezáltal a kalibrációs görbék linearitása is jelentősen rosszabbodott. Az irodalomban több tanulmány is fellelhető, amelyek a módszer alkalmazhatósága tekintetében pro [318, 319] és kontra [47, 320] álláspontot foglalnak el, ezért az valóban nem tűnik minden esetben hasznosnak.

Egy másik referencia jel származtatási lehetőséget jelent az emissziós intenzitás egy spektrális ablakban (akár a spektrométer teljes mérési tartományában) történő integrációja által előállt teljes hullámhossz-integrált fényemisszió (**total integrated light, TIL**), ami ma a digitális kiolvasású spektrométerek segítségével könnyen kinyerhető. Ennek a módszernek az a plauzibilis feltevés szolgáltat alapot, miszerint azonos kísérleti körülmények között a fényemisszió formájában távozó energia állandó, hiszen annak forrása a lézer fényimpulzus, annak energiája pedig (elvben) minden impulzusra azonos (a termikus veszteségek is állandóak). Érdeemes megjegyezni, hogy itt a hullámhossz szerinti integráció nyilvánvalóan kiterjed minden spektrális komponensre, így a mérendő spektrumvonalakra is, továbbá hogy érdemes a spektrális adatgyűjtést az idő függvényében is integrálni. A módszert Bolger javasolta először [321], a kőzetminták felületi egyenetlenségei által okozott jelingadozás korrekciójára. A normalizáció további előnyös hatásaként azt is megállapította, hogy a kalibrációs görbék linearitása is javult. Body és Chadwick [322] vizsgálatai is igazolták a TIL jel és a lézer impulzusenergia közötti erős korrelációt - egyfajta, a plazmakeltéshez köthető küszöbhatás figyelembevételével. Kurniawan és társai [323] szintén eredményesen használták a módszert, ezúttal Au-Ag-Cu ötvözetek vizsgálatára.

Az impulzusüzemű lézerek impulzusenergia stabilitása általában nem túl jó; még a jó minőségű lézerek esetében is 3-5% ingadozás várható. Mivel az impulzusenergia (illetve a teljesítménysűrűség), kihat az emissziós intenzitásokra is, ezért a LIBS analitikai jelek szórásának egy része az impulzusenergia szórásából származhat. Ettől az ötlettől vezérelve egyes kutatók azt is megvizsgálták, számottevő javulás érhető-e el **az impulzusenergia monitorozásával és jelnormalizációra való felhasználásával (laser pulse energy, LPE)**. Az egyik ide vonatkozó vizsgálatsorozat Castle és társai nevéhez fűződik [47], akik azonban azt találták, hogy az impulzusenergia szórása csak kis szerepet játszik a jelintenzitások szórásában. Wisburn és társai [31] is megvizsgálták a kérdést az impulzusenergiát széles, a 0-320 mJ tartományban variálva és azt állapították meg, hogy a vonalintenzitások jel/zaj viszonya kb. 100 mJ értékig javult, majd azt követően közel állandó maradt. Cabalin és Laserna [26] is hasonló megfigyelést tett, amikor többféle, nagymértékben eltérő termikus jellemzőkkel bíró fém minta segítségével megállapították, hogy a kezdeti lineáris összefüggést követően az emissziós intenzitások értéke nem nőtt tovább az impulzusenergiával, továbbá hogy a minta termikus jellemzőknek meghatározó szerepe van a lineáris tartomány méretében. Ezen megfigyelések összegzésekképpen elmondható, hogy az impulzusenergia szerinti normalizáció a jelingadozás csökkentésére nem, de a jel/zaj viszony javítására felhasználható.

A lézerrel segített ionizációs spektrometria (laser enhanced spectrometry, LEI) jelképzési módszerét felhasználva, egyes kutatók a LIBS plazma jellemzésére, illetve jelnormalizációjára javasolják használni **azt az áramjelet, ami egy síklapokkal határolt feltöltött kondenzátor kapacitásának hirtelen megváltozásából származik, amennyiben a plazmát egy ilyen kondenzátor belsejében hozzák létre**. A jelenség oka az, hogy a plazma nagymennyiségű töltéshordozót hoz lokálisan létre, ami a kondenzátor lemezein a töltések tranziens redisztribúcióját okozza [324]. A módszer elterjedése annak nyilvánvaló technikai nehézsége miatt az analitikai alkalmazásokban nem várható, azonban az eddig született első analitikai tanulmányok (amelyek folyadék és aeroszol mintákkal foglalkoztak) az emissziós jelek ingadozásának és a kalibrációs görbék linearitásának javulásáról számoltak be [325, 326, 327].

Végezetül megemlíthető még **a Mye szóráson alapuló normalizáció lehetősége** is, amelyet Russo és társai javasoltak [13]. A lézer abláció/plazma anyagcsóvjában a gőzök, elektronok és ionok mellett a mintából kilökődött szilárd részecskék és a kondenzáció révén keletkező folyadékcseppek egyaránt nagy számban előfordulnak; egyes becslések szerint az abláció során kilökődő anyag 50% részecskék formájában van jelen – ezt az anyagmennyiséget pedig sem az emissziós, sem az ionizációs, sem akusztikus detektorok nem érzékelik. Érdemesnek tűnik tehát ezen részecskék fényszórását monitorozni és az így előálló jelintenzitást emissziós jelkorrekcióra felhasználni, ezáltal potenciálisan korrigálva az ablált anyagmennyiség impulzusról-impulzusra való ingadozását. Ezt a koncepciót eddig LIBS technikában még nem, azonban ICP-AES és LA-ICP-MS technikában már tesztelték, és az ismételhetőség többszörös javulását érték el [307].

#### **4.2.2. Az integrált háttérintenzitáson alapuló jelnormalizációs módszer kifejlesztése**

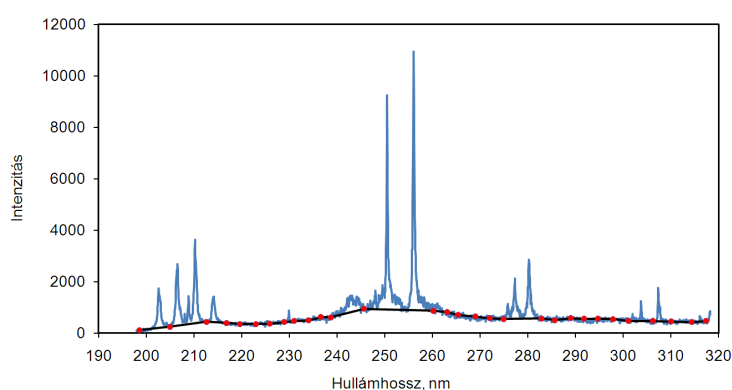
Az irodalomban leírt jelnormalizációs eljárások alapján egy új eljárást fejlesztettem ki és annak alkalmazhatóságát egy gyakori LIBS mérési szituációban, többféle mintatípuson teszteltem {D60}. Az eljárás alapját a LIBS spektrumok folytonos háttérének hullámhossz-integrált értéke (**total integrated background, TIB**) felhasználása képezi.

Amint azt a korábbi irodalmi áttekintésben említettem, a teljes emittált fényintenzitás (TIL), amely magában foglalja nemcsak a folytonos háttérjelet, hanem a vonalas emissziót is, a tapasztalatok szerint jól használható az emissziós intenzitások normalizációjára. A legtöbb rutin analitikai célú LIBS berendezésben használt, időben integrált spektrumokkal dolgozva, a TIL módszer gyakorlati kivitelezése során azonban két kérdés merült fel bennünk. Egyfelől, hogy a spektrométer csatornáit (pl. UV vagy Vis) fizikailag mindenképpen korlátozzák, csak részben teszik rögzíthetővé a spektrumot, vagyis a *teljes* emittált fény általában nem kinyerhető. Másfelől, a LIBS spektrumok összes intenzitásának túlnyomó részét sokszor a folytonos háttér teszi ki, ami vagy az UV vagy a Vis spektrális csatornában, egy „dombként” jelenkezik, vagyis *teljes* integrált intenzitása kinyerhető. Ezekből a kérdésekből pedig adódott, hogy megvizsgáljuk, nem lehetne-e jó hatásfokú jelnormalizációt elérni a TIB jel felhasználásával, a LIBS analitikai jelek (vonaltintenzitás, illetve csúcs alatti terület) jobb ismételhetőségének elérése céljából.

A TIB spektrumok felvételét a 2. fejezetben már bemutatott MP-LIBS kísérleti rendszerrel végeztem el, ezúttal egyimpulzusos üzemmódban. Ez a kísérleti rendszer időben és térben integrált spektrumokat rögzít, így jól megfelelt a TIB módszer teljesítőképességének vizsgálatához. A kísérletek során analitikai tisztaságú Zn, Al és Sn fém minták ( $\geq 99,9\%$  tisztaság, Alfa Aesar) UV spektrumait rögzítettem, 10 ismétléssel.



A TIB jel kinyerésének fontos lépése annak a numerikus eljárásnak a megtalálása, ami azt a háttérgörbét definiálja, amely alatti terület a TIB jelet szolgáltatja. A LIBS spektrumok háttérkorrekciójára már dolgoztak ki eljárást, ami egy magas fokszámú polinomiális regressziós függvényt illeszt a spektrumgörbe völgypontjaira [328]. A polinomiális regresszióknak azonban az a hátránya, hogy a polinom fokszámát a jó illeszkedéshez gondosan kell optimálni, ezért rutinszerű alkalmazása nem egyszerű, célszoftvert igényel. Ezzel szemben én egy könnyen alkalmazható eljárást kerestem és választottam. Mivel a LIBS spektrumok általában több tucat csúcsból - és így hasonló számú völgypontból is - állnak, ezért elfogadható közelítést jelent a völgypontok egyenesekkel való összekötése, és így a TIB értéknek a tört vonal alatti területnek trapézokkal való közelítése. Az így definiált háttérteret egy Zn spektrum esetében, ahol 30 db völgypontot választottam, a **77. ábra** illusztrálja. Ezzel a módszerrel a TIB jel kinyerése egyszerű táblázatkezelő (MS Excel) műveletekkel megvalósítható.



**77. ábra.** Háttérgörbe (alapvonal) meghatározása egy cink minta LIBS spektrumában völgypontok kijelölésével.

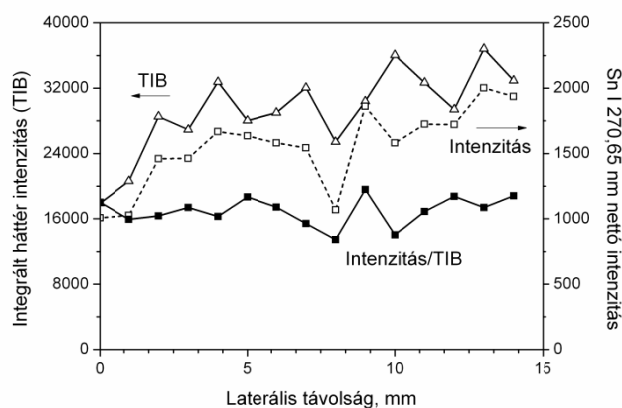
Az alábbi táblázatban (**78. ábra**) bemutatom az eredményeket, amelyeket néhány Zn, Sn és Al vonal esetében, mind a vonalintenzitások, mind a vonalprofilok alatti terület TIB normalizációjával kaptam. A táblázat adatai azt bizonyítják, hogy a TIB jelnormalizáció valóban hatékony módszer az ismételhetőség javítására, hiszen egyetlen eset kivételével az ismételhetőség értékek jelentős, 10-50% javulása volt elérhető. Az is megfigyelhető, hogy a csúcs alatti nettó terület szórása mindig jobban javul az eljárással, mint a nettó csúcsintenzitásoké. Azt is érdemes megfigyelni, hogy a kis lézer impulzusenergia miatt a jelintenzitások mindenütt kis értékűek; emiatt a kiinduló adatok szórása némiképpen elmarad az egyimpulzusos LIBS szokásos szórásától. A TIB jelkorrekció alkalmazása azonban ilyen körülmények között is jelentős javulást tudott hozni.

| Spektrumvonal   | $I_{\text{nettó}}$ | $T_{\text{nettó}}$ | $I_{\text{nettó}}/TIB$ | $T_{\text{nettó}}/TIB$ | $I_{\text{nettó}}/TIL$ | $T_{\text{nettó}}/TIL$ |
|-----------------|--------------------|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Zn II 202,61 nm | 34,05              | 48,19              | 26,05                  | 17,66                  | 24,30                  | 13,78                  |
| Zn I 214,07 nm  | 25,08              | 20,65              | 36,90                  | 26,25                  | 35,11                  | 22,65                  |
| Sn I 286,43 nm  | 20,34              | 14,72              | 17,35                  | 12,22                  | 184,53                 | 167,69                 |
| Sn I 303,50 nm  | 19,27              | 14,38              | 16,61                  | 11,10                  | 184,53                 | 175,36                 |
| Al I 257,70 nm  | 27,75              | 24,34              | 25,54                  | 12,28                  | 22,26                  | 8,11                   |
| Al II 281,79 nm | 23,62              | 22,33              | 9,62                   | 10,86                  | 9,23                   | 9,57                   |

**78. ábra.** A relatív standard deviáció (RSD%) értékei normalizáció nélkül, illetve TIB és TIL módszerek alkalmazásával az SP-LIBS intenzitások és csúcs alatti terület értékekre és 10 ismételt lövésre vonatkozóan.

A TIL módszert Bolger eredetileg kőzetminták egyenetlen felülete okozta jelingadozás korrekciójára használta sikeresen, ezért a TIL és TIB referencia jelek származtatásának analógiája okán megvizsgáltam azt is, hogy a TIB jelkorrekció használható-e kissé ékszerű minták horizontális translációjakor bekövetkező jelváltozás korrekciójára. Ez az analitikai szituáció akkor fordul elő, amikor például realiztikus, vagyis nem tökéletesen párhuzamos síkokkal határolt metszet mintákat mérünk LIBS spektrometriával a vonal menti elemeloszlás vizsgálata céljából. Az ilyen, kissé ékszerű minták translálásakor a lézert fókuszáló kis fókusz távolságú gyűjtőlencse (mikroszkóp objektív) fókuszpontjából a mintafelszín kimozdul, ami a keletkező plazma jellemzőit, következésképpen a spektrumbeli intenzitásokat is megváltoztatja.

A jelkorrekció eredményességének felmérése céljából kissé ékszerű (néhány fokos inklinációjú), analitikai tisztaságú, sík felületű Sn és Zn fém mintákkal végeztem a kísérletet, amely során ismét egy impulzussal dolgoztam. A **79. ábrán** az Sn esetében kapott grafikont mutatom be, amelyen a nettó vonalintenzitásokat, a TIB értékét és a TIB értékkel normált jel lefutása látható a translációs távolság függvényében.



**79. ábra.** A TIB módszer alkalmazása egy enyhén ékszerű minta (Sn lemez) translációjára. A korrigált görbe ábrázolásánál egy skálázó tényezőt (40000) alkalmaztam.

Amint az a grafikonon látható, a TIB jel lefutása a távolság függvényében valóban hasonló a nettó jelintenzitás alakulásához, és ennek megfelelően a jelkorrekció is hatékonyan működik; a TIB értékkel normált intenzitás a szórásértéken belül konstans görbét produkált. Ezzel a jelkorrekciós eljárással később sikeresen végeztem el a 2.4.3. fejezetben ismertetett alkalmazásban (sztalagtit metszetminták elemeloszlásának vizsgálata LIBS spektrometriával) az eloszlási profilgörbék jelkorrekcióját is [D30].

Az eljárás alkalmazhatóságát természetesen az korlátozza, hogy amennyiben a mintafelszín fókuszpontból való eltolódása jelentős (pl. több milliméter) értékű, úgy az egyszerű jelkorrekció nem lehet eredményes, hiszen a plazma például a mintafelszín felett, a levegőben jön létre, ezáltal minőségi változás is bekövetkezik. Ebből következően a translációs úthossz, amelyen keresztül a korrekció várhatóan működik, az inklináció mértékétől is függ, és így a hasznos úthossz meghatározását előzetes kísérletekkel célszerű felmérni. A fent említett sztalagtit alkalmazásban ez a távolság kb. 25 mm-nek adódott.

#### 4.2.3. A jelnormalizációs eljárások kiterjesztése a többimpulzusos LIBS spektrometriára

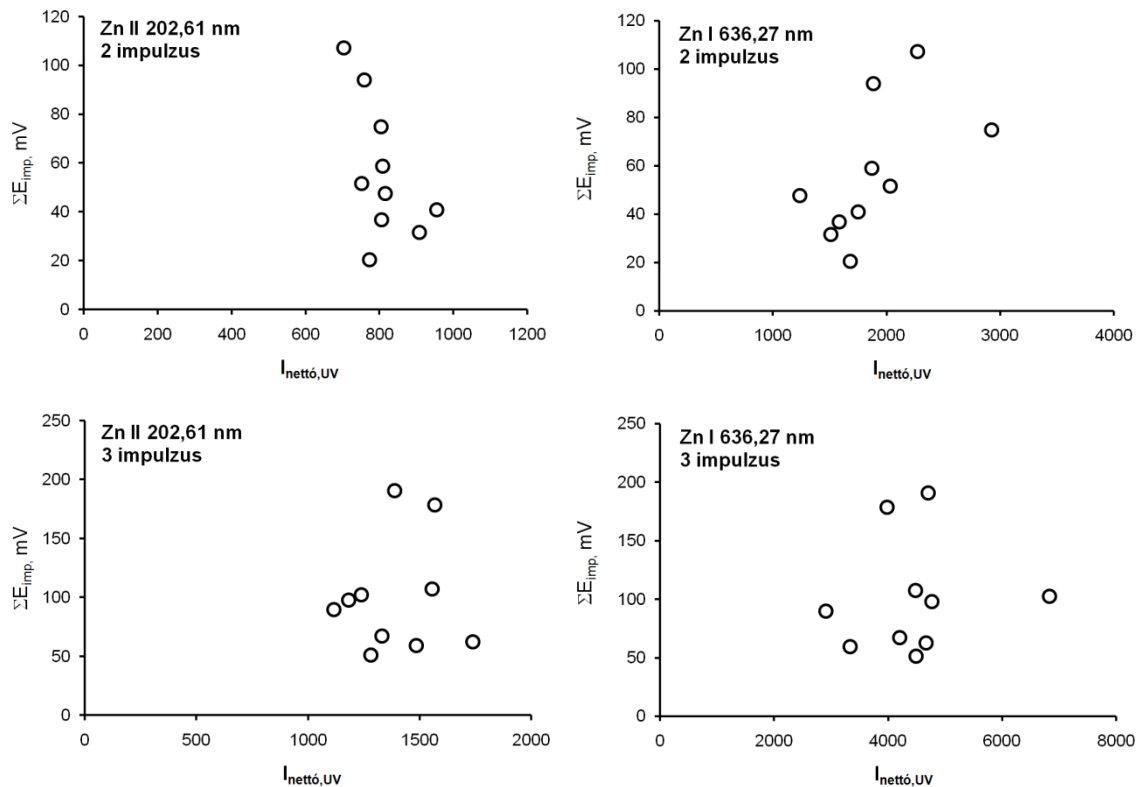
A korábban bemutatott, irodalomban ismertett jelnormalizációs eljárásokat mind az egyimpulzusos (SP-LIBS) spektrometria céljaira fejlesztették ki. Célul tűztem ki ezért, hogy elsőként vizsgálom meg a jelnormalizációs módszerek kiterjeszhetőségét és hatékonyságát a két- vagy többimpulzusos LIBS (MP-LIBS) esetében is. A feladat nehézségét az adja, hogy egyes módszerek esetében egyáltalán nem triviális a referencia jelek képzésének kiterjesztése több lézerimpulzus esetére az impulzusok hatásának kölcsönhatása miatt (2. fejezet). Az alábbiakban ezen eredményeim közül mutatok be néhányat {D15, D60}.

A vizsgálatok során egy, kettő illetve három lézer impulzussal vettem fel az időben integrált LIBS spektrumokat a laboratóriumomban működő, korábban már ismertett LIBS berendezéssel. Mintaként ismét tiszta Sn, Al és Zn standardek ( $\geq 99,9\%$  tisztaság, Alfa Aesar) szolgáltak. A kísérletek során az LPE, TIL, TIB és SAS módszerek hatékonyságát vizsgáltam meg a vonalprofilok alatti nettó terület és a nettó csúcsintenzitás ismételtetésének hatására.

Az LPE módszernél több lézer impulzus esetében az egyetlen kínálatos lehetőség az egyes impulzusenergiák összegéből képezni a referencia jelet. Ezt a jelet a jelen kísérletben egy gyors felfutású (100 ps; D400FC, Thorlabs) száloptikás csatolású fotodióda szolgáltatta, amely jelének linearitását az impulzusenergia függvényében neutrális szűrőkkel biztosítottam, és a linearitást egy lassú piroelektromos detektorral (SPHD50, Scientech) ellenőriztem. A fotodióda jelének kiolvasását egy digitális oszcilloszkóppal (DS1102E, Rigol) végeztem. Az alábbi táblázatban (**80. ábra**) láthatók a három elem 12 spektrumvonalára az egyimpulzusos eredmények, a **81. ábrán** pedig a Zn elem két spektrumvonalára a két illetve három impulzussal kapott korrelációs grafikonok. Ezekből megállapítható, hogy az LPE normalizáció egyetlen elem, egyetlen spektrumvonal és egyetlen impulzusszám mellett sem hozott javulást a szórásadatokban, sőt lényegében minden esetben jelentősen rontott azokon. A korrelációs grafikonok szerint nincs érdemi összefüggés az összes impulzusenergia és a mért intenzitások között sem. Az eredmények annyiban nem meglepőek, hogy egyfelől az LPE módszert az SP-LIBS irodalom is vegyes eredményességű módszerként tartja nyilván, másfelől közismert, hogy az egymást követő lézerimpulzusok közül az első energiája „hasznosul” (jelképzésre) a legkisebb mértékben.

| Spektrumvonal   | $I_{\text{nettó}}$ | $T_{\text{csúcs}}$ | $I_{\text{nettó}}/E_{\text{imp}}$ | $T_{\text{csúcs}}/E_{\text{imp}}$ |
|-----------------|--------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Zn II 202,61nm  | 34,0               | 48,2               | 68,08                             | 57,54                             |
| Zn I 214,07 nm  | 25,0               | 20,6               | 71,16                             | 65,63                             |
| Zn I 472,20nm   | 30,9               | 31,3               | 78,58                             | 77,65                             |
| Zn I 636,27 nm  | 33,2               | 32,4               | 76,21                             | 81,31                             |
| Sn I 286,43 nm  | 20,3               | 14,7               | 56,79                             | 57,02                             |
| Sn I 303,50 nm  | 19,2               | 14,3               | 57,08                             | 56,10                             |
| Sn I 380,30 nm  | 30,3               | 30,5               | 59,00                             | 58,72                             |
| Sn I 452,61 nm  | 27,4               | 26,4               | 57,84                             | 58,74                             |
| Al I 257,70 nm  | 27,7               | 24,3               | 64,64                             | 60,90                             |
| Al II 281,79 nm | 23,6               | 22,3               | 56,73                             | 57,70                             |
| Al I 394,50 nm  | 23,5               | 23,0               | 59,45                             | 58,47                             |
| Al I 396,26 nm  | 25,3               | 22,6               | 59,72                             | 59,16                             |

**80. ábra.** A relatív standard deviáció (RSD%) értékei normalizáció nélkül, illetve az LPE módszer alkalmazásával az SP-LIBS intenzitások és csúcs alatti terület értékekre és 10 ismételt lövésre vonatkozóan.



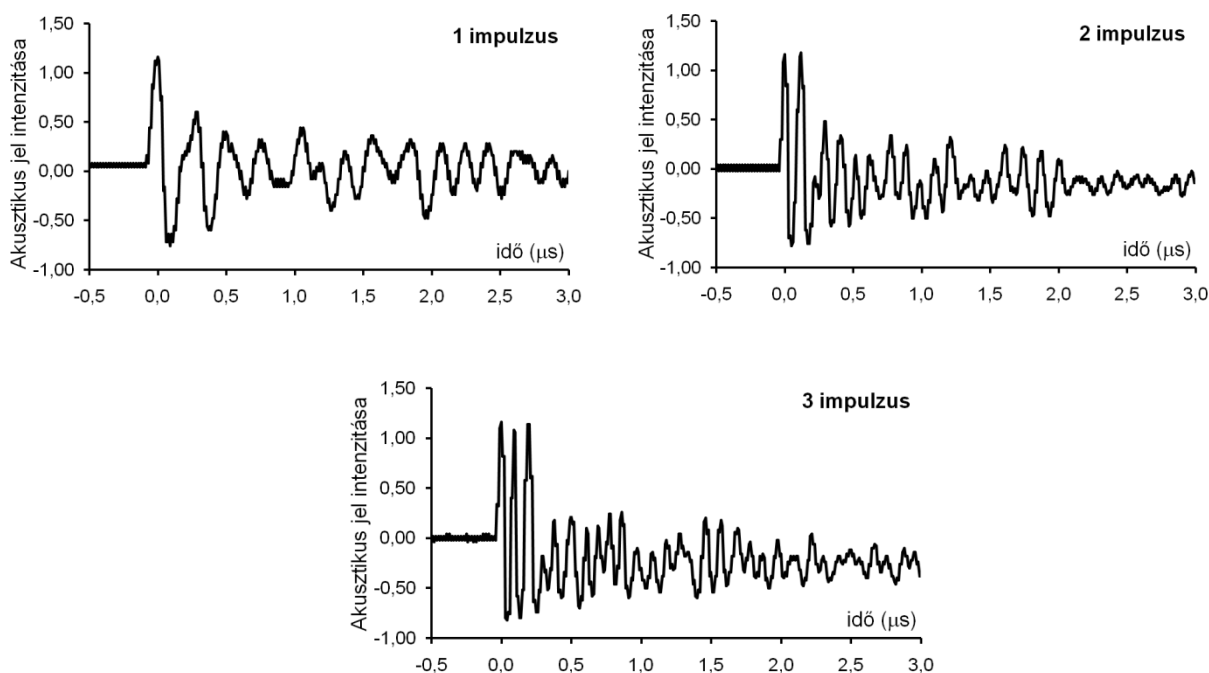
**81. ábra.** Korrelációs grafikonok az összes impulzusenergia és két Zn spektrumvonal intenzitása közötti összefüggés ábrázolására, két és három impulzusos LIBS esetében.

Az emissziós spektrum jellemzőin alapuló normalizációs módszerek (pl. TIB, TIL) terjeszthetők ki a legegyszerűbben a többimpulzusos LIBS esetére, hiszen alkalmazásuk eleve időbeli integrációt (is) igényel. A **82. ábra** táblázata a Zn két spektrumvonalának viselkedését mutatja be a TIL és TIB módszerek esetében, az impulzusszám függvényében. A többi elemnél és spektrumvonalnál is hasonló trend volt megfigyelhető, vagyis a TIL normalizáció hasonló vagy jobb eredményességet mutatott az ismételtőség javításában, mint a TIB módszer, de általában mindkettő hasznosnak bizonyult. A terület alapú analitikai jel normálása mindig jobb szórást eredményezett, mint a csúcsmagasságon alapuló jeleké. Ebben minden bizonnyal szerepet játszik az is, hogy mind a TIL, mind a TIB módszer eleve terület alapú referencia jel. Újból bebizonyosodott az is, hogy a TIB módszer eredményességének gyakorlati feltétele, hogy a TIB/TIL arány minimálisan 0,04-0,05 legyen.

| Impulzusszám | Spektrumvonal   | $I_{\text{netto}}$ | $T_{\text{netto}}$ | $I_{\text{netto}}/TIB$ | $T_{\text{netto}}/TIB$ | $I_{\text{netto}}/TIL$ | $T_{\text{netto}}/TIL$ |
|--------------|-----------------|--------------------|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1            | Zn II 202,61 nm | 34,05              | 48,19              | 26,05                  | 17,66                  | 24,30                  | 13,78                  |
|              | Zn I 210,04 nm  | 25,08              | 20,65              | 36,90                  | 26,25                  | 35,11                  | 22,65                  |
| 2            | Zn II 202,61 nm | 10,46              | 11,70              | 14,12                  | 8,78                   | 14,19                  | 8,90                   |
|              | Zn I 210,04 nm  | 19,31              | 15,42              | 20,80                  | 13,38                  | 21,04                  | 13,65                  |
| 3            | Zn II 202,61 nm | 14,14              | 14,49              | 8,18                   | 7,90                   | 7,63                   | 7,67                   |
|              | Zn I 210,04 nm  | 25,48              | 20,51              | 17,93                  | 11,90                  | 17,34                  | 11,56                  |

**82. ábra.** A relatív standard deviáció (RSD%) értékei normalizáció nélkül, illetve az LPE módszer alkalmazásával az SP-LIBS intenzitások és csúc alatti terület értékekre és 10 ismételt lövésre vonatkozóan.

Az akusztikus referencia jel (SAS) alkalmazása esetén ismét némi komplikációra érdemes számítani a többimpulzusos LIBS esetében, hiszen az egyes követő lézerpulzusoktól származó lökéshullámok a környező közeli tárgyakról visszaverődve kölcsönhatnak egymással. A lökéshullám akusztikus hatását a saját kísérleteimben egy, a kis zajú működés érdekében 9V-os elemről táplált, jelerősített miniatűr electret mikrofont (Farnell) használtam, amelyet a céltárgyaktól néhány centiméter távolságban helyeztem el. Az időfüggő akusztikus jel rögzítésére, illetve frekvencia spektrumának számításához (FFT transzformáció) digitális oszcilloszkópot (DS1102E, Rigol) alkalmaztam. Ezek a kísérleti körülmények hasonlóak voltak az irodalomban leírt SAS LIBS kísérletekéhez. Itt jegyzem meg, hogy az ilyen méréseknek nyilvánvalóan nem a frekvencia, amplitúdó és fázisviselkedés szempontjából pontos akusztikus jel rögzítése és tanulmányozása volt a célja (amihez széles frekvenciatartományban bizonylatolt audió és elektronikus eszközökre és „süketszobának” megfelelő kísérleti körülményekre lenne volna szükség), hanem egy egyszerű eszközzel jól reprodukálható és normalizációra alkalmas referencia jel előállítás. Az alábbi akusztikus jel grafikonokon (**83. ábra**), ami a tranziens mikrofon válaszjel első néhány  $\mu\text{s}$  tartományát mutatja be 1, 2, és 3 lézerpulzus alkalmazása esetén, több érdekes megfigyelés tehető.



**83. ábra.** Az egy, kettő és három lézerpulzussal cink céltárgyon, levegőben keltett plazmák akusztikus jele.

Látható például, hogy a jelelakok lecsengő jellegűek, periodicitásuk pedig az ultrahang tartományba esik. Ez a lejátszódó folyamatok sebességének és periodicitásának figyelembevételével nem meglepő (a lézerpulzusok követési ideje néhány tíz  $\mu\text{s}$ , a lökéshullám frontjainak lineáris terjedési sebessége pedig az expanzió kezdetén eléri a  $10^7 \text{ cm/s}$  értéket [315]) és a műszaki irodalomban pedig több helyen is beszámolnak arról, hogy a condenser/electret mikrofonok az ultrahang tartományban is számottevő érzékenységgel rendelkeznek [329, 330]. A grafikonokon megfigyelhető az is, hogy a növekvő impulzusszámmal nő az akusztikus jelelak „periodikus eseményeinek” frekvenciája és negatív irányba tolódik el a jelelak alapvonala. A legnagyobb

intenzitású első csúcs, aminek amplitúdóját normalizációra szokás használni [311], az impulzusszámmal arányosan megtöbbszöröződni látszik. Itt említem meg, hogy a rögzített jelalakok reprodukálhatósága nagyon jó volt. Az elmondottak alapján a jelalak jellegzetességei alapján reálisnak tűnik egy megfelelően kalibrált és kondicionált mikrofonnal az MP-LIBS-ben is jól használható, összetett referencia jelet származtatni. A **84. ábra** táblázatában a jelen kísérletekben rögzített SP-LIBS jelek SAS normalizációjának eredményét mutatom be. Látható, hogy a normalizáció valóban konzekvensen, mintegy 10-15% relatív javulást eredményez a jelek ismételhetőségében. Érdekes módon azonban itt a terület alapú számítás nem ad jobb eredményt, szemben a TIL és TIB módszerekkel.

| Spektrumvonal   | $I_{\text{nettó}}$ | $T_{\text{nettó}}$ | $I_{\text{nettó}}/SAS$ | $T_{\text{nettó}}/SAS$ |
|-----------------|--------------------|--------------------|------------------------|------------------------|
| Zn II 202,61 nm | 34,05              | 48,19              | 30,80                  | 45,23                  |
| Zn I 214,07 nm  | 25,08              | 20,65              | 22,48                  | 18,75                  |
| Zn I 472,20 nm  | 30,92              | 31,31              | 28,05                  | 28,37                  |
| Zn I 636,27 nm  | 33,24              | 32,45              | 30,67                  | 29,86                  |
| Sn I 286,43 nm  | 20,34              | 14,72              | 16,59                  | 12,37                  |
| Sn I 303,50 nm  | 19,27              | 14,38              | 15,45                  | 12,04                  |
| Sn I 380,30 nm  | 30,38              | 30,59              | 26,27                  | 26,53                  |
| Sn I 452,61 nm  | 27,41              | 26,40              | 23,19                  | 22,25                  |
| Al I 257,70 nm  | 27,75              | 24,34              | 24,88                  | 24,04                  |
| Al II 281,79 nm | 23,62              | 22,33              | 24,72                  | 24,03                  |
| Al I 394,50 nm  | 23,51              | 23,02              | 20,30                  | 21,56                  |
| Al I 396,26 nm  | 25,32              | 22,62              | 21,64                  | 20,71                  |

**84. ábra.** A relatív standard deviáció (RSD%) értékei normalizáció nélkül, illetve az SAS módszer alkalmazásával az SP-LIBS intenzitások és csúcs alatti terület értékekre és 10 ismételt lövésre vonatkozóan.

Összefoglalóan megállapítható, hogy a megvizsgált négy jelnormalizációs eljárás közül három, mégpedig a TIB, TIL és SAS módszer használata tűnik ígéretesnek arra vonatkozóan, hogy az MP-LIBS jelintenzitások vagy csúcs alatti területek ismételhetőségét javítsuk.

#### 4.3. Eljárások kidolgozása spektrumok kvalitatív megkülönböztetésének céljára

A spektrumok összehasonlítása a kvalitatív analitikai spektrometriában gyakori feladat. A minták spektrumai közötti különbségek és hasonlóságok vizsgálata a legtöbbször a következő három kérdés kontextusában fordul elő:

- *A referenciához képest megváltozott-e illetve azzal azonos-e a minta spektruma?* Ilyen mérési szituáció jellemző például a minőség-ellenőrzési jellegű mérési feladatokra
- *Milyen más minták spektrumával lehet egy csoportba sorolni a hasonlóság alapján a minta spektrumát?* Ez a statisztikai diszkriminációs analízissal rokon spektrometriai feladat, ami például bűnügyi laborvizsgálatok vagy a minta geográfiai eredetének vizsgálata kapcsán fordul elő
- *Azonosítható-e a minta/vegyület minősége egy spektrum adatbázisban való kereséssel?* Ez az analitikai cél a nehezen asszignálható, összetett, de jellegzetes spektrális mintázatot adó spektroszkópiai módszereknél/spektrumtartományokban gyakori (pl. IR, Raman, MS, NMR, XRD)

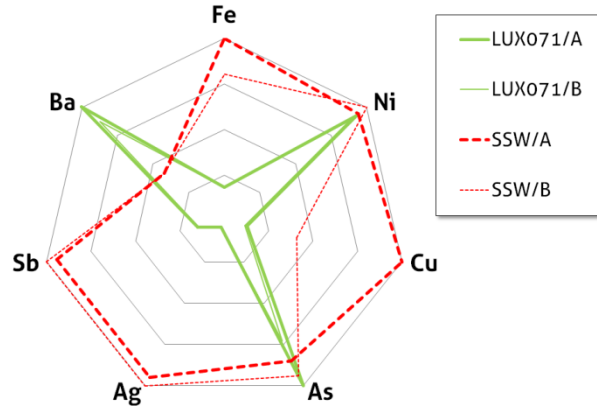
A fenti feladatok elvégzésére a statisztika, kemometria különböző megközelítésmódokat alkalmaz [271, 273, 274, 331]. Részletekbe itt nem bocsátkozva elmondható, hogy a frekvencia (hullámhossz) tengelyen stabil jeleket adó technikák esetében az irodalom szerint a fenti célokra rendre a következő stratégiák vagy azok kombinációja célravezető: a spektrumok között pontról-pontra az Euklidészi távolságok, korrelációs együttható vagy iránykoszinuszok számításán alapuló közvetlen összehasonlítás [332, 333, 334], továbbá a spektrumok csoportokba sorolása a Mahalanobis távolságok számítása, alakzat felismerés, főkomponens analízis vagy spektrumtranszformációk (pl. Fourier, Wavelet vagy Hadamard) segítségével [271, 331, 335-338]. A műveletek előtt a spektrum adatvektorokat rendszeresen előkezelik, például súlyozzák, szűrik, háttérkorrigálják, normalizálják vagy más módon redukálják. Ezeknek az irányított műveleteknek a célja a metrikák hatékonyságának elősegítése a spektrumok releváns/eltérő részleteinek kiemelésével.

Az alábbiakban a fenti diszkriminációs feladat végrehajtását célzó, a LIBS spektrometria és három egyszerű metrika alkalmazásával elért saját eredményeimet mutatom be két alkalmazás csoportban.

#### 4.3.1. Forrasztófém ötvözetek diszkriminációja LIBS spektrumaik alapján

Az elektronikai iparban roppant nagy jelentőségű, alacsony olvadáspontú, hagyományosan Sn-Pb összetételű, azonban már többféle ólommentes összetételben is használatos forrasztófém ötvözetek (pl. Sn-Cu, Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Cu-Sb, Sn-Ag-Bi; [339]) összetételének atomspektrometriai vizsgálata több célt is szolgálhat; ezek közé tartozik például az alapanyag, származási hely megállapítása a nyomszennyezők jellegzetes mintázata alapján, ami a bűnüldözésben juthat szerephez (pl. robbantások vagy tüzesetek helyszínén talált elektronikai panelek vizsgálata, elektronikai eszközök eredetiségének vizsgálata, stb.) [340]. Az elemösszetétel megállapítása oldatmintás és LIBS spektrometriai kvantitatív analízis révén is lehetséges, amint arról eredményeim kapcsán a 2.4.2. és 5.2.1. fejezetekben beszámoltam. További vizsgálataim eredményei megmutatták azt is, hogy a forrasztófém ötvözetek diszkriminációja LIBS spektrumaik alapján is megvalósítható [D32, D59]; az alábbiakban ezeket az eredményeket ismertetem röviden.

A forrasztófém ötvözetek diszkriminációja természetesen akkor jelent komolyabb spektrometriai kihívást, ha az ötvözetek főkomponens-összetétele megegyezik. Ebből adódóan én is két olyan, kereskedelmi forrásból származó forrasztófémet ("Lux No. 539071", rövid mintajel: LUX071; "Super Soldier Wire", rövid mintajel: SSW) választottam a vizsgálatokhoz, amelyek egyaránt 60% Sn és 40% Pb összetételű ötvözetek. Céloom az volt, hogy megvizsgáljam, lehetséges-e egyszerű, a diszkriminációra potenciálisan alkalmas összehasonlító függvények alkalmazásával, a minták LIBS spektrumaik alapján, a nyomszennyezőkbeli különbségekre támaszkodva a két minta eltérő voltát megbízhatóan kimutatni. Az általam kidolgozott és az 5.2.1. fejezetben leírt ICP-MS módszerrel előzetesen megvizsgáltam a két minta nyomelemösszetételét és azt valóban eltérőnek találtam; az analízis főként Sb, valamint Fe, Ni, As, Ag, Cu és Ba szennyezők jelenlétét mutatta ki, 25-5000 ppm koncentrációban). A minták nyomelemösszetételének jellegzetes és reprodukálható voltának illusztrálására mutatom be a **85. ábrán** látható grafikont ("radar plot" vagy "ray plot"). Ezen megfigyelhető, hogy a LUX071 jelű minta csak Ba, Ni és As, míg az SSW jelű a Ba kivételével mind a hat elemet szennyezőként tartalmazza jól mérhető koncentrációban; a szennyezők mintázata pedig jól reprodukálható.



85. ábra. Két forrasztófém ötvözet nyomelem-összetételbeli mintázatának összehasonlítása.

A minták LIBS spektrumainak diszkriminációjára három, könnyen kiszámítható értékű összehasonlító függvényt alkalmaztam. Ezek a lineáris korreláció (LC), az eltérés négyzetösszeg (SSD) és az átfedési integrál (OI) függvények voltak, amelyek adatvektorok összehasonlítására széles körben használatosak. Megmutatható például, hogy az eltérés négyzetösszeg az euklidészi távolság módszerével, míg a lineáris korreláció az iránykoszinuszok módszerével mutat rokonságot [331]. Az említett függvények értékét a 0...1 tartományra normáltam, így definiálva egy hasonlósági tényezőt, aminek egyhez közeli értéke a spektrumok nagy hasonlóságát jelzi. Az LC és SSD függvények semmilyen előfeltétel teljesülését nem igénylik az összehasonlítandó adatvektorokra (spektrumokra) nézve. Az OI függvény a spektrumgörbék metszete alatti terület nagyságát számítja ki, és csak pozitív vagy nulla intenzitás adatokkal képes dolgozni. A terület közelítését a négyszög közelítés módszerével végeztem. Az ílymódon definiált jósági tényezők képlete a következő:

$$Q_{SSD} = 1 - \frac{\sum_{i=1..n} (A_i - B_i)^2}{\left\{ \sum_{i=1..n} A_i^2 > \sum_{i=1..n} B_i^2; \sum_{i=1..n} A_i^2; \sum_{i=1..n} B_i^2 \right\}}$$

$$Q_{LC} = \left| \frac{\sum_{i=1..n} (A_i - \bar{A}) \cdot (B_i - \bar{B})}{\sqrt{\sum_{i=1..n} (A_i - \bar{A})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1..n} (B_i - \bar{B})^2}} \right|$$

$$Q_{OI} = \frac{\sum_{i=1..n-1} \{A_i \geq B_i; B_i \cdot (L_{i+1} - L_i); A_i \cdot (L_{i+1} - L_i)\}}{\sum_{i=1..n-1} A_i \cdot (L_{i+1} - L_i)}$$

ahol  $A$  és  $B$  a két spektrumot tartalmazó adatvektor, amelyek közül az  $A$  jelű a nagyobbik görbe alatti területtel rendelkező,  $L$  pedig a közös hullámhossz (frekvencia) tengely adatait tartalmazó vektor. A kapcsos zárójelben szereplő kifejezések a logikai "Ha" ("If") függvénynek felelnek meg; a kifejezésben



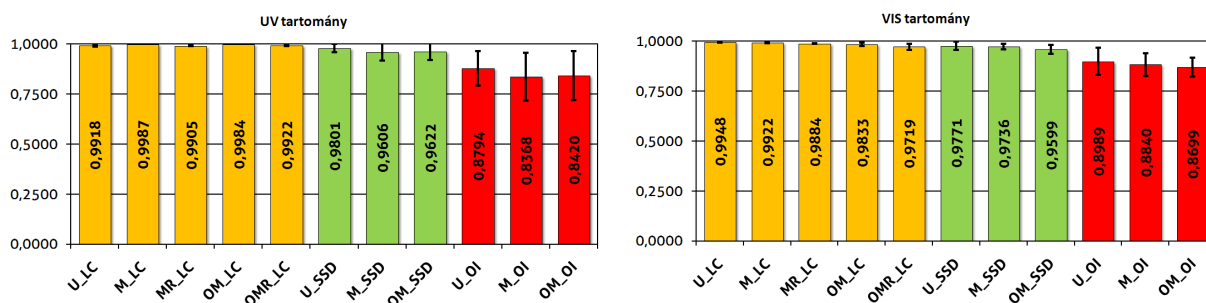
az első argumentum a logikai összehasonlítást definiálja, a felvett függvényértéket pedig a logikai igaz állapotban a második, míg hamis állapotban a harmadik argumentum adja meg.

A minták öt ismétléssel felvett, nem háttérkorrigált UV és Vis LIBS spektrumainak összehasonlítására a három kiértékelő függvényt (LC, SSD és OI) spektrális maszkolási eljárásokkal kombinálva összesen 11 kiértékelési eljárást dolgoztam ki. Ezek jelölése és tartalma a következő volt:

- Maszkolás nélkül: U\_LC, U\_SSD, U\_OI
- A főkomponensekre (Sn, Pb) kizáró maszkolás: M\_LC, M\_SSD, M\_OI
- Főkomponensekre (Sn, Pb) maszkolás és hossz-redukció: MR\_LC
- Fő- és mellékkomponensekre (Sn, Pb, Sb) optimált maszkolás: OM\_LC, OM\_SSD, OM\_OI
- Fő- és mellékkomponensekre kizáró maszkolás és hossz-redukció: OMR\_LC

Az Sn és Pb főkomponensek intenzív spektrumvonalainak kizárására szolgáló maszk ("M") az UV tartományban a 200–205 nm, 210–215 nm, 272–277 nm, 290–298 nm, 307–312 nm, a Vis tartományban a 375–400 nm, 407–420 nm, 427–435 nm, 585–635 nm, 650–660 nm, 670–680 nm, 690–800 nm szakaszokat hagyta meg a spektrumokból. Az Sb intenzív vonalainak meghagyására koncentráló optimált maszkolás ("OM") tovább szűkítette a megtartott spektrumrészletek hosszát az UV: 200–205 nm, 210–215 nm, 271–277 nm, és a Vis: 585–635 nm, 690–800 nm régiókra. A hossz-redukciónak, amikor a maszkolással kinullázott szakaszokat ki is vágjuk, csak az LC módszernél lehetett jelentősége.

Az spektrumok összehasonlításának eredményét a **86. ábra** grafikonjai mutatják be külön az UV és Vis tartományokra. Látható, hogy a hibasávok (szórás) figyelembevételével az OI módszer maszkolás nélkül vagy bármilyen maszkolás mellett, mind a két spektrumtartományban megbízhatóan képes megkülönböztetni a két ötvözetet. A spektrális maszkolás érdemben nem javította a teljesítményt. Az SSD függvény alkalmazása is sikeresnek mondható, csak az LC módszer volt sikertelen. Az UV és a Vis tartomány alkalmazhatósága között nincs érdemi különbség.



**86. ábra.** A két, főkomponens összetételében egyező forrasztófém ötvözet LIBS spektrumain alapuló diszkriminációjának eredményei az UV (bal oldalon) és a Vis (jobb oldalon) tartományban.

A fenti eredmények tehát azt mutatják, hogy a diszkrimináció elvégezhető a LIBS spektrumok felhasználásával, mégpedig akár háttérkorrekció és spektrális maszkolás alkalmazása nélkül is, vagyis a mintákra vonatkozó előzetes információk nélkül. A LIBS spektrometriai alkalmazásának előnyei közé tartozik az is, hogy a mérés gyorsan, a kis mintaigény miatt akár *in-situ* (pl. egy forrasztási pontban) elvégezhető. Az eredmények különösen azért figyelemre méltóak, mert a diszkrimináció alapjául szolgáló nyomszennyezők koncentrációja a jelen kísérletben alkalmazott LIBS műszer kimutatási

határai környékén mozgott; egy érzékenyebb, jobb jel/zaj viszonyú spektrumokat biztosító kísérleti rendszerben feltételezhetően még jobb eredmények érhetők el.

#### 4.3.2. Papír és nyomatminták diszkriminációja LIBS spektrumaik alapján

A papírok diszkriminációja, valamint a papírokra különböző nyomtatókkal készült nyomatminták diszkriminációja is gyakorlati jelentőséggel bíró spektroanalitikai feladat. Érdekes módon az ipari és archeológiai alkalmazások mellett itt is a bűnüldözés az, ami a területnek különös jelentőséget kölcsönöz. A tinták, papírok és dokumentumok kémiai és műszeres vizsgálata a bűnügyi szakértői vizsgálatok egyik legaktívabb területe itthon (pl. [341, 342]) és külföldön (pl. [343, 344, 345]) egyaránt. A papírok és tinták vizsgálatára alkalmazott módszerek általában kromatográfiai vagy spektroszkópiai jellegűek; a gyakran használt módszerek közé tartozik a HPLC, GC-MS, CE, és az IR és Raman spektroszkópia, de előfordul a Mössbauer és az Auger elektron spektroszkópia is. Az utóbbi időben egyre inkább előtérbe kerülnek az *in-situ* és roncsolásmentes spektroszkópiai módszerek, mint például a IR vagy Raman mikroszkópia [346, 341, 347]. A papírok és tinták jellemzőinek LIBS vizsgálatára is található az irodalomban már néhány példa [348, 349].

Az elmondottak alapján célul tűztem ki annak vizsgálatát, hogy a forrasztófém ötvözetminták diszkriminációjára kipróbált összehasonlító függvények és a LIBS spektrometria alkalmasak-e a papír illetve nyomatminták diszkriminációjára is. A vizsgálatokat hatféle, különböző elven működő digitális nyomtató (tintasugaras és lézernyomtató, fekete és színes) és ötféle különböző irodai célú papíron létrehozott összesen 45 nyomat- és papírmintán végeztem (**87. ábra**). A nyomatmintáknál a papír teljes fedettségét fénymikroszkópiás vizsgálatokkal ellenőriztem {D58, D59}.

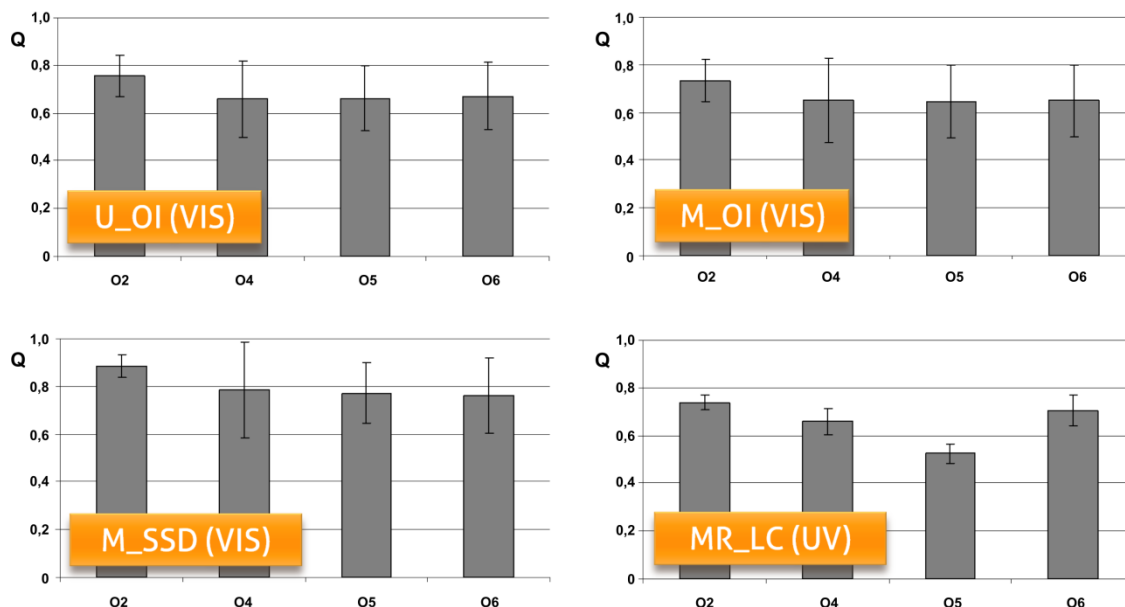
| Nyomtató típusa               | Nyomat típusa | Színes (kék) | Mondi business (160 g/m <sup>2</sup> ) | Canon Copy (C, 80 g/m <sup>2</sup> ) | Basic 480 (C, L, 80 g/m <sup>2</sup> ) | Xerox Business (C, L, I, 80 g/m <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------|---------------|--------------|--|--------------------------------------|--|--|
| Xerox Phaser 6110, lézer      | fekete        | A2           | A3                                     | A4                                   | A5                                     | A6   |
| Samsung CCP 300, lézer        | fekete        | B2           | B3                                     | B4                                   | B5                                     | B6   |
| HP Laserjet 3055, lézer       | fekete        | C2           | C3                                     | C4                                   | C5                                     | C6   |
| Canon Pixma MP 140, jet       | fekete        | D2           | D3                                     | D4                                   | D5                                     | D6   |
| HP Deskjet F 2280, jet        | fekete        | E2           | E3                                     | E4                                   | E5                                     | E6   |
| Epson Stylus Photo RX520, jet | fekete        | F2           | F3                                     | F4                                   | F5                                     | F6   |
| Samsung CCP 300, lézer        | színes        | G2           | G3                                     | G4                                   | G5                                     | G6   |
| Canon Pixma MP 140, jet       | színes        | H2           | H3                                     | H4                                   | H5                                     | H6   |
| nincs                         | nincs         | O2           | O3                                     | O4                                   | O5                                     | O6   |

**87. ábra.** A vizsgált papír- és nyomatminták típusai és azonosítói.

A tiszta papírminták nem háttérkorrigált LIBS spektrumainak összehasonlítására a három függvényt (LC, SSD és OI) spektrális maszkolási eljárásokkal kombinálva összesen 7 kiértékelési eljárást dolgoztam ki:

- Maszkolás nélkül: U\_LC, U\_SSD, U\_OI
- Az intenzív és eltérő spektrumvonalakat megtartó maszkolással: M\_LC, M\_SSD, M\_OI
- Az intenzív vonalakra maszkolt és hossz-redukcióval: MR\_LC

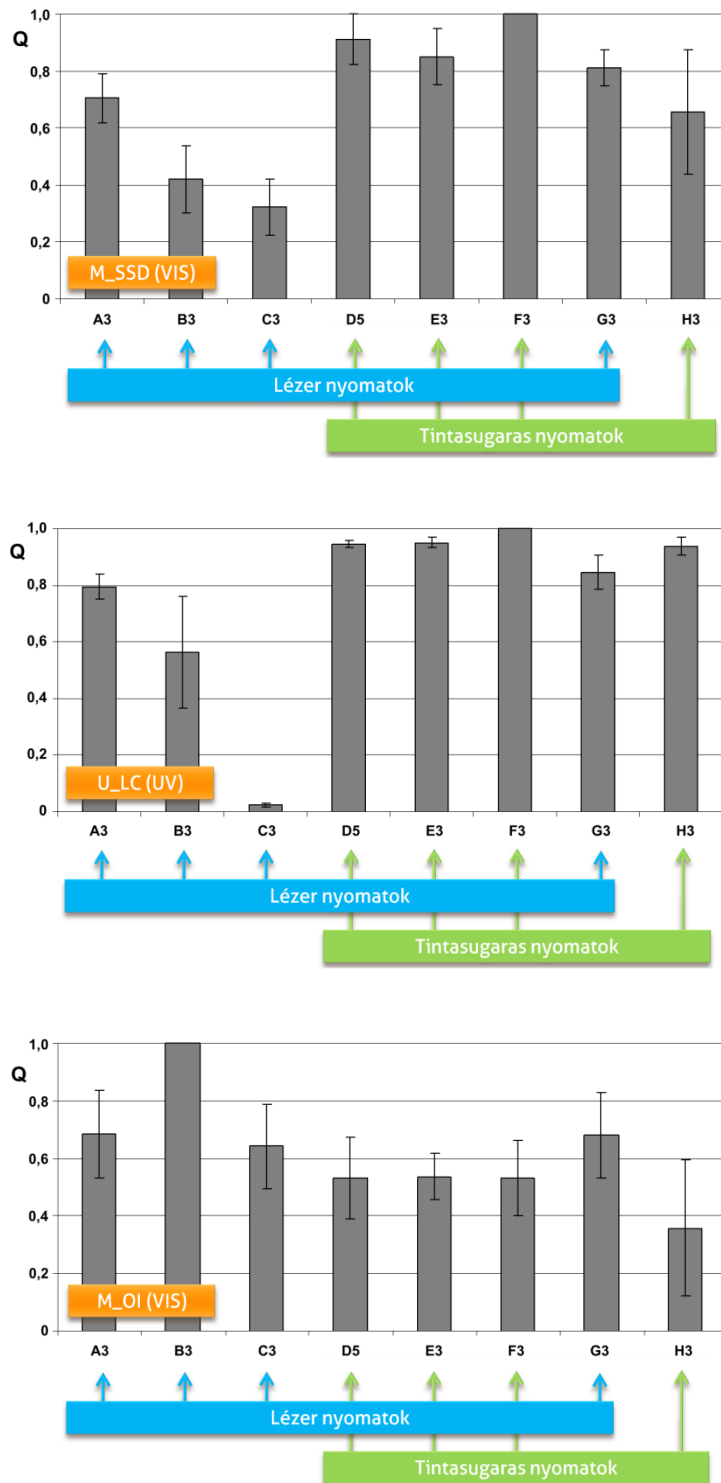
Az ötvözetmintákkal ellentétben itt optimált maszkolást nem végeztem, mivel a papírok pontos összetétele nem volt előzetesen ismert. Az értékelést úgy végeztem, hogy az egyik papírminta (a fénymikroszkóp alatt legnagyobb homogenitást és legkisebb felületi korrugációt mutató, legnagyobb négyzetméter tömegű, 3-as jelű Mondi) spektrumát referenciának választottam és a többi papír spektrumát ehhez viszonyítottam. Mind az UV, mind a Vis tartományban öt ismétlést végeztem. A 14 grafikon közül négy jellegzeteset mutatok be illusztrációként (**88. ábra**).



**88. ábra.** Jellegzetes eredmények a papírminták LIBS diszkriminációjára vonatkozó kísérletből.

Megállapítottam, hogy ezekkel a módszerekkel minden papír jól és megbízhatóan megkülönböztethető a referencia papírtól, azonban egymástól általában nem, ami minden bizonnyal megfelel a papírok minőségi összetétele közötti különbségeknek is. Nem találtam különbséget a függvények teljesítőképessége között egyik spektrumtartományban sem.

A nyomatok vizsgálatát ugyanezen, a fent leírt hét összehasonlító függvénnyel, ismét az UV és Vis tartományban, öt ismétléssel végeztem. A 3-as jelű papírmintát itt is referenciának választottam és első lépésben az ezen készült nyomatok LIBS spektrumait hasonlítottam össze egymással. Az eredményeket ismét oszlopdiaqrammokon mutatom be; a nagyszámú elkészült grafikon közül csak hármat, a legnagyobb terjedelműeket mutatom be (**89. ábra**). Az áttekinthetőség kedvéért feltüntettem a nyomatok típusát is (lézer/tintasugaras).



89. ábra. Jellegzetes eredmények a nyomatminták LIBS diszkriminációjára vonatkozó kísérletből.

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a lézernyomatok nyomatai minden függvénnyel, de különösen az SSD függvénnyel általában jól elkülöníthetők egymástól és a tintasugaras nyomtatóktól is. Az LC függvény minden esetben jobb ismételhetőséget produkált, mint a többi függvény. Az UV tartományban a diszkrimináció minden függvénnyel jobban működött. A

tintasugaras nyomatok általában igen rosszul voltak megkülönböztethetők egymástól, aminek elsődleges oka az lehet, hogy ennél a nyomtatási eljárásnál a festékanyag beszívárog a papírba (szemben a lézer nyomtatással, amikor egy szilárd toner szemcsékből álló réteg rögzül a papír felületén). Ennek következtében a tintasugaras nyomatok LIBS spektrumai nemcsak a festékanyagra, hanem a papírra jellemző vonalakat is tartalmazni fognak - az utóbbi vonalak pedig a papírokra vonatkozó fenti tapasztalatok alapján nem segítik a diszkriminációt. Egyértelműen a C jelű, Hewlett-Packard gyártmányú fekete lézernyomató nyomatai különültek el legjobban a többitől, amit különösen az LC függvénytől való összehasonlítás emelt ki. A tonerek gyártóinak (egyébként nem túl informatív, inkább üzleti megfontolásból ködösítő) MSDS adatlapjai tanulmányozása alapján ennek a jelenségnek kémiai oka van; ez a gyártó  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  alapú fekete toner szemcséket alkalmaz a többi gyártó szén (korom) alapú szemcséihez képest.

A papír és nyomatminták LIBS diszkriminációjával kapcsolatos eredmények összefoglalásaként megállapítható, hogy ez a spektroanalitikai feladat meglehetősen nehéz, és nem minden esetben végezhető el a kipróbált módszerekkel egyértelműen. A nyomat típusának (tintasugaras és lézer, fekete és színes) elkülönítése, valamint a különböző papírminőségi osztályok (pl. irodai papír, fotópapír, kartonpapír, rajzlap, pausz papír, színezett stb.) lehet a realiztikus célkitűzés. Segítségét jelenthet a mintáról más spektroszkópiai módszerekkel kiegészítő információk gyűjtése; egy ígéretes kombinációnak tűnik a LIBS és Raman mikroszkópiás módszerek együttes, újabban terjedő alkalmazásának [350, 351] a nyomatminták vizsgálatára való kipróbálása is. Jelenleg kutatásaink a területen ezzel a kombinált módszerrel folytatódnak.

## 5. KVANTITATÍV INDUKTÍV CSATOLÁSÚ PLAZMA SPEKTROMETRIÁS MÓDSZEREK

Nagyszámú olyan természettudományos (kémiai, környezettudományi, anyagtudományi, orvosi, biológiai, stb.) kutatásban is részt vettem, amelyek kvantitatív analitikai atomspektrometriai módszerek kifejlesztését és alkalmazását igényelték. Ezek a kutatások mind területüket, mind az alkalmazott módszereket tekintve igen változatosak voltak, ezért részletes és teljeskörű ismertetésükre értelemszerűen itt nincs lehetőségem. A jelen áttekintés ezért a kutatási eredmények egyféle válogatása; az alábbi alfejezetek csak a jelentősebb eredményekre koncentrálnak, és ezek közül is csak azokra, amelyeket ICP-AES vagy ICP-MS műszerek alkalmazásával értünk el. Saját eredményeimnek a tárgyalt szerteágazó és összetett témákban értelemszerűen csak az atomspektrometriai, elemanalitikai vonatkozású eredményeket tekintem.

A témákat és eredményeket a vizsgált mintatípusok eredete szerint csoportosítva mutatom be: így természeti, ipari illetve laboratóriumi eredetű mintákról lesz szó. Minden téma előtt egy-egy nagyon rövid áttekintést is nyújtok a terület jelentőségével, előzményeivel kapcsolatban.

### 5.1. Természetes eredetű minták és folyamatok tanulmányozása

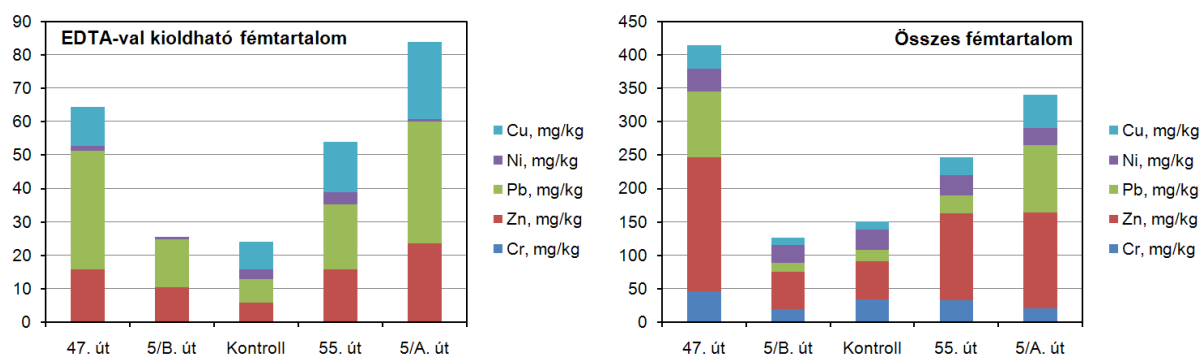
#### 5.1.1. Környezeti minták

##### 5.1.1.1. Talajok

Forgalmas közlekedési útvonalak közelében az esővíz és szél közvetítésével a talaj felsőbb rétegei a járművektől származó kipufogógázok, valamint a kopásból származó fémhulladékok miatt fémekkel jelentősen elszennyeződhetnek. Leggyakrabban az üzemanyagtól származó ólom, az autógumik kopásából származó cink, a fékbetétekből származó antimon, egyes nehézfémek (pl. Cd, Cu, Ni), utóbb pedig a katalizátorokból származó platinafémek megnövekedett koncentrációban való jelenlétét mutatták ki [250, 352, 353]. A helyszíntől és a forgalomtól függően a szennyezett zóna akár az úttól számított többszáz méterre is kiterjedhet.

Szegednek, mint nagyvárosnak és úgyszintén mint a déli országhatárhoz közeli városnak az útjain jelentős közúti forgalom bonyolódik, ezért az utak melletti talajokat a fenti forrásokból származó szennyezések nap mint nap terhelik. A Szeged-közeléi főforgalmi utak melletti talajok nehézfém szennyezettségének felmérésére egy vizsgálat sorozatot végeztünk 1999 évben a városba vezető 5-ös számú budapesti (5/A.), az 55-ös bajai, a 47-es hódmezővásárhelyi, valamint a városból Röske felé kivezető 5-ös (5/B.) utak mellett [D36]. Kontroll mintákat a 47-es hódmezővásárhelyi úttól távolabb eső pontban vettünk. A mintavételi helyeket a közigazgatási határon kívül, az uralkodó ÉK-DNY szélirány figyelembevételével az utak D-DNY-i feléről (ahová várhatóan az útról lefolyó csapadékvíz nagyobb része távozik), a lakott területektől távolabb, az útpadkától kb. egy méterre jelöltük ki. A talaj fedőrétegét eltávolítva, 15-20 cm mélységből vettük a talajmintákat, amelyekből az idegen és növényi részeket eltávolítottuk, szitáltuk, homogenizáltuk és 120°C-on szárítottuk. Az Pb, Cr, Zn, Cu, Ni teljes fémtartalom meghatározása érdekében a talajmintákat savas feltárásnak/kioldásnak vetettük alá, az irodalomban javasolt fűtőblokkos-visszafolyós hűtős és mikrohullámmal segített savas zárt rendszerű feltáró módszerek [354, 355, 356] hatékonyságának előzetes kísérleti összehasonlítása után. A fenti módszereken túl az NH<sub>4</sub>OH-dal 7,0 értékre beállított pH-jú, 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú EDTA oldattal való extrakció módszerét is elvégeztük, az irodalom szerint

ugyanis az így mérhető nehézfém-tartalom jobban korrelál a növények által felvehető nehézfém mennyiségével [355, 250]. A fém-tartalmakat ICP-AES módszerrel határoztuk meg. Az alábbi, **90. ábra** bemutatja a száraz tömegre számított átlageredményeket.



**90. ábra.** Egyes Szegedről ki- és Szegedre bevezető főforgalmi utak melletti talajok fémszennyezettsége ICP-AES mérési eredményeink alapján.

Az adatok szerint egyes talajmintákban az ólom hat-hétszeres, a cink és réz elemek pedig három-négyszeres koncentrációban voltak jelen a kontroll mintához képest. A legnagyobb szennyezettséget a budapesti és hódmezővásárhelyi út melletti minták mutatták általában, és csak egyetlen elem, a nikkel mutatott minden mintában a kontrollhoz hasonló koncentrációt. Az EDTA-val kioldható frakciók általában a „teljes” koncentrációk 5-10%-át tették ki.

#### 5.1.1.2. Karbonátos üledékek

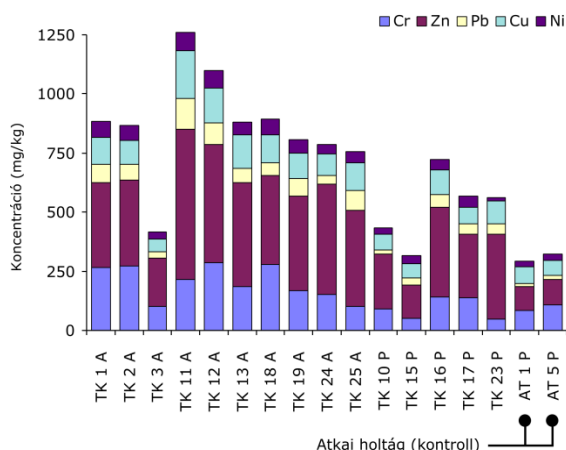
Egyetemünk Földtani és Őslénytani Tanszékével együttműködésben vizsgáltuk a Kiseréti sós tóból származó karbonátos üledékek összetételét is [D35]. Ezen vizsgálatok célja a kőzettévalás (korai diagenézis) folyamata és egyes fémek (Mg, Ca, Sr, Fe és Mn) koncentrációjának változása közötti összefüggés tanulmányozása volt. Ezen elemek meghatározásának szükségességét a következők adták: egyes üledékek Sr-tartalmából következtetéseket lehet levonni az üledékképződés hőmérsékleti viszonyaira, a Fe koncentráció az üledékképződési környezet oxidatív viszonyaira nézve szolgáltat információt, míg a Mn ionméréte hasonló a Ca és Mg ionokéhoz, ezért sok ásványban azokat helyettesíteni képes [357, 358]. Az üledékmintákat 5 cm-es mélységi felbontással gyűjtöttük, majd Atterberg-féle iszapolóban méret szerint frakcionáltuk (homok/durva kőzetliszt/finom kőzetliszt/agyag frakciók). Karbonát- és szervesanyag-tartalom meghatározást is végeztünk.

A fém-tartalom oldatbavitelét háromféle, az irodalomban leírt savas feltárási módszerrel (tömény sósavas reflux, királyvizes reflux, királyvizes feltárási zárt edényzetben mikrohullámú besugárzás mellett) is elvégeztük. A koncentrációk meghatározása ICP-AES módszerrel történt. A mérési eredményeim kísérletileg igazolták azt a korábban feltételezett földtudományi összefüggést, miszerint minden mintában a legkisebb szemcseméretű (agyag) frakcióban a legnagyobbak a fémkoncentrációk. Ennek oka a Fe és Mn esetében valószínűleg a szemcsék nagyobb felületén való jobb adszorpciója, míg a Ca, Mg és Sr esetében az, hogy a pórusvíz kalcitból dolomitá váló átalakító hatása tud jobban érvényesülni. A mélységi szelvények adatai azt mutatták, hogy a 75-80 cm mélység a fémekre nézve akkumulációs szint, mely szint egyúttal a legnagyobb diagenézis fokkal is rendelkezik.

## 5.1.1.3. Folyami és ártéri üledékek

Egy, a 2000. évi tiszai cianid katasztrófa nyomán induló, a Környezetvédelmi Minisztérium által támogatott projekt keretén belül a 2000-2001 évek során a Tisza medrében, partján és a Tisza tápéi árterében, valamint a Körös és Maros torkolatoknál az üledékek fémszennyezettségi állapotát is megvizsgáltuk {D43, D63}. Az árterek mobilis üledéke, pangó víztömege és változatos, helyenként a szikes talajokkal rokonságot mutató padkás, repedezett, másutt agyagos talaja a folyóba kerülő jelentősebb szennyezések lerakódása, akkumulációja számára mindig fogékony terület. A Tápéi ártér, amely a Tisza folyó bal partján, a Szeged-Tápé kompátkelő felett mintegy 4 km hosszan terül el, esetében a vizsgálat jelentőségét a fentiekén túl még az is növelte, hogy a Tisza-Szamosi Kormánybiztosi Hivatal döntése nyomán akkoriban az ártéri terület egy részének halneveldév alakítását tervezték. A vizsgálatok során a Cr, Zn, Pb, Cu, Ni szennyezettséget, továbbá a Fe és Mn koncentrációkat mértük. A mintavételi kampányok során az Alsó-Tisza vidéki Környezetvédelmi Felügyelőség és az Alsó-Tisza vidéki Vízügyi Igazgatóság segítségét is igénybe vettük.

Tápéi ártér területéről összesen mintegy 60 mintát gyűjtöttem be, kiegészítve őket az Atkai holtágból származó kontroll mintákkal. A mintákat a növényi és idegen részek eltávolítása után szárítottuk, őrlöttük és homogenizáltuk achát mozsárban és achát golyósmalomban. A mintákat a EU BCR hivatalának ajánlása nyomán a korábban már említett EDTA-s extrakciós eljárásnak [355] illetve az US-EPA szabvány [356] szerinti zárt edényben, mikrohullámú besugárzással segített királyvizes savas feltárásnak is alávetettük. A fémkoncentrációkat ICP-AES módszerrel határoztam meg azt követően, hogy részletesen optimalám a készülékparamétereket (RF plazmateljesítmény, burkológáz áramlási sebesség, megfigyelési magasság, oldatbetáplálási sebesség), és megvizsgáltam a mintamátrix hatását (savkoncentrációk) a vizsgált elemek mérésére használt spektrumvonalak nettó intenzitására.

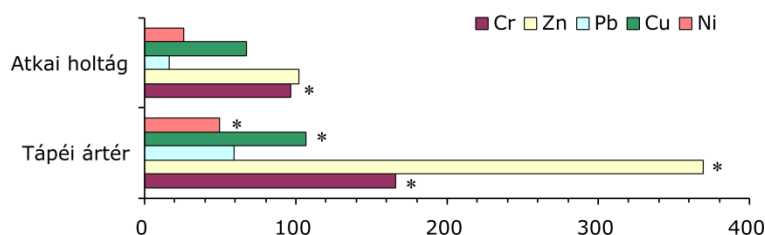


**91. ábra.** A Tápéi ártérről gyűjtött üledékes talajminták legfelső rétegében a vizsgált fémek összes koncentrációja ICP-AES mérési eredményeink alapján.

A mérési adatok alapján megállapítottuk, hogy a talajokra vonatkozó irodalmi adatokkal [Adriano\_1986] összhangban, az üledékben felülről lefelé haladva a fémszennyezettség a Cr, Zn, Pb, Cu és Ni elemekre nézve csökkent (a Fe és Mn adatok ilyen viselkedése értelemszerűen nem várható). Megvizsgáltam az EDTA-val extrahálható és a királyvizes mikrohullámú módszerrel kinyerhető „teljes” fémkoncentrációk viszonyát is és megállapítottuk, hogy az üledékekben jelenlévő Zn, Cu, Ni, Pb, Mn elemek jelentős része a növények számára hozzáférhető kémiai formában

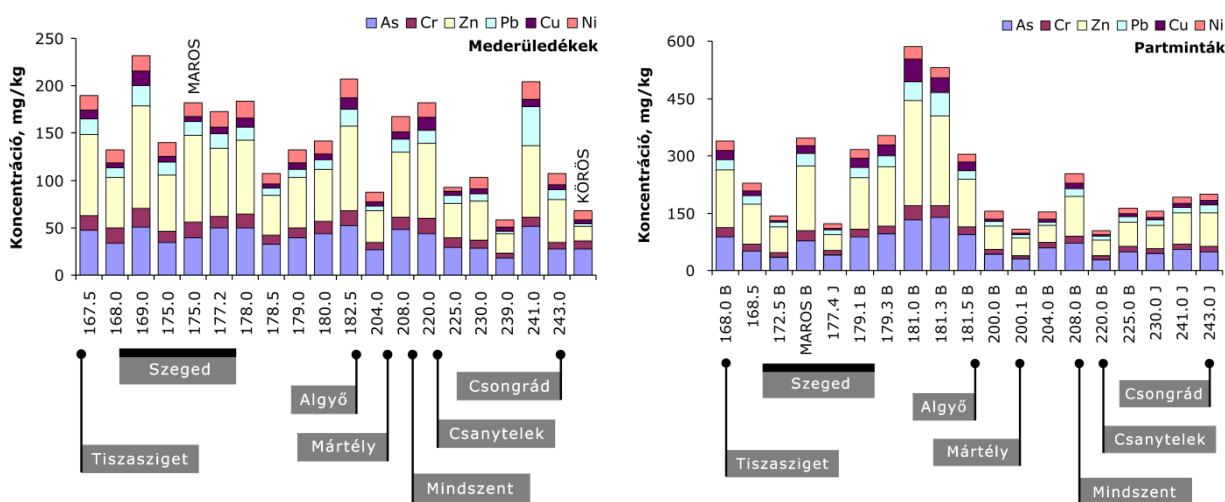


található (15-100%); ezen belül is kimagasló értékeket mértünk az Cu, Pb, Mn elemekre (50-100%). Ezzel szemben a Fe tartalomnak csak kisebb, mint 10%-a, míg a Cr tartalomnak mindössze kevesebb, mint 1,5%-a van könnyen kioldható formában. Az üledék legfelső rétegében a „teljes” fémtartalom jelentősen magasabbnak bizonyult a kontroll területnek választott Atkai holtág üledékmintáiban találnál. Az ártér üledékében a Cu, Pb, Zn és Cr koncentrációk elérték és néhány minta esetében meg is haladták az érzékeny területekre vonatkozó szennyezettségi határértékeket. Figyelembevéve az EDTA extrakció eredményeit is, összefoglalóan megállapítottuk, hogy a szennyezettségi szint még elfogadható, nem éri el az intézkedési szintet.



**92. ábra.** Tápéi ártérről és a kontroll területről gyűjtött üledékes talajmintákban a vizsgált fémek összes átlagos koncentrációjának viszonya a szennyezettségi határértékkel (\* jelöli a határérték feletti értékeket).

A folyamkilométerek szerint vizsgálva a mederüledékek fémkoncentrációt megállapítottuk, hogy a Körös mederüledéke a legtisztább és hogy a Maros által hordozott szennyezések jelentősen hozzájárulnak a Tisza üledékének szennyezettségéhez. A folyóparti üledékek felső rétegéből vett minták koncentrációi jelentősen magasabbak voltak a mederüledékekénél; ezen adatsoron belül is kiemelkedett a Szeged és Algyő közötti partszakasz szennyezettsége (**93. ábra**).



**93. ábra.** A Tisza mentén gyűjtött meder- és parti üledék mintákban a vizsgált fémek összes koncentrációja a folyamkilométer függvényében, ICP-AES méréseink alapján.

A vizsgálatsorozatot megismételtük 2001-ben is, és kimutattuk, hogy egy évvel a nehézfém-szennyezés levonulása után a mederüledék szennyezettsége valóban csökkent.

## 5.1.1.4. Ártézi és ásványvizek

Ártézi víz (palackozott formában: ásványvíz) minták nyomelem-összetételének vizsgálatára az évek során kutatócsoportunkban számos, induktív csatolású plazma atomemissziós és tömegspektrometriás (ICP-AES és ICP-MS) analitikai módszert dolgoztunk ki és alkalmaztunk. Ezen vizsgálatok célja elsősorban kvantitatív környezetanalitikai adatok gyűjtése, ivóvíz tisztítási eljárások kidolgozása, továbbá a kidolgozott analitikai módszerek teljesítőképességének felmérése volt. A meghatározott kémiai formák között biológiai hatásaik miatt kiemelt szerepet töltött be az arzén, több nehézfém, az alkáli- és alkáliföldfémek, valamint egyes izotópok. Vonatkozó kutatásaimból az alábbiakban egyet kiemelek, egy további pedig a 3.3.3. fejezetben szerepel.

Egy vizsgálatosorozatban a szegedi ártézi víz kutak és kereskedelmi forgalomban kapható ásványvizek összetételét vizsgáltuk számos komponens tekintetében [D33]. Az elemi összetevők meghatározására ebben a kutatásban az ICP-MS módszert alkalmaztam, az Institute for Nuclear Sciences, University of Ghent (Gent, Belgium) Perkin Elmer Sciex Elan 5000 típusú műszere felhasználásával. A vízminták oldott CO<sub>2</sub> tartalmát forrpon alatti desztillációval tisztított, nagy tisztaságú salétromsav hozzáadásával úztem ki, és a mérések során <sup>9</sup>Be, <sup>115</sup>In és <sup>205</sup>Tl belső standard elemeket alkalmaztam. Az ICP-MS mérések során olyan nyomelemeket és ultranyomelemeket határoztam meg, amelyeket alacsony koncentrációjuk vagy még csak részben tisztázott biológiai hatásuk miatt [250, 359] ritkán vizsgálnak ivóvizekben. Így a <sup>85</sup>Rb, <sup>88</sup>Sr, <sup>98</sup>Mo, <sup>133</sup>Cs, <sup>138</sup>Ba, <sup>182</sup>W és <sup>238</sup>U elemek (izotópok) koncentrációjának meghatározását végeztem el hat ásványvíz és hat szegedi ártézi víz mintában. A minták alapadatait a **94. ábra** táblázatai mutatják be.

| Minta jele | Minta neve | Talpmélység, m | Szűrőzött mélység, m | Hőfok, °C | pH   | Lúgosság |
|------------|------------|----------------|----------------------|-----------|------|----------|
| AK         | Anna-kút   | 944            | 931-944              | -         | 8,18 | 14,4     |
| A1         | I-05-02    | 530            | 458-478              | 30        | 7,72 | 5,5      |
| A2         | II-01-09   | 270            | 228-261              | 21        | 7,72 | 5,8      |
| A3         | III-02-01  | 458            | 379-397              | 26        | 7,71 | 5,7      |
| A4         | IV-05/a-01 | 200            | 152-185              | 20        | 7,68 | 5,3      |
| A5         | V-02-03    | 378            | 344-361              | 26        | 7,68 | 5,8      |

| Minta jele | Minta neve, forrás        | [Na <sup>+</sup> ], mg/L | [Mg <sup>2+</sup> ], mg/L | [Ca <sup>2+</sup> ], mg/L | [Cl <sup>-</sup> ], mg/L | [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], mg/L | [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ], mg/L |
|------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--|--|
| MK         | Margitszigeti kristályvíz | 144                      | 45                        | 143                       | 192                      | 194                                    | 550                                    |
| MA         | Mohai Ágnes, Moha         | 27                       | 82                        | 386                       | 11                       | 41                                     | 1540                                   |
| TQ         | Theodora Quella, Kékkút   | -                        | 60                        | 270                       | -                        | -                                      | 1200                                   |
| RD         | Rogaska-Donat, Szlovénia  | 1570                     | 950                       | 364                       | 61                       | 1970                                   | 7560                                   |
| TE         | Tempel, Szlovénia         | 164                      | 80                        | 102                       | 10                       | 196                                    | 919                                    |
| BO         | Borsec, Románia           | 50                       | 83                        | 413                       | 43                       | -                                      | 1705                                   |

**94. ábra.** A vizsgált ártézi és ásványvíz minták alapadatai.

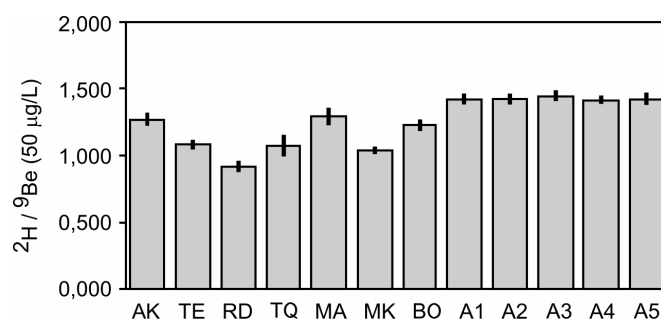
Az eredmények a IUPAC 3δ módszerrel számított kimutatási határokkal együtt a **95. ábrán** láthatók. Ezek az eredmények, nem teljesen váratlanul, azt mutatták, hogy a mintákban a Sr és a Ba elemek fordulnak elő jelentősebb koncentrációban (max. néhány tized ppm kútvizeknél és max. néhány ppm ásványvizeknél) és hogy az ásványvizek jellemzően nagyobb koncentrációt tartalmaznak majdnem minden vizsgált elemből, mint a kútvizek. A Mo, W és U koncentrációk igen alacsonyak voltak; 1 ppb körüli, vagy messze az alatti értékeket kaptam.

| Minta     | [Rb], µg/L | [Sr], µg/L | [Mo], µg/L | [Cs], µg/L | [Ba], µg/L | [W], µg/L | [U], µg/L |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| AK        | 0,580      | 22,866     | 1,648      | 0,056      | 21,982     | 0,535     | 0,019     |
| TE        | 3,119      | 630,53     | 0,055      | 0,465      | 7,003      | -         | 0,103     |
| RD        | 13,017     | 1568,3     | 0,056      | 2,417      | 2,061      | -         | 0,809     |
| TQ        | 81,729     | 3389,5     | 1,314      | 6,792      | 612,55     | -         | 0,255     |
| MA        | 1,586      | 1075,1     | 0,373      | 0,006      | 187,60     | -         | 0,094     |
| MK        | 79,329     | 4213,3     | 0,016      | 25,207     | 151,29     | 0,056     | 0,016     |
| BO        | 22,118     | 223,53     | 0,178      | 8,507      | 117,37     | -         | 0,193     |
| A1        | 0,420      | 369,63     | 0,239      | 0,013      | 150,03     | 0,023     | -         |
| A2        | 0,265      | 252,99     | 0,242      | -          | 116,38     | 0,074     | -         |
| A3        | 0,408      | 366,01     | 0,325      | 0,006      | 174,25     | 0,031     | -         |
| A4        | 0,318      | 278,54     | 0,289      | -          | 139,09     | 0,078     | -         |
| A5        | 0,408      | 232,99     | 0,381      | 0,004      | 133,24     | 0,068     | -         |
| LOD, µg/L | 0,0045     | 0,0065     | 0,0115     | 0,0036     | 0,0062     | 0,0200    | 0,0021    |

**95. ábra.** A vizsgált ásványvizek ICP-MS analízisének eredményei, a kimutatási határ (LOD) feltüntetésével.

Érdekesség, hogy a Rb, Sr és Cs koncentrációk bizonyos fokig korrelálnak tünnek, de a hasonló jellemű Ba adatai nem tartoznak velük egy csoportba. A kútvezek közül a legnagyobb talpmélységű (944 m) Anna kút vize nem illik a szegedi ártézi kút vizek nyomelemösszetétel szempontjából egyébként homogén csoportjába; W és Mo koncentrációja pedig egyenesen a legnagyobb az összes minta közül. Ennek valószínű oka a nagyobb talpmélység (más vízadó réteg) és a víz jelentősen nagyobb lúgossága.

A fenti elemek mellett a mintákat a deutérium tartalom és a  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ , valamint  $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$  izotóparányok tekintetében is összehasonlítottam. Az  $^1\text{H}$  nagy koncentrációjára való tekintettel a mintákban a deutérium mérésére csak a berillium belső standardre ( $^9\text{Be}$ , 50 ppb) vonatkoztatva volt lehetőségem. A deutérium vizsgálatának jelentőségét az adja, hogy a hidrogén a legnagyobb izotóp effektussal rendelkező elem, ezért biológiai hatása is jelentős lehet. A mért B és Pb izotóparányok a nominális (természetes) arányoknak megfelelően alakultak minden mintában, az eltérés legfeljebb 1-5% volt. A  $^2\text{H}/^9\text{Be}$  arány az ásványvizek esetében azonban jelentősen, 10-30%-al kisebbnek bizonyult a kútvezekben mért értéknél, ezek tehát (relatív) deutériumban szegényített vízforrásnak tekinthetők. Ezeket az eredményeket a **96. ábra** mutatja be.



**96. ábra.** A vizsgált ásványvizek relatív deutériumtartalma az ICP-MS analízis szerint. A hibasávok az öt ismételt mérés alapján számolt szórás értékeket jelzik.

Itt jegyzem meg, hogy a Be koncentrációt előzetesen megmértem a mintákban és megállapítottam, hogy az szinte detektálhatatlanul alacsony; az izotóparány eltéréseit tehát nem a

natív Be koncentráció különbségei okozzák. Felmerülhetne még, hogy az ásványvíz minták nagyobb sótartalma esetleg befolyásolja ezeket az adatokat; ez ellen szól, hogy a mért  $^2\text{H}/^9\text{Be}$  izotóparány eltérései nem korrelálnak az ásványvíz minták összes sótartalmával, valamint maga a Be belső standard alkalmazása is ki kell küszöbölnie ennek a hatásnak a jelentős részét.

### 5.1.2. Biológiai minták és folyamatok

#### 5.1.2.1. Az alumínium ionok enzimaktivitásra gyakorolt hatása

Az  $\text{Al}^{3+}$  iont a növénybiológiában a növényekre nézve toxikus ionként tartják számon, mivel jelenléte számos, a növényi szervezetben lejátszódó fizikai és sejt szintű folyamattal interferál [360, 361, 362]. Káros hatása elsősorban a gyökérnövekedés gátlásában mutatkozik meg (rizototoxicitás), mégpedig különösen savas pH-jú talajokban, amelyek agyagos részeiből  $\text{Al}^{3+}$  ionok oldódhatnak ki [250]. A növények saját védekezési mechanizmusában központi szerepet játszik az alumínium ionok komplexálása céljából szerves savak kiválasztása [360].

Az egyik fontos növényi enzim, amely működését az irodalom szerint a fémion stressz befolyásolja, a glutamin szintetáz (GS). Ennek az enzimnek a funkciója a nitrogén asszimiláció, közelebbről az ammóniának és glutamátnak glutaminná való konverziója. Az enzim aktiválásához két kétértékű ion (elsősorban  $\text{Mg}^{2+}$ ) megkötése szükséges. Az elmondottak miatt egyetemünk Növénybiológiai Tanszékének kutatói korábban részletes vizsgálatokat [363, 364] folytattak annak kiderítésére, hogy az  $\text{Al}^{3+}$  ionok, illetve ennek szerves savakkal alkotott komplexei (pl. malát, oxalát, citrát, nitrilo-triacetát) hogyan befolyásolják a GS enzim működését a  $\text{Mg}^{2+}$  ionokkal való kompetíció révén. Ezen kutatások támogatására ICP-AES analitikai módszert fejlesztettem ki és alkalmaztam hidroponikusan növesztett búza (*Triticum aestivum*) leveleinek és az azokból kivont és gél-elektroforézissel elválasztott GS enzimek alumínium és magnézium tartalmának meghatározására [D27]. Az eredmények azt mutatták, hogy a gyökereken  $\text{Al}^{3+}$  kezelést kapott növények levelében az alkalmazott alumínium koncentráció függvényében nőtt az alumíniumtartalom, de a magnézium tartalom közel állandó maradt. A GS enzim aktivitásának *in vivo* és *in vitro* vizsgálata és az ezekhez kapcsolódó ICP-AES analízis eredmények azt mutatták, hogy az enzim aktivitása nő  $\text{Al}^{3+}$  ionok illetve  $\text{Al(III)-NTA}$  komplex jelenlétében, azonban az aktivitás feltétele, hogy az enzim egyik kötőhelyét továbbra is egy  $\text{Mg}^{2+}$  ion töltse be.

#### 5.1.2.2. A higany expozíció hatása az epilepsziás rohamokra

A higanyt és vegyületeit már régóta toxikus anyagokként tartják nyilván. Több tanulmány is kimutatta, hogy a szervezetbe került szerves higanyvegyületek hosszú ideig visszamaradnak a szövetekben (a patkányokban 35-45 nap a felezési idő), és olyan neurológiai elváltozásokat indukálnak, mint például a kognitív és viselkedési zavarok, ataxia, epilepsziás rohamok [359, 365, 366]. Ezen hatások tanulmányozására régóta kutatások folytak egyetemünk Élettani, Szervezettani és Idegtudományi Tanszékén is, amely kutatásokba elemanalitikai mérések elvégzésével kapcsolódtam be [D8]. A kutatás fiatal patkányok alacsony dózisú, embrionális és szoptatási periódusban történő szerves ( $\text{HgCl}_2$ ) és szerves ( $\text{MeHgCl}$ ) higany expozíciójának hatására kialakuló epilepsziás rohamokra való hajlamát vizsgálta elsősorban *in vivo* elektrofiziológiai mérések alkalmazásával. A kortikális agyszövet higanytartalmának meghatározása és a kontroll csoport

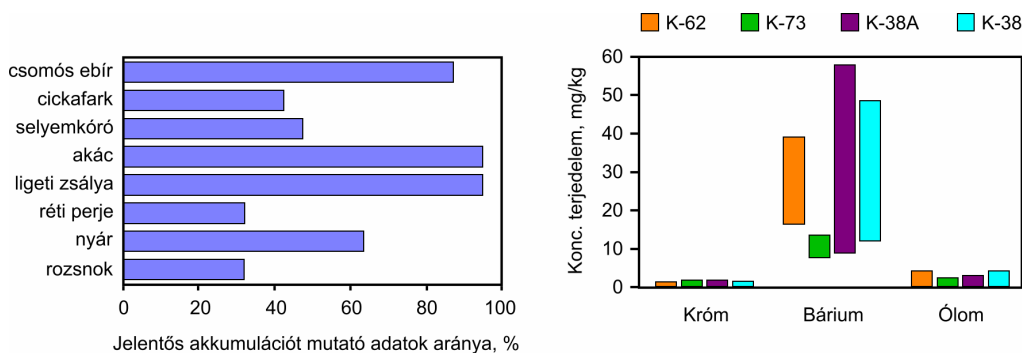
adataival való összehasonlítása azt mutatta, hogy a higanykoncentráció növekedésével párhuzamosan egyértelműen nő az epilepsziás rohamokra való hajlam. A szerves higanyforma elsősorban a rohamok gyakoriságát, míg a szervetlen forma inkább a rohamok hosszát növelte meg.

### 5.1.2.3. Növényminták vizsgálata

Növények, növényi részek ásványianyag-tartalmának, illetve fémtartalmának vizsgálata környezettudományi, biológiai és agrokémiai okokból egyaránt fontos feladat. Ennek oka az, hogy számos fémion felszívódása közismerten jelentős hatással van a növények növekedésére, fejlődésére (az adott fémion toxikus vagy éppen kedvező hatása miatt); ennek következtében egyes érzékenyebb növényfajok akár a nehézfém szennyezések bioindikátoraként is használhatók [250, 359]. A fenti összefüggések tanulmányozására több kutatás is irányult egyetemünkön, amelyekben a növényi minták mintavételére, mintaelőkészítésére és fémtartalmának ICP-AES módszerrel történő meghatározására vonatkozó eljárások kidolgozása miatt vettem részt. Az alábbiakban két ide vonatkozó vizsgálat eredményeit ismertetem röviden.

Kiskunhalas térségében 1977 és 1984 között szénhidrogén termelési céllal több kutat mélyített a MOL Rt., amely során mintegy 160-240 m<sup>3</sup> térfogatú, olyan iszapos kőzettörmeléket terítettek szét a területen, ami a korabeli fúrési és iszapkezelési technológiának megfelelően számottevő mennyiségben tartalmazott króm, ólom és bárium tartalmú vegyületeket viszkozitáscsökkentő és iszapkezelő adalékként [367]. Ezen nehézfémek jelenléte a talaj felső rétegében jelentős környezeti kockázatot jelent a terület potenciális mezőgazdasági hasznosítására (pl. legeltetés, mézélés), ezért négy iszapgödör helyi növényzetre gyakorolt hatására (elsősorban a nehézfém tartalomra) vonatkozóan részletes tanulmányt készítettünk 1998-ban növénybiológus közreműködésével [D38].

A négy iszapgödör (K-62, K-73, K-38, K-38A) helyét behatároltuk, és a területről minden olyan növényfaj föld feletti részéből mintát gyűjtöttem be, amely jellemző volt a kútkörzet vegetációjára, továbbá a legeltetés és/vagy mézélés szempontjából potenciális károsanyag forrásnak tekinthető. Véletlenszerű mintavételezést alkalmaztunk összesen 47, egyenletes eloszlású mintavételi pontban, és a szennyezett területtől 100-150 méter távolságban a talaj, csapadék és vegetációs viszonyok szempontjából hasonló területeken fajonkénti kontroll mintákat is gyűjtöttünk. A mintázás során minden fajnál és mintavételi pontban több tucat egyed (növényi részt) szedtünk le. A mintákat polietilén tasakokban, -18 °C-on fagyasztva tároltuk a feldolgozásig. A mintaelőkészítés során előbb kriogenikus aprítást (cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén), majd 120°C-on szárítást, végül 12 órás salétromsavas roncsolást (visszafolyós léghűtővel felszerelt feltáró edényzetben, fűtőblokkban) alkalmaztunk. A mintaoldatok Ba és Cr tartalmát ICP-AES módszerrel, míg az Pb koncentrációt Zeeman háttérkorrekciós GFAAS módszerrel határoztuk meg. A növényi minták mintegy 75%-ában jelentős nehézfém koncentráció emelkedést (>50%) regisztráltunk. Az adatok fajok szerinti csoportosításából az is megállapítható, hogy elsősorban a csomós ebír (*Dactylis glomerata*), akác (*Robinia pseudoacacia*) és mezei zsálya (*Salvia nemorosa*) fajok hajlamosak a vizsgált nehézfémeket akkumulálni. A koncentráció adatok mennyiségi összehasonlítása a növényi eredetű élelmiszerekre vonatkozó határértékekkel azt mutatta, hogy míg az ólom és króm tartalom a legtöbb esetben a határértéket többszörösen meghaladta, addig a bárium tartalom a szokásos, normális értékek között maradt [250].



**97. ábra.** A kútkörzetek növényzetének megállapított nehézfém akkumulációja, bal oldalon a növényfajonkénti megoszlás, jobb oldalon az elemenként előforduló koncentráció-terjedelem alapján ábrázolva.

Egy másik vizsgálatsorozatban egyes kultúr és vad búza, rozs, illetve árpa növényfajok szemtermésében mérhető kalcium és magnézium tartalommal foglalkoztunk {D34, D61}. Az összesen 18-féle növényfaj (12 búza, 6 rozs és árpa) mintái azonos termőhelyről, az MTA Mezőgazdasági Kutatóintézete martonvásári génbankjának fajtafenntartó telepéről származtak. A termésszemek Ca és Mg tartalmát korpás lisztte porítással, majd mikrohullámú sugárzással segített salétromsavas feltárással vittem oldatba, majd ICP-AES módszerrel határoztam meg. A mérési eredmények szerint mindhárom növény esetében, még azonos ploiditás esetén is a vad fajokban jelentősen nagyobb (akár 40-45% növekményű) a magnézium tartalom, ami a magnézium általánosan elfogadott pozitív élettani hatásai miatt mind humán, mind állati diatetikai vonatkozásban egyaránt előnyösnek tekinthető.

#### 5.1.2.4. A magnézium ionok szerepe biológiai folyamatokban

Több, a magnézium ionok biokémiai folyamatokban való szerepének tisztázására irányuló vizsgálatsorozatban vettem részt, mint analitikus. Ezen kutatásokat Kiss A. Sándor, a Magyar Magnézium Társaság korábbi elnöke koordinálta, és azokban főként orvosok és biológusok vettek részt. A kutatások nagyobb része növények és részeik magnéziumtartalmával és ennek a növekedésre, transzgresszióra gyakorolt hatásaival foglalkozott; ezen eredmények egy részéről a növényminták vizsgálatával kapcsolatos alfejezetben már említést tettem. A vizsgálódások egy másik, kisebb része a magnézium ionok anesztetizáló, narkotizáló hatásának megismerésére irányult. Ennek a hatásnak, bár az Meltzer és Auer leírásából [368] a múlt század eleje óta ismert, hatásmechanizmusa csak kevésbé feltárt. A mechanizmusra vonatkozó következtetéseinket egy összefoglaló közleményben tettük közzé {D19}. Ezek lényege, hogy a magnézium ionok kettős hatást fejtenek ki, ami végeredményben a sejtmembrán ioncsatornáinak permeabilitás-csökkenését okozza. Az egyik hatás azáltal érvényesül, hogy a  $Mg^{2+}$  ionok a sejtmembrán két szomszédos foszfolipidjét összekötik azok foszfát csoportjain keresztül, ami a membrán rigiditásához vezet. A másik, azonos irányú hatást az váltja ki, hogy a magnézium ion inhibálja az ioncsatornát irányító N-metil-D-aszpartát (NMDA) receptor működését is [369].

## 5.2. Ipari eredetű minták vizsgálata

### 5.2.1. Forrasztófém ötvözetek

Amint azt az 4.3.1. fejezetben már ismertettem, a hagyományosan Sn-Pb összetételű, ma azonban már többféle ón bázisú ólommentes összetételben is használatos forrasztófém ötvözetek elemanalízisének több szempontból is gyakorlati jelentősége van. Az elemanalízis eredményei 1.) az ötvözet gyártása során minőségellenőrzési célokat szolgálhatnak, 2.) a forrasztófém ötvözet RoHS megfelelését bizonyíthatják, ami az elektronikai hulladékok megsemmisítése/újrafeldolgozása kapcsán fontos kérdés, 3.) a bűnüldözés céljait is szolgálhatják az előforduló nyomszennyezőknek az alapanyagra, származási helyre utaló jellegzetes mintázata révén.

Bár újabban szilárdmintás módszereket (pl. LIBS, XRF és szikragerjesztésű AES) is alkalmaznak az analitikai feladat elvégzésére, a „klasszikus” (és valószínűleg pontosabb) megközelítésmód a feladat elvégzésére az ötvözet feloldása alkalmas saveegyben, majd egy oldatmintás atomspektrometriai módszer (pl. FAAS/GFAAS [370, 371], ICP-AES [340, 372, 373] vagy ICP-MS [374]) alkalmazása. A nehézséget az oldatmintás módszerek esetében az jelenti, hogy már az ónt és ólmot együttesen tartalmazó alapötvözet feltárása sem triviális feladat a két fém savas közegben való markánsan eltérő kémiai viselkedése (redoxi jellemzők, csapadékképzés, illékonyosság, viselkedés hígítás hatására, stb.) miatt, azonban az újabban terjedő ötvözeteknél (pl. Sn-Cu, Sn-Bi, Sn-Zn, Sn-Ag, Sn-Pb-Ag, Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Cu-Sb, Sn-Ag-Bi; [339]), illetve a forrasztandó fémfelületek tisztítására a forrasztófémekbe kevert folyatószer (emelt hőmérsékleten redukáló hatású sók, szerves savak, gyanták) jelenlétében ezek a nehézségek csak fokozódnak.

Az irodalomban a forrasztófémek feltárására főként salétromsavas oxidatív közeget alkalmazó; de salétromsavat és sósavat együttesen alkalmazó (pl. [373]), illetve a salétromsavat fluorobórsavval, esetleg EDTA-val, (pl. [370, 371]) kombináló eljárásokat egyaránt leírnak. Az irodalomban leírt eljárások azonban tapasztalataim szerint körülményesek, hosszadalmasak, ráadásul több, a minta viselkedésétől függő bizonytalan lépést tartalmaznak, és nem ritkán az ICP spektrométerek kvarc/üveg alkatrészeit károsító fluoridos közeget használnak. Ráadásul ezeket az eljárásokat mind a hagyományos Sn-Pb ötvözetek elemzésére dolgozták ki, így az újabb ötvözetekkel nem működnek megfelelően.

Az elmondottak miatt célul tűztem ki egy új, nyom- és főkomponensanalízisre egyaránt alkalmas forrasztófém ötvözet feltárási módszer kikísérletezését ICP-AES vagy ICP-MS alkalmazás céljára, amely viszonylag egyszerűen végrehajtható és mind a hagyományos, mind az új ötvözetek kezelésére alkalmas. A módszer kidolgozásának alapjául a Suzuki és társai által leírt, a saját tapasztalataim szerint az Sn-Pb ötvözetekre jól működő, módszert [340] választottam; ezt a módszert fejlesztettem tovább és sikeresen teszteltem hétféle, kereskedelmi forgalomban kapható, többségében 1-2% folyatószerrel tartalmazó ötvözetben (Sn-Pb, Sn-Pb-Ag, Cu-Ag formulák, különböző koncentráció arányokban).

A kidolgozott új eljárás a következő: 100 mg ötvözet kis darabokra vágva 100 mL-es térfogatú, léghűtéses reflux alatt működő, fűtőblokkos Pyrex feltáró edényekbe kerül, majd 10 mL koncentrált salétromsavat adunk hozzá. Az elegyet 80 °C-on tartjuk a fűtőblokkban 20 percig, majd hagyjuk azt szobahőmérsékletűre lehűlni. Ezt követően 10 mL tömény sósavat adunk hozzá és az oldatokat jól elkevertetjük kémcsőrázógéppel („vortex shaker”). Az oldathoz ezután 10 mL ioncserélt vizet adunk, majd újabb rázatás következik. Az oldatot végül 250 mL-es mérőlombikba mossuk át és ott ioncserélt vízzel jelre állítjuk, homogenizáljuk. A keletkező híg oldat tiszta és stabil volt minden vizsgált

mintatípusra. A teljes feltárási eljárás közel két órát igényel. Ezzel az új eljárással és ICP-AES illetve ICP-MS módszerrel határoztam meg a vizsgált forrasztófém ötvözetekben az Sn és Pb tartalmat, valamint a mellék- és nyomkomponensek koncentrációját {D32}. A mintákban Fe, Ni, Cu, As, Ag, Sb és Ba jelenlétét mutattam ki 25-5000 ppm koncentrációban. Ezek az adatok később lehetővé tették az 4.3.1. és 2.4.2. fejezetekben leírt módon új kvantitatív analitikai és diszkriminációs eljárások kidolgozását is forrasztófémekekre, LIBS módszerrel.

### 5.3.2. Dohányminták

A dohányfüst rendkívül komplex összetételű, több mint 7000 kémiai komponenst tartalmazó vegyi stimulust jelent az élő szervezet számára. Széles spektrumú káros hatásai (amelyek főként, de nem kizárólag kardiovaszkuláris és pulmonáris jellegű elváltozásokból állnak) ma már szerencsére széles körben ismertek [375], ezért a dohányzás visszaszorítására az utóbbi években itthon és nemzetközi szinten is számos törvény és útmutatás született. Ennek jegyében a mi kutatócsoportunk is több tanulmányban foglalkozott a cigarettafüstben illetve a cigarettadohányban található káros anyagokkal.

Az egyik ilyen kutatás során {D9} hazai forgalmazású dohányok füstjében CO, NO<sub>x</sub> koncentrációkat, valamint a dohányban található fémek koncentrációját (Hg, Cr, Pb, Cu, Cd, Ni, As, Zn, Mn) határoztuk meg. Az elemanalitikai méréseket Hg esetében atomfluoreszcenciás, míg a többi esetben ICP-AES módszerrel végeztük. A mérések során az egyetlen szál cigaretta elszívása során felszabaduló higany mennyiséget 33-95 nanogrammnynak találtuk, amely mennyiségnek a gyártói állításokkal szemben, de a mi várakozásunknak megfelelően csak elenyésző részét (0-5,6%) volt képes a cigaretta filter kiszűrni. A dohányzás során keletkező, többi fémre vonatkozó emisszió meghatározása céljából mind a dohányminták, mind az elhamvasztásuk után visszamaradt hamu fémtartalmait meghatároztuk a Rains által leírt salétromsavas, reflux alatti feltárási alkalmazását követően [376]. Az emisszió a két koncentráció különbségeként becsülhető. Két hazai (pipa)dohány mintára vonatkozóan kapott eredményeimet a **98. ábrán** mutatom be.

| Elem | Összes koncentráció, µg/g |        | Koncentráció a hamuban, µg/g |        | Becsült emisszió, µg/g |        |
|------|---------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------|--------|
|      | Magyar                    | Tiszai | Magyar                       | Tiszai | Magyar                 | Tiszai |
| As   | 12,1                      | 9,3    | 3,3                          | 7,9    | 2,07                   | 0,35   |
| Cr   | 11,9                      | 8,8    | 5,3                          | 4,5    | 1,62                   | 0,95   |
| Zn   | 42,5                      | 32,6   | 36,8                         | 43     | 2,16                   | -      |
| Cd   | 3,7                       | 3,1    | 0,8                          | 0,7    | 0,67                   | 0,51   |
| Pb   | 13,5                      | 10,1   | 1,7                          | 2,9    | 2,68                   | 1,55   |
| Cu   | 13,9                      | 13,5   | 9,2                          | 19,7   | 1,30                   | -      |
| Ni   | 5,2                       | 4,5    | 5,1                          | 7,5    | 0,14                   | -      |
| Mn   | 391,8                     | 168,1  | 332,1                        | 130,3  | 21,3                   | 9,19   |

**98. ábra.** Két hazai dohánymintában ("Tiszai" és "Magyar" nevű gyártmányok) és hamujukban ICP-AES módszerrel mért fémkoncentrációk, valamint a dohány elszívásakor a füsttel távozó fémkoncentrációk.

Az eredmények azt mutatják, hogy a vizsgált dohányokban általában 3-42 ppm koncentrációban fordulnak elő a fémek, amelynek mintegy 10-20%-a kerül a dohányfüstbe. A Mn kivételt képez, amennyiben koncentrációját mind a füstben, mind a dohányban kimagaslóan nagyok, a többi eleménél 5-10-szer nagyobbak találtuk. A mért fémkoncentrációk nagyrésze nyilvánvalóan a



dohány, a papír valamint a dohánytermékek gyártása során felhasznált adalékok szennyezéseiként jutnak a termékekbe. A mért fémek koncentrációjának nagyságrendje (ppm) mindazonáltal azt jelzi, ez az emisszió jelentősen hozzájárul egy-egy dohányos és környezete nehézfém terheléséhez.

### 5.3. Laboratóriumi minták elemzése

#### 5.3.1. Komplex vegyületek vizsgálata

A fémionok koordinációs kémiájával, bioszervetlen kémiával kapcsolatos kutatások tanszékünkön (SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) már több évtizedre nyúlnak vissza. Az ezzel foglalkozó, ma kiterjedt nemzetközi kapcsolatokkal rendelkező kutatócsoportot még Burger Kálmán akadémikus hozta létre, ma pedig Kiss Tamás professzor vezeti. Ezen kutatócsoport munkája gyakran igényli a szintetizált komplex vegyületek összetételének meghatározását, amely elemanalitikai feladat számára sok esetben én fejlesztettem és alkalmaztam ICP-AES meghatározási módszereket. Az alábbiakban ezen eredményeim közül néhányat ismertetek.

##### 5.3.1.1. Ón komplexek

Az organoón vegyületeket az 1800-as évek közepén kezdték el tanulmányozni, és az 1940-es évektől kezdődően egyre több ipari területen nyertek alkalmazást. Így ilyen vegyületeket alkalmaznak a PVC műanyag stabilizátoraként, gombaölő és rovarirtó növényvédőszerként, homogén katalizátorként, a fa korhadását gátló adalékként, üvegek törésgátló és dekorációs bevonataként, stb. [377]. Újabban egyes organoón komplexeket az állatgyógyászatban, mint féregűző gyógyszert és a humán medicinában, mint rákellenes, illetve paraziták betegségei kezelésére alkalmas hatóanyagot is alkalmazni próbálják [378]. Az alkalmazási lehetőségek nagy száma elsősorban az organoón vegyületek szerkezeti változatosságának és ezáltal számos jellemzőjük széles tartományban való hangolhatóságának köszönhető [379].

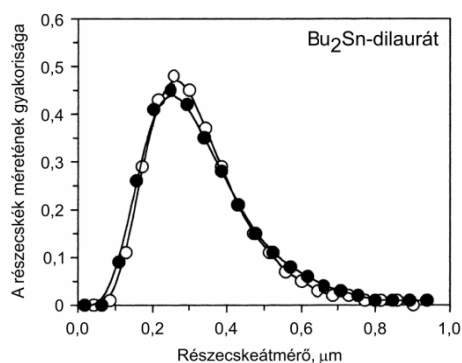
Az elmondottak miatt a fémorganikus vegyületek területén általában, és ezen belül is az organoón komplexek területén intenzív kémiai kutatómunka folyik a világon. Az alkalmazások változatossága és nagy tömege miatt az organoón vegyületek környezetszennyezése is egyre nagyobb figyelmet kapott az elmúlt évtizedekben [380-383], aminek következtében a fémorganikus vegyületek analitikájának területe is fellendült. Az ónorganikus vegyületek analitikáját először Attar tekintette át [384] és megállapította, hogy a legmegfelelőbb módszerek a kromatográfiával kapcsolt atomspektrometriai detektorok alkalmazásán alapulnak (pl. GC-MS, GC-ICP-MS, HPLC-MIP-AES, stb.), noha elvételre származékképzést követő spektrofotometriás módszerek is előfordulnak az irodalomban. Ez az eszköztár ma is széles körben használatos általában az elem-speciációban, ami azóta külön tudományterületté nőtte ki magát [385].

A tanszékünkön folyó, ónorganikus vegyületekkel foglalkozó koordinációs kémiai kutatások számára szükség volt egy olyan kvantitatív elemanalitikai módszerre, amely segítségével a szintetizált, vízben rosszul oldódó organoón komplexek összetételét (óntartalmát) gyorsan és pontosan meg lehet állapítani {D3, D17}. A feladat végrehajtására kézenfekvő megoldásnak tűnt egy szuszpenzió porlasztásos (slurry) ICP-AES módszer kidolgozása. A módszer kidolgozása során ugyanis tekintettel kellett lennem a vegyületekből rendelkezésre álló kis anyagmennyiségre (mindössze pár tized gramm) és az ICP-AES spektrométerek szerves oldószerekkel szembeni kis terhelhetőségére

( $\leq 5\%$ ). Ennek megfelelően a minta előállítására sem a szilárd vegyületek őrlése és vizes közegben való közvetlen diszpergeálása, sem pedig a szintézisnél keletkezett szerves közegű oldat beporlasztása nem volt járható út. Az alternatív, oldatmintás módszerek alkalmazását az is gátolta, hogy sok organoón vegyület igen rosszul oldható még tömény savakban vagy lúgokban is (saját tapasztalataink szerint pl. a  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  vagy  $\text{Bu}_2\text{Sn}$ -ftalát vegyületeket sem cc.  $\text{HNO}_3$ , sem cc.  $\text{HCl}$ , sem 50%  $\text{NaOH}$  nem oldja), továbbá, hogy ezen vegyületek többsége viszonylag illékony, ami a feltárás során könnyen okozhat veszteségeket.

A slurry módszer kidolgozása során modellként öt organoón karboxilát komplexet ( $\text{Bu}_2\text{Sn}$ -galakturonát,  $\text{Bu}_2\text{Sn}$ -ftalát,  $\text{Bu}_2\text{Sn}$ -szalicilglicin,  $\text{Bu}_2\text{Sn}$ -dilaúrat és  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -szalicilát) alkalmaztam. A slurry mintaelőkészítést a kolloid szuszpenziók előállítására ismert oldószercserés, nagy hígítás mellett alkalmazott kondenzációs módszerre, valamint a slurry mintabevitelű atomspektrometriai irodalomban jól dokumentált azon megfigyelésre alapoztam, miszerint szuszpenziók kvantitatív mérése külső oldat standardekkel való kalibrálással csak kb.  $2\ \mu\text{m}$  átmérőnél kisebb szemcsék esetén lehetséges [386, 387].

Mivel a komplexek oldhatósági adatai a dibutilón-laurát kivételével nem voltak ismertek, hatféle, vízzel jól elegyedő oldószer (acetone, metanol, etanol, etanolamin, piridin és n-butilamin) felhasználásával először oldási próbákat végeztem és megállapítottam, hogy a szalicilát és szalicilglicin komplex számára a metanol, a galakturonát és ftalát komplex számára a piridin, míg a laurát komplex számára az acetone a megfelelő oldószer. A szilárd vegyületek analitikai mérlegben lemért, mindössze  $0,02\text{-}0,05$  grammjának és a fenti oldószer 5 mL-ének felhasználásával oldatot készítettem (szükség esetén szonikálással vagy örvénykeveréssel segítve), amelynek 1 mL-es részletét programozható mikropipetta (Hamilton MicroLab 900) segítségével, állandó mágneses keverés mellett egy  $0,005\%$  koncentrációjú (a kritikus micelláris koncentráció alatti) Triton X-100 anionos vizes tenzidoldatba csepegtettem, az adagolást  $10\ \mu\text{L}$  lépésekben végezve. Az eredményül kapott igen finom, enyhén opálos szuszpenziót vízzel  $100\ \text{mL}$  térfogatra egészítettük ki. Ez a  $2\%$  szerves oldószert tartalmazó vizes bázisú szuszpenzió órákig (egyes esetekben napokig) stabilnak bizonyult. A szuszpenziókon dinamikus fényszórás méréseket is végeztünk, ami azt mutatta, hogy az ekvivalens szemcseméret jó ismételtelőséggel kb.  $0,3\ \mu\text{m}$  (99. ábra).



99. ábra. A dibutilón-dilaúrat komplexből előállított finom szuszpenziók részecskeméret eloszlási görbéje.

Ezen túl a fő ICP-AES működési paramétereket (RF teljesítmény, plazmagáz áramlási sebessége, porlasztógáz áramlási sebessége, burkológáz áramlási sebessége) is optimaltam és megállapítottam, hogy a plazma stabil működéséhez, valamint ahhoz, hogy a szuszpenzió és egy Sn standard oldat

tömegre normált jele egyezzen (vagyis az oldatmintával való kalibráció lehetősége fennálljon), milyen paraméter értékekre van szükség.

A módszer pontosságát visszanyerési kísérletekkel teszteltem mátrixazonos vizes közegű kalibrációs oldatok alkalmazásával. A mérési adatok azt mutatták, hogy a módszer visszanyerése 100,9-106,6% közötti érték; másképpen a mérési hiba kisebb, mint 6,6%. Meghatároztuk a módszer kimutatási határát is, ami 70 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) értéknek adódott. Ezek a pontosság és kimutatási határ eredmények nagyon jó adatok, figyelembe véve a slurry módszer bizonytalanságait, az igen kis mintamennyiséget, a nagy hígítást és az esetenként párolgó oldószereket. A módszerrel a vizsgált komplexek összetétele jó pontossággal meghatározható volt (**100. ábra**).

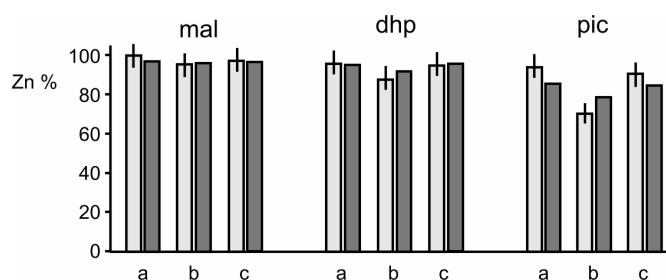
| Komplex vegyület                  | Oldószer | Visszanyerés, % | Óntartalom, % |      | Móltömeg, g/mól |       |
|-----------------------------------|----------|-----------------|---------------|------|-----------------|-------|
|                                   |          |                 | Elméleti      | Mért | Elméleti        | Mért  |
| Bu <sub>2</sub> Sn-dilaurát       | aceton   | 101,8           | 18,8          | 19,1 | 631,5           | 621,5 |
| Bu <sub>2</sub> Sn-szalicilglicin | metanol  | 100,9           | 27,8          | 26,7 | 427,1           | 443,6 |
| Ph <sub>3</sub> Sn-szalicilát     | metanol  | 100,6           | 19,0          | 18,4 | 624,3           | 647,5 |
| Bu <sub>2</sub> Sn-galakturonát   | piridin  | 106,6           | 36,0          | 37,8 | 329,5           | 313,9 |
| Bu <sub>2</sub> Sn-ftalát         | piridin  | 106,3           | 30,3          | 32,2 | 392,0           | 368,6 |

**100. ábra.** A vizsgált organoón vegyületek óntartalmának visszanyerési eredményei.

### 5.3.1.2. Cink komplexek

A cink egy fontos nyomelem, amely az élő rendszerekben meghatározó szerepet tölt be számos fehérje és metalloenzim működésében [359, 388]. Az is ismeretes, hogy a Zn(II) ionok közvetlenül részt vesznek a humán inzulin szintézisében, kiválasztásában és jelképzési folyamataiban [389]. Egyes kutatások azt mutatták, hogy a Zn(II) ionok (megfelelő komplexek formájában adagolva) hatásosak lehetnek a vér glükóz szintjének normalizálásában és a cukorbetegség megelőzésében is, vagyis inzulin-utánzó funkciót tölthetnek be [390].

Mindezek miatt a világon számos *in vivo* és *in vitro* kísérletet folytattak az elmúlt 10-15 évben, hogy a Zn(II) ionok illetve komplexeik inzulin-utánzó hatását részleteiben tanulmányozzák. Ezen nemzetközi kutatásokhoz kapcsolódva a tanszékünkön működő Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoport munkatársai is vizsgálták egyes vérplazma komponensek (pl. cisztein, hisztidin és citromsav) és Zn(II) ionoknak bizonyos kétfogú ligandumokkal (pl. maltol, 1,2-dimetil-3-hidroxipiridinon és pikolinsav) képzett, potenciálisan inzulin-utánzó komplexeinek kölcsönhatását is. Ezen kutatások segítségével ICP-AES analitikai módszert dolgoztam ki és alkalmaztam sikeresen az előállított komplexek Zn-tartalmának meghatározására [D18].



**101. ábra.** Az ICP-AES módszerrel mért (világos oszlopok) és a modellezés alapján várt adatok (sötét oszlopok) egyezése az egyes komplexek (maltol, 1,2-dimetil-3-hidroxipiridinon, pikolinsav) Zn<sup>2+</sup> megkötésére vonatkozóan. Az a, b és c oszlopok eltérő kísérleti körülményeket jelölnek, a hibásávok a szórást reprezentálják.

A módszer membrán ultraszűrésen (a kis és nagy móltömegű frakciók különválasztására) és a minták cc. HNO<sub>3</sub> és 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eleggyel történő roncsolásán alapult. A kapott mérési eredmények mindhárom komplex és mindkét frakció esetében nagyon jó egyezést mutattak (eltérés: 5-8%) a számítógépes modellezés alapján várt értékekkel (**101. ábra**).

### 5.3.1.3. Arzén komplexek

Az arzént és vegyületeit ma egyértelműen toxikus anyagokként tartják számon. Krónikus expozíció esetén káros hatásai között sorolják fel a keléseket a bőrön, a perifériális idegrendszer károsodását, vérszegénységet, májkárosodást, keringési rendellenességeket és rákos megbetegedéseket. Az arzénvegyületek veszélyességével kapcsolatos érdekes adat, hogy míg a legtöbb nehézfém esetében a magasabb vegyértékállapotok és/vagy szerves vegyületformák a toxikusabbak, addig ez az arzén esetében éppen fordítva van; az As(III) és szerves formái 20-100-szor toxikusabbak az As(V) formáknál és a szerves arzén vegyületeknél [385, 391]. Az emberi szervezetbe arzénvegyületek elsősorban a táplálékkal és ivóvízzel kerülhetnek. Mára közismert probléma például a halak emelkedett arzénkoncentrációja (akár 100 mg/kg, elsősorban arzenobetain formában), ami főként a halban gazdag diétán élő országokban okoz gondot (pl. Japán), illetve az egyes gelógiai képződményekből a talajvízbe jutó és így a kútvízben/artézi vízben előálló magas arzénkoncentráció problémája. Az utóbbi probléma főként Taiwan, India, Banglades, Argentína, Japán, Románia, Kalifornia és Új-Zéland egyes területein lakókat sújtja, ahol az arzénkoncentráció a (tisztítatlan) ivóvízben nemritkán az 1000 µg/L értéket is eléri egyes régiókban, miközben a WHO és az EU által diktált egészségügyi határérték 10 µg/L. Mint ismeretes, Magyarország dél-alföldi régiója sem teljesen mentes ettől a problémától, hiszen a saját eredményeink és más vizsgálatok szerint a terület artézi víz kútjaiban zömében 10-50 µg/L, néhány esetben pedig még 100 µg/L feletti koncentrációk is mérhetők [392].

A fentebb említett tények miatt az arzén (különösen az As(III) formák) megkötésével, eltávolításával és az élő szervezetekre gyakorolt hatásaival számos környezeti kémiai, biokémiai, bioszerves kémiai és orvosi kémiai kutatás foglalkozik. Mivel az arzén biológiai hatásait a szakirodalom elsődlegesen a biomolekulák kéntartalmú funkció csoportjaival szemben mutatott affinitásához kötik, ezért a biokoordinációs kémiában főként a tiol (tiolát) tartalmú ligandumokkal (pl. glutation, cisztein, stb.) való kölcsönhatását vizsgálják [393, 394]. Ezen vegyületek sorába tartozik a ditio-eritritol (dte) és a ditio-treitol (dtt) is, amelyek hatásosságához a leukémia gyógyításában az

újabb kutatások reményeket fűznek [395]. Ezen két sztereoizomer ligandum As(III) ionokkal való kölcsönhatásaival tanszékünk Bioszervetlen Kémiai Kutatócsoportja is foglalkozott, amely kutatások számára az előállított komplexek sztöchiometriájának meghatározására ICP-AES módszert fejlesztettem ki és alkalmaztam [D25]. A szintézis során a különböző As(III):ligandum arányú oldatokból kiváló csapadékok sósavas feltárását követő ICP-AES elemzési eredményeim 1:1 és 1:2 összetételű adduktok kiválását igazolták, amelyek etanolban való átkristályosítás után [As(H<sub>3</sub>dte)] összetételű formában kristályosodtak. A pH-metriás, UV-Vis spektrophotometriás, NMR és röntgen krisztallográfiai méréseket is felvonultató kutatásnak sikerült bizonyítania, hogy a dtt és dte ligandumok már pH 6-7 között is nagy affinitással kötődnek az As(III)-hoz -OH és -SH funkciócsoportjaikon keresztül.

### 5.3.2. Katalizátorok

#### 5.3.2.1. Pd katalizátorok

Az alkánok sztereoszelektív szintézisére használatos ún. Heck reakció (amely Mizoroki-Heck reakcióként is ismert) egy nagy jelentőségű, népszerű, jól dokumentált módszer a szakirodalomban [396]. A módszer kidolgozásáért Richard F. Heck-et 2010-ben kémiai Nobel-díjjal tüntették ki. Az eljárás halogénezett aromás szénhidrogének egy alkalmas bázis és Pd katalizátor jelenlétében való, alkénnel történő reakcióján alapul, és a végrehajtás általában csak enyhe reakció körülményeket igényel. A reakció alkalmazási lehetőségeinek bővítésére számos kutatás irányul az utóbbi években. Ezen törekvések egyik irányzata a rendezett mezopórusos szilika hordozós heterogén katalizátorok létrehozása, amelyekkel potenciálisan pl. a Pd kioldódását csökkenteni, a katalitikus aktivitást növelni lehetne, emellett a katalizátor visszanyerésének és újrahasznosításának esélyei is javulhatnak [397].

A Heck reakció számára alkalmas mezopórusos heterogén Pd katalizátorok előállításával egyetemünk Szerves Kémiai Tanszékén Molnár Árpád professzor vezetésével működő kutatócsoport is eredményesen foglalkozott az elmúlt években. Az ő kutatásaik eredménye volt olyan ligandummentes, újrahasznosítható Pd katalizátorok szintézise, amely eljárás a palládiumnak MCM-41 típusú zeolitba való beépítésén alapult [398]. Ezen katalizátorok jellemzéséhez szükség volt a beépült Pd mennyiség pontos meghatározására, amely feladathoz ICP-AES analitikai módszert fejlesztettem ki és alkalmaztam [D14]. Megállapítottam, hogy a kissé módosított eljárással szintetizált három katalizátorba 1,39%, 3,0% illetve 5,85% palládiumtartalmat sikerült beépíteni. Ez lehetővé tette a katalizátorok szerkezetének, katalitikus aktivitásának, szelektivitásának a vizsgálatát a palládiumtartalom függvényében. A katalizátorok teljesítőképessége és visszanyerhetősége kiválónak bizonyult, ami a szintézis eljárás viszonylagos egyszerűségére is tekintettel, az alkalmazás számára igen vonzóvá teszi azokat.

#### 5.3.2.2. Au katalizátorok

Aranytartalmú katalizátorok előállítása és tanulmányozása egy újkeletű történet. Hosszú időn keresztül ugyanis az arany, feltételezett inertisége okán, a katalízisben nagymértékben mellőzött fém volt, amelyet csak a többféle fémet tartalmazó katalizátorok hígítására használtak. Haruta és társainak 1993-ban publikált eredményei [399] nyomán azonban az Au katalizátorok iránti érdeklődés ugrásszerűen megnőtt és önálló kutatási területté nőtte ki magát [400, 401, 402]. Ezen

kutatásokba egyetemünk Szerves Kémiai Tanszéke, valamint Alkalmazott és Környezetkémiai Tanszéke is bekapcsolódott, amikor különböző (pl. MgO, többfalú szén nanocső, stb.) hordozójú Au katalizátorokat állítottak elő és vizsgáltak [403, 404]. A kutatócsoport újabb kísérlet sorozatában, amelyben új, szén hordozós (többfalú szén nanocső, aktív szén és grafit) Au katalizátoroknak a metiloxirán gyűrű-átrendeződési reakciói során mutatott aktivitását hasonlították össze impulzus üzemű mikroreaktorban, én is részt vettem és a katalizátorokba épített aranykoncentrációját határoztam meg ICP-AES módszerrel [D21]. A kutatás eredményei azt mutatták, hogy a jelen reakcióban a katalitikus aktivitás szempontjából a hordozó szabad hibahelyeinek mennyisége és a hordozó elektromos vezetőképessége együttesen játszanak meghatározó szerepet.

### 5.3.2.3. Pt katalizátorok

A szén hordozós katalizátorok fontos szerepet töltenek be a heterogén katalitikus eljárásokban. A grafit és aktív szén mellett az újabb kutatások már más szénformákat, így szén szálakat és szén nanocsöveket is ígéretes katalizátor hordozónak mutatnak egyes reakciókban [405, 406].

Egyetemünk Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén nanostrukturált anyagok előállításával és katalitikus aktivitásuk tanulmányozásával már régóta foglalkoznak. Az egyik ilyen tárgyú kutatás a szén nanocső hordozókon kialakított platina katalizátorok előállításával és vizsgálatával foglalkozott. Ebben a szén nanocsövek Pt felvételének elősegítésére a felület funkcionálizációját mechanikai és kémiai úton történő darabolással érték el. A kutatás számára az előállított katalizátorok Pt tartalmának ismeretére volt szükség, amit ICP-AES analízissel végeztem el [D10]. A szén hordozós Pt katalizátorokat kvarc csőnekban 1200°C-on elhamvasztottam, majd a hamut egy HDPE mintatartó edénybe vittem át, ahol 4 mL tömény HCl/HF savelegyet és 100 mL Millipore MilliQ minőségű ioncserélt vizet adtunk hozzá és 30 percig rázattam ultrahangos kádban. Az eredményül kapott, enyhén opálos, stabil, finom szuszpenziót egy Teflon V-vájtató porlasztó segítségével porlasztottam be az ICP-AES spektrométerbe. Az analízis eredménye szerint 500-2500 ppm Pd tartalmat sikerült a katalizátorokba beépíteni. A katalitikus aktivitás tesztreakciója az izopropanol acetonná való átalakítása volt dehidrogenizációval. A szén nanocső hordozós Pt katalizátorokkal elért legjobb konverzió 56,6% (300°-on), a legjobb szelektivitás pedig 86,4% (300°-on) értékűnek bizonyult.

### 5.3.3. Nanostrukturált rendszerek vizsgálata

#### 5.3.3.1. CdS nanorészecskék

Az 1990-es években a félvezető nanorészecskék alkalmazási lehetőségeinek felismerése nyomán, a méretszabályzott részecskék előállítására alkalmas hatékony reakcióútvonalak kidolgozása sikeres és fontos fizikai-kémiai kutatási irányzattá nőtte ki magát. Az egyetemünk Kolloidkémiai Tanszékén, Dékány Imre akadémikus által irányított kutatócsoport számos eredményt ért el ezen a területen. Ebben az időben kutatásaik elsősorban CdS és ZnS részecskék előállítására irányultak. A szintézishez olyan „nanoreaktorokat” fejlesztettek ki, amelyek egy szilárd hordozó felületén (pl. SiO<sub>2</sub>, montmorillonit, kalumit, stb.) szelektíven adszorbeált, olyan ultravékony (mindössze 0,5-5,0 nm vastag), poláris folyadékréteget tartalmaztak, amely közvetlen kontaktusban van egy alkohol-ciklohexán biner eleggyel. A fémszulfid nanorészecskék képződése ebben a vékony folyadékrétegben a fémmion adszorpciója és kénhidrogén reagens hatására *in-situ* következik be [407, 408, 409].

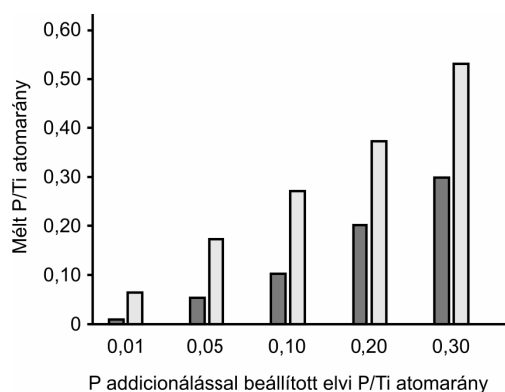
A kutatások hamar rámutattak, hogy a nanorészecskék méretét elsősorban a biner elegy összetétele és a prekursor fémionoknak a hordozó (adszorbens) felületen kialakuló koncentrációja befolyásolja. Ezen hatás részletes tanulmányozása az adszorpciós izotermák felvételét tette szükségessé, ami viszont olyan érzékeny elemanalitikai módszer alkalmazását igényelte, amely nagy hígítások esetén is pontos fémionkoncentrációk meghatározását teszi lehetővé. Erre a célra fejlesztettünk ki és alkalmaztunk sikerrel egy ICP-AES elemanalitikai módszert {D1, D2}. A kísérletek során a Cd-acetát/biner elegyben diszpergeált adszorbensekkel (hexadecil-piridiummal módosított montmorillonit, HDP-M; nátrium-dodecil-benzolszulfonáttal módosított kalumit, DBS-C) rázással, szonikálással és több napi inkubációval egyensúlyba hozott folyadékelegy centrifugálással elválasztott felülúszójából extraháltuk ki a visszamaradt  $\text{Cd}^{2+}$  ionokat. Ennek az egyensúlyi, oldatbeli koncentrációnak az ICP-AES meghatározása ( $c_e$ ) lehetővé tette az adszorbeált kadmium ionok mennyiségének ( $n_{\text{Cd}^{2+}}^s$ ) kiszámítását a

$$n_{\text{Cd}^{2+}}^s = V \cdot (c_0 - c_e) \cdot m \cdot a^s$$

képlet alapján, amelyben  $V$  az alkalmazott folyadékelegy összes térfogata,  $c_0$  a kiindulási ionkoncentráció,  $m$  az adszorbens tömege grammban és  $a^s$  pedig az adszorbens fajlagos felülete. Nagyon jó korrelációt találtunk a számított adszorpciós izotermák és a részecskék mérete valamint mennyisége között mind a négy hordozón (pl. hidrofil A200 és hidrofób R972  $\text{SiO}_2$ , HDP-M, DBS-C, stb.).

#### 5.3.3.2. $\text{TiO}_2$ nanorészecskék

A  $\text{TiO}_2$  az egyik legtöbbet vizsgált és leggyakrabban alkalmazott fotokatalizátor. Három legismertebb kristályos formája (anatáz, rutil, brukit) közül az anatáz a legfotoaktívabb, ezért a heterogén fotokatalízisben ez a leggyakrabban alkalmazott forma [410, 411]. A titán-dioxid (titánia) előállításának ismert módszerei közül a legnépszerűbb a szol-gél eljárás, mivel ez lehetővé teszi a fajlagos felület, a kristallitok méretének, az anatáz/rutil aránynak és a tiltott sáv szélességének (band gap energy) szabályozását is. Az irodalom szerint a titánia fotoaktivitása a részecskeméret optimálása mellett anionos dópolással és a felület savasságának növelésével is javítható [412, 413, 414]. A Dékány Imre akadémikus által vezetett kutatócsoport a titánia részecskék foszfát ionokkal való utókezelését javasolta. Kísérleteik szerint ugyanis így nemcsak a fotoaktivitás, hanem a termikus stabilitás is növelhető, mivel az -OH csoportok a  $\text{TiO}_2$  felszínén a foszfát ionokkal reagálhatnak, keresztkötéseket hozva létre. Magas hőmérsékleten retikuláris polifoszforsav képződik polimerizációs folyamatban a felszínen, amely struktúra kitámasztó hatásával megakadályozza az pórusos anyag összeesését, amikor a hőhatás megszűnik [415].



**102. ábra.** A P/Ti koncentráció arány az előállított kalcinált P-TiO<sub>2</sub> mintákban XPS (világos oszlopok) és ICP-AES (sötét oszlopok) módszerrel meghatározva.

A fent említett kutatócsoporttal együttműködésben egy későbbi vizsgálatsorozatban a foszfát ionokkal módosított titánia filmek szerkezetét és fotokatalitikus aktivitását vizsgáltuk etanol szobahőmérsékleten történő oxidációs reakciójának alkalmazásában {D23}. A szol-gél módszerrel előállított és 700°C-on kalcinált P-TiO<sub>2</sub> nanorészecskék foszfor és titán koncentrációjának meghatározására dolgoztam ki ICP-AES analitikai módszert. Az elemvizést a felületérzékeny XPS módszerrel is elvégezve megállapítottuk, hogy a foszfát ionok a részecskék felületén kötődtek meg, mivel az XPS-sel mért P/Ti atomarány mindig nagyobb értéknek adódott, mint az ICP-AES módszerrel kapott érték. Ezt az effektust mutatja be a **102. ábra** grafikonja is.

A katalizátor fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata azt mutatta, hogy optimális foszfát tartalom (P/Ti= 0,05-0,10) és 70% relatív páratartalom mellett a CO<sub>2</sub> képződésének sebessége kb. háromszor nagyobb, mint a sok vizsgálatban referenciának tekintett Degussa P25 részecskéken, amely eredmény kiválóan tekinthető.

#### 5.4.3.3. Mágneses nanorészecskék

A mágneses nanorészecskék és kompozitjaik nagyon ígéretes jellemzőkkel rendelkező anyagok, amelyek előnyösen alkalmazhatók számos ipari, biotechnológiai és orvosi területen [416, 417]. A mágneses nanorészecskék (pl. magnetit, maghemit) a többi nanorészecskék közül szuperparamágnesességgükkel tűnnek ki. Ezek a részecskék külső mágneses térrel manipulálhatók (irányíthatók, összegyűjthetők, szeparálhatók), azonban a mágneses tér megszűnése után elveszítik mágnesességüket, vagyis csak kevésbé ülepsznek ki [418, 419]. Az ülepedés mértéke alkalmas adalékokkal, pl. szmektit típusú agyagásványokkal tovább csökkenthető. Szmektitek alkalmazása azért is előnyös, mert kationcserélő képességgel is rendelkeznek, ami kiváló kiindulási anyaggá teszi őket fénoxid típusú nanokompozitok előállításához [420].

A Dékány Imre akadémikus által vezetett kutatócsoport természetes és szintetikus agyagásványok felhasználásával számos mágneses nanokompozitot állított elő sikeresen. Ebbe a kísérletsorozatba kapcsolódtam be én is, amikor 2007-ben ICP-AES analitikai módszert dolgoztam ki montmorillonit és laponit réteges agyagásványokkal szintetizált vasoxid alapú nanokompozitok vastartalmának meghatározására {D22}. A kétféle agyagásvánnyal és háromféle szintézismódszerrel előállított kompozitok alapadatait és elemvizésének eredményeit a **103. ábra** áttekintő táblázata mutatja be.



| Minta               | Vastartalom, % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tartalom, % | Részecskeméret, nm | Sűrűség, g/cm <sup>3</sup> |
|---------------------|----------------|--|--------------------|----------------------------|
| Montmorillonit      | 0,38 ± 0,01    | -  | -                  | 2,47                       |
| Fe-montmorillonit 1 | 19,8 ± 0,8     | 27,8 ± 1,1                                 | 17 ± 9             | 3,20                       |
| Fe-montmorillonit 2 | 22,8 ± 0,8     | 32,1 ± 1,1                                 | 16 ± 6             | 3,20                       |
| Fe-montmorillonit 3 | 22,4 ± 0,8     | 31,5 ± 1,1                                 | 15 ± 8             | 3,20                       |
| Laponit             | -              | -  | -                  | 2,16                       |
| Fe-laponit 1        | 17,2 ± 0,4     | 24,6 ± 0,6                                 | 2,3 ± 0,9          | 2,92                       |
| Fe-laponit 2        | 22,4 ± 0,3     | 32,1 ± 0,4                                 | 2,9 ± 0,9          | 2,92                       |
| Fe-laponit 3        | 21,9 ± 0,2     | 31,2 ± 0,3                                 | 1,8 ± 0,8          | 2,92                       |

**103. ábra.** A kétféle agyagásvány és a belőlük háromféle szintézismódszerrel előállított mágneses nanokompozitok alapadatai és elemvizsgálásának eredményei.

Az XRD, SAXS, Mössbauer spektroszkópia, TEM és adszorpciós vizsgálatokkal kiegészített kutatás bebizonyította, hogy a szintetikus laponit anyagásvánnyal készült kompozit részecskék jóval kisebb méretűek, továbbá nagyobb telítési mágnesszettség és fajlagos felület jellemzi őket.

## 6. ÖSSZEFOGLALÁS

Az értekezésemben bemutatott analitikai kutatási eredmények négy fő témakör köré csoportosulnak. Ezen eredményeket rendre a lézer indukált plazma spektrometriában, a diódlézeres atomspektrometriában, az analitikai spektrometriai adatkiértékelés területén, valamint a kvantitatív induktív csatolású plazma spektrometria témájában értem el. Az első két témakörben munkám során új mérési eljárásokat és analitikai célú eszközöket dolgoztam ki, amelyek analitikai teljesítőképességét részletesen felmértem és optimaltam, emellett kísérleteket folytattam a kidolgozott új eljárások jelképzési folyamatainak és zavaró hatásainak megismerése céljából is. Több esetben a kidolgozott eljárások kvantitatív analitikai alkalmazására is sor került. A harmadik témakörben új kalibrációs, jelkorrekciós és diszkriminációs módszerek kidolgozása és teljesítőképességének jellemzése kapcsán értem el eredményeket. A negyedik témakörben elsősorban új mintabeviteli, mintaelőkészítési eljárások kidolgozása és azok ICP-AES vagy ICP-MS spektrometriában való alkalmazása területén értem el analitikai eredményeket, amelyek sokféle különböző természettudományi területek alapkutatásait segítették közvetlenül.

### 6.1. A lézer indukált plazma spektrometriával kapcsolatos legfontosabb eredmények

Több, speciális szilárdtest lézer és száloptikás spektrométer alkalmazásával épített LIBS kísérleti rendszer segítségével az irodalomban az elsők között mutattam meg, hogy kettőnél több, kolineáris lézerimpulzus, valamint időben és térben integráló detektálás alkalmazásával (MP-LIBS) mind az SP-LIBS, mind a 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:

- 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, ami arra utal, hogy nem egyszerű addíciós hatásról van szó, amely az időben integrált detektálás miatt jelentkezik, hanem valódi interakcióról a követő lézerimpulzusok és az előző ablációs esemény között. 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. Eszerint ezeknél a magas gerjesztési energiával rendelkező vonalaknál minden egyes újabb lézerimpulzus hasonló vagy csak kismértékben növekvő jelintenzitást produkál.
- 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) is fennáll.
- Az ismételhetség nagymértékben javul, a legtöbb esetben 5% RSD körüli értékek is elérhetők. Ez az adat az SP-LIBS jelek ismételhetségével összehasonlítva többszörös, a DP-LIBS ismételhetséghez képest másfél-kétszeres javulást jelent.

- A javuló érzékenység és javuló ismételhőség közös hatásaként a kimutatási határok értékében is jelentős javulás következik be az MP-LIBS metodológia alkalmazásával. A kimutatási határok értékei 4-16-szoros csökkenést mutattak hatimpulzusos MP-LIBS esetén, még a DP-LIBS esethez képest is.

Az analitikai teljesítményjellemzők fentebb ismertett, jelentős javulásának okait vizsgálva tiszta fém, valamint többrétegű fémmintákon végrehajtott kísérletek segítségével bizonyítottam, hogy a többszörös, egymást kolineárisan, 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 eredményeket értem el:

- A létrejött ablációs kráterek fényprofilometriás és fénymikroszkópiás 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. Megállapítottam, hogy az ablált anyagmennyiség növekedéséhez az ablációs küszöb csökkenése is hozzájárul, amelyet részben a mintafelület előmelegedése (az ismételt abláció és a plazma radiatív fűtő hatása okán) és részben a mintafelület felett a nyomás lökeshullám tovaterjedése miatt időlegesen létrejövő csökkent nyomású zóna okoz.
- 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 interakcióját is.
- Megvizsgáltam az egy impulzussorozaton 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.
- 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 időlépcsői 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 intenzitásadatok gyűjtése nem rontja a jel/háttér viszonyt.

A fenti eredmények összegzéseként az időbeli és térbeli integrálású, több, egymást néhány tíz  $\mu\text{s}$  késleltetési idővel követő kolineáris impulzussal kivitelezett MP-LIBS spektrometria jelképzési folyamatairól elmondható, hogy azok analitikailag egyértelműen kedvezőek, hiszen az impulzusszám növelésével elsősorban a kisebb gerjesztési energiájú atomvonalak esetén jelentős jelnövekedés és ismételhetség javulás érhető el, a kimutatási határok számottevően csökkennek és a lineáris dinamikus tartományok is kiszélesednek. Ezen jellemzők kialakításában az eddigi kísérleti bizonyítékok szerint az integráló elvű detektálás mellett több kölcsönható fizikai részfolyamatnak is szerep jut. A követő lézerimpulzusok által tapasztalt mintafelület-felmelegedés és csökkent nyomás az ablált anyagmennyiség növekedéséhez vezet. A csökkent nyomás és nagyobb ablált anyagmennyiség a plazma gyorsabb expanziójához és hosszabb élettartamához vezet, ami a plazma és követő impulzusok kölcsönhatásának mértékét növeli. Ez utóbbi kölcsönhatás az MP-LIB plazmának az egyimpulzusos plazmáénál magasabb hőmérsékletre való (újra)hevítéséhez vezet, ami a megnövekedett ablált anyagmennyiséggel és az integráló elvű detektálással együtt a jelnövekedést okozza. A dinamikus tartomány kiszélesedését az önabszorpció csökkenése idézi elő, ami a gyorsan expandáló, kismértékben meghígult plazmának köszönhető. A lejátszódó, rendkívül összetett részfolyamatok még alaposabb megértéséhez természetesen további vizsgálatok vezethetnek el.

Fontosnak tartom ugyanakkor hangsúlyozni, hogy az analitikai teljesítményjellemzők elért javulásában az impulzuskövetési időnek és a környező gázatmoszférának, valamint annak nyomásának is minden bizonnyal nagy jelentősége van; atmoszferikus körülmények között a fent felvázolt folyamatok legnagyobb mértékű kölcsönhatására ugyanis leginkább éppen a néhány  $\mu\text{s}$ -tól néhány tíz  $\mu\text{s}$ -ig terjedő tartományba eső impulzuskövetési idők esetén van lehetőség. Jelentősen rövidebb impulzuskövetési idők vagy nagyobb gáznyomás esetén például a plazma árnyékolás miatt az ablált anyagmennyiség növekedése kisebb mértékű lesz, túl hosszú impulzuskövetési idő esetén pedig egyre csökken a mintafelület hőmérsékletének és az előző plazmával való kölcsönhatásnak a hozzájárulása. Az analitikai teljesítményjellemzőkben elérhető javulás természetesen függ az alkalmazott fénygyűjtési módszertől is (pl. megfigyelési irány, detektálási időablak, stb.), és mindenképpen korlátos, vagyis nem fokozható az MP-LIBS impulzusszám növelésével és az integráló detektálás kihasználásával a végtelenségig. Tapasztalataim szerint például az általam alkalmazott  $45^\circ$  alatt történő detektálás mellett az impulzusszámmal normált integrált nettó vonalintenzitások növekedése a 4-7 impulzus környékén megáll.

Elsőként mutattam meg az irodalomban, hogy az oxigén- és nitrogéntartalmú gázatmoszférában végrehajtott LIB plazmakeltés során ózon és nitrogén-oxidok ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ) képződnek, amely molekuláris komponensek abszorpciója révén bizonyos kísérleti körülmények mellett a plazma vonalas emisszóját számottevően csökkentő, spektrális zavaró hatást fejthetnek ki. A jelenség időfüggő tanulmányozására egy olyan újszerű kísérleti elrendezést építettem, amelyben egy LIB plazma folytonos emissziója szolgált intenzív fényforrásként, és amely a plazma hatására keletkező molekuláris specieszek időfüggő abszorpciós spektrumának felvételét tette lehetővé egy gázcellában a sugárzás és nyomás indukálta képződési részfolyamatok tanulmányozása céljából. Egy 14 reakcióból álló kinetikai modellt is felállítottam, amely az összes fontosabb, a gázatmoszféra komponensei és az LIB plazma által létrehozott specieszek közötti kémiai reakcióutat figyelembe veszi. A számítások azt mutatták, hogy minden LIB plazma kb.  $2 \cdot 10^{12}$  ózonmolekula képződését idézi elő. Ezen eredmények nem csak a LIBS spektrális zavaró hatások értelmezése, hanem a gázfázisú plazmakémiai folyamatok értelmezése során is hasznosíthatók.

A fenti, MP-LIBS módszerhez kapcsolódó jellemzők analitikai hasznosítása és a teljesítőképeség további felmérése céljából számos, különböző szilárd mintatípus elemösszetételének vagy

elemeloszlásának sikeres meghatározását is elvégeztem, kimagasló teljesítményjellemzők elérése mellett. Ide vonatkozó eredményeim közül kiemelhető az aranyötvözetek karátszámának meghatározása a standardizált tüzipróbával összemérhető pontossággal és precizitással, forrasztófém ötvözetek főkomponenseinek meghatározása a 40-60% koncentráció tartományban, és a réz jó pontosságú meghatározása sárgarézt (Cu/Zn) ötvözetben a fémek eltérő párolgásából származó frakcionálódás ellenére.

## 6.2. A diódlézer atomspektrometriával kapcsolatos legfontosabb eredmények

Kifejlesztettem egy új, nagyteljesítményű számítógépvezérelt meghajtó egységet diódlézer fényforrások meghajtására és hangolására, diódlézeres atomspektrometriai alkalmazások céljaira. Az egységgel szabályozható, stabilizált, maximum 1300 mA áramerősséggel hajthatók meg a diódlézer fényforrások, védettséget nyújt a be/kikapcsolásnál fellépő áram- és feszültséglökésekkel, valamint túlmelegedéssel szemben és nagyfokú hőmérséklet-stabilizálást (0,05 K) biztosít. Az egység kétirányú digitális számítógépes csatoló felülettel rendelkezik és maximum 10 kHz modulációs frekvencia használatát teszi lehetővé.

Optikai kísérleti elrendezéseket építettem diódlézer fényforrások hangolási jellemzőinek javítására, elsősorban az emissziós hullámhossz konverziója, az emissziós sávszélesség csökkentése és a módusgrás-mentes hangolási tartomány kiterjesztése céljából. Ezen elrendezések közé tartozott a második felharmonikus keltés módszerének megvalósítása BBO nemlineáris optikai kristály felhasználásával és külső rezonátoros elrendezés megvalósítása egy piezoelektromosan mozgatott holografikus rács segítségével. Az eszközök hangolási jellemzőit egy nagy teljesítményű diódlézer fényforrással és hitelesített érzékenységi görbájú CCD detektorral sikeresen teszteltem és dokumentáltam. A teljes folytonos hangolási tartományt 390-393 nm-nek találtam. A várakozásnak (a folytonos működésnek) megfelelően az elért konverziós hatékonyság alacsony (kb. 0,001%) volt, azonban irodalmi adatok alapján az elért kb. 1,5  $\mu\text{W}$  konvertált fényteljesítmény is alkalmas atomabszorpciós spektroszkópia elvégzésére.

Elsőként építettem hangolható diódlézer fényforrással működő kísérleti elrendezést induktív csatolású plazma atomforrásban lítium direkt atomabszorpciós és atomfluoreszcenciás meghatározására. A kísérleti paraméterek hatásának tanulmányozása és optimalítása után a DL-AAS-ICP módszerrel kb. 150 ppb, a DLEAFS-ICP módszerrel kb. 8 ppb kimutatási határt értem el, amely értékek azóta is az irodalomban leírt legjobb értékek. Az épített DL-ICP-AFS kísérleti rendszerrel sikeresen határoztam meg 12 különböző ásványvíz- és sóminta lítium tartalmát.

Diódlézer fényforrással működő hullámhossz-modulációs atomabszorpciós spektroszkópiai 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 értünk el, amely értékek az irodalomban eddig elért legjobb értékek. Tanulmányoztam a WM-DLAAS jel alternatív detektálási lehetőségeit is és megállapítottam, hogy a lock-in erősítő detektálással közel egyenértékű teljesítőképesség érhető el digitális FFT analízátor segítségével is, ami olcsóbb eszköz és ráadásul tetszőleges felharmonikuson lehetővé teszi a jel detektálását.

### 6.3. Az analitikai spektrometriai adatkiértékeléssel kapcsolatos legfontosabb eredmények

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 spektroszkópiai úton való meghatározására. Az eljárás a kalibrációhoz az egyik komponens tiszta állapotban felvett spektrumának és a változó összetételű kalibráló minták spektrumának összehasonlításából származó lineáris korrelációs együttható értékét alkalmazza. Az eljárás jellemzőit matematikai és LIBS spektrometriai módszerekkel tanulmányozva a következőket állapítottam meg:

- A koncentráció függvényében kapott görbe minden esetben monoton és egyértékű, a kapott adatpontok kvadratikussá vagy köbös polinommal minden esetben jól illeszthetők.
- 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 is használhassuk.
- 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.
- 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 érzékenységű spektrumvonalak, háttérkorrekció és keskeny ablakszélességű maszk alkalmazása javasolható.
- Zárt matematikai alakban felírtam a bináris mintákra, 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.
- 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.

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 korlátját, ezzel általánosan, többkomponensű oldatminták mérésekor és nyomanalíziskor is felhasználhatóvá vált. A módosítás lényege, hogy egy ismert abszolút koncentrációjú belső vonatkoztató komponens (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 megállapítottam, hogy

- A GLCM kalibrációs görbék alakja monoton csökkenő és kisebb görbületű, mint az LCM módszerrel számított görbék. 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 standardok felhasználásában.

- Szerves színezékek oldatabszorpciós UV-Vis spektrofotometriás és két, valamint többkomponensű oldatminták ICP-MS elemzése révén bizonyítottam, hogy a GLCM kalibrációs módszer jó pontossággal (relatív hiba 1-5%) és precizitással használható többkomponensű oldatminták általános spektroszkópiai mennyiségi meghatározására.

Új jelkorrekciós eljárást (TIB) dolgoztam ki LIBS spektrometriai alkalmazások számára, amely célja a nem tökéletesen párhuzamos lapokkal határolt (metszet-) minták pásztázó 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 a laterális elemeloszlási görbék felvételekor alkalmazható előnyösen. A módszer teljesítőképességét enyhén ék alakú Sn és Zn tisztafém mintákon teszteltük, majd azt sikeresen alkalmaztam a Baradla barlangból (Aggtelek) származó cseppkőminták Ca, Mg, C, O, Al, Si, Fe és Mn elemeloszlás-profiljainak geokémiai célú tanulmányozására.

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 eredete, származási helye tekintetében olyan esetekben is, amikor a minták fő összetevői igen hasonló koncentrációban vannak jelen és a spektrumok eltérését lényegében csak a nyomszennyezők eltérő mintázata okozza.

#### **6.4. Az induktív csatolású plazma spektrometriával kapcsolatos legfontosabb eredmények**

Szuszpenzió (slurry) mintabevitelén 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 óntartalmának meghatározása révén mértem fel. A visszanyerési tényezőre 101,8 és 106,6% közötti értékeket kaptam. Az ICP-AES kísérleti paraméterek optimalizálását követően az analízis a minta vegyületek fémkoncentrációját 1-6% hibával adta meg. Az analitikai eljárás nagy előnye a gyorsasága és igen kis mintagénye; az elemzéshez mindössze 50  $\mu\text{g}$  szilárd minta és kb. harminc perc elegendő. Az ónmeghatározás kimutatási határa a kísérleti körülmények között 70  $\mu\text{g/L}$  értékűnek adódott.

Az ón-ólm bázisú (pl. ón-ólm vagy ón-ólm-ezüst) és az ólmmentes (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 teszteltem.

## 7. AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ SAJÁT KÖZLEMÉNYEK LISTÁJA

**Közlemények referált szakfolyóiratokban és könyvekben\***

- {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. Szorcsik., 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. Uusimaki, 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.
- {D12} **G. Galbács**, I.B. Gornushkin, J.D. Winefordner: Generalization of a new calibration method based on linear correlation, *Talanta* 63 (2004) 351-357.

---

\* A 32 folyóirat közlemény vagy könyvfejezet közül 14-nek vagyok levelező, és 12-nek első szerzője.



- {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. Szorcsik, 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-Schrantz, **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: Zárny 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) a 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, *Centenáriumi 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 fajokénti 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.

**8. FELHASZNÁLT IRODALOM**

- [1] F. Brech, L. Cross: Optical microemission stimulated by a ruby MASER, *Applied Spectroscopy*, 16 (1962) 59-59.
- [2] E. Damon, R. Thomlinson. Observation of ionization of gases by a ruby laser, *Applied Optics*, 2 (1963) 546-547.
- [3] T. Kántor: Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 1523–1563.
- [4] L.J. Cremers, D.A. Radziemski (szerk.): Laser-induced plasmas and applications, *Marcel Dekker*, 1989.
- [5] D.A. Cremers, R.A. Multari, A.K. Knight: Laser-induced breakdown spectroscopy, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, *John Wiley and Sons*, 2011.
- [6] R.E. Russo, X. Mao, O.V. Borisov, H. Liu: Laser ablation in atomic spectroscopy, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, *John Wiley and Sons*, 2006.
- [7] L. Moenke-Blankenburg: Laser micro analysis, *John Wiley and Sons*, 1989.
- [8] J.P. Singh, S.N. Thakur (szerk.): Laser-induced breakdown spectroscopy, *Elsevier*, 2007.
- [9] L.J. Cremers, D.A. Radziemski: Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy, *John Wiley and Sons*, 2006.
- [10] K. Song, Y-I. Lee, J. Sneddon: Applications of laser-induced breakdown spectrometry, *Applied Spectroscopy Reviews*, 32 (1997) 183-235.
- [11] Y-I. Lee, K. Song, J. Sneddon: Laser-induced breakdown spectrometry, *Nova Science Publishers*, 2000.
- [12] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (eds.): Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications, *Cambridge University Press*, 2006.
- [13] R.E Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S.S. Mao: Laser ablation in analytical chemistry—a review, *Talanta*, 57 (2002) 425–451 .
- [14] D. Günther, S.E. Jackson, H.P. Longerich: Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers, *Spectrochimica Acta Part B*, 54 (1999) 381–409.
- [15] R.E. Russo: Laser Ablation, *Applied Spectroscopy*, 49 (1995) 14A-28A.
- [16] A. Bogaerts, Z. Chen: Effect of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: A numerical modeling investigation, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 1280–1307.
- [17] D.A. Rusak, B.C. Castle, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Fundamentals and applications of laser induced breakdown spectroscopy, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 27 (1997) 257-290.
- [18] D.A. Rusak, B.C. Castle, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Recent trends and future of the laser-induced plasma spectroscopy, *Trends in Analytical Chemistry*, 17 (1998) 453-461.
- [19] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti: Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches, *Spectrochimica Acta Part B*, 57 (2002) 1115-1130.
- [20] W-B. Lee, J. Wu, Y-I. Lee, J. Sneddon: Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: a review of material approaches, *Applied Spectroscopy Reviews*, 39 (2004) 27-97.
- [21] J. D. Winefordner, I.B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B.W. Smith, N. Omenetto: Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on LIBS, a future super star, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 (2004) 1061-1083.

- [22] J.M. Vadillo, J.J. Laserna: Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 147-161.
- [23] C. Pasquini, J. Cortez, L.M.C. Silva, F.B. Gonzaga: Laser induced breakdown spectroscopy, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18 (2007) 463-512.
- [24] J.H. Yoo, S.H. Jeong, R. Greif, R.E. Russo: Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon, *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 1638-1649.
- [25] L. St-Onge, V. Detalle, M. Sabsabi: Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses, *Spectrochimica Acta Part B*, 57 (2002) 121-135.
- [26] L.M. Cabalin, J.J. Laserna: Experimental Determination of Laser Induced Breakdown Thresholds of Metals Under Nanosecond Q-Switched Laser Operation, *Spectrochimica Acta Part B*, 53 (1998) 723-730.
- [27] X. Mao, R.E. Russo: Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles, *Applied Physics A*, 64 (1997) 1-6.
- [28] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, E. Tognoni, P.A. Benedetti: Observation of different mass removal regimes during the laser ablation of an aluminium target in air, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23 (2008) 1518-1528.
- [29] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben and A. Tünnermann: Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Applied Physics A*, 63 (1996) 109-115.
- [30] J. Koch, D. Günther: Review of the state-of-the-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Applied Spectroscopy*, 65 (2011) 155-62.
- [31] R. Wisburn, I. Schechter, R. Niessner, H. Schröder, K.L. Kompa: Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by laser plasma spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 66 (1994) 2964-2975.
- [32] D.E. Kim, K.J. Yoo, H.K. Park, K.J. Oh, D.W. Kim: Quantitative analysis of aluminum impurities in zinc alloy by laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 51 (1997) 22-29.
- [33] K.L. Eland, D.N. Stratis, T. Lai, M.A. Berg, S.R. Goode, S.M. Angel: Some comparisons of LIBS measurements using nanosecond and picosecond laser pulses, *Applied Spectroscopy*, 55 (2001) 279-285.
- [34] K.L. Eland, D.N. Stratis, D.M. Gold, S.R. Goode, S.M. Angel: Energy Dependence of emission intensity and temperature in a LIBS plasma using femtosecond excitation, *Applied Spectroscopy*, 55 (2001) 286-291.
- [35] W. Sdorra, K. Niemax: Basic investigations for laser microanalysis: III. Application of different buffer gases for laser-produced sample plumes, *Microchimica Acta*, 107 (1992) 319-327.
- [36] Y. Iida, Effect of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples, *Spectrochim. Acta Part B*, 45 (1990) 1353-1367.
- [37] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini: LIBS application for analyses of martian crust analogues: search for the optimal experimental parameters in air and CO<sub>2</sub> atmosphere, *Applied Physics A*, 79 (2004) 143-152.
- [38] Z.A. Arp, D.A. Cremers, R.D. Harris, D.M. Oswald, G.R. Parker, D.M. Wayne: Feasibility of Generating a Useful Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Plasma on Rocks at High Pressure: Preliminary Study for a Venus Mission, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 987-999.
- [39] R.A. Multari, L.E. Foster, D.A. Cremers, M.J. Ferris: Effect of Sampling Geometry on Elemental Emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 50 (1996) 1483-1499.
- [40] J.A. Aguilera, J. Bengoechea, C. Aragón: Spatial characterization of laser induced plasmas obtained in air and argon with different laser focusing distances, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 461-469.

- [41] C. Aragon, J. A. Aguilera, F. Penalba: Improvements in Quantitative Analysis of Steel Composition by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy at Atmospheric Pressure Using an Infrared Nd:YAG Laser, *Applied Spectroscopy*, 53 (1999) 1259-1267.
- [42] C. Dumitrescu, P. Puzinauskas, S. Olcmen, S.G. Buckley, S. Joshi, A.P. Yalin: Fiber-Optic Spark Delivery for Gas-Phase Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 61 (2007) 1338-1343.
- [43] A.I. Whitehouse, J. Young, I.M. Botheroyd, S. Lawson, C.P. Evans, J. Wright: Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 821-830.
- [44] R. Krasniker, V. Bulatov, I. Schechter: Study of Matrix Effects in Laser Plasma Spectroscopy by Shock Wave Propagation, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 609-618.
- [45] G. Nicolas, M.P. Mateo, V. Piñon: 3D chemical maps of non-flat surfaces by laser-induced breakdown spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22 (2007) 1244-1249.
- [46] M.P. Mateo, L.M. Cabalín, J.M. Baena, J.J. Laserna: Surface interaction and chemical imaging in plasma spectrometry induced with a line-focused laser beam, *Spectrochimica Acta Part B*, 57 (2002) 601-608.
- [47] B. C. Castle, K. Talabardon, B. W. Smith, and J. D. Winefordner: Variables Influencing the Precision of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Measurements, *Applied Spectroscopy*, 52 (1998) 649-657.
- [48] A.S. Eppler, D.A. Cremers, D.D. Hickmott, M.J. Ferris, A.C. Koskelo: Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 50 (1996) 1175-1181.
- [49] J.A. Aguilera, C. Aragón, V. Madurga, J. Manrique: Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 64 (2009) 993-998.
- [50] J.B. Ko, W. Sdorra and K. Niemax: On the internal standardization in optical emission spectrometry of microplasmas produced by laser ablation of solid samples, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 335 (1989) 648-651.
- [51] J.M. Anzano, I.B. Gornushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Laser Induced Plasma Spectroscopy for Plastic Identification, *Polymer Engineering and Science*, 40 (2000) 2423-2429.
- [52] H.J. Häkkinen, J.E.I. Korppi-Tommola: Laser-Induced Plasma Emission Spectrometric Study of Pigments and Binders in Paper Coatings: Matrix Effects, *Analytical Chemistry*, 70 (1998) 4724-4729.
- [53] M. Tran, Q. Sun, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Determination of C:H:O:N ratios in solid organic compounds by laser-induced plasma spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16 (2001) 628-632.
- [54] D. Anglos, K. Melesanaki, V. Zafirooulos, M. J. Gresalfi, J.C. Miller: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the Analysis of 150-Year-Old Daguerreotypes, *Applied Spectroscopy*, 56 (2002) 423-432.
- [55] J.M. Vadillo, P.L. García, S. Palanco, D. Romero, J.M. Baena, J.J. Laserna: Remote, real-time, on-line monitoring of high-temperature samples by noninvasive open-path laser plasma spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375 (2003) 1144-1147.
- [56] L. Paksy, B. Németh, A. Lengyel, L. Kozma, J. Czékkel: Production Control of Metal Alloys by Laser Spectroscopy of the Molten Metals. Part 1. Preliminary Investigations, *Spectrochimica Acta B*, 51 (1996) 279-290.
- [57] A.M. Keszler, L. Nemes: Time averaged emission spectra of Nd:YAG laser induced carbon plasmas, *Journal of Molecular Structure*, 695-696 (2004) 211-218.

- [58] J.D. Hybl, G.A. Lithgow, S.G. Buckley: Laser-induced breakdown spectroscopy detection and classification of biological aerosols, *Applied Spectroscopy*, 57 (2003) 1207–1215.
- [59] D.C.S. Beddows, H.H. Telle: Prospects of real-time single-particle biological aerosol analysis: a comparison between laser-induced breakdown spectroscopy and aerosol time-of-flight mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 1040–1059.
- [60] D.W. Hahn, M.M. Lunden: Detection and Analysis of Aerosol Particles by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Aerosol Science and Technology*, 33 (2000), 30-48.
- [61] M. Abdelhamid, F. J. Fortes, M. A. Harith, J. J. Laserna: Analysis of explosive residues in human fingerprints using optical catapulting–laser-induced breakdown spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011) 1445-1450.
- [62] J.L. Gottfried, F.C. De Lucia, C.A. Munson, A.W. Miziolek: Strategies for residue explosives detection using laser-induced breakdown spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23 (2008) 205-216.
- [63] R.S. Harmon, F.C. DeLucia, A. LaPointe, R.J. Winkel, A.W. Miziolek: LIBS for Landmine Detection and Discrimination, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) 1140-1148.
- [64] N.L. Lanza, R.C. Wiens, S.M. Clegg, A.M. Ollila, S.D. Humphries, H.E. Newsom, J.E. Barefield: Calibrating the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on Mars, *Applied Optics*, 49 (2010) C211-C217
- [65] B. Sallé, J.L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, G. Manhès: Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere, *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 301–313.
- [66] E.H. Piepmeier, H.V. Malmstadt: Q-Switched laser energy absorption in the plume of an aluminum alloy, *Analytical Chemistry*, 41 (1969) 700-707.
- [67] R.H. Scott, A. Strasheim: Laser induced plasmas for analytical spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 25 (1970) 311-332.
- [68] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, T.R. Loree: Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark, *Applied Spectroscopy*, 38 (1984) 721–729.
- [69] J. Übbing, J. Brust, W. Sdorra, F. Leis, K. Niemax: Reheating of a laser produced plasma by a second pulse laser, *Applied Spectroscopy*, 45 (1991) 1419-1423.
- [70] L. St-Onge, M. Sabsabi, P. Cielo: Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode, *Spectrochimica Acta Part B*, 1998, 53, 407-415.
- [71] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, E.B. Vadas: Quantitative Analysis of Pharmaceutical Products by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 57 (2002) 1131–1140.
- [72] J. Scaffidi, W. Pearman, M. Lawrence, J.C. Carter, B.W. Colston Jr., S.M. Angel: Spatial and temporal dependence of interspark interactions in femtosecond-nanosecond dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Optics*, 43 (2004) 5243-5250.
- [73] J. Scaffidi, W. Pearman, J.C. Carter, S.M. Angel: Observations in collinear femtosecond-nanosecond dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 60 (2006) 65-71.
- [74] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.L. Lacour, D. L’Hermite, J. Dubessy: Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 975-986.
- [75] G. Cristoforetti, M. Tiberi, A. Simonelli, P. Marsili, F. Giammanco: Toward the optimization of double-pulse LIBS underwater: effects of experimental parameters on the reproducibility and dynamics of laser induced cavitation bubbles, *Applied Optics*, 51 (2012) B30-B41.



- [76] A. De Giacomo, M. Dell'aglio, O. De Pascale, M. Capitelli: From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples, *Spectrochimica Acta Part B*, 62 (2007) 721-738.
- [77] J. Scaffidi, D.A. Cremers, S.M. Angel: Emission enhancement mechanisms in dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 78 (2006) 24-32.
- [78] V. Babushok, F.C. Delucia Jr, J.L. Gottfried, et. al. : Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement, *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 999.
- [79] V.N. Rai, F.Yu Yueh, J.P. Singh: Theoretical model for double pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Optics*, 47 (2008) G30-G37.
- [80] A. Bogaerts, Z. Chen, D. Autrique: Double pulse laser ablation and laser induced breakdown spectroscopy: A modeling investigation, *Spectrochimica Acta Part B*, 63 (2008) 746-754.
- [81] V. Sturm, L. Peter, R. Noll: Steel Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectrometry in the Vacuum Ultraviolet, *Applied Spectroscopy*, 54 (2000) 1275-1278.
- [82] R. Sattmann, V. Sturm, R. Noll: Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28 (1995) 2181-2187.
- [83] A. Löbe, J. Vrenegor, R. Fleige, V. Sturm, R. Noll: Laser-induced ablation of a steel sample in different ambient gases by use of collinear multiple laser pulses, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) 326-332.
- [84] C. Hartmann, A. Gillner, Ü. Aydin, R. Noll, T. Fehr, C. Gehlen, R. Poprawe: Investigation on laser micro ablation of metals using ns-multipulses, *Journal of Physics: Conference Series*, 59 (2007) 440-444.
- [85] V. Sturm, J. Vrenegor, R. Noll, M. Hemmerlin: Bulk analysis of steel samples with surface scale layers by enhanced laser ablation and LIBS analysis of C, P, S, Al, Cr, Cu, Mn and Mo, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 (2004) 451-456.
- [86] H. Balzer, M. Höhne, R. Noll, V. Sturm: New approach for online monitoring of the Al depth profile of the hot-dip galvanised sheet steel using LIBS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) 225-233.
- [87] I.B. Gornushkin, K. Amponsah-Manager, B.W. Smith, N. Omenetto, J.D. Winefordner: Microchip Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Preliminary Feasibility Investigation, *Applied Spectroscopy*, 58 (2004) 762-769.
- [88] C. Lopez-Moreno, K. Amponsah-Manager, B.W. Smith, I.B. Gornushkin, N. Omenetto, S. Palanco, J.J. Laserna, J.D. Winefordner: Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, 20, 552-556.
- [89] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, P.A. Benedetti, F. Brioschi, F. Ferrario: Quantitative analysis of aluminium alloys by low-energy, high-repetition rate laser-induced breakdown spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, 697-702.
- [90] A. Freedman, F.J. Iannarilli Jr., J.C. Wormhoudt: Aluminum alloy analysis using microchip-laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 1076-1082.
- [91] J.F.Y. Gravel, F.R. Doucet, P. Bouchard, M. Sabsabi: Evaluation of a compact high power pulsed fiber laser source for laser-induced breakdown spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011) 1354-1361.
- [92] M. Höhse, I. Gornushkin, S. Merk, U. Panne: Assessment of suitability of diode pumped solid state lasers for laser induced breakdown and Raman spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011) 414-424.

- [93] Jedlinszki N.: Többimpulzusos lézer indukált plazmák jellemzése és atomspektroszkópiai alkalmazása, PhD értekezés, *Szegedi Tudományegyetem*, 2011.
- [94] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy: Main parameters influencing the double pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the collinear beam geometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60, 792-804.
- [95] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, N. Omenetto, I. Gornushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner: From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to quantitative analysis, Chapter 3, in: A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (eds.): Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications, *Cambridge University Press*, 2006.
- [96] I.B. Gornushkin, J.M. Anzano, L.A. King, B.W. Smith, N. Omenetto, J.D. Winefordner: Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 54 (1999) 491-503.
- [97] U. Panne, C. Haisch, M. Clara, R. Niessner: Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics, *Spectrochimica Acta Part B*, 53 (1998) 1957-1968.
- [98] D. Riley, I. Weaver, T. Morrow, M.J. Lamb G.W. Martin, L.A. Doyle, A. Al-Khateeb, C.L.S. Lewis: Spectral simulation of laser ablated magnesium plasmas, *Plasma Sources Science and Technology*, 9 (2000) 270-278.
- [99] H.-Y. Moon, K.K. Herrera, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner: On the usefulness of a duplicating mirror to evaluate self-absorption effects in laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 64 (2009) 702-713.
- [100] A. Ya. Kazakov, I. B. Gornushkin, N. Omenetto, B.W. Smith, and J.D. Winefordner: Radiative model of post-breakdown laser-induced plasma expanding into ambient gas, *Applied Optics*, 45 (2006) 2810-2820.
- [101] B. Sallé, D.A. Cremers, S. Maurice, R.C. Wiens: Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 479-490.
- [102] K.K. Herrera, E. Tognoni, I.B. Gornushkin, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Comparative study of two standard-free approaches in laser-induced breakdown spectroscopy as applied to the quantitative analysis of aluminum alloy standards under vacuum conditions, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24 (2009) 426-438.
- [103] K.K. Herrera, E. Tognoni, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Semi-quantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: recent results and considerations, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24 (2009) 413-425.
- [104] D.N. Stratis, K.L. Eland, S.M. Angel: Enhancement of aluminum, titanium and iron in glass using pre-ablation spark dual-pulse LIBS, *Applied Spectroscopy*, 54 (2000) 1719-1726.
- [105] D.N. Stratis, K.L. Eland, S.M. Angel: Dual-pulse LIBS using a preablation spark for enhanced ablation and emission, *Applied Spectroscopy*, 54 (2000) 1270-1274.
- [106] S.H. Tavassoli, A. Gragossian: Effect of sample temperature on laser-induced breakdown spectroscopy, *Optics and Laser Technology*, 41 (2009) 481-485.
- [107] F.S. Chun, F. Simin, J.P. Singh, F.Y. Yueh, J.T. Rigsby, D.L. Monts, R.L. Cook: Glass composition measurement using laser induced breakdown spectrometry, *Glass Technology*, 41 (2000) 16-21.
- [108] J. Register, J. Scaffidi, S.M. Angel: Direct Measurements of Sample Heating by a Laser-Induced Air Plasma in Pre-Ablation Spark Dual-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Applied Spectroscopy*, 66 (2012) 869-874.

- [109] I. Schechter, V. Bulatov: Plasma morphology, in: A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter (eds.): Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications, *Cambridge University Press*, 2006.
- [110] H. Matsuta, K. Wagatsuma: Emission Characteristics of a Low-Pressure Laser-Induced Plasma: Selective Excitation of Ionic Emission Lines of Copper, *Applied Spectroscopy*, 56 (2002) 1165-1169.
- [111] T. M. Naeem, H. Matsuta, K. Wagatsuma: Effect of plasma gas for spectrometric analysis of tin and zinc using low-pressure laser-induced plasma, *Spectrochimica Acta Part B*, 58 (2003) 891-899.
- [112] S. Nakamura, K. Wagatsuma: Emission characteristics of nickel ionic lines excited by reduced-pressure laser-induced plasmas using argon, krypton, nitrogen, and air as the plasma gas, *Spectrochimica Acta Part B*, 62 (2007) 1303-1310.
- [113] P.A. Benedetti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni: Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 1392-1401.
- [114] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni: Characterization of a collinear double pulse laser-induced plasma at several ambient gas pressures by spectrally- and time-resolved imaging, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 80 (2005) 559-568.
- [115] A. Borghese, S.S. Merola: Time-Resolved Spectral and Spatial Description of Laser-Induced Breakdown in Air as a Pulsed, Bright, and Broadband Ultraviolet-Visible Light Source, *Applied Optics*, 37 (1998) 3977-3983.
- [116] J. Stricker, J. G. Parker: Ozone formation behind pulsed-laser generated blast waves in oxygen, *Journal of Applied Physics*, 56 (1984) 3151-3162.
- [117] K. Schröder, G. Liedl, K. Schulmeister: Measurement and modelling of ozone and NO<sub>x</sub> emissions during CO<sub>2</sub> laser beam welding, *Lasers in Engineering*, 5 (1997) 313-328.
- [118] NIST Chemical Kinetic Database, Version 2Q98, *National Institute of Technology*, 1998.
- [119] R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi, J. Troe: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VI, *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 26 (1997) 1329-1499.
- [120] Pallai S.: Nemesfémipari zsebkönyv, *Műszaki Könyvkiadó*, 1987.
- [121] S.A. Cotton: Chemistry of precious metals, *Blackie Academics and Professional*, 1997.
- [122] C.W. Corti: Assaying of gold jewellery – choice of technique, *Gold Technology*, 32 (2001) 20-30.
- [123] M. Brill: Analysis of carat gold, *Gold Technology*, 22 (1997) 10-25.
- [124] M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni: A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by LIPS, *European Journal of Physics D*, 13 (2001) 373-377.
- [125] A. Jurado-López, M.D. Luque de Castro: Chemometric approach to laser-induced breakdown analysis of gold alloys, *Applied Spectroscopy*, 57 (2003) 349-352.
- [126] M.C. Ortiz, L. Sarabia, A. Jurado-López, M.D. Luque de Castro: Minimum value assured by a method to determine gold in alloys by using LIBS and partial least squares calibration model, *Analytica Chimica Acta*, 515 (2004) 151-157.
- [127] A. Marucco, W. Stankiewicz: Development of an XRF spectrometry analytical method for gold determination in gold jewellery alloys, *Gold Technology*, 24 (1998) 14-22.
- [128] A. Marucco: Low-energy ED-XRF spectrometry application in gold assaying, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 213 (2004) 486-490.
- [129] V. Honkimäki, K. Hämäläinen, S. Manninen: Quantitative X-Ray fluorescence analysis using fundamental parameters: application to gold jewelry, *X-Ray Spectrometry*, 25 (1996) 215-220.

- [130] A.A. Bol'shakov, J.H. Yoo, C. Liu, J.R. Plumer, R.E. Russo: Laser-induced breakdown spectroscopy in industrial and security applications, *Applied Optics*, 49 (2010) C132-C142.
- [131] ETIPT – Demonstrate Laser Based Spectroscopy Identification of Specific Lead-free Solders Used in Army Circuit Board Repairs (Task N.0473 A4, POC: Andrzej Miziolek, USA), 2010.
- [132] FY09 - Effort to Fabricate and Demonstrate a Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Device to Evaluate Electronic Circuit Board Components and Solders (Task N.0615 Project A9, POC: Glenn Williams, USA), 2010.
- [133] L. Jakucs: Morphogenetics of karst regions: variants of karst evolution, *John Wiley and Sons*, 1977.
- [134] S.E. Lauritzen, J. Lundberg: Speleothems and climate: a special issue of The Holocene, *The Holocene*, 9 (1999).
- [135] S.E. Lauritzen, Sz. Leél-Óssy: On the radiometric age of some speleothems from the Baradla Cave (in Hungarian), *Karszt és Barlang* (1994) 12-15.
- [136] P. Bosak, H. Hercman, J. Kadlec, J. Móra, P. Pruner: Paleomagnetic and U-series dating of cave sediments in Baradla Cave, Hungary, *Acta Carsologica*, 33 (2004) 219-238.
- [137] Á. Ringer: The role of cave sites and their chronostratigraphy in the research of the paleolithic of Hungary, *Karszt és Barlang, a Special Issue* (1989) 51-58.
- [138] Z. Siklósy, A. Demény, T.W. Vennemann, S. Pilet, J. Kramers, Sz. Leél-Óssy, M. Bondár, C-C. Shen, E. Hegner: Bronze Age volcanic event recorded in stalagmites by combined isotope and trace element studies, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23 (2009) 801-808.
- [139] J. Cunat, S. Palanco, F. Carrasco, M.D. Simon, J.J. Laserna: Portable instrument and analytical method using laser-induced breakdown spectrometry for in-situ characterization of speleothems in karstic caves, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 (2005) 295-300.
- [140] J. Cunat, F.J. Fortes, L.M. Cabalin, F. Carrasco, M.D. Simon, J.J. Laserna: Man-portable laser-induced breakdown spectroscopy system for in situ characterization of karstic formations, *Applied Spectroscopy*, 62 (2008) 1250-1255.
- [141] J.M. Vadillo, I. Vadillo, F. Carrasco, J.J. Laserna: Spatial distribution profiles of magnesium and strontium in speleothems using laser-induced breakdown spectrometry, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 361 (1998) 119-123.
- [142] Q.L. Ma, V. Motto-Ros, W.Q. Lei, M. Boueri, L.J. Zheng, H.P. Zeng, M. Bar-Matthews, A. Ayalon, G. Panczer, J. Yu: Multi-elemental mapping of a speleothem using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 65 (2010) 707-714.
- [143] H. Fink, U. Panne, R. Niessner: Analysis of Recycled Thermoplasts from Consumer Electronics by Laser-induced Plasma Spectroscopy (LIPS), *Analytica Chimica Acta*, 440 (2001) 17-25.
- [144] H. Fink, U. Panne, R. Niessner: Process Analysis of Recycled Thermoplasts from Consumer Electronics by Laser-induced Plasma Spectroscopy (LIPS), *Analytical Chemistry*, 74 (2002) 4334-4342.
- [145] M. Stepputat, R. Noll: On-line detection of heavy metals and brominated flame retardants in technical polymers with laser-induced breakdown spectrometry, *Applied Optics*, 42 (2003) 6210-6220.
- [146] I. Radivojevic, R. Niessner, C. Haisch, S. Florek, H. Becker-Ross, U. Panne: Detection of Bromine in Thermoplasts from Consumer Electronics by Laser-induced Plasma Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 335-343.
- [147] L. Kempnaers, C. De Koster, W. Van Borm, K. Janssens: Micro-heterogeneity study of trace elements in BCR CRM 680 by means of synchrotron micro-XRF, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 369 (2001) 733-737.
- [148] R.N. Hall, G.E. Fenner, J.D. Kingsley, T.J. Soltys, R.O. Carlson: Coherent Light Emission from GaAs Junctions, *Physical Review Letters*, 9 (1962) 366 - 368.

- [149] M.I. Nathan, W.P. Dumke, G. Burns, F.H. Dill Jr., G. Lasher: Stimulated emission of radiation from GaAs *p-n* junctions, *Applied Physics Letters*, 1 (1962) 62 - 64.
- [150] A.W. Mantz: A Review of Spectroscopic Applications of tunable semiconductor lasers, *Spectrochimica Acta Part A*, 51 (1995) 2211-2236.
- [151] J. Franzke, A. Schnell, K. Niemax: Spectroscopic properties of commercial laser diodes, *Spectrochimica Acta Reviews*, 15 (1993) 379 - 395.
- [152] R.W. Fox, C.S. Weimer, L. Hollberg, G.C. Turk: The diode Laser as a spectroscopic tool, *Spectrochimica Acta Reviews*, 15 (1993) 291-299.
- [153] L. Hollberg, R. Fox, S. Waltman, H. Robinson (szerk.): Precision spectroscopy, diode lasers and optical frequency measurement technology (selected publications of the Optical Frequency Measurement Group of Time and Frequency Division), *NIST Technical Note 1504*, 1998.
- [154] J. Hecht: The Laser guidebook, 2. kiadás, *McGraw Hill*, 1992.
- [155] T. Numai: Fundamentals of semiconductor Lasers, *Springer*, 2004.
- [156] J. Hecht: Understanding lasers, 3. kiadás, *IEEE Press/John Wiley and Sons*, 2008.
- [157] H. Leinen, D. Glassner, H. Metcalf, R. Wynands, D. Haubrich, D. Meschede: GaN blue diode lasers: a spectroscopist's view', *Applied Physics B*, 70 (2000) 567-571.
- [158] K. Niemax, A. Zybin, D. Eger: Tunable deep blue light for laser spectrochemistry, *Analytical Chemistry*, 73 (2001) 135A-139A.
- [159] E. Lassila, R. Hernberg: Bright diode laser light source, *Applied Optics*, 45 (2006) 3548-3552.
- [160] K. Holc, Z. Bielecki, J. Wojtas, P. Perlin, J. Goss, A. Czyzewski, P. Magryta, T. Stacewicz: Blue laser diodes for trace matter detection, *Optica Applicata*, 40 (2010) 641-651.
- [161] D.S. Bomse, A.C. Stanton, J.A. Silver: Frequency-modulation and wavelength modulation spectroscopies - comparison of experimental methods using a lead-salt diode laser, *Applied Optics*, 31 (1992) 718-731.
- [162] J.A. Silver: Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection - theory and comparison among experimental methods, *Applied Optics*, 31 (1992) 707-717.
- [163] P. Kluczynski, J. Gustafsson, A.M. Lindberg, O. Axner: Wavelength modulation absorption spectrometry - an extensive scrutiny of the generation of signals, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001), 1277-1354.
- [164] K. Niemax, H. Groll, C. Schnürer-Patschan: Element analysis by diode laser spectroscopy, *Spectrochimica Acta Reviews*, 15 (1993) 349 - 377.
- [165] P. Zorabedian: Tunable external cavity semiconductor lasers, in: Tunable Lasers Handbook (F.J. Duarte szerk.), *Academic Press*, 1995, 349 - 442.
- [166] R.W. Fox, C.W. Oates, L.W. Hollberg: Stabilizing Diode Lasers to High-Finesse Cavities, in: Cavity-Enhanced Spectroscopies (R.D. van Zee, J.P. Looney, szerk.), *Elsevier*, 2002.
- [167] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan: Handbook of nonlinear optical crystals, *Springer*, 1997.
- [168] U. Simon, F.K. Tittel: Nonlinear optical frequency conversion techniques, in experimental methods in the physical sciences (F.B. Dunning, R.G. Hulet, szerk.), *Academic Press*, 197, 231-278.
- [169] W. Demtröder: Laser spectroscopy, *Springer*, 2008.
- [170] J. Franzke: Sum frequency generation at 365 nm by two diode lasers applied to the detection of mercury, *Spectrochimica Acta Part B*, 53 (1998) 1595-1599.
- [171] J. Franzke, J. Brust, C. Vadla, H.D. Wizemann, K. Niemax: Second harmonic generation applying injection-locked radiation from a high power, broad stripe laser diode, *Spectrochimica Acta Part B*, 53 (1998) 763-768.

- [172] J. Franzke, R.W. Fox, L. Hollberg: Tunable UV generation at 283 nm by frequency doubling and sum frequency mixing of two semiconductor lasers for the detection of Pb, *Spectrochimica Acta Part B*, 53 (1998) 1951-1955.
- [173] J. Franzke, M. Miclea: Sample analysis with miniaturized plasmas, *Applied Spectroscopy*, 60 (2006) 80A-90A.
- [174] J. Franzke, C. Meyer, S. Müller, T. Krähling, A. Michels: Microdischarges for analytical atomic spectrometry: design considerations and applications, in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley and Sons, 2011.
- [175] V. Karanassios: Microplasmas for chemical analysis: analytical tools or research toys?, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 909-928.
- [176] H. Groll, K. Niemax: Multielement diode laser atomic absorption spectrometry in graphite tube furnace and analytical flames, *Spectrochimica Acta Part B*, 48 (1993) 633 - 641.
- [177] A. Zybin, C. Schnürer-Patschan, K. Niemax: Simultaneous multi-element analysis in a commercial graphite furnace by diode laser induced fluorescence, *Spectrochimica Acta Part B*, 47 (1992) 1519 - 1524.
- [178] J.C. Camparo: The diode laser in atomic physics, *Contemporary Physics*, 26 (1985) 443 - 477.
- [179] C.E. Wieman, L. Hollberg: Using diode laser for atomic physics, *Review of Scientific Instrumentation*, 62 (1991) 1 - 20.
- [180] A. Zybin, C. Schnürer-Patschan, M.A. Bolshov, K. Niemax: Elemental analysis by diode laser spectroscopy, *Trac - Trends in Analytical Chemistry*, 17 (1998) 513-520.
- [181] A. Zybin, J. Koch, H.D. Wizemann, J. Franzke, K. Niemax: Diode laser atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 1-11.
- [182] J.X. Zhou, S.J.J., X. Hou, K.X. Yang, R.G. Michel: Continuous wave diode laser total solid sample vaporization for biological sample analysis - lead in bovine liver, *Microchemical Journal*, 54 (1996) 111-128.
- [183] J.U. White: Very long optical paths in air, *Journal of Optical Society of America*, 66 (1976) 411-416.
- [184] D. Herriott, R. Kompfner, H. Kogelnik: Off-axis paths in spherical mirror interferometers, *Applied Optics*, 3 (1964) 523-526.
- [185] D.A. Jackson: Spherical Fabry-Perot interferometer as an instrument of high resolving power for use with external or with internal atomic beams, *Proceedings of the Royal Society - A*, 263 (1961) 289-308.
- [186] A. O'Keefe, D.A.G. Deacon: Cavity ring-down optical spectrometer for absorption-measurements using pulsed laser sources, *Review of Scientific Instruments*, 59 (1988) 2544-2551.
- [187] C.J. Wang: Plasma-cavity ringdown spectroscopy (P-CRDS) for elemental and isotopic measurements, *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry*, 22 (2007) 1347-1363.
- [188] H.D. Wizemann: Quantitative element analysis by isotope dilution in diode laser graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 63 (2008) 539-560.
- [189] M. Miclea, K. Kunze, J. Franzke, K. Niemax: Plasmas for lab-on-the-chip applications, *Spectrochimica Acta Part B*, 57 (2002) 1585-1592.
- [190] M. Miclea, K. Kunze, G. Musa, J. Franzke, K. Niemax: The dielectric barrier discharge - a powerful microchip plasma for diode laser spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 37-43.
- [191] A. Zybin, G. Schaldach, H. Berndt, K. Niemax: Metal speciation in the ppt range by HPLC and diode laser atomic absorption spectrometry in a flame, *Analytical Chemistry*, 70 (1998) 5093-5096.

- [192] J. Koch, A. Zybin, K. Niemax: Element selective trace detection of toxic species in environmental samples using chromatographic techniques and derivative diode laser absorption spectrometry, *Applied Physics B*, 67 (1998) 475-479.
- [193] K. Kunze, A. Zybin, J. Koch, J. Franzke, A. Miclea, K. Niemax: Element selective detection of molecular species applying chromatographic techniques and diode laser atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part A*, 60 (2004) 3393-3401.
- [194] A. Zybin, J. Koch, D.J. Butcher, K. Niemax: Element-Selective Detection in Liquid and Gas Chromatography by Diode Laser Absorption Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1050 (2004) 35-44.
- [195] B. Bakowski, G. Hancock, R. Peverall, G.A.D. Ritchie: Number Density and Temperature Measurements Obtained Using Sensitive Diode Laser Spectroscopy in an Argon Plasma, *Applied Physics B*, 82 (2006) 123-131.
- [196] D.S. Baer, R.K. Hanson: Tunable Diode-Laser Absorption Diagnostics For Atmospheric-Pressure Plasmas, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiation Transfer*, 47 (1992) 455-475.
- [197] J.M. de Regt, R.D. Tas, J.A.M. van der Mullen: A Diode Laser Absorption Study on a 100 MHz Argon ICP, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 29 (1996) 2404-2412.
- [198] B. Bakowski, G. Hancock, R. Peverall, S.E. Prince, G.A.D. Ritchie, L.J. Thornton: Diode Laser Measurements of the Ar 3p(5)4s(1) Excited States in an Inductively Coupled RF Plasma, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 38 (2005) 2769-2777.
- [199] A.A. Bol'shakov, B.A. Cruden: Diagnostics of the Inductively Coupled Plasma by Diode Laser Absorption Spectroscopy, *Technical Physics*, 53 (2008) 1423-1432.
- [200] J.M. de Regt, F.P.J. de Groote, J.A.M. van der Mullen, D.C. Schram: Comparison of Active and Passive Spectroscopic Methods to Investigate Atmospheric Inductively Coupled Plasmas, *Spectrochimica Acta Part B*, 51 (1996) 1371-1383.
- [201] N. Beverini, G. Del Gobbo, G.L. Genovesi, F. Maccarrone, F. Strumia, F. Paganucci, A. Turco, M. Andrenucci: Time-Resolved Plasma Diagnostic by Laser Diode Spectroscopy, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 32 (1996) 1874-1881.
- [202] C. Penache, M. Miclea, A. Brauning-Demian, O. Hohn, S. Schossler, T. Jahnke, K. Niemax, H. Schmidt-Bocking: Characterization of a High-Pressure Microdischarge Using Diode Laser Atomic Absorption Spectroscopy, *Plasma Sources Science and Technology*, 11 (2002) 476-483.
- [203] D. Korzec, E.G. Finantu-Dinu, M. Teschke, J. Engemann, M. Miclea, K. Kunze, J. Franzke, K. Niemax: Characterization of a Surface Barrier Discharge in Helium, *Plasma Sources Science and Technology*, 15 (2006) 345-359.
- [204] N. Miura, J. Xue, J.A. Hopwood: Argon Microplasma Diagnostics by Diode Laser Absorption, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 38 (2010) 2458-2464.
- [205] A.V. Zybin, V.V. Liger, Y.A. Kuritsyn: Dynamic Range Improvement And Background Correction In Diode Laser Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 54 (1999) 613-619.
- [206] C.J. Wang, S.P. Koirala, S.T. Scherrer, Y.X. Duan, C.B. Winstead: Diode Laser Microwave Induced Plasma Cavity Ringdown Spectrometer: Performance and Perspective, *Review of Scientific Instrumentation*, 75 (2004) 1305-1313.
- [207] C.J. Wang, F.J. Mazzotti, G.P. Miller, C.B. Winstead: Isotopic Measurements of Uranium Using Inductively Coupled Plasma Cavity Ringdown Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 57 (2003) 1167-1172.
- [208] T. Stacewicz, E. Bulska, A. Ruszczynska: Cavity Ring-Down Spectroscopy Coupled with Helium Microwave-Induced Plasma for Fluorine Detection, *Spectrochimica Acta Part B*, 65 (2010) 306-310.

- [209] A.A. Bol'shakov, B.A. Cruden, S.P. Sharma: Sensor for Monitoring Plasma Parameters, *Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, 5339 (2004) 415-426.
- [210] L.M. Fraser, J.D. Winefordner: Laser-Excited Atomic Fluorescence Flame Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 43 (1971) 1693-1696.
- [211] L.M. Fraser, J.D. Winefordner: Laser-Excited Atomic Fluorescence Flame Spectrometry as an Analytical Method, *Analytical Chemistry*, 44 (1972) 1444-1451.
- [212] N. Omenetto, J.D. Winefordner: Atomic Fluorescence Spectrometry Basic Principles and Applications, *Progress in Analytical Atomic Spectroscopy*, 2 (1979) 1-183.
- [213] N. Omenetto, J.D. Winefordner: Atomic Fluorescence Spectroscopy with Laser Excitation, in: Analytical Laser Spectroscopy, (N. Omenetto szerk.), *John Wiley and Sons*, 1979.
- [214] N. Omenetto, H.G.C. Human: Laser-Excited Analytical Atomic and Ionic Fluorescence in Flames, Furnaces and Inductively Coupled Plasmas .1. General considerations, *Spectrochimica Acta Part B*, 39 (1984) 1333-1343.
- [215] P. Stchur, K.X. Yang, X.D. Hou, T. Sun, R.G. Michel: Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry - a Review, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 1565-1592.
- [216] B.W. Smith, M.R. Glick, K.N. Spears, J.D. Winefordner: A Comprehensive Table of Atomic Fluorescence Detection Limits and Experimental Conditions, *Applied Spectroscopy*, 43 (1989) 376-414.
- [217] B.W. Smith, J.B. Womack, N. Omenetto, J.D. Winefordner: Approaching Single Atom Detection with Atomic Fluorescence in a Glow-Discharge Atom Reservoir, *Applied Spectroscopy*, 43 (1989) 873-876.
- [218] J. Hult, I.S. Burns, C.F. Kaminski: Measurements of the Indium Hyperfine Structure in an Atmospheric-Pressure Flame by Use of Diode-Laser-Induced Fluorescence, *Optical Letters*, 29 (2004) 827-829.
- [219] J. Hult, I.S. Burns, C.F. Kaminski: Two-Line Atomic Fluorescence Flame Thermometry Using Diode Lasers, *Proceedings of the Combustion Institute*, 30 (2005) 1535-1543.
- [220] I.S. Burns, N. Lamoureux, C.F. Kaminski, J. Hult, P. Desgroux: Diode Laser Atomic Fluorescence Temperature Measurements in Low-Pressure Flames, *Applied Physics B*, 93 (2008) 907-914.
- [221] P.A. Johnson, J.A. Vera, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Determination of Rubidium Using Laser Diode Excited Atomic Fluorescence, *Spectroscopy Letters*, 21 (1988) 607 - 612.
- [222] P.E. Walters, T.E. Barber, M.W. Wensing, J.D. Winefordner: A Diode Laser Wavelength Reference System Applied to the Determination of Rb in Atomic Fluorescence Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 46 (1991) 1015 - 1020.
- [223] B.W. Smith, A. Quentmeier, M. Bolshov, K. Niemax: Measurement of Uranium Isotope Ratios in Solid Samples Using Laser Ablation and Diode Laser-Excited Atomic Fluorescence Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 54 (1999) 943-958.
- [224] J. Lawrenz, K. Niemax: A Semiconductor Diode Laser Spectrometer for Laser Spectrochemistry, *Spectrochim Acta Part B*, 44 (1989) 155 - 164.
- [225] R.B. Green, R.A. Keller, P.K. Schenck, J.C. Travis, G.G. Luther: Opto-Galvanic Detection of Species in Flames, *Journal of the American Chemical Society*, 98 (1976) 8517 - 8518.
- [226] J.C. Travis, G.C. Turk, R.B. Green: Laser-Enhanced Ionization Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 54 (1982) 1006A - 1018A.
- [227] J.C. Travis, G.C. Turk (szerk.): Laser-Enhanced Ionization Spectrometry, *John Wiley and Sons*, 1996.
- [228] D. Boudreau, J.F. Gravel: Laser-Enhanced Ionization: Recent Developments, *Trac - Trends in Analytical Chemistry*, 20 (2001) 20-27.



- [229] D.J. Butcher: Advances in Laser-Excited Atomic Fluorescence and Ionization, *Applied Spectroscopy Reviews*, 40 (2005) 147-164.
- [230] E.C. Jung, K. Song, H. Cha, J. Lee: Application of Diode Lasers to Determine Excitation Temperature in Hollow Cathode Discharges by Optogalvanic Spectroscopy, *Spectroscopy Letters*, 31 (1998) 1151-1165.
- [231] C.M. Barshick, R.W. Shaw, J.P. Young, J.M. Ramsey: Isotopic Analysis of Uranium Using Glow-Discharge Optogalvanic Spectroscopy and Diode-Lasers, *Analytical Chemistry*, 66 (1994) 4154-4158.
- [232] C.M. Barshick, R.W. Shaw, J.P. Young, J.M. Ramsey: Evaluation of the Precision and Accuracy of a Uranium Isotopic Analysis Using Glow-Discharge Optogalvanic Spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 67 (1995) 3814-3818.
- [233] J.D. Fassett, J.C. Travis: Analytical Applications of Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS), *Spectrochimica Acta Part B*, 43 (1988) 1409-1422.
- [234] H.J. Kluge, B.A. Bushaw, G. Passler, K. Wendt, N. Trautmann: Resonance Ionization Spectroscopy for Trace Analysis and Fundamental Research, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 350 (1994), 323-329.
- [235] K. Wendt, K. Blaum, B. A. Bushaw, C. Grüning, R. Horn, G. Huber, J. V. Kratz, P. Kunz, P. Müller, W. Nörtershäuser, M. Nunnemann, G. Passler, A. Schmitt, N. Trautmann, A. Waldek: Recent Developments in and Applications of Resonance Ionization Mass Spectrometry, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 364 (1999) 471-477.
- [236] J.P. Young, R.W. Shaw: Selective Isotope Determination of Lanthanum by Diode-Laser-Initiated Resonance-Ionization Mass-Spectrometry, *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 12 (1995) 1398-1402.
- [237] H. Park, M. Lee, E.C. Jung, J. Yi, Y. Rhee, J. Lee, Diode-Laser-Initiated Resonance Ionization Mass Spectroscopy of Sm I, *Journal of the Korean Physics Society*, 37 (2000) 697-700.
- [238] B.A. Bushaw, B.D. Cannon, Diode Laser Based Resonance Ionization Mass Spectrometric Measurement of  $^{90}\text{Sr}$ , *Spectrochimica Acta B*, 52 (1997) 1839-1854.
- [239] P. Müller, K. Blaum, B.A. Bushaw, S. Diel, C. Geppert, A. Nahler, W. Nortershauser, N. Trautmann, K. Wendt: Trace Detection of  $^{41}\text{Ca}$  in Nuclear Reactor Concrete by Diode Laser Based Resonance Ionization Mass Spectrometry, *Radiochimica Acta*, 88 (2000) 487-493.
- [240] S. Sillman: The relation between ozone,  $\text{NO}_x$  and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment*, 33 (1999) 1821-1845.
- [241] L. Pibida, W. Nortershauser, J.M.R. Hutchinson, B.A. Bushaw: Evaluation of Resonance Ionization Mass Spectrometry for the Determination of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Isotope Ratios in Low-Level Samples, *Radiochimica Acta*, 89 (2001) 161-168.
- [242] K. Blaum, C. Geppert, W.G. Schreiber, J.G. Hengstler, P. Müller, W. Nortershauser, K. Wendt, B.A. Bushaw: Trace Determination of Gadolinium in Biomedical Samples by Diode Laser-Based Multi-Step Resonance Ionization Mass Spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372 (2002) 759-765.
- [243] M.S. Cafferty, E.D. Thompson: Stable Current Supply with Protection Circuits for a Lead-Salt Laser Diode, *Review of Scientific Instrumentation*, 60 (1989) 2896-2901.
- [244] R. Le Targat, J.J. Zondy, P. Lemonde: 75%-Efficiency Blue Generation from an Intracavity PPKTP Frequency Doubler, *Optics Communications*, 247 (2005) 471-481.
- [245] P.W.J.M. Boumans (szerk.): Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy – Part I, *John Wiley and Sons*, 1987.
- [246] R.S. Houk, J.J. Thompson: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews*, 7 (1988) 425-462.

- [247] M.A. Kosinski, H. Uchida, J.D. Winefordner: Evaluation of an Inductively Coupled Plasma with an Extended Sleeve Torch as an Atomization Cell for Laser-Excited Fluorescence Spectrometry, *Talanta*, 30 (1983) 339-345.
- [248] N. Omenetto, H.G.C. Human, P. Cavalli, G. Rossi: Laser Excited Atomic and Ionic Non-resonance Fluorescence Detection Limits for Several Elements in an Argon Inductively Coupled Plasma, *Spectrochimica Acta Part B*, 39 (1984) 115-117.
- [249] H.G.C. Human, N. Omenetto, P. Cavalli, G. Rossi: Laser Excited Analytical Atomic and Ionic Fluorescence in Flames, Furnaces and Inductively Coupled Plasmas .2. Fluorescence Characteristics and Detection Limits for 14 Elements, *Spectrochimica Acta Part B*, 39 (1984) 1345-1363.
- [250] D.C. Adriano: Trace Elements in the Terrestrial Environments, *Springer*, 1986.
- [251] U. Schafer: Essentiality and Toxicity of Lithium, *Journal of Trace Microprobe Techniques*, 15 (1997) 341-349.
- [252] R. Van Cauwenbergh, P. Hendrix, H. Robberecht, H. Deelstra: Daily Dietary Lithium Intake in Belgium using Duplicate Portion Sampling, *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*, 208 (1999) 153-155.
- [253] K.C. Ng, A.H. Ali, T.E. Barber, J.D. Winefordner: The Applicability of a Multiple-mode Diode Laser in Flame Atomic Absorption Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 44 (1990) 849-852.
- [254] K.C. Ng, A.H. Ali, T.E. Barber, J.D. Winefordner: Multiple-mode Semiconductor Diode Laser as a Spectral Line Source for Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 62 (1990) 1893-1895.
- [255] C.E. Hensman, G.D. Rayson: Atomization Interferences in ICP Atomic Absorption Spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 1025-1031.
- [256] T.J. Cleland, F.R. Meeks: Statistical Mechanics of  $\text{Ar}_2^+$  in an Inductively Coupled Plasma, *Spectrochimica Acta Part B*, 51 (1996) 1487-1490.
- [257] V. Krivan, P. Barth, C. Schnürer-Patschan: An Electrothermal Atomic Absorption Spectrometer Using Semiconductor Diode Lasers and a Tungsten Coil Atomizer: Design and First Applications, *Analytical Chemistry*, 70 (1998) 3525-3532.
- [258] J. Koch, M. Miclea, K. Niemax: Analysis of Chlorine in Polymers by Laser Sampling and Diode Laser Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 54 (1999) 1723-1735.
- [259] J. Franzke, D.G. Stancu, K. Niemax: Measurements of Sulfur Compounds in  $\text{CO}_2$  by Diode Laser Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 58 (2003) 1359-1366.
- [260] P.W.J.M. Boumans, F.J. de Boer: Studies of Flame and Plasma Torch Emission for Simultaneous Multi-element Analysis: I. Preliminary Investigations, *Spectrochimica Acta Part B*, 27 (1972) 391- 414.
- [261] R.T. Ku, E.D. Hinkley, J.O. Sample: Long-Path Monitoring of Atmospheric Carbon Monoxide with a Tunable Diode Laser System, *Applied Optics* 14, (1975) 854-861.
- [262] J. Reid, J. Shewchun, B.K. Garsidem, E.A. Ballik: High Sensitivity Pollution Detection Employing Tunable Diode Lasers, *Applied Optics* 17, (1978) 300-307.
- [263] About Lock-in Amplifiers (Application Note #3), *Stanford Research Systems*
- [264] J. Gustafsson, N. Chekalin, D. Rojas, O. Axner: Extension of the Dynamic Range of the Wavelength-Modulated Diode Laser Absorption Spectrometry Technique, *Spectrochimica Acta Part B*, 55 (2000) 237-262
- [265] J. Gustafsson, O. Axner: Intelligent Triggering Methodology for Improved Detectability of Wavelength Modulation Diode Laser Absorption Spectrometry Applied to Window-Equipped Graphite Furnaces, *Spectrochimica Acta Part B*, 58 (2003) 143-152.

- [266] J. Gustafsson, N. Chekalin, O. Axner: Improved Detectability of Wavelength Modulation Diode Laser Absorption Spectrometry Applied to Window-Equipped Graphite Furnaces by 4th and 6th Harmonic Detection, *Spectrochimica Acta Part B*, 58 (2003) 111-122.
- [267] J. Gustafsson, N. Chekalin, O. Axner, Characterization of 2f-, 4f-, and 6f-Background Signals in Wavelength Modulation Diode Laser Absorption Spectrometry in Graphite Furnaces, *Spectrochimica Acta Part B*, 58 (2003) 123-141.
- [268] H. Groll, Ch. Schnürer-Patschan, Y. Kuritzin, K. Niemax: Wavelength Modulation Diode Laser Atomic Absorption Spectrometry in Analytical Flames, *Spectrochimica Acta Part B*, 49 (1994) 1463-1472.
- [269] J. Gustafsson, D. Rojas, O. Axner: The Influence of Hyperfine Structure and Isotope Shift on the Detection of Rb Atoms in Atmospheric Pressure Atomizers by the 2f-Wavelength Modulation Technique, *Spectrochimica Acta Part B*, 52 (1997) 1937-1953.
- [270] T. Fernholz, H. Teichert, V. Ebert: Digital, phase-sensitive detection for in situ diode-laser spectroscopy under rapidly changing transmission conditions, *Applied Physics B*, 75 (2002) 229-236.
- [271] P.D. Wentzell, C.D. Brown: Signal Processing in Analytical Chemistry, in Encyclopedia of Analytical Chemistry, *John Wiley and Sons*, 2006.
- [272] S.D. Brown: Chemometrics, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, *John Wiley and Sons*, 2006.
- [273] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, S.N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman: Chemometrics: A textbook, *Elsevier*, 1988.
- [274] Borosy A.P., Héberger K., Horvai Gy., Kolossváry I., Lengyel A., Paksy L., Rajkó R., Szepesváry P. (szerk.): Sokváltozós adatelemzés (kemometria), *Nemzeti Tankönyvkiadó*, 2001.
- [275] P. Geladi: Some Recent Trends in the Calibration Literature, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60 (2002) 211-224.
- [276] H. Mark: Quantitative Spectroscopic Calibration, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, *John Wiley and Sons*, 2006.
- [277] R. Kellner, J-M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer (szerk.): Analytical Chemistry: The Approved Text to the FECS Curriculum Analytical Chemistry, *Wiley-VCH*, 1998.
- [278] L. Cuadros-Rodriguez, L. Gámiz-Gracia, E. Almansa-López: Calibration in Chemical Measurement Processes: I. A Methodological Approach, *Trends in Analytical Chemistry*, 20 (2001) 620-636.
- [279] S. Wold, M. Josefson: Multivariate Calibration of Analytical Data, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, *John Wiley and Sons*, 2006.
- [280] C.R. Fleming, B.R. Kowalski: Second-Order Calibration and Higher, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, *John Wiley and Sons*, 2006.
- [281] R. Kramer: Chemometric Techniques for Quantitative Analysis, *CRC Press*, 1998.
- [282] J-M. Mermet: Calibration in Atomic Spectrometry: A Tutorial Review Dealing with Quality Criteria, Weighting Procedures and Possible Curvatures, *Spectrochimica Acta Part B*, 65 (2010) 509-523.
- [283] K. Danzer, L.A. Currie: Guidelines for Calibration in Analytical Chemistry, Part 1: Fundamentals and Single Component Calibration, *Pure and Applied Chemistry*, 70 (1998) 993-1014.
- [284] M. Thompson, M.H. Ramsey: Extrapolation to Infinite Dilution: a Method for Overcoming Matrix Effects, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 5 (1990) 701-704.
- [285] U. Kurfürst (szerk.): Direct Slurry and Solid Sampling Using GFAAS and ETV-ICP, *Springer*, 1998.

- [286] A.A. Al-Ammar, R.K. Gupta, R.M. Barnes: Universal Calibration for Analysis of Organic Solutions of Medium and Low Volatility by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14 (1999) 801-807.
- [287] C. Duyck, N. Miekeley, C.L. Porto da Silveira, P. Szatmari: Trace Element Determination in Crude Oil and its Fractions by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Ultrasonic Nebulization of Toluene Solutions, *Spectrochimica Acta Part B* 57 (2002) 1979–1990.
- [288] R. Thomas: A Practical Guide to ICP-MS, 2. kiadás, *CRC Press*, 2008.
- [289] A. Montaser (szerk.): Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH, 1998.
- [290] F. Vanhaecke, **G. Galbács**, S. Boonen, L. Moens, R. Dams: Use of the  $\text{Ar}_2^+$  Signal as a Diagnostic Tool in Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10 (1995) 1047-1052.
- [291] B.E.H. Saxberg, B.R. Kowalski: Generalized Standard Addition Method, *Analytical Chemistry*, 51 (1979) 1031-1038.
- [292] S. Piepponen, T. Alanko, P. Minkinen: A Simplified Approach to the Generalized Standard Addition Method and its Application in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 191 (1986) 495-504.
- [293] D.C. Baxter: Evaluation of the Simplified Generalised Standard Additions Method for Calibration in the Direct Analysis of Solid Samples by Graphite Furnace Atomic Spectrometric Techniques, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 4 (1989) 415-421.
- [294] M. Berglund, D. C. Baxter: Test of the generalized standard addition method and linearization algorithms for the direct, simultaneous, multi-element analysis of solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Mikrochimica Acta*, 119 (1995) 311-322.
- [295] **G. Galbács**, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams: Determination of Cadmium in Certified Reference Materials Using Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Supplemented with Thermogravimetric Studies, *Microchemical Journal* 54 (1996) 272–286.
- [296] J.D. Fasset, P.J. Paulsen, Isotope Dilution Mass Spectrometry for Accurate Elemental Analysis, *Analytical Chemistry* 61 (1989) 623A–644A.
- [297] F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken (szerk.): Inorganic Mass Spectrometry, *John Wiley and Sons*, 1998.
- [298] P. Rodriguez-Gonzalez, J.M. Marchante-Gayon, J.I.G. Alonso, A. Sanz-Medel: Isotope dilution analysis for elemental speciation: A tutorial review, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 151-207.
- [299] F. Bosch-Reig, P. Campina, P. Campines-Falco: H-Point Standard Additions Method. Part 1: Fundamentals and Application to Analytical Spectroscopy, *Analyst*, 113 (1988) 1011-1016.
- [300] F. Bosch-Reig, P. Campíns-Falcó, J. Verdú-Andrés: Development of the H-Point Standard Additions Method for Analyte Determinations in Unknown Matrix, *Analytica Chimica Acta*, 283 (1993) 831-844.
- [301] J.G. Green, D. Margerison: Statistical Treatment of Experimental Data, *Elsevier*, 1978.
- [302] A.L. Edwards: An Introduction to Linear Regression and Correlation, *Freeman (ISBN: 0-7167-0562-1)*, 1976.
- [303] B.R. Scheli, D. Strottman, N. Xu: The Linear Correlation Coefficient vs. the Cross Term in Bose-Einstein Correlations, *Physics Letters B*, 420 (1998) 1-7.
- [304] I.B. Gornushkin, A. Ruíz-Medina, J.M. Anzano, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Identification of Particulate Materials by Correlation Analysis using a Microscopic Laser Induced Breakdown Spectrometer, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15 (2000) 581-586.

- [305] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery: Numerical Recipes in C, *Cambridge University Press*, 2nd edition, 1992.
- [306] Valkó P., Vajda S.: Műszaki-tudományos feladatok megoldása személyi számítógéppel, *Műszaki Könyvkiadó*, 1987.
- [307] N.B. Zorov, A.A. Gorbatenko, T.A. Labutin, A.M. Popov: A Review of Normalization Techniques in Analytical Atomic Spectrometry with Laser Sampling: from Single to Multivariate Correction, *Spectrochimica Acta Part B*, 65 (2010) 642–657.
- [308] W. Gerlach, E. Schweitzer: Die Chemische Emissions Spektralanalyse, *L. Voss*, Leipzig, 1929.
- [309] C.B. Stipe, B.D. Hensley, J.L. Boersema, S.G. Buckley: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Steel: A Comparison of Univariate and Multivariate Calibration Methods, *Applied Spectroscopy*, 64 (2010) 154-160.
- [310] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Morone, A. Santagata, A. Giardini: LIBS Used as a Diagnostic Tool During the Laser Cleaning of Ancient Marble from Mediterranean Areas, *Applied Physics A*, 79 (2004) 213-219.
- [311] G.Y. Chen, E.S. Yeung: Acoustic Signal as an Internal Standard for Quantitation in Laser-Generated Plumes, *Analytical Chemistry*, 60 (1988) 2258–2263.
- [312] C. Chaléard, P. Mauchien, N. Andre, J. Übbing, J.L. Lacour, C. Geertsen: Correction of Matrix Effects in Quantitative Elemental Analysis With Laser Ablation Optical Emission Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12 (1997) 183-188.
- [313] L. Grad, J. Možina: Acoustic In-situ Monitoring of Excimer Laser Ablation of Different Ceramics, *Applied Surface Science*, 69 (1993) 370-375.
- [314] V.N. Rai, S.N. Thakur: Physics of Plasma in LIBS, in: J.P. Singh, S.M. Thakur (szerk.): Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Elsevier*, 2007.
- [315] A. De Giacomo, R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, A. Santagata: The Role of Continuum Radiation in Laser Induced Plasma Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 65 (2010) 385–394.
- [316] L. Xu, V. Bulatov, V.V. Gridin and I. Schechter: Absolute Analysis of Particulate Materials by Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Analytical Chemistry*, 69 (1997) 2103-2108.
- [317] I.B. Gornushkin, B.W. Smith, G.E. Potts, N. Omenetto, J.D. Winefordner: Some Considerations on the Correlation between Signal and Background in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using Single-Shot Analysis, *Analytical Chemistry*, 71 (1999) 5447-5449.
- [318] V. Lazic, R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone, V. Spizzichino: Quantitative Laser Induced Breakdown Spectroscopy Analysis of Ancient Marbles and Corrections for the Variability of Plasma Parameters and of Ablation Rate, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004) 429-436.
- [319] F.J. Fortes, M. Cortés, M.D. Simón, L.M. Cabalín, J.J. Laserna: Chronocultural Sorting of Archaeological Bronze Objects Using Laser-Induced Breakdown Spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 554 (2005) 136-143.
- [320] L. Fornarini, V. Spizzichino, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic: Influence of Laser Wavelength on LIBS Diagnostics Applied to the Analysis of Ancient Bronzes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) 272-280.
- [321] J.A. Bolger: Semi-quantitative Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Mineral Drill Core, *Applied Spectroscopy*, 54 (2000) 181-189.
- [322] D. Body, B.L. Chadwick: Optimization of the Spectral Data Processing in a LIBS Simultaneous Elemental Analysis System, *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001) 725-736.
- [323] H. Kurniawan, M.M. Suliyanti, T.J. Lie, K. Kagawa, M.O. Tjia: Application of Primary Plasma Standardization to Nd-YAG Laser-Induced Shockwave Plasma Spectrometry for Quantitative Analysis of High Concentration Au-Ag-Cu Alloy, *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001) 1407-1417.

- [324] F. Bredice, H. Sobrai, M. Villagrain-Muniz, H.O. Di Rocco, G. Cristoforetti, S. Legnaoli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni: Real Time Measurement of the Electron Density of a Laser Generated Plasma Using an RC Circuit, *Spectrochimica Acta Part B*, 62 (2007) 836-840.
- [325] J.S. Huang, C.B. Ke, L.S. Huang, K.C. Lin: The Correlation Between the Ion Production and Emission Intensity in the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Liquid Droplets, *Spectrochimica Acta Part B*, 57 (2002) 35-48.
- [326] J.S. Huang, C.B. Ke, K.C. Lin: Matrix effect on emission/current correlated analysis in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Liquid Droplets, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 321-326.
- [327] J.S. Huang, C.B. Ke, K.C. Lin: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Analysis of Al<sup>3+</sup> Liquid Droplets: On-line Preconcentration by Use of Flow Injection Manifold, *Analytica Chimica Acta*, 581 (2007) 303-308.
- [328] I.B. Gornushkin, P.E. Eagan, A.B. Novikov, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Automatic Correction of Continuum Background in Laser-Induced Breakdown Spectrometry, *Applied Spectroscopy*, 57 (2003) 197-207.
- [329] B. Dwyer: Design of an Electret-based Measurement Microphone, Thesis (Supervisor: G. Bennett), Trinity College, Dublin, 2010.
- [330] A.J. Campanella: A method for free-field transfer calibration of electret microphones at ultrasound frequencies in air using a stable broad band ultrasound source, *Journal of the Acoustical Society of America*, 127 (2010) 2010.
- [331] H. Mark: Qualitative Discriminant Analysis, Chapter 15, in: Handbook of Near-Infrared Analysis (D.A. Burns, E.W. Ciurczak, szerk.), 3. kiadás, *CRC Press*, 2007.
- [332] N.N. Brandt, A.Yu. Chikishev, A.I. Chulichkov, P.A. Ignatiev, S.I. Lebedenko, O.V. Voronina: A Method of Comparing Raman Spectra, *Laser Physics*, 14 (2004) 1386-1392.
- [333] J. Li, D.B. Hibbert, S. Fuller, J. Cattle, C.P. Way: Comparison of Spectra Using a Bayesian Approach. An Argument Using Oil Spills as an Example, *Analytical Chemistry*, 77 (2005) 639-644.
- [334] J. Li, D.B. Hibbert, S. Fuller: Numerical Methods for Comparing Fresh and Weathered Oils by Their FTIR spectra, *Analyst*, 132 (2007) 792-800.
- [335] B.K. Lavine, K. Nuguru, N. Mirjankar, J. Workman: Pattern Recognition Assisted Infrared Library Searching, *Applied Spectroscopy*, 66 (2012) 917-925.
- [336] R. Gnanadesikan: Methods for Statistical Data Analysis of Multivariate Observations, 2nd edition, *John Wiley and Sons*, 1997.
- [337] S.E. Stein, D.R. Scott: Optimization and Testing of Mass Spectral Library Search Algorithms for Compounds Identification, *Journal of the American Society of Mass Spectrometry*, 5 (1994) 859-866.
- [338] R.G. Spencer, E.F. Calton, N.P. Camacho: Statistical Comparison of Fourier Transform Infrared Spectra, *Journal of Biomedical Optics*, 11 (2006) 064023.
- [339] K.N. Suramian (szerk.): Lead-free Electronic Solders; *Springer*, 2007.
- [340] Y. Suzuki, M. Kasamatsu, S. Suzuki, Y. Marumo: Forensic Discrimination of Solders by Analysis of Trace Impurities with ICP-AES, *Analytical Sciences*, 17 (2001) i845-i846.
- [341] Gál T., Károly I., Sándorné Kovács J.: Mikroszkópi-FTIR és Raman spektrofotometriás módszerek alkalmazása a kriminalisztikai okmányvizsgálatokban, *Előadás az MKE Spektrokémiai Társaság Molekulaspektroszkópiai Ankétján*, Budapest, 2009. december 11.
- [342] Gál T., Sándorné Kovács J., Károlyné Dombi Á.: Hamisított okmányok új vizsgálati lehetőségei, *Magyar Kémikusok Lapja*, 66 (2011) 183-185.

- [343] R.L. Brunelle, R.W. Reed: Forensic Examination of Ink and Paper, *Charles C. Thomas Publisher*, 1984
- [344] J. A. Siegel, G. C. Knupfer, P. J. Saukko: Encyclopedia of Forensic Sciences, *Academic Press*, 2000.
- [345] V.N. Aginsky: Dating and Characterizing Writing, Stamp Pad and Jet Printer Inks by Gas Chromatography - Mass Spectrometry, *International Journal of Forensic Document Examiners*, 2 (1996) 105-115.
- [346] J.M. Chalmers, H.G.M. Edwards, M.D. Hargreaves (szerk.): Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science, *John Wiley and Sons*, 2012.
- [347] K. Vikman K. Sipi: Applicability of FTIR and Raman Spectroscopic Methods to the Study of Paper-ink Interactions in Digital Prints, *Journal of Imaging Science and Technology*, 47 (2003) 139-148.
- [348] H. Häkkänen, J. Houni, S. Kaski, J.E.I. Korppi-Tommola: Analysis of Paper by Laser-Induced Plasma Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 737-742.
- [349] M. Oujja, A. Vila, E. Rebollar, J.F. García, M. Castillejo: Identification of Inks and Structural Characterization of Contemporary Artistic Prints by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 1140-1148.
- [350] M. Hoehse, D. Mory, S. Florek, F. Weritz, I. Gornushkin, U. Panne: A Combined Laser-Induced Breakdown and Raman Spectroscopy Echelle System for Elemental and Molecular Microanalysis, *Spectrochimica Acta Part B*, 64 (2009) 1219-1227.
- [351] A. Giakoumaki, I. Osticioli, D. Anglos: Spectroscopic Analysis Using a Hybrid LIBS-Raman System, *Applied Physics A*, 83 (2006) 537-541.
- [352] Muránszky Gábor: Városi aeroszol PM10 frakciójának kémiai jellemzése, Ph.D. értekezés, *Eötvös Loránd Tudományegyetem*, 2011.
- [353] Salma Imre: A budapesti városi aeroszol összetevői, eredete és környezeti hatásai, MTA doktori értekezés, *Eötvös Loránd Tudományegyetem*, 2006.
- [354] E. Colinet, H. Gonska, B. Griepink, H. Muntau: The Certification of the Contents of Cadmium, Copper, Mercury, Lead and Zinc in Calcerous Loam Soil (CRM 141), *BCR Report EUR 8833 EN*, 1983.
- [355] A. Ure, Ph. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink: Improvements in the Determination of Extractable Contents of Trace Metals in Soil and Sediments prior to Certification, *BCR Information Document*, EUR 14763 EN, 1993.
- [356] Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils, *US-EPA Standard method No. 3051*, 1996.
- [357] B. Molnár, R. Botz: Geochemistry and Stable Isotope Ratio of Modern Carbonates in Natron Lakes of the Danube-Tisza Interfluve, *Acta Geologica Hungarica*, 39 (1996) 153-174.
- [358] Molnár B.: A Duna-Tisza közti tavak keletkezése, fejlődéstörténete és hasznosítása, MTA doktora értekezés, *József Attila Tudományegyetem*, 1983.
- [359] W. Kaim, B. Schwederski: Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life, *Wiley and Sons*, 1994.
- [360] L.V. Kochian, M.A. Piñeros, O. Hoekenga: The Physiology, Genetics and Molecular Biology of Plant Aluminum Resistance and Toxicity, *Plant and Soil*, 274 (2005) 175-195.
- [361] E. Delhaize, P.R. Ryan: Aluminum Toxicity and Tolerance in Plants, *Plant Physiology*, 107 (1995) 315-321.
- [362] H. Matsumoto: Cell Biology of Aluminum Toxicity and Tolerance in Higher Plants, *International Review of Cytology*, 200 (2000) 1-46.

- [363] S. Kertész, A. Fábián, F. Zsoldos, Á. Vashegyi, I. Labádi, L. Bona, A. Pécsváradi: Changes in Glutamine Synthetase Activity in the Presence of Aluminum Complexes, *Acta Biologica Szegediensis*, 46 (2002) 103-104.
- [364] A. Pécsváradi, Á. Vashegyi, E. Hadár, B. Varga, L. Bona, F. Zsoldos: Response of Rice Seedlings to Aluminum Stress with Varying Phosphate Supplies, *Acta Biologica Szegediensis*, 49 (2005) 107-109.
- [365] C.U. Eccles, Z. Annau (szerk.): The Toxicity of Methylmercury, *The Johns Hopkins University Press*, 1987.
- [366] L.W. Chang (szerk.): Toxicology of Metals, *CRC Press*, 1996.
- [367] MOL Rt. Kutatás-Művelési Mérnöki Iroda, Szolnok: KIHA-ÉK kútkörzet vizsgálatok, 1997.
- [368] S.J. Meltzer, J. Auer: Physiological and Pharmacological Studies of Magnesium Salts, *American Journal of Physiology*, 15 (1906) 387-405.
- [369] M. Hallak, S.M. Intenkauf, D.B. Cotton: Effect of magnesium Sulfate on Excitatory Amino Acid Receptors in the Rat Brain, *American Journal of Obstetrics and Gynecology*, 175 (1996) 575-581.
- [370] J.Y. Hwang, L.M. Sandonato: Rapid Determination of the Trace and Minor Elements in Tin-Lead Solders by Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 42 (1970) 744-747.
- [371] H.F. Bell: Rapid Dissolution Techniques for Lead Alloys, *Analytical Chemistry* 45 (1973) 2296-2297.
- [372] M.G. Guecheva: Multielement Analysis of Tin-Lead Solder by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Chimia International Journal of Chemistry*, 48 (1994) 213-216.
- [373] D.A. Wynn: A Complete Dissolution Procedure for Sn-Pb Solders using Nitric and Hydrochloric acids with Simultaneous Determination of Major and Trace Elements by ICP-OES, *Talanta*, 40 (1993) 1207-1211.
- [374] L. Feng, J. Wang, J. Chao, H. Lu, Quantification of Matrix Effects in the Determination of Lead Content in Soldering Tin by ICP-IDMS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 1676-1680.
- [375] How Tobacco Smoke Causes Disease? A report of the Surgeon General, *U.S. Department of Health and Human Services*, ISBN 978-0-16-084078-4, 2010.
- [376] T.C. Rains: Application of Atomic Absorption Spectrometry to the Analysis of Foods; S.J. Haswell (Szerk.): Atomic Absorption Spectrometry: Theory, Design and Applications, Elsevier (1991) 201-224.
- [377] J.H. Harwood: Industrial Applications of Organometallic Compounds, *Chapman Hall* (1963).
- [378] S. Tabassum, C. Pettinari: Chemical and Biotechnological Developments in Organotin Cancer Chemotherapy. A Review., *Journal of Organometallic Chemistry*, 691 (2006) 1761-1766.
- [379] A.G. Davies: Organotin Chemistry, *VCH* (1997).
- [380] R.S. Braman, M.A. Tompkins: Separation and determination of nanogram amounts of inorganic tin and methyltin compounds in the environment, *Analytical Chemistry*, 51 (1979) 12-19.
- [381] B. Antizar-Ladislao: Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review, *Environment International*, 34 (2008) 292-308.
- [382] H.K. Okoro, O.S. Fatoki, F.A. Adekola, B.J. Ximba, R.G. Snyman: Sources, Environmental Levels and Toxicity of Organotin in Marine Environment-A Review, *Asian Journal of Chemistry*, 23 (2011) 473-482.
- [383] M. Hoch: Organotin Compounds in the Environment - an Overview, *Applied Geochemistry*, 16 (2001) 719-743.
- [384] K.M. Attar: Analytical Methods for Speciation of Organotins in the Environment, *Applied Organometallic Chemistry*, 10 (1996) 317-337.



- [385] Posta J.: Elemek kémiai formáira alkalmas vizsgálatára alkalmas kapcsolt mérés technikák; Záray Gy. (szerk.): Az elemanalitika korszerű módszerei, *Akadémiai Kiadó*, 2006
- [386] P. Goodall, M.E. Foulkes, L. Ebdon: Slurry Nebulization Inductively-Coupled Plasma Spectrometry - The Fundamental Parameters Discussed, *Spectrochimica Acta Part B*, 48 (1993) 1563-1577.
- [387] L. Ebdon, M. Foulkes, K. Sutton: Slurry nebulization in plasmas, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12 (1997) 213-229.
- [388] J.M. Berg: Zinc Finger Domains: Hypotheses and Current Knowledge, *Annual Review of Biophysics and Biophysical Chemistry*, 19 (1990) 405-421.
- [389] C.G. Taylor: Zinc, the Pancreas, and Diabetes: Insights from Rodent Studies and Future Directions, *Biomaterials* 18 (2005) 305-312.
- [390] H. Sakurai, Y. Kojima, Y. Yoshikawa, K. Kawabe, H. Yasui: Antidiabetic Vanadium(IV) and Zinc(II) Complexes, *Coordination Chemistry Reviews* 226 (2002) 187-198.
- [391] Reports on Environmental Health Criteria Vol. 18 (Arsenic), IPCS/WHO, 1981.
- [392] E. Garelick, H. Jones (szerk.): Arsenic Pollution and Remediation: an International Perspective, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Volume 197, Springer, 2008.
- [393] N. Scott, K.M. Hatlelid, N.E. MacKenzie, D.E. Carter: Reactions of Arsenic(III) and Arsenic(V) Species with Glutathione, *Chemical Research in Toxicology*, 6 (1993) 102-106.
- [394] N.A. Rey, O.W. Howarth, E.C. Pereira-Maia: Equilibrium characterization of the As(III)-cysteine and the As(III)-glutathione systems in aqueous solution, *Journal of Inorganic and Biochemistry*, 98 (2004) 1151-1159.
- [395] J-R. Gurr, D-T. Bau, F. Liu, S. Lynn, K-Y. Jan, Dithiothreitol Enhances Arsenic Trioxide-Induced Apoptosis in NB4 Cells, *Molecular Pharmacology*, 56 (1999) 102-109.
- [396] R. Heck: Palladium-Catalyzed Reactions of Organic Halides with Olefins, *Accounts of Chemical Research*, 12 (1979) 146-151.
- [397] A. Corma: From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, *Chemical Reviews*, 97 (1997) 2373-2420.
- [398] A. Papp, Á. Molnár, Á. Mastalír: Catalytic Investigation of Pd Particles Supported on MCM-41 for the Selective Hydrogenations of Terminal and Internal Alkynes, *Applied Catalysis A*, 289 (2005) 256-266.
- [399] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon: Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Journal of Catalysis*, 144 (1993) 175-192.
- [400] A.S.K. Hashmi: Gold-catalyzed organic reactions, *Chemical Reviews* 107 (2007) 3180-3211.
- [401] M. Rudolph, A.S.K. Hashmi: Gold catalysis in total synthesis—an update, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 2448-2462.
- [402] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson (szerk.): Catalysis by Gold; Catalytic Science Series, Volume 6, *Imperial College Press*, 2006.
- [403] A. Fási, I. Pálinkó, K. Hernádi, I. Kiricsi: Ring-opening Reactions of Propylene Oxide (methyloxirane) over Gold Catalysts, *Catalysis Letters*, 81 (2002) 237-240.
- [404] A. Fási, I. Pálinkó, J.W. Seo, Z. Kónya, K. Hernádi, I. Kiricsi: Sonication Assisted Gold Deposition on Multiwall Carbon Nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 372 (2003) 848-852.
- [405] R.T.K. Baker, K. Laubernds, A. Wootsch, Z. Paál: Pt/graphite Nanofiber Catalyst in N-hexane Test Reaction, *Journal of Catalysis* 193 (2000) 165-167.
- [406] V. Lordi, N. Yao, J. Wei: Method for Supporting Platinum on Single Walled Carbon Nanotubes for a Selective Hydrogenation Catalyst, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 733-737.

- [407] I. Dékány, L. Turi, E. Tombácz, J.H. Fendler: Preparation of Size-Quantized Cds And Zns Particles in Nanophase Reactors Provided by Binary Liquid Adsorbed at Layered Silicates, *Langmuir*, 11 (1995) 2285-2292.
- [408] I. Dékány, L. Nagy, L. Turi, Z. Király, N.A. Kotov. J.H. Fendler: Preparation and Characterization of CdS and ZnS Particles in Nanophase Reactors Provided by Binary Liquids Adsorbed at Colloidal Silica Particles, *Langmuir* 12 (1996) 3709-3715.
- [409] N.A. Kotov, K. Putyera, J.H. Fendler, E. Tombácz, I. Dékány: Cadmium-Sulfide Particles In Organomontmorillonite Complexes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 71 (1993) 317-326.
- [410] Z. Ding, G.Q. Lu, P.F. Greenfield: Role of the Crystallite Phase of TiO<sub>2</sub> in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 4815–4820.
- [411] A. Sclafani, J.M. Herrmann: Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 13655–13661.
- [412] J. Papp, S. Soled, K. Dwight, A. Wold: Surface Acidity and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, and MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts, *Chemistry of Materials*, 6 (1994) 496-500.
- [413] D.V. Kozlov, E.A. Paukshtis, E.N. Savinov: The Comparative Studies of Titanium Dioxide in Gas-Phase Ethanol Photocatalytic Oxidation by the FTIR in situ Method, *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2000) 7-12.
- [414] S.K. Samantaray, K.M. Parida: Review: Effect of Anions on the Textural and Catalytic Activity of Titania, *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 1835-1848.
- [415] L. Kőrösi, I. Dékány: Preparation and Investigation of Structural and Photocatalytic Properties of Phosphate Modified Titanium Dioxide, *Colloids and Surfaces A*, 280 (2006) 146-154.
- [416] P. Majewski, B. Thierry: Functionalized Magnetite Nanoparticles—Synthesis, Properties, and Bio-applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 32 (2007) 203-215.
- [417] Gubicza J.: Ultra-finomszemcsés anyagok mikroszerkezeti paramétereinek meghatározása, *MTA doktora értekezés*, Eötvös Lóránd Tudományegyetem, Budapest, 2008.
- [418] S. Stavroyiannis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, J. A. Christodoulides, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis: CoPt/Ag Nanocomposites for High Density Recording Media, *Applied Physics Letters* 73 (1998) 3453-3455.
- [419] S.C. Tsang, C.H. Yu, X. Gao, K. Tam: Silica-Encapsulated Nanomagnetic Particle as a New Recoverable Biocatalyst Carrier, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 16914–16922.
- [420] C. Galindo-González, J. de Vicente, M.M. Ramos-Tejada, M.T. López-López, F. González-Caballero, J.D.G. Durán: Preparation and Sedimentation Behavior in Magnetic Fields of Magnetite-Covered Clay Particles, *Langmuir*, 21 (2005) 4410–4419.

## 9. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Természetesnek gondolom, hogy egy értekezés eredményeinek megszületésében saját munkám mellett számos kolléga, mentor, tanítvány és családtag közvetett vagy közvetlen hozzájárulása is benne foglaltatik, ezért ezen rövid fejezetben szeretnék nekik köszönetet mondani. Előre is elnézést kérek mindazoktól, akik figyelmetlenségem okán esetleg kimaradnak ebből a rövid felsorolásból, amelyet semmiképpen sem fontossági sorrendben állítottam össze.

Köszönettel tartozom Burger Kálmán akadémikusnak, akinek tanácsára hallgatva pályám legelején az analitikai atomspektrometria területét választottam, és akinek témavezetői támogatását fiatal kutatóként élvezhettem. Az analitikai atomspektrometria különböző területeinek művelését azóta is nagy élvezettel végzem, hiszen ez a téma egyszerre felel meg az egyes kémiai, fizikai és műszaki területekre kiterjedő érdeklődésemnek.

Pályám eddigi mintegy két évtizede alatt kutatási ösztöndíjak révén lehetőségem volt külföldi, elsősorban amerikai, svéd és belga kutatólaboratóriumokban néhány, a lézer és plazma atomspektrometria területének világhírű kutatójával együtt dolgozni. A terület elméletéről és gyakorlatáról legtöbbit a tőlük tanulhattam. Különösen sokat köszönhetek James D. Winefordner, Nicólo Omenetto és Benjamin Smith professzoroknak, valamint Dr. Igor Gornushkin-nak a University of Florida (Gainesville, FL, USA), Ove Axner professzornak az Umeå universiteit (Umeå, Svédország) és Frank Vanhaecke professzornak a Universiteit Gent (Gent, Belgium) egyeteméről. Hálás vagyok a tőlük tanult ismeretekért, és hogy kitüntettek bizalmukkal és barátságukkal. Közös munkánk során példát mutattak csoportvezetői, kutatói és oktatói tevékenységükkel is számomra. Az említett laboratóriumok munkatársai közül a kísérletek megvalósításában nyújtott segítségükért nevük megemlékezésével szeretnék még köszönetet mondani Dr. Michael Shepard, Dr. Kate Herrera, Dr. Benoit Lauly, Dr. Aleksandra Foltynowicz, Dr. Florian Schmidt és Dr. Daniel Shelby fiatal kollégáknak, valamint Steve Miles elektromérnöknek. Munkám külföldi támogatói közül meg kell említenem Kay Niemax professzort is az ISAS intézetből (Dortmund, Németország), aki a diódalézeres atomspektrometria területén való munkára bátorított és aki az évek során kritikus észrevételeivel segítette szakmai fejlődésemet.

Köszönettel tartozom számos további hazai kollégának, mentornak és pályatársnak is hasznos tanácsaikért és támogatásukért. Nem tudom eléggé megköszönni Édesapámnak (egyúttal tanszéki kollégámnak), Dr. Galbács Zoltánnak azt a sok szakmai és gyakorlati segítséget, amit nekem különösen a reakciókinetikai, szerves kémiai és környezetvédelmi vonatkozású témákban nyújtott. Pályám az ő hathatós segítsége nélkül bizonyosan sokkal rögzöbben indult és alakult volna. Hálás köszönettel tartozom Dr. Geretovszky Zsoltnak is (Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék), a sok-sok év óta tartó barátságért és a tőle az évek során tanult sok hasznos dologért a fizika és anyagtudomány területén.

Külön köszönöm a Spektrokémiai Társaság és az MTA Spektrokémiai Munkabizottság tagjainak, elsősorban Záray Gyula, Kántor Tibor, Heltai György, Fodor Péter, Posta József, Nemes László, Billes Ferenc és Kristóf János professzoroknak, ezen szakmai közösségek meghatározó tagjainak, hogy mindig számíthattam tanácsaikra, útmutatásukra és támogatásukra az atom- és molekulaszpektroszkópia területén végzett munkám során. Ezen belül is hálásan köszönöm Záray Gyula professzor kitüntető figyelmét, bizalmát és támogatását, amivel a Spektrokémiai Társaság vezetőségében együtt végzett sok évnyi munka során mindvégig megtisztelt.

Köszönettel tartozom Tanszékünk, a Szerves és Analitikai Kémiai Tanszék teljes jelenlegi és korábbi kollektívájának, ezen belül is kiemelve Kiss Tamás professzor tanszékvezető hozzájárulását,

azért a nívós és inspiráló szakmai közösségi élményért, amit az Tanszéken való eddigi kutató- és oktatómunka számomra jelentett. Külön köszönöm az atomspektrometria és az adatkiértékelés területén Dr. Veres Sándor és Csikkelné Dr. Szolnoki Anna, valamint Dr. Horváth István kollégáim tanácsait és szíves közreműködését, valamint Sebőkné Kiss Mariann és Juhász Jánosné Magdi vegyésztechnikusok segítségét a kísérletek előkészítésében. Nagyon köszönöm a témavezetésem alatt dolgozó PhD hallgatók és hallgatók, különösen Dr. Jedlinszki Nikoletta, Cseh Gábor és Metzinger Anikó sok munkáját, amelyet elvégeztek és ami lehetővé tette, hogy kutatási ötleteim a gyakorlatban is megvalósulhassanak.

Köszönettel tartozom a Kémiai Tanszékcsoporthoz és a Fizikus Tanszékcsoporthoz számos további kutatójának is, így például Dékány Imre és Bor Zsolt akadémikusoknak, Kiricsi Imre, Kónya Zoltán, Erdőhelyi András és Kiss János professzoroknak munkám közvetett vagy közvetlen támogatásáért. Az egyes kísérleti területekhez kapcsolódó hozzáértő tanácsaikért és munkájukért köszönetemet fejezem ki Dr. Kukovecz Ákosnak (elektronmikroszkópia), Dr. Berkesi Ottónak (infravörös és Raman spektroszkópia), Dr. Szörényi Tamásnak (lézerfizika) és Buzás Andrásnak (termikus modellezés), valamint minden volt és jelenlegi egyetemi kollégámnak, akikkel az értekezéshez kapcsolódó kutatási projekteket végeztük.

Köszönetet mondok továbbá Záray Gyulának, Hopp Bélának, Pálinkó Istvánnak, Horváth Erzsébetnek és Salma Imrének (mindannyian az MTA doktorai) az értekezésem összeállításával vagy korrektúrájával kapcsolatos hasznos tanácsaikért, észrevételeikért.

Végül, de távolról sem utolsósorban, ezúton is hálásan köszönöm családomnak, különösen feleségemnek, Gabriellának a jelen értekezéshez vezető hosszú munka során kapott megértést, türelmet és támogatást.

## 10. AZ ÉRTEKEZÉSBN ELŐFORDULÓ BETŰSZAVAK LISTÁJA ÉS JELENTÉSE

|        |  |   |
|--------|--|---|
| AAS    | atomic absorption spectrometry               | atomabszorpciós spektrometria                 |
| AES    | atomic emission spectrometry                 | atomemissziós spektrometria                   |
| amu    | atomic mass unit                             | atomi tömegegység                             |
| BBO    | beta-barium-borate                           | béta-bárium-borát                             |
| CAIS   | common analyte internal standard             | univerzális belső standard módszer            |
| CBR    | Community Bureau of Reference (EU)           | Közösségi Mérésügyi Hivatal (EU)              |
| CCD    | charge-coupled device (detector)             | töltéscsatolt eszköz (detektor)               |
| CE     | capillary electrophoresis                    | kapilláris elektroforézis                     |
| CID    | charge-injection device (detector)           | töltésinjektált eszköz (detektor)             |
| CRDS   | cavity ringdown spectrometry                 | üregrezonátoros lecsengési spektrometria      |
| CW     | continuous wave (laser)                      | folyamatosan sugárzó (lézer)                  |
| DBR    | distributed Bragg reflector (diode laser)    | külső, Bragg rácsos (diódalézer)              |
| DFB    | distributed feedback (diode laser)           | belső rácsos (diódalézer)                     |
| DFG    | difference-frequency generation              | különbségi frekvencia képzése                 |
| DL     | diode laser                                  | diódalézer                                    |
| DLAAS  | diode laser atomic absorption sp.            | diódalézeres atomabszorpciós spektrometria    |
| DLEAFS | diode laser enhanced atomic fluo. sp.        | diódalézerrel segített atomfluoreszcencia sp. |
| DLIF   | diode laser induced fluorescence             | diódalézer indukált fluoreszcencia            |
| DP     | double-pulse                                 | kétipulzusos                                  |
| DPSS   | diode-pumped solid state (laser)             | dióda pumpált szilárdtest (lézer)             |
| ECDL   | extended-cavity diode laser                  | kiterjesztett rezonátorú diódalézer           |
| EDTA   | ethylenediaminetetraacetic acid              | etiléndiammin-tetraecetsav                    |
| ETV    | electrothermal vaporizer                     | elektrotermikus párologtató                   |
| FAAS   | flame atomic absorption spectrometry         | lángatomabszorpciós spektrometria             |
| FAES   | flame atomic emission spectrometry           | lángatomemissziós spektrometria               |
| FFT    | fast Fourier-transform                       | gyors Fourier-transzformáció                  |
| FM     | frequency modulation                         | frekvencia-moduláció                          |
| FP     | Fabry-Perot (resonator)                      | Fabry-Perot (rezonátor)                       |
| FWHM   | full width at half maximum                   | félértékszélesség                             |
| GC     | gas chromatography                           | gázkromatográfia                              |
| GD     | glow discharge                               | ködkisülés                                    |
| GF     | graphite furnace                             | grafitkemence                                 |
| GFAAS  | graphite furnace atomic absorption sp.       | grafitkemencés atomabszorpciós sp.            |
| GLCM   | generalized linear correlation method        | általánosított lineáris korrelációs módszer   |
| GS     | glutamine synthetase (enzyme)                | glutamin szintetáz (enzim)                    |
| GSAM   | generalized standard addition method         | általánosított standard addíciós módszer      |
| HPLC   | high pressure liquid chromatography          | nagynyomású folyadékkromatográfia             |
| HPSAM  | H-point standard addition method             | H-pont standard addíciós módszer              |
| HWHM   | half width at half maximum                   | a félértékszélesség fele                      |
| iCCD   | intensified charge-coupled device (detector) | jelerősített töltéscsatolt eszköz (detektor)  |
| ICP    | inductively coupled plasma                   | induktív csatolású plazma                     |
| ID     | isotope dilution                             | izotóp hígítás                                |
| IS     | internal standard                            | belső standard                                |
| LA     | laser ablation                               | lézer abláció                                 |
| LC     | linear correlation (function)                | lineáris korreláció (függvény)                |
| LCD    | liquid crystal display                       | folyadékkristályos kijelző                    |
| LCM    | linear correlation method                    | lineáris korrelációs módszer                  |
| LDR    | linear dynamic range                         | lineáris dinamikus tartomány                  |
| LEAFS  | laser enhanced atomic fluorescence sp.       | lézerrel segített atomfluoreszcencia sp.      |
| LED    | light emitting diode                         | fényemittáló dióda                            |

|        |   |  |
|--------|---|--|
| LEI    | laser enhanced ionization spectrometry      | lézerrel segített ionizációs spektrometria     |
| LIB    | laser induced breakdown                     | lézer indukált „letörés” (plazma)              |
| LIBS   | laser induced breakdown spectrometry        | lézer indukált plazma spektrometria            |
| LIDAR  | light detection and ranging                 | lézeres távérzékelés                           |
| LIF    | laser induced fluorescence                  | lézer indukált fluoreszcencia                  |
| LOD    | limit of detection                          | kimutatási határ                               |
| LOQ    | limit of determination                      | meghatározási határ                            |
| LPE    | laser pulse energy                          | lézer impulzusenergia                          |
| LPT    | line print terminal (parallel port)         | nyomatatóport (párhuzamos port)                |
| MALDI  | matrix-assisted laser desorption/ionization | mátrixszal segített lézer deszorpció/ionizáció |
| MIP    | microwave induced plasma                    | mikrohullámmal indukált plazma                 |
| MP     | multi-pulse                                 | többimpulzusos                                 |
| MS     | mass spectrometry                           | tömegspektrometria                             |
| MSDS   | material safety data sheet                  | anyagbiztonsági adatlap                        |
| NAA    | neutron activation analysis                 | neutron aktivációs analízis                    |
| Nd:GGG | Nd-doped gadolinium-gallium garnet          | Nd-adalékolt gadolínium-gallium oxidkristály   |
| Nd:YAG | Nd-doped yttrium-aluminum garnet            | Nd-adalékolt ittrium-alumínium oxidkristály    |
| NIR    | near-infrared (spectral range)              | közeli infravörös (spektrumtartomány)          |
| NIST   | National Institute of Technology (USA)      | Szövetségi Mérésügyi Hivatal (USA)             |
| OES    | optical emission spectrometry               | optikai emissziós spektrometria                |
| OI     | overlapping integral (function)             | átfedési integrál (függvény)                   |
| PBB    | polybrominated biphenyls                    | poli-brómozott-bifenilek                       |
| PC     | personal computer                           | személyi számítógép                            |
| PDA    | photodiode array                            | fotodiódasor                                   |
| PDE    | polybrominated diphenylethers               | poli-brómozott-difeniléterek                   |
| PID    | proportional-integral-derivative            | arányos-integráló-differenciáló (szabályzó)    |
| PMT    | photomultiplier tube (detector)             | fotoelektron-sokszorozó (detektor)             |
| PPKTP  | periodically poled KTiOPO <sub>4</sub>      | periodikusan polarizált KTiOPO <sub>4</sub>    |
| PVC    | polyvinyl chloride                          | polivinil-klorid                               |
| RIMS   | resonance ionization mass spectrometry      | rezonancia ionizációs spektrometria            |
| RoHS   | Restriction of Hazardous Substances         | veszélyes anyagok korlátozása (EU direktíva)   |
| SAM    | standard addition method                    | standard addíciós módszer                      |
| SAS    | shockwave acoustic signal                   | lökéshullám akusztikus jel                     |
| SAXS   | small-angle X-ray scattering                | kis szögű röntgenszórás                        |
| SFG    | sum-frequency generation                    | összegfrekvencia képzése                       |
| SHG    | second harmonic generation                  | második felharmonikus keltése                  |
| SP     | single-pulse                                | egyimpulzusos                                  |
| SS     | solid sampling                              | szilárdmintás (mintabevitel)                   |
| SSD    | sum of square deviation (function)          | eltérés-négyzetösszeg (függvény)               |
| TEC    | thermoelectric cooling                      | termoelektromos (Peltier) hűtés                |
| TEM    | transmission electron microscopy            | transzmissziós elektronmikroszkóp              |
| THG    | third harmonic generation                   | harmadik felharmonikus keltése                 |
| TIB    | total integrated background                 | teljes (hullámhossz-)integrált háttér          |
| TIL    | total integrated light                      | teljes (hullámhossz-)integrált emisszió        |
| UV     | ultraviolet (spectral range)                | ultraibolya (spektrumtartomány)                |
| Vis    | visible (spectral range)                    | látható (spektrumtartomány)                    |
| WM     | wavelength modulation                       | hullámhossz-moduláció                          |
| XRD    | X-ray diffraction                           | röntgendiffrakció                              |
| XRF    | X-ray fluorescence spectrometry             | röntgen fluoreszcencia spektrometria           |