

Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék



**Teljesítménynövelő technikák és
analitikai módszerek fejlesztése a
lézer indukált plazma spektroszkópiában**

Doktori (PhD.) értekezés

Palásti Dávid Jenő

Témavezető:

Prof. Dr. Galbács Gábor

Szeged

2022

TARTALOM

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1. A lézer indukált plazma spektroszkópia alapjai	4
2.1.1. A LIBS működésének alapját képező folyamatok	5
2.1.2. A LIBS berendezések általános felépítése	9
2.1.3. Analitikai teljesítményjellemzők.....	11
2.1.4. Jelerősítési technikák.....	13
2.2. A térbeli heterodin spektrométerek jellemzői	21
2.2.1. Térbeli heterodin spektrométerek működési elve és alkalmazásai	22
2.3. Kemometria	27
2.3.1. Többváltozós statisztika	28
2.3.2. Főkomponens analízis	30
2.3.3. Lineáris diszkriminancia analízis	32
2.3.4. Klasszifikációs fa	34
3. Célkitűzés.....	37
4. Eszközök	38
5. Nem szilárd minták LIBS jelerősítése nanorészecskékkel.....	41
5.1. Felületerősített Raman spektroszkópiai szubsztrátok módosítása és optimalása folyadékok NELIBS mérésének céljára	41
5.1.1. Előzmények és jelentőség	41
5.1.2. Mintaelőkészítés és kísérletek	42
5.1.3. A szubsztrátok jellemzése	43
5.1.4. A szubsztrátok jelerősítő hatása	46
5.2. Nanorészecskék hatása gázokban kialakuló mikroplazmák keletkezésére és fényemissziójára.....	50
5.2.1. Előzmények és jelentőség	50
5.2.2. Kísérletek és adatkiértékelés	50
5.2.3. Az aeroszol tulajdonságainak és a lézer impulzusenergiájának plazmaképződésre gyakorolt hatásának vizsgálata	52
5.2.4. Az effektus értelmezése	59
5.2.5. Az effektus analitikai alkalmazási lehetőségei.....	62
6. Térbeli heterodin spektrométerek építése, alkalmazása és tulajdonságainak vizsgálata .	63
6.1. Térbeli heterodin Raman spektrométer építése és alkalmazása folyadékminták elemzésére	63
6.1.1. Előzmények és jelentőség	63

6.1.2.	A kísérleti rendszer felépítése	64
6.1.3.	Az interferogram feldolgozásának módszerei	67
6.1.4.	Minőségi analízis.....	68
6.1.5.	Mennyiségi analízis.....	70
6.2.	Térbeli heterodin LIBS spektrométer építése és tulajdonságainak felmérése	73
6.2.1.	Előzmények és jelentőség	73
6.2.2.	Az alkalmazott modellek és kiértékelési eljárások	0
6.2.3.	A kísérleti elrendezés	76
6.2.4.	A lefedett spektrális tartomány, hangolhatóság és a felbontás vizsgálata.....	77
6.2.5.	Az érzékenység vizsgálata	83
6.2.6.	Az időbeli diszperzió modellezése	88
6.2.7.	Térbeli heterodin spektrométer alkalmazása LIBS spektrumok felvételére.....	91
7.	LIBS spektrumokon alapuló diszkriminációs analízis	93
7.1.	Kőszemek és korom aeroszolkok diszkriminatív analízise	93
7.1.1.	Előzmények és jelentőség	93
7.1.2.	Kísérletek és felhasznált anyagok	94
7.1.3.	A kiértékelés módszerei	95
7.1.4.	A kőszemek spektrumainak jellemzése.....	97
7.1.5.	A kőszem minták kvalitatív elemzése	99
7.1.6.	A korom aeroszol spektrumok jellemzése	102
7.1.7.	Korom aeroszolkok kimutatási határának becslése.....	104
7.1.8.	Korom aeroszolkok osztályozása	105
8.	Összefoglalás.....	109
9.	Summary	112
10.	Irodalomjegyzék.....	115
11.	Publikációs lista.....	123
12.	Köszönetnyilvánítás	125

1. Bevezetés

A lézer indukált plazma spektroszkópia (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) egy dinamikus fejlődő lézeres elemanalitikai módszer. A technika lényegi mintaelőkészítés nélkül alkalmas szilárd, folyékony, gáz és aeroszol minták nagy térbeli felbontású, távoli vagy akár terepen is végrehajtható, gyors analizisére, és a periódusos rendszer legtöbb elemére nyomelemanalitikai kimutatási határ érhető el vele. A spektrumok jellegzetességei és részletgazdagsága miatt a mintatípusok összehasonlítására, kvalitatív analizisére is nagyon alkalmas. Számos előnyös tulajdonságának köszönhetően egyre elterjedtebben alkalmazzák a LIBS módszert mind laboratóriumi, mind ipari mérések végrehajtására.

A LIBS spektroszkópiában ma intenzív kutatások folynak, az analitikai atomspektroszkópiának ez az egyik leggyorsabban fejlődő területe. A kutatások célja részben a lézer-anyag kölcsönhatás és a jelképzés folyamatainak felderítésére és ezen keresztül a módszer teljesítőképességének javítására irányulnak. A kutatások és fejlesztések egy másik része az alkalmazások körét bővíti; újabb és újabb problémák, mintatípusok, analitikai feladatok vizsgálatára teszik alkalmassá a LIBS spektroszkópiát, ami mára az ipartól az orvosdiagnosztikáig, az űrkutatástól a régészetig, vagy az energetikától akár a környezetvédelemig számtalan területen bizonyította hasznosságát.

Lézer és plazmaspektroipiai kutatócsoportunk 2000 óta foglalkozik a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken Galbács Gábor vezetésével LIBS kutatásokkal, a módszer fejlesztésével és analitikai alkalmazásaival. Ezekbe a kutatásokba még hallgatóként, 2013-ban kapcsolódtam be. Jelen értekezésemhez vezető kutatásaim közvetlen célja a LIBS teljesítményjellemzőinek javítása volt, melyet új kísérleti elrendezések és adatkiértékelési eljárások kifejlesztésével igyekeztem elérni. Ezen túl demonstráltam az új technikák és eljárások alkalmazhatóságát is a szakirodalomban eddig még nem, vagy csak kevésbé vizsgált mintatípusok analizise céljából.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A lézer indukált plazma spektroszkópia alapjai

A lézer fényforrások kifejlesztésük óta [1] számos ma használatos analitikai technika alapjául szolgáltak. Az azóta fejlesztett elemanalitikai, atomemissziós módszerek egyike a lézer indukált plazma/letörési spektroszkópia, melyet angol neve alapján a LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) vagy ritkábban LIPS (laser induced plasma spectroscopy) rövid névvel illetnek. LIBS mérések során egy nagyteljesítményű, impulzusüzemű lézer fényét fókuszáljuk a minta felszínére (fluid halmazállapotú minták esetén a minták belsejébe), és nagy energia pillanatszerű közlése révén egy mikroplazmát hozunk létre a fókuszpontban elpárologtatott (ablált) anyagból. Ennek a rövid (pl. pár tíz μs) élettartamú forrásnak az atomos és molekuláris emissziójából származtatjuk a mintára vonatkozó analitikai információt.

Már az 1960-as évek elején, az első lézerek létrehozása után nem sokkal, beszámoltak lézerrel keltett letörési plazma létrehozásáról. Dacey és munkatársai például 1962-ben sikeresen keltettek atomemissziós spektroszkópiára potenciálisan alkalmas mikroplazmát vas és szén mintákon [2]. A LIBS első tényleges analitikai alkalmazását Debras-Guédon és Liodec írta le az ezt követő évben. Közleményükben felületek spektrokémiai analíziséről számoltak be [3]. 1964-ben Maker és társai az első, gázban létrehozott mikroplazma megfigyeléséről publikáltak [4].

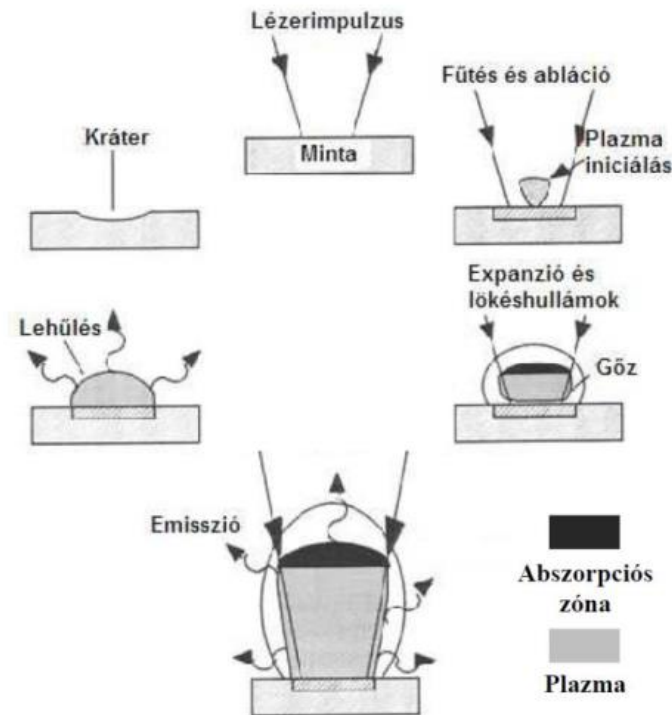
A LIBS technikában rejlő analitikai potenciált felismerve a német Zeiss és az amerikai Jarell-Ash cégek 1964 és 1967 között megkezdték a kereskedelmi forgalom számára szánt első LIBS berendezések kifejlesztését [5]. A 60-as években rendelkezésre álló technológia viszont sajnos nem tette lehetővé az akkoriban elterjedt szikrakisülési atomemissziós spektroszkópiához hasonló pontosság illetve precizitás elérését, ennél fogva a lézerablációs rendszerek hosszú ideig csupán mintabeviteli rendszerként szolgáltak más atomspektroszkópiái berendezések számára [6,7]. A helyzet alapvetően az 1990-es években kezdett el megváltozni, amikor a reprodukálható plazmakeltéshez és azok megfigyeléshez szükséges berendezések (pl. megbízható impulzusüzemű lézerek, mozgó alkatrész nélküli és félvezető fotodetektor mátrixot alkalmazó gyors spektrométerek, stb.) széles körben elérhetővé váltak [8]. Erre az időszakra tehető az első hordozható LIBS berendezések megjelenése is [9]. A technika azóta is dinamikusán fejlődik, ezt jelzi az adott évben megjelenő publikációk számának nagyívű, folyamatos növekedése is [10].

2.1.1. A LIBS működésének alapját képező folyamatok

Az intenzív lézernyalábbal besugárzott mintának a fókuszponti részletéből a lézer indukált plazma (LIP) létrejötte bonyolult, egymással versengő folyamatok eredménye. Ez a jelenség lejátszódhat szilárd és folyékony anyagok felületén, illetve a folyadékok és gáznemű anyagok belsejében. Az áttekinthetőség érdekében a továbbiakban csak a szilárd minták felszínén lejátszódó folyamatokat részletezem, mivel a LIBS analízis során vizsgált anyagok döntő többsége ebbe a mintatípusba esik.

LIBS mérés során a minta felszínén létrehozott, jellemzően $\text{GW-TW}\cdot\text{cm}^{-2}$ nagyságrendű teljesítménysűrűség eredményeként a minta lokális elpárolgása figyelhető meg [11]. Az anyageltávozás (abláció) mechanizmusa nagymértékben függ az alkalmazott lézerimpulzus hosszától, míg ugyanis nanoszekundum hosszúságú lézerimpulzusok esetén a termikus folyamatok a jellemzők [12], addig a pikoszekundumos tartományban már inkább a nem termikus folyamatok meghatározók. Femtoszekundum hosszúságú impulzusok esetén pedig már egyértelműen a minta lokális ionizációja és az ott fellépő elektrosztatikus taszítás hatására bekövetkező, úgynevezett Coulomb robbanás dominál, mint anyageltávozási mechanizmus. Mivel femtoszekundumos energiabevitel esetén nincs idő a hőenergia disszipációjára, ezért nanoszekundumos impulzusokhoz képest a kráterek pereme élesebben rajzolódik ki, és az ablációt kevésbé befolyásolják az egyes komponensek eltérő párolgási tulajdonságai.

Az elpárolgott atomos/molekuláris gőzökből és a felszínből kilökődő részecskékből kialakuló anyagfelhőből egy újabb abszorpciós zóna alakul ki a minta felett, amiből kellően nagy impulzusenergia alkalmazása esetén létrejön a több tízezer fokok maximális hőmérsékletet elérő mikrop plazma [13,14]. Az ablált anyagból történő plazma képződésének folyamata két részlépésre bontható, melyek közül az első a szabad elektronok képződéséhez, a második pedig a minta lavinaszerű ionizációjához köthető [15]. A nukleációs elektronok képződése feltehetően multifoton ionizációs mechanizmussal megy végbe. A lavinaszerű ionizáció során a szabad elektronok és a lézerfény közötti energiáttranszfer inverz fékezési sugárzás formájában valósul meg. Ennek hatására az elektronok termikus energiája megnő, mozgásuk gyorsul, és amikor kellő kinetikus energiára tesznek szert, semleges részecskével ütközve azokból újabb elektronok kilépését idézik elő. Ha a lézerimpulzus viszonylag hosszú (ns), akkor a plazmából kialakuló elnyelési zóna megakadályozza, hogy a lézersugárzás elérje a minta felszínét, ezzel megakadályozva a további ablációt. Ezt a jelenséget a szakirodalom plazma-árnyékolás (plasma shielding) elnevezéssel illeti [16,17]. A plazma-árnyékolás jelentősen hozzájárul a plazmahőmérséklet emeléséhez és hatásossága az irodalom szerint a hullámhossz harmadik hatványa szerint nő.

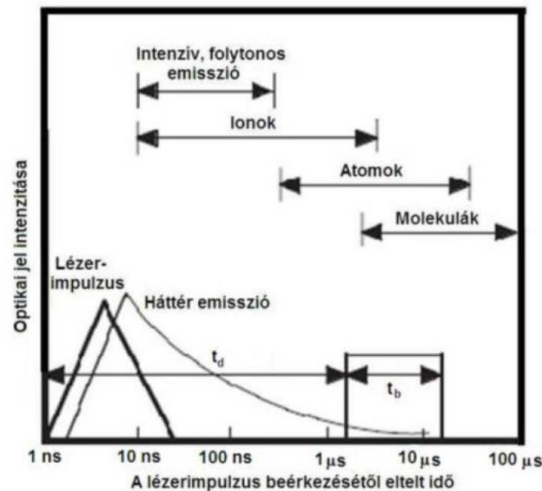


2/1. ábra: A lézer indukált mikroplazma fejlődésének főbb lépései [18].

Amennyiben a plazmát atmoszférikus vagy csökkentett nyomású környezetben keltjük (ez a leggyakoribb), úgy a letörést követően a plazma gyors kiterjedésnek indul. A plazma frontjának kezdeti tágulási sebessége a 10^5 m/s nagyságrendbe esik. Ennek a robbanásszerű kiterjedésnek a következménye a plazmaképződést kísérő, éles, csattanó hang (shockwave, lökéshullám). A lézerimpulzus megszűnésével az energiabevitel is megszűnik, így a plazma emissziója, kiterjedése és környezetével való különböző kölcsönhatások (pl. hővezetés, sugárzás) következtében végbemenő energiavesztés révén gyorsan lehűlésnek indul, aminek eredményeként a plazma emissziója a lézerimpulzus végét követő pár tíz μ s után megszűnik. A plazmát alkotó atomok és ionok a lehűléssel párhuzamosan molekulákká rekombinálódhatnak, majd nano- és mikrorészecskék formájában visszarakódhatnak a felszínre a képződött ablációs kráter környékére. A fentebb leírt LIBS plazma életciklusát az 2/1. ábra szemlélteti.

Amint arról már fentebb szó volt, a mikroplazma egy olyan nem egyensúlyi rendszer, melynek hőmérséklete nagyon gyorsan változik. Ez a gyorsan változó jelleg természetesen megjelenik a plazma emissziós tulajdonságaiban is (2/2.ábra). A kezdeti, forró plazmára elsősorban a fékezési sugárzástól és az elektron-ion rekombinációtól származó folytonos emisszió a jellemző. Amennyiben a spektrális adatgyűjtés a plazma teljes élettartama alatt zajlik, akkor a folytonos háttérsugárzás számottevő spektrális háttérjel megjelenését okozza. Mivel a plazma lehűlésével a folytonos sugárzás mértéke csökken, ezért a LIBS mérések során a spektrális adatgyűjtést úgy időzítjük, hogy a folytonos emisszió már csak elenyésző

mértékben járuljon hozzá a spektrumhoz, ez a gyakorlatban ns tartományú lézerimpulzusok esetén 1-10 μ s késleltetési idő alkalmazását jelenti. A plazmahőmérséklet csökkenésével az ionvonalak után az atomvonalak válnak dominánssá a spektrumban. A plazma élettartamának kései szakaszában az atomokból rekombinálódó molekuláktól származó emisszió is megfigyelhető.



2/2. ábra: A lézer indukált mikroplazma időbeli fejlődése [18].

Amint azt már érintőlegesen említettem, a mikroplazma létrejöttéhez megfelelő felületi teljesítménysűrűség (W/cm^2), irradiancia, létrehozása szükséges. A gyakorlatban elterjedten alkalmazott, ide vonatkozó mennyiség még a fluencia (J/cm^2), ami az egységnyi felülettel közölt energia mértékét adja meg. A lézer-anyag kölcsönhatás során a mintában végbemenő változások (felhevülés, károsodás, abláció, plazmaképződés) szerint négy irradiancia rezsimit lehet elkülöníteni, amelyek közötti határokat küszöbértékeknek nevezzük [19]. Ezek értéke a céltárgy fizikai és kémiai jellemzőinek függvénye.

- **A károkozási küszöbérték** (damage threshold) felett a céltárgyon maradandó változások következnek be, de anyageltávozás nem történik. A változás általában a minta lokális megolvadása és felszíni mintázatainak sérülése. Ezt a küszöbértéket például a lézeres kísérletekben használt optikai elemek terhelhetősége miatt fontos ismerni.
- **Az ablációs küszöbérték** (ablation threshold) felett megkezdődik az anyageltávozás (párolgás, törmelékek kilökődése, termikus lebomlás), más szóval az abláció. Ebben a tartományban működnek a lézerablációs mintabeviteli rendszerek és a lézeres anyagmegmunkálást végző optikai rendszerek.

- **A plazmaképződési küszöbérték** (breakdown threshold) felett a mintafelületről eltávozott gőzök fényabszorpciója annyira megnő, hogy a megemelkedett hőmérséklet beindítja az anyagfelhő ionizációját is. Fényjelenséggel kísért mikroplazma keletkezik. Ebben a rezsimben működik a LIBS.

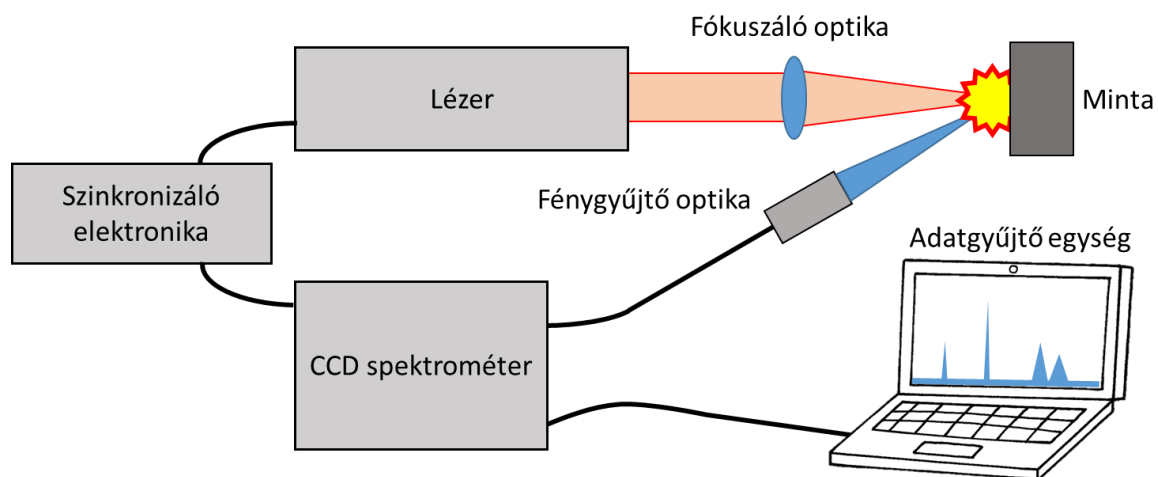
Az eddigiekből látható, hogy a lézer energiája, fókuszálása, illetve impulzushossza is nagy hatással van a plazmaképződésre. Természetesen a letörést még számos egyéb kísérleti paraméter is befolyásolja, ilyen például a lézer hullámhossza. A magasabb energiájú fotonok általában hatékonyabban szakítják fel a mintán belüli kötéseket, illetve a nem termikus ablációs folyamatok is előtérbe kerülnek. Emiatt alacsonyabb hullámhosszakon nő az impulzusonként ablált anyagmennyiség, ugyanakkor a ns hosszúságú impulzusokkal létrehozott plazmák hőmérséklete (ami az atomemissziós jelek nagysága miatt az analitikai teljesítőképesség szempontjából igen fontos) a hullámhossz csökkenésével drasztikusan csökken [20]. Természetesen a lézernyaláb hullámhossza a minta optikai jellemzői szempontjából is lényeges: nyilvánvalóan előnyös, ha olyan lézerfényt használunk, amit a minta jól elnyel. A lézer tulajdonságain felül a mikroplazma képződésére nagy hatással bírnak még a minta fizikai és kémiai tulajdonságai is. A letörés létrejöttéhez szükséges energia mennyiségét a minta számos intenzív jellemzője befolyásolja, ilyenek pl. a minta sűrűsége, faj-, olvadás- és forráshője, a mintát felépítő atomok ionizációs energiája, illetve az ezen atomok között létező kötések erőssége.

Ugyan a LIBS méréseket praktikus okokból leggyakrabban légköri körülmények között hajtják végre, de már többen megmutatták, hogy a környező gáz összetételének és nyomásának is komoly hatása van az ablált anyag mennyiségére és a keletkező plazma karakterére, fejlődésére [21]. Alacsony ionizációs energiájú és kisebb hővezetőképességű inert gázok nagymértékben képesek növelni a plazma hőmérsékletét és élettartalmát, ezzel növelve az analitikai jelet. A nyomás csökkentésével a spektrumvonalak félértékisélességének csökkenése mellett az ablációs ráta növekedése is megfigyelhető, ami előnyös az analitikai jel szempontjából, hiszen a plazmába jutó nagyobb anyagmennyiség nagyobb emissziós vonalintenzitásokat generál. Ugyanakkor, ha csökkentjük a környező gáz nyomását, akkor a plazma kiterjedése gyorsulni fog. Ez a plazma gyorsabb lehűlését eredményezi, így élettartama is csökken. Az előző két hatás eredőjeként egy optimális nyomástartomány jelölhető ki, amelynek értékét Iida és társai 0,1 bar körülinek állapították meg [22,23].

2.1.2. A LIBS berendezések általános felépítése

Az egyedi LIBS berendezések felépítése ugyan alkalmazási területüktől függően jelentős eltéréseket mutathatnak, de alapvetően mindegyik rendszer az alábbi fontosabb optikai és elektronikai komponensekből épül fel [24]:

- impulzusüzemű lézer, a mikroplazma létrehozásához
- fókuszáló optika, a lézertény mintafelszínre való fókuszálásához
- mintatartó, a minta befogatásához és pozicionálásához.
- fénygyűjtő optika, a plazma fényemissziójának gyűjtéséhez és spektrométerbe való vezetéséhez
- spektrométer, a spektrális információ rögzítéséhez
- szinkronizáló elektronika és számítógép az egyes komponensek időzítésének összehangolásához, spektrális információ tárolásához, feldolgozásához



2/3. ábra: Egy általános LIBS berendezés sematikus felépítése

A LIBS berendezések komponensei más atomspektroszkópiai berendezésekben is előfordulnak, működésüket kiterjedt irodalom tárgyalja, ennél fogva a továbbiakban az egyes részegységek működését és feladatát csak röviden tárgyalom.

A mikroplazma létrehozásához alkalmazott lézerekkel szemben állított követelmények közül a legfontosabb, hogy képes legyen a minta felszínén kellően nagy teljesítménysűrűséget létrehozni. Az ehhez szükséges csúcsteljesítmény eléréséhez a legtöbb lézertípus esetében az impulzushossz csökkentése szükséges, amit a gyakorlatban egy úgynevezett Q-kapcsoló alkalmazásával oldanak meg [25,26]. A Q-kapcsolós lézerek rezonátorába egy olyan optikai elemet építenek be, ami mindaddig blokkolja a sugárzás kijutását a rezonátorból, amíg a rezonátorbeli populációinverzió és térerősség el nem ér egy kellően magas szintet. Ekkor ezt az

elemet eltávolítják, vagy a sugárzás számára átlátszóvá teszik, ami a rezonáns fotonokat hirtelen, egyetlen nagy intenzitású fényimpulzus formájában kiengedi a rezonátorból. A Q-kapcsolók optikai/optomechanikai kialakítása sokféle lehet, régebben inkább mechanikai konstrukciókat alkalmaztak (kiforgatott/kibillentett tükrök vagy prizmák), de ma már a megbízhatóbb, mozgó alkatrész nélküli, abszorber kristályt vagy Kerr-cellát alkalmazó konstrukciók az elterjedtek.

Legelterjedtebbek a villanólámpával pumpált Q-kapcsolós Nd:YAG lézerek, melyek jellemzően 1-10 ns hosszúságú, 10-100 mJ energiájú impulzusokat emittálnak az aktív közegre jellemző 1064 nm hullámhosszon. Egyre gyakrabban alkalmazzák az úgynevezett diódalézerrel pumpált szilárdtestlézereket (DPSS) is, melyek ugyan drágábbak, de jóval magasabb ismétlési frekvencia érhető el velük, valamint stabilabb impulzusenergiát, javított nyalábjellemzőket biztosítanak és kompaktabbak [24]. Nemlineáris optikai elemek alkalmazásával, frekvenciatöbbszörözés révén a lézer emissziójának hullámhossza drasztikusan változtatható, Nd:YAG lézerek esetén lehetőség van például a látható (532 nm) és UV (266 nm vagy 213 nm) tartományú sugárzás keltésére is.

A lézerfény mintafelszínre fókuszálásához, illetve a mikroplazma emissziójának spektrométerbe vezetéséhez lencsét, tükröt, illetve száloptikát alkalmaznak. Az optika kialakítása nagymértékben befolyásolhatja rendszer teljesítőképességét [27,28]. Az egyik legegyszerűbb optikai elrendezés alkalmazásakor a lézert merőlegesen irányítják a mintafelszínre, és a fókuszálásra egy egyszerű gyűjtőlencse gondoskodik. Látható és NIR tartományban emittáló lézerek esetén BK7 (boroszilikát) üveg lencsét, míg az UV tartományban kvarc optikai elemeket alkalmaznak. Többlencsés fókuszáló elrendezéseket elsősorban olyan esetekben alkalmaznak, amikor a minta felszíne nagymértékben egyenetlen, és nincs lehetőség a minta és a lézer mozgatására (pl. egy futószalag mellé telepített rendszer), ilyenkor a lencsék egymáshoz viszonyított helyzetének változtatásával érik el a fókusztávolság változtatását. A fókuszáláshoz gyakran alkalmaznak még mikroszkóp objektívet, ami a fény hatékonyabb fókuszálását, vagyis a fókuszfolt csökkentését teszi lehetővé. A fókuszfolt méretének csökkentése révén megnő a teljesítménysűrűség és a rendszer térbeli felbontása is javul.

A spektrális információ gyűjtése az ellentétes sugármenet kihasználásával egy kicsatoló dikroikus tükör segítségével megvalósulhat a fókuszáló optikán keresztül, axiális irányban, vagy egy külön fénygyűjtő rendszer kiépítésével is, ami szög alatt figyeli meg a plazmát. Az első esetben az elrendezés kompaktabb, és további előnye, hogy a plazma mérete illetve a minta-lencse távolság kisebb hatással van a spektrális intenzitásokra, ami például mélységi

analízisnél kimondottan előnyös. Az oldalirányú megfigyelés során a száloptikához csatolt fénygyűjtő optikát úgy helyezzük el, hogy a fénygyűjtés és a lézernyaláb tengelye szöget zár be egymással. Ennek a megoldásnak az előnye, hogy az előzőhöz képest több szabadságot enged a rendszer kialakításakor, így a fénygyűjtés jobban tervezhető. Újabban az emittált fény spektrométerbe juttatása mellett a száloptikákat a lézertény vezetése is sikeresen alkalmazták [29]. A fény száloptikával történő oda- és elvezetése lehetőséget ad nehezen megközelíthető vagy veszélyes minták távolról történő vizsgálatára is.

A LIBS berendezések esetében is érvényes az atomspektroszkópiában alkalmazott spektrométerekkel szemben támasztott általános követelmény a minimális spektrális felbontásra vonatkozóan: minimum 0,1 nm (100 pm) felbontás szükséges már az egyszerűbb színek kielégítő felbontásához is [30]. Az UV és látható spektrumtartomány rögzítése is szükséges. A mikroplazma rövid élettartalma (pár tíz μs) és széles tartományú, vonalgazdag emissziója miatt a LIBS mérések során alkalmazott spektrométereknek a színek felvételét időben szinkronizáltan, a késleltetés és integrációs időt (gate delay, gate width) legalább 100 ns pontossággal kontrollálva szükséges elvégezni, a teljes vizsgált spektrális tartományon belül. Ezeknek a kitételeknek a gyakorlatban leginkább a Czerny-Turner monokromátor vagy Echelle polikromátor elrendezéssel ellátott, töltéscsatolt detektorral (charge coupled detector, CCD) felszerelt spektrométerek tesznek eleget.

2.1.3. Analitikai teljesítményjellemzők

A LIBS sikerének kulcsa elsősorban abban rejlik, hogy az analitikai és használati jellemzők egyedülállóan előnyös kombinációját kínálja. A LIBS ugyanis a minták halmazállapotától független, mintaelőkészítés nélküli, gyors, multieleemes analízist teszi lehetővé, miközben mintaigénye csupán pár μg . Egyszerre szolgáltat információt a mintát felépítő fő-, mellék- és nyomnyi komponenseiről, sőt a spektrum – korlátozottan - molekuláris és izotóp információ kinyerésére is lehetőséget ad. A LIBS spektrumok nagymértékben egyediek az adott mintára nézve, így azok ujjlenyomatszerű azonosítását is lehetővé teszik [31,32].

A mérések során a minta és a műszer között nincs anyagtranszport, így akár távoli mérések is elvégezhetők. Ilyen esetekben a gerjesztő lézertény mintához vezetése és az emisszió gyűjtése vagy száloptikákkal [33], vagy hosszú fókusztávú optikával [34] valósulhat meg. A távoli LIBS mérési technikákat elsősorban nehezen hozzáférhető vagy veszélyes környezetben található (pl. atomreaktorok) minták esetén alkalmazzák. A módszerben lévő egyik további lehetőség a pontszerű mintavételében rejlik. Az ablációs kráterek jellemzően 10-100 μm szélesek és pár μm mélyek, így kiterjedtebb minták elemeloszlásának akár pár tíz μm felbontású

térképezését is lehetővé teszi [35-38]. Számos előnye mellett megemlíthető még, hogy a rutin LIBS berendezések működtetése a lézerekre vonatkozó biztonsági előírások betartásán túl viszonylag egyszerűek, felépítésük kompakt és robusztus lehet.

A technikára jellemző kimutatási határokat az 2/4. ábra szemlélteti. A jellemzően pár tíz ppm értékű kimutatási határok első hallásra talán nem tűnnek kimagaslónak, azonban ne feledjük, hogy a detektált jel nagyon kis ablált anyagmennyiségtől származik, ennek figyelembevételével az elemek fg nagyságrendű tömege generálja az analitikai jeleket. A mérések érzékenysége optikai, mágneses és plazmonikai kísérleti megoldásokkal jelentősen, akár 2-3 nagyságrenddel is javítható (lásd a következő fejezetet).

1-30ppm	30-100ppm	>100ppm
---------	-----------	---------

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra																
*Lanthanoids		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
**Actinoids		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

2/4. ábra: jellemző LIBS kimutatási határok [39].

A LIBS módszer egy jellegzetessége, hogy a mért jelek ismételhetősége 5-20%. Ennek az oka elsősorban az, hogy mikroanalitikai módszerről van szó, és egy szilárd minta felszínének összetételbeli változása (mikroheterogenitás) természetesen pontról-pontra más jelet generál. A mért intenzitások nagyobb szórásához hozzájárul még az impulzusüzemű lézerforrások impulzusenergiájának pár % mértékű ingadozása is. Az ismételhetőség jelentősen javítható nagyszámú mérési adat átlagolásával, illetve többszörös lézerimpulzusok alkalmazásával [40,41].

A LIBS módszer sem mentes a szilárdmintás módszerekre általában jellemző nagymértékű mátrixhatástól. Jelen esetben elsősorban fizikai mátrixhatásról beszélhetünk, ami a minta ablációs tulajdonságaival van összefüggésben. Ez közvetlenül befolyásolja plazmába jutó analit mennyiségét, így az analitikai jelet is. Összetett minták és realisztikus (0,05-0,1 nm) felbontású

spektrométerek esetén minden esetben számolni kell a spektrális interferenciák lehetőségével is, amikor két vagy több elem emissziós vonalai olyan közel helyezkednek el egymáshoz, hogy összeolvadnak a spektrumban. A mátrixhatás miatt pontos kvantitatív mérések végrehajtásához mátrixazonos sztenderdekkel kell használni.

2.1.4. Jelerősítési technikák

A LIBS teljesítőképességének javítása érdekében a kutatók az utóbbi években számos olyan megoldással kísérleteznek, amelyek az analitikai jeleket jelentősen képesek megnövelni, és ezáltal a kimutatási határokat csökkenteni. A továbbiakban néhány fontosabb, az irodalomban leírt és a kutatócsoportunk által is vizsgált jelnövelési technikát ismertetek.

2.1.4.1. Plazmakeltés többszörös lézerimpulzusokkal

Kétipulzusos LIBS (double-pulse LIBS, DP-LIBS) technika két olyan lézerimpulzust alkalmaz a plazma keltésére, melyek egymáshoz viszonyított időbeli késleltetése rövidebb, mint a plazma élettartama [42,43]. A DP-LIBS az egyimpulzusos technikával szemben nagyobb jelintenzitásokat és jobb ismételtetőséget biztosít, aminek eredménye a kimutatási határok nagymértékű csökkenése. A DP-LIBS további előnye, hogy a két lézer alkalmazása nagyobb rugalmasságot és több optimalizációs lehetőséget biztosít, mivel a használt lézerek hullámhossza, impulzusenergiája, hullámhossza egymástól függetlenül változtatható.

A jelerősítés fizikai háttere igen összetett, több jelenség együttesen váltja ki az analitikai jellemzők javulását. Az effektusok között szerepel a plazma újra (tovább) hevítése [44-47]. Az újrahevítés hatására nem csupán a plazma hőmérséklete növekszik, de élettartalma is megnyúlik, amint erre Pinon és Anglos is rámutatott [48]. Nem elhanyagolható ugyanakkor az ablált anyagmennyiségének növekedése sem, ami kolineáris elrendezésben a második lézerimpulzus által is okozott abláció miatt következik be [49,50], amit a mintafelszín felett az első impulzus hatására lecsökkent nyomás is elősegít [51]. Az összetett folyamatokra utal Sattman és Gautier megfigyelése is, akik kimutatták, hogy ugyanakkora impulzusenergia nagyobb analitikai jeleket produkál, ha azt kettő, megfelelően időzített impulzus formájában közöljük a mintával [52,53].

A többimpulzusos LIBS (multi-pulse LIBS, MP-LIBS) koncepciója hasonló a DP-LIBS-hez, a különbség csupán annyi, hogy a plazma élettartalma alatt nem csupán egy, hanem legalább két impulzus vesz részt a plazma újrahevítésében. Praktikus okok miatt MP-LIBS-hez szinte kizárólag többszörös impulzus kiadásra képes lézerefényforrásokat alkalmaznak.

Kutatócsoportunk is kiterjedt vizsgálatokat végzett ezen a területen és megmutatta, hogy mind pontosságban, precizitásban, érzékenységben az időintegrált MP-LIBS teljesítőképessége jelentősen felülmúlja a DP-LIBS teljesítőképességét [41,54-58].

2.1.4.2. Plazma módosítás külső eszközökkel és terekkel

Olyan jelerősítési technikákat is leírtak az irodalomban, amelyek a lézerrel keltett plazmát igyekeznek úgy kondicionálni, hogy az az atomemissziós jelek növekedését vonja maga után.

Ezen technikák közül a legegyszerűbb a *térbeli korlátozás* módszere (spatial confinement). A lézerimpulzus által generált mikroplazma a körülötte lévő gázban lökeshullámot hoz létre; a minta körül megfelelően kialakított, kisméretű kavitás használatával ebben a lökeshullámban tárolt energia hasznosítható. A kavitás szilárd faláról a nagy terjedési sebességgel haladó lökeshullám visszaverődik, nyomást fejt ki a plazmára, munkát végez azon, aminek következtében megnő a plazma hőmérséklete és élettartama. Ennek a megoldásnak az ad realitást, hogy a lökeshullám 10^5 cm/s terjedési sebességgel haladva egy néhány milliméter távolságban elhelyezett falról még az a plazma élettartama alatt visszaérhet kibocsátási helyére (5 mm távolsággal és a fenti terjedési sebességgel számolva ehhez 10 μ s kell, a plazma élettartama pedig többször tíz μ s). A megnövekedett plazmahőmérséklet és plazma élettartam következtében nagyobb intenzitású emissziós vonalakat figyeltek meg [59,60]. A korlátozó elemek geometriájuk szerint lehetnek párhuzamos lemezek, félgömb, hengeres vagy négyszögletes kavitások [61-63], de akár ablációs kráterek is alkalmasak lehetnek erre a célra [64]. Az előbb felsorolt formátumok közül a félgömb alakút tekintik a leghatékonyabbnak [65]. A térbeli korlátozás alkalmazása egyszerű, a mérőrendszert a legtöbb esetben csak kis mértékben kell hozzá módosítani. Előnyei ellenére nem vált széles népszerű eljárássá, ennek valószínűleg a fő oka az, hogy az elérhető jelerősítés kismértékű (néhányszoros), és nyomanalitikai méréséknél a kavitás tisztítását is gyakran el kell végezni.

A *mágneses korlátozás* (magnetic confinement) szintén a plazma kiterjedésének korlátozására épít, azonban a fizikai korlátozó elemeket külső mágneses mezővel helyettesíti. A mágneses tér hatására fellépő Lorentz erő kör vagy spirális pályára kényszeríti a kiterjedő plazmában mozgó ionokat és elektronokat [66,67], ezáltal egyrészt növeli az ionok és elektronok ütközési gyakoriságát, ami az ionos specieszek jobb gerjesztését segíti elő [68,69], másrészt pedig lassítja a plazma kiterjedését és lehűlését [70,71]. A lassabb lehűlés időben elnyújtja az emissziót, ami integrált jelképzés esetén jelnövelő hatású. A technika vonzerejét tovább növeli, hogy üreges mágneseket alkalmazva a térbeli és mágneses korlátozás okozta jelnövelés egyszerre tud érvényesülni. Hao és Zeng mágneses (0,4 T) és demagnetizált, 3 mm

furatátmérőjű gyűrűmágnesek hatását hasonlította össze Mn- és V-tartalmú acélötvözet minták mérése során [68]. Eredményeik azt mutatták, hogy a demagnetizált gyűrű önmagában a kiválasztott spektrumvonalak jel/zaj arányát kétszeresére növeli, míg a mágnesgyűrű alkalmazásakor további kétszeres jelnövekedés figyelhető meg.

Mivel a plazmával való energiaközlés növeli a plazmahőmérsékletet és javítja a spektrális intenzitásokat, ezért számos kísérletben alkalmazták ezt a megoldást. Érdeemes megemlíteni a *szikrakisüléssel segített LIBS* (spark discharge-assisted LIBS, SD-LIBS) esetét, amikor nagyfeszültségű kondenzátor belsejében hozzák létre mikroplazmát, ami elektromos kisülést hoz létre. A mért jel a tapasztalatok szerint akár nagyságrenddel is nőhet, vélhetően részben a plazma tovább hevítésének [72], részben pedig a plazma megnövelt élettartalmának és méretének köszönhetően [73]. Az újabb irodalomban több példát is találhatunk vezető és szigetelő minták SD-LIBS mérésére [74-79].

A plazmában lévő töltéshordozók ütközési gyakorisága impulzusszerű mikrohullámú sugárzással is szignifikánsan növelhető, ami a plazma élettartalmát és az emissziós vonalak intenzitását egyaránt növeli. A *mikrohullámmal erősített LIBS* (microwave-assisted LIBS, MA-LIBS) hasznosságát Liu és csoportja kerámiák és talajminták esetén is demonstrálták [80,8], és a vizsgált spektrumvonalakon mért jelek több mint egy nagyságrendnyi növekedését tapasztaltak. Japán kutatók egy csoportja egy kisméretű körantennával keltett lokalizált elektromágneses teret, aminek belsejében hozták létre az analitikai mikroplazmát [82]. A ki- és bekapcsolt mikrohullámú térrel felvett spektrumok intenzitása között másfél nagyságrendnyi eltérést figyeltek meg.

2.1.4.3. Nanorészecskékkel erősített lézer indukált plazma spektroszkópia

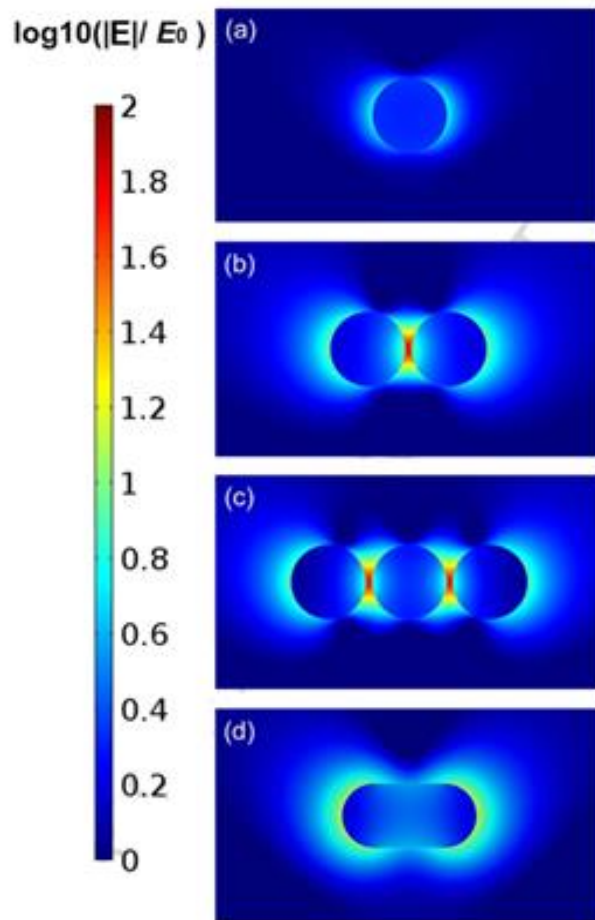
Plazmonikai tulajdonságaik miatt a fém nanorészecskéket igen széles körben alkalmazzák lézerspektroszkópiákban a technika érzékenyebbé és/vagy szelektívebbé tételére. Az előzőkre jó példa a felületerősített Raman spektroszkópia (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) és nanorészecskékkel erősített fluoreszcencia spektroszkópia (nanoparticle-enhanced fluorescence spectroscopy, NEFS), melyek jól ismert és széles körben alkalmazott technikák [83,84]. A közelmúltban De Giacomo és társai a nanorészecskéket lézer ablációs és LIBS mérések érzékenyítésére is javasolták [85], ami a nanorészecskékkel erősített LIBS (nanoparticle enhanced LIBS, NELIBS) kialakulásához vezetett.

A nanorészecskék és a tömbi anyagok eltérő fizikai és kémiai tulajdonságai elsősorban a nanorészecskék magas felület/térfogat hányadosára vezethető vissza. Míg ez az arány a tömbi anyagoknál elhanyagolhatóan kicsi, a nanorészecskék esetében igen magas a felületi atomok

aránya [86-89]. A fémes részecskék fényvel való kölcsönhatása szempontjából egyik legérdekesebb tulajdonságuk a részecske egészére kiterjedő, lokalizált plazmon rezonancia. A rácsbeli egyensúlyi elektroneloszlás megváltozását plazmonnak nevezzük [90,91], míg a külső elektromágneses tér a tömbi anyagok esetén csak a fémek vékony felületi rétegében hoz létre felületi plazmon hullámokat, addig megfelelően vékony szerkezetek esetén a teljes részecske gerjesztődik, ami a vegyértékelektronok polarizációjához vezet. A gerjesztő foton hullámhosszánál kisebb részecskével való kölcsönhatás esetén a felületen nem tud hullámterjedés megvalósulni, így lokalizált felületi plazmon (localised surface plasmon, LSP) alakul ki. Egy nanorészecskének az LSP hullámmal azonos hullámhosszú lézertérrel való megvilágítása a vezetősávban lévő elektronokat erős oszcillációra készíti, aminek következtében a nanorészecske szélein töltés halmozódik fel. Mivel az oszcilláció és a külső elektromágneses tér fázisa megegyezik, így a gerjesztett dipólus a közeli elektromágneses teret jelentős mértékben megnöveli. Az erősítés a nanorészecskére, illetve annak közvetlen környezetére lokalizálódik, leírása két különálló, egy részecskén belüli és egy részecskén kívüli elektromágneses térrel lehetséges [92].

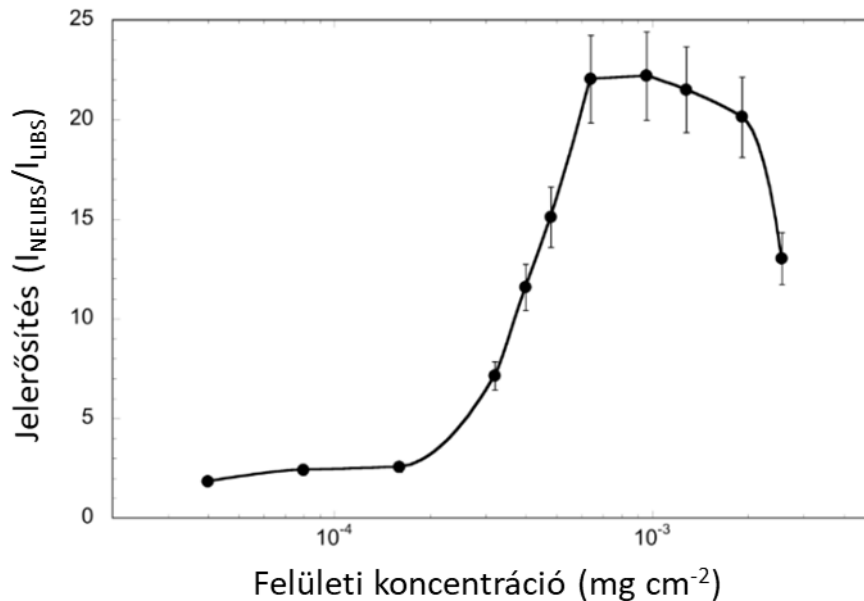
A gerjesztő elektromágneses tér homogén eloszlását feltételezve, a nanorészecskék közötti kellően kis távolság esetén a szomszédos részecskéken kialakuló lokalizált felületi plazmonok csatolódhatnak egymással. A részecskék közötti térben egy új, lokalizált elektromágneses mező alakul ki, ami az elektromágneses térerősség további erősödéséhez vezet [93]. A fentebb leírtak alapján a minta felszínére felvitt nanorészecskék nagyban megnövelik a beérkező lézertér hatására létrejövő elektromos térerősséget, ami jelentősen befolyásolja az ablációs és gerjesztési folyamatokat. A nanorészecskék környezetében megvalósuló térerősítést a 2/5. ábra szemlélteti [94].

Nanorészecskék jelenlétében a beérkező lézertér elektromos térerőssége olyan mértékben megnőhet, hogy az azonnali elektronkilépést indukál a vezető minták felszínéből [95], így a plazmaképződést inicializáló elektronok kilépésének mechanizmusa multifoton ionizációról téremisszióra változik. A minta felszínén számos forró pont (hot spot) alakul ki, ami több plazmagyújtási pont kialakulását eredményezi, ez a kráterek pásztázó elektronmikroszkópos képein is észlelhető; a NELIBS kráterekben a hagyományos egyetlen LIBS kráterrel szemben számos apró, kb. 100 nm átmérőjű kráter figyelhető meg. A téremisszió ugyan rövid élettartamú és csak a nanorészecskék degradálódásáig aktív, de az azonnali elektronkilépés magasabb plazmahőmérsékletet és ionizációfokot eredményez.



2/5. ábra: Modellezett elektromágneses térerősítés a) 25 nm-es egyedülálló nanorészecske, b) dimer nanorészecskék, c) trimer nanorészecskék és d) egy nanorúd esetén [94]

Szigetelő minták esetén a nanorészecskékkel megnövelt elektromos térerősség ugyan nem elegendő ahhoz, hogy téremisszió jöjjön létre és elektronok lépjenek ki a tömbi anyagból [95], de az ablációs folyamatok így is megváltoznak. Abban az esetben, ha a lézer hullámhossza képes rezonálni a részecskék által kialakított LSP-vel, akkor a részecskék felületén oszcilláló elektronok erős fűtő hatást gyakorolnak a mintára, megfelelően nagy impulzusenergia mellett a részecskék optikai letörése is bekövetkezik, ami során a minta egy része is ablációt szenved. Ha például a plazmon elnyelés maximuma 530 nm körüli, akkor célszerű 532 nm hullámhosszú (pl. frekvencia kétszeresített Nd:YAG) lézerfényt alkalmazni plazmakeltésre. A félvezetők viselkedése a vezetők és szigetelők közötti.



2/6. ábra: Titán minta jelének NELIBS erősítése különböző felületi koncentrációjú, 20 nm méretű Ag nanorészecskékkel [96]

De Giacomo és Dell'Aglio különböző koncentrációjú, 20 nm méretű nanorészecskéket tartalmazó ezüst diszperziókat vittek fel titán minta felszínére, és azt tapasztalták, hogy a nanorészecskék jelerősítő hatása a 2/6. ábra szerint függ a felszíni koncentrációtól [97]. Alacsony felületi koncentráció mellett a nanorészecskék közötti távolság túl nagy ahhoz, hogy a részecskék plazmonjai között csatolás jöjjön létre. Ebben az esetben az individuális részecskék egyedi felszíni hibaként viselkednek, ami a részecskék számától függő mértékben csökkenti a plazmakeltési küszöböt. Markánsan észlelhető jelerősítés csak akkor figyelhető meg, ha a részecskék közötti távolság kellően kicsi a szomszédos nanorészecskék lokalizált felületi plazmonjainak csatolásához [98,99]. A térerősítéshez szükséges részecsketávolság függ a részecskék méretétől. A 2/1. táblázat különböző átmérőjű nanorészecskék plazmonjai közötti csatolás kialakulásához szükséges maximális, ún. kritikus távolságokat tartalmazza. A kritikus felületi koncentráció elérése után a jelerősítés mértéke egy tartományon együtt nő felületi részecskekoncentrációval, ez annak köszönhető, hogy a részecskék között kialakuló térerősség nő a részecskék közötti távolság csökkenésével [93]. Ugyanakkor a mintafelületre felvitt részecskék mennyiségének növelése egy bizonyos háttáron felül már nem növeli a jelerősítést, sőt csökkentheti is annak értékét. Ez a jelenség részben a kialakuló nanorészecske aggregátumoknak, részben pedig az részecskék közötti, alagúteffektussal kialakuló elektronlokalizációnak a hatása, amelyek csökkentik a térerősítés hatékonyságát.

Átmérő (nm)	Kritikus távolság (nm)
100	212
60	112
40	64
20	18
10	4

2/1. táblázat: Nanorészecskék méretének és a felületi plazmon rezgéseik csatolásához szükséges kritikus távolság összefüggése [97]

A minta felületi módosításához használt nanorészecskék és a depozíciós módszer kiválasztásakor figyelembe kell venni egyrészt az alkalmazott fókuszfolt méretét, valamint a depozíciós módszer által esetlegesen okozott spektrális interferenciákat is. De Giacomo és csoportja kimutatták, hogy 1 mm fókuszfolt mellett a különböző méretű nanorészecskék hasonló mértékű jelerősítést produkálnak, de kisméretű, néhányszor 10 μm átmérőjű fókuszfolt esetén a nagyobb részecskék nem, vagy csak kisméretű jelnövelő hatást mutatnak [96]. Ha diszperzió formájában viszik fel a részecskéket a mintafelszínre, akkor a nanorészecskék anyagától származó spektrumvonalak mellett a diszperzió nagyobb koncentrációjú szennyezői (pl. prekursor maradványok, stabilizátorok, stb.) is kifejthetnek spektrális zavarást.

A minimális mintaelőkészítést igénylő, egyszerűen alkalmazható NELIBS vonzó jelerősítési technika, amivel kedvező körülmények között akár 2-3 nagyságrendnyi jelerősítést is el lehet érni. Így nem meglepő, hogy a koncepció bemutatása óta eltelt kevesebb, mint tíz év alatt is már számos alkalmazást kidolgoztak rá.

De Giacomo és Gaudiuso réz ötvözetek mangán és ólomtartalmának mérésére alkalmazták az eljárást [85]. A NELIBS kalibrációs egyenesek meredeksége 33-szor, illetve 55-ször nagyobb volt, mint a hagyományos LIBS adatok alapján készült kalibrációké, emellett a kimutatási határok is egy nagyságrenddel csökkentek. Többben demonstrálták már a NELIBS előnyös tulajdonságait nem vezető, átlátszó anyagok vizsgálata esetén is [100-102]. Koral és Dell'Aglio ékkövek felületére vitt fel nanorészecskéket, mielőtt a részecskék plazmon rezonanciájával rezonáns lézertényel sugározták be őket. A plazmakeltési küszöbérték jelentős csökkenését tapasztalták, illetve a minta hagyományos LIBS mérése során fellépő károsodások (repedezés, törés) mértéke is számottevően csökkent.

A folyadékok fémtartalmának NELIBS méréséről elsőként Rusak és Anthony számolt be 2015-ben [103]. Üveg felületre előzetesen felvitt nanorészecske szőnyegre cseppentéssel vittek fel 0,01% rezet és fluort tartalmazó oldatot. A megfigyelt spektrumvonalak intenzitása nagyságrendnyi, míg a jel/zaj arányok néhányszoros (3,5-szörös) javulást mutattak.

De Giacomo és Koral biológiai folyadékokat imitáló, nagy fehérjetartalmú folyadékok fémtartalmát vizsgálták ugyancsak a felszínre előzetesen felvitt részecskékre való cseppentés után [104], és ólom meghatározására 75 ppb kimutatási határt értek el. Wen és Duan egy nanorészecskékkel borított aramid mikroszálal hordozóra cseppentették króm, ólom és réz tartalmú mintáikat és ezekre az elemekre 0,5, 0,5 és 1,1 ppm kimutatási határokat értek el [105]. Dong és Zhao szuperhidrofób felületre vittek fel nagy térfogatú mintát, méréseik során a NELIBS technikát mágneses korlátozással kombinálták, aminek eredményeként ppt nagyságrendű koncentrációt is ki tudtak mutatni [106].

2.2. A térbeli heterodin spektrométerek jellemzői

Az atomspektroszkópiában jelenleg egyeduralkodó, hagyományos diszperziós spektrométerekkel szemben a térbeli heterodin spektrométerek (spatial heterodyne spectrometer, SHS) nem a belépő nyaláb eltérő hullámhosszúságú komponenseinek térbeli szétválasztása által szolgáltatják a spektrumokat [107], hanem a belépő nyaláb térbeli modulációjának Fourier-transzformációjából (FT) nyerhető ki a spektroszkópiai információ [108,109]. Az SHS-t és egyéb interferometrikus spektrométereket ezen tulajdonságuk miatt gyakran nevezik Fourier-transzformációs berendezéseknek is. A diszperziós spektrométerekhez viszonyítva az interferométerek (pl. Michelson, Mach–Zehnder, Fabry–Pérot stb.) felépítése gyakran bonyolultabb és mozgó alkatrészeket is tartalmaznak. A hagyományos interferométerekkel rutinszerűen általában csak az IR tartományban rögzíthetők színeképek, ami hosszadalmas pásztázást is igényelhet [108,110]. Technikai nehézségeik ellenére mégis elterjedten alkalmazzák interferométereket az IR spektroszkópiában, mivel belépő nyílásuk nem résszerű, így az kevésbé korlátozza a belépő fényteljesítményt - ezt Jacquinot előnynek is nevezik [111]. A belépő nyílás nagy méretének következtében hasonló méretű és felbontású diszperziós és Fourier transzformációs berendezések fényteljesítménye között akár több nagyságrendnyi különbség is lehet az utóbbi javára [112], ami a jel/zaj arány jelentős javulását hozza magával.

A térbeli heterodin spektrométer a klasszikus Michelson interferométerek egy variánsának tekinthető, amit úgy kaphatunk meg, hogy a tükröket rögzített pozíciójú reflektív optikai rácsokra cseréljük, és a fotoszenzort egy képalkotó eszközzel (pl. CCD kamerával) helyettesítjük [113,114]. A kapott Fourier transzformációs berendezés megőrzi az interferométerekre jellemző nagy fényteljesítményét, de a diszperziós berendezésekkel összemérhető felbontással rendelkezik az UV és látható tartományban. Az SHS hagyományos interferométerekkel szembeni további előnye, hogy nincs szükség a hullámhossztartomány pásztázására, így gyorsan változó intenzitású, összetett spektrumú fényforrások is vizsgálhatók vele.

Harlander és Roesler a 90-es évek elején alkották meg első modern SHS berendezésüket [113], de a mérés technika működési elvének leírása valójában már egészen régen, 1958-ban megtörtént [115]. Az SHS első tényleges kísérleti megvalósítása 1971-re tehető [116], amikor Dohi és Suzuki térbeli heterodin módon előállított interferenciamintázat fotolemezen megvalósult rögzítéséről számolt be.

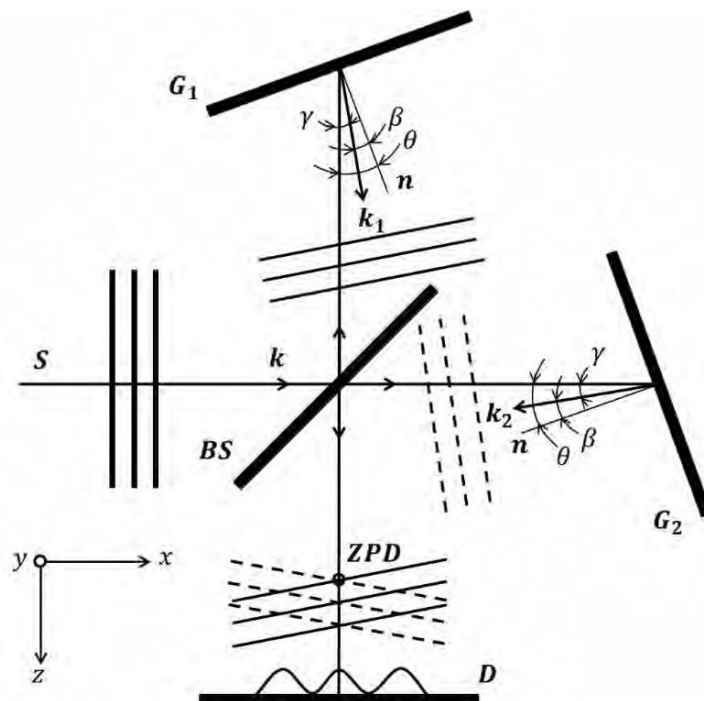
2.2.1. Térbeli heterodin spektrométerek működési elve és alkalmazásai

A 2/7. ábra a kollimált belépő fénynyalábokkal működő SHS elrendezés működését szemlélteti. A nem kollimált nyalábokra is kiterjedő elméleti áttekintés a [114,117,118] irodalmi forrásokban, illetve az egyedi interferométer elrendezések leírása például a [113,119-123] forrásokban található meg.

A berendezésbe belépő fény először egy 50:50 arányú nyalábosztón (BS) halad keresztül, majd az így szétválasztott nyalábok egy-egy reflektív optikai rácstra (G_1 , G_2) érkeznek, ahol diffrakciót szenvednek. Az egyes hullámhossz komponensek diffrakciója az

$$\sigma[\sin\theta + \sin(\theta - \gamma)] = \frac{m}{d} \quad (2.1)$$

egyenlettel írható le, ahol m diffrakciós rend, $1/d$ a rácsállandó, θ a rács normálisa és az optikai főtengely által bezárt szög, γ pedig a σ hullámszámú diffraktált nyaláb hullámvektora (k_1 , k_2) és az optikai főtengely által bezárt szög. Monokromatikus belépő nyaláb esetén a keletkező nyalábok hullámvektorai az optikai főtengellyel γ és $-\gamma$ szöget zárnak be. Azt a hullámhosszat (hullámszámot), aminek hullámvektorai a diffrakció után is párhuzamosak az optikai főtengellyel ($\gamma=0$), Littrow hullámhossznak/hullámszámnak nevezzük, és λ_0 (σ_0) betűvel jelöljük. Az interferenciamintázat azon sávját, ahol a diffraktált nyalábok úthosszai megegyeznek nulla úthosszkülönbségi (zero path difference, ZPD) sávnak nevezzük. A sáv pozíciója függ az interferométer karok relatív hosszától függ, amennyiben azok egyformák, akkor a ZPD sáv a detektor közepén figyelhető meg.

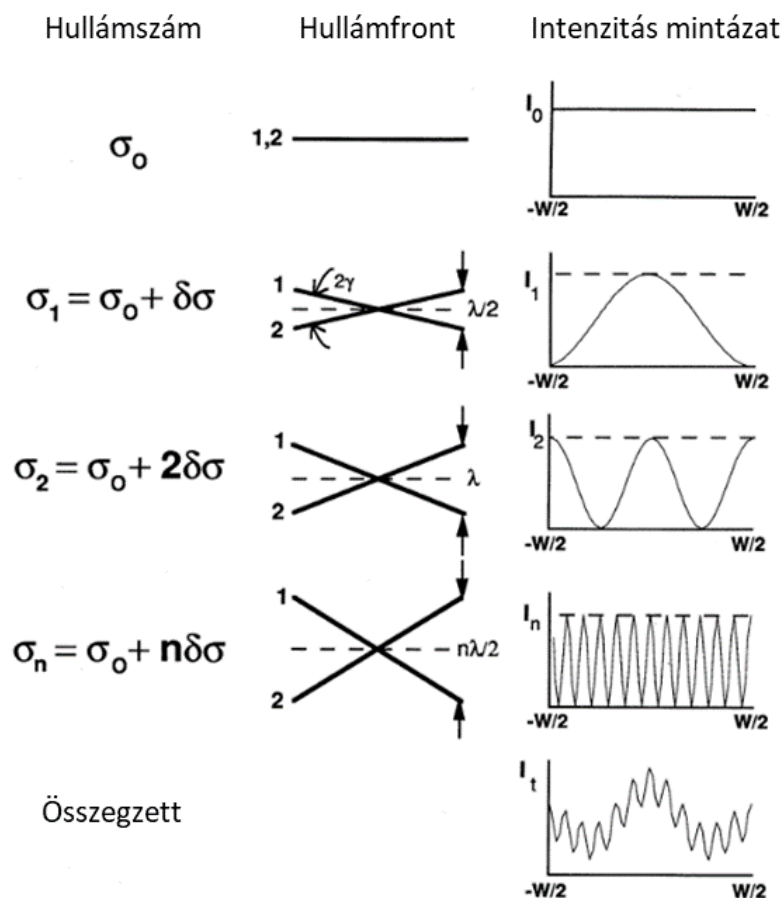


2/7. ábra: A térbeli heterodin spektrométerek működési vázlatja [124]

Az egymással 2γ szöget bezáró hullámfrontok az x tengelyre merőleges, f_x térbeli frekvenciájú Fizeau sávokat hoznak létre. A hullámfrontok kiindulási síkjának (megközelítőleg a rácsok síkja) a detektor felszínére történő 1:1 arányú leképezésével kapott Fizeau sávok térbeli frekvenciáját az

$$f_x = 2\sigma \sin\gamma \approx 4(\sigma - \sigma_0) \tan\theta \quad (2.2)$$

egyenlet írja le. A σ hullámszámhoz tartozó térbeli frekvenciát egzakt módon leíró képletéből látható, hogy minél nagyobb a diffraktált nyalábok vektorainak az optikai főtengellyel bezárt γ szöge, ami megszabja az egymást metsző hullámfrontok által bezárt 2γ szöget is, annál nagyobb a Fizeau sávok frekvenciája. Ehhez hasonlóan a (2.2) egyenlet jobb oldalán bemutatott, (2.1) egyenletből származtatott, közelítő összefüggésből leolvasható, hogy minél messzebb van az adott spektrális komponens a Littrow hullámhossztól, annál nagyobb frekvenciájú sávokat generál. Ha a belépő monokromatikus fény hullámhossza éppen egyenlő a Littrow hullámhosszal, akkor természetesen 0 mm^{-1} térbeli frekvenciájú, modulációmentes intenzitáseloszlás jön létre.



2/8. ábra: A hullámfrontok interferenciájának eredményeként keletkező intenzitásmintázat kialakulása [125]

Amennyiben az SHS-be több spektrális komponens is belép, akkor azok külön-külön kialakítják a rájuk jellemző frekvenciájú Fizeau sávrendszereket, a detektor pedig ezek szuperpozícióját rögzíti (2/8. ábra). A „heterodin” elnevezés is a különböző frekvenciájú jelek szuperpozíciójából származik, ugyanis rádiótechnikában a különböző frekvenciájú jelek keverésére alkalmazzák a heterodin keverés (heterodyning) kifejezést [126]. Az előzőek alapján Harlander és Roesler egy $B(\sigma)$ intenzitáseloszlású spektrum által generált interferencia mintázat intenzitáseloszlását az alábbi egyenlettel írta le:

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\sigma) [1 + \cos\{2\pi[4(\sigma - \sigma_0)x \tan\theta]\}] d\sigma \quad (2.3)$$

Megmutatható, hogy az SHS az optikai rácsok elméleti felbontóképességén működik [114] - ilyen felbontóképesség eléréséhez a diszperziós spektrométerek esetében végtelenül keskeny belépőnyílás és/vagy végtelenül hosszú fókusztávolság felelne meg.

Az (2.2) és (2.3) egyenleteket megvizsgálva látható, és kísérleti eredmények is bizonyították [113], hogy a $+(\sigma - \sigma_0)$ és $-(\sigma - \sigma_0)$ hullámszámú spektrum komponensek azonos f_x értékkel jellemezhető mintázatot generálnak. Ennek következtében a felvett mintázatokból visszanyert spektrumok szimmetrikusak $-\sigma_0$ körül (minden hullámszám kétszer jelenik meg). A visszanyert spektrum ezen elfajultságától úgy szabadulhatunk meg, hogy az egyik rácsot az optikai y tengely mentén α fokkal megdöntjük. Ez ugyanis megbontja a mintázat szimmetriáját és egy y irányú, hullámhosszfüggő f_y frekvenciájú modulációt vezet be [127], ami az

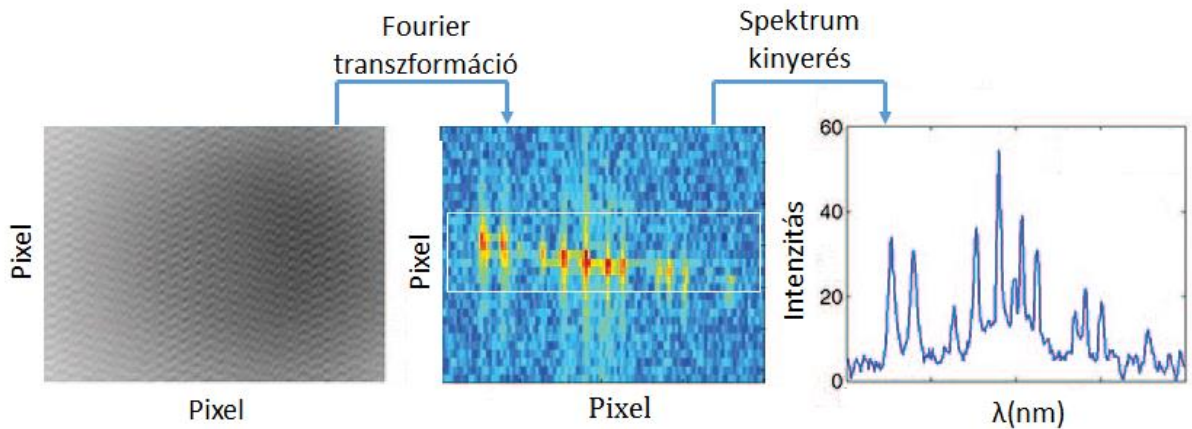
$$f_y = 2\alpha\sigma \quad (2.4)$$

képlettel írható le. Az ilyen rendszerben felvett Fizeau sávok már nem merőlegesek az x tengelyre, x - y síkbeli orientációjuk pedig az őket létrehozó spektrális komponens hullámhosszána függvénye. A Littrow hullámszámhoz tartozó Fizeau sávok az x tengellyel párhuzamosak, míg $+(\sigma - \sigma_0)$ és $-(\sigma - \sigma_0)$ komponensek ellentétes orientációjú sávokat hoznak létre, így a lefedhető spektrális tartomány megduplázódik. A kétdimenziós interferencia mintázat leírására Harlander és Roesler az alábbi egyenletet adta [125].

$$I(x, y) = \int_0^{\infty} B(\sigma) [1 + \cos\{2\pi[4(\sigma - \sigma_0)x \tan\theta + 2\alpha y]\}] d\sigma \quad (2.5)$$

A CCD detektor mátrixon rögzített interferencia mintázat minden sora külön-külön hordozza a spektrális információt, amit a többi interferometrikus mérőberendezéshez hasonlóan Fourier-transzformációval lehet visszanyerni. Különbséget kell tenni azonban a szimmetrikus ($\alpha = 0$) és kétdimenziós (megdöntött) SHS elrendezések adatfeldolgozása között. Szimmetrikus elrendezés esetén a képalkotó detektor összes sorában azonos intenzitáseloszlást rögzítünk, így

az intenzitások összegzése a Fourier-transzformáció előtt és után is elvégezhető. Az egyik rács megdöntésekor fellépő y irányú moduláció használatakor ez nem lehetséges, az intenzitások összegzése a 2D Fourier-transzformációt [128] kell, hogy kövesse.



2/9. ábra: 2D SHS mintázat feldolgozásának vázlatos menete [118]

A Fourier transzformációs berendezésekkel felvett mintázatok javítására igen elterjedten alkalmaznak különböző algoritmusokat a realisztikus optikai rendszer egyes elemein bekövetkező torzulások korrekciójára [129,130]. Perkins és társai [131] például az alábbi algoritmusokat javasolták az interferogramok előkezelésére:

- Flat-fielding – a pixelek érzékenység különbségének kiküszöbölése
- Fáziskorrekción – a berendezés közepső sávjának eltolódásának korrigálása
- Bias eltávolítás – nem modulált tényezők eltávolítása
- Apodizáció – FFT során keletkező mesterséges „szellemcsúcsok” eltávolítása
- Inverz Fourier-transzformáció – fázishibák csökkentése
- Zajcsökkentés – Detektor zajának csökkentése simító függvényekkel

A térbeli heterodin spektrométerek első valós alkalmazásai az asztrofizikához [125,132-135] és a légkör spektroszkópiai vizsgálatához [136-138] köthetők, ahol elsősorban kiterjedt, gyenge UV fényforrások vagy fényelnyelő közegek nagyfelbontású analízisére alkalmazták őket. Az utóbbi években azonban egyre többen számoltak be az SHS laboratóriumi alkalmazásáról. Az SHS előnyös tulajdonságait emissziós [136,137], elnyelési [138] és Raman [117,124,139,140] spektroszkópia esetén is bemutatták már.

Az SHS számos előnyös tulajdonsága (jó felbontás, nagy fényteljesítmény, mozgó alkatrész nélkülség, kompakt méret) miatt igen vonzó a lézer indukált plazma spektroszkópia számára is. Ennek ellenére saját kutatásaim előtt a szakirodalomban csak három alkalommal írták le az

SHS-ek LIBS mérések során való alkalmazását (SH-LIBS). A terület úttörőjének Gornushkin és csoportja tekinthető, akik 2014-ben megjelent cikkükben nemcsak elsőként javasolták, de sikeresen alkalmazták is az SHS-t LIB plazma spektrális megfigyelésére [118]. A berendezés teljesítőképességét bronz sztenderdek minőségi és mennyiségi analízise révén tesztelték munkájukban. A sztenderdek spektrumai jól elkülönülő klasztereket mutattak a főkomponens analízis által megszabott két főkomponens által kifeszített síkon. A mennyiségi analízis eredményei pedig a LIBS-re jellemző 10% szórásértékekkel voltak jellemezhető. Barnett és csoportja 2017-ben az SH-LIBS nagy érzékenységét kihasználva költséges gyűjtőoptika nélkül, 20 méteres távolságból hajtottak végre LIBS mérést réz, kalcium és magnézium mintákon [141]. Az ezt követő évben Allan és Angel különböző ásványok jó jel/zaj arányú LIBS és Raman spektrumait rögzítették 10 méteres távolságból [142]. Méréseikhez egy miniatűr NASA CubeSat méretű (100×100×100 mm) berendezést alkalmaztak, melynek belépő optikájaként egy 100 mm átmérőjű Fresnel lencse és egy hosszú fókusztávolságú mikroszkóp szolgált.

2.3. Kemometria

A vegyész társadalom már évtizedekkel ezelőtt belátta, hogy a modern analitikai kémiai mérések során nyerhető, jelentős mennyiségű információ tárolása és kezelése csak elektronikus úton oldható meg praktikusán [143]. A számítástechnikai eszközök kémiai mérésekbe való bevonásával egyidejűleg a kémiatudományok egy új területtel, a kemoinformatikával bővültek, melynek elsődleges célja a számítástechnika és információtudomány technikáinak a kémiai problémák megoldására való alkalmazása. A kemometria a kemoinformatika azon ága, ami többváltozós, statisztikai módszereket alkalmaz a kémiaileg releváns információ kémiai mérések során keletkezett adathalmazokból való kinyerésére.

A kemometria fejlődése elsősorban a nagy adatmátrixok mérésére képes műszerek és a multiplex adatok feldolgozására képes számítógépek elterjedésére vezethető vissza [144]. Az új típusú berendezések birtokában ugyanis a kutatók felismerték, hogy a kémiai rendszerek leírására a klasszikus egyváltozós modellek a továbbiakban már nem praktikusak, ami kemometriai (többváltozós) gondolkozásmód kifejlődéséhez vezetett. Ennek megfelelően a kemometria kezdeti célja éppen a klasszikus egyváltozós statisztika jelentette korlátokon való felülemelkedés, a többváltozós matematikai, statisztikai és számítástechnikai módszereknek a minták mennyiségi és minőségi analízisébe, valamint a kísérlettervezésbe való bevezetése volt. Mára számos kemometria módszer vált a vegyészek többé-kevésbé rutinszerűen alkalmazott eszközévé [145]. A kemometria által tipikusan jól kezelt problémák:

- Egy komponens komplex elegyben történő koncentrációjának meghatározása
- A minta eredetének azonosítása
- Anyagi tulajdonságok előjelzése
- Egy funkció csoport jelenlétének vagy hiányának felismerése szerves vegyületekben
- A kémiai technológiai folyamatok állapotértékelése

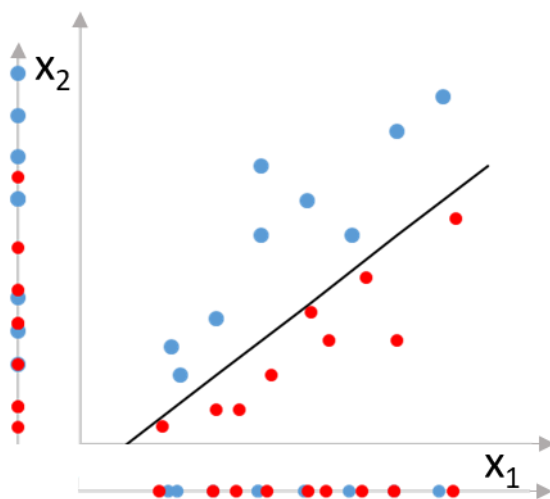
Ugyan a többváltozós adatelemzés bevezetése a kémiai problémák megoldására Isenhour munkássághoz fűződik [146-149], a kemometria elnevezés mégis Wold nevéhez köthető, aki a svéd kormányhoz beadott pályázatában a Forskningsgruppen för Kemometri (kemometriai kutatócsoport) létrehozására kért támogatást [150]. A terület dinamikus fejlődését jellemzi, hogy a tudományterület létrejötte után pár évvel meg is alakult a Nemzetközi Kemometriai

Társaság [151], amit nem sokkal követett Kowalski áttekintő publikációja az új tudományágról [152].

2.3.1. Többváltozós statisztika

A kémia az anyagok tulajdonságainak vizsgálatával, és egymásba való átalakításával foglalkozik, így nem meglepő, hogy a vizsgált anyagi rendszerek gyakran igen összetettek, teoretikus leírásukhoz számos, egymással bonyolult kapcsolatban álló mennyiség használata szükséges. A többváltozós statisztika eszközei kiválóan alkalmasak a bonyolult fizikai-kémiai rendszereknek a mérési információn alapuló empirikus modellezésére. A többváltozós adatelemzés ugyanis a változók együttes vizsgálata által magasabbrendű összefüggések feltárására is alkalmas, mint a változókat külön-külön vizsgáló hagyományos statisztika [145]. A kemometriai megközelítés ennek megfelelően nem a létező fizikai-kémiai törvényszerűségeken alapszik, hanem úgymond adatvezérelt módon (data driven) működik, és a statisztika eszközeit a kívánt eredmény elérésére alkalmazott algoritmusoknak tekinti.

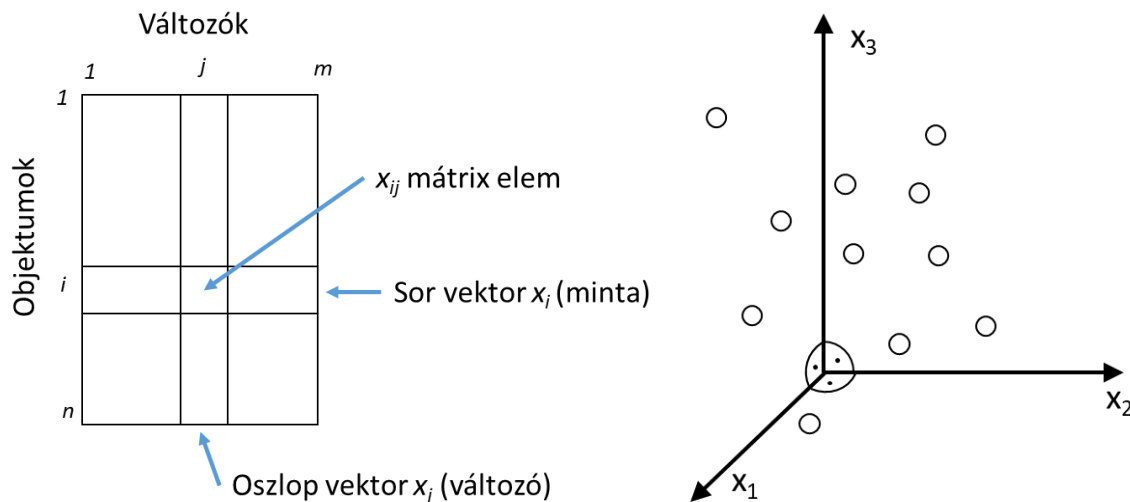
A 2/10. ábrán a többváltozós adatelemzésben rejlő többletinformációra látható egy jellegzetes példa. Az ábrán megfigyelhető, hogy a különböző csoportokhoz (kék és piros) tartozó, X_1 és X_2 változókkal jellemzett adatpontok az egyedi változók alapján nem csoportosíthatók, de a két változó együttes alkalmazásakor már jól elkülönülnek.



2/10. ábra: Két csoportra osztható adatpontok elkülönülése az X_1 és X_2 változó által kifeszített síkon

A többváltozós adatok reprezentálására legelterjedtebben n sorból és m oszlopból álló mátrixokat alkalmaznak. A sorok hagyományosan egy-egy objektumhoz (mintához) tartoznak; az oszlopok pedig az objektumok változóit tartalmazzák, amelyek pedig az adott mintához tartozó mérési eredményeknek, pl. spektrumok esetén a különböző hullámhosszakon mért

intenzitásoknak felelnek meg. Két-három változó esetén lehetőség van a mérési adatok grafikus megjelenítésére is, ilyenkor az egyes mintákat egy-egy $m < 4$ dimenziós térben elhelyezett pont reprezentálja. Magasabb dimenziószám esetén ugyan a vizualizálásra nincs lehetőség, de az adatok kezelésére a koordináta geometriai kezelésmód változatlanul lehetséges.



2/11. ábra: Többváltozós adatok mátrix (balra) és koordináta rendszerbeli (jobbra) egyszerű reprezentációja, $m=3$ esetén

A mintáinkhoz hozzárendelhetünk egy előzetesen ismert tulajdonságot is, ami lehet egy folytonos szám, pl. koncentráció vagy egyéb kémiai, fizikai jellemző, de akár egy kvantált érték is, ami az objektum adott csoporthoz való tartozását kódolja. Ezeket az előre ismert jellemzőket egy-egy n (mintáink számával megegyező) hosszúságú oszlopvektorba foglalhatjuk össze. Az alapján, hogy a többváltozós statisztikai módszerek alkalmazzák-e ezt az oszlopvektort, feloszthatjuk azokat felügyelt és felügyelet nélküli módszerekre.

A felügyelet nélküli (vagy irányítatlan) módszerek nem igényelnek előzetes információkat az adathalmazról, céljuk elsősorban a rendelkezésre álló adat megértése, ezért gyakran felderítő adatelemzési módszereknek is nevezik őket [145]. Ezt elsősorban az adathalmazon belül természetesen kialakuló csoportok keresésével, ún. klaszteranalízissel és a változók korrelációjának vizsgálatával érik el, ami a változók számának minimális információvesztéssel járó csökkentésére (dimenzió redukció) is alkalmas lehet. Ezzel szemben a felügyelt (vagy irányított) módszerek alkalmazásához elengedhetetlen, hogy rendelkezésünkre álljon egy olyan betanító készlet, aminek elemeiről rendelkezünk előzetes információval. Attól függően, hogy többváltozós statisztikai módszerek folytonos vagy kategorikus előzetes információt dolgoznak fel, megkülönböztethetünk kalibrációs (regressziós) és osztályozó (mintázat felismerő) módszereket. A többváltozós kalibrációs módszerek az összes mért változó figyelembevételével teszik lehetővé egy folytonos y érték

meghatározását, míg a többváltozós osztályozó eljárásokkal felépített modellek az ismeretlen minta kategorikus besorolására adnak lehetőséget.

A széles spektrális tartományt felölelő, több ezer „pixelből” álló, gyakran összetett LIBS spektrumok adott minták esetében nagymértékben egyediek, ujjlenyomatszerűen jellemzik azokat, így a LIBS spektrumok jól alkalmazhatók a minták csoportosítására, osztályba sorolására [153,154]. Ezek alapján nem meglepő, hogy a LIBS spektrumok kemometriai kiértékelésében rejlő előnyöket már a LIBS berendezések tágabb körben történő elterjedésének a kezdetén demonstrálták [155]. A következőkben néhány, a szakirodalomban elterjedten alkalmazott, ide vonatkozó kemometriai technika működési elvét, és főbb jellemzőit ismertetem.

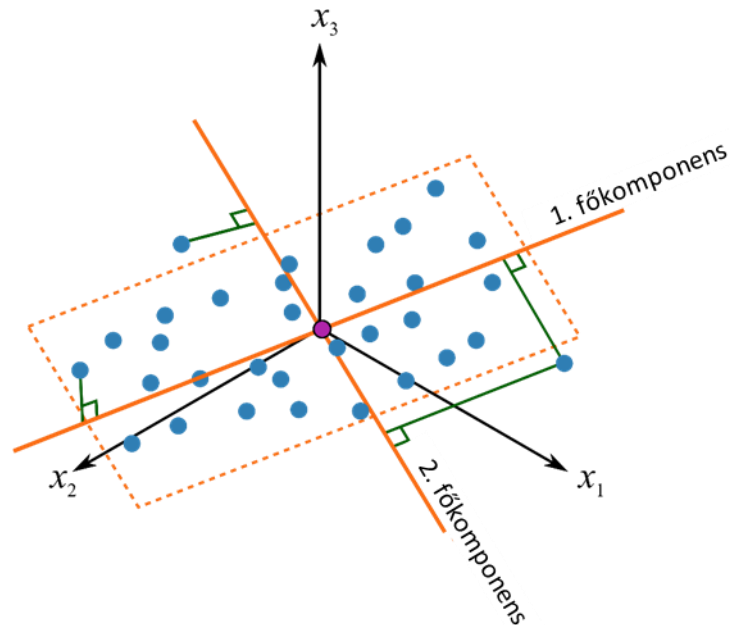
2.3.2. Főkomponens analízis

Az egyik első többváltozós statisztikai módszer a mai napig elterjedten alkalmazott főkomponens analízis (Principal component analysis, PCA) volt. Alkalmazása során az $n \times m$ méretű adatmátrixokat n darab, m dimenziós térben elhelyezkedő pontként vizualizáljuk, amelyeket egy m -nél kisebb dimenziójú altérbe vetítünk le, ennél fogva a Pearson és Hotelling [156,157] által megalkotott módszert gyakran hívják projekciós vagy adatredukciós technikának. A PCA elsősorban számos, egymással korreláló változót tartalmazó adatsor kezelésére használható jól, és a konstans értékű változók sem okoznak problémát a módszer számára, de a kiugró mérési pontok nagymértékben befolyásolhatják a végeredményt. A PCA gyakori alkalmazási területei a következők:

- Többváltozós adatok vizualizációja
- A nagymértékben korreláló változók kisebb számú, nem korreláló látens változókká való alakítása, amit más módszerek felhasználhatnak (dimenziócsökkentés)
- A lényegi információ zajtól való elkülönítése

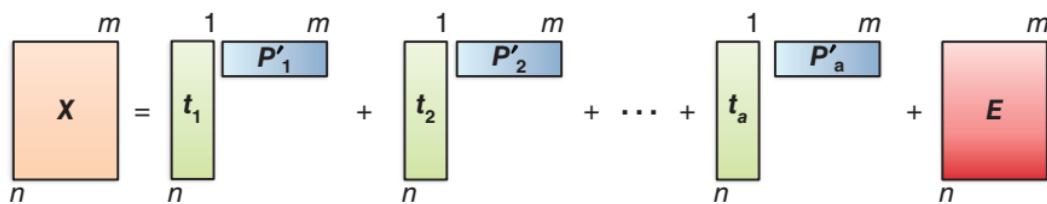
A projekció során az új koordinátarendszer középpontját az m dimenziós térben a minták középpontja jelöli ki. Az első főkomponens vagy látens változó meghatározásakor azt a vektort választjuk ki, melynek mentén adatpontjaink a legdiffúzabbak, vagyis az adatok varianciájának (az X mátrix összes elemére számított szórásnégyzetösszegnek) legnagyobb része leírható a segítségével. A második főkomponens meghatározásakor azt az előzővel ortogonális vektort keressük, ami a fennmaradó variancia legnagyobb részét képes leírni, és a további

főkomponensek meghatározása során is hasonlóan járunk el. Az egyes minták új koordináta-rendszerben való elhelyezkedését főkomponens-együtthatók (loading) adják meg. Az eredeti változók lineáris szuperpozíciójaként előálló látens változók nem mutatnak korrelációt, és elvben akár az eredeti változók teljes variációját is leírható velük.



2/12. ábra: Háromváltozós adatpontok és a hozzájuk rendelhető első két főkomponens

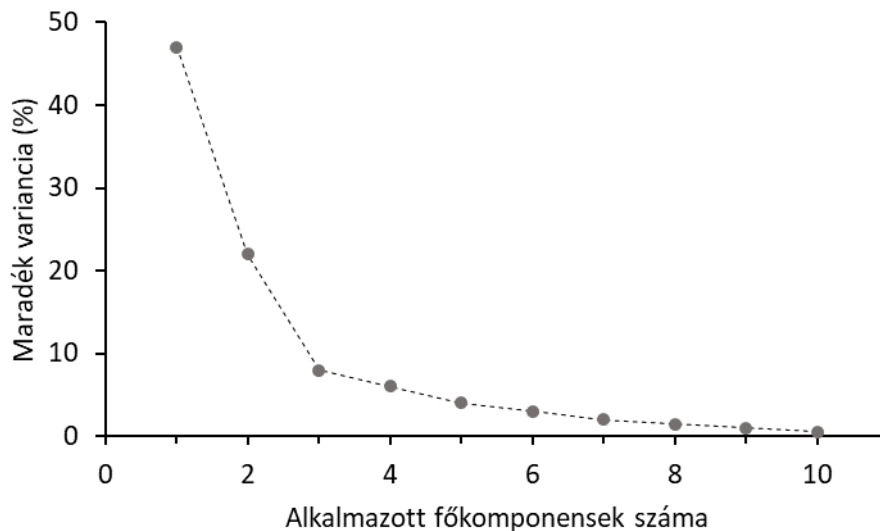
Összefoglalva, a PCA az eredeti adattáblát a P -vel jelölt főkomponens-együttható (loading) és a T -vel jelölt főkomponens (score) mátrixokra bontja, amit matematikailag az $X=TP'$ képlettel írhatunk le. A folyamat illusztrációja az 2/13. ábrán látható.



2/13. ábra: Főkomponens analízis sémaszerű reprezentációja. A vízszintes téglalapok a főkomponens-tényezőket (p'), a függőleges téglalapok pedig magukat a főkomponenseket (t) reprezentálják, míg az eredeti X mátrixszal azonos méretű E mátrix a hibamátrixot szimbolizálja.

Az eredeti adatmátrix maradéktalan leírásához az eredeti változószámmal azonos számú főkomponens lenne szükséges, de ez nyilván nem segítene nekünk sem a változók számának csökkentésében, sem az adatok vizualizálásában. Ugyanakkor túl kevés főkomponens alkalmazása nagymértékű információvesztéshez vezethet abban az esetben, ha a változók csak kevésbé korrelálnak, ennél fogva az alkalmazott főkomponensek számának optimalizálása szükséges. Ez történhet egy leírt variancia küszöbérték (pl. 90%) megadásával vagy az ún. „könyökpont” módszerrel, amely során a főkomponensek által leíratlan variációt ábrázoljuk a

főkomponensek számának függvényében (Scree grafikon vagy Scree plot). Az 2/14. ábrán bemutatott példán az látható, hogy a harmadik főkomponens után (a görbe könyökpontja) utáni főkomponensek már csak kismértékben járulnak hozzá az eredeti adat leírásához (a görbe meredeksége jelentősen csökken).



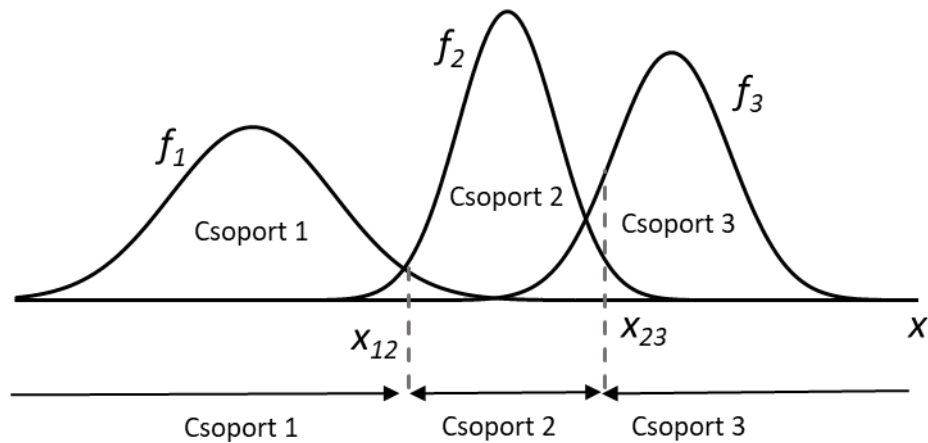
2/14. ábra: Az adatmátrix főkomponensek által leíratlan varianciájának változása az alkalmazott főkomponensek számának függvényében (Scree grafikon)

2.3.3. Lineáris diszkriminancia analízis

A lineáris diszkriminancia analízis (linear discriminant analysis, LDA) az egyik legelterjedtebben alkalmazott irányított mintázatfelismerő módszer [158]. A módszer irányított jellege abban nyilvánul meg, hogy a rendelkezésünkre álló n darab, m dimenziós térben elhelyezkedő mintáról csoportosítási információ áll a rendelkezésünkre. Az LDA algoritmus azokat az m dimenziós sík felületeket keresi, amik mentén a k csoportba sorolható adatpontok a leginkább elkülöníthetők egymástól. Az így meghatározott kanonikus diszkriminációs függvények (discriminant canonical function) által kifeszített altérben elhelyezkedő minták koordinátáit a gyököknek (root) nevezzük.

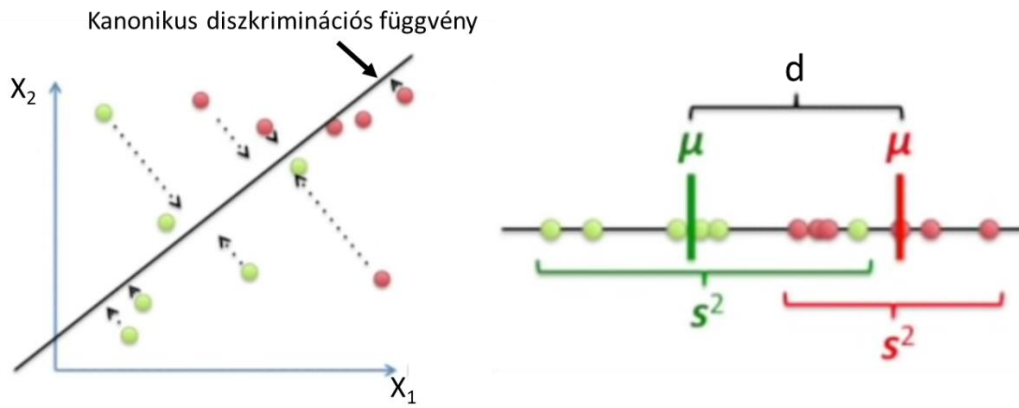
A kanonikus diszkriminációs függvények az eredeti változók lineáris kombinációjaként állíthatók elő, ebben a tekintetben az LDA a PCA-hoz hasonló dimenziócsökkentő módszernek tekinthető. Különbség azonban a két módszer között, hogy míg a PCA a teljes adatkészlet legjobb leírására törekszik, addig az LDA kifejezetten a csoportok közötti különbségeket modellezi. A módszer optimális működéséhez egymástól nagymértékben független, folytonos változók szükségesek, és az egyes csoportokhoz rendelt minták száma nem lehet nagyobb a változók számánál.

Az évek során a kanonikus diszkriminációs függvények meghatározására számos algoritmust fejlesztettek ki [159], de kiszámolásuk alapvetően két módszerre, a Bayes-féle diszkriminációs szabályra és a Fischer-féle diszkrimináció analízisre vezethető vissza. A Bayes-féle diszkriminációs szabály az egyes csoportokhoz tartozó mérési pontoknak a kanonikus diszkriminációs függvény (f függvény) szerinti, általában többváltozós normál eloszlását feltételezi. A csoportokhoz rendelés az eloszlásfüggvények által megadott valószínűségek és a csoportok előzetes valószínűségei alapján történik. Amikor a csoportok valószínűsége azonos, akkor csoportok határa az azonos valószínűségű x értékhez fog tartozni. Eltérő előzetes valószínűségek esetén pedig a határérték a kisebb előzetes valószínűségű csoport középpontjához lesz közelebb.



2/15. ábra: Az egyváltozós Bayes-féle diszkriminációs szabály szemléltetése. Csoport 1 és Csoport 2 előzetes valószínűsége egyforma, de nagyobb, mint a Csoport 3 előzetes valószínűsége

A Fisher-féle diszkriminancia-analízist alapvetően két csoport elemeinek megkülönböztetésére hozták létre [160], melyet később Rao több csoportra is alkalmazhatóvá tett [161]. A kanonikus diszkriminációs függvények meghatározásánál az algoritmus célja olyan új tengelyek keresése, melyek mentén a csoporton belüli, 2/16 ábrán s -el jelölt szórás minimális, míg a csoportok μ középpontjai közötti d távolság maximális.



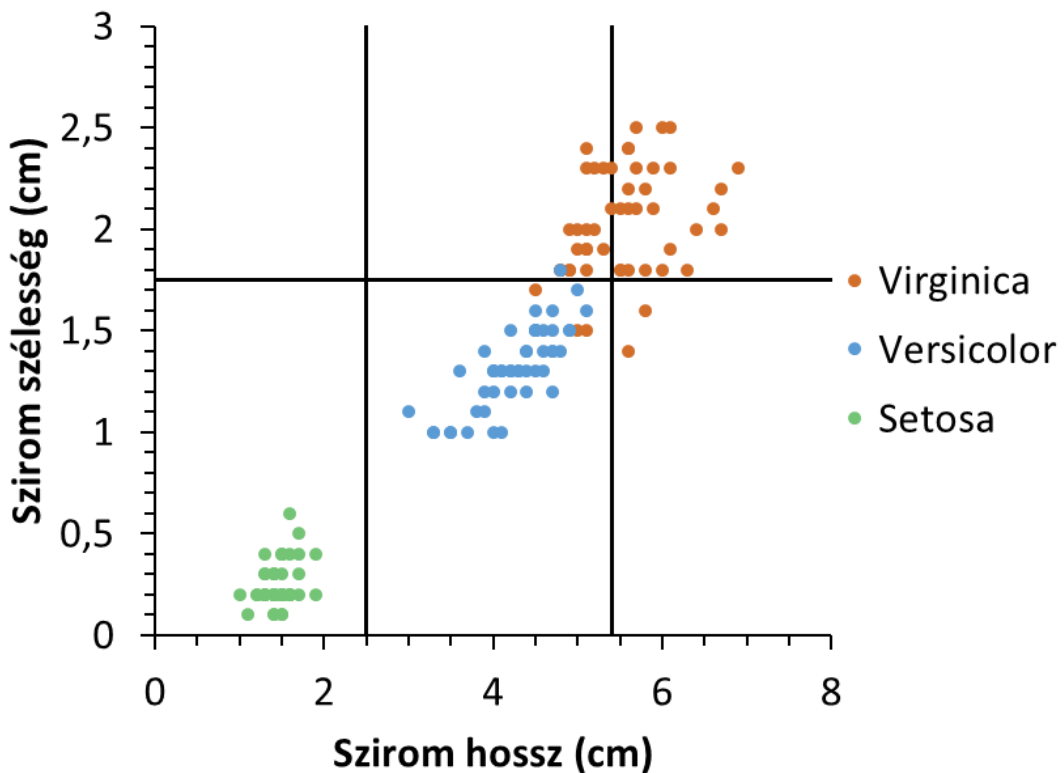
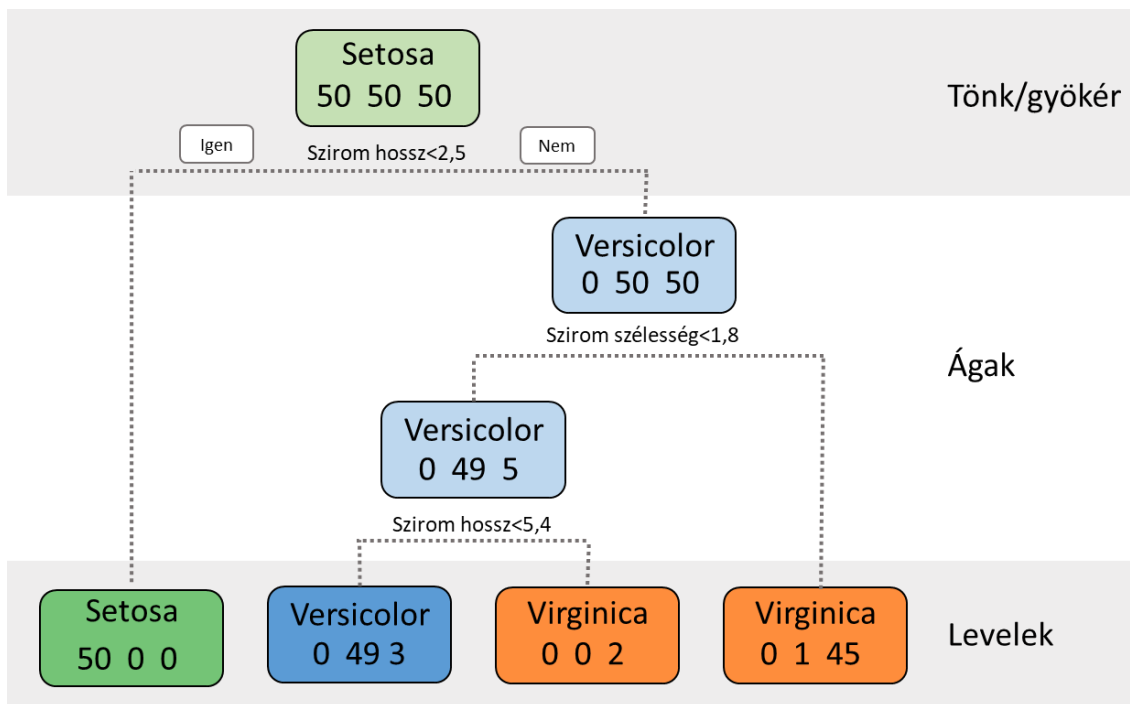
2/16. ábra: Két csoporthoz tartozó kétváltozós adatok a síkon elhelyezkedő kanonikus diszkriminációs függvénnyel (balra) és a minták levetítés utáni elhelyezkedése a kanonikus diszkriminációs függvény mentén

2.3.4. Klasszifikációs fa

A döntési fa (decision tree) egy döntéseket reprezentáló, fa alakú struktúra, mely olyan szabályokat foglal magában, amelyek alapján adathalmazunk objektumainak folytonos és kategorikus tulajdonságai is előjelezhetők [162]. Mivel a döntési fákkal minőségi és mennyiségi információ meghatározására is lehetséges, ezért gyakran klasszifikációs és regressziós fa (classification and regression tree, CART) néven is emlegetik őket [163]. Mivel dolgozatom a minták minőségi megkülönböztetésére fókuszál, ezért a jelen alfejezet hátralévő részében csak a klasszifikációs fa (CT) módszerét részletezem.

A fentebb bemutatott PCA és LDA módszerekkel ellentétben a CT nem alkalmaz látens változókat, az osztályozást a bemenő folytonos vagy kategorikus változóknak az ismételt és egymásra épülő bináris vizsgálatával éri el [159]. A struktúra csomópontjai (tree nodes) az eredeti adathalmaz egy-egy részhalmazát reprezentálják, melyek közül az összes mintát tartalmazó, kiinduló csomópontot gyökérnek vagy tönknek (root/trunk) nevezzük. Az elágazások végén csüngő levél csomópontokból (leaves) több elágazás már nem indul, ezek szolgálnak a csoportosítási információval. A tönk és levelek közötti elágazásokat tekintjük a klasszifikációs fa ágainak (branches).

A különböző változóknak és azok értékeiknek rejlő osztályozási potenciál számszerűsítésére többféle mérőszám áll rendelkezésre, melyek közül leggyakrabban az ún. téves osztályozási hibát (misclassification error), Gini indexet és kereszt entrópiát (cross entropy) alkalmazzák [145]. Az algoritmusok a csomópontban lévő minden objektum összes változójának potenciális értékére (ez kategorikus adat esetén a csoportokat, folytonos mennyiség esetén pedig az egymást követő értékek átlagait jelenti) kiszámolják a mérőszámokat, majd a változónak azt az értékét választják, amelyik a legjobb osztályozást adja.



2/17. ábra: A Fisher-féle klasszikus írisz virág morfológiai adatok osztályozása a klasszifikációs fa módszerrel [165]. A szirom hossz és szélesség alapján megalkotott klasszifikációs fa (a csomópontban lévő számok a különböző csoportokhoz tartozó pontoknak, az adott csomópontba sorolt elemszámát jelölik) (felül) és a két változó által kifeszített adatsík pontjai és a csoportokat elválasztó határvonalak (alul)

Mivel nincs megkötve, hogy egy változót hányszor használhatunk, így könnyen belátható, hogy megfelelő kiindulási adathalmaz birtokában a mérési pontok csoportosítása addig folytatható, amíg az összes minta a megfelelő csoportba nem kerül. Ez viszont gyakran túlillesztéshez vezet, aminek elkerülése érdekében az elkészült fákat vissza szokták „nyesni” (pruning) [164]. Megkülönböztethetünk ún. elő- és utónyesést: az előnyesés során egy olyan kondíciót építenek az algoritmusba, ami megakadályozza a fa túlzott elburjánzását, míg az utónyesés során az elkészült fa bizonyos ágait levelekre cseréljük. A nyesés ugyan rontja a módszer előrejelző képességét a betanító készletre, de növeli annak robusztusságát.

A CT egy egyszerű és könnyen megérthető működésű, ugyanakkor nagy teljesítőképességű, folytonos és kategorikus adatok kezelésére is képes csoportosítási módszer. Hátránya, hogy a fák hierarchikus felépítése miatt a betanító készlet kis változása is nagyban befolyásolhatja a fa alakját. Az ilyen típusú instabilitás csökkentése sok fa növesztésével lehetséges, ezen az elven alapulnak a zsákoló fa (bagging tree) [166] és véletlen erdő (random forest) [167] módszerek, amelyek a CT variánsainak tekinthetők.

3. Célkitűzés

Munkám kezdetén kettős cél fogalmazódott meg bennünk, egyrészt a LIBS technika teljesítőképességének javítását, másfelől pedig új analitikai módszerek kifejlesztését tűztük ki magunk elé. A technika teljesítményének javítása érdekében jelnövelő eljárásokat és új technikai megoldásokat is meg akartunk vizsgálni. A módszerfejlesztés területén elsősorban gyakorlati szempontból fontos, de eddig még LIBS módszerrel nem, vagy csak keveset vizsgált mintatípusok diszkriminációs analízisére fókuszáltunk.

Amint azt az előző fejezetben is bemutattam a minták felszínére felvitt fém nanorészecskék akár nagyságrendekkel is képesek javítani a LIBS mérések érzékenységét, ezért a NELIBS-et többek között kutatócsoportunk is az egyik legígéretesebb jelnövelő eljárásnak tekinti. Mivel a felületerősített Raman spektroszkópiában alkalmazott szubsztrátok számos hasonlóságot hordoznak a folyadékminták NELIBS mérésére használt hordozókkal, így annak vizsgálatát is célul tűztük ki magunk elé, hogy a konvencionálisan elérhető vagy enyhén módosított SERS szubsztrátok alkalmasak lehetnek-e folyadékminták jelerősített LIBS vizsgálatára. A nanorészecskéknek a gázok LIBS viselkedésére gyakorolt hatásáról nem találtunk leírásokat a NELIBS irodalomban. Mivel a gázok egy LIBS módszerrel alapvetően nehezen vizsgálható mintatípusba tartoznak, így ígéretesnek gondoltuk a nanorészecskék esetleges jelnövelő hatásának vizsgálatát ezen a területen is.

A térbeli heterodin spektrométerek a 2.2 alfejezetben bemutatott tulajdonságaik (pl. nagy fényteljesítmény és felbontás, kompakt, mozgóelemektől mentes kialakítás) alapján a CCD detektoros diszperziós spektrométerek ígéretes alternatívái lehetnek LIBS mérések során. Célunk egy analitikai spektroszkópiára alkalmas spektrométer megépítése és annak analitikai problémák megoldására való alkalmazása volt. A térbeli heterodin LIBS spektrométer építésének megkönnyítése és optimalása érdekében célunk volt még a különböző teljesítményjellemzők és a spektrométer kísérleti paraméterei közötti összefüggések feltárása.

A LIBS spektrumok információban igen gazdagok, a fő és nyomnyi szinten jelenlévő komponensekről egyaránt szolgáltatnak információt, és az egyedi mintákat ujjlenyomatszerűen jellemzik. A LIBS alkalmazások nagy része ezt a tényt kihasználva valósítja meg a minták LIBS spektrumaik alapján történő osztályozását. A diszkriminációs analízishez legelterjedtebben különböző mintázatfelismerő algoritmusokat alkalmaznak. Ehhez a trendhez kapcsolódóan célunk volt az irodalomban eddig még nem vizsgált mintatípusok diszkriminációs analíziséhez megfelelő kemometriai módszerek kidolgozása is.

A mintafelszín megfigyelésére két kamera, egy nagy látószögű és egy nagyfelbontású, áll a rendelkezésünkre. Mivel a két megfigyelési mód nem ugyanazon fényutat használja, így a módok közötti váltáshoz a minta mozgatása szükséges, amit a motorizált mintatartó állvány automatikusan elvégez. A motorizált állvány, aminek laterális felbontása $0,2 \mu\text{m}$, mélységi felbontása pedig $0,1 \mu\text{m}$, végzi a minta kísérletek alatt történő pozicionálását is. Átlátszatlan minták esetén a minta fókusz távolságba állítását egy lézeres távolságérzékelő is segíti. A LIBS rendszer magában foglalja a szög alatt elhelyezett fénygyűjtő rendszert, illetve az optikai jel rögzítését végző Avantes (Hollandia) CCD spektrométereket. A hatsatornás spektrométer a 190 és 1040 nm közötti tartományon, átlagosan $0,07 \text{ nm}$ optikai felbontással rendelkezik.

Az Applied Optics Ltd. (Egyesült Királyság) által forgalmazott LIBScan 25+ berendezés passzív Q-kapcsolós Nd:YAG lézere maximum 50 mJ energiájú, 1064 nm hullámhosszúságú és 4 ns időbeli hosszúságú impulzusok kibocsátására képes három másodpercenként. A lézer energiájának állítása ebben az esetben csak közvetett módon, a villanólámpa feszültségének szabályozásával lehetséges. A lézerfény fókuszálását egy, a kézbevehető lézerfejen elhelyezett, 90 mm gyűjtőtávolságú lencse végzi, míg a körülötte elhelyezkedő kisebb lencsék a plazma emissziójának gyűjtéséért felelősek. A fényt kb. $1,8 \text{ méter}$ hosszú optikai szálak továbbítják azt a spektrométer csatornák felé. A négy spektrométer mellett a műszerdoboz ad még helyet a lézer tápegységnek és a Li-ion akkumulátoroknak is, amelyek több órás terepi méréseket is lehetővé tesznek. A spektrométerek a $238\text{-}353 \text{ nm}$, $360\text{-}455 \text{ nm}$ és $492\text{-}907 \text{ nm}$ közötti tartományokban képesek a színek rögzítésére, késleltetési idejük ns pontossággal állítható, aminek legkisebb értéke $1,27 \mu\text{s}$, a minimális integrációs idő $1,1 \text{ ms}$. A különböző tartományokban a spektrométerek átlagos felbontása $0,05$ és $0,11 \text{ nm}$ között változik.

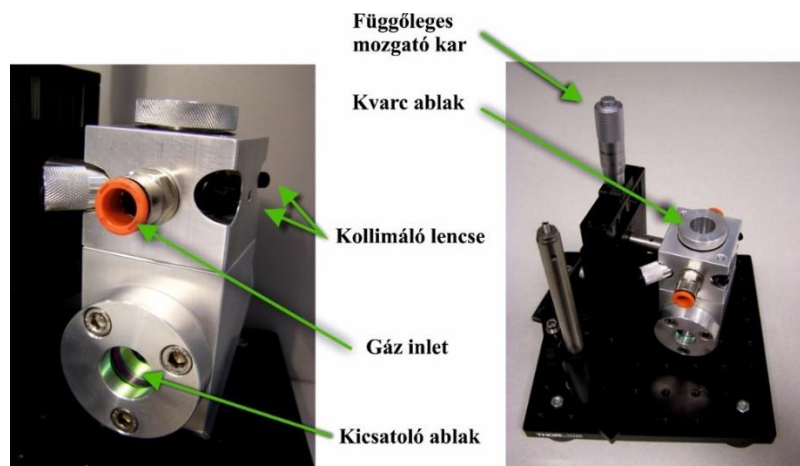


4/2.ábra: A kompakt, hordozható LIBSCAN 25+ spektrométer

Amikor a kísérleti körülmények a LIBS berendezés beépített spektrométerének alkalmazását nem tették lehetővé, vagy különálló lézert alkalmaztunk a mikroplazma létrehozására, akkor a spektrális információ rögzítése külön spektrométerekkel történt. Erre a célra elsősorban egy

Avantes Inc. (Hollandia) gyártmányú FT2048 kétsatornás diódasoros spektrométert használtuk, ami az UV (198-318 nm) és látható (345-888) spektrumtartományban képes a spektroszkópiai információ rögzítésére. A berendezés ns skálán állítható késleltetési idővel és 2 ms minimális integrációs idővel képes a 0,06 nm és 0,27 nm felbontású spektrumok felvételére. A különféle módon gyűjtött emissziót különböző magátmérőjű, 0,22 numerikus apertúrájú, szolarizációnak ellenálló kvarcmagú száloptikákkal továbbítottuk a spektrométer felé. A különálló berendezések összehangolására és monitorozására jelgenerátorokat (TTi TGP3152 és TTi TG5011, USA) és oszcilloszkópot (Tektronix TDS 1002, USA vagy Rigol DS1102E, China/EU) alkalmaztunk. A különböző optikai elrendezések megépítéséhez általában Thorlabs (USA) gyártmányú optomechanikai elemeket alkalmaztunk.

Az aeroszol és gáz halmazállapotú minták mérésére használt átfolyásos elvű mérőkamra a 4/3. ábrán látható. A szögletes alakú alumíniumkamra két szemben lévő oldalán elhelyezett pneumatikus gyorscsatlakozók a minta kamrába való be és elvezetésére szolgálnak. A mikroplazma létrehozásáért felelős lézernyalábot a kamra tetején lévő kvarc ablakon keresztül fókuszáltuk a kamrába, az aeroszol (vagy plazma) által transzmittált lézertényet pedig a kamra alján 45°-os szögben elhelyezett dikroikus tükör (Thorlabs BB1-E03, Thorlabs Inc. USA) terelte a kicsatolóablak felé, ahol egy „beam dump” elem fogadta. A mikroplazma spektrális megfigyelése a kamra élein elhelyezett, annak közepe felé néző furatokba helyezett száloptikás kollimáló lencsékkel (Avantes COL-UV/VIS, Avantes Inc. Hollandia) történt. A kamra felfogatását annak hátsó oldalán lévő menetes furattal oldottuk meg. A kamra pontos pozícionálásra mikrométer csavaros eltolókat alkalmaztunk.



4/3. ábra: Aeroszolak és gázok LIBS mérésére szolgáló kamra

5. Nem szilárd minták LIBS jelerősítése nanorészecskékkel

Amint azt az irodalmi áttekintésben is láthattuk, a De Giacomo és csoportja által bemutatott NELIBS [85] az egyik legígéretesebb LIBS jelerősítési technikák közé tartozik [65]. Az irodalomban már számos szilárd, elsősorban elektromosan vezető mintán demonstrálták a NELIBS hagyományos LIBS-el szembeni előnyeit. Folyadék minták jelerősítésének lehetőségét azonban eddig csak kevesen vizsgálták [96,102,103,168], a gázok pedig teljes egészében kimaradtak ezekből a vizsgálatokból. A következő fejezetekben a folyadékok és gázok NELIBS mérésére irányuló kutatómunkám ismertetem.

5.1. Felületerősített Raman spektroszkópiai szubsztrátok módosítása és optimalása folyadékok NELIBS mérésének céljára

5.1.1. Előzmények és jelentőség

Az irodalomban a folyadék mintákat a NELIBS mérések során olyan hordozókra szárították rá, amelyeknek a felületére előzetesen fém nanorészecskéket vittek fel. Ezekben a tanulmányokban a nanorészecske-bevonat létrehozása elsősorban „cseppentéses” eljárással történt, ami számított térfogatú nanorészecske szuszpenziónak a hordozó felszínére való felvitelből és rászárításból áll. Saját tapasztalatunk szerint azonban a cseppentéses nanorészecske felviteli módszer nehezen reprodukálható és nem eredményez egyenletes bevonatot.

Számos más analitikai technika is alkalmaz nanorészecskéket az érzékenység javítása céljából [169-171]. Ezek egyik legismertebb és legrégebbi képviselője, az 1970-es évek óta használt felületerősített Raman spektroszkópia (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS), aminek az alkalmazása során a mintát a lézeres besugárzás előtt egy nanorészecskékkel bevont szubsztrátra viszik fel. A SERS jelerősítés teljes mechanizmusa még ma sem teljesen feltárt, jelenleg két alternatív elmélet létezik. Az elektromágneses mechanizmus szerint a beeső és/vagy szórt fény kölcsönhatása a lokalizált felületi plazmonokkal felerősíti az elektromágneses térerősséget, amit a nanorészecskék közvetlen közelében adszorbeálódott molekulák érzékelnek, ami akár 6-9 nagyságrendnyi Raman jelnövekedést is eredményezhet [172]. A kémiai mechanizmus hívei szerint valójában rezonáns Raman-szórás történik a jelerősítés észlelésekor, aminek az oka a vizsgált molekula és a fém nanorészecskék között létrejövő új kémiai kötésekhez tartozó új elektronállapotok és töltéstranszfer folyamatok. A kémiai mechanizmus tehát nem plazmonikai jellegű és jellemzően 2-4 nagyságrendnyi jelerősítést képes megmagyarázni [173].

Mivel a SERS technika ma már széles körben elterjedt (elsősorban detektálási, kvalitatív analitikai funkciók céljára), így nem meglepő, hogy a folyadék minták SERS vizsgálatára alkalmazható, előkészített hordozók kereskedelmi forgalomban is beszerezhetők [174]. Ezek leggyakrabban vagy felérdesített felületű arany/ezüst/réz anyagú lapok, vagy ilyen nanorészecskékkel preparált elektromosan vezető anyagok.

Az előzőek alapján megállapítható, hogy a nanorészecskékkel borított hordozó, amire a minta kerül, közös pont a SERS és a NELIBS között. Különbség a szakirodalom szerint azonban az, hogy míg a SERS szubsztrátok elsősorban a lézer hullámhosszával közel rezonáns méretű nanorészecskékkel működnek effektíven, és működésüket csak kismértékben befolyásolja a részecskék egymástól való távolsága, addig a NELIBS esetén a felszín megfelelő borítottsága és a részecskék optimális egymástól való távolsága a kiemelt fontosságú [96]. A SERS szubsztrátok elérhetősége és a fentiek miatt célul tűztük ki, hogy megvizsgáljuk, hogy lehetséges-e a SERS szubsztrátok megfelelő módosításával (a nanorészecskék méretének és felületi koncentrációjának szabályzásával) megbízható és számottevő mértékű NELIBS jelerősítést elérni folyadék minták vizsgálata számára.

5.1.2. Mintaelőkészítés és kísérletek

A kísérletek során elektrokémiai leválasztással előállított módosított SERS szubsztrátokat alkalmaztunk, amelyeket a lengyel Sersitive cég biztosított számunkra [175]. A cég sztenderd eljárása során kb. 20 mm²-es, vékony (kb. 0,2 μm) indium-ón oxid réteggel bevont üveglemezeket (ITO-CG-41 IN, Delta Technologies Inc., USA), röviden ITO üveget, merítenek ezüst nitrátot és nátrium szulfítot tartalmazó oldatba, majd az oldatot 60 C°-ra melegítik. A leválasztás során olyan időben változó feszültséget kapcsolnak az ITO üveg munkaelektrodra, ami -1 V egyenfeszültség és 0,6 V amplitúdóval rendelkező, 10 s periódusidejű háromszögjel szuperpozíciójával áll elő. Az elektrokémiai cellában a referencia és ellenelektrod szerepét egy ezüst drót és egy platina háló tölti be. Az elkészült szubsztrátokat ezek után nagytisztaságú laborvízzel öblítik, majd pormentes környezetben hagyják megszáradni.

A Sersitive céggel való együttműködésünk keretében a NELIBS számára optimális szubsztrátok előállításának érdekében az oldott ezüst-nitrát koncentrációját 0,004 és 0,8 mmol/L között, a leválasztási időt pedig 7 perc 30 másodperc és 3 perc 45 másodperc között változtattuk. Összesen hat különböző módon előkészített hordozót állítottunk elő, amelyeket betűjelzéssel (A-F) láttunk el.

LIBS méréseinket kutatócsoportunk J-200 berendezésén (Applied Spectra, USA), légköri körülmények között végeztük. A minta adott pontjára mindig csak egy lövést adtunk le, és a

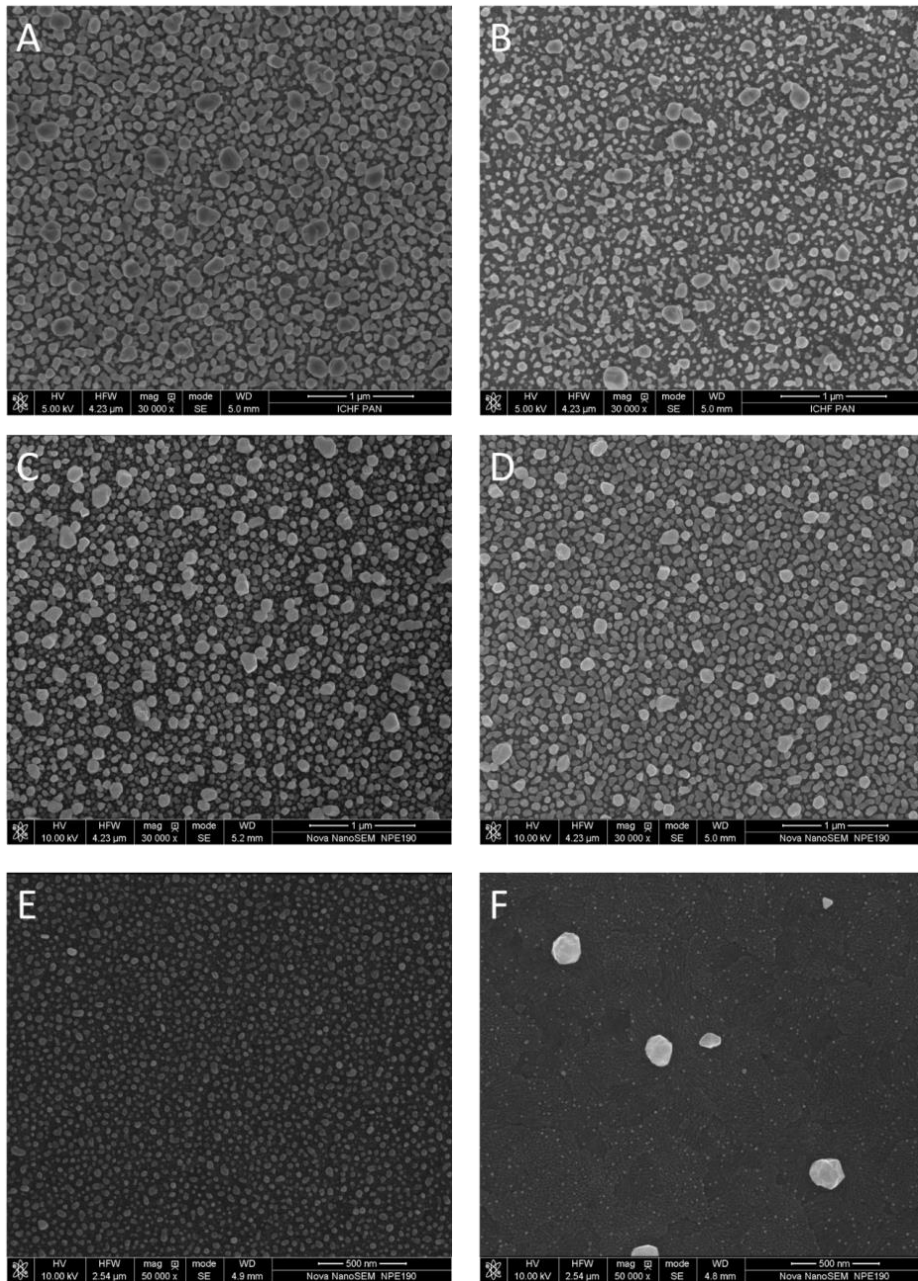
mérési pontjaink elhelyezésénél ügyeltünk arra, hogy a kráterek ne fedjenek át egymással. A spektrumok rögzítése 1 μ s késleltetési és 1 ms integrációs idővel, az Axiom 2.0 szoftver segítségével történt. Kísérleteink során a fókuszolt méretét 150 μ m értéken tartottuk, míg az impulzusenergiát 2 és 8 mJ között változtattuk. Az alkalmazott fluenciánk így 2,2 és 9 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ között változott, ami nagyságrendileg egybeesik a publikált NELIBS alkalmazások során alkalmazott értékekkel. Az adatok kiértékelésére a Clarity 18.0 (Applied Spectra, USA), OriginPro 8.5 (OriginLab, USA), és Microsoft Excel (Microsoft, USA) programokat alkalmaztam.

Az ITO felületeket borító nanorészecskék karakterizálása egy FEI Nova NanoSEM (USA) készülékkel, a szubsztrát több pontján és különböző nagyítások mellett rögzített pásztázó elektronmikroszkópos (Scanning electron microscopy, SEM) felvételek alapján történt. A képek elemzése során ImageJ és OriginPro 8.5 (OriginLab, USA) szoftvereket alkalmaztam.

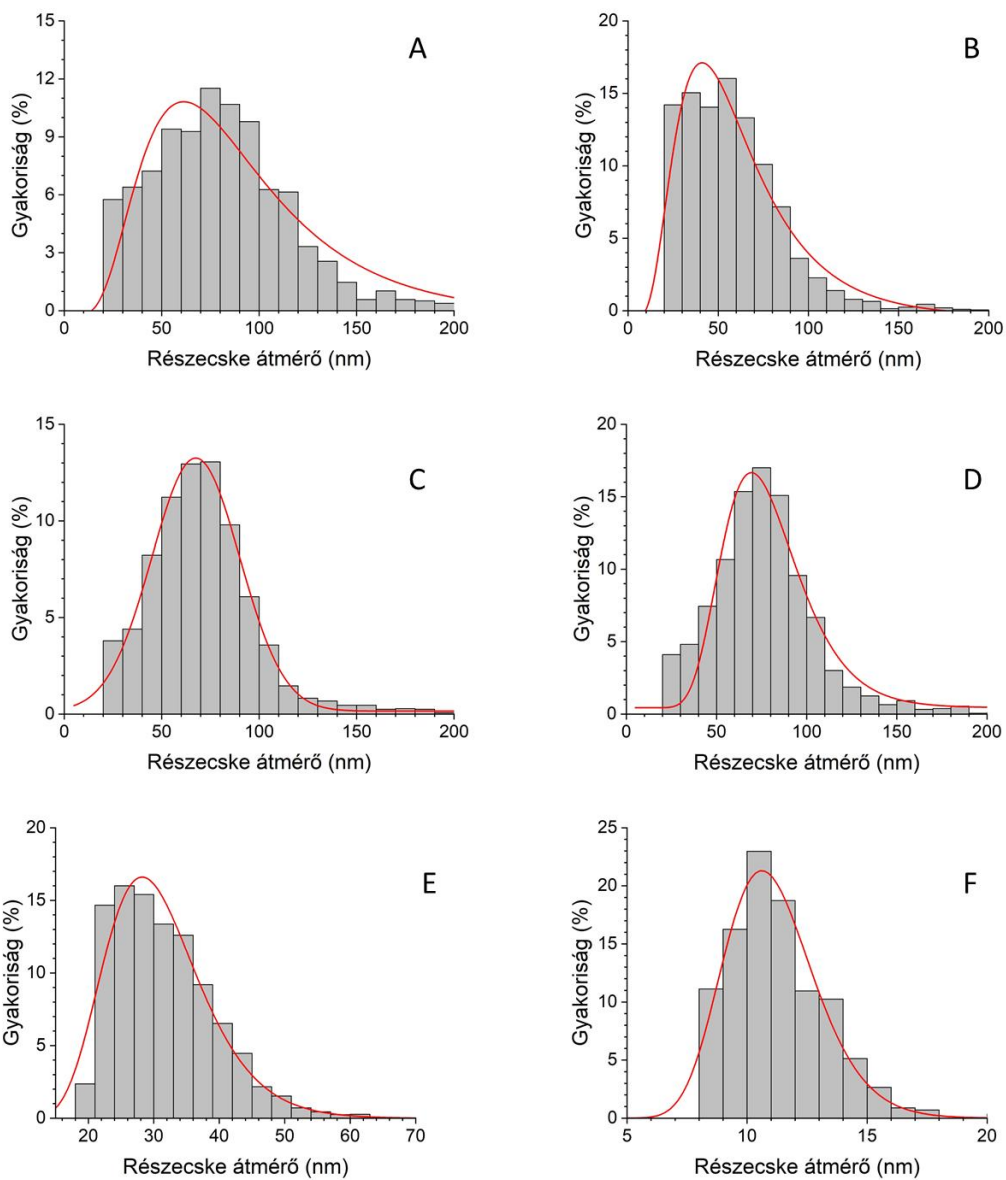
5.1.3. A szubsztrátok jellemzése

A szubsztrátok felületéről készült SEM képeket (5/1. ábra) az ImageJ képelemző program segítségével elemeztük. A SEM képek egyenletesen kivilágított részletét fekete fehér képpé alakítottuk, a konvertálás során a küszöbintenzitásokat úgy választottuk meg, hogy a fekete területek nanorészecskékhez, a fehér részek pedig a tiszta ITO felülethez tartozzanak. A felületi borítottságot közvetlenül a fekete (nanorészecskét tartalmazó) területek és a vizsgált felület teljes területének arányaként származtattuk. A méreteloszlások meghatározása során a különálló részecskéket reprezentáló, szeparált fekete területekhez az azonos területtel rendelkező körök átmérőjét rendeltük. Ez a statisztikai hozzáállás ugyan nagymértékű közelítéseket tartalmaz, de lehetővé teszi, hogy nagymennyiségű részecske alapján vonjunk le következtetéseinket.

A felvételek alapján meghatároztuk a szubsztrátok felületi borítottságát, valamint a részecskék méreteloszlását (5/2. ábra). Az 5/1. táblázatból leolvasható, hogy az általunk alkalmazott paraméterek jól lefedik a 10 és 80 nm közötti átmérő tartományt, emellett a felületek borítottságát is 2 és 67% között sikerült változtatni. A felületi borítottság további növelését nem tartottuk szükségesnek, mivel a rendezetlen részecskék több helyen is összeértek.



5/1. ábra: Az ITO üveg felszínre felvitt ezüst nanorészecskék illusztratív SEM képei



5/2. ábra: Az ITO üveg felszínre felvitt ezüst nanorészecskék méreteloszlásai

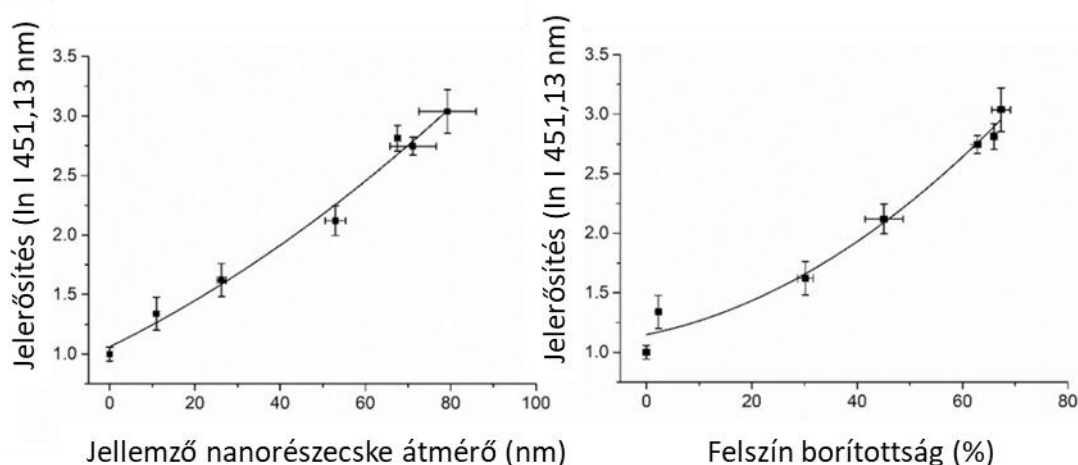
Minta	Felületi borítottság (%)	Részecske átmérő (nm)
A	67,3 (1,7)	79,2 (6,7)
B	45,1 (3,6)	53,0 (2,4)
C	65,9 (0,1)	67,5 (0,7)
D	62,8 (0,7)	71,2 (5,4)
E	30,2 (1,5)	26,2 (1,1)
F	2,2 (0,4)	10,9 (0,1)

5/1. táblázat: az ITO felületre felvitt nanorészecskék felületi borítottsága és jellemző részecske átmérői. A zárójelben megadott adatok a mennyiségek szórását adják meg.

5.1.4. A szubsztrátok jelerősítő hatása

A különböző mennyiségű és méretű ezüst nanorészecske jelenlétében bekövetkező jelerősítés jellemzésére a szubsztrát anyagában található, indiumtól (In I 451,13 nm) származó jelet alkalmaztuk. A jelerősítés mértékét a nanorészecskékkel borított és kezeletlen ITO üvegeken felvett LIBS spektrumok In I 451,13 nm vonalához tartozó intenzitások aránya alapján származtattuk. Annak érdekében, hogy az abláció során csak az indiumtartalmú rétegtől származzon a jel, optimálni kellett a lézer impulzusenergiáját. Az optimalálás során figyelembe vettük, hogy a gyártói adatlap szerint az üveg felületére felvitt indium-ön oxid réteg csupán 0,15-0,20 μm vastagságú. Olyan impulzusenergiát alkalmaztunk, amelyen a kezeletlen ITO lapok spektrumában még éppen nem jelent meg a hordozó szilícium jele. A legnagyobb irradiancia, amely mellett még nem figyeltünk meg számottevő emissziót a Si I 251,56 nm vonalán, 2,2 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ -nek adódott, így a jelerősítés optimalálását célzó kísérleteinket ilyen beállítás mellett végeztük.

Tapasztalataink szerint a jelerősítés mértéke a szubsztrátok felületi borítottságával és a nanorészecskék méretével monoton növekszik (5/3. ábra). A vizsgált tartományban elért legnagyobb jelerősítés háromszoros volt. A görbék meredek emelkedése alapján a felületi borítottság és a részecskeméret további növelésével a jelerősítési tényező további növekedése lenne várható. Fentebb azonban már említettem, hogy a SEM képek alapján a felületi borítottság további növelésével számottevő lenne a második rétegbe kerülő részecskék mennyisége, ami az érintkező részecskék miatt rontaná a jelerősítést (a NELIBS elmélet szerint meghatározott méretű és távolságú nanorészecskékből álló bevonat képzése optimális [96]). A leválasztáshoz alkalmazott technika sajátosságai miatt a részecskeméret sem volt tovább növelhető a részecskék számottevő kontaktusa nélkül.



5/3. ábra: A különböző módon előállított SERS szubsztrátok jelerősítése (In I 451,13 nm-es vonalra számolva) a nanorészecske átmérő és a felületi borítottság függvényében

Fontosnak tartom megjegyezni, hogy az általunk tapasztalt és az irodalomban található erősítési tényezőket nem egyszerű összehasonlítani, a különböző tanulmányokban ugyanis igen változatos kísérleti körülményeket alkalmaznak, amik a kísérleti tapasztalatok szerint nagymértékben befolyásolják az effektus mértékét. A legfontosabb kísérleti körülmények között szerepel a lézer hullámhossza (IR, Vis, UV sorban csökken a jelnövelő hatás), a lézer irradianciája (a jelerősítés maximum görbével írható le), a részecskék felületi tömegkoncentrációja (a részecskék méretétől függő maximum görbét mutat), a részecskék közötti távolság (a jelerősítés monoton csökken), a részecskék anyaga és alakja (a recés felületű arany és ezüst részecskék adják a legjobb jelerősítést), de a hordozó vezetőképessége (fém, vezető felszíneken magasabb jelerősítés érhető el, mint szigetelőkön) is nagy hatással van az effektusra. A megfigyelt jelerősítést még nagyban befolyásolják az alkalmazott készletelési és integrációs idők is [95-97]. Az alkalmazott kísérleti körülmények között (266 nm-es lézerfény az IR tartományú helyett, vékony, félvezető ITO réteg vastag fém vezető réteg helyett, ms-os integrációs idő μ s-os helyett) az elért jelerősítés elfogadható, sőt az irodalomban szereplő, hasonló körülményű kísérletekkel összemérhető [95,103]. Mivel az ITO üveg 266 nm-en a nanorészecskékkel összemérhető mértékben nyeli el a fotonokat, így a kísérleteink során tapasztalt jelnövekmények ténylegesen a részecskék jelenlétében létrejövő plazmonikai effektusoknak és nem a felület megnövelt abszorpciós tulajdonságának tulajdonítható.

Amint azt az előbb említettem, az egyik legfontosabb kísérleti paraméter a NELIBS során a nanorészecskék távolsága, ami számos módon származtatható. Az alábbiakban ezen érték számolására használt módszerünket ismertetem. A részecskéket az egymástól való távolságuk számolása során azonos, adott minta modusával megegyező méretű gömböknek feltételeztük, melyek egy négyzetes mintázatban, egyenletesen helyezkednek el a szubsztrát teljes felszínén. Az egy μm^2 -re (1000×1000 nm) jutó részecskék számát a

$$10^6 \eta = N \left(\frac{D}{2}\right)^2 \pi \quad (5.1)$$

egyenlet adja meg, ahol η a felületi borítottság, N és D pedig a részecskék számát és átmérőjét jelölik. Mivel kiindulásként a részecskék négyzetes rács mentén való elhelyezkedését feltételeztük, így a soronként előforduló részecskék száma (n) N négyzetgyökével lesz egyenlő. A soronkénti részecskék számát tehát a

$$n = \frac{2 \cdot 10^3}{D} \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \quad (5.2)$$

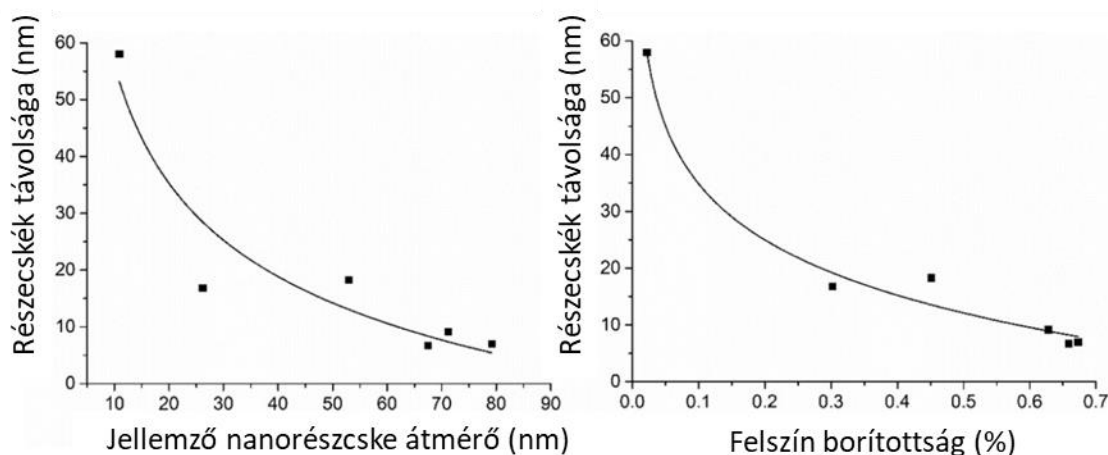
egyenlet adja meg. Egyszerű geometriai megfontolások alapján adódik, hogy a részecskék d távolsága az

$$1000 \text{ nm} = n * D + (n - 1)d \quad (5.3)$$

egyenletből kifejezhető. A fenti egyenletet átrendezve, és n értékét a felületi borítottság és részecskeméret függvényeként kifejezve a részecskék közötti d távolság megadható a D és η függvényeként.

$$d = \frac{1000 - nD}{n - 1} = \frac{1 - 2\sqrt{\frac{\eta}{\pi}}}{\frac{2}{D}\sqrt{\frac{\eta}{\pi}} - \frac{1}{1000}} \quad (5.4)$$

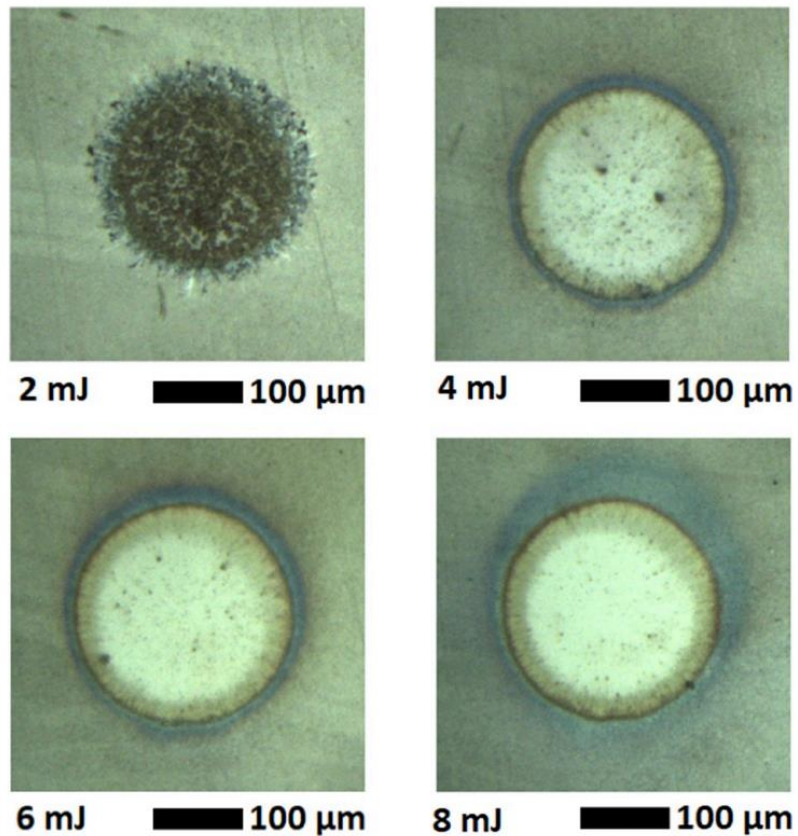
Eredményeink egybeesnek a plazmonikai elmélet által jósolt viszonyokkal. A felületi borítottság és a részecskeméret növelése ugyanis egyaránt a részecskék közötti távolság csökkenéséhez vezet, ami mindaddig, amíg össze nem érnek nagymértékben növeli az elektromágneses tér erősítését. Az 5/4. ábrán látható továbbá, hogy a kísérletileg meghatározott átmérő és felszíni borítottság értékek jól követik az elméleti görbét.



5/4. ábra: A nanorészecskék közötti átlagos távolság (számított érték) a részecskeátmérő és a felületi borítottság függvényében (a folytonos vonalak csak a trendszerűség jelzésére szolgálnak)

Jól ismert tény, hogy egy küszöbérték alatt a lézer irradianciájának növelése ns-os impulzusok esetén az ablált mintamennyiség, és ezzel együtt a LIBS jel növekedéséhez vezet [13]. A szubsztrátra szárított folyadékminta szárazanyagtartalma a részecskékre fog lerakódni, így a lehető legnagyobb analitikai jel elérése érdekében akkora impulzusenergiát kell alkalmazni, ami elégséges a felszínen lévő nanorészecskék és a rájuk lerakódott anyag teljes ablációjára. Az impulzusenergia túlzott növelése ugyanakkor a hordozó anyagának ablálását eredményezné, ami növelné az ITO-tól és üvegtől származó spektrális háttér nagyságát.

Az ablációs kráterek mikroszkópos megfigyelése alapján kiderül, hogy a felületet borító nanorészecskék ablációja kisebb energiák mellett nem teljes (5/5. ábra). A lézerimpulzus hatására bekövetkező feketedés a fókuszoltban lejátszódó változásokhoz, feltehetően oxidációhoz és/vagy szintereződéshez köthető. Látható, hogy az impulzusenergia növelésével folyamatosan növekszik az eltávozott részecskék mennyisége, míg 8 mJ alkalmazásakor válik teljessé.



5/5. ábra: A szubsztrátok transzmissziós mikroszkópai képe különböző impulzusenergiákon történő ablációt követően

5.2. Nanorészecskék hatása gázokban kialakuló mikroplazmák keletkezésére és fényemissziójára

5.2.1. Előzmények és jelentőség

A LIBS ugyan teoretikusan alkalmas szilárd folyékony és légnemű anyagok analízisére is, de a folyadékok és gázok vizsgálata során a gyakorlatban számos nehézség lép fel. Gázokban, alacsony abszorpciójuk miatt, a lézerfény energiájának csupán töredéke fordítódik plazmaképződésre. Ezen felül a tiszta elemi gázokban a plazmaképződést inicializáló elektronok kilépése csak multifoton ionizációval lehetséges [176], ami a legtöbb gáz relatíve magas ionizációs energiája miatt csak nagyon magas csúcsteljesítményű (ns-os lézerek esetén 100 mJ-nál nagyobb impulzusenergiájú) lézerpulzusok esetén lehetséges [177]. Ennek eléréséhez pedig költséges, nagyenergiájú impulzusok (200-300 mJ) kibocsátására alkalmas berendezések szükségesek.

Kutatók megfigyelték azonban, hogy az oldószergőzökkel vagy aeroszollal szennyezett gázok plazmakeltési küszöbértéke akár több nagyságrenddel alacsonyabb lehetnek a tiszta gázokénál [178,179]. Ezt a részecskék esetében elsősorban lokális elektromos térerősítő (előre fókuszáló) hatásuknak és az ionizációjukhoz vezető, lokális felszíni melegedésükkel magyarázták [180]. Megállapították továbbá, hogy a plazmakeltési küszöbérték csökkenése függ a részecskék méretétől, valamint a részecskék lézer hullámhosszán mért törésmutatójától és fényelnyelő tulajdonságától. Az effektust átlátszó folyadékcseppek is képesek kiváltani, bár hatásuk elmarad a szilárd részecskékétől.

A gázok mikrométeres részecskék okozta plazmaképződési küszöbenergiájának csökkenését tehát már többen vizsgálták, sőt áttekintő művek is megjelentek ebben a témában [181,182]. Ezek a művek azonban csak relatíve nagyméretű, μm nagyságrendbe eső méretű részecskék hatását vizsgálták, a nanoaeroszlok hatása egy eddig feltérképezetlen terület. Mivel a nanorészecskék számos területen különleges, a mikrorészecskéket felülmúló tulajdonságokkal rendelkeznek, ezért célul tűztük ki, hogy megvizsgáljuk 10-20 nm átmérőjű arany nanoaeroszloknak a gázok lézer indukált plazmaképződési viselkedésére gyakorolt hatását, különös tekintettel az aeroszolt alkotó részecskék számkoncentrációjára és méretére.

5.2.2. Kísérletek és adatkiértékelés

A kísérleteinkben alkalmazott arany nanorészecskéket egy szikrakisülési nanorészecske generátorban (spark discharge generator, SDG) hoztunk létre, ami jól kontrollálhatóan és stabilan képes nagytisztaságú, gázban diszpergált nanorészecskék előállítására [183]. A

kísérleteinkben használt SDG központi eleme egy hengeres vákuumkamra [184], melyben a vízszintes helyzetű, hengeres elektródpar tagjai egymással szemben helyezkednek el. Az elektródok közti távolságot (szikraköz) mikrométer csavaros mozgatókkal (Model K150-BLM-1, MDC Vacuum Ltd., Egyesült Királyság) 2,0 mm értékre állítottuk be. A szikraközt alulról állandó, percenként 5,0 sztenderd liter áramlási sebességű argon gázzal öblítettük, a keletkező nanorészecskéket a kamra tetején lévő nyíláson vezettük el. A gázáram sebességét tömegáramszabályzóval (Model GFC16, Aalborg Inc., USA) tartottuk állandó szinten. Kísérleteinket állandó, 1,1 bar nyomású körülmények között végeztük.

A szikraközhöz egy 8 nF kapacitású, magasfeszültségű kondenzátor volt kapcsolva (Model 450PM980, General Atomics, USA), aminek az energiaellátásáról egy magasfeszültségű tápegység (Model HCK 800–12500, FuG GmbH, Németország) gondoskodott. A tápegység bekapcsolása után a kondenzátor feszültsége egészen addig emelkedik, míg el nem éri az elektródköz átütési feszültségét, ekkor a tárolt energia egy oszcilláló kisülés formájában távozik. A szikrakisülés hatására az elektródok ablálódnak, a keletkező atomi gőzök a szikra lecsengése után nanorészecskékké állnak össze. A kisülést követően megindul a kondenzátor újratöltése, és ismétlődik a töltés-kisülés ciklus. A töltőáram növelésével a szikraismétlési frekvencia nagyban növelhető, ami a keletkező nanoaeroszol számkoncentrációjának növekedését és méreteloszlásának jobbra (nagyobb méretek felé) tolódását eredményezi [184]. A keletkezett részecskéket egy 900°C hőmérsékletű csökemencén (EHA 12/300B, Carbolite Gero GmbH., Németország) vezettük át, aminek következtében a pár nm átmérőjű, összetapadt primer részecskék nagyobb részecskékké olvadtak össze.

A nanoaeroszol számkoncentrációját konvencionális (VKL 10, Palas GmbH, Németország) és/vagy saját építésű aeroszol hígító rendszerekkel befolyásoltuk. A különböző szikraismétlési frekvenciákon generált aeroszokok méreteloszlásának és számkoncentrációjának meghatározására egy elektrosztatikus osztályozóból (3082, TSI, Németország) és egy kondenzációs részecskeszámológóból (3756, TSI, Németország) álló, pásztázó részecskeszeparátor (scanning mobility particle sizer, SMPS) rendszert alkalmaztunk.

A LIBS kísérletek során egy 1064 nm-en 10 ns-os impulzusokat kibocsátó Nd:YAG lézert (Quantel Ultra 100, Lumibird) alkalmaztunk, aminek energiáját 30 és 90 mJ között változtattuk. A nyalábot egy mikroszkópobjektívvel (LMH-5X-1064, Thorlabs Inc.) egy 1 mm vastag kvarc ablakon keresztül a 4. fejezetben leírt átáramlásos kamra belsejébe fókuszáltuk. A fluenciát kb. 3 és $9 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ között szabályoztuk. A lézer ismétlési frekvenciáját alacsony (1 Hz) értékre tartottuk, hogy biztosítsuk a kamrának az egyes impulzusok közötti teljes átöblítését. Minden beállítás mellett 100 lövésből álló mérési sorozatokat végeztünk, melyeket háromszor

ismételtünk. A kamra élein elhelyezett gyűjtőlencsék a mikroplazma fényét száloptikákba csatolták, amiken keresztül egy száloptikás CCD spektrométerbe (AvaSpec-FT2048, Avantes) érkezett a spektroszkópai információ. A spektrométert az AvaSoft 7.2 (Avantes) programmal vezéreltük, és a lézer Q kapcsolójával szinkronizálva működtettük a minimális 1 μ s késleltetési és 2 ms integrációs idő alkalmazásával.

A nagy tisztaságú (99,9%), 3 mm átmérőjű, hengeres arany elektródokat a Kurt J. Lesker vállalattól (USA) szereztük be, míg a vivő- és hígítógázként használt 99,996% tisztaságú argon gázt a Messer Hungarogáz Ltd.-től (Magyarország) vásároltuk.

A spektrumok beolvasását és kétoldali háttérkorrigálását saját fejlesztésű R programmal végeztük, míg a további adatkiértékelést és ábrázolást Microsoft Excel 2016 (Microsoft) és Origin 2018 Pro (OriginLab) programcsomagokkal végeztük. A spektrumvonalak azonosítása a NIST atomspektroszkópai adatbázis [185] alapján történt.

Az argon atomvonalak gerjesztési hőmérsékletét egy erre a célra írt Python programmal a jól ismert Boltzmann illesztések módszerével [186] számoltuk. A számítások alapjául szolgáló atomvonalak adatai az 5/2 táblázatban tüntetem fel.

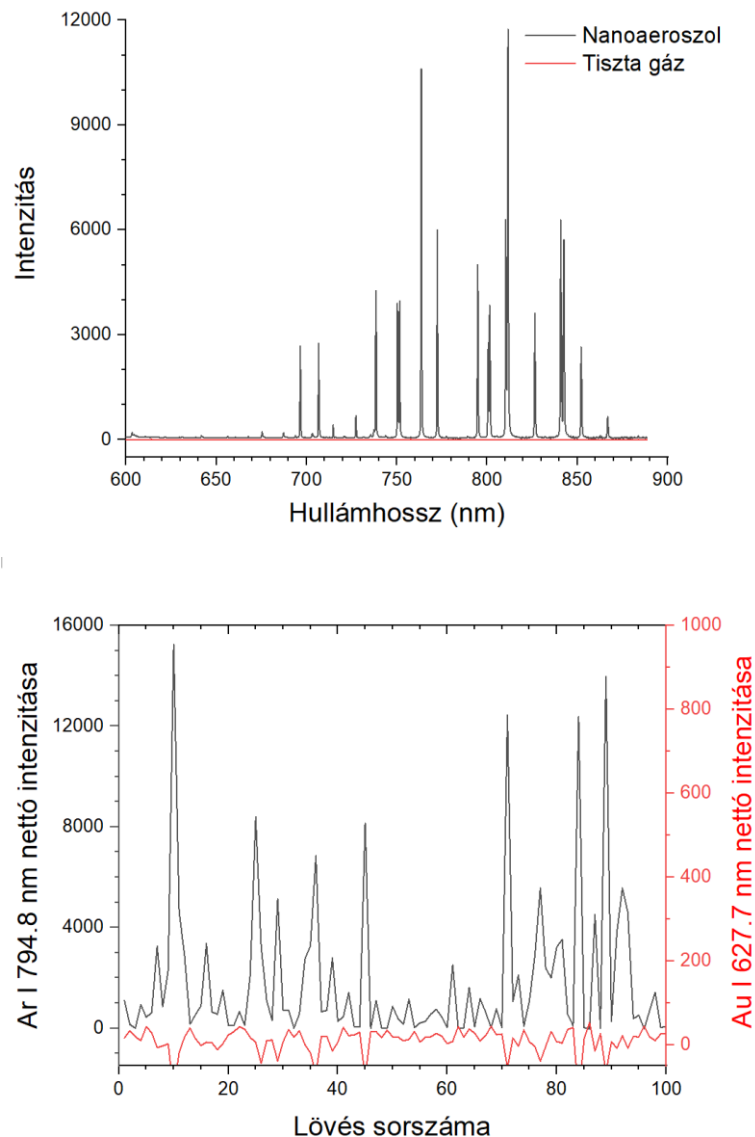
Asszignáció	Hullámhossz (nm)	Felső szint energiája (cm^{-1})	Felső szint statisztikai súlya	Átmeneti valószínűség (10^7 s^{-1})
Ar I	675,28	118907	5	0,193
Ar I	687,13	118651	3	0,278
Ar I	750,39	108723	1	4,5
Ar I	794,82	107132	3	1,86
Ar I	826,45	107496	3	1,53
Ar I	852,14	107132	3	1,39

5/2. táblázat: A Boltzmann módszerrel történő plazmahőmérséklet számolása során alkalmazott spektrumvonalak és jellemzőik

5.2.3. Az aeroszol tulajdonságainak és a lézer impulzusenergiájának plazmaképződésre gyakorolt hatásának vizsgálata

Első megfigyeléseink szerint ahhoz, hogy az általunk vizsgált körülmények között mikroplazma keletkezzen, a gázáramban legalább egy kis mennyiségű nanorészecske jelenléte volt szükséges. Annak ellenére azonban, hogy a spektrumok csak arany részecskék jelenlétében voltak megfigyelhetők, a felvett spektrumokban csak argon vonalak jelentek meg. Az arany spektrumvonalak hiánya azt jelzi, hogy annak koncentrációja ($\text{fg}\cdot\text{cm}^{-3}$ - $\text{pg}\cdot\text{cm}^{-3}$ nagyságrend) a rendszerünk kimutatási határa alatt van. A plazmaképződés

azonban véletlenszerű, és a keletkezett plazmák intenzitása is jelentős szórást mutat, amint az az 5/6. ábrán is látható.

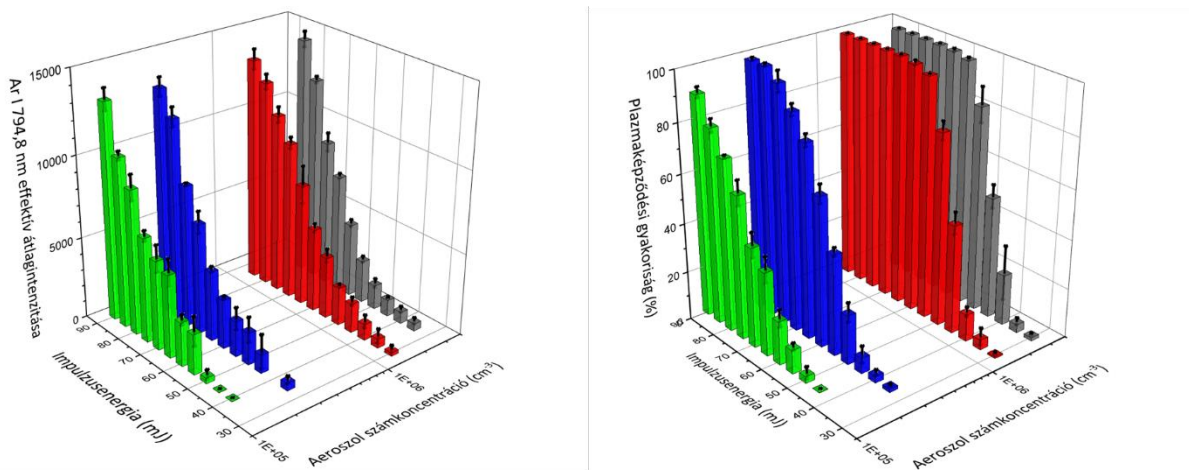


5/6. ábra: A tiszta gázban és $1,4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ számkoncentrációjú, 15 nm átmérőjű nanoaeroszol áramban 50 mJ impulzusenergiával felvett spektrumok (felül) és egy kiválasztott argon és arany vonal intenzitásának változása a lézerimpulzusok számának függvényében (alul)

Mivel nem mindegyik, a nanoaeroszolba fókuszált lézerimpulzus hozott létre mikroplazmát, így a szokásos *átlagintenzitás* (100 spektrum válogatásmentes átlagolásának eredménye) helyett új mennyiségi jellemzőket, továbbiakban összefoglalóan plazma jellemzőket definiáltunk. A *plazmakeltési gyakoriság* megadja, hogy az adott mérési ciklus során kiadott 100 lézerimpulzus milyen százalékos arányban hozott létre mikroplazmát az aeroszoláramban. Egy lézerimpulzust mikroplazmát létrehozónak tekintettünk, ha az Ar I 794,8 nm vonal nettó intenzitása meghalad egy előre megállapított szintet, amit a tiszta gázban felvett spektrumokban

az ezen a vonalon mért intenzitások átlagának és háromszoros szórásának összegeként származtattunk. Az *effektív átlagintenzitás* meghatározásánál csak azokat az intenzitásokat átlagoltuk, amelyek a fenti mikroplazma keletkezési kritériumnak eleget tettek. Kiértékelésünket azért nem a spektrum legintenzívebb, Ar I 763,5 nm-es vonalára végeztük el, mivel az a kísérletek során gyakran telítette a detektort, ami az effektív intenzitás értékeit erősen befolyásolta volna.

Először azt vizsgáltuk, hogy a lézer fluencia milyen hatással van a plazmaképződési gyakoriságra és az effektív átlagintenzitásra. A méréseket különböző aeroszol számkoncentráció beállítása mellett is elvégeztük. A lézer impulzusenergiáját 5 mJ lépésközzel 30 és 90 mJ között változtattuk. A számkoncentrációt az SDG beállításának módosítása nélkül, hígítók alkalmazásával $1.4 \cdot 10^5$ és $2,8 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ között változtattuk, így a nanorészecskék méreteloszlásának megzavarása nélkül, 15 nm modulusú részecskékkel végeztük kísérleteinket.



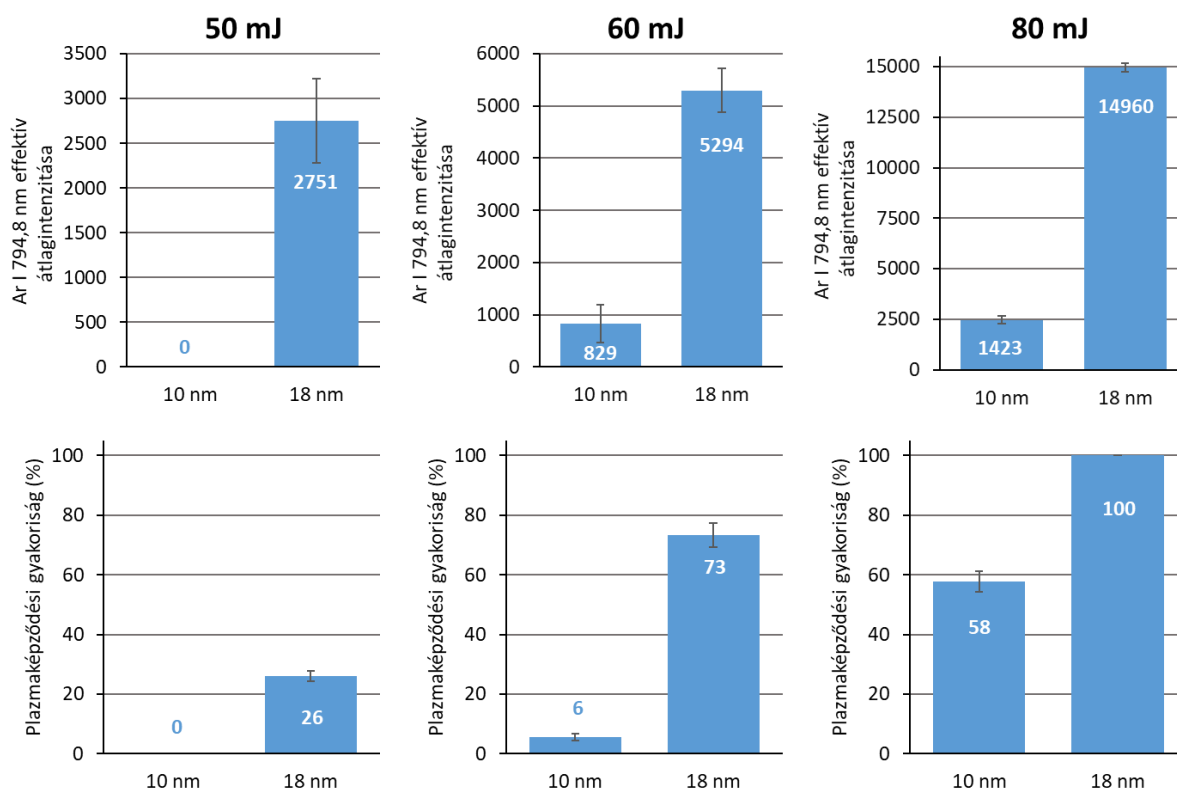
5/7. ábra: A lézer impulzusenergiájának és az aeroszol számkoncentrációjának hatása a plazmaképződési gyakoriságra és az effektív átlagintenzitásra

A kísérleti paraméterek növelése minden esetben a mért jelek nemlineáris növekedését eredményezte. A lézer impulzusenergiájának növelése az 5/7. ábrán bemutatott módon minden számkoncentráción erős hatással volt a plazmajellemzőkre, elsősorban a plazmakeltési gyakoriságra. Megfelelő számkoncentráció mellett az impulzusenergia pár tíz mJ mértékű megváltoztatása a plazmakeltési gyakoriságot nulláról akár 100%-ra tudta növelni. Az effektív átlagintenzitás kisebb mértékű függést mutatott a lézer impulzusenergiájától. A vizsgált tartományon a számkoncentrációnak jóval kisebb hatása volt plazmajellemzőkre, egy nagyságrendnyi koncentrációváltozás csak néhányszoros intenzitás/gyakoriság változást eredményezett. A különböző számkoncentráció mellett mért plazmajellemzők lefutása igen

hasonlatos, de nagyobb számkoncentrációk esetén a görbék már kisebb energiákon elkezdnek felfutni, és meredekségük is nagyobb.

Köztudott, hogy az impulzusüzemű lézerek impulzusenergiája akár pár százalékot is fluktuál, és ez a fenti tapasztalataink szerint a mért intenzitásokat is befolyásolhatja. A mérések során tapasztalt nagy jelingadozás (5/6. ábra) azonban nem magyarázható teljes egészében az impulzusenergia fluktuálásával.

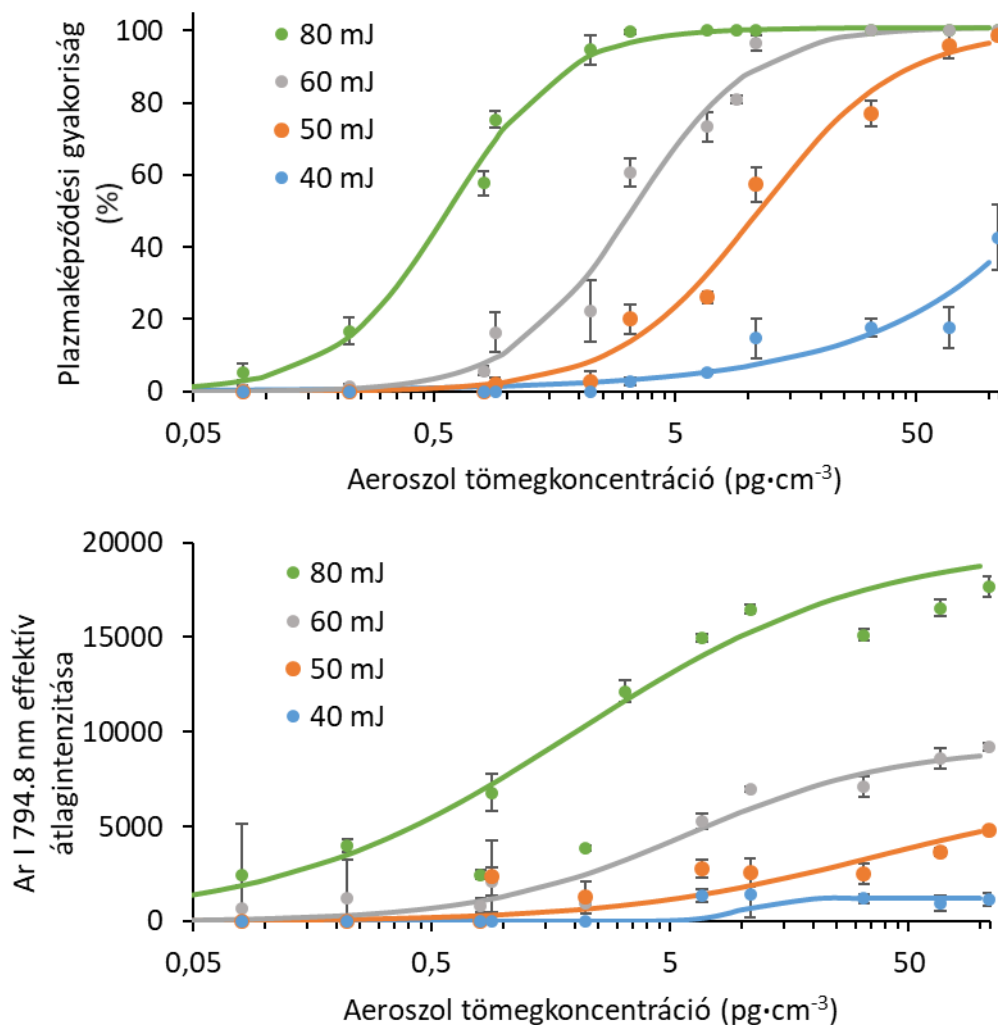
A nanorészecskék mérete a legtöbb esetben erőteljes hatással van tulajdonságaikra, így magától értetődött, hogy az aeroszolok számkoncentrációja után különböző méreteloszlású aeroszolok argon gáz LIBS jelére gyakorolt hatását is megvizsgáljuk. Kísérleteinket két különböző méreteloszlású (10 és 18 moduszú) aeroszol áramában végeztük, amit az SDG szikrafrekvenciájának megváltoztatásával értünk el, a keletkező aeroszolokat hígítással hoztuk hasonló számkoncentrációra ($3,6 - 3,8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$). LIBS kísérleteinket három különböző impulzusenergián, 50, 60 és 80 mJ-on végeztük el.



5/8. ábra: Különböző méreteloszlású (10 és 18 nm módusz) nanorészecskék hatása a plazmaképződési gyakoriságra és az effektív átlagintenzitásra

A nagyobb átmérőjű aeroszol áramában az 5/8. ábrán látható módon a plazmajellemzők szignifikáns növekedést mutatnak. Amikor számottevő plazmaképződés volt megfigyelhető, akkor az effektív átlagintenzitások nagyjából a részecskeátmérő köbével, vagyis a részecskék tömegével voltak arányosak. A részecskék mérete a plazmaképződési gyakoriságot is befolyásolta,

bár ennek mértéke erősen függött a lézer energiájától. A kisebb méretű részecskék áramában 50 mJ lézere energiát alkalmazva egyáltalán nem voltunk képesek mikroplazmát létrehozni, míg a nagyobb részecskék esetén kb. minden negyedik lézerimpulzus mikroplazma keletkezésével járt. 10 nm-es részecskék áramában 60 mJ impulzusenergiát alkalmazva már sikerült mikroplazmát létrehozunk, bár az események száma nagyban (kb. 90%-al) elmaradt a 18 nm átmérőjű részecskék áramában megfigyeltétől. Nagyobb impulzusenergián (80 mJ) a nagyobb részecskék áramában minden lézerimpulzus mikroplazmát keltett, míg a kisebb részecskék esetében ez kb. 40%-kal ritkább volt. Az impulzusenergia további növelésével a 10 nm-es részecskéket tartalmazó aeroszolban is elérhető lehet a 100%-os plazmakeltési gyakoriság.



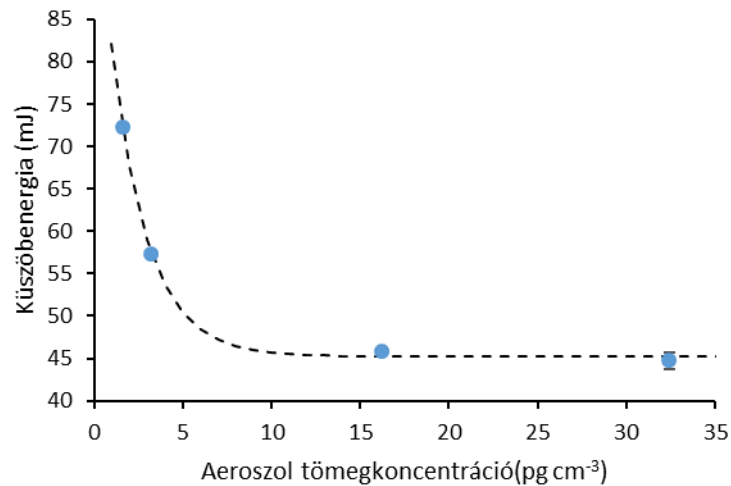
5/9. ábra: A nanoaeroszol tömegkoncentrációjának hatása a plazmaképződési gyakoriságra (felül) és az átlagos effektív intenzitásra (alul)

Előző megfigyeléseink szerint a részecskék számkoncentrációjának és méretének növelése is pozitív hatással van a plazmaképződés gyakoriságára és az argon vonalak effektív intenzitására. Mivel az utóbbi az aeroszol részecskék méretével köbös arányosságot mutat, ezért logikus feltételezésnek tűnt, hogy a plazmajellemzők az aeroszol tömegkoncentrációval is

arányosságot mutatnak. Ezen feltételezés tisztázására négy különböző impulzusenergián (40, 50, 60 és 80 mJ) vizsgáltunk különböző tömegkoncentrációjú aeroszolókat, amiket az SDG szikraismétlési frekvenciájának módosításával és aeroszol hígítással állítottunk elő. A különböző körülmények között létrehozott aeroszolok méreteloszlását SMPS berendezéssel monitoroztuk, és az így kapott görbékből származtattuk a tömegkoncentrációkat.

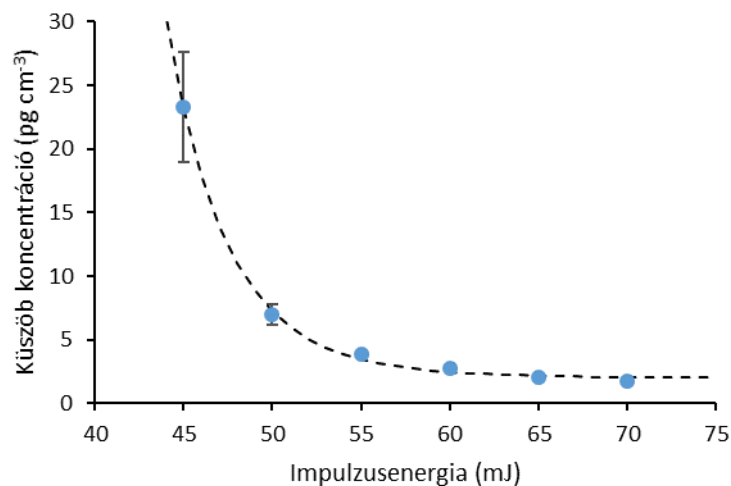
Az 5/9. ábrán bemutatott grafikonok az effektív átlagintenzitás és a plazmaképződési gyakoriság tömegkoncentráció függvényében való alakulását mutatják be különböző impulzusenergiákon. A tendenciák elvártaknak megfelelően az 5/7. ábrán bemutatottakhoz hasonlóan alakultak. A plazmaképződési gyakoriság egy bizonyos koncentráció küszöb felett folyamatosan emelkedik, míg el nem éri a 100%-ot. Minél nagyobb impulzusenergiát alkalmazunk, annál hamarabb kezdődik meg a görbék felfutása, illetve meredekségük is annál nagyobb. Az effektív átlagintenzitás is hasonló viselkedést mutat, bár a felfutást követő plató nem teljesen lapos.

Fentebb a nanorészecskék gázban való jelenlétének a plazmaképződési küszöböt csökkentő hatást tulajdonítottam. Az 5/7. és 5/9. ábrákon bemutatott trendeken jól látható, hogy a plazmaképződési gyakoriság annál hamarabb kezd el emelkedni, minél nagyobb mennyiségű aeroszol van jelen, vagyis a küszöbenergia csökkentő hatás függ a jelenlévő aeroszol mennyiségétől. A küszöbenergia számszerűsítése érdekében az 5/7. ábrán bemutatott plazmaképződési gyakoriság értékeket az impulzusenergia függvényében ábrázoltuk és alkalmas függvénnyel illesztettük. Plazmaképződési küszöbnek azt az impulzusenergiát tekintettük, ahol a lézertimpulzusok fele mikroplazmát hozott létre. A küszöbenergiákat a tömegkoncentráció függvényében ábrázolva (5/10. ábra) egy hiperbola lefutású görbét kapunk, ami az alacsony koncentrációtartományon meredeken emelkedve tart az y tengely felé, és 110 mJ körül metszi azt, ami feltehetően a tiszta gáz plazmaképződési küszöbértéke a rendszerünkben. A görbe másik vége pedig 45 mJ felé konvergál, ami valószínűleg a nanorészecskékre jellemző küszöbérték lehet.



5/10. ábra: Az interpolációval meghatározott plazmaképződési küszöbenergia alakulása különböző aeroszol tömegkoncentrációkon

A plazmakeltési küszöbenergiához hasonlóan definiálhatjuk a plazmakeltési küszöbkonzentrációt is, vagyis azt az aeroszol tömegkoncentrációt, aminek jelenlétében az adott energiájú lézerimpulzusok fele mikroplazmát hoz létre. Ezeket az értékeket szintén az 5/7. ábrán bemutatott grafikonok adatsorainak illesztésével határoztuk meg. Az így kapott pontok az alkalmazott impulzusenergia függvényében hiperbolát követnek (5/11. ábra). A kezdeti meredek felfutó szakasz alapján alacsonyabb energián a mikroplazma keltéséhez az aeroszolkoncentráció nagymértékű növelése lenne szükséges. Ugyanakkor a görbe jobb oldala szerint a küszöbkonzentráció további csökkentéséhez a lézerenergia nagymértékű növelése lenne szükséges.



5/11. ábra: A nanoaeroszol interpolációval meghatározott küszöb tömegkoncentrációjának alakulása különböző impulzusenergiákon

5.2.4. Az effektus értelmezése

A lézer indukált mikroplazma létrejötte egy kétlépcsős folyamat, a kezdeti (seed) elektronok kilépéséből és az azt követő lavina ionizációból áll. A kezdetben jelenlevő vagy a lézerfény hatására az anyagból kilépett elektronok mozgási energiája a fotonokkal való ütközések során folyamatosan nő, amikor az elektronok a gáz részecskék ionizációjához elégséges energiára tesznek szert, akkor az elektronkoncentráció exponenciális növekedésnek indul és elektron lavina alakul ki. A plazma keletkezése egy olyan magas elektron koncentráció (kb. 10^{15} cm^{-3}) vagy ionizációs fok (kb. 0,1%) eléréshez köthető, ami látható szikra (mikroplazma) kialakulását eredményezi [187]. A mikroplazma kialakulása csak egy irradiancia küszöbérték felett valósul meg, ez tiszta nemesgázokra és levegőre a szakirodalom szerint magas, normál körülmények között 10^{10} - $10^{11} \text{ W cm}^{-2}$ körüli érték, de a gáz nyomása, az impulzushossz és a fókuszolt mérete is erős befolyással van rá [188,187]. Bettis és csoportja megmutatta, hogy a plazmaképződéshez szükséges minimális térerősség halmazállapottól függetlenül az

$$E_{th} \approx \frac{q_e \cdot \sqrt[3]{N^2}}{\varepsilon_0 \cdot (n^2 - 1)} \quad (5.1)$$

egyenlettel jó becsülhető [B-1992], ahol q_e az elektron töltése, N az atomok számkoncentrációja, ε_0 a vákuum permittivitás, n pedig a közeg törésmutatója a lézer hullámhosszán. A mikroplazma létrejöttéhez szükséges küszöb teljesítménysűrűség a térerősséggel négyzetesen arányos.

A mikroplazma kialakulásához tehát szabad elektronokra és megfelelően nagy teljesítménysűrűségekre van szükség a lézer fókuszoltjában. Gáz minták esetén az elektronok vagy a gáz részecskék multifoton ionizációja, vagy a jelenlevő szennyező anyagok (mi esetünkben arany nanorészecskék) lebomlása során keletkezhetnek. Az irodalomban többen beszámoltak már a μm -es részecskéknek a gázok plazmaképződési küszöbértékét csökkentő hatásáról. Ezt a jelenséget a részecskék térerősítő (előre fókuszáló) hatásával és a termikus ionizációjával [179], valamint a részecskék felrobbanása során megnövekedett fényabszorpciónak (inverz fékezési sugárzás) [189] tulajdonították.

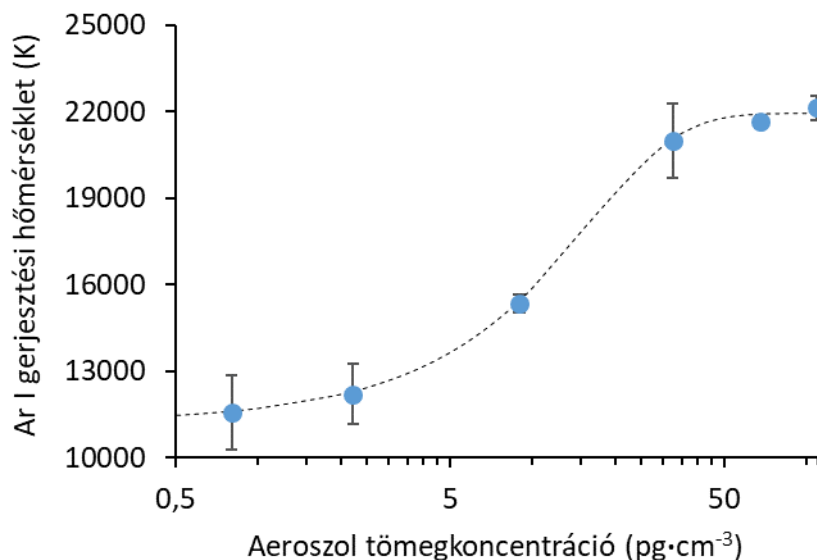
Mivel nanorészecskék nélkül maximális fluencia mellett sem volt mikroplazma képződése megfigyelhető a rendszerünkben, így elmondható, hogy kísérleti körülményeink között nem értük el az argon multifoton ionizációjához szükséges teljesítménysűrűségeket. Mivel a nanorészecskék jelenlétében egyértelmű plazmaképződés figyelhető meg, így arra következtethetünk, hogy a lavina ionizáció kialakulásához szükséges kezdeti elektronokat a részecskék produkálják. Mikrométeres részecskéktől eltérően azonban ez nem tulajdonítható a

nanorészecskék térerősítő (előre fókuszáló) hatásának, hiszen a lézer hullámhossza jóval nagyobb a részecskék átmérőjénél. Nem tartjuk továbbá a jelenséget alapvetően plazmonikai jellegűnek sem, mivel a hagyományos NELIBS-el ellentétben [96,97] a nanorészecskék túl távol helyezkednek el egymástól ahhoz, hogy a felületükön kialakuló plazmonhullámok csatolódjának.

Feltételezésünk szerint maguk a nanorészecskék szolgáltatják a mikroplazma kialakulásához szükséges kezdeti elektronokat. A 10-20 nm átmérőjű arany nanorészecskék fényelnyelése ugyan kicsi 1064 nm-en más hullámhosszakhoz képest, de a lézer nagy intenzitása kellőképpen tudja kompenzálni a részecskék gyenge abszorpcióját, ami által kellően nagy elektronhőmérsékletek alakulhatnak ki a termikus ionizációjuk lejátszódásához. Érdeemes megjegyezni még, hogy az arany nanorészecskék elnyelési maximuma éppen 530 nm körül található, így kísérleti rendszerünkben a kétfotonos gerjesztés is igen hatékonyan játszódhat le 1064 nm-es fotonokkal. A termikus emisszió mellett a kísérleti körülményeink között lehetőség van az elektronok téremisszió útján való kilépésére is, mivel a fókuszpontban kialakuló térerősség magasan meghaladta az elektronoknak a fém nanorészecskékből való kilépéséhez szükséges küszöbértékét (10^8 V m^{-1}). Ezen felül az is megemlíthető, hogy az elektronok kilépési munkája arany nanorészecskéknél kb. 2,4 eV, amit már két 1064 nm-es (kb. 1,17 eV energiájú) foton is fedezhet [190,191].

Véleményünk szerint a fentebb leírt elektronkilépési folyamatok egymás mellett szimultán lejátszódhatnak és hozzájárulnak a kezdeti elektronkoncentráció kialakításához. Az ezekben a folyamatokban keletkező elektronok mennyisége arányos a fókuszfoltban lévő nanorészecskék összterfogatával és a lézer impulzusenergiájával. Az 5/9. ábrán bemutatott grafikonokon jól megfigyelhető, hogy a tömegkoncentráció növelésével a mért intenzitás telítődésbe hajlik, ez feltehetően annak a következménye, hogy a fókuszfoltban kialakuló negatív töltés hátráltatja a további elektronok kilépését. Nagyobb tömegkoncentrációjú aeroszolok minden esetben potenciálisan több elektront lesznek képesek szolgáltatni, de az egyensúlyi tértöltés is hamarabb beáll, ami limitálja az effektus mértékét.

Az aeroszol tömegkoncentrációja nagyban befolyásolta a plazma (gerjesztési) hőmérsékletét (5/12. ábra) is. Az aeroszol koncentráció két nagyságrendnyi növekedése a plazmahőmérsékletet is kétszeresére növelte. Az 5/12. ábrán látható görbe alakja nagyban emlékeztet az 5/9. ábrán bemutatott effektív intenzitás lefutásához, ami nem meglepő, hisz a plazmahőmérséklet növekedésével a spektrumvonalak intenzitása is növekszik.



5/12. ábra: Az argon atomvonalakon Boltzmann illesztéssel meghatározott plazmahőmérsékletek a tömegkoncentráció függvényében

A fentiek alapján feltételezhetjük, hogy a részecskék csak a seed elektronokat szolgáltatják, a plazma a részecskéken kívül a gázban alakul ki. Ez annál is valószínűbb, mivel a fókuszterefogatban jelenlevő gáz anyagmennyisége több nagyságrenddel nagyobb az aranyénál, amit az arany vonalak háttérbeolvadón kis intenzitása is jelez. A részecskék relatíve széles méreteloszlásának következtében az adott időpillanatban a fókuszpontban lévő részecskék össztömege nagy varianciát mutathat, így értelmezhető az 5/5. ábrán bemutatott lövések közötti intenzitás fluktuáció is. Mivel az aeroszol tömegkoncentrációja és a lézer impulzusenergiája egyaránt növeli a kilépő seed elektronok mennyiségét, így értelmezhető a plazmaképződési gyakoriság és az effektív intenzitás értékek növekedése is. A gázban és nem a részecskéken kialakuló plazma elméletét támasztja alá az is, hogy nitrogén vivőgázban ugyanazon lézerbeállítások mellett, de még nagyobb részecskéket tartalmazó (32 nm) és magasabb számkoncentrációjú ($5,4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$) aeroszol alkalmazásával is csak nagyon kis gyakorisággal (1%) tudunk plazmát kelteni és annak is igen kicsi volt a fényemissziója. A nitrogén molekula atomizációja és ionizációja az argon atomokhoz képest jóval nagyobb energiát igényel.

Megfigyeléseink igazolták, hogy megfelelő tömegkoncentrációjú fém nanorészecskék is képesek a gázok plazmaképződési küszöbértékeinek szignifikáns csökkentésére. Az általunk megfigyelt kb. 2,5-szeres küszöbérték csökkenés ugyan csekélynek tűnhet a mikrorészecskék okozta, irodalomban leírt akár két nagyságrendű csökkenéshez képest, de a jóval kevesebb seed elektron szolgáltatására képes részecske térfogatot és térerősítő hatás hiányát is figyelembe véve érthető. Mindenesetre a részecskék tömegkoncentrációjának a változtatásával a lézer impulzusenergiájától függően a spektrumok intenzitása akár 2-4 nagyságrenddel is megnőtt.

5.2.5. Az effektus analitikai alkalmazási lehetőségei

A nanorészecskék anyagára jellemző jelet ugyan nem figyeltünk meg a spektrumokban, de a részecskék jelenléte a gáz lézer indukált letörési tulajdonságaira gyakorolt hatásuk alapján mégis kimutatható. Így lehetőségünk nyílik arra, hogy indirekt módon olyan kis koncentrációjú nanorészecskék jelenléte is kimutatható legyen, amelyek közvetlen meghatározása LIBS módszerrel nem lehetséges. Mivel úgy találtuk, hogy a plazmaképződési gyakoriság az aeroszol tömegkoncentráció függvénye, így indirekt módon van lehetőség az aeroszolkoncentráció mennyiségi meghatározására is. A plazmaképződési gyakoriság esetén a dinamikus tartománynak alulról a tömegkoncentrációs küszöb, felülről pedig a 100%-os plafon szab határt. Megfelelően megválasztott impulzusenergiával azonban nagymértékben, akár 4 nagyságrendre is kiterjeszhető a kalibráció. Az alacsony tömegkoncentrációkat nagy impulzusenergián, a nagy koncentrációkat pedig alacsony impulzusenergián lehetne meghatározni. A plazmakeltési gyakoriság mellett természetesen az effektív és az átlagintenzitás is alkalmas lehet mennyiségi meghatározásokra.

Lehetségesnek tartjuk továbbá azt is, hogy nanoaeroszollal való keverést követően a tiszta (nanorészecskét nem tartalmazó) gáz plazmaképződési küszöbértékénél számottevően alacsonyabb impulzusenergia mellett határozzunk meg különböző akár nyomnyi gázalkotókat anélkül, hogy a spektrumot az aeroszol anyaga befolyásolná. Az SDG-k egyre szélesebb körű elterjedésével egyre praktikusabbnak tűnik, hogy a kis térfogatáramú mérendő mintát az SDG-ből jövő, nagy térfogatáramú aeroszollal egy fix arányban keverjük. A minta nagymértékű, aeroszollal történő hígítása a csökkenti a mátrixhatást, állandó plazmakeltési küszöböt biztosít. Az eredeti minta összetétele alkalmas kalibrációt követően meghatározható.

6. Térbeli heterodin spektrométerek építése, alkalmazása és tulajdonságainak vizsgálata

A térbeli heterodin spektrométerek számottevő, az irodalmi összefoglalóban részletezett előnyös tulajdonságaiknak (felbontás, érzékenység, „one shot” jelleg stb.) köszönhetően számos alkalmazásban elvben jobban teljesíthetnek a hagyományos diszperzív spektrométereknél. A következő két alfejezetben leírt kutatások során az általunk épített SHS rendszerek analitikai teljesítőképességét, illetve annak a kísérleti paraméterekkel való összefüggéseit vizsgáltuk.

6.1. Térbeli heterodin Raman spektrométer építése és alkalmazása folyadékminták elemzésére

6.1.1. Előzmények és jelentőség

A Raman spektroszkópia a fotonok és molekulák rugalmatlan ütközését kihasználó lézeres molekulaszpektroszkópiás technika. Nem destruktív jellegénél fogva kiválóan alkalmas arra, hogy további analitikai eljárásokkal kapcsoljuk. Elemanalitikai technikával, pl. LIBS-szel kapcsolva lehetőségünk van arra, hogy ugyanazon mintáról elemi és molekuláris információt is szerezzünk. A LIBS és Raman spektroszkópiás adatok együttes alkalmazásával nyerhető információk jól kiegészítik egymást - a szakirodalomban már több alkalommal demonstrálták, hogy a két technikával felvett spektrumok alapján elvégzett diszkriminációs minőségi analízis pontossága nagymértékben megnő az egyedi alkalmazásához képest [192].

A LIBS és Raman spektroszkópia első kapcsolt alkalmazása Anglos kutatócsoportjához köthető [193,194], akik festmények pigmentjeinek azonosításával demonstrálták a kapcsolt technika teljesítőképességét. Tanulmányukban arra is felhívták a figyelmet, hogy a kapcsolt technika a jobb azonosításon felül a festékrétegek egyedi vizsgálatát is lehetővé teszi, hiszen a LIBS során végbemenő anyageltávozás az alsóbb rétegeket is hozzáférhetővé teszi (mélységi analízis). Laserna és társai robbanóanyagok távoli kimutatására [195], Clegg és Gornushkin csoportjai pedig geológiai minták azonosításra [196,197] alkalmazták a kapcsolt technikát.

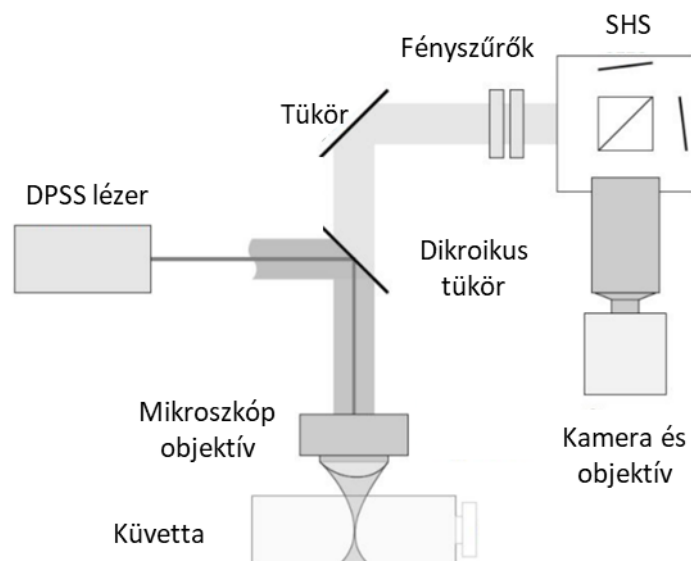
A kapcsolt technika előnyeinek felismerését követően több kutató számolt be arról, hogy a diódapumpált szilárdtest lézerek megfelelő beállítások mellett alkalmasak lehetnek mind Raman, mind LIBS műszerek közös fényforrásának [58,198]. Egy közös lézerefényforrás a kapcsolt mérések végrehajtására képes berendezések méretét és költségét nagyban csökkentheti. Nem meglepő tehát, hogy vannak törekvések egy LIBS és Raman spektrumok rögzítésére is alkalmas spektrométerrel felszerelt kapcsolt berendezések fejlesztésére is. Véleményünk szerint erre a célra a nagy érzékenységgel és felbontással rendelkező térbeli

heterodin spektrométerek a legígéretesebbek, hiszen azokat az elmúlt években már jó eredménnyel alkalmazták mind Raman [134,199,200], mind LIBS spektrumok [118,141,142] rögzítésére.

Jelen projekt során célunk volt egy olyan Raman berendezést építeni, amiben egy mikroplazma létrehozására is képes DPSS lézer fényforrást és térbeli heterodin detektálást alkalmazunk. A berendezés teljesítőképességének demonstrálására mennyiségi és minőségi Raman analízist végeztünk folyadék mintákon, az irodalomban elsőként. Ezzel megtettük az első lépést abba az irányba, hogy a LIBS és Raman mérések végrehajtására is alkalmas, egy lézert fényforrással és spektrométerrel ellátott berendezést hozzunk létre.

6.1.2. A kísérleti rendszer felépítése

A kísérleti rendszer építési és optimalizálási munkánk eredményeként elkészült egyvonalú (visszafelé szóró) geometriájú kísérleti rendszerünk vázlatos elrendezése a 6/1. ábrán látható. Az alkalmazott Conquer All-in-one DPSS lézer (Compact Laser Solutions GmbH, Németország) alkalmas 1064, 532 és 355 nm hullámhosszúságú emisszióra is, melyeken teljesítménye rendre 30, 25, illetve 15 W. Az impulzusok ismétlési frekvenciája hullámhossztól függetlenül 1 és 500 kHz között állítható, míg az impulzusok hossza és maximum energiája a hullámhossztól függően 7 és 12 ns között, illetve 400 és 650 μJ között változhat. A lézer impulzusenergiája az ismétlési frekvenciával befolyásolható, nagy ismétlési frekvencián Raman, kis ismétlési frekvencián pedig LIBS mérések lézerforrásaként alkalmazható. Raman kísérleteink során a lézert 80 kHz frekvencián üzemeltettük és az emisszió 532 nm-es komponensét alkalmaztuk. A lézert fényt egy 532 nm feletti hullámhosszakon átlátszó dikroikus lézertükrről keresztül (RazorEdge Dichroic Beamsplitter 532, Semrock, USA) vezettük egy tízszeres nagyítású, 20 mm fókusz távolságú mikroszkóp objektív (LMH-10x-532, Thorlabs, USA) felé, ami a lézert fényt egy fém állványra fektetett kvarc küvettába fókuszálta. Ugyanezen mikroszkóp objektív felett a visszafelé szórt fényt kollimálásáért is. A lézer tükrön áthaladó nyalábot egy szélessávú tükör segítségével irányítottuk a spektrométer belépő nyílásához. A lézert fényt és a szélessávú fluoreszcenciás emisszió spektrométerbe való bejutásának megakadályozására egy „notch” szűrőt (Semrock NF01-532U-25) és egy 50 nm sáv szélességű, 550 nm közepű sáv szűrőt helyeztünk a fényútba, így a detektorhoz elsősorban csak a Raman szórás Stokes ágát jutott el.



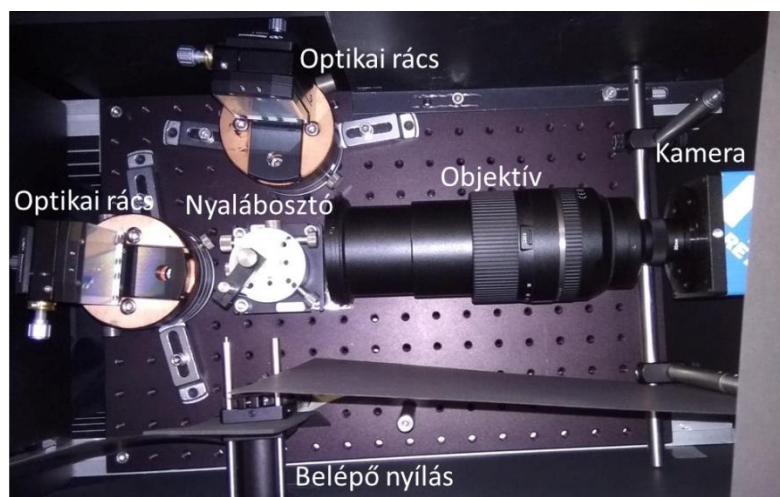
6/1. ábra: Folyadékminták mérésére alkalmas térbeli heterodin Raman spektrométerünk vázlatos felépítése

A 10 mm fénypálya, négyzetes alapú és 5 mL térfogatú kvarc küvettaikat a mérés előtt acetonnal mostuk, majd száraz gázárammal szárítottuk. A tiszta és száraz küvettaikat vizsgálandó mintával színültig töltöttük, végül légmentesen záró kupakkal fedtük be. A mintát tartalmazó küvettaikat úgy fektettük egy fém állványra, hogy a bejövő lézervény a küvetta közepébe legyen fókuszálva.

Az SHS spektrométerünkbe belépő nyaláb először egy 50:50 arányú nyalábosztó kockán (BS013, 25mm, Thorlabs, USA) haladt keresztül, amiről a két nyaláb két 50×50 mm méretű, négyzetes alakú, 300 mm^{-1} rácsállandójú, reflektív optikai rácsra (33010F101-270R, Newport, USA) érkezett. A diszpergált nyalábok a nyalábosztón újra egyesülve Fizeau sávokat hoztak létre, amit egy 300 mm fókusztávolságú Tamron objektívvel képeztünk le az 1376×1024 pixel felbontású, $6,5 \times 6,5 \mu\text{m}$ pixelméretű CCD detektorunkra (Retiga RI, Q Imaging, Ausztrália). A μ Manager programmal vezérelt kamera érzékenysége a vizsgált 500-600 nm tartományban közel állandó, kvantumhasznosítási tényezője 70-75% volt. A detektor környezeti fénytől való védelme érdekében térbeli heterodin spektrométerünket fekete, a lézervény számára átlátszatlan burkolattal láttuk el. Az interferencia mintázatok kontrasztosabbá tételéhez minden kísérleti beállítás mellett három további felvételt is készítettünk, melyek esetében egyik, másik, illetve mindkét optikai rács kitakarásra került.

A rácsok Littrow szöge $4,78^\circ$ volt, így a rendszerünk Littrow hullámhossza 555 nm értékűnek adódott. Ez a spektrum Stokes ága nagy részének megfigyelését lehetővé

tette. Rendszerünk számított felbontóképessége 550 nm-en $R= 5400$ (3 cm^{-1} pixelfelbontás) értékűnek adódott, míg a lefedett tartomány 71 nm (2300 cm^{-1}) volt, ami már számos molekula Raman analizéséhez elégséges.



6.2. ábra: A térbeli heterodin Raman spektrométer optikai elrendezése

A mennyiségi analízis során ciklohexán és izopropanol, illetve glicerín és víz elegyeit vizsgáltuk. A ciklohexán az egyik leggyakrabban alkalmazott referencianyag Raman spektroszkópiában [201], míg az izopropanol egy olyan, a ciklohexánnal korlátlanul elegyedő folyadék, aminek Raman szórása markánsan különbözik ciklohexánétól. A glicerín az élelmiszer- illetve gyógyszeriparban is gyakran alkalmazott összetevő - vizes közegben jelenlevő mennyisége számos esetben összefügg a termék minőségével, pl. bor fermentációja során a glicerín a folyamat végbemenetelének egyik indikátora [202].

A Chemsolute márkajelzésű, 99,8% tisztaságú ciklohexánt és izopropanolt egyaránt a Th. Geyer GmbH & Co. KG-től (Németország) szereztük be. Számított térfogatok keverésével 15, különböző, ciklohexánra 0, 2, 4, 6, 8, 10, 25, 50, 75, 90, 92, 94, 96, 98, 100 térfogatszázalékos kalibráló oldatot állítottunk elő. Mivel a két folyadék sűrűsége egymáshoz nagyon közeli ($\rho_{\text{ciklohexán}}= 0,7739 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\rho_{\text{izopropanol}}= 0,7809 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), így a térfogatszázalékban kifejezett koncentrációk a tömegszázalék értékekkel jól egyeznek. A Sigma-Aldrich-től (USA) beszerzett 99,5% tisztaságú glicerint és a nagy tisztaságú (Milli-Q, Millipore, USA) laborvizet különböző tömegarányokban elegyítettük egymással, aminek eredményeként 0,1, 0,2, 0,5 1,0 2,5, 5,0 és 10,0 tömegszázalékos oldatokat kaptunk.

A minőségi analízis céljára hat különböző kőolajszármazékot és üzemanyagadalékot, biodízelt, poli-1-decént, gázolajat, IFO381-as nehézolajt, polibutént és kenőolajat használtunk. Választásunkban közrejátszott az, hogy a hat kiválasztott mintánk kémiai összetétele

szignifikánsan eltér, így előreláthatóan Raman jeleik is különböznek majd, másrészt pedig az, hogy ezen anyagok terepi azonosítása egy ipari telephelyen bekövetkező szivárgás során valós probléma lehet [203], a szivárgó anyagot azonosítva a meghibásodás könnyebben lokalizálható. A biodízel és a nehéz olajat a franciaországi Donges kőolajfinomítótól kaptuk, a gázolajat és kenőolajat (Liqui Moly 10W-40) egy közeli benzinkúton szereztük be, míg a poli-1-decént és a polibutánt a Sigma-Aldrich-tól vásároltuk.

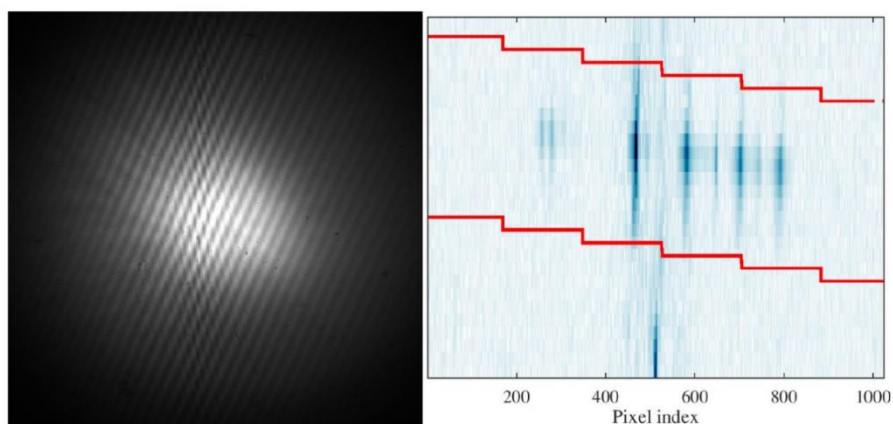
6.1.3. Az interferogram feldolgozásának módszerei

A tipikus térbeli heterodin interferogram modulált jelből (interferencia sávok), illetve a diffúz fényből és nem azonos fázisú, egymást keresztező fénynyalábokból származó modulálatlan háttérből áll. Az interferenciamintázat kontrasztosabbá, és ezáltal az FFT után visszanyert spektrum jobb minőségűvé tételére számos módszer áll rendelkezésre [131]. Jelen esetben a háttér segédfelvételekkel való eltávolítását (bias eltávolítás) alkalmaztuk, az alábbi egyenlet szerint:

$$I = (I_s - I_d) - [(I_{a1} - I_d) + (I_{a2} - I_d)] \quad (6.1)$$

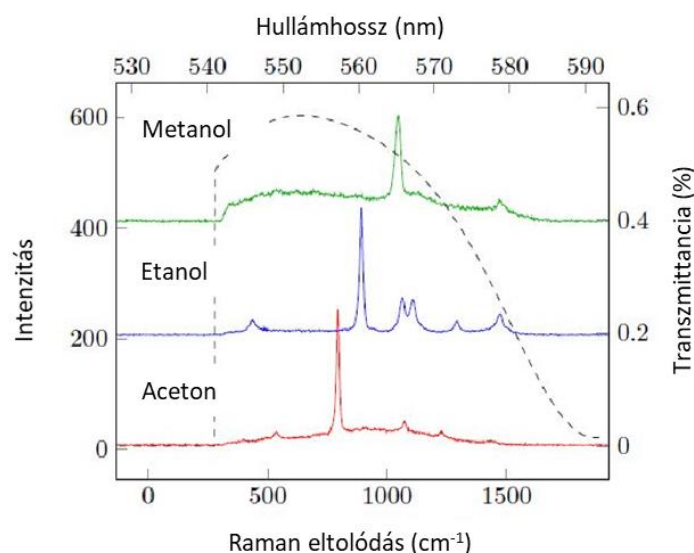
ahol I_s az eredeti interferogram intenzitása, az I_{a1} és I_{a2} felvételeken egyik, majd másik interferométer kar volt kitarva, míg I_d esetében mindkét interferométer kar kitarásra került.

A háttéreltávolítás alternatívájaként gyakran alkalmazott „flat-fielding” esetünkben nem javította az interferogram minőségét, sőt a Fourier-transzformált spektrumban a 0 frekvencia körül mesterséges „szellem” csúcsok jelentek meg a hatására. Az apodizáció alkalmazását sem láttuk szükségesnek, mivel a kapott spektrumok alapvonala kielégítően sima volt.



6/3. ábra: Egy minta Raman jelének térbeli heterodin interferogram mintázata (bal oldal) és a 2D FFT-vel átalakított mintázat (jobb oldal). A piros határoló vonalak azt a régiót fogják közre, ahol a hasznos információ található

A 6/3. ábra bal oldalán a tiszta ciklohexán Raman szórásának interferogramja látható, míg a jobb oldali ábra az interferogram 2D Fourier-transzformáltját szemlélteti. Látható, hogy a számunkra hasznos információt csak a jobb oldali ábrán jelölt vonalak közé eső, 1024×14 pixeles terület tartalmaz, a Raman spektrum a kijelölt tartomány pixeleinek függőleges összegzésével áll elő. Az enyhe dőlés a rácsok megdöntéséből, és az így fellépő y irányú hullámhosszfüggő modulációból származik.



6/4. ábra: Metanol, etanol és acetone Raman SHS spektrumai. A szaggatott vonal az SHS rendszer transzmissziós görbét mutatja be.

A rendszer nulla úthosszkülönbséghez tartozó sávjának a CCD detektor közepére történő pozicionálására egy volfrám lámpa folytonos fényét használtuk. A hullámhossz kalibrációt az Englert által leírtak szerint [204] a DPSS lézer és egy higanygőzlámpa (HG-1, Ocean Optics, Egyesült Királyság) vonalai alapján végeztük. A kalibráció pontosságának ellenőrzésére metanol, etanol és acetone spektrumait rögzítettük (6/4. ábra), a csúcsok frekvencia pozíciói jó egyezést mutattak az AIST adatbázisban [205] található értékekkel.

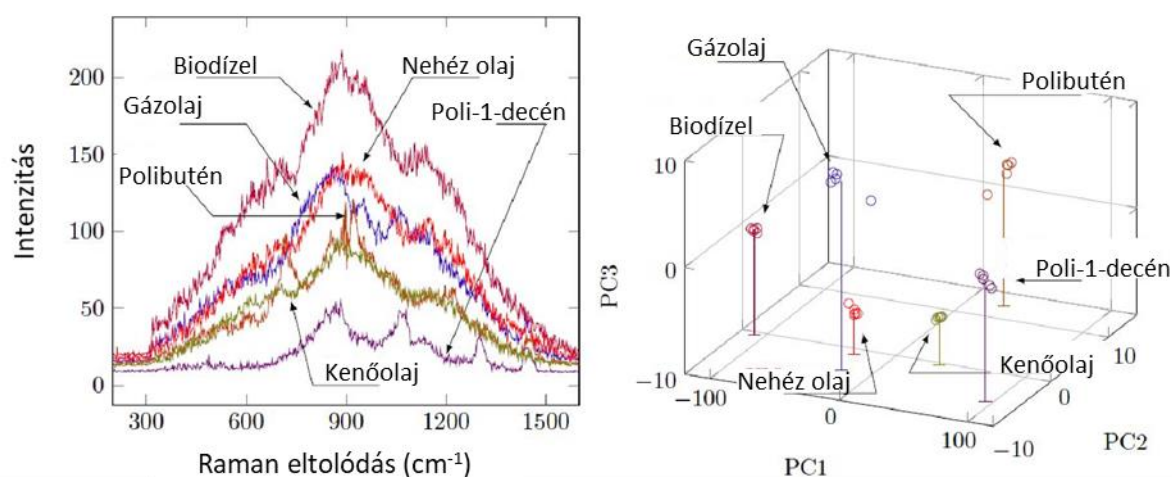
Berendezésünk tényleges felbontásának meghatározásához a ciklohexán 803 cm^{-1} -en található, keskeny, 6 cm^{-1} félértékszélességű vonalát alkalmaztuk. A csúcs Gauss-görbeszerű alakját és a Raleigh kritériumot alapul véve spektrométerünk felbontása $\delta\sigma = 4 \text{ cm}^{-1}$ -nek, vagyis $R = 5000$ értékűnek adódott.

6.1.4. Minőségi analízis

A kőolajszármazékok és adalékok spektrumainak rögzítése során a Raman jel mellett számottevő fluoreszcenciát is megfigyeltünk, amint ez a 6/5. ábra bal oldalán bemutatott átlagspektrumokon is látható. Az összehasonlítható intenzitású és jó jel/zaj viszonyú

spektrumok rögzítése érdekében eltérő integrációs időket kellett alkalmaznunk, a gázolaj, biodízel, polibutén és poli-1-decén spektrumait 60 s integrációs idővel, a nehézolajét 10, a kenőolajét pedig 0,1 s alatt vettük fel.

A legtöbb minta spektrumában inkább a folytonos fluoreszcencia dominált, jól definiálható Raman csúcsokat elsősorban csak a polibutén és a poli-1-decén esetében figyeltünk meg. A polibutén spektrumában 720, 897, 923 és 1217 cm^{-1} frekvenciáknál figyeltünk meg Raman sávokat, míg a poli-1-decén spektrumában 868, 1055, 1303, 1442 cm^{-1} körül voltak megfigyelhetők. A megjelenő spektrumsávok egy részét sikerült molekularezgésekhez rendelnünk, így a 868 cm^{-1} frekvenciájú csúcsot az etilén csoportok között fellépő C-C kötések nyújtórezgéséhez rendeltük, a 1303 és 1442 cm^{-1} frekvenciájú csúcsokat pedig az etilén csoportok csavarodásához és ollózó rezgéséhez köthetőnek találtuk.

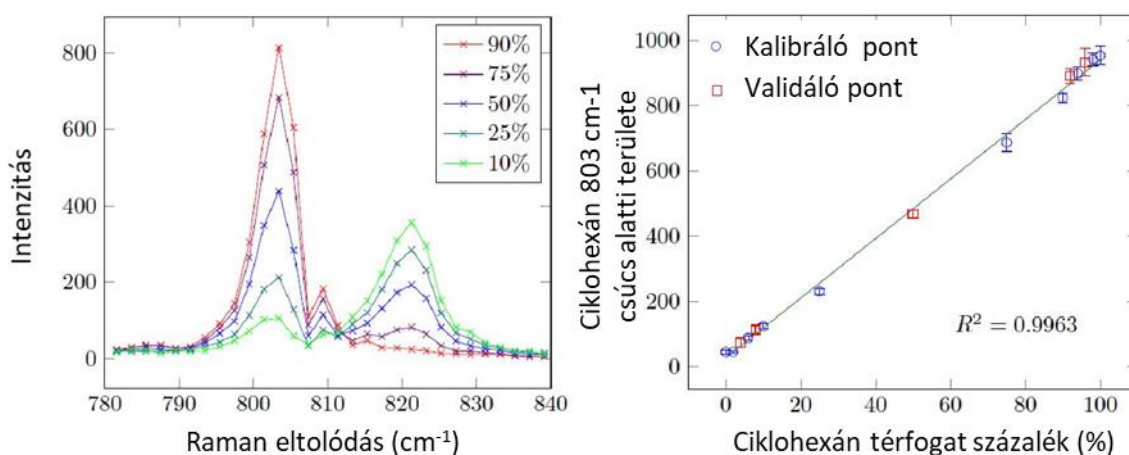


6/5. ábra: A vizsgált motorhajtó- és adalékanyagok Raman spektrumai (bal oldal), valamint a minták SHS Raman spektrumainak megkülönböztethetőségeinek demonstrálása a PCA által meghatározott első három főkomponens által kifeszített paraméter térben

A bemutatott spektrumok ugyan már szemrevételezéssel is jól elkülöníthetők egymástól, de diszkriminációs potenciáljuk jobb szemléltetése érdekében főkomponens analízist hajtottunk végre rajtuk. Az individuális spektrumokat a 6/5. ábra jobb oldalán az első három, az adathalmaz varianciájának 97,5 %-át leíró főkomponens által kifeszített térben ábrázoltuk. Megfigyelhető, hogy az egyes minták egymástól jól elkülönülő klasztereket alkotnak, az adott mintához tartozó spektrumok egymáshoz közeli elhelyezkedése a spektrumok jó ismételtetőségét jelzi. A spektrumok különbözőségét jól jellemzi, hogy a két legközelebbi klaszter középpontjának távolsága is több mint háromszorosa a legnagyobb kiterjedésű klasztert befogadó gömb sugarának. A tömör és nem átfedő klaszterek demonstrálják, hogy az általunk rögzített Raman spektrumok alkalmasak a hat vizsgált olajszármazék és adalék megkülönböztetésére.

6.1.5. Mennyiségi analízis

Mérési adatainkat kalibráló (ciklohexánra nézve 0, 2, 6, 10, 25, 75, 90, 94, 98, 100 térfogat% koncentrációjú) és validáló (4, 8, 50, 93, 96 térfogat% koncentrációjú) készletekre osztottuk, az egyes készletek minden pontja 10-10 db, ismételt mérésből származó spektrumot tartalmazott. A spektrumok 780 és 840 cm^{-1} közötti, a 6/6. ábra bal oldalán látható tartományát hagyományos egyváltozós és a többváltozós parciális legkisebb négyzetek módszerével (partial least squares regression, PLSR) is kiértékeljük. A 6/6. ábrán látható, hogy a felbontásunk elégséges volt arra, hogy a ciklohexánra és izopropanolra jellemző, 803 és 820 cm^{-1} -nél megjelenő sávokat alapvonalra elválasszuk.



6/6. ábra: Különböző összetételű ciklohexán-izopropanol keverékek SH Raman spektruma (balra) és ciklohexán egyváltozós kalibrációja (jobbra)

Az egyváltozós kiértékelés során a felvett spektrumokban a legintenzívebb, 803 cm^{-1} -nél megfigyelhető ciklohexán spektrumsáv alatti területet alkalmaztuk a mennyiségi információ kinyerésére (6/6. ábra jobb oldal). A kalibráció pontosságának jellemzésére a (6.2) egyenlet alapján a kalibráló és validáló pontokra is kiszámítottuk a reziduálisok sztenderd deviációját (root mean square error, RMSE). Az egyenletben az $y_{max}-y_{min}$ a koncentráció tartományt, y_i és \hat{y}_i a valós és az előjelzett koncentrációkat jelölik. A továbbiakban a kalibráló és validáló pontokra számított RMSE értékeket a keresztvalidáció (RMSE cross validation, RMSECV) és az előrejelzés (RMSE prediction, RMSEP) pontosságának fogom nevezni.

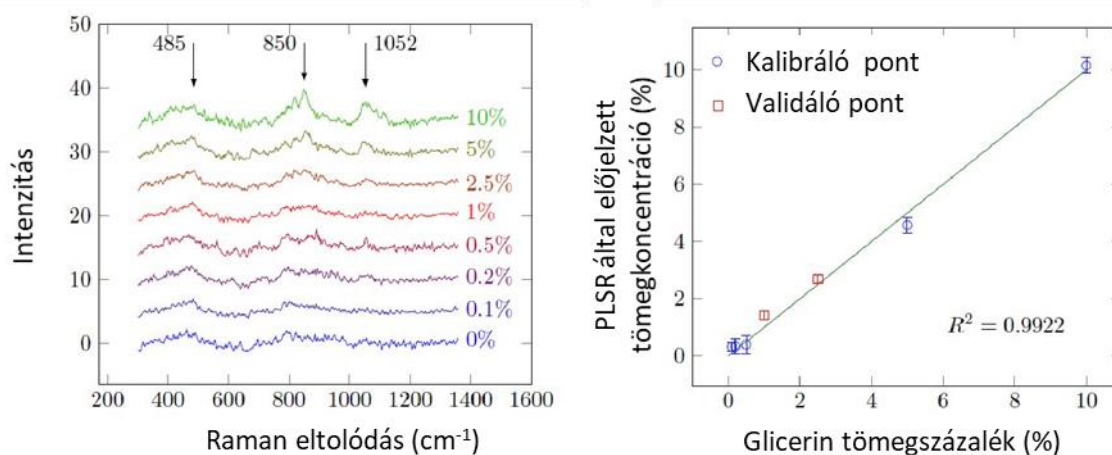
$$RMSE_{\%} = \frac{100}{y_{max}-y_{min}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (6.2)$$

Az RMSECV értéke 2,7%, az RMSEP pedig 3,0% értékűnek adódott, ami az illesztés magas R^2 értékével együtt nagy pontosságot jelez. A meghatározás relatív szórása az alacsony koncentrációkon (<10%) 6 és 16% közötti, nagyobb (>10%) koncentrációk esetén pedig 2-4%. A kimutatási határ a háromszoros szórás kritérium alapján 1,3 térfogat% értékű volt.

A részleges legkisebb négyzetek szerinti regresszió (partial least squares regression, PLSR) az egyik leggyakrabban alkalmazott, adatkompressziót is magába foglaló multilineáris regressziós módszer. A PLSR alkalmazása során mind az X független változókat tartalmazó adatmátrixot és az Y függő változókat tartalmazó adatvektort egy új térbe vetítjük, és ebben az új térben végezzük el a lineáris regressziót [206]. Az új térbe való vetítés során a főkomponens analízistől eltérően a cél nem az adatmátrix varianciájának legjobb leírása, hanem a függő és független változók közötti legjobb korreláció megtalálása.

A PLSR alkalmazása során a spektrumokat és a koncentráció adatokat egy két látens komponenssel leírt térbe vetítettük, mivel az adatpont elhagyásos keresztvalidáció során így kaptuk a legkisebb előrejelzési reziduális négyzetösszeget (prediction residual sum of squares, PRESS). A többváltozós módszer javította a keresztvalidálás (2,1%) és az előrejelzés (2,6%) pontosságát, illetve a kimutatási határ is csökkent, 1,3%-ról 0,5 térfogat%-ra. Bizonyos minták esetén azonban jóval pontatlanabbnak bizonyult; így például a 4% ciklohexánt tartalmazó elegyre az egyváltozós módszer $4,4 \pm 0,7\%$ koncentrációt jelzett elő, ami kb. 10% relatív hibának felel meg, addig a PLSR ugyanerre az elegyre 27% relatív hibával $5,1 \pm 0,5\%$ koncentrációt jelzett.

A glicerinnel való mennyiségi analízise jóval nagyobb kihívást jelentett, mivel Raman szórása sokkal kisebb mértékű, mint a ciklohexané. A 6/7. ábra bal oldalán bemutatott spektrumokon látható, hogy a glicerinnél 485, 850 és 1052 cm^{-1} -nél megfigyelhető sávjai csak a nagyobb koncentrációkon ($>2,5\%$) jelennek meg. Ennélfogva az alacsonyabb koncentrációkon az egyváltozós kalibráció nem használható, a PLS regresszió azonban ebben az esetben is alkalmazható, hiszen a zaj által elfedett információt a látens változók segítségével így is lehetséges kinyerni.



6/7. ábra: Különböző glicerintartalmú minta elegyek SH Raman spektrumai (balra), valamint a glicerinnel való mennyiségi analízise PLSR kalibráció (jobbra)

Kalibráció céljára hat darab, különböző koncentrációjú mintát (0,1, 0,2, 0,5, 5 és 10%) alkalmaztunk, míg az 1,0 és 2,5% glicerintartalmú oldatok validáló pontként szolgáltak. A spektrumokat a PLSR algoritmus futtatása előtt alapvonal-korrekciónak vetettük alá, illetve egy 15-pontos Savitzky-Golay szűrővel is simítottuk. A PRESS értékek négy látens változónál mutattak minimumot, így ennyit alkalmaztunk a kalibráció létrehozásakor, a kettőnél több látens komponens szükségessége az elegy komponensei közötti kölcsönhatásra utalnak. A 6/7. ábra jobb oldalán látható kalibrációs grafikonon látható, hogy validáló pontjaink az egyenes fölött helyezkednek el, vagyis ezeket a koncentrációkat a módszert túlbecsli. Az 1% helyett $1,4 \pm 0,2\%$, a 2,5% helyett pedig $2,7 \pm 0,2\%$ értéket kaptunk. Az RSMECV és RSMEP értékek rendre 3,8 és 21%-nak adódtak, míg a kimutatási határ 0,5 térfogat% volt. Ennek figyelembevételével az 1% glicerintartalmú mintaoldatra kapott nagy hiba nem meglepő, hiszen ennek koncentrációja már a tízszeres szórás kritérium alapján számolt meghatározási határ (1,7%) alá esik.

A mozgó alkatrészt nem tartalmazó, kompakt Raman SHS rendszerünkkel elért pontosság és kimutatási határok hasonlóak a jóval összetettebb felépítésű és folytonos lézerforrásokat alkalmazó, asztali Raman készülékek által elérhető értékeivel. Így például Schweinberg és kutatócsoportja 13-96% ciklohexán tartalmú ciklohexán-toluol elegyeket vizsgáltak [207], arról számolt be, hogy eredményeik 4% hibával voltak terhelve. Voss csoportja egy fehérjetartalmú mintaoldatban kísérte meg többek között a glicerin mennyiségi meghatározását egy kereskedelmi forgalomban kapható, diszperziós Raman spektrométerrel a 0,2 és 5% közötti tartományban [208]. A PLSR módszerrel végzett kalibrációjuknál az RMSEP értéke 3,5% volt.

6.2. Térbeli heterodin LIBS spektrométer építése és tulajdonságainak felmérése

Ebben az alfejezetben egy kétrácsos SHS geometriai optikai és numerikus interferencia modellezési eredményeinket ismertetem. Vizsgálatunk középpontjában a különböző kísérleti paramétereknek a spektrométer teljesítményjellemzőire gyakorolt hatása állt, különös tekintettel a LIBS (atomspektroszkópiái) alkalmazás szempontjából releváns jellemzőkre. Részletesen elemeztük a berendezés által lefedett spektrális tartományt, annak hangolhatóságát, felbontását, érzékenység görbét és az elérhető legrövidebb integrációs időt. Célunk annak elősegítése volt, hogy a spektrométert a jövőben minél könnyebben lehessen adott feladatokra finomhangolni, illetve várható teljesítőképességét előre jelezni.

Amint az köztudott, a spektroszkópiában a frekvencia és a hullámhossz egyaránt alkalmazott mennyiség. Míg az elméleti leírások többsége frekvencia (hullámszám) alapú, addig az optikai spektroszkópia gyakorlatában, így a LIBS és a többi analitikai atomspektroszkópia esetén is, a hullámhossz alapú tárgyalásmód a megszokott. Az UV-látható tartományban működő optikai elemek sajátosságait, illetve a spektrométerek teljesítményjellemzőit is hullámhosszban adják meg. Ennek következtében ebben az alfejezetben egyaránt alkalmazom a hullámhossz és hullámszám mennyiségeket; az interferometrikus számításokat hullámszámban végeztük, de az SHS teljesítményjellemzőit nm egységekben fogom megadni.

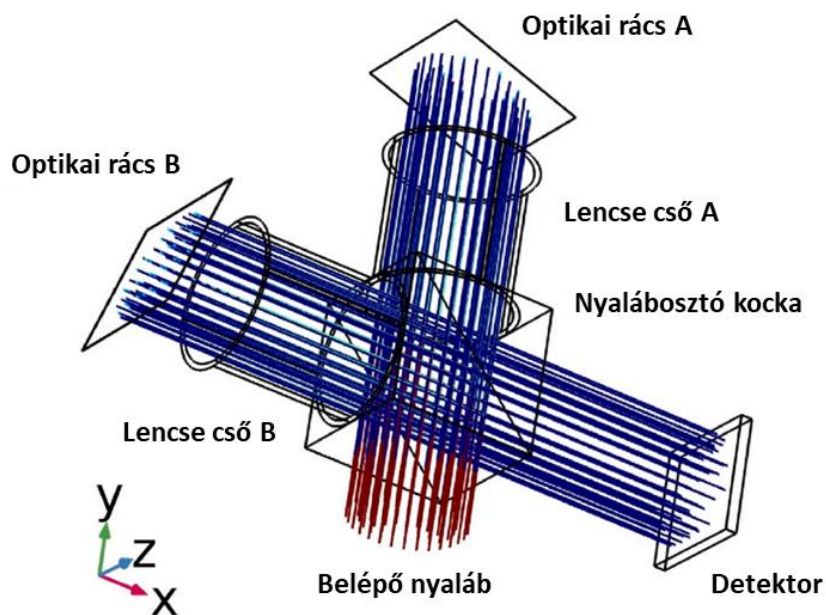
6.2.1. Előzmények és jelentőség

Már a korai SHS építési törekvéseink során is megtapasztaltuk a rendszer finombeállításának nehézségeit. Ez különösen igaz volt, amikor az előző alfejezetben leírt, Raman mérésekre szánt berendezésünket konstruáltuk. Ugyan már a modern SHS megalkotói is adtak elméleti úton számított becsléseket az SHS maximális felbontására [125], mások pedig a lefedhető spektrális tartományt is előre jelezték [120] de ezek a munkák az adott körülmények között elérhető maximális teljesítményjellemzők megadására helyezték a hangsúlyt, azok trendszerű leírásával nem foglalkoztak.

Mivel az SHS szakirodalom elsősorban új optikai elrendezések és alkalmazások fejlesztésére fókuszál, így nem meglepő, hogy nem állt rendelkezésünkre olyan összefoglaló munka, mely a kísérleti paraméterek és az SHS teljesítményjellemzői között fennálló összefüggéseket írta le. A szakirodalom ilyen hiányosságának pótlására célul tűztük ki, hogy elsősorban elméleti módon, modellek segítségével megvizsgáljuk a rendszer fizikai paraméterei és a teljesítményjellemzők közötti összefüggéseket.

6.2.2. Az alkalmazott modellek és kiértékelési eljárások

A geometriai optikai modellezés során a Comsol Multiphysics v5.5 programcsomagban a geometriai optikai felület (geometrical optic surface) és a sugárkövetési (ray tracing) modulokat alkalmaztuk. Adott elrendezés érzékenységének, spektrális tartományának és időbeli diszperziós tulajdonságainak modellezése során nem szekvenciális sugárkövetési modellünkkel paraméter pásztázásokat (parametric sweep) hajtottunk végre, melyek során 331 db különálló, hatszöges elrendezésű sugárból álló, síkhullám közelítésű, monokromatikus kollimált belépő nyalábot alkalmaztunk. Az optikai rácsok paramétereinek megadásakor a Thorlabs cég (USA) katalógusában feltüntetett 150, 300 és 600 mm^{-1} rácsállandójú és 500 nm-es „blazing” hullámhosszúságú (az a hullámhossz, amin az optikai rács a legjobb hatásfokkal működik) optikai rácsok adatait vettünk alapul. A rácsok síkját teljesen függőlegesen tartottuk (az α döntési szög 0° volt), felszínük közepének nyalábosztó közepétől mért távolsága (a spektrométer karhossza) minden esetben egyenlő volt, és a négyzetes képalkotó felülettel bíró detektor és nyalábosztó közepe közötti távolságot is ezzel egyezőnek választottuk.



6/8. ábra: A kétrácsos SHS elrendezés geometriai alapú, nyalábkövetési Comsol modellnek a sematikus ábrája

A spektrométer karhosszát 50, 75 és 100 mm között változtattuk, a rács forgatási szögét (az optikai rács felszíne és az optikai főtengely által bezárt szög, az óramutató járásával ellentétes irányban mérve, a forgástengelyt az optikai rács felszínének középvonalában elhelyezve) 65 és 90° között változtattuk. Amennyiben azt külön nem jelzem, a további modellezési eredmények 20 mm átmérőjű belépő nyaláb első diffrakciós rendjére és 20 mm oldalhosszúságú detektor

chipe vonatkoznak. Futtatásainkat nagy finomságú, fizika által kontrollált hálórendszert (extra fine physics controlled mesh) alkalmazva, a gyakorlati szempontból fontos látható spektrum tartományban (400-700 nm) végeztük. Modellünk háromdimenziós ábrája a 6/8. ábrán látható. Annak céljából, hogy megakadályozzuk a szórt („kóbor”) nyalábok detektorra való eljutását az elrendezést lencsecsövekkel egészítettük ki.

Az interferencia mintázat modellezése során a Matlab programcsomag alap moduljait használtuk fel. Számításaink alapvetően a Harlanderék által leírt, a dolgozat irodalmi bevezetőjében (2.2 alfejezet) ismertetett egyenletein alapultak [125], azzal a különbséggel, hogy a Fizeau frekvencia számításához a közelítő képlet helyett az egzakt formulát alkalmaztuk, ami az alábbi egyenlethez vezetett,

$$I(x, y) = \int_0^{\infty} B(\sigma) [1 + \cos\{2\pi[4f_x(\sigma)x + 2\alpha y]\}] d\sigma \quad (6.3)$$

ahol $f_x(\sigma)$ a σ hullámszámú fotonok által létrehozott, (2.2) egyenlet szerint számolt, pontos Fizeau frekvenciát adja meg. Az általunk alkalmazott formula előnye, hogy lehetővé teszi a különböző rácsállandójú rácsok összehasonlítását is.

Számításaink során csak az első diffrakciós rendet vizsgáltuk, és feltételeztük, hogy az optikai rácsok normálisának az optikai főtengellyel bezárt szöge azonos, továbbá mindkét optikai rácsot függőlegesnek tekintettük, vagyis forgástengelyeik és az optikai y tengely által bezárt (α) szög egyaránt 0° volt. A Littrow hullámhosszat a geometriai optikai modellhez hasonlóan 500 nm-re állítottuk.

A számításaink során alkalmazott spektrális sűrűségfüggvény, másnéven a belépő spektrum, egy mesterségesen generált adatsor volt, mely számos, egymástól 100 cm^{-1} -re elhelyezkedő, 2 cm^{-1} félértékszélességű és egységnyi intenzitású Gauss görbéből állt. Az adatvektor $4n+1$ pontból állt, ahol n az alkalmazott detektor egy sorában lévő pixeleinek száma. Az ekkora mértékű túlmintázással a célunk a korlátozott mintavételből eredő hibák elkerülése volt.

Mivel a Littrow hullámhossztól egyenlő távolságra lévő spektrumkomponensek ($\lambda_0 + \sigma_i$ és $\lambda_0 - \sigma_i$) azonos f_x térbeli frekvenciájú mintázatot hoznak létre, és az általunk vizsgált szimmetrikus SHS elrendezésben ($\alpha = 0^\circ$) ezek nem megkülönböztethetők [120], ezért a spektrumvonalak elfajulásának elkerülése érdekében limitáltuk a belépő spektrumot. A belépő spektrum alsó határát a Littrow hullámhossz, a felsőt pedig a detektorra leképezhető legnagyobb Fizeau frekvencia szabta meg. A fenti megkötések valós kísérleti körülmények között színszűrők alkalmazásával könnyen reprodukálhatók.

Az interferenciamintázat leképezésére egy n sorból és oszlopból álló, a szenzor felületét teljes egészében kitöltő négyzetes pixeleket tartalmazó négyzetes detektort alkalmaztunk.

A futtatások során n értékét 256, 512, 1024 és 2048 között változtattuk. A detektor fizikai oldalhosszának méretét a szimulációk során 5, 10, 15, 20 és 25 mm-re állítottuk. Az alulmintázási problémák elkerülése érdekében az interferogram intenzitások $4n+1$ -szer $4n+1$ pozícióban lettek kiszámolva, és a detektor pixel intenzitása 25, a detektorpixel területére eső rácspont intenzitásának összegeként volt származtatva, az éleken és sarkokon található rácspontok a detektor több pixelének intenzitásához is részlegesen hozzájárulnak. Mivel a tanulmányban nem volt célunk a detektorzaj hatásának vizsgálata, így az interferencia mintázatokat azzal nem terheltük.

A spektrumok visszanyerésére Fourier-transzformációt (fast Fourier transformation, FFT) alkalmaztunk, és mivel a detektor pixeleinek számát mindig kettő hatványa volt, így nem volt szükség az interferenciamintázat interpolációjára. A Fourier transzformációt a detektor minden során végrehajtottuk, majd az így kapott spektrumokat összegeztük, ami futtatásonként egy-egy visszanyert spektrumot eredményezett. Annak érdekében, hogy egyértelműsítsem a detektor pixelei és az interferencia mintázatból FT-val visszanyert spektrumok adatpontjai közötti különbségtételt, ezért az utóbbira inentől kezdve a rekesz (bin) elnevezést használom. A rekeszek és a hullámhosszak közötti összefüggés (hullámhossz kalibráció) felállítására a fésűszerű belépőspektrum első és utolsó, ismert hullámszámú csúcsát alkalmaztuk. A spektrumcsúcsok hullámszámai egyenes arányosságot mutatnak megfigyelési rekeszeik sorszámával, így a visszanyert spektrum minden rekeszéhez könnyen hozzárendelhetünk egy hullámszámot, amit aztán könnyen a gyakorlati spektroszkópia szempontjából fontos hullámhosszá konvertálhatunk.

6.2.3. A kísérleti elrendezés

A 6/9. ábrán látható kísérleti rendszerünket a modellezés során alkalmazotthoz nagyon hasonló elrendezésben építettük meg. Az alap optomechanikai vázat egy SM-1 menetekkel ellátott, 30 mm oldalhosszú optikai kocka alapú Thorlabs optomechanikai keretrendszer szolgáltatta [142]. Az 500 nm blazing hullámhosszúságú reflektív optikai rácsokat (600 mm^{-1} GR25-0605 és 300 mm^{-1} GR25-0305, Thorlabs, USA) mikrométercsavaros pozícionálókkal ellátott foglalatokban rögzítettük (KM100S Thorlabs, USA), amelyeket számítógépes vezérlésű, piezomotoros forgatókra (Elliptec 8, Thorlabs, USA) helyeztünk. Az elrendezés közepére egy 50:50 arányú nyalábosztó kocka (CCM-BS013/M, Thorlabs, USA) került. A spektrométer kalibrációjára használt higany-argon spektrális kalibráló lámpa (Hg-1, Ocean Optics, Egyesült Királyság) fényét egy $400 \mu\text{m}$ magátmérőjű száloptikával (M28L01, Thorlabs, USA) vezettük egy száloptikás kollimátorba (RC12SMA-F01, Thorlabs, USA), ami a 12 mm átmérőjű

kollimált nyalábot a spektrométer belépő nyílásához vezette. Az interferencia mintázatok rögzítésére egy 2,3 megapixeles monokromatikus CMOS kamerát (CS235MU, Thorlabs, USA) alkalmaztunk.



6/9. ábra: Kísérleti térbeli heterodin spektrométerünk központi része

6.2.4. A lefedett spektrális tartomány, hangolhatóság és a felbontás vizsgálata

Egy LIBS-SHS rendszer teljesítményjellemzőinek korlátait a geometriai és interferometriai körülmények együttesen határozzák meg. Ezen felül bizonyos teljesítményjellemzők közvetve vagy akár közvetlenül is hatással vannak egymásra. Ennél fogva a következő alfejezetekben a geometriai és interferometrikus modellek által kapott eredményeinket egymással összefüggésben mutatom be.

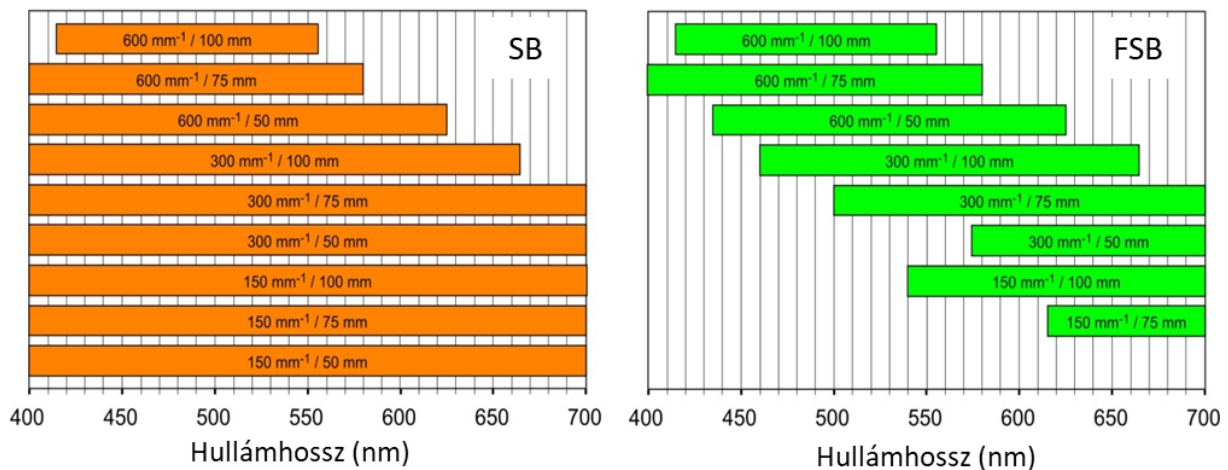
Spektrális lefedettség. Analitikai szempontból a spektrométer által lefedett spektrális tartomány (spectral bandpass, SB) és még inkább a zavarmentesen, spektrális rendek átfedésétől szabad spektrális tartomány (free spectral bandpass, FSB) kiemelt fontosságú, hiszen közvetlenül korlátozza a gyűjthető spektroszkópiai információt. Szélesebb spektrális tartomány megfigyelése esetén ugyanakkor arányosan nagyobb pixelfelbontásra is szükségünk van ahhoz, hogy fenntartsuk az atomspektroszkópiában szükséges minimális felbontást. Itt jegyzem meg még meg, hogy a diffrakciós rendek átfedése általánosan komoly problémát jelent a

kompakt spektrométerekben, legyen szó akár interferometrikus, akár diszperziós berendezésről [209]. A probléma kezelésére általában optikai rendszűrőket vagy térbeli szűrést alkalmaznak.

Egy SHS-ben a geometriai körülmények mellett az interferogram mintázása is hatással van az elérhető SB-re. A geometriai optika alapján csak azok a nyalábok járulhatnak hozzá a mért intenzitáshoz, amelyek ténylegesen eljutnak a detektorra. Az optikai rácsokon bekövetkező diszperzió után a különböző hullámhosszú spektrális komponensek eltérő irányban haladnak tovább az optikai elrendezésben, tehát az optikai rácsok rácsállandója, forgásszöge és „blazing” szöge (az optikai rács fűrészfogszerű mintázatának a rácsfelszínnel bezárt szöge), valamint a spektrométer karhossza szabja meg, hogy mely hullámhosszak jutnak el a detektorra. Az interferometrikus számolásoknál (ahol a geometriai megfontolások nem érvényesülnek) az SB értékét a detektoron leképezhető legnagyobb Fizeau frekvenciájú mintázat szabja majd meg, amit a detektor pixelek fizikai mérete mellett az alkalmazott rácsok tulajdonságai is befolyásolni fognak. A tényleges, kísérletileg is lefedhető spektrális tartomány a két megközelítés által szolgáltatott tartományok keresztmetszete lesz.

A lefedhető spektrális tartomány geometriai optika általi limitációjának vizsgálatát a gyakorlati szempontból is nagy fontosságú látható tartományon (400-700 nm) végeztük. Szimulációink során a 20 mm átmérőjű belépő nyalábot alkalmaztunk, ami megegyezett a négyzetes alakú detektor oldalhosszával, és az optikai rácsok normálisa és az optikai főtengely által bezárt θ szög megegyezett a rácsok blazing szögével (a különböző rácsállandójú rácsok esetén eltért). Ezen beállítások között vizsgáltuk a karhosszak és a rácsok rácsállandójának hatását. Az SB definiálásakor azt a legkisebb és legnagyobb hullámhosszat vettük alapul, aminek első diffrakciós rendje a vizsgált tartományon belül legalább 10%-os érzékenységet mutatott, vagyis a nyalábok 10 %-a elérte a detektor felületét. Az FSB-t az SB azon szakasza adta meg, ahol nem volt átfedés az első és második diffrakciós rendek között.

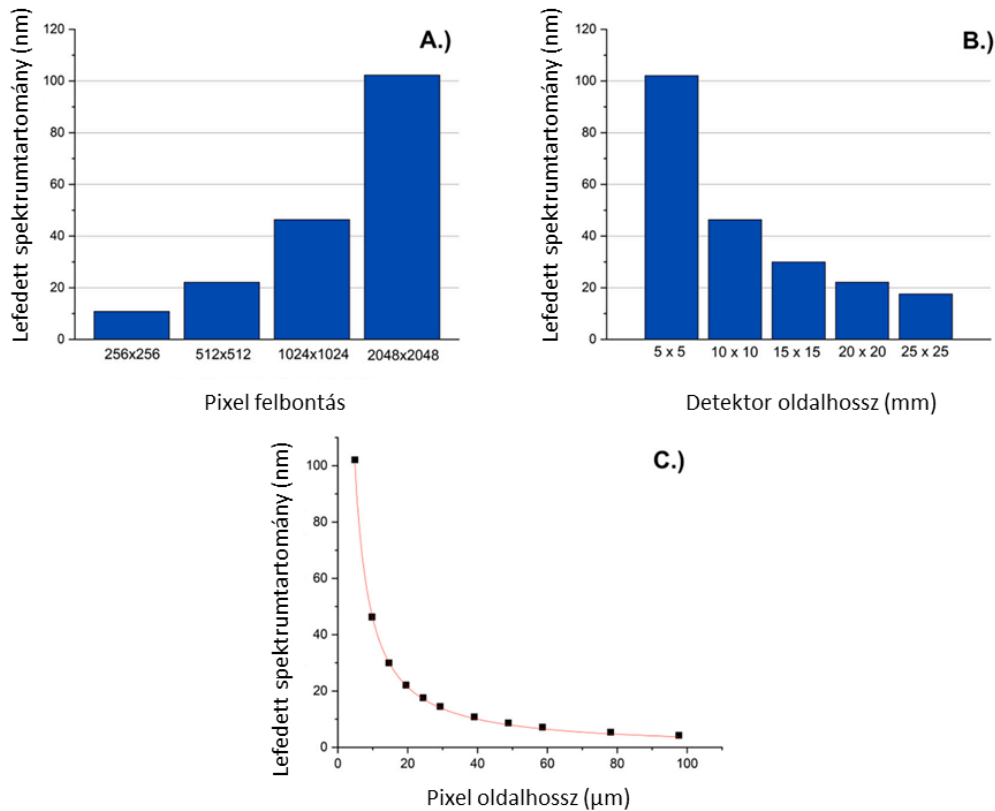
A 6/10. ábrán bemutatott eredmények alapján látható, hogy a karhossz és a rácsállandó növelésével az SB jelentősen csökken, ugyanakkor az FSB minden esetben 100-200 nm-nek adódott, amik a legnagyobb rácsállandójú és karhosszú esetek kivételével jelentősen kisebbek. A 300 és 150 mm^{-1} állandójú rácsok esetén az FSB értéke növekszik a karhosszal, míg ez a trend a 600 mm^{-1} -es rácsok esetén megfordul. Megfigyelhető továbbá, hogy az FSB a karhossz és a rácsállandó növelésével folyamatosan a kisebb hullámhosszak felé tolódik el.



6/10. ábra: Az optikai modellezés által előjelzett teljes lefedhető spektrális tartomány (SB, balra) és a második diffrakciós rend spektrális zavarása nélkül lefedhető tartomány (FSB, jobbra)

Eredményeink alapján megállapítható, hogy a diffrakciós rendek átfedése miatt jelentkező spektrális zavarások elkerülése érdekében a spektrális szűrők alkalmazása alapvető fontosságú. Az SHS kompakt kialakítása (rövid karhosszak) ugyanakkor alapvetően nem korlátozza a spektrométer teljesítményét, hiszen az FSB összemérhető egy hasonló méretű, kompakt (75-100 mm fókuszhosszú), a LIBS spektroszkópiában elterjedten használt, lineáris CCD detektorral ellátott és kb. 0,1 nm felbontású diszperziós spektrométerekével.

Interferometrikus modellezésünket 300 mm⁻¹-es rácstra végeztük el, a rácscok forgásszögét úgy választottuk meg, hogy a Littrow hullámhossz 500 nm legyen, ami egybeesett a geometriai optikai modellezés során alkalmazott blaze hullámhosszal. Vizsgáltuk a detektor felbontásának és oldalhosszának hatását. A 6/11. ábra *a.)* és *b.)* grafikonjain tisztán látható, hogy a két vizsgált paraméter szignifikáns hatással van az SB-re. Adott detektorméret esetén a pixelfelbontás növelésével nő a lefedett tartomány, míg adott pixelfelbontású detektor használatakor akkor tapasztaltuk az SB növekedését, amikor a detektor oldalhosszát csökkentettük. Ez a két tendencia azt sugallja, hogy a lefedett spektrális tartomány valójában a detektorpixelek fizikai méretétől függ. Ezt a 6/11. ábra *c.)* grafikonja is alátámasztja. Az adatpontok igen jó közelítéssel illeszthetők egy reciproknak függvénynek. Ez az eredmény nem teljesen meglepő, hiszen az interferencia oldaláról a legnagyobb leképezhető Fizeau frekvencia az, ami megszabja a lefedhető spektrális tartományt, és minél kisebb pixeleket alkalmazunk, annál nagyobb térbeli frekvenciájú mintázat válik leképezhetővé.



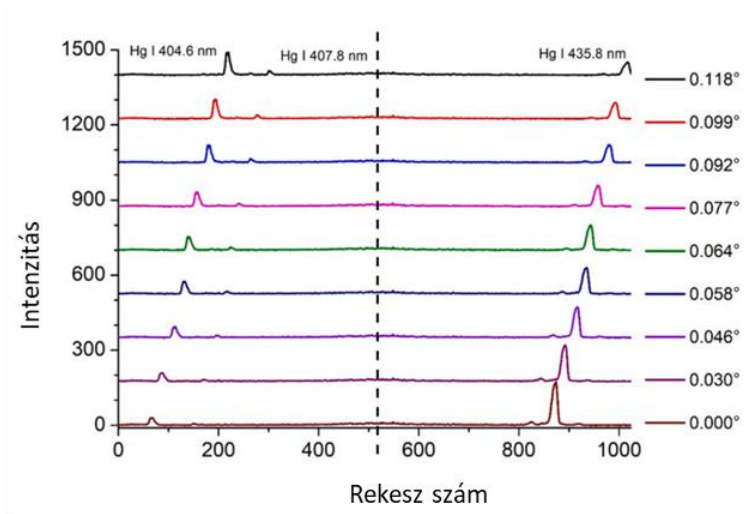
6/11. ábra: Különböző detektor paraméterek hatása az SB-re.

A.) detektor felbontása (10×10 mm chipméret), B.) detektor méret (1024×1024 pixelfelbontás), C.) a detektor négyzetes pixeleinek oldalhossza

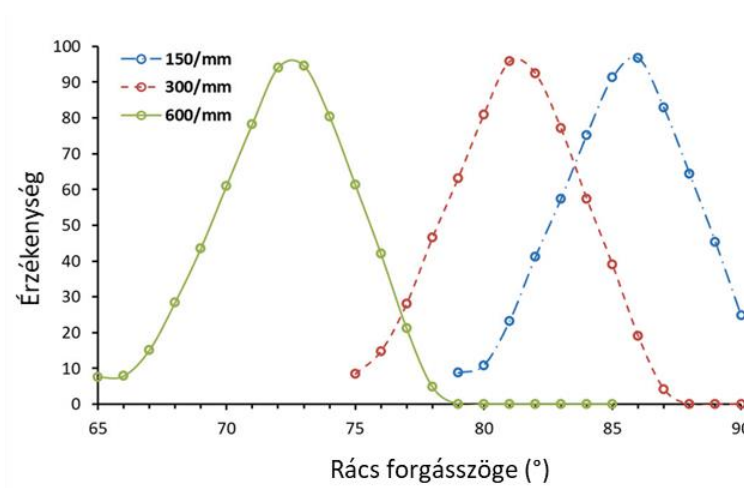
Geometriai optikai és interferometrikus modellezéseink eredményeit összehasonlítva kijelenthető, hogy a spektrométer által lefedhető spektrális tartományt a Fizeau frekvencia mintázási limitációja miatt leginkább a detektor jellemzői korlátozzák. A vizsgált körülmények között, 300 mm^{-1} rácsállandójú optikai rácsok és kis oldalhosszú (10 mm oldalhosszúságú), de nagy felbontású (2048×2048) detektorral elért legnagyobb SB értéke 100 nm körülnek adódott. Itt jegyzem meg, hogy a kis detektor pixelek az interferometrikus spektroszkópiában nem feltétlenül jelentik az érzékenység csökkenését, mivel az adott hullámhossz által létrehozott periodikus jel számos, egymástól egyenlő távolságra lévő detektor pixelen is megjelenik (multiplex előny) [108].

Hangolhatóság. Az SHS-ek más hullámhossz tartományban való alkalmazása a berendezések hangolásával lehetséges, amit az egymást keresztező hullámfrontok metszési szögének megváltoztatásával érhetünk el. A hangolást a gyakorlatban az egyik vagy mindkét rács függőleges (a rácsok vonalkázására merőleges) tengely menti elforgatásával érhetjük el [108,114]. Mindkét rács forgatása esetén a forgatás irányának ellentétesnek kell lennie, ellenkező esetben a hullámfrontok metszésszöge nem fog változni. Kísérleti tapasztalataink

szerint az SHS hangolása igen érzékeny a rácsok forgási szögére, hiszen már az egyik rács kismértékű elforgatása is az 6/12. ábrán látható módon az SB jelentős eltolódásával jár.



6/12. ábra: A spektrális tartomány kísérleti úton tapasztalt eltolódása az egyik optikai rács elforgatásának hatására (döntött optikai rácsokat alkalmazva)

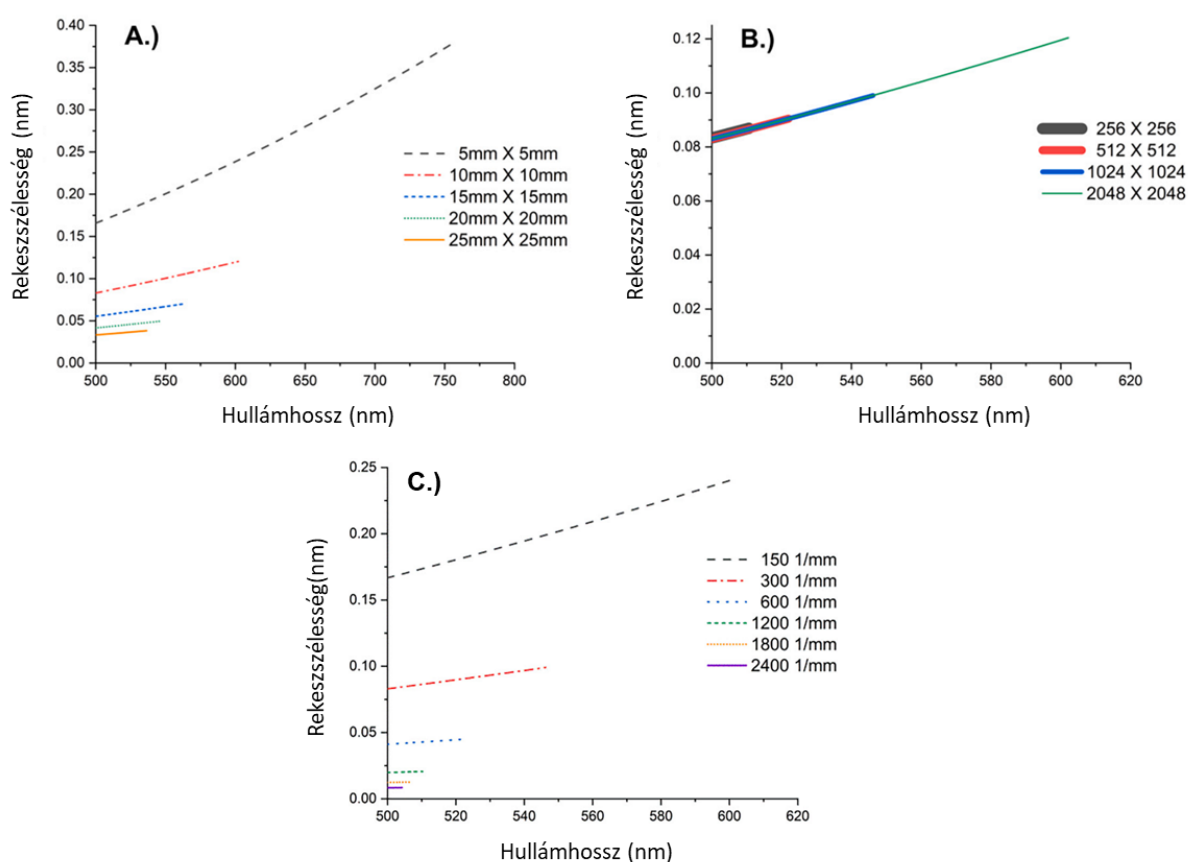


6/13. ábra: Az 500 nm-en mért relatív érzékenység változása az optikai rácsok azonos irányba történő elforgatásának függvényében. Spektrométer karhossz: 50 mm

Az elhangolás ugyanakkor az érzékenység csökkenésével járhat, hiszen az optikai rácsok csak a blazing hullámhossz környékén működnek igazán hatékonyan. Abban az esetben, amikor a Littrow hullámhossz és a blazing hullámhossz különbözik, az SHS érzékenysége nagyban csökken, így kimondhatjuk, hogy az SHS érzékenysége és hangolása erősen összefügg. Ezt támasztják alá az 6/13. ábrán bemutatott görbék is, amelyek a detektort elérő 500 nm-es belépő nyalábok számának változását illusztrálják az 500 nm blazing hullámhosszúságú rácsok forgásszögének függvényében. A rácsok azonos irányba való forgatása nem befolyásolja a hangolást, de a nyalábok detektort elérő hányada csökken. Az ábrán látható, hogy a hangolás

komoly hatással van az SHS érzékenységére, már néhány fokal elforgatás is az érzékenység 50% romlását is eredményezheti.

Spektrális felbontás. A kísérleti paraméterek felbontásra gyakorolt hatásának jellemzésére bevezettük a rekeszszélesség fogalmát, amit a szomszédos rekeszek hullámhosszainak különbségeként definiáltunk, és a legkisebb érzékelhető hullámhossz különbséget adja meg. Mivel az előzőkben már láttuk, hogy a detektor felbontásának és a detektor méretének kihatása van a lefedett spektrális tartományra, valamint a szakirodalomból az is ismert, hogy az alkalmazott optikai rácsok rácsállandóinak nagy hatása van az SHS-sel rögzített spektrumok felbontására [120,132], így vizsgálatunk tárgyát ezen három paraméter hatásának vizsgálata képezte.



6/14. ábra: A detektor pixel felbontásának hatása a spektrális felbontásra az interferometrikus modell alapján, 10×10 mm oldalhosszúságú detektorral és 300 mm⁻¹ állandójú ráccsal számolva (A).

A detektor oldalhossz hatása a spektrális felbontásra az interferometrikus modell alapján, 2048×2048 pixeles detektorral és 300 mm⁻¹ állandójú ráccsal számolva (B)

Az optikai rácsok rácsállandójának hatása a spektrális felbontásra az interferometrikus modell alapján 10×10 mm oldalhosszúságú és 2048×2048 pixeles detektorral számolva (C)

Modellezésünk során először a rekeszszélesség hullámhosszfüggésére figyeltünk fel, ami annál nagyobb mértékű, minél szélesebb a lefedett tartomány. Állandó pixelfelbontás mellett a detektor fizikai mérete és a rekeszszélesség kapcsolatát a 6/14. ábra a.) grafikonja mutatja be,

elmondható, hogy minél nagyobb a detektor fizikai mérete, annál jobb az elérhető felbontás, ez állandó pixelszám esetén természetesen a vizsgált tartomány csökkenésével jár együtt. Ezek után a 6/14. ábra b.) grafikonján bemutatott eredmények sem értek váratlanul minket, ugyanis azonos méretű, de eltérő pixelszámú detektorok felbontását azonosnak találtuk, különbség csak az általuk lefedett tartomány szélességében volt. Az optikai rácsok rácsállandóinak hatása a 6/14. ábra c.) grafikonján látható. A detektormérethez hasonlóan a rácsállandó növelése is a felbontás javulásával és a lefedett tartomány csökkenésével járt.

Eredményeink alapján nagy fizikai méretű detektorok és nagy rácsállandójú rácsok alkalmazásával keskeny spektrális tartományokon akár pár pm-es felbontás is könnyen elérhető lehet. Ez a felbontás elégséges izotópszелеktív LIBS mérésekhez is, hiszen például a prócium és deutérium H_{α} Balmer vonala között 170 pm, a ^{235}U és ^{238}U 424,4 nm hullámhosszúságú vonalai között 25 pm különbség van.

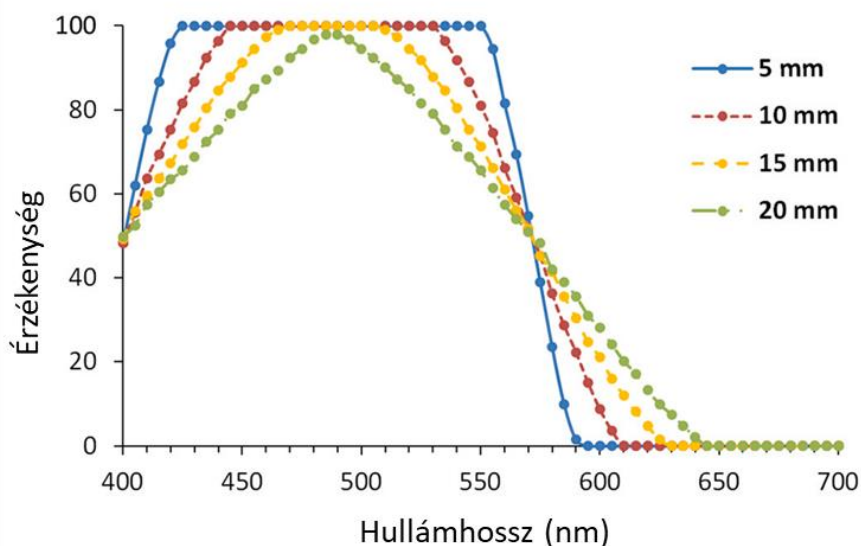
6.2.5. Az érzékenység vizsgálata

A többi spektrométer típushoz hasonlóan az SHS érzékenysége is számos paramétertől függ, amelyek együttes hatásának leírására az ún. műszerfüggvényt (instrumental function) szokás alkalmazni. Ennek lefutása rendszerint erősen függ a hullámhossztól. A befolyásoló tényezők között az optikai elemek transzmissziója, a detektor érzékenység görbéje, a leképező optika torzítása, az interferometrikus érzékelésben résztvevő detektorpixelek mérete és száma, valamint geometriai tényezők egyaránt szerepelnek. Mindezen hatások miatt az érzékenység talán az SHS legösszetettebb teljesítményjellemezője.

Az érzékenységet befolyásoló geometriai tényezőket a sugárkövetési modellünkkel vizsgálva meg tudtuk állapítani, hogy adott geometria mellett a belépő nyalábok hány százaléka jut el a detektor felszínére. Korábban már láthattuk, hogy a várakozásoknak megfelelően a blazing hullámhossz relatív érzékenysége akkor maximális, amikor a rács forgásszöge megegyezik a rács blazing szögével. Mivel szimulációink során valós optikai rácsok adatait használtuk fel, így látható, hogy a blazing szög a rács rácsállandójával arányosan változik. Ez a tendencia nem változik akkor sem, ha változtatjuk a spektrométer karhosszát. Ezek alapján elmondható, hogy a legjobb érzékenység előreláthatóan akkor érhető el, ha a rácsok forgásszöge megegyezik blazing szögükkel.

A belépő nyaláb és a detektor relatív mérete egy másik geometriai körülmény, ami erőteljesen befolyásolhatja az érzékenységet, különösen a hullámhossz függvényében, amint azt a 6/15. ábrán is megfigyelhetjük. Az itt bemutatott szimulációnk során a detektor méretét (20 mm) és a rácsok forgásszögét (blazing szög) állandó értéken tartottuk, miközben a belépő

nyaláb átmérőjét és hullámhosszát folyamatosan változtattuk. Látható, hogy a belépő nyaláb átmérőjének csökkentése (azonos foton fluxus esetén) nagyban befolyásolja az SHS érzékenységének hullámhosszfüggését. Már a 15 mm átmérőjű nyaláb esetén is megjelenik egy olyan hullámhossz tartomány, amelyen a relatív érzékenység maximális és állandó, ezen platonak a szélessége a belépő nyaláb átmérőjének csökkentésével folyamatosan szélesedik. Ugyanakkor belépő nyaláb átmérőjének csökkenésével az érzékenység lecsengésének mértéke is növekszik. Ennek oka abban rejlik, hogy a kisebb átmérőjű diffraktált nyalábok akkor is teljes keresztmetszetükkel a detektor felületére eshetnek, ha irányuk nem teljesen párhuzamos az optikai főtengellyel. Ugyanakkor a kisebb átmérőjű, a detektor szélére eső nyalábok irányát kisebb mértékben kell megváltoztatni ahhoz, hogy teljes keresztmetszetükkel a detektor mellé vetüljenek, aminek következtében a lefedhető spektrális tartomány is csökken. A szimuláció futtatását más karhosszakkal és rácsállandójú rácsokkal elvégezve is hasonló trendeket figyeltünk meg.



6/15. ábra: A belépő nyaláb átmérőjének és a hullámhosszának hatása az érzékenységre (nyalábkövetési modellünk alapján 20 mm oldalhosszúságú detektorral, 600 mm^{-1} rácsállandóval és 50 mm spektrométer karhosszal számolva)

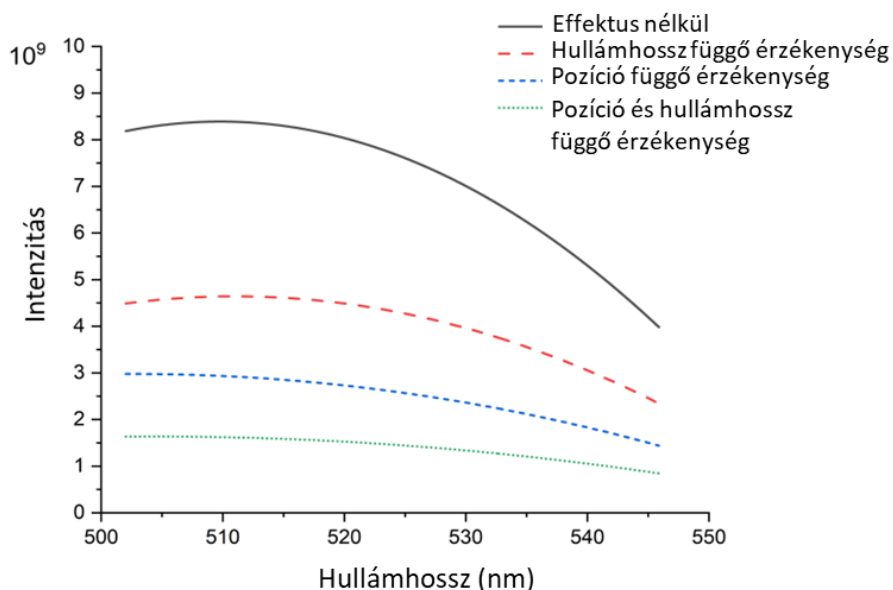
A különböző karhosszakkal és rácsállandójú optikai rácsokkal ellátott SHS elrendezések érzékenységének összehasonlítására geometriai modellünk segítségével kiszámítottuk a detektorfelületre jutó kumulatív intenzitást különböző FSB-jű elrendezések mellett. Ezt a hullámhossztartományba eső, és a detektor felületét elérő sugarak összeszámlálásával értük el. Ezen kumulatív intenzitásoknak az FSB szélességével normált értékeit a 6/1. táblázat foglalja magába.

Spektrométer karhossz	Rácsállandó		
	150 mm ⁻¹	300 mm ⁻¹	600 mm ⁻¹
50 mm	0	1803	2569
75 mm	1074	2654	2170
100 mm	1825	2728	1636

6/1. táblázat: A spektrométer karhossz és a rácsállandó hatása a detektort elérő relatív fényteljesítményre a spektrális zavarás nélkül lefedhető spektrális tartományban

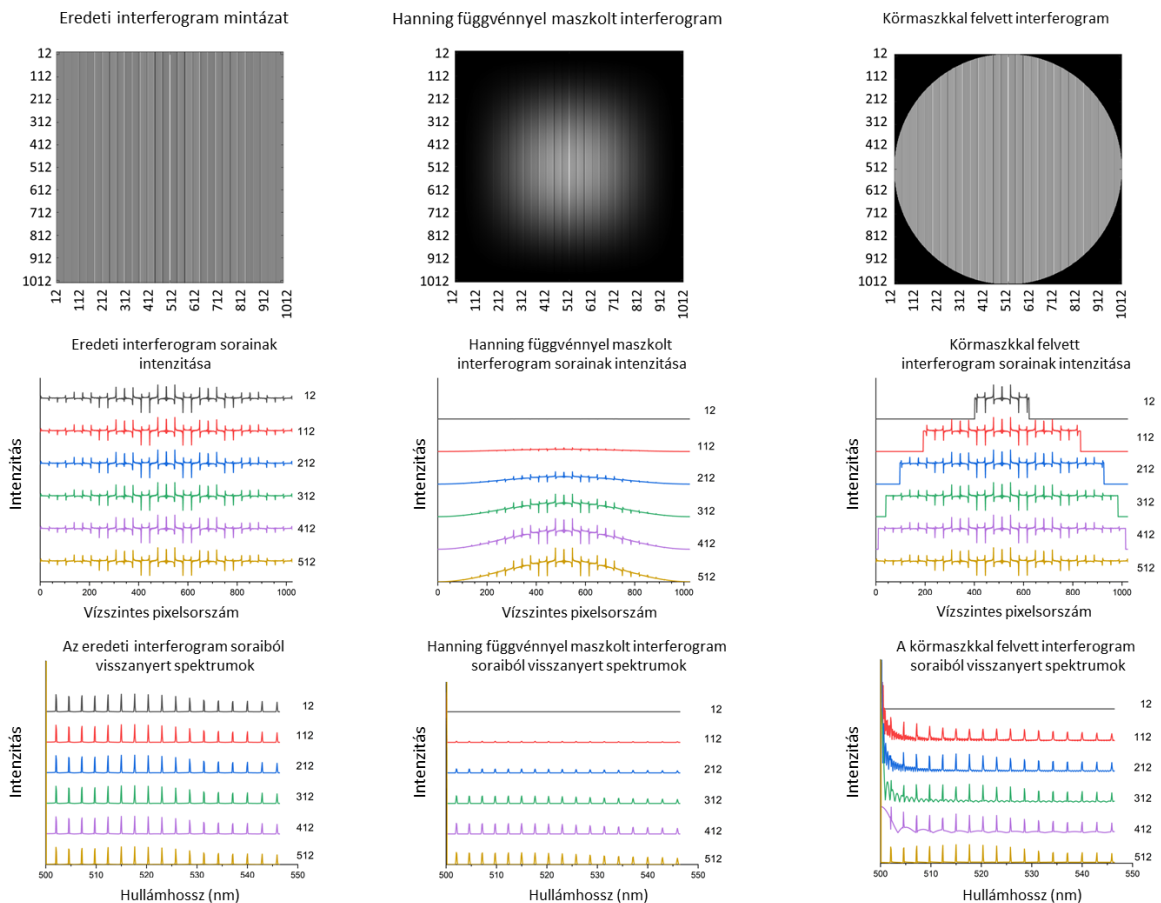
Meglepetésünkre a legjobb érzékenységet nem a nagyjából 500 nm (blazing hullámhossz) körül centrált FSB-t biztosító, 600 mm⁻¹ állandójú rács adta. Ez valószínűleg annak a következménye, hogy az érzékenységet leíró maximumgörbe az optikai rácsok rácsállandójának és a spektrométer karok hosszának növelésével keskenyedik. Ezáltal az ideális eredményt akkor kapjuk, ha az FSB közepe közel helyezkedik el a blazing hullámhosszhoz és az érzékenység hullámhosszfüggése se túl nagy.

Interferometrikus számításaink során a fentebb említett fésűszerű, Gauss csúcsokból álló belépő spektrumot alkalmaztunk, és négy, az intenzitást befolyásoló tényezőt vizsgáltunk. Ezek egyike az interferometrikus érzékelés következtében kialakuló hullámhosszfüggő érzékenység. Természetesen a detektor hullámhosszfüggő érzékenysége is hatással lesz a kialakuló interferencia mintázatra, így az abból visszanyert spektrumokra is. A 400-700 nm tartományban a legtöbb detektor érzékenységgörbéje nem tartalmaz nagy változásokat, így a vizsgált, nagyjából 100 nm széles tartományon is elég laposnak tekinthető. Számításaink során a kísérleti elrendezésünkben használt kameránk konkrét érzékenységgörbét alkalmaztuk. Az interferenciamintázat nem megfelelő leképezésének következtében a detektorpixelek gyakran nemcsak hullámhossz, hanem ún. pozíciófüggő érzékenységgel is rendelkeznek. Ez a gyakorlatban az intenzitás csökkenését hozza magával, a mintázat szélei felé haladva. Ezt szimulációink során Hanning függvény alkalmazásával imitáltuk. Hasonló esetet jelent, amikor a mintázat egyenletes kivilágítású, de csak részlegesen tölti ki a detektorfelszínt. Végül, de nem utolsósorban, megvizsgáltuk az interferogram sorok összegzésének a hatását, amit az itt vizsgált szimmetrikus SHS elrendezés esetén a gyakorlatban a jel/zaj arány nagymértékű javítására alkalmazhatnak.



6/16. ábra: A visszanyert spektrumok interferometrikus modell (10×10 mm méretű és 1024×1024 pixelt tartalmazó detektor 300 mm⁻¹ állandójú ráccsal) által előjelzett hullámhosszfüggő érzékenységek a torzítatlan, hullámhossz és/vagy pozíciófüggő érzékenységgel terhelt interferencia mintázatok esetén

A fenti tényezők interferometrikus modellünk alapján előjelzett hatásait a 6/16. és 6.17. ábra foglalja össze. Amint az a 6/16. ábrán is egyértelműen megfigyelhető, modellünk szerint az érzékenység akkor is erős hullámhosszfüggést mutat, ha a rendszert nem terheljük külön torzító hatásokkal. Az érzékenység a Littrow hullámhossztól távolodva folyamatosan csökken, és az SB szélé felé kb. az eredeti felére csökken. Ez a viselkedés feltehetően annak tudható be, hogy az interferometrikus érzékelés miatt az SHS a különböző hullámhosszakat eltérően mintavételezi. Ez az intenzitástorzulás természetesen akkor is jelen van, ha pozíció és/vagy hullámhosszfüggő érzékenységgel terheljük a rendszert, azok hatása ezzel együtt érvényesül, ami a rendszer nagymértékű érzékenységsökkenésében nyilvánul meg. Ugyanakkor érdekes megjegyezni, hogy szimulációink szerint a fenti két torzító hatás csökkenti a relatív érzékenységkülönbségeket a vizsgált tartományon.



6/17. ábra: A különböző leképezések hatása a fésűszerű belépő spektrum által létrehozott interferenciamentázat soraira és a belőlük visszanyert spektrumokra

A különböző leképezések okozta torzulások esetén külön vizsgáltuk az egyenletesen, teljes mértékben kitöltött detektorfelszín, a pozíciófüggő érzékenység és a nem teljes kitöltés eseteit. Amint az a 6/17. ábrán látható, a teljes kitöltés esetén bármelyik sort is választjuk ki az FT után azonos spektrumot kapunk vissza. A Hanning függvényvel maszkolt mintázat különböző sorai láthatóan eltérő intenzitású spektrumokat adnak, de közelebbről megvizsgálva megállapítottuk, hogy a spektrumon belüli intenzitásarányok nem változnak. Ennek ellenkezője volt megfigyelhető a körkörösen maszkolt intenzitások esetén. A különböző sorok által prezentált spektrumok csúcsainak magasságában nem láttunk változást, de a spektrum erőteljes torzulása volt megfigyelhető.

Ezen megfigyelések egybecsengenek nemcsak várakozásainkkal, de kísérleti tapasztalatainkkal is, és azt jelentik, hogy az egyenetlen kivilágítást lehetőleg el kell kerülni. A gyakorlatban ez viszont sajnos nem olyan egyszerű, hiszen a detektorfelszín interferogrammm mintázattal való teljes kitöltése veszteségeket okoz a fénygyűjtésben. Amennyiben pedig a detektorfelszínnek csak az egyenletesen kivilágított részét alkalmazzuk, az az előző alfejezet tapasztalatai alapján az elérhetőnél rosszabb felbontást fog eredményezni. Az egyenetlen

kitöltés elérésének módja tehát attól függ, hogy az adott vizsgálat során az érzékenységet vagy a felbontást részesítjük előnyben.

6.2.6. Az időbeli diszperzió modellezése

Interferometrikus érzékelés szempontjából a folytonos koherens nyalábok az ideálisak, a LIBS gyakorlatban azonban gyakran széttartó és impulzusszerű belépő fényvel kell dolgoznunk. Ezen felül a fény interferométerbe vezetésének módja (pl. közvetlen vagy száloptikás) is nagyban befolyásolhatja az interferogramot, különösen, ha ultranagy időbeli felbontás (pl. ns) elérése a cél. Általános LIBS mérések során a plazma fényforrás tulajdonságai nem a legideálisabbak az interferometrikus detektálás számára, hiszen egy tipikus, ns tartományú impulzushosszúságú lézer egy impulzusával keltve pár tíz μ s élettartamú és gyorsan változó spektrális összetételű mikroplazma keletkezik. Folyadékminták analízise során vagy szilárd minták fs lézerrel való vizsgálatakor a mikroplazma élettartama könnyen 1 μ s alá is csökkenhet [210,211]. A fentiek fényében nagyfontosságúnak tartottuk, hogy megvizsgáljuk az SHS elrendezésben és a fény száloptikán való továbbítása során fellépő időbeli diszperziót, hogy ezáltal megállapíthassuk az SHS felhasználását limitáló kondíciókat, illetve a potenciálisan elérhető legjobb időbeli felbontást.

Az interferométer belsejében létrejövő diszperzió elsősorban annak eredménye, hogy a Littrow hullámhossztól eltérő hullámhosszúságú nyalábok, attól függően, hogy a nyaláb mely részén található, eltérő időpillanatokban jutnak el a detektor felszínére. Ez természetesen minden hullámhossz esetén más és más mértékű torzító hatást fog gyakorolni. Nyalábkövetési szimulációink szerint az FSB-n belül a diszperzió igen kismértékű, a vizsgált körülmények között 2,4 és 27,9 ps közötti értéknek adódott (6/2. táblázat). A várakozásoknak megfelelően az időbeli diszperzió a nyaláb átmérő növelésével növekszik, míg a hullámhossz és a rácsok tulajdonságai igen komplex módon vannak rá hatással.

Rácsállandó (mm ⁻¹)	Hullámhossz (nm)	Nyaláb átmérő (mm)	Karhossz (mm)	Diszperzió (ps)
150	500	5	50	2,4
150	500	10	50	4,6
150	500	15	50	7,0
150	500	20	50	9,4
150	615	20	75	6,3
150	700	20	75	4,4
150	540	20	100	7,3
150	700	20	100	2,9
300	575	20	50	17,9
300	700	20	50	10,1
300	500	20	75	19,1
300	700	20	75	4,3
300	460	20	100	13,5
300	665	20	100	3,0
600	435	20	50	27,9
600	625	20	50	6,4
600	400	20	75	9,6
600	580	20	75	5,8
600	415	20	100	5,7
600	555	20	100	6,8

6/2. táblázat: A rácsállandó, hullámhossz és a nyaláb átmérő sugárkövetési modellünk által előjelzett hatása az SHS-ben kialakuló időbeli diszperzióra

A LIBS mérések során gyakran száloptikákat alkalmazunk a plazma emissziójának spektrométerbe juttatásához, ez azonban három különböző folyamat útján is diszperzióval terheli a száloptikában terjedő fényimpulzust. A kromatikus aberáció annak folyománya, hogy a száloptika magjának törésmutatója hullámhosszfüggő, így a különböző hullámhosszúságú komponensek eltérő sebességgel fognak áthaladni rajta [212]. A modális diszperzió a különböző belépési szögek alatt a szálba belépő nyalábok által bejárt eltérő úthosszaktól származik. Ez a hatás a szál hosszával és numerikus apertúrájával arányos. A harmadik torzító effektus az ún. hullámvezetési diszperzió (waveguide dispersion), ami a fényintenzitás azon hányadához köthető, ami a visszaverődések során a köpeny anyagába csatolódik, és ott a köpenyre jellemző alacsonyabb törésmutatót érzékeli, így ennek hányadnak a haladási sebessége eltér a magban haladó módusokétól. A diszperzió ezen fajtája nagy magátméretű, multimódusú szálak esetén elhanyagolhatóan kicsi [213], és mivel a LIB plazma széles tartományú, impulzusszerű emissziójának vezetésére multimódusú optikai szálakat alkalmazunk, ezért jelen tanulmányban csak a kromatikus és modális diszperziót vizsgáltuk.

A törésmutató gradienst mutató (gradient index) optikai szálak ugyan előnyösebb modális diszperziós tulajdonságokkal rendelkeznek, de elméleti leírásuk is jóval komplexebb, ezért

jelen tanulmányban csak hagyományos (step-index, 0,22 numerikus apertúrájú és 2 m hosszú) szálakat vizsgáltunk. Figyelmen kívül hagytuk továbbá a változók hőmérsékletfüggését, a számításokat szobahőmérsékletre végeztük.

A Δt_{chr} kromatikus diszperzió becslésére a

$$\Delta t_{chr} = |D_{chr}| \cdot L \cdot \Delta\lambda \quad (6.4)$$

egyenletet alkalmaztuk, ahol D_{chr} a kromatikus diszperziós koefficiens, $\Delta\lambda$ az L hosszúságú száloptikán áthaladó fény spektrális hullámhossztartománya [210]. D_{chr} számítására az alábbi képletet használtuk

$$D_{chr} = \frac{\lambda}{c} \cdot \frac{d^2 n(\lambda)}{d\lambda^2} \quad (6.5)$$

ahol λ hullámhossz, c a fénysebesség, $n(\lambda)$ pedig hullámhosszfüggő törésmutató, aminek értéke az

$$n(\lambda)^2 = A + \frac{B}{1-C/\lambda^2} + \frac{D}{1-E/\lambda^2} \quad (6.6)$$

egyenletből származtatható, ahol A, B, C, D és E kísérletileg meghatározható, anyagi minőségre jellemző állíndók [214]. Számításaink során a Gosh és csoportja által publikált [215], kvarcra vonatkozó adatokat alkalmaztuk. A modális diszperzió becslésére legelterjedtebben az

$$\Delta t_{mod} \approx \frac{L \cdot NA^2}{2 \cdot c \cdot n_{core}} \quad (6.7)$$

egyenletet alkalmazzák [210], ahol NA a száloptika numerikus apertúrája, n_{core} pedig a mag törésmutatója. A vizsgált 2 méter hosszú és 0,22 numerikus apertúrájú kvarc magú optikai szál modális diszperziója 110,56 ps értékűnek adódott. A különböző elrendezések kromatikus és modális diszperziójára számított értékeket a 6/3. táblázatban találhatók.

A száloptikába való be- és kicsatolásra használt lencsék kromatikus diszperziója vékonyságuk miatt ugyan elhanyagolható, de a pontszerű forrásból kiinduló nyalábok eltérő úthosszai miatt a diszperzió a nyaláb átmérővel arányos. 5, 10, 15 és 20 mm átmérőjű nyalábok esetén a lencséken fellépő diszperzió 1,89, 3,79, 5,68 és 7,58 ps-nak adódott, ami a száloptikán fellépő diszperzióhoz viszonyítva igen kismértékű.

Rácsállandó (mm ⁻¹)	Karhossz (mm)	Kromatikus diszperzió (ps)	Modális diszperzió (ps)	Teljes diszperzió (ps)
150	75	39,69	110,58	150,27
150	100	92,14	110,58	202,72
300	50	64,93	110,58	175,51
300	75	131,15	110,58	241,73
300	100	167,71	110,58	278,29
600	50	188,26	110,58	298,84
600	75	232,04	110,58	342,62
600	100	180,91	110,58	291,49

6/3. táblázat: Egy hagyományos (2 m hosszú, 0,22 numerikus apertúrájú, step index) optikai szálban kialakuló kromatikus és modális diszperzió értéke különböző FSB-jű SHS elrendezések esetén

Összességében elmondható, hogy a fényimpulzusnak az interferométerben és a ki- és becsatoló optikán fellépő diszperziója igen kicsi a száloptikában jelentkező torzuláshoz képest. A minimális integrációs idő száloptikás betáplálás esetén is 0,2-0,4 ns értékűnek adódott, ami a legtöbb spektroszkópiai igényt ki tudja elégíteni. Rövidebb integrációs idők elérése érdekében a száloptika hosszának és numerikus apertúrájának csökkentése, szélsőséges esetben a fény közvetlen spektrométerbe juttatása jelenthet megoldást - ekkor akár fs alatti időbeli felbontás is elérhetővé válhat.

6.2.7. Térbeli heterodin spektrométer alkalmazása LIBS spektrumok felvételésre

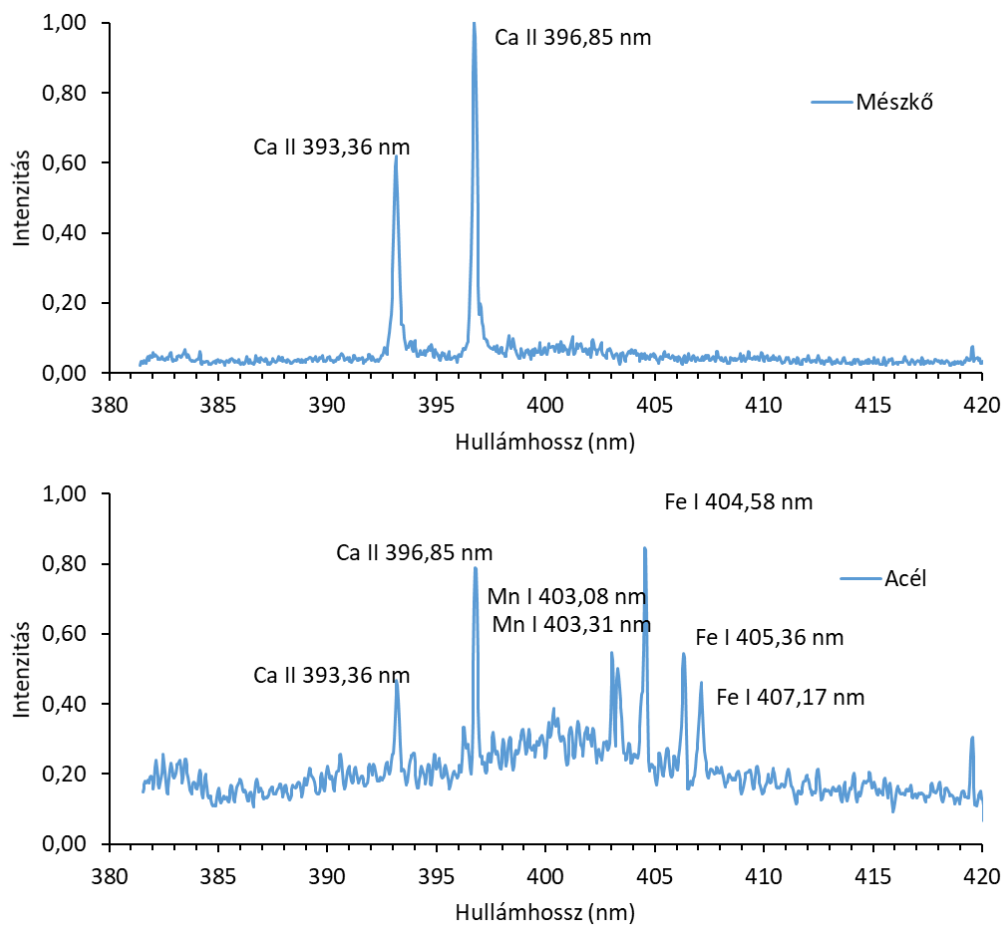
A modellezés eredményeit felhasználva egy új térbeli heterodin spektrométert építettünk LIBS mérések végrehajtására. A berendezés összeállítása és finomhangolása során számos, számításos úton nyert ismereteinket jó kiegészítő gyakorlati tapasztalatot szereztünk.

A rendszer hangolását a rácsok motorizált precíziós forgatókkal való elforgatásával értük el. A rácsok párhuzamosságát egy hélium-neon lézer (1508P-0, PHYWE, Németország) segítségével állítottuk be. A forgatókat olyan értékre állítottuk, ami a (2.1)-es egyenlet alapján a beérkező 632,8 nm hullámhosszúságú nyalábot a beérkező nyaláb irányába diffratálná, az esetleges eltéréseket a mikrométer csavaros mozgatókkal korrigáltuk. A lefedett tartományt és a felbontást a leképezett rácsfelszín méretének változtatásával tudtuk szabályozni. Minél nagyobb nagyítást alkalmaztunk ugyanis, annál szélesebb tartományt figyelhettünk meg, de ez természetesen a felbontás és az érzékenység romlásával járt.

Folytonos, fehér fényt a döntött optikai rácsokat tartalmazó interferométerbe vezetve a detektoron egy vékony függőleges sáv jelenik meg, amit a nulla úthosszkülönbségi (zero path difference, ZPD) sávnak nevezünk. A sáv helyzete a karok relatív hosszától függ, amennyiben μm pontossággal egyformák, akkor a sáv a detektor közepén fog megjelenni. Az ZPD sáv

középen való elhelyezkedése azért fontos, mert megfigyeléseink szerint a legkontrasztosabb mintázatot a ZPD közvetlen közelében kapunk. Megfigyeltük továbbá azt is, hogy ha az optikai rács felszínén fekvő forgástengely és az optikai forgástengely nem metszik egymást, akkor a rács már kismértékű forgatása esetén is érzékelhető mértékben változhatnak a karhosszak, ami a ZPD eltolódásához vezet. Ebből kifolyólag minden hangolás után fontosnak tartjuk a karhosszak fehér fényel történő korrigálását.

A 6/10. ábrán kísérleti elrendezésünk laboratóriumi megvalósítása, a 6/18. ábrán pedig egy mészkő és egy acél mintának a kísérleti rendszerünkkel felvett LIBS spektrumai láthatók. Az optikai rácsok normálisa és az optikai főtengely által bezárt γ szöget $13,88^\circ$ -ra állítottuk, aminek következtében a Littrow hullámhossz 400 nm-nek adódott. A beállított nagyítás mellett 40 nm szélességű spektrumtartományt 0,04 nm-nél jobb felbontással vettük fel. Ez a felbontóképesség elégséges volt arra, hogy a Mn I 403,08 nm és Mn I 403,31 nm atomvonalakat alapvonalra elválassza egymástól. Ezek a vonalak konvencionális diszperziós spektrométerünk (Avantes FT 2048, Avantes, Hollandia) látható csatornájában már nem különülnek el.



6/18. ábra: Mészkő és acél minták térbeli heterodin spektrométerünkkel felvett skálázott LIBS spektrumai

7. LIBS spektrumokon alapuló diszkriminációs analízis

A LIBS spektrumokat információgazdag voltukból kifolyólag gyakran alkalmazzák minták minőségi megkülönböztetésére. Kutatásaim során számos mintatípus, kőzet, szövet, növény, üvegszilánk, kőszén, továbbá korom aeroszol diszkriminatív analízisét is elvégeztem. Ebben a fejezetben terjedelmi okok miatt csak az utóbbi két mintatípushoz tartozó eredményeimet részletezem.

7.1. Kőszének és korom aeroszokok diszkriminatív analízise

7.1.1. Előzmények és jelentőség

Az utóbbi években a kőszén ugyan veszített népszerűségéből, de így is napjaink egyik legmeghatározóbb energiahordozója, az elektromos energia számottevő hányadát még mindig széntüzelésű erőművekben állítják elő, főként Kínában [216]. Az égési folyamatok optimalítása gazdasági és környezetvédelmi okokból is nagy fontosságú, amit általában a kazánba belépő szén és/vagy a tűzteret elhagyó korom és hamu analízise alapján végeznek [217]. A környezetbe kikerülő korom ezen felül hozzájárul az üvegházhatáshoz, és a levegő minőségét is nagyban rontja [218, 219]. A vizsgálatokat hagyományosan a helyszíni mintavételt követően egy erre a célra kialakított laboratóriumban végzik, de napjainkban egyre inkább elterjedőben vannak az *on-line* és *on-site* mérési megoldások [220].

A kőszéneket elsősorban mikrohullámú abszorpciós spektroszkópiával, közeli infravörös spektroszkópiával, röntgen fluoreszcenciával, neutron aktivációs analízissel és gamma szórás mérésekkel vizsgálják [221]. Ezek a vizsgálatok azonban költséges, nagyméretű és rendszeres kalibrációt igénylő berendezéseket igényelnek, így nem meglepő, hogy a területen dolgozók aktívan kutatnak alternatív mérési módszerek után.

A korom aeroszokok összetételének vizsgálatára leggyakrabban egy filteren való gyűjtést követően nedves vagy termoanalitikai eljárásokat alkalmaznak [222, 223]. Valós időben végzett vizsgálatok végrehajtására ugyan nincs széleskörben elfogadott eljárás, de az utóbbi években az aeroszol tömegspektrometria [224] és a több hullámhosszos fotoakusztikus spektroszkópia [225] mellett a LIBS-et is sikeresen alkalmazták ilyen célra [226, 227].

A LIBS számos olyan tulajdonsággal (pontoszerű mintavétel, valós idejű, akár terepen is elvégezhető a LIBS multielemes analízis) rendelkezik, amik alapján ideális jelölt lehet mind a tömbi szenek, mind az égetésük során keletkező korom monitorozására. Az ásványi szeneket vizsgáló LIBS tanulmányok elsősorban a széntartalom meghatározására fókuszáltak [221], de voltak próbálkozások a fűtőérték, illékonyanyag és hamutartalom mennyiségi analízisére is

[228-230]. Az eddigi tapasztalatok azt mutatják, hogy a hagyományos egyváltozós módszerek igen pontatlanok a fenti feladatok során, a spektrumok normálásával és többváltozós kalibrációs módszerek használatával (pl. többváltozós multilineáris regresszióval) azonban igen jó eredményeket értek el. Az elmúlt években több tanulmányban demonstrálták a LIBS előnyös tulajdonságait korom aeroszolk mérésénél is. Ezek a kutatások elsősorban a részecskék jelenlétének kimutatására vagy valamely komponensük mennyiségi meghatározására összpontosítottak. Stipe és kutatócsoportja filteren való gyűjtést követően képes volt a korom kvarc tartalmának mennyiségi meghatározására [231]. Emellett többen demonstrálták a szálló korom szénttartalmának meghatározásának lehetőségét is [232,233].

A fentiekből látható, hogy a kőszenek és a belőlük keletkezett aeroszolk LIBS vizsgálata során az irodalomban eddig megjelent tanulmányok elsősorban a minta valamely mennyiségi tulajdonságának meghatározására fókuszáltak. Jelen fejezetben a különböző kőszeneknek és a belőlük lézeres ablációval előállított korom aeroszolkoknak a LIBS spektrumai alapján való azonosítására tett törekvéseinket mutatom be.

7.1.2. Kísérletek és felhasznált anyagok

A mikroplazma létrehozására egy hordozható LIBScan 25+ LIBS berendezést alkalmaztunk, míg a spektrumok felvétele egy a lézerrel összehangolt működésű külső száloptikás spektrométerrel (AvaSpec-2048FT), a minimális késleltetési (1 μ s) és integrációs idő (2 ms) alkalmazásával történt. A fénygyűjtő optika (COL-UV/Vis, Avantes, Hollandia) és a spektrométer között szolarizációnak ellenálló, kvarcmagú, 0,22 numerikus apertúrájú optikai szálak vezették a fényt.

A kőszeneket egy háromtengelyes mozzgatón (LT3/M, Thorlabs, USA) rögzítettük, és környezeti körülmények között, levegőn végeztük a méréseket. A minták felszínének 25, egymás melletti pontjából egy-egy lézerimpulzussal vettünk fel spektrumokat, ami egy futószalag mellett történő mérés körülményeinek szimulációjaként is felfogható. A fénygyűjtést a mintafelszínre kb. 45°-os szögben állított gyűjtőlencsékkel végeztük. A korom aeroszolk mérését egy erre a célra kialakított, a 4. fejezetben leírt kamrában hajtottuk végre. A lassan áramló aeroszolkba 4 másodpercenként sugároztunk be a lézerrel, hogy az egyes lövések között a kamra légtere teljes mértékben kicserélődhessen. Minden minta esetén 500-500 impulzussal végeztünk méréseket. A fénygyűjtést ebben az esetben is a COL-UV/Vis gyűjtőlencsékkel végeztük, amelyeket a kamra élein található menetes furatokban helyeztünk.

Összesen hat különböző kőszén vizsgáltunk. Mintáink között öt különböző minőségű, Magyarországon kereskedelmi forgalomban kapható ásványi szén, antracit (A), cseh barnaszén (C), lignit (L), lengyel barnaszén, pécs-vasasi barna szén (PV) és egy nagy tisztaságú (99,95%), Goodfellow-tól (Egyesült Királyság) beszerzett grafit (G) minta volt. A vizsgálatok előtt kb. 5 mm magasságú és 23 mm átmérőjű korongokat vágunk a mintákból, további felület tisztítást nem alkalmaztunk.

A korom aeroszolatokat egy LLG TWINAMP típusú KrF excimer lézerrel állítottuk elő a tömbi minták lézeres ablációjával. Az eljárás részletei a [234] publikációban találhatóak. A minta korongot egy ablációs kamra forgó tartójára erősítettük, majd a 248 nm hullámhosszúságú lézerfényt kb. 45° szögben fókuszáltuk a minta felszínére, a minta felszínén így $2,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ fluenciát alakítottunk ki. A lézer ismétlési frekvenciáját 10 Hz értéken tartottuk. A kamrát állandó áramlási sebességű, percenként 0,5 liter 99,995% tisztaságú nitrogén gázzal (Messer Hungarogáz Kft, Magyarország) öblítettük. Az állandó gázáramlást egy tömegáramszabályzóval (Tylan 2900 FC, Tylan, USA) biztosítottuk. A keletkező aeroszol karakterizálására egy Vienna típusú elektrosztatikus osztályozóból és egy kondenzációs részecskeszámológóból (Grimm Aerosol Technik GmbH & Co., Németország) álló SMPS-t alkalmaztunk. Az aeroszol jellemzőit a 7/1. táblázatban foglaltam össze.

Szén fajta	Számkoncentráció (cm^{-3})	Részecske átmérő (μm)	Méreteloszlás félértékszélessége (μm)
Antracit (A)	$1,68 \cdot 10^6$	0,527	0,684
Cseh barnaszén (C)	$8,70 \cdot 10^6$	0,465	0,566
Grafit (G)	$2,23 \cdot 10^6$	0,194	0,277
Lignit (L)	$8,87 \cdot 10^6$	0,476	0,604
Lengyel barnaszén (P)	$7,82 \cdot 10^6$	0,385	0,489
Pécs-vasasi barnaszén (PV)	$5,19 \cdot 10^6$	0,527	0,308

7/1. táblázat: Lézeres ablációval előállított korom aeroszolatok főbb jellemzői

7.1.3. A kiértékelés módszerei

Az ebben a tanulmányban használt kemometriai módszerek egy részét (LDA, CT) már az irodalmi összefoglalóban ismerttettem, így itt csak az MCR-ALS módszert és a hasonlósági tényezőket ismertetem.

Többszörös görbefejtés alternáló legkisebb négyzetek módszerével (multivariate curve resolution alternating least squares, MCR-ALS) a PCA-hoz hasonlóan dimenzió csökkentésre alkalmas eljárás. Mindkét módszer alapelve a

$$X = T * P^T + E \quad (7.1)$$

képlettel írható le, ahol X a minták spektrumait tartalmazó adattábla, T az ún. koncentráció mátrix, P az egyedi komponenseket tartalmazza, míg E a hibamátrix. MCR-ALS alkalmazása során a PCA-hoz hasonlóan a célunk az E hibamátrix négyzetösszegének minimalizálása, különbség azonban, hogy a PCA-tól eltérően a T és P mátrixokra különböző fizikai és kémiai megfontolásokból eredő megszorítások (pl. nem negativitás) érvényesek [235], így valódi mérési adatok leírására alkalmasabb.

A négyzetes differencia analízis (quadratic discriminant analysis, QDA) számos tekintetben az LDA egy továbbfejlesztett változatának tekinthető. A módszer a mérési pontokat az LDA-hoz hasonlóan egy új térbe vetíti, különbség azonban, hogy ez az új tér nem csak az eredeti változók lineáris, de négyzetes kombinációjaként is előállhat. Ennek eredményeként a határoló felületek nem feltétlenül síkszerűek, ami a módszert az LDA-nál jóval rugalmasabbá teszi, ugyanakkor a túlillesztés veszélye is nagyobb.

Az ún. hasonlósági tényezőket elterjedten alkalmazzák adatsorok (A és B) hasonlóságának a jellemzésére. Csoportunk a múltban már sikeresen alkalmazta a lineáris korrelációs koefficiens, az eltérésnégyzetösszeget és az átfedési integrálokat papír minták minőségi megkülönböztetésére [154]. Ezen mennyiségeket úgy normáltuk, hogy értékük 0 és 1 közé essen; 0 a spektrumok teljes különbözőségét, 1 a spektrumok teljes azonosságát jelöli.

A lineáris korreláció (linear correlation, LC) gyakran használt módszer két változó mennyiség összehasonlítására, alapját a Pearson-féle korreláció képezi. Számításának módja az alábbi egyenleten látható.

$$Q_{LC} = \left| \frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A}) * (B_i - \bar{B})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2} * \sqrt{\sum_{i=1}^n (B_i - \bar{B})^2}} \right| \quad (7.2)$$

Az eltérés négyzetösszeget (sum of squared deviation, SSD) matematikailag úgy képezzük, hogy két spektrum intenzitásait rendre kivonjuk egymásból, majd a különbségeket négyzetre emeljük és összegezzük.

$$Q_{SSD} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (A_i - B_i)^2}{\left\{ \sum_{i=1}^n A_i^2 + \sum_{i=1}^n B_i^2 \right\}} \quad (7.3)$$

Az átfedési integrálon (overlapping integral, OI) alapuló módszerek a spektrumok csúcsainak átfedésének megállapításán alapulnak. Ha két spektrum teljesen azonos, akkor az átfedő terület azonos mindkét spektrummal, de ha a hasonlóság kismértékű, a csúcsok egymástól távol helyezkednek el, ekkor az átfedő terület nulla lesz.

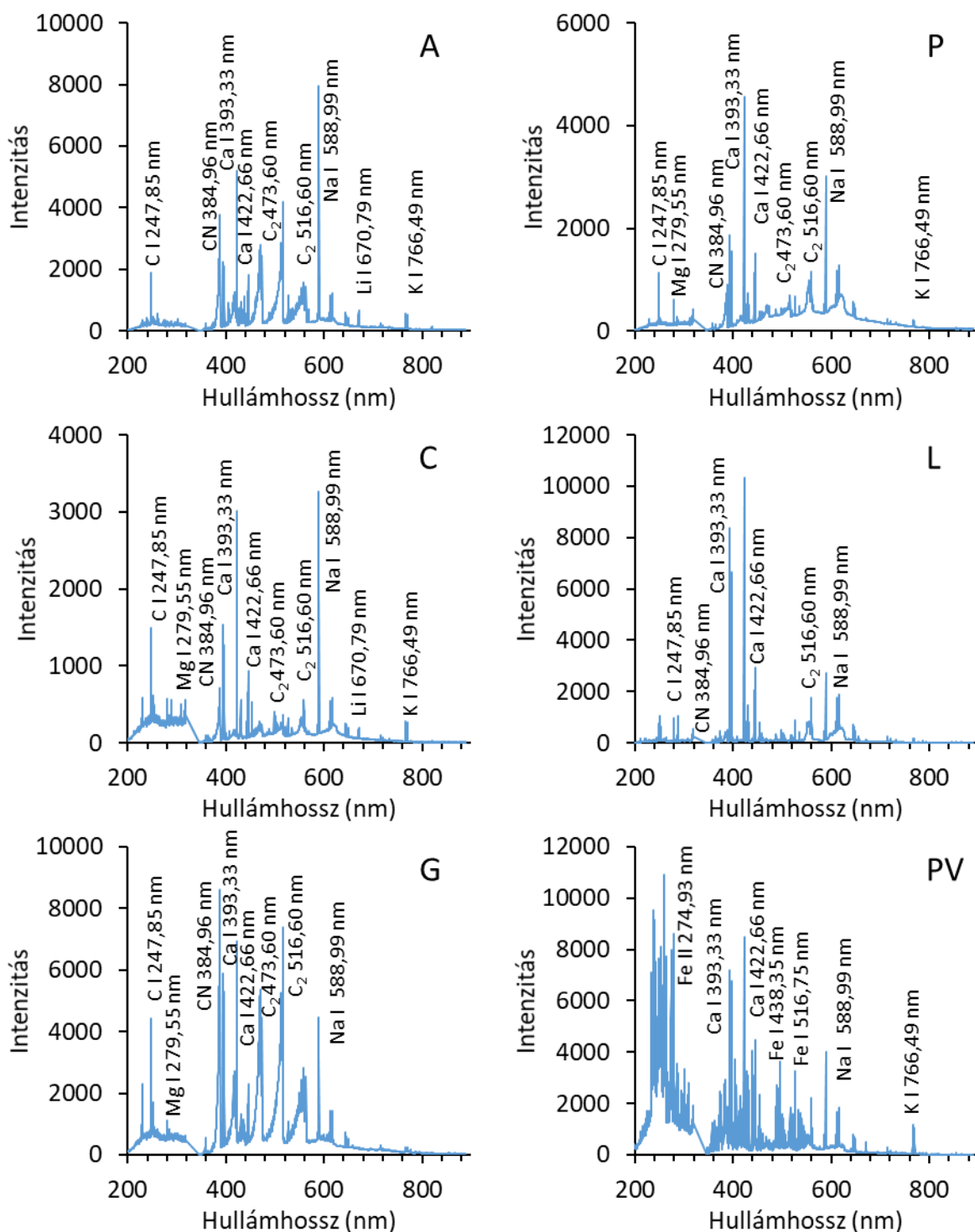
$$Q_{OI} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \{A_i \geq B_i; B_i * (L_{i+1} - L_i); A_i * (L_{i+1} - L_i)\}}{\sum_{i=1}^{n-1} A_i * (L_{i+1} - L_i)} \quad (7.4)$$

A spektrumvonalak azonosítását a NIST Atomic Spectra Database adatbázis alapján végeztük [185]. A kemometriai kiértékelést Origin Pro 8.6 (OriginLab, USA) és R Studio ingyenes programozási felületen a MASS, ALS, Chemometrics és RPART programcsomagok felhasználásával végeztük. A hasonlósági tényezőket az MS Office Excel 2010 (Microsoft, USA) programban számoltuk.

7.1.4. A kőszenek spektrumainak jellemzése

A minták spektrumai (7/1. ábra) az UV tartományban csupán néhány szénhez, szilíciumhoz, alumíniumhoz és magnéziumhoz tartozó vonal volt jelen. Ezen tartományon a 247,8 nm-en található szén atomvonal volt a legintenzívebb, nagysága a grafit spektrumában volt maximális és a lignitében minimális, ami a minták széntartalmára való tekintettel összhangban van várakozással. A kivétel ez alól a Pécs-Vasasi minta, aminek spektruma számos összeolvadó, és így nehezen asszignálható vonalat tartalmaz, a vonalak nagy része feltehetően a minta vastartalmának eredménye.

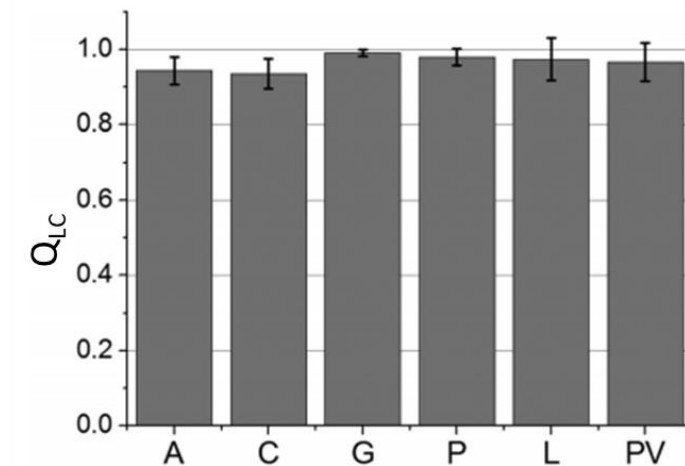
A spektrumok látható tartománya ezzel szemben számos intenzív vonalat tartalmaz, és a C₂ és CN molekulasávok is jelen vannak. A molekulasávok legintenzívebbek a magas széntartalmú mintákban (grafit és antracit), míg az alacsonyabb széntartalmú lignitben már igen kis intenzitásúak. Alkáli (Li, K, Na) és alkáliföldfémekhez (Ca, Mg) tartozó vonalat minden spektrumban találunk, de egyéb fémeket (pl. Al és Ti) is többször azonosítottunk. A Pécs-Vasasi barnaszén spektrumában látható nagyszámú vonal túlnyomó részét vashoz tartozónak találtuk, ami a minta relatíve nagy vastartalmát jelzi. Ez nem meglepő, mivel Pécs-Vasas környékén szén mellett vasérc is fellelhető. Az UV tartomány alacsony információtartalma miatt a továbbiakban csak a látható tartományban felvett spektrumokat vizsgáltuk.



7/1. ábra: Ásványi szenek átlagspektrumai

A minőségi analízis szempontjából nagy fontosságú a minták homogenitásának ellenőrzése. Különösen igaz ez a LIBS esetében, ahol a pontszerű mintavétel miatt a lokális inhomogenitások is erősen befolyásolják a spektrumokat. A minták individuális spektrumainak látható tartományú részét a lineáris korreláció módszerével a minta átlag spektrumához hasonlítottuk. A különböző minták 25 spektrumára kapott átlag és szórás értékek a 7/2. ábrán láthatók. Általánosságban elmondható, hogy az egyedi spektrumok jó hasonlóságot mutattak

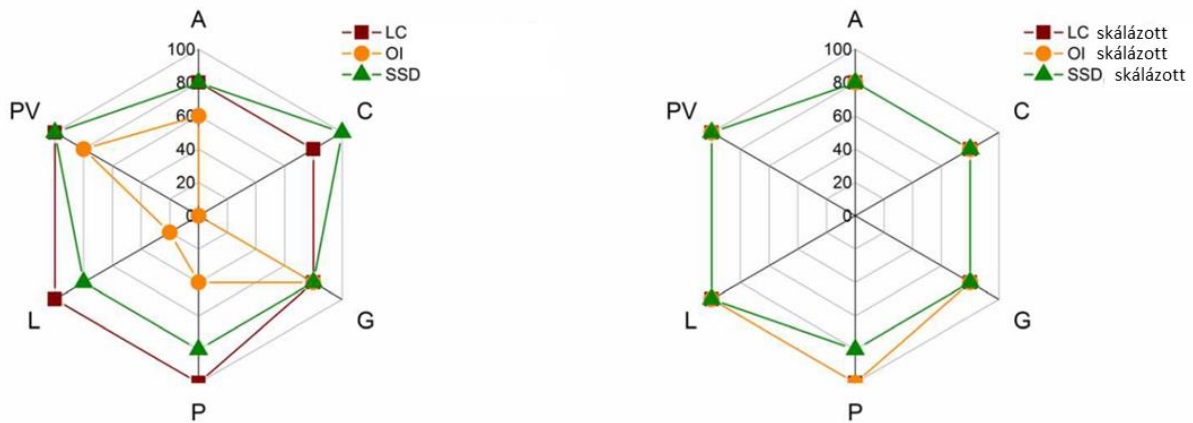
az átlaghoz, hiszen Q_{LC} értéke minden esetben 0,9 feletti és a szórás is legfeljebb 5% körüli. Ez alapján nem láttuk akadályát a spektrumok minőségi analízisre való alkalmazásának.



7/2. ábra: A különböző kőszénminták spektrumainak ismételtelhetősége

7.1.5. A kőszén minták kvalitatív elemzése

Először azt vizsgáltuk meg, hogy a fentebb bemutatott hasonlósági tényezők (lineáris korreláció, eltérésnégyzetösszeg és átfedési integrál) alkalmasak-e a beérkező szén minőségi változásának detektálására. Ennek érdekében kiszámoltuk az összes egyedi spektrum (150 db) és az összes átlagspektrum (6 db) közötti mindhárom hasonlósági tényezőt, ami 2700 hasonlósági tényezőt eredményezett. Az egyedi spektrumokra kapott hasonlósági tényezőkből kiszámoltuk a minták (A és B) átlagos hasonlóságot ($\bar{Q}_{\bar{A}-B_i}$) és a hasonlósági tényezők szórását ($SD(Q_{\bar{A}-B_i})$). Két mintát megkülönböztethetőnek tekintettünk, ha az önmagához hasonlított minta átlagos hasonlóságának és a hasonlóság szórásának különbsége ($\bar{Q}_{\bar{A}-A_i} - SD(Q_{\bar{A}-A_i})$) nem volt kisebb, mint a két minta között számolt átlagos hasonlóság és ennek szórásának összege ($\bar{Q}_{\bar{A}-B_i} + SD(Q_{\bar{A}-B_i})$). Az egyes minták megkülönböztethetőségének a jellemzésére minden minta esetén megvizsgáltuk, hogy a többi mintatípus mekkora hányada tud eleget tenni a fenti kritériumnak. A 100% érték azt jelzi, hogy a hasonlósági tényezők alapján a vizsgált minta LIBS spektrumai alapján az összes többiétől teljes mértékben megkülönböztethető. A kiértékelést a nyers spektrumok mellett skálázott spektrumokra is elvégeztük, eredményeinket a 7/3. ábrán foglaltuk össze.



7/3. ábra: A különböző széntípusok megkülönböztethetősége nyers és skálázott LIBS spektrumaik lineáris korrelációja, átfedési integrálja és eltérésnégyzetei alapján

A nyers adatokra a lineáris korreláció adta a legjobb eredményt. Az eltérésnégyzetösszeg átlagban kicsit rosszabbul teljesített, de a cseh barnaszén esetében felülmúlta a lineáris korrelációt. A nyers spektrumokra az átfedési integrálok módszere csak gyenge eredményt adott, de a spektrumok skálázásával teljesítőképessége jelentékenyen javult, ebben az esetben a lineáris korrelációval egyező eredményt adott. A lineáris korrelációs eredmények nem változtak a skálázás hatására, ami nem meglepő, hiszen ez a módszer ellenálló a spektrumok érzékenységének változásával és az alapvonal eltolódással (adatsorok lineáris transzformációjával) szemben. A skálázás hatására az eltérésnégyzetösszeg megkülönböztető képessége javult a lignitre, a cseh barnaszénre viszont romlott, összességében nem változott a teljesítőképessége. Mivel ha át is fedtek, akkor is csak kis mértékben, ezért megfelelő adatelőkészítést követően mindhárom hasonlósági tényezőt potenciálisan alkalmasnak tartjuk arra, hogy LIBS spektrumaik alapján kimutassa a különbséget a hat vizsgált kőszén között.

Az előző részben láthattuk, hogy egyszerű hasonlósági függvények segítségével könnyen jelezhető, ha a beérkező szén minősége megváltozik. Abban az esetben, ha tudjuk, hogy milyen tüzelőanyag típusok érkehetnek be, és ezek LIBS spektrumait előzetesen felvettük, akkor megfelelő mintázatfelismerő algoritmusok segítségével a szén fajtája is azonosítható. Erre a feladatra először ismételtén a hasonlósági tényezőket próbáltuk alkalmazni, de mivel az eredmények nem voltak kielégítőek, ezért lineáris diszkriminancia analízist alkalmaztunk.

Mivel az Origin 8.6 Pro program, amiben az LDA-t végrehajtottuk nem képes több változót kezelni, mint a legkisebb adatsort tartalmazó minta elemszáma (jelen esetben 25), így a 2048 pixeles spektrumok adatredukciója volt szükséges, ezt jelen esetben a 7/2. táblázatban látható 18 hullámhosszon mért intenzitásadat kézi kiválasztásával oldottuk meg. A spektrumvonalak

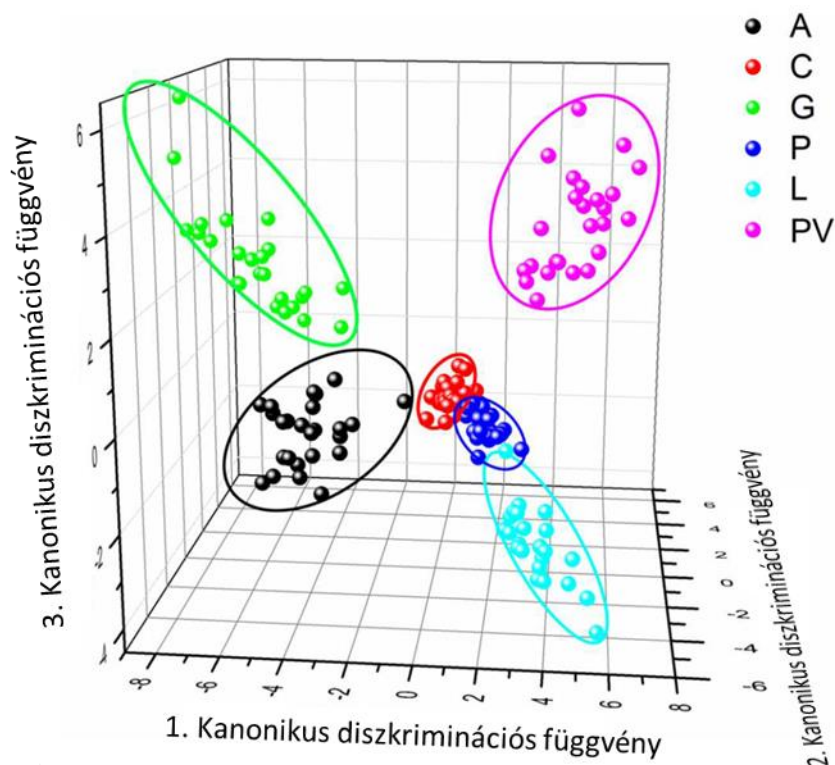
kiválasztásánál olyan számottevő intenzitású atom és ion vonalakat, illetve molekulásávokat választottunk, melyek intenzitása a különböző mintákban erősen eltér.

Hullámhossz (nm)	Asszignáció	Hullámhossz (nm)	Asszignáció
388,1	CN	484,0	Fe/Ti
403,2	Fe/Ti	487,8	Fe/Ti/Ca
433,6	Ca	568,8	Si/Na
424,9	Ti	670,8	Li
426,0	Ti	766,6	K
455,1	Ti	769,8	K
460,8	Fe	718,2	N
469,6	C ₂	819,4	Na
475,7	Ti	854,2	Ca

7/2. táblázat: A kőszenek lineáris diszkriminancia analizisére kiválasztott hullámhosszak és lehetséges asszignációik

Már az első három kanonikus diszkriminációs függvény is leírta a variancia 89,54%-át, így az általuk kifeszített altérben az egyes mintatípusok jól elkülönülnek egymástól. A 7/4. ábrán látható, hogy a csoportok között csupán két kismértékű átfedés (a lignit és cseh barnaszén fednek át a lengyel barnaszénnel). A kanonikus diszkriminációs függvények számát ötre növelve a variancia közel teljes mértékben leírható, ami az általunk kiválasztott változók erős korrelációjára is utal. Ekkor a betanító spektrumok eredetét 2,67% hibával tudtuk megmondani, ez az érték a keresztvalidáció során kismértékben (4,67%-ra) romlott ugyan, de ez is kielégítő a gyakorlati felhasználáshoz. Az LDA pontosságát a helyesen előjelzett és összes csoportosított spektrum arányaként adtuk meg.

A 7/3. táblázat a LDA keresztvalidációja során kapott osztályozási táblázat oszlopai a minták ismert csoportjait, a sorok pedig az algoritmus által előjelzett csoportokat jelölik. Az egyes cellákban lévő számok azt jelzik, hogy az egyes ismert csoportok elemei közül az algoritmus milyen százalékos gyakorisággal sorolt a különböző előjelzett csoportokba. Jelen osztályozásunk ugyan nem tökéletes (diagonálison kívül is szerepelnek 0-tól eltérő értékek), de a széntípusokat így is legalább 92%-os pontossággal tudtuk azonosítani.



7/4. ábra: A hat kőszénminta spektrumai az LDA által megállapított első három kanonikus diszkriminációs függvény által kifeszített térben

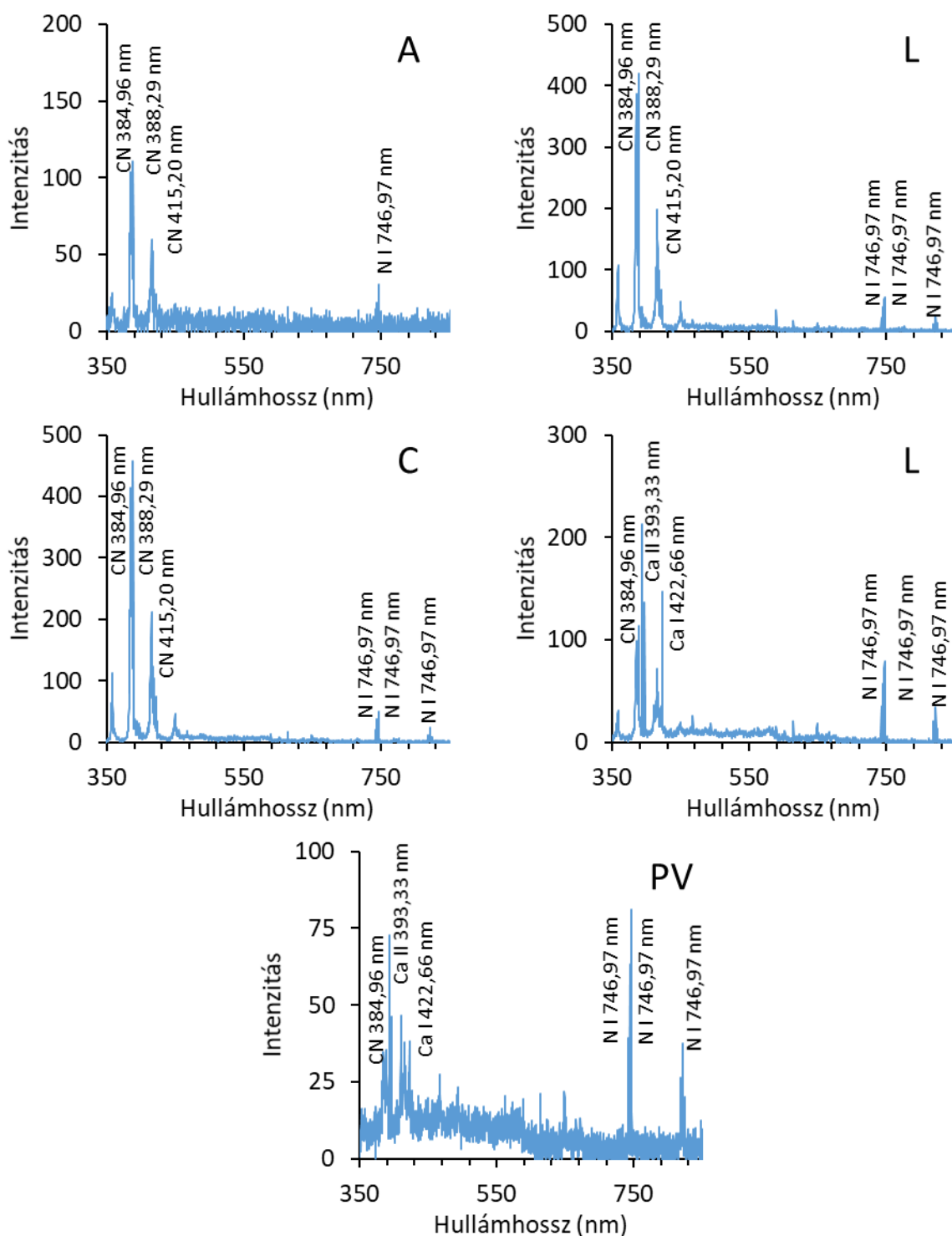
LDA		Ismert csoport					
		A	C	G	P	L	PV
Előjelzett csoport	A	92	0	0	0	0	0
	C	4	96	0	4	4	0
	G	4	0	96	0	0	0
	P	0	4	4	96	0	0
	L	0	0	0	0	92	0
	PV	0	0	0	0	4	100

7/3. táblázat: A kőszénre végrehajtott lineáris diszkriminancia analízis keresztvalidálásának besorolási táblázata

7.1.6. A korom aeroszol spektrumok jellemzése

A korom aeroszolok vizsgálata során felvett spektrumok a tömbi esethez viszonyítva jóval kisebb intenzitásúak és egyszerűbbek voltak, kevesebb vonalat tartalmaztak (7/5. ábra). Az UV tartomány még kevesebb információt tartalmazott, mint a tömbi mintákból felvett spektrumok esetén, meglepetésünkre még a C I 247,8 nm-es vonal sem volt megfigyelhető. A látható tartományban elsősorban kalcium és nitrogén atomvonalak, illetve CN biner molekulákhoz rendelhető molekulásávok voltak megfigyelhetők. A szén atomvonal és a C₂ molekulásávok hiánya és a CN sáv relatíve nagy intenzitása miatt feltételezhetjük, hogy a részecske széntartalmának döntő mennyisége mikroplazmában azonnal reakcióba lépett a gáz

nitrogénjével. Mivel az UV tartomány nem hordozott lényegi információt, ezért a további vizsgálatok során csak a látható tartományt vizsgáltuk.



7/5. ábra: Korom aeroszolokban felvett átlag LIBS spektrumok

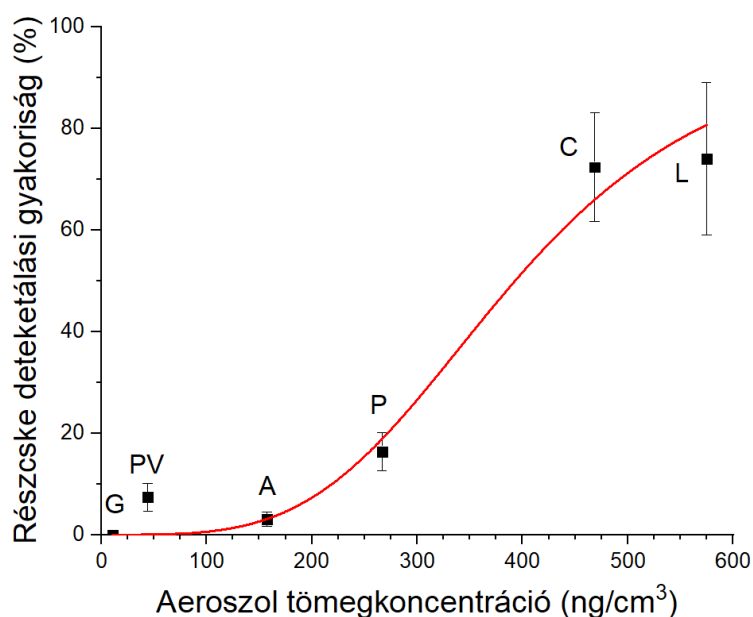
Itt jegyzem meg, hogy méréseink során nem mindegyik, az aeroszol áramba fókuszált lézertimpulzus hozott létre mikroplazmát. A részecske detektálási gyakoriság megadja, hogy a rögzített spektrumok hányad része hordoz információt a részecskékről. Egy spektrumot akkor tekintettünk részecskétől származónak, ha a 380 és 389 nm közötti CN biner molekulához

tartozó emissziós sáv alatti terület meghaladta a vakmintában mért terület átlagának és háromszoros szórásának összegét. A grafit kivételével minden mintatípus esetén sikerült elfogadható jel/zaj arányú spektrumokat rögzítettünk. A grafitból előállított aeroszol feltehetően túl alacsony tömegkoncentrációjú volt, de a spektrumok intenzitását a szenek víz és illékonyanyag tartalma is nagyban befolyásolhatja. Mivel a tömbi kőszenek esetén már láttuk, hogy a mintáink kielégítően homogének, így az aeroszokok esetén nem vizsgáltuk a spektrumok ismételtetését.

7.1.7. Korom aeroszokok kimutatási határának becslése

Az aeroszol LIBS irodalomban leírtak szerint a több μm -es részecskék detektálási gyakorisága azok számkoncentrációjával arányos [18]. Mivel a jelen aeroszolban az aeroszol részecskék döntő többsége μm -nél kisebb volt, ezért a 7/6. ábrán bemutatott részecske detektálási gyakoriságot a méreteloszlásból származtatott ($\rho_{\text{szén}}=2,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) tömegkoncentrációk függvényében ábrázoltuk. Mivel a kamránkban vizuális megfigyelés nem volt lehetséges, ezért a plazma térfogatot Carranza és Hahn által publikált adatok [236] alapján $6,54\cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$ értékűnek becsültük. Az ebben a térfogatban egyidejűleg jelenlévő aeroszol részecskék járulnak hozzá a mikroplazma emissziójához. A grafikonról leolvasható, hogy a legkisebb tömegkoncentráció, amin részecskétől származó spektrumot tudtunk rögzíteni $500 \text{ pg}\cdot\text{mm}^{-3}$ környékén volt, ami alapján úgy becsültük, hogy egy korom részecskének legalább $2,3 \mu\text{m}$ átmérőjűnek kell lennie ahhoz, hogy individuálisan is észlelni tudjuk. Az általunk vizsgált aeroszolban ilyen nagy részecskék legfeljebb csak elenyésző mennyiségben fordultak elő, vagyis az észleléshez elégséges anyagmennyiséget a plazmatérfogatban jelenlévő nagyszámú kis részecske együttesen szolgáltatotta.

Fontos még megjegyezni, hogy a legkisebb kimutatható részecske mérete számos kísérleti körülménytől, így a lézer energiától és az aeroszol összetételétől (pl. nedvesség és illékony anyag tartalom) is erősen függ. Minden esetre az általunk kapott érték összemérhető az irodalomban már publikált eredményekkel, hisz Panne és Carranza NaCl és szilícium részecskékre $0,75 \mu\text{m}$, illetve $1 \mu\text{m}$ kimutatási határokat állapítottak meg [18].

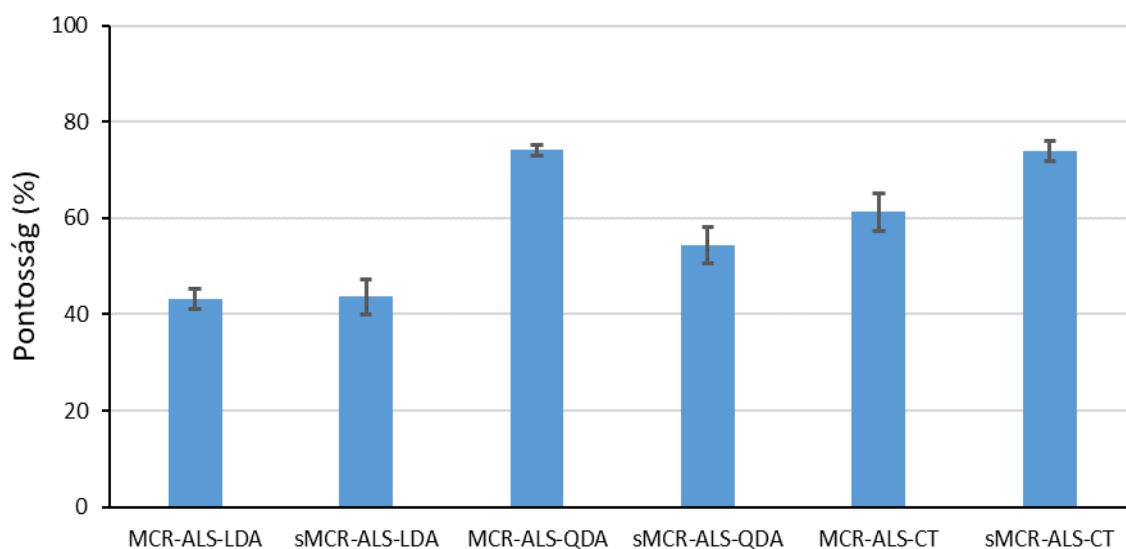


7/6. ábra: A részecske detektálási gyakoriság vizsgált aeroszolok tömegkoncentrációjának függvényében

7.1.8. Korom aeroszolok osztályozása

A részecskékről információt hordozó spektrumok megkülönböztetésére először ismét a hasonlósági függvényeket alkalmaztuk. A spektrumok bizonyos tartományai egyáltalán nem tartalmaztak spektrumvonalakat, ezért különbözőségeik kihangsúlyozására maszkoltuk a spektrumokat, és csak a 344-366, 376-430, 460-488, 599-652, 730-757, 807-832 és 856-884 nm közötti tartományokat tartottuk meg. A spektrumok hasonlósági tényezői azonban erőteljes átfedéseket mutattak, így a tömbi esethez hasonlóan ismételten mintázatfelismerő eljárásokhoz folyamodtunk.

Három osztályozó algoritmust, LDA, QDA és CT teszteltünk. Mivel az általunk a QDA végrehajtására használt R függvény korlátozza a változók számát (nem lehet több, mint a legkevesebb elemet tartalmazó osztály elemszáma), így a spektrumokat dimenzió csökkentésnek vetettük alá, melyet MCR-ALS módszerrel végeztünk. A virtuális komponensek számának optimális értékét a Scree grafikon könyökpontja alapján ötnek állapítottuk meg, ami a nyers és skálázott spektrumok varianciájának is több mint 90%-át írta le. A számításokat minden mintatípusból véletlenszerűen kiválasztott 40, részecskétől származó spektrumra végeztük el, a kiválasztást és az osztályozást tizenöt-ször ismételtük. Az osztályozás pontosságát a kőszemekhez hasonlóan a helyesen azonosított és összes osztályozott spektrum arányaként adtuk meg. A különböző eljárások átlagos pontosságát és az ismételt futtatásokból számított szórásokat a 7/7. ábrán tüntettem fel.



7/7. ábra: A különböző kemometriai eljárások besorolási pontossága és ismételtetősége a korom aeroszolk MCR-ALS módszerrel dimenzió csökkentett adathalmazon. Az „s” előtag az spektrumok skálázására utal

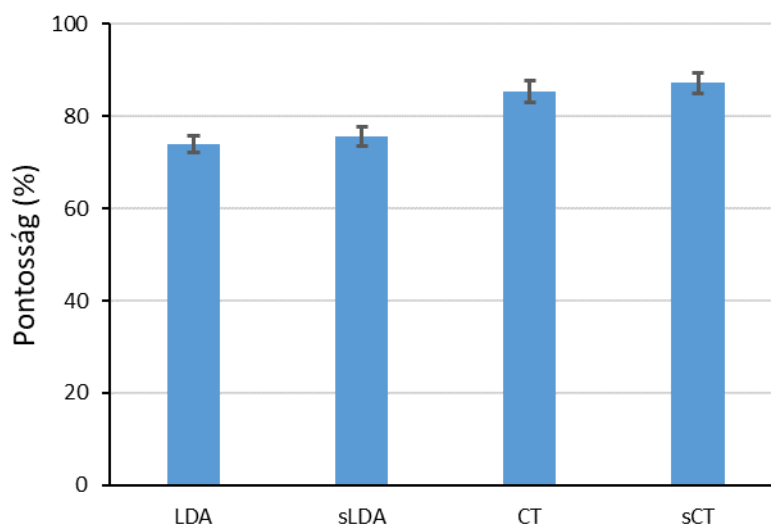
Ugyan a nyers adatokat alkalmazó és MCR-ALS-el dimenzió csökkentett QDA (MCR-ALS-QDA) és a skálázott spektrumokat felhasználó sMCR-ALS-CT-vel kapott pontosságok se kimagaslók (74,2 és 74%), de szignifikánsan nagyobbak az LDA-val elért kb. 45%-os eredményeknél. A QDA és LDA pontossága közötti különbség könnyen megérthető, a nem sík diszkriminációs felületek a CT-hez hasonló mértékű rugalmasságot biztosítanak a QDA-nak. Eredményeink alapján a skálázást nem lehet egyértelműen se előnyös, se hátrányos adatelőkészítő lépésnek nyilvánítani. Az LDA-ra kapott eredményeket ugyan számottevően nem befolyásolta, a QDA esetén rontotta, de a CT esetén éppen javította a csoportosítás pontosságát.

Az sMCR-ALS-QDA, 7/4. táblázatban bemutatott besorolási táblázatát szemügyre véve látható, hogy a cseh és lengyel barnaszénből (C, P) ablált korom aeroszolk spektrumai a leghasonlóbbak egymáshoz, hisz a helytelen azonosítások tekintélyes része e két mintához köthető. Ez nem annyira meglepő, hisz a cseh és lengyel barnaszén spektrumai tömbi állapotban is erős hasonlóságot mutattak.

sMCR-ALS-CT		Ismert csoport				
		A	C	P	L	PV
Előjelzett csoport	A	91,0±6,5	6,7±4,5	7,3±6,2	7,0±6,2	9,5±5,4
	C	0,5±1,9	64,2±9,2	25,8±6,5	2,0±3,4	0,8±2,2
	P	1,5±3,1	20,7±5,8	57,3±10,3	3,0±2,9	0,3±0,9
	L	2,5±3,7	4,2±3,9	2,3±2,6	75,3±10,7	6,3±6,1
	PV	4,5±6,2	4,3±3,5	7,2±4,7	12,7±5,5	83,0±8,8

7/4. táblázat: A skálázott és MCR-ALS-el dimenziócsökkentett adatokat alkalmazó klasszifikációs fa besorolási táblázata. A ± jel mögött megadott adatok a szórást jellemzik.

Mivel az LDA és a CT esetén az általunk alkalmazott R függvények tetszőleges számú változó alkalmazását biztosították, ezért megvizsgáltuk, hogy a teljes spektrumok alkalmazása javítja-e az osztályozás hatásfokát. A számolások során a dimenziócsökkentéses esettel megegyezően jártunk el, csak az MCR-ALS részlépést hagytuk ki.



7/8. ábra: A különböző kemometriai eljárások besorolási pontossága és ismételhetősége a korom aeroszolok látható tartományú spektrumai alapján. Az „s” előtag az spektrumok skálázására utal.

A 7/8. ábrán összefoglalt eredményeinkből látható, hogy az osztályozás pontossága mindkét módszer esetében szignifikánsan javult, az LDA-val 75%, a CT-vel pedig 87% pontosságot értünk el, a szórások pedig 2% körül alakultak. A skálázás minimálisan javította az osztályozást, de számottevően nem befolyásolta a végeredményt, így alkalmazása ebben az esetben opcionálisnak tekinthető. A pontosság javulása feltehetően annak köszönhető, hogy a dimenziócsökkentéssel ellentétben a teljes spektrumok alkalmazásakor nincs információvesztés. A jó ismételhetőség véleményünk szerint részben a jól kontrollált kísérleti körülményekre, részben pedig arra vezethető vissza, hogy a plazma létrejöttkor több aeroszol

részecske is tartózkodott a plazmatérfogatban, az individuális részecskék esetleg eltérő összetétele, így kevésbé befolyásolja az emissziót.

A legjobb osztályozást biztosító, skálázott adatokat alkalmazó CT eljárás osztályozási táblázatát (7/5. táblázat) megvizsgálva látható, hogy helytelen osztályozás egy számottevő része ismételten a cseh és lengyel barnaszén összekeveréséből származik. Az antracitot és a pécs-vasasi barnaszén viszont 90% feletti pontossággal sorolta a megfelelő csoportba. A lengyel barnaszén kivételével a helytelen csoportba való sorolások gyakorisága (az oszlopok nem a diagonálisra eső értékei) minden esetben 10% alatt volt.

sCT		Ismert csoport				
		A	C	P	L	PV
Előjelzett csoport	A	98±3,4	5,8±3,9	9,7±3,0	4,0±3,1	4,7±0,9
	C	2,0±3,4	83,5±7,5	14,8±9,4	3,8±3,5	0,3±1,3
	P	0,0±0,0	8,5±6,3	72,7±9,9	0,5±1,4	0,0±0,0
	L	0,0±0,0	1,0±1,6	1,8±2,0	89,0±4,4	2,3±0,6
	PV	0,0±0,0	1,2±1,3	1,0±1,3	2,7±2,9	92,7±1,1

7/5. táblázat: A látható tartományú, skálázott spektrumokat alkalmazó klasszifikációs fa besorolási táblázata

Az CT döntési fájának csomópontjaiban lévő eldöntendő kérdések a spektrum hullámhosszain mért intenzitásokhoz bizonyos elemek aeroszol részecskékben való jelenlétére és koncentrációjára utalnak. A szennyezőktől származó spektrumvonalak gyakran alacsony, szabad szemmel alig látható intenzitásúak, de az algoritmus ezek észlelésére is képes. A folyton változó kezdeti adatok miatt a különböző futtatások során természetesen a döntési fák is változtak valamelyest, más hullámhosszak és intenzitásokok voltak optimálisak az osztályozáshoz, de a csomópontokban leggyakrabban megjelenő hullámhosszakat a NIST adatbázis alapján sikerült olyan, a kőszénekben előforduló elemekhez párosítanunk, amelyeknek a kiválasztott hullámhosszon intenzív emissziója van.

8. Összefoglalás

Doktori kutatásaim során új, a lézer indukált plazma spektroszkópia teljesítőképességét növelő módszereket fejlesztettem, valamint új lézerspektroszkópai alkalmazásokat dolgoztam ki. Sikeresen alkalmaztam a nanorészecskéket nemcsak folyadék, de gáz minták érzékenyített LIBS mérésére is. Kísérletekkel és elméleti úton is bizonyítottam, hogy a térbeli heterodin spektrométerek kiválóan alkalmasak lehetnek Raman és LIBS színeképek felvételére. Új mennyiségi és minőségi LIBS alkalmazásokat dolgoztam ki, többek között kőszén és korom aeroszol minták osztályozásával demonstráltam a LIBS módszer diszkriminációs potenciálját.

Folyadékminták érzékenyített LIBS analízise céljára elektrolízissel olyan szubsztrátokat hoztam létre, amik különböző felületi koncentrációban tartalmaznak ezüst nanorészecskéket, és ezek kialakítását a lehető legnagyobb NELIBS jelerősítés érdekében optimaltam. Kísérletileg igazoltam, hogy a vizsgált tartományban a jelerősítés arányos a szubsztrátok felületi borítottságával és a nanorészecskék átmérőjének modulusával. A borítatlan ITO hordozóhoz viszonyítva a szubsztrátokon közel háromszoros LIBS jelintenzitásokat figyeltem meg. Megfigyeléseim a NELIBS elméleti plazmonikai leírásának előrejelzéseivel, a térerősítő hatás a részecskék távolságának csökkenésével növekszik, egybecsengenek.

Szisztematikus kísérletekkel megvizsgáltam az SDG-ben keltett, 10-20 nm átmérőjű arany nanorészecskék argon gázbeli LIB plazma képződési tulajdonságaira gyakorolt hatását. Eredményeim szerint a gáz plazmaképződési küszöbenergiája nagyban csökken akkor is, ha a részecskék olyan kis mennyiségben vannak jelen, hogy a közvetlen LIBS detektálásuk nem lehetséges. Megmutattam továbbá, hogy a plazmakeltési küszöbenergia egy széles tartományon arányosságot mutat a jelenlévő aeroszol tömegkoncentrációjával. A nanorészecskékből termikus és téremissziós folyamatok során kilépő elektronok jelenlétével magyaráztam a megfigyelt trendeket. Demonstráltam, hogy az argon gázban diszpergált nanorészecskék indirekt módon akkor is detektálhatók, ha a fókuszoltban jelenlevő anyagmennyiségük a kimutatási határ alatt van. Bemutattam, hogy a plazmaképződési gyakoriság és gáztól származó jel effektív átlagintenzitása is alkalmas arra, hogy a jelenlévő nanoaeroszol tömegkoncentrációjára következtessünk. A meghatározás dinamikus tartománya az alkalmazott lézerimpulzus energiájával nagyban befolyásolható.

A térbeli heterodin spektrométerek sokoldalúságát és teljesítőképességét demonstrálandó egy mikroplazma keltésére is alkalmas DPSS lézer felhasználásával készült térbeli heterodin Raman spektrométer segítségével folyadék minták kvalitatív és kantitatív analízisét végeztem

el. A felvett spektrumok alapján a hat kiválasztott kőolajszármazékot és adalékot jól el lehetett különíteni egymástól. A mennyiségi meghatározásaink pontossága és kimutatási határa hasonló az irodalomban korábban publikált, hagyományos, kommerciális Raman spektrométerekkel elért eredményekhez. Eredményeink alapján lehetségesnek látom a későbbiekben egy olyan kísérleti rendszer létrehozását, ami egy lézerforrással és spektrométerrel alkalmas lehet mind Raman, mind LIBS mérések végrehajtására.

Geometriai optikai és interferencia számolásokon alapuló modellt hoztam létre a térbeli heterodin LIBS spektrométerek kísérleti paraméterei és spektrális teljesítményjellemzői közötti összefüggések feltárása érdekében. Szimulációk révén részletesen vizsgáltam a spektrométer által lefedhető spektrális tartományt, ennek hangolhatóságát és a spektrális felbontását, valamint rámutattam a spektrométer bonyolult, számos paraméter által befolyásolt műszerfüggvényére. Számításos úton bizonyítottam, hogy az SHS-ekben fellépő időbeli diszperzió elhanyagolhatóan kicsi a hagyományos száloptikákban jelentkezőhöz képest, így ezek a spektrométerek alkalmasak lehetnek nagyon gyors, ns-nál rövidebb jelenségek vizsgálatára is. A modellezési eredményeinket felhasználva kísérleti elrendezést hoztam létre lézer indukált mikroplazmák térbeli heterodin módon történő rögzítésére. A berendezés építése során további, gyakorlati szempontból jelentős tapasztalatra tettem szert.

Bemutattam, hogy a kőszenek LIBS spektrumai jó ismételtelőségűek és az adott minőségű tüzelőanyagra nagymértékben jellemzők. Demonstráltam, hogy a minta minőségi változását megfelelő adatelőkészítést alkalmazva három hasonlósági függvény (lineáris korreláció, átfedési integrál és eltérésnégyzetösszeg) segítségével is kielégítő pontossággal lehetséges detektálni. Ez lehetőséget adhat arra, hogy egy futószalag mellé telepített LIBS rendszer automatikusan figyelmeztesse a kazán kezelőit az optimális égetési körülmények megváltozására. A vizsgált hat kőszéntípust spektrumait a lineáris diszkriminancia analízis átlagosan 95%-os pontossággal sorolta a megfelelő típushoz. Az osztályozás pontossága minden minta esetén meghaladta a 90%-ot.

A fenti kőszén mintákból lézeres ablációval az égésterméküket modellező korom aeroszolt állítottam elő. Ezen aeroszokok LIBS spektrumai a tömbi mintákhoz viszonyítva kevésbé összetettek és kisebb intenzitásúak voltak. A részecskéktől származó jel (pl. CN molekulaszármazék megjelenése) gyakorisága az aeroszokok tömegkoncentrációjával mutatott arányosságot. A spektrumok megkülönböztetésére három különböző osztályozó eljárást, a lineáris, és kvadratus diszkriminációs analízist, valamint a klasszifikációs fát alkalmaztam. Vizsgáltam továbbá a dimenzió redukció és az intenzitás skálázás hatását az osztályozás hatékonyságára. Közülük a klasszifikációs fa módszerével majdnem 90% pontosságot értem el. Eredményeim

alapján az MCR-ALS dimenziócsökkentés nem előnyös. A spektrumok teljes látható tartományának alkalmazása során az adatsorok skálázása nem javította számottevően a besorolás pontosságát.

9. Summary

During my doctoral studies, I developed new methods to boost the performance of laser-induced breakdown spectroscopy, and new laser spectroscopy applications were worked out as well. Nanoparticles were successfully applied for the signal enhancement of not just liquid, but gaseous samples as well. The excellent properties of spatial heterodyne spectrometers for the recording of the spectra of laser induced microplasmas were demonstrated by theoretical and experimental methods. New qualitative and quantitative analytical methods were developed, among others the discriminant potential of LIBS spectra were shown by the classification of solid coal samples and soot aerosols.

For the purpose of nanoparticle enhanced LIBS measurement of liquid samples, a series of substrates (glass sheets with indium tin oxide layer covered with silver nanoparticles) similar to surface enhanced Raman substrates, with different nanoparticle coverage were fabricated using electrolysis. These substrates were optimised for the sake of the best signal enhancement. In the investigated regime, the signal enhancing effect was proved to correlate with both the size of the particles and their surface coverage. Compared to the clean ITO carrier a three times signal enhancement was observable. These results can be sufficiently explained by the plasmonic theory of NELIBS.

I also carried out a series of systematic experiments for examining the effects of 10-20 nm gold nanoparticles on the laser induced breakdown properties of argon gas. The results show that the breakdown threshold of argon gas gets significantly lower, if only a very small, not even directly detectable amount is present in the gas. The breakdown threshold measured in the aerosol flow showed correlation with the mass concentration of the aerosol on large range. The tendencies were explained by the thermo and field emission of electrons from the nanoparticles. This signal enhancement effect could be utilized in gas analysis. The usually high breakdown threshold of the gas samples could be lowered by mixing it with a controlled amount of nanoaerosol. The possibility of indirect nanoparticle detection was also demonstrated. In argon gas the nanoparticles can be detected even if their cumulative mass in the focal point is lower than the limit of detection. The plasma formation frequency and the effective intensity of the gas spectrum was proved to correlate with the mass concentration of the aerosol present. The dynamic range could be greatly adjusted by the applied laser energy.

A spatial heterodyne Raman spectrometer with a DPSS laser capable of microplasma generation was built to demonstrate the high performance and versatile nature of spatial

heterodyne spectrometers. Its performance was shown by qualitative and quantitative measurements of liquid samples. The spectra of six different oil derivatives and additives were recorded, among which it was easy to differentiate. The precision and detection limit of the quantitative measurements are comparable to the results achieved by a conventional Raman spectrometer and published in the literature. Based on our results, I consider it feasible to build a combined instrument capable of performing LIBS and Raman measurements, which utilises only one laser source and one spectrometer.

Models based on geometric optics and interference calculations were created for the investigation of the correlation between the experimental parameters and performance characteristics of a spatial heterodyne laser-induced breakdown spectroscopy. My detailed simulations investigated the spectral bandpass, its tunability and resolution. The sensitivity of the spectrometer was very complex, the instrumental function of the spectrometer was affected by many different factors such as interference sampling efficiency, the wavelength dependent sensitivity of the imaging sensor and the imaging of the pattern. The time dispersion occurring inside of the spectrometer was theoretically calculated to be neglectable compared to the one occurring inside a typical fiberoptic, thus SHS are suitable for the investigation of really quick, shorter than 1 ns phenomena as well. An optimized, experimental SHS setup was also built to record the emission of laser induced plasmas.

I showed that the LIBS spectra of coal samples has a good repeatability and they are very characteristic for the quality of the coal type. A change in the quality of the sample could be detected with a good accuracy using simple comparative functions (linear correlation, sum of squared differences, overlapping integrals) after proper data pre-treatment. This way a LIBS system installed on a conveyer belt transporting the coal to the furnace could provide an automatic feedback signal for optimizing the combustion. The investigated six coal samples could be classified by 95% using linear discriminant analysis. The accuracy of the sorting reached at least 90% in case of every coal type.

Soot aerosols, mimicking the flue gases of six different types of coals were generated by laser ablation in a flow through chamber, and their size distributions were determined. The LIBS spectra of these aerosols were much simpler and had smaller intensities compared to the spectra recorded on bulk coal samples. The frequency of spectra originating from the particles (occurrence of CN molecule band) showed a correlation with the mass concentration of the aerosols. For the classification of the spectra three different supervised chemometric methods, linear discriminant analysis, quadratic discriminant analysis and classification tree were utilized. The effects of dimension reduction and scaling were also investigated. The best

identification result (almost 90%) was achieved by the decision tree method. I found the dimension reduction by MCR-ALS not advantageous, and the scaling also did not improve the results of the identification significantly.

10. Irodalomjegyzék

- [1] T. H. Maiman, *Nature*, 187 (1960) 493-494.
- [2] G.C. Dacey, *Science*, 135 (1962) 71-74.
- [3] J. Debras-Guédon, N. Liodec, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 257 (1963) 3336-3369.
- [4] P.D. Maker, R.W. Terhune, C.M. Savage: Optical third harmonic generation, Proceedings of Third International Conference on Quantum Electronics, Paris, *Columbia University Press* (1964).
- [5] H. Moenke, L. Moenke-Blankenburg: Laser Micro-Spectrochemical Analysis, Chapter 2, Crane, *Russak & Co* (1973).
- [6] L. Moenke-Blankenburg: Laser Micro Analysis, *John Wiley & Sons* (1989)
- [7] L.J. Radziemski, *Spectrochimica Acta Part B*, 57 (2002) 1109-1113.
- [8] L. Radziemski, D. Cremers, *Spectrochimica Acta Part B*, 87 (2013) 3-10.
- [9] K.Y. Yamamoto, D.A. Cremers, M.J. Ferris, L.E. Foster, *Applied Spectroscopy*, 50 (1996) 222-233.
- [10] www.webofknowledge.com
- [11] R.E. Russo, *Applied Spectroscopy*, 49 (1995) 14-28.
- [12] S. Masuzzi, U. Perini: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications, Series in Optical Sciences 182, *Springer* (2014)
- [13] X. Mao, R.E. Russo, *Applied Physics A*, 64 (1997) 1-6.
- [14] F. Brech, L. Cross, *Applied Spectroscopy*, 16 (1962) 59.
- [15] T.P. Hughes: Plasmas and Laser Light, *John Wiley*, (1975)
- [16] J. M. Vadillo, J. M. Fernández Romero, C. Rodriguez, J. J. Laserna, *Surface and Interface Analysis*, 27 (1999) 1009-1015.
- [17] C. Pasquini, J. Cortez, L. M. C. Silva, F. B. Gonzaga, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18 (2007) 463-512.
- [18] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Cambridge University Press* (2009)
- [19] L. Moenke-Blankenburg: Laser Micro Analysis, *John Wiley and Sons* (1989)
- [20] L.M. Cabalin, J. Laserna, *Spectrochimica Acta B*, 53 (1998) 723-730.
- [21] A. Bogaerts, Z. Chen, *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy*, 19 (2004) 1169-1176.
- [22] Y. Iida, *Spectrochimica Acta Part B*, 45 (1990) 1353-1367.
- [23] A.J. Effenberger, J.R. Scott, *Sensors*, 10 (2010) 4907-4925.
- [24] D.A. Cremers, L.J. Radziemski: Handbook of Laser-induced breakdown spectroscopy, *John Wiley & Sons* (2013)
- [25] N. Omonetto: Analytical Laser Spectroscopy, *John Wiley* (1979)
- [26] W. Demtröder: Laser Spectroscopy, Basic concepts of instrumentation, *Springer* (1996)
- [27] R. Multari, L. Foster, D. A. Cremers, M. Ferris, *Applied Spectroscopy*, 50 (1996) 1483-1499.
- [28] R. Noll, Laser-induced breakdown spectroscopy: Fundamentals and applications, *Springer*, (2012)
- [29] M.N. Zervas, C.A. Codemard, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 20 (2014) 219-241.
- [30] J.P. Singh, S.N. Thakur: Laser-induced breakdown spectroscopy, *Elsevier* (2007)
- [31] T. Kim, Z. G. Specht, P. S. Vary, C. T. Lin, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 5477-5482.

- [32] R.S. Harmon, J. Remus, N.J. McMillan, C. McManus, L. Collins, J.L. Gottfried, F.C. DeLucia, A.W. Miziolek, *Applied Geochemistry*, 24 (2009) 1125-1141.
- [33] C.M. Davies, H.H. Telle, D.J. Montgomery, R.E. Corbett, *Spectrochimica Acta Part B*, 50 (1995) 1059-1075,
- [34] R. Junjuri, A. Prakash Gummadi, M.K. Gundawar, *Optik*, 204 (2020) 163946,
- [35] A. Limbeck, L. Brunnbauer, H. Lohninger, P. Pořízka, P. Modlitbová, J. Kaiser, P. Janovszky, A. Kéri, G. Galbács, *Analytical Chimica Acta*, 1147 (2021) 72-98.
- [36] P. Modlitbová, P. Pořízka, J. Kaiser, *TrAC Trends Analytical Chemistry*, 122 (2020) 115729.
- [37] B. Busser, S. Moncayo, J. Coll, L. Sancey, V. Motto-Ros, *Coordination Chemistry Reviews*, 358 (2018) 70-79.
- [38] L. Jolivet, M. Leprince, S. Moncayo, L. Sorbier, C.-P. Lienemann, V. Motto-Ros, *Spectrochimica Acta Part B*, 151(2019) 41-53.
- [39] www.lins-info.com (legutóbbi hozzáférés: 2020.10.12.)
- [40] A. Metzinger, PhD értekezés, *SZTE* (2016)
- [41] N. Jedlinszki, PhD értekezés, *SZTE* (2011)
- [42] J. Scaffidi, A. Stanley, D. Cremers, *Analytical chemistry*, 78 (2006) 24-32.
- [43] Y. Wang, A. Chen, Q. Wang, D. Zhang, S. Li, Y. Jiang, M. Jin, *Optics & Laser Technology*, 122 (2020) 105887.
- [44] S.S. Harilal, P.K. Diwakar, A. Hassanein, *Applied Physics Letters*, 103 (2013) 041102-
- [45] R. Ahmed, M.A. Baig, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 033307-1-7.
- [46] Y. Wang, A. Chen, S. Li, L. Sui, D. Liu, D. Tian, Y. Jiang, M. Jin, *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy*, 31 (2015) 497–505.
- [47] A.A.I. Khalil, *Optics and Laser Technology*, 45 (2013) 443–452.
- [48] V. Pinon, D. Anglos, *Spectrochimica Acta Part B*, 64 (2009) 950–960.
- [49] T. Donnelly, J.G. Lunney, S. Amoroso, R. Bruzzese, X. Wang, X. Ni, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 013304.
- [50] H. Sobral, C. Sanchezake, R. Sangines, E. Alvarezauco, K. Jimenezduran, *Journal of Physics*, 44 (2011) 085201.
- [51] V. Lazic, S. Jovicevic, *Spectrochimica Acta Part B*, 101(2014) 288–311.
- [52] R. Sattmann, V. Sturm, R. Noll, *Journal of Physics D*, 28 (1995) 2181-2189.
- [53] C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.-L. Lacour, D. L'Hermite, J. Dubessy, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 265-276.
- [54] G. Galbács, V. Budavári, ZS. Geretovszky, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 (2005) 974–980.
- [55] G. Galbács, N Jedlinszki, K. Herrera, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Applied Spectroscopy*, 64 (2010) 161–172.
- [56] G. Galbács, N. Jedlinszki, G. Cseh, Z. Galbács, L. Túri, *Spectrochimica Acta Part B*, 63 (2008) 591–597.
- [57] G. Galbács, N. Jedlinszki, A. Metzinger, *Microchemical Journal*, 107 (2013) 17–24.
- [58] M. Hoehse, I. Gornushkin, S. Merk, U. Panne, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011) 414–424.
- [59] R. Hedwig, T.J. Lie, M.O. May, K. Kagawa, H. Kurniawan, *Spectrochimica Acta Part B*, 58 (2003) 531-542.
- [60] L.B. Guo, Z. Hao, M. Shen, W. Xiong, X.N. He, Z.Q. Xie, *Optic Express*, 21 (2013) 18188–18795.
- [61] P. Yeates, E. Kennedy, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010) 093306.
- [62] H. Yin, Z. Hou, T. Yuan, Z. Wang, W. Ni, Z. Li, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30, (2015) 922–928.

- [63] L. Guo, C. Li, W. Hu, Y. Zhou, B. Zhang, Z. Cai, X. Zeng, Y. Lu, *Applied Physics Letters*, 98 (2011) 131501.
- [64] X. Su, W. Zhou, H. Qian, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29 (2014) 2356–2361.
- [65] X. Fu, G. Li, D. Dong, *Frontiers in Physics*, 8 (2020) 68-80.
- [66] M. Akhtar, A. Jabbar, N. Ahmed, S. Mehmood, Z. Umar, R. Ahmed, M. Baig, *Laser and Particle Beams*, 37 (2019) 67-78.
- [67] K.J. Mason, J.M. Goldberg, *Applied Spectroscopy*, 45 (1991) 370-379.
- [68] Z. Hao, L. Guo, C. Li, M. Shen, X. Zou, X. Li, Y. Lu, X. Zeng, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29 (2014) 2309–2314.
- [69] Y. Li, C. Hu, H. Zhang, Z. Jiang, Z. Li, *Applied Optics*, 48 (2009) 105–110.
- [70] R. Hai, P. Liu, D. Wu, Q. Xiao, L. Sun, H. Ding, *Journal of Nuclear Materials*, 463 (2015) 927-930.
- [71] V.N. Rai, H. Zhang, F.Y. Yueh, J.P. Singh, A. Kumar, *Applied Optics*, 42 (2003) 3662–3669.
- [72] H. Sobral, H. A. Robledo-Martinez, *Spectrochimica Acta Part B*, 124 (2016) 67–73.
- [73] M.V. Belkov, V.S. Burakov, A. De Giacomo, V.V. Kiris, S.N. Raikov, N.V. Tarasenko, *Spectrochimica Acta Part B*, 64 (2009) 899–904.
- [74] O.A. Nassef, H.E. Elsayed-Ali, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 1564–1572.
- [75] L.I. Kexue, W. Zhou, Q. Shen, J. Shao, H. Qian, *Spectrochimica Acta Part B*, 65 (2010) 420–424.
- [76] W. Zhou, K. Li, Q. Shen, Q. Chen, J. Long, *Optic Express*, 18 (2010) 2573–2578.
- [77] W. Zhou, K. Li, X. Li, H. Qian, J. Shao, X. Fang, P. Xie, W. Liu, *Optic Letters*, 36 (2011) 2961–2963.
- [78] X. Li, W. Zhou, K. Li, H. Qian, Z. Ren, *Optics Communications*, 285 (2012) 54–58.
- [79] W. Zhou, K. Li, H. Qian, Z. Ren, Y. Yu, *Applied Optics*, 51 (2012) 42-48.
- [80] Y. Liu, M. Baudelet, M. Richardson, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 (2010) 1316–1323.
- [81] Y. Liu, B. Bousquet, M. Baudelet, M. Richardson, *Spectrochimica Acta Part B*, 73 (2012) 89–92.
- [82] M. Tampo, M. Miyabe, K. Akaoka, M. Oba, H. Ohba, Y. Maruyama, W. Ikuo, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29 (2014) 886–892.
- [83] B. Sharma, R.R. Frontiera, A.I. Henry, E. Ringe, R.P. Van Duyne, *SERS, Materials*, 15 (2012) 16-25.
- [84] K. Aslan, M. Wu, J.R. Lakowicz, C.D. Geddes, *Journal of American Chemical Society*, 129 (2007) 1524-1525.
- [85] A. De Giacomo, R. Gaudiuso, C. Koral, M. Dell’Aglia, O. De Pascale, *Analytical Chemistry*, 85 (2013) 10180–10187.
- [86] R. Vajtai, Springer Handbook of Nanomaterials, *Springer* (2013)
- [87] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, Nanoparticle Technology Handbook, *Elsevier* (2007)
- [88] Ph. Buffat, J.P. Borel, *Physical Reviews A*, 13 (1976) 2287-2298.
- [89] P. Hommelhoff, Y. Sortais, A. Aghajani-Talesh, M.A. Kasevich, *Physical Review Letters*, 96 (2006) 077401.
- [90] J.M. Pitarke, V.M. Silkin, E.V. Chulkov, P.M. Echenique, *Reports on Progress in Physics*, 70 (2007), 1-87.
- [91] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O.M. Maragò, M. A. Iatì, *Journal of Physics*, 29 (2017) 203002-1-48.
- [92] J.W. Haus: Fundamentals and applications of nanophotonics, *Woodhead Publishing* (2016)

- [93] P.K. Jain, M.A. El-Sayed, *Nano Letters*, 8 (2008) 4347-4352.
- [94] Y.R. Davletshin, J.C. Kumaradas, Beilstein, *Journal of Nanotechnology*, 7 (2016) 869-880.
- [95] A. De Giacomo, R. Gaudioso, C. Koral, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, *Spectrochimica Acta Part B*, 98 (2014) 19-27.
- [96] M. Dell'Aglio, R. Alrifai, A. De Giacomo, *Spectrochimica Acta Part B*, 148 (2018) 105-112.
- [97] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, R. Gaudioso, C. Koral, G. Valenza, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31 (2016) 1566-1573.
- [98] L. Zhao, K. Lance Kelly, G.C. Schatz, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 7343-7350.
- [99] M.K. Kinnan, S. Kachan, C.K. Simmons, A.G. Chumanov, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 7079-7084.
- [100] C. Sánchez-Aké, T. García-Fernández, J.L. Benítez, M.B. de la Mora, M. Villagrán-Muniz, *Spectrochimica Acta part B*, 146 (2018) 77-83.
- [101] C. Koral, M. Dell'Aglio, R. Gaudioso, R. Alrifai, M. Torelli, A. De Giacomo, *Talanta*, 182 (2018) 253-258.
- [102] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, R. Gaudioso, C. Koral, G. Valenza, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31 (2016) 1566-1573.
- [103] D.A. Rusak, T.P. Anthony, Z.T. Bell, *Review of Scientific Instruments*, 86 (2015), 116106.
- [104] A. De Giacomo, C. Koral, G. Valenza, R. Gaudioso, M. Dell'Aglio, *Analytical Chemistry*, 88 (2016), 5251-5257.
- [105] W. Xu, Q. Lin, G. Niu, S. Qi, Y. Duan, *Applied Optics*, 55 (2016) 6706-6712.
- [106] D. Dong, L. Jiao, X. Dua, C. Zhao, *Chemical Communications*, 53 (2017) 4556-4549.
- [107] "Introduction to Diffraction Grating" (PDF). *Thor Labs.com*, (legutóbbi hozzáférés: 2020.04.20).
- [108] A.P. Thorne, M.R. Howells, Interferometric spectrometers, Chapter 4 in *The Experimental Methods in Physical Sciences Series, Volume 32, Academic Press* (1998).
- [109] P. Hariharan, P. Hariharan (eds.), Basics of interferometry, *Academic Press* (2007).
- [110] Y. Xu, X. Wei, Z. Ren, K.K.Y. Wong, K.K. Tsia, *Scientific Reports*, 6 (2016) 27937.
- [111] P. Jacquinot, *Infrared Physics*, 24 (1984) 99-101.
- [112] V. Saptari, Fourier-Transform Spectroscopy Instrumentation Engineering, *SPIE Press* (2003).
- [113] F. L. Roesler, J. Harlander, *Proceedings of SPIE*, 1308 (1990) 622-633.
- [114] J.M. Harlander, PhD értekezés, *Univ. of Wisconsin - Madison* (1991).
- [115] P. Connes, *Le Journal DePhysique Le Radium*, 19 (1958) 215-222.
- [116] T. Dohi, T. Suzuki, *Applied Optics*, 10 (1971) 1137-1140.
- [117] N.R. Gomer, C.M. Gordon, P. Lucey, S.K. Sharma, J.C. Carter, S.M. Angel, *Applied Spectroscopy*, 65 (2011) 849-857.
- [118] I.B. Gornushkin, B.W. Smith, U. Panne, N. Omenetto, *Applied Spectroscopy*, 68 (2014) 1076-1084.
- [119] G.Németh, Á. Pekker, *Optic Express*, 28 (2020) 22720-22731.
- [120] M. Lenzner, J. Diels, *Optic Express*, 24 (2016) 1829-1839.
- [121] S. Hosseini, W. Harris, *Proceedings of SPIE*, 9907 (2016) 99072I.
- [122] Q. Cai, B. Xiangli, S. Du, *Optics Communications*, 355 (2015) 239-245.
- [123] J.M. Harlander, J.E. Lawler, J. Corliss, F.L. Roesler, W.M. Harris, *Optic Express*, 18 (2010) 6205-6210.
- [124] A. Zettner, A.B.Gojani, T. Schmid, I.B. Gornushkin, *Minerals*, 10 (2020) 202.

- [125] J.M. Harlander, R.J. Reynolds, F.L. Roesler, *Astrophysical Journal*, 396 (1992) 730–740.
- [126] C.E. Cooper: Physics trends, *Taylor & Francis* (2001).
- [127] G.W. Stroke, A.T. Funkhouser, *Physics Letters*, 16 (1965) 272-274.
- [128] D.E. Dudgeon, R.M. Mersereau, *Multidimensional Digital Signal Processing, Englewood Cliffs* (1995).
- [129] C.R. Englert, J.M. Harlander, *Applied Optics*, 45 (2006) 4583 – 4590.
- [130] C.R. Englert, J.M. Harlander, J.G. Cardon, F.L. Roesler, *Applied Optics*. 43 (2004) 6680-668743.
- [131] C.P. Perkins, J.P. Kerekes, M.G. Gartley, *Proceedings of SPIE*, (2013) 88700R1.
- [132] N.G. Douglas, Heterodyned holographic spectroscopy, *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 109 (1997) 151–165.
- [133] O.R. Dawson, W.M. Harris, *Applied Optics*, 48 (2009) 4227–4238.
- [134] S. Hosseini, *Applied Optics*, 58 (2019) 2311–2319.
- [135] S. Fransden, N.G. Douglas, H.R. Butcher, *Astronomy and Astrophysics*, 279 (1993) 310-321.
- [136] M. Kaufmann, F. Olschewski, K. Mantel, O. Wroblowski, Q. Chen, J. Liu, Q Gong, D. Wei, Y. Zhu, T. Neubert, H. Rongen, R. Koppmann, M. Riese, *CEAS Space Journal*, 65 (2019) 525–531.
- [137] B. Solheim, S. Brown, C. Sioris, G. Shepherd, *Atmosphere-Ocean*, 53 (2015) 50-57.
- [138] J.A. Langille, D. Letros, D. Zawada, A. Bourassa, D. Degenstein, B.J. Solheim, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiant Transfer*, 209 (2018) 137-149.
- [139] T. Nathaniel, PhD értekezés, *University of Guilford* (2011).
- [140] M.J. Egan, S.M. Angel, S.K. Sharma, *Journal of Raman Spectroscopy*, 48 (2017) 1613-1617.
- [141] P.D. Barnett, N. Lamsal, S.M. Angel, *Applied Spectroscopy*, 71 (2017) 583-590.
- [142] A. Allen, S.M. Angel, *Spectrochimica Acta, Part B*, 149 (2018) 91-98.
- [143] T. Engel, *Journal of Chemical Information and Modelling*, 46 (2006) 2267–2277.
- [144] P. Geladi, *Spectrochimica Acta Part B*, 58 (2003) 767-782.
- [145] K. Varmuza, P. Filzmoser, *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics, CRC Press* (2016).
- [146] P.C. Jurs, B.R. Kowalski, T.L. Isenhour, *Analytical Chemistry*, 41 (1969) 21-27.
- [147] P.C. Jurs, B.R. Kowalski, T.L. Isenhour, *Analytical Chemistry*, 41 (1969) 690-695.
- [148] P.C. Jurs, B.R. Kowalski, T.L. Isenhour, *Analytical Chemistry*, 41 (1969) 1945-1949.
- [149] P.C. Jurs, B.R. Kowalski, T.L. Isenhour, C.N. Reilley, *Analytical Chemistry*, 42 (1970) 1387-1394.
- [150] R. Kiralj M.M.C. Ferreira, *Journal of Chemometrics*, 20 (2006) 247–272.
- [151] B.R. Kowalski, S. Brown, B.G.M. Vandeginste, *Editorial, Journal of Chemometrics*, 1 (1987) 1-2.
- [152] B.R. Kowalski, *The Journal for Chemical Information and Computer Scientists*, 15 (1975) 201-203.
- [153] G. Galbács, N. Jedlinszki, A. Metzinger, *Microchemical Journal*, 107 (2013) 17-24.
- [154] A. Metzinger, R. Rajkó, G. Galbács, *Spectrochimica Acta Part B*, 94-95 (2014) 48-57.
- [155] R. Wisbrun, I. Schechter, R. Niessner, H. Schroder, K.L. Kompa, *Analytical Chemistry*, 66 (1994) 2964-2975.
- [156] K. Pearson, *Philosophical Magazine*, (1901) 559–572.
- [157] H. Hotelling, *Journal of Educational Psychology*, 24 (1933) 417-441.
- [158] A. Rácz, D. Bajusz, K. Héberger: Applied Chemoinformatics: Achievements and Future opportunities, Chapter 9, *Chemometrics in Analytical Chemistry*, editors: T. Engel, J. Gastieger, *Wiley and Sons* (2018).

- [159] K. Héberger, Medical Applications of Mass Spectroscopy, chapter 7. Chemoinformatics – multivariate mathematical-statistical methods for data evaluation, editors: K. Vékey, A. Telekes, A. Vértes, *Elsevier* (2008).
- [160] R.A. Fischer, *Annals of Human Genetics*, 8 (1938) 376-386.
- [161] C.R. Rao, *Journal of the Royal Statistical Society Series B*, 10 (1948) 159-203.
- [162] A.P. Borosy, K. Héberger, Gy. Horvai, I. Kolossváry, A. Lengyel, L. Paksy, R. Rajkó, P. Szepesváry, Sokváltozós adatelemzés (kemometria), Eds: Gy. Horvai, *Nemzeti Tankönyvkiadó* (2001).
- [163] L.J. Breiman, R. Friedman, R. Olsen, C. Stone, Classification and regression trees, *Pacific Grove*, (1984).
- [164] L.A. Breslow, D.W. Aha, *The Knowledge Engineering Review*, 12 (1997) 1-40.
- [165] R.A. Fischer, *Annals of Eugenics*, 7 (1936) 179-188.
- [166] L. Breiman, *Machine Learning*, 24 (1996) 123-140.
- [167] T.K. Ho, *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 20 (1998) 832-844.
- [168] M. Dell'Aglio, Z. Salajková, A. Mallardi, R. Mezzenga, L. van't Hag, N. Cioffi, G. Palazzo, A. De Giacomo, *Spectrochimica Acta Part B*, 155 (2019) 115–122.
- [169] J. Boken, P. Khurana, S. Thatai, D. Kumar, S. Prasad, *Applied Spectroscopy Reviews*, 52 (2017) 774–820.
- [170] R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, L. Fabris, *Biosensors*, 9 (2019) 57.
- [171] G. Galbács, A. Kéri, A. Kohut, M. Veres, Zs. Geretovszky, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36 (2021) 1826.
- [172] S.Y. Ding, E.M. You, Z.Q. Tian, M. Moskovits, *Chemical Society Reviews*, 46 (2017) 4042–4076.
- [173] S. M. Morton and L. Jensen, *Journal of American Chemical Society*, 131 (2009) 4090–4098.
- [174] P. Mosier-Boss, *Nanomaterials*, 7 (2017) 142.
- [175] Sersitive.eu (legutóbbi hozzáférés: 2022.03.09.)
- [176] R. Tambay, R.K. Thareja, *Journal of Applied Physics*, 70 (1991) 2890-2892.
- [177] D.C. Smith, *Optical Engineering*, 20 (1981) 962-969.
- [178] D.E. Lencioni, L.C. Pettingill, *Journal of Applied Physics*, 48 (1977) 1848-1581.
- [179] P. Chýlek, M.A. Jarzembski, V. Srivastava, R.G. Pinnick, J.D. Pendleton, J.P. Crunclenton, *Applied Optics*, 26 (1987) 760-762.
- [180] A.A. Lushnikov, A.E. Negin, *Journal of Aerosol Science*, 24 (1993) 707-735.
- [181] A.P. Budnik, S.V. Zakharchenko, *Akademiia Nauk SSSR Izvestiia Seriia Fizicheskaiia*, 55 (1991) 1296-1304.
- [182] Y. Raizer: Gas discharge physics, *Springer*, 2011.
- [183] N.S. Tabrizi, M. Ullmann, V.A. Vons, U. Lafont, A. Schmidt-Ott, *Journal of Nanoparticle Research*, 11 (2009) 315.
- [184] A. Kohut, L.P. Villy, T. Ajtai, Zs. Geretovszky, G. Galbács, *Journal of Aerosol Science*, 118 (2018) 59-63.
- [185] www.nist.gov/pml/handbook-basic-atomic-spectroscopic-data (legutóbbi hozzáférés: 2022.03.03.)
- [186] A. Aguilera, *Spectrochimica Acta Part B*, 63 (2008) 893-916.
- [187] F. Morgan, L. R. Evans, C.G. Morgan, *Journal of Physics D*, 4 (1971) 225-235.
- [188] J.R. Bettis, *Applied Optics*, 31 (1992) 3448-3452.
- [189] D. E. Lencioni, *Applied Physics Letters*, 23, 12 (1973)

- [190] S. A. Nepijko, H. J. Elmers, G. Schönhense: Emission Properties of Metal Nanoparticles, Chapter 20 in the Handbook of nanoparticles, Editor: M. Aliofkhazraei, Springer (2016).
- [191] S. Dal Forno, L. Ranno, J. Lischner, *Journal of Physical Chemistry C*, 122 (2018) 8517–8527.
- [192] Q. Lin, G. Niu, Q. Wang, Q. Yu, Y. Duan, *Applied Spectroscopy Reviews*, 48 (2013) 487-508.
- [193] L. Burgio, R.J.H. Clark, T. Stratoudaki, M. Doulgeridis, D. Anglos, *Applied Spectroscopy*, 54 (2000) 463–469.
- [194] L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R.J.H. Clark, D. Anglos, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 905–913.
- [195] J. Moros, J.A. Lorenzo, P. Lucena, L. Miguel Tobarria, J.J. Laserna, *Analytical Chemistry*, 82 (2010) 1389–1400.
- [196] D. Derome, M. Cathelineau, C. Fabre, M.C. Boiron, D. Banks, T. Lhomme, M. Cuney, *Chemical Geology*, 237 (2007) 240–254
- [197] M. Hoehse, D. Mory, S. Florek, F. Weritz, I. Gornushkin, U. Panne, *Spectrochimica Acta Part B*, 64(2009) 1219-1227.
- [198] C.B. Dreyer, G.S. Mungas, P. Thanh, J.G. Radziszewski, *Spectrochimica Acta part B*, 62 (2007) 1448–1459.
- [199] M.W. Kudenov, M.N. Miskiewicz, M.J. Escuti, E.L. Dereniak, *Optics Letters*, 37 (2012) 4413-4415.
- [200] J. Qiu, X. Qi, X. Li, Z. Ma, Jirigalantu, Y. Tang, X. Mi, X. Zheng, R. Zhang, Bayanheshig, *Optic Express*, 26 (2018) 11994-12006.
- [201] R.L. McCreery, R. L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, Wiley (2000).
- [202] Q. Wang, Z. Li, Z. Ma, L. Liang, *Sensors and Actuators B*, 202 (2014) 426-432.
- [203] S. Johann, M. Mansurova, H. Kohlhoff, A. Gkertsos, P.P Neumann, J. Bell, M. Bartholmai, *IEEE Sensors* (2018) 1-4.
- [204] C.R. Englert, J.M. Harlander, J.C. Owrutsky, J.T. Bays, SHIM-Free Breadboard Instrument Design, Integration, and First Measurements, *Naval Research Laboratory*, Washington DC (2005).
- [205] <https://sdfs.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (legutóbbi hozzáférés: 2019. 03.)
- [206] Paul Geladi, Bruce R. Kowalski, *Analytica Chimica Acta*, 185 (1986) 1-17.
- [207] D.P. Schweinsberg, Y.D. West, *Spectrochimica Acta, Part A*, 53 (1997) 25-34.
- [208] J.P. Voss, N.E. Mittelheuser, R. Lemke, R. Luttmann, *Engineering in Life Sciences*, 17 (2017) 1281-1294.
- [209] Y. Kim, I. An, *Analytical Chemistry*, 70 (1998) 1346-1351.
- [210] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, M. Capitelli, *Spectrochimica Acta Part B*, 62 (2007) 721-738.
- [211] B. Le Drogoff, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, O. Barthélemy, T.W. Johnston, S. Laville, F. Vidal, Y. von Kaenel, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 987-1002.
- [212] M. DiDomenico, *Applied Optics*, 11 (1972) 652.
- [213] D. Large, J. Farmer, Chapter 4 - Linear Fiber-Optic Signal Transportation, In the Morgan Kaufmann Series in Networking, Broadband Cable Access Networks, Morgan Kaufmann, (2009).
- [214] H. Xie, Z.C. Wang, J.X. Fang, *Physica Status Solidi*, 96 (1986) 483-487.
- [215] G. Ghosh, M. Endo, T. Iwasalu, *Journal of Lightwave Technology*, 12 (1994) 1338-1342.
- [216] www.ourworldindata.org/energy-mix (legutóbbi hozzáférés: 2022.03.14.)
- [217] M. Ahmaruzzaman, *Progress in Energy Combustion Science*, 36 (2010) 327–363.

- [218] M.O. Andreae, V. Ramanathan, *Science*, 340 (2013) 280-281.
- [219] A. Pope, D. Dockery, Chapter 7 - Epidemiology of chronic health effects: cross-sectional studies, in: *Particles in Our Air: Concentrations and Health Effects*, eds: R. Wilson, J.D. Spengler, *Harvard University Press* (1996).
- [220] R.H. Vardhan, Giribabu, *Procedia Earth Planetary Science*, 11 (2015) 49-55.
- [221] L. Zhang, Z.Y. Hu, W.B. Yin, D. Huang, W.G. Ma, L. Dong, H.P. Wu, Z.X. Li, L.T. Xiao, S.T. Jia, *Frontiers in Physics*, 7 (2012) 690-700.
- [222] R. Sempere, K. Kawamura, *Atmospheric Environment*, 28 (1994) 449-459.
- [223] H. Cachier, M.P. Bremond, P. Buat-Ménard, *Tellus B*, 41 (1989) 379-390.
- [224] M.R. Alfarra, H. Coe, J.D. Allan, K.N. Bower, H. Boudries, M.R. Canagaratna, J.L. Jimenez, J.T. Jayne, A.A. Garforth, S.M. Li, D.R. Worsnop, *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 5745–5758.
- [225] N. Utry, T. Ajtai, Á. Filep, M. Pintér, Zs. Török, Z. Bozóki, G. Szabó, *Atmospheric Environment*, 95 (2014) 52-59.
- [226] D. Mukherjee, M.D. Cheng, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23 (2008) 119-128.
- [227] E. Vors, L. Salmon, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) 281–286.
- [228] T. Yuan, Z. Wang, S. Lui, Y. Fu, Z. Li, J. Liu, W. Ni, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28 (2013) 1045-1053.
- [229] M. Gaft, E. Dvir, H. Modiano, U. Schone, *Spectrochimica Acta, Part B*, 63 (2008) 1177-1182.
- [230] M.P. Mateo, G. Nicolas, A. Yanez, *Applied Surface Science*, 254 (2007) 868-872.
- [231] C.B. Stipe, A.L. Miller, J. Brown, E. Guevara, E. Cauda, *Applied Spectroscopy*, 66 (2012) 1286-1293.
- [232] J. Zheng, J. Lu, B. Zhang, M. Dong, S. Yao, W. Lu, X. Dong, *Applied Spectroscopy*, 68 (2014) 672 – 679.
- [233] Z.Z. Wang, Y. Deguchi, M. Kuwahara, T. Taira, X.B. Zhang, J.J. Yan, J.P. Liu, H. Watanabe, R. Kurose, *Spectrochim Acta Part B*, 87 (2013) 130-138.
- [234] M. Pintér, T. Ajtai, G. Kiss-Albert, D. Kiss, N. Utry, P. Janovszky, D. Palásti, T. Smausz, A. Kohut, B. Hopp, G. Galbács, Á. Kukovecz, Z. Kónya, G. Szabó, Z. Bozóki, *Atmospheric Environment*, 178 (2018) 118-128.
- [235] C. Rodríguez-Rodríguez, J.M. Amigo, J. Coello, S. Maspocho, 84 (2007) 1190.
- [236] J.E. Carranza, D.W. Hahn, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17 (2002) 1534–1539.

11. Publikációs lista

Az értekezés alapjául szolgáló folyóirat közlemények:

A. Metzinger, **D.J. Palásti**, É. Kovács-Széles, T. Ajtai, Z. Bozóki, Z. Kónya, G. Galbács: Qualitative discrimination analysis of coals based on their laser-induced breakdown spectra, *Energy and Fuels*, 30 (2016) 10306-10313.

Impakt faktor: 3,50 (Q1)

D.J. Palásti, A. Metzinger, T. Ajtai, Z. Bozóki, B. Hopp, É. Kovács-Széles, G. Galbács: Qualitative discrimination of coal aerosols by using the statistical evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy data, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 153 (2019) 34-41.

Impakt faktor: 3,24 (D1)

A.B. Gojani, **D.J. Palásti**, A. Paul, G. Galbács, I. B. Gornushkin: Analysis and classification of liquid samples using spatial heterodyne Raman spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 73 (2019) 1409-1419.

Impakt faktor: 2,19 (Q2)

D.J. Palásti, P. Albrycht, P. Janovszky, K. Paszkowska, Zs. Geretovszky, G. Galbács: Nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of liquid samples by using modified surface-enhanced Raman scattering substrates, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 166 (2020) 105793.

Impakt faktor: 3,64 (D1)

D.J. Palásti, M. Füle, M. Veres, G. Galbács: Optical modeling of the characteristics of dual reflective grating spatial heterodyne spectrometers for use in laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 183 (2021) 106236.

Impakt faktor: 3,64 (D1) (2020)

D.J. Palásti, L. Villy, A. Kohut, É. Kovács-Széles, Zs. Geretovszky, G. Galbács: Laser-induced breakdown spectroscopy signal enhancement effect for argon caused by the presence of gold nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* – közlésre elfogadva

Impakt faktor: 3,64 (D1) (2020)

$\Sigma_{\text{impakt faktor}}=19,85$

Az értekezés témájához kapcsolódó további folyóirat közlemények:

M. Pintér, T. Ajtai, G. Kiss-Albert, D. Kiss, N. Utry, P. Janovszky, **D.J. Palásti**, T. Smausz, A. Kohut, B. Hopp, G. Galbács, Á. Kukovecz, Z. Kónya, G. Szabó, Z. Bozóki: Thermo-optical properties of residential coals and combustion aerosols, *Atmospheric Environment*, 178 (2018) 118-128.

Impakt faktor: 4,35 (Q1)

D.J. Palásti, J. Kopniczky, B. Hopp, A. Metzinger, G. Galbács: Qualitative analysis of glass microfragments using the combination of laser-induced breakdown spectroscopy and refractive index data, *Sensors*, 22 (2022) 3045.

Impakt faktor: 3,58 (Q2) (2020)

P. Janovszky, K. Jancsek, **D.J. Palásti**, J. Kopniczky, B. Hopp, T.M. Tóth, G. Galbács: Classification of minerals and the assessment of lithium and beryllium content in granitoid rocks by laser-induced breakdown spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36 (2021) 813-823.

Impakt faktor: 4,02 (Q1) (2020)

$\Sigma \Sigma_{\text{impakt faktor}}=31,46$

12. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Prof. Dr. Galbács Gábornak a lehetőségért, hogy doktori doktori kutatásaimat a kutatócsoportjában végezhettem. Hálával tartozom neki bizalmáért, szakértő tanácsaiért, valamint a témavezetésemre szánt rengeteg időért és energiáért, aminek köszönhetően színvonalas kutatási és publikációs tevékenységet tudtam végezni.

Témavezetőmön kívül köszönet illeti a kutatócsoport minden korábbi és jelenlegi tagját, akivel együtt dolgoztam, kiváltképpen Dr. Kéri Albert, Bélteki Ádám, Janovszky Patrick és Dr. Metzinger Anikó kollégáimat, akiknek köszönhetően munkámat kellemes és motiváló légkörben folytathattam. Ezúton szeretném még kifejezni hálámat a tanszékünkön dolgozó valamennyi kollégának is, akik aktívan hozzájárultak szakmai fejlődésemhez.

Kísérleti munkám során sok kutatóval volt alkalmam együttműködni. Nekik ezúton is szeretnék köszönetet mondani segítségükért, amit kísérleteim vagy számításaim végrehajtása során nyújtottak. A teljesség igénye nélkül szeretném megköszönni Egyetemünkről Dr. Geretovszky Zsolt, Dr. Kohut Attila, Villy Lajos, Dr. Füle Miklós, Prof. Dr. Rajkó Róbert, Dr. Ajtai Tibor, Dr. Pintér Máté, Prof. Dr. Bozóki Zoltán, Prof. Dr. Hopp Béla, Dr. Kopniczky Judit kollégáknak a számos alkalommal nyújtott segítségüket és munkájukat. Ezen kívül külön köszönöm Dr. Veres Miklós és Dr. Rigó István (mindketten a Wigner Fizikai Kutatóközpont munkatársai), Dr. Igor Gornushkin és Dr. Ardian Gojani (a BAM berlini kutatóintézet kutatói), Dr. Kovács-Széles Éva (az MTA Energiatudományi Kutatóközpont munkatársa), Paweł Albrycht és Karolina Paszkowska (a varsói Sersitive Ltd. cég munkatársai) kutatóknak az általuk kínált mérési lehetőségeket és tanácsaikat.

Végül, de nem utolsósorban hálásan köszönöm szüleimnek, családomnak és barátaimnak, hogy a hosszú évek során mindvégig mellettem álltak, és szakadatlanul támogattak. Támogatásuk néha szakmai tanácsadásban, máskor egy bátorító vagy kikapcsoló beszélgetésben, esetleg egy finom ebédben nyilvánult meg.